HAL
open science

Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences

Mohamed Benabdallah Taouti

To cite this version:

Mohamed Benabdallah Taouti. Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00335252

HAL Id: tel-00335252

https://theses.hal.science/tel-00335252

Submitted on 30 Oct 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 EN COTUTELLE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER-GRENOBLE 1-FRANCE
Spécialité : Chimie Physique Moléculaire et Structurale
Et

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ HADJ LAKHDAR-BATNA-ALGÉRIE
Spécialité : Chimie des matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Mohamed Benabdallah TAOUTI

Le 24 Octobre 2008

SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES D'IODATES MÉTALLIQUES, MATÉRIAUX LASERS CONVERTISSEURS DE FRÉQUENCES

COMPOSITION DU JURY :

S. PEREZ	Directeur de Recherche (CERMAV Grenoble)	Président
C. GALEZ	Professeur (SYMME, U. Savoie Annecy)	Rapporteur
A. BELGACEM BOUZIDA	Professeur (UHL Batna)	Rapporteur
A. BRENIER	Directeur de Recherche (LPCML, UCB Lyon)	Examinateur
S. BENFARHI	Maître de Conférences (UHL Batna)	Examinateur
I. GAUTIER-LUNEAU	Professeur (IN, UJF Grenoble)	Directeur de thèse
D. BENBERTAL	Professeur (UAT Laghouat)	Directeur de thèse

Institut Néel, Département MCMF - CNRS -Grenoble
Laboratoire des Sciences Fondamentales de L'Université de Laghouat

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- La mémoire de mon très cher père
- Ma mère
- Ma femme et mes deux enfants
- Mes frères et sœurs
- Toute ma famille

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en cotutelle entre l'Institut Néel du CNRS de Grenoble département MCMF dirigé par le Professeur Benoît Boulanger et le Laboratoire des Sciences Fondamentales à l'Université de Laghouat, dirigé par le Professeur Djamal Benbertal. Je tiens à les remercier tous de m'avoir accueilli au sein de ces laboratoires.

Je remercie tout particulièrement mes deux directeurs de thèse Madame Isabelle Gautier-Luneau, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, et Monsieur Djamal Benbertal, Professeur à l'Université Amar Telidji de Laghouat, qui ont fait preuve durant ces années de thèse, de patience, d'enthousiasme et de disponibilité à mon égard. J'ai pu bénéficier de leurs expériences et de leurs compétences.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Serge Pérez, Directeur de Recherches au CERMAV, CNRS de Grenoble, d'avoir accepté de présider le jury, à Madame Christine Galez, Professeur à l'université de Savoie, et à Monsieur Aissa Belgacem Bouzida, Professeur à l'Université de Batna, pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie Messieurs Alain Brenier, Directeur de recherche au laboratoire LPCML de Lyon et Saïd Benfarhi, Maître de conférences à l'université de Batna, pour avoir bien voulu considérer et examiner ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à Monsieur Alain Mosset, Professeur en retraite et ex-chercheur au département MCMF et à Monsieur Alain Ibanez, Directeur de recherche au département MCMF, pour leurs précieux conseils et aides durant ces années de thèse.

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 initié 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.

Mesdames Patricia Segonds et Corinne Felix-Mathon pour les tests de génération de deuxième harmonique et la détermination des seuils de dommage optique sur poudre.

Messieurs Philippe Odier et Philippe Plaindoux pour les analyses thermiques effectuées sur les composés étudiés.

Monsieur Luc Ortega pour les analyses de diffraction en fonction de la température.

Je n'oublie pas tous ceux qui m'ont aidé à résoudre les problèmes aux quotidiens Muriel, Françoise, Hélène pour mes problèmes administratifs sans oublier Jean pour mes problèmes informatiques et Cécile pour le tirage de ma thèse.

Je remercie également tous mes amis pour leur soutient constant durant ces années de thèse Abdenacer Guibadj, Aissa Gacemi, Bachir Bentria, Nouri Abdellah, Delphine Phanon, Yan Suffren, Emilie Dubuisson.

INTRODUCTION GENERALE……... 1

CHAPITRE I

MATERIAUX POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE, MATERIAUX LASER

I.1.Introduction…… **8**

I.2. Généralités sur l'optique non linéaire…… **8**

I.2.1. Origine de la non linéarité optique…….. **8**

I.2.2. Optique non linéaire quadratique…… **10**

I.2.3. Génération de second harmonique : GSH……... **11**

I.2.4 Tenseur de susceptibilité électrique du second ordre $\chi^{(2)}$ et tenseur d…….…… **14**

I.2.5 Conditions nécessaires pour l'optique non linéaire quadratique……. **16**

I.2.5.1 La croissance cristalline…… **16**

I.2.5.2 La stabilité……..... **16**

I.2.5.3 La dureté……. **17**

I.2.5.4 La fenêtre de transparence…….. **17**

I.2.5.5 Le seuil de dommage……..…….. **17**

I.3. Matériaux pour l'optique non linéaire…… **17**

I.3.1 Historique……..……... **17**

I.3.2 Matériaux inorganiques…… **18**

I.3.2.1 Les niobates…… **18**

I.3.2.2 Les borates…….……... **19**

I.3.2.3 Les phosphates……..…… **19**

I.3.3 Matériaux organiques……. **20**

I.3.4 Matériaux hybrides…….……. **21**

I.4. Matériaux pour Lasers……... **22**

I.4.1 Introduction…….……. **22**

I.4.2 Matériaux inorganiques comme matrice hôte…….……. **24**

I.4.3 Les ions des terres rares comme dopant……..……. **24**

I.4.4 Les ions de métaux de transition comme dopant…….…… **27**

I.5. Stratégie mise en œuvre……. **27**

Références bibliographiques…… **32**

CHAPITRE II

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

II.1.Introduction…… **38**

II.2 Travaux antérieurs effectués sur les iodates métalliques : Historique……... **38**

II.3 Travaux effectués au sein du laboratoire……...…… **43**

Références bibliographiques……... **56**

CHAPITRE III

SOLUTIONS SOLIDES $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ et $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$

III.1 Solution solide $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$……. **62**

III.1.1 Introduction…… **62**

III.1.2 Synthèse et analyse élémentaire…… **66**

III.1.3 Diffraction des rayons X sur poudre et affinement des paramètres de maille…… **70**

III.1.4 Etude par diffraction des rayons X sur cristal……... **75**

III.1.5 Caractérisation physique des solutions solides obtenues…….. **77**

III.1.5.1 Test Génération Seconde Harmonique (GSH) et seuil de dommage optique…… **77**

III.1.5.2 Fenêtre de transparence…….. **79**

III.2 Solution solide $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$……. **80**

III.2.1 Introduction……... **80**

III.2.2 Synthèse et analyse élémentaire…… **82**

III.2.3 Diffraction des rayons X sur poudre et affinement des paramètres de maille……. **85**

III.2.4 Fenêtre de transparence…… **94**

III.2.5 Stabilité thermique…… **95**

III.3 Conclusion…… **96**

Références bibliographiques…… **98**

CHAPITRE IV

SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DES IODATES BIMETALLIQUES $MGd(IO_3)_4$

IV.1 Introduction……. **100**

IV.2 Etude des composés $MGd(IO_3)_4$ avec M={Ag ou Na}…… **100**

IV.2.1 Synthèse et caractérisation…… **100**

IV.2.1.1 Synthèse de $AgGd(IO_3)_4$……... **100**

IV.2.1.2 Synthèse de $NaGd(IO_3)_4$…… **101**
IV.2.1.3 caractérisation sur poudre…….. **101**
IV.2.2 Etude structurale du composé $AgGd(IO_3)_4$……... **103**
IV.2.2.1 Environnement de l'argent……. **108**
IV.2.2.2 Environnement du gadolinium……... **112**
IV.2.2.3 Environnement de l'iode…… **115**
IV.2.2.4 Structure cristalline de $AgGd(IO_3)_4$…… **119**
IV.3 Fenêtre de transparence…… **121**
IV.4 Test Génération Seconde Harmonique (GSH) et seuil de dommage optique…… **122**
IV.5 Conclusion…… **123**
Références bibliographiques…… **123**

CHAPITRE V

SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DES IODATES DE LANTHANE

V.1 Introduction…… **126**
V.2 Iodate hydrogéno de lanthane $La(IO_3)_3(HIO_3)$…… **127**
V.2.1 Synthèse et caractérisation…… **127**
V.2.2 Etude structurale du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)$……. **128**
V.2.2.1 Environnement du lanthane……... **131**
V.2.2.2 Environnement de l'iode……. **135**
V.2.2.3 Description cristalline de $La(IO_3)_3(HIO_3)$…… **136**
V.2.3 Analyses thermiques par ATD-ATG…….. **137**
V.2.4 Etude structurale de $La(IO_3)_3(HIO_3)$ par DRX en fonction de la température…… **142**
V.3 Iodate hydrogéno de lanthane $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$..... **144**
V.3.1 Synthèse et caractérisation……. **144**
V.3.2 Etude structurale du composé $La(IO_3)_3$ $(HIO_3)_{1,33}$…… **147**
V.3.2.1 Environnement du lanthane……. **151**
V.3.2.2 Environnement de l'iode……. **154**
V.3.2.3 Description cristalline de $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$…….. **155**
V.3.3 Analyses thermiques par ATD-ATG…….. **157**
V.4 Iodate de lanthane α-$La(IO_3)_3$..... **158**
V.4.1 Synthèse et caractérisation……. **158**
V.4.2 Etude structurale du composé α-$La(IO_3)_3$…….. **160**

V.4.2.1 Environnement du lanthane…… **164**
V.4.2.2 Environnement de l'iode…… **172**
V.4.2.3 Structure cristalline de α–$La(IO_3)_3$……. **174**
V.4.3 Analyses thermiques par ATD-ATG…….. **176**
V.5 Propriétés physiques des iodates de lanthane…… **178**
V.5.1 Fenêtre de transparence…… **178**
V.5.2 Test Génération Seconde Harmonique (GSH) et seuil de dommage optique…… **179**
V.6 Conclusion……. **180**
Références bibliographiques…… **181**

CHAPITRE VI

LUMINESCENCE DE MATRICES D'IODATES METALLIQUES DOPEES PAR LES IONS LANTHANIDES

VI.1 Introduction…….. **184**
VI.2 Les ions lanthanides et l'effet laser…….. **185**
VI.3 Matrices dopées par les ions Nd^{3+} et Yb^{3+}…….. **186**
VI.4 Etude de la photoluminescence…… **190**
VI.4.1 Matrices dopées néodyme……. **191**
VI.4.1.1 Introduction…… **191**
VI.4.1.2 Matrice non centrosymétriques dopées néodyme…… **192**
A- Matrice $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$..... **192**
B- Matrices α–$La(IO_3)_3$ et $AgGd(IO_3)_4$..... **194**
VI.4.2 Matrices dopées ytterbium…… **197**
VI.4.2.1 Introduction…… **197**
VI.4.2.2 Matrices non centrosymétriques dopées ytterbium…… **198**
VI.5 Conclusion…… **202**
Références bibliographiques…… **203**

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES…….…….. 205

ANNEXE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES…… 209

Les lasers se distinguent des autres sources de lumière par leur rayonnement qui est cohérent, monochromatique, directif et peut atteindre une très forte intensité. Plusieurs de ces propriétés sont utilisées dans les domaines des télécommunications, de la médecine, de l'usinage, du stockage optique de l'information, de la télémétrie ou de la détection des polluants **[1-4]**. Pour satisfaire tous ces besoins, la longueur d'onde de l'émission laser doit couvrir un large domaine, de l'infrarouge à l'ultraviolet en passant par le visible.

Une solution pour diversifier les longueurs d'onde disponibles à partir des lasers actuels est en fait apparue très peu de temps après la démonstration de l'effet laser. En 1961, Franken met en évidence le premier effet d'optique non linéaire. A l'aide d'un monocristal de quartz, il réussit à produire le second harmonique (doublement de fréquence) de l'émission laser du rubis **[5]**. Un cristal non linéaire permet de réaliser la somme ou la différence de fréquences de deux lasers. A partir d'un seul laser, on peut obtenir la génération du second harmonique ou toute une plage continue de longueurs d'onde en utilisant le phénomène d'oscillation paramétrique optique (OPO). On a ainsi accès aux longueurs d'onde visibles (bleue, verte ou rouge) voire ultraviolettes. On peut citer dans ce domaine deux applications représentant un fort marché potentiel. Dans le domaine de l'ultraviolet, on utilise actuellement des lasers pour réaliser par photolithographie, la gravure des circuits imprimés. Plus la longueur d'onde est courte et plus l'intégration des circuits imprimés est grande. La longueur d'onde couramment utilisée est de 248 nm et on devrait utiliser progressivement la longueur d'onde de 193 nm. Pour le domaine du visible et plus particulièrement celui du bleu et du violet, la réalisation de dispositifs compacts et fiables devrait ouvrir la voie à des systèmes de stockage de l'information sur CD-ROM ou DVD avec des capacités supérieures à celles obtenues actuellement. De plus ce domaine de longueurs d'onde peut être utilisé pour de nombreuses applications médicales.

La plupart des cristaux ONL commercialisés actuellement sont utilisés pour des applications dans le domaine du visible au proche infrarouge autour de la première fenêtre de transparence de l'atmosphère. L'atmosphère présente aussi deux autres fenêtres de transparence dans l'infrarouge : fenêtre II entre 3 et 5 μm et fenêtre III entre 8 et 12 μm. Ces régions du moyen et début du 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 μm (lampes de fortes puissances, laser divers) **[6]**.

L'une des applications les plus intéressantes des matériaux ONL se situe dans le domaine de l'environnement. Ces matériaux peuvent être utilisés dans des systèmes comme le LIDAR (Light Detection And Ranging) ou DIAL (Differential Absorption LIDAR) 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 **[7]** offrant ainsi des « signatures » uniques de leur présence. Les sources laser utilisées doivent donc être capables d'émettre à ces longueurs d'onde.

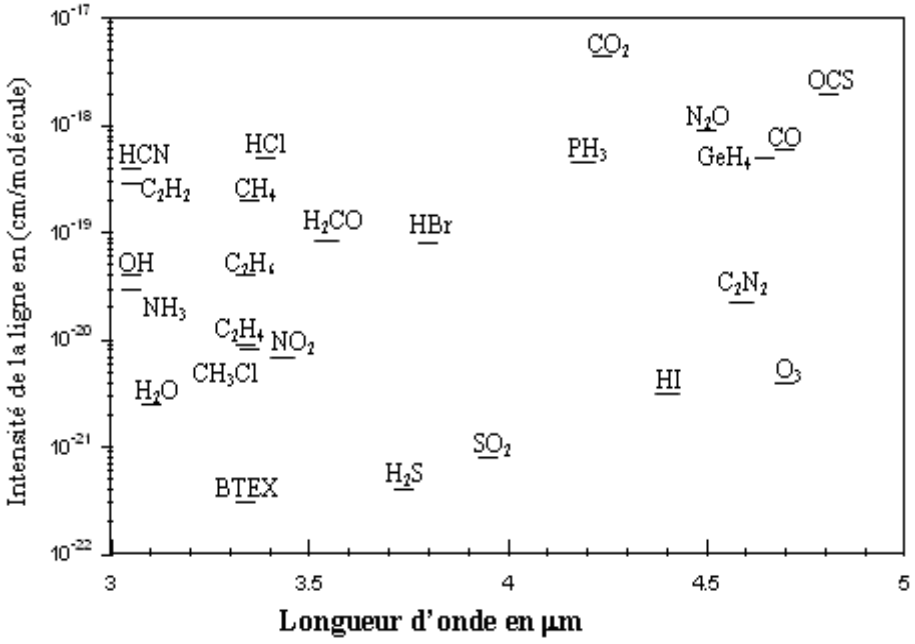


Figure 1 : Position et intensité des lignes spectroscopiques des principaux gaz toxiques et polluants présents dans l'atmosphère dans la gamme Infra Rouge 3-5 µm **[7]**.

En particulier, les matériaux transparents dans les fenêtres II et III sont très peu nombreux. Il existe deux familles de matériaux susceptibles de remplir ces fonctions :

- Les halogénures. les chlorures peuvent être transparents jusqu'à 15µm, les bromures jusqu'à 30µm et les iodures au-delà de 40µm. 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, séléniures, tellurures) dont l'extrémité IR du domaine de transparence s'étage de 12µm à 25µm. 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.

Ces dernières années, le groupe « Matériaux, Optique Non Linéaire et Plasmonique » de Grenoble développe une stratégie d'ingénierie cristalline qui a pour objet la conception de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire. Le travail, dans un premier temps, a porté sur la fonctionnalisation de matrices hôtes minérales de phosphates $(H_2PO_4^-)_n$ et d'arsenates $(H_2AsO_4^-)_n$ par des molécules organiques à fort transfert de charge comme la 2-amino-5-nitropyridine ou la 4-nitropyridine-5-oxyde. Bien que les propriétés chimiques, mécaniques et thermiques de ces matériaux hybrides soient nettement supérieures à celles de leurs homologues organiques, elles ne sont pas suffisantes pour envisager des utilisations haute puissance. Mais, surtout, le domaine de transparence de ces matériaux reste assez étroit, il s'étend de 0,41 µm dans l'UV jusqu'à 1,6 µm dans l'IR. C'est pourquoi, la recherche s'est orientée à nouveau sur les composés inorganiques (complexes de coordination préparés en solution). Pour favoriser la non centrosymétrie de la structure cristalline, différentes stratégies sont possibles:

- l'utilisation de ligands asymétriques comme SCN^-, OCN^-
- l'utilisation de ligands mixtes dans la préparation des complexes.
- l'utilisation de ligands anioniques du type halate (IO_3^-, BrO_3^-, ClO_3^-) ou chalgonénite (TeO_3^{2-}, SeO_3^{2-}, SO_3^{2-}) où l'atome central possède un doublet électronique non liant.
- l'utilisation de cations métalliques porteurs d'une paire électronique libre comme Sn(II), Pb(II), Sb(III) ou Bi(III) conduisant à des environnements distordus ce qui favorise l'efficacité ONL.

Dans ce contexte notre travail, qui est une continuité des travaux déjà réalisés sur les composés iodates, consiste à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux composés iodates non centrosymétriques apte à être dopés par des ions luminescents dans le but d'obtenir des matériaux bifonctionnels, qui pourraient être à la fois luminescents pour générer la source de lumière laser et non linéaires au second ordre afin de convertir la fréquence de l'émission initiale.

Le manuscrit comporte six chapitres dont voici une brève description :

Le chapitre I introduit les principales notions d'optique non linéaire nécessaires au travail et les exigences requises pour les matériaux ONL, une mise au point sur les matériaux

laser, en distinguant les propriétés requises pour la matrice hôte et pour le dopant. Enfin, le choix de la poursuite de la recherche de composés iodates est justifié, après un bref panorama des propriétés des autres familles de composés déjà étudiés.

Le chapitre II rapporte la bibliographie des différents iodates métalliques avec les modes de synthèses utilisés et leurs études structurales.

L'analogie structurale entre les iodates anhydres de formules $M(IO_3)_n$ de certains métaux de valence II, de valence III et l'iodate de lithium α-LiO_3 **[8]** a permis l'obtention de solutions solides de formules $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ et $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$. Les études structurales et les caractérisations physico-chimiques de ces solutions solides sont reportées dans le chapitre III.

Les chapitres IV et V sont consacrés aux études structurales de composés iodates qui ont pu être dopés par des ions lanthanides avec pour objectif l'obtention de matériaux bifonctionnels lasers convertisseurs de fréquences. Le chapitre IV rapporte l'étude des complexes de gadolinium de formule $M^{I}Gd^{III}(IO_3)_4$ (M = Ag, Na) tandis que le chapitre V rapporte celle de complexes du lanthane de formules $La(IO_3)_3(HIO_3)_x$ (x=0 ; 1 et 1,33).

L'étude de la luminescence de ces matrices dopées néodyme ou ytterbium est présentée dans le chapitre VI.

Pour finir sont données les conclusions des travaux et les perspectives réalisés pendant la thèse.

Les techniques expérimentales qui ont été principalement utilisées sont présentées en annexe: diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal, analyses thermiques suivies par ATG, ATD et DSC, microscopie électronique à balayage et la spectroscopie IR.

Références bibliographiques

[1] S. G. Anderson; Review and forecast of the laser markets Part I : Non diode laser; *Laser Focus World*; 88-110; (2001).

[2] R. V. Steele; Review and forecast of the laser markets Part II : Diode laser; *Laser Focus World*; 84-99; (2001).

[3] R. Ignatius, M. Ignatius; Diode sources make cancer treatments cost effective; *Laser Focus World*; 139-143; (1998).

[4] J. W. Scott; Vertical cavity lasers facilitate gigabit communications; *Laser Focus World*; 75-78; (1998).

[5] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich*; Phys. Rev. Let.*; 7; 118-119 (1961).

[6] O. N. C. Fernelius, F. K. Hopkins, M. C. Ohmer; *SPIE conference on Operationnal Characteristics and Crystal Growth of Nonlinear Optical Materials*; 3793; 2-7; (1999).

[7] W. Chen, G. Mouret, D. Boucher, F. K. Tittel; *Appl. Phys.*; B72; 873-876; (2001).

[8] D. Phanon; *Thèse de Doctorat*; Université Joseph Fourier; Grenoble; (2006).

I.1.Introduction…… 8
I.2. Généralités sur l'optique non linéaire…… 8
I.2.1. Origine de la non linéarité optique…….. 8
I.2.2. Optique non linéaire quadratique…… 10
I.2.3. Génération de second harmonique : GSH……... 11
I.2.4 Tenseur de susceptibilité électrique du second ordre $\chi^{(2)}$ et tenseur d…….…… 14
I.2.5 Conditions nécessaires pour l'optique non linéaire quadratique……. 16
I.2.5.1 La croissance cristalline…… 16
I.2.5.2 La stabilité……..... 16
I.2.5.3 La dureté……. 17
I.2.5.4 La fenêtre de transparence…….. 17
I.2.5.5 Le seuil de dommage……..…….. 17
I.3. Matériaux pour l'optique non linéaire…… 17
I.3.1 Historique……..……... 17
I.3.2 Matériaux inorganiques…… 18
I.3.2.1 Les niobates…… 18
I.3.2.2 Les borates…….……... 19
I.3.2.3 Les phosphates……..…… 19
I.3.3 Matériaux organiques……. 20
I.3.4 Matériaux hybrides…….……. 21
I.4. Matériaux pour Lasers……... 22
I.4.1 Introduction…….……. 22
I.4.2 Matériaux inorganiques comme matrice hôte…….……. 24
I.4.3 Les ions des terres rares comme dopant……..……. 24
I.4.4 Les ions de métaux de transition comme dopant…….…… 27
I.5. Stratégie mise en œuvre……. 27
Références bibliographiques…… 32

I.1.Introduction

Avant la découverte du premier laser par Maimann et son équipe en 1960 (laser à rubis: $Al_2O_3:Cr^{3+}$) **[1]**, on ne pouvait pas imaginer l'interaction de la lumière avec la matière. La modification de longueur d'onde ne pouvait se faire que par des phénomènes d'absorption et d'émission. Ce n'est qu'après l'invention du laser en 1961 que Franken **[2]** et ses collaborateurs ont mis en évidence le premier phénomène d'optique non linéaire. C'était la génération du second harmonique de l'émission laser du rubis par un cristal de quartz. En effet seul la forte intensité lumineuse produite lors de l'émission stimulée peut permettre l'observation de ces effets non linéaires.

I.2. Généralités sur l'optique non linéaire

I.2.1. Origine de la non linéarité optique

Un matériau peut être essentiellement considéré comme un ensemble de particules chargées (ions et électrons). Soumises à un champ électrique, les charges tendent à se déplacer : les charges positives dans le sens du champ électrique et les charges négatives dans le sens opposé. Dans un matériau conducteur, les électrons libres peuvent se déplacer à travers le milieu aussi longtemps que le champ électrique est appliqué, donnant lieu à un courant électrique. Dans le cas d'un matériau diélectrique, qui est d'usage beaucoup plus courant en optique, les particules chargées sont liées fortement les unes aux autres, bien que leurs liens conservent une certaine élasticité. Ainsi, en présence d'un champ électrique, les charges ont un mouvement uniquement transitoire et s'éloignent légèrement de leur position d'origine. Ces petits déplacements élémentaires se traduisent par l'apparition dans le matériau de moments dipolaires électriques induits. En d'autres termes, l'effet d'un champ électrique $\vec{E}$ sur un diélectrique est d'induire une polarisation $\vec{P}$: dans ce cas, $\vec{E}$ et $\vec{P}$ ont la même direction.

Une onde laser correspond à un champ électromagnétique oscillant à une fréquence de l'ordre de 10^{13} à 10^{15} Hz. Sous l'action du champ électrique d'une telle onde, les charges d'un diélectrique sont soumises à un mouvement oscillant de même fréquence, formant un ensemble de dipôles oscillants. Comme les ions positifs ont une masse très supérieure à celle des électrons, il est possible de considérer que seuls les électrons sont animés d'un mouvement

(figure I-1). La polarisation induite dans le milieu lors du passage d'une onde électromagnétique intense n'est plus linéaire **[3].**

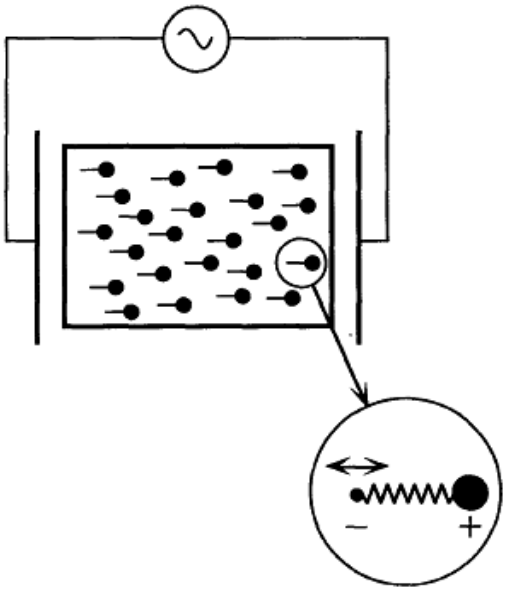


Fig.I-1 : Représentation schématique du mouvement des particules dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique.

Pour un phénomène linéaire la polarisation induite P a pour expression **[4]**:

$$\vec{P}^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} = \vec{P}^{l} \qquad \textbf{(I-1)}$$

Où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité électrique linéaire du milieu et $\vec{E}$ est le champ électrique de l'onde incidente.

Les ondes électromagnétiques traversent le milieu sans changement de fréquence et sans influence mutuelle. L'indice de réfraction n, généralement un tenseur d'ordre deux, est lié à la susceptibilité électrique linéaire par $n=\sqrt{1+\chi^{(1)}}=\sqrt{\varepsilon_r}$ où ε_r est la permittivité relative du milieu.

Le matériau possède alors, vis à vis de l'onde, des propriétés optiques linéaires. C'est le cas d'un milieu diélectrique isotrope et homogène, pour lequel $\vec{E}$ et $\vec{P}$ ont la même direction.

Lorsque l'intensité de l'onde est forte (onde laser), la partie non linéaire de la polarisation ne peut plus être ignorée. On peut donc traduire la réponse du milieu par un développement en série de Taylor de cette polarisation induite.

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \otimes \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} + ... = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + ... = \vec{P}^{l} + \vec{P}^{nl} \quad \textbf{(I-2)}$$

$\otimes$ Indique un produit tensoriel, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les susceptibilités non linéaires d'ordre 2 (quadratique) et d'ordre 3 (cubique) respectivement (tenseur du deuxième et troisième ordre) et P^{nl} la polarisation non linéaire.

Nous allons nous intéresser dans la suite de cette présentation particulièrement aux non linéarités d'ordre 2 appelées aussi effets non linéaires de la susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$.

I.2.2. Optique non linéaire quadratique

La polarisation de deuxième ordre, $\vec{P}^{(2)} = \varepsilon_0.\chi^{(2)}.\vec{E} \otimes \vec{E}$, est à l'origine des phénomènes d'optique non linéaire quadratique. En particulier $\chi^{(2)}$ est identiquement nul pour un milieu possédant un centre de symétrie (centrosymétrique). Pour être observés, seuls les milieux non-centrosymétriques sont le siège des phénomènes d'optique non linéaires quadratiques.

Etudions maintenant la polarisation non linéaire du deuxième ordre induite par une onde composée de ondes polaires de deux fréquences ω_1 et ω_2 liées aux champs électriques E_1 et E_2 :

$$\vec{E} = \vec{E}_1 \cos(k_1 x - \omega_1 t) + \vec{E}_2 \cos(k_2 x - \omega_2 t) \quad \textbf{(I-3)}$$

Dans ce cas, la polarisation de deuxième ordre $P^{(2)}$ s'écrit :

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 = 1/2\varepsilon_0 \chi^{(2)}[(E_1^2 + E_2^2) + E_1^2E_2^2\{\cos(2k_1-2\omega_1 t) + \cos(2k_2-2\omega_2 t)\} + 2E_1E_2\cos\{(k_1+k_2) - (\omega_1+\omega_2)t\} + 2E_1E_2\cos\{(k_1-k_2) - (\omega_1-\omega_2)t\}] \quad \textbf{(I-4)}$$

Que l'on peut décomposer en quatre termes distincts :

- $1/2\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1^2 + E_2^2)$ **(RO)**
- $1/2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2E_2^2\{\cos(2k_1-2\omega_1 t) + \cos(2k_2-2\omega_2 t)\}$ **(GSH)**

$$\bullet \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 \cos\{(k_1 + k_2) - (\omega_1 + \omega_2)t\} \qquad \textbf{(GSF)}$$

$$\bullet \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 \cos\{(k_1 - k_2) - (\omega_1 - \omega_2)t \qquad \textbf{(GDF)}$$

Le premier terme correspond à une polarisation induite constante dans le temps, formée à partir de deux ondes de fréquences non nulles, ce phénomène est appelé la rectification ou le redressement optique (RO). Le second terme est lié au doublage de la fréquence de l'onde fondamentale, le phénomène est appelé génération de second harmonique (GSH) (avec $\boldsymbol{\omega_1 = \omega_2}$). Les deux phénomènes suivants sont respectivement nommés génération de somme de fréquence (GSF), et génération de différence de fréquence (GDF). La fréquence de l'onde résultante est égale soit à la somme ou à la différence des deux ondes fondamentales ω_1 et ω_2. Dans ce cas, lorsqu'un des champs électriques est statique (ω=0) on a l'effet électro-optique linéaire ou effet Pockel, qui correspond à la modification de l'indice de réfraction du matériau par un champ électrique extérieur statique ou de faible fréquence.

A ces quatre phénomènes, il faut ajouter celui de l'oscillation paramagnétique optique (OPO). Placé dans une cavité résonnante, un milieu non linéaire quadratique peut, sous certaines conditions, conduire à partir d'une fréquence fondamentale ω_1, à deux fréquences ω_2 et ω_3 telles que leur somme soit égale à ω_1. La fréquence de ces deux ondes peut être modifiée de façon continue sur une large gamme, sous réserve que la relation $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$ soit respectée.

Remarque : Cette représentation simplificatrice montre bien comment un cristal possédant une susceptibilité non linéaire quadratique $\chi^{(2)}$ non nulle permet de coupler des ondes optiques et de changer leurs fréquences.

I.2.3. Génération de second harmonique (GSH) :

La génération de second harmonique (également appelé doublement de fréquence) est un processus d'optique non linéaire dans lequel des photons interagissant avec un matériau non linéaire sont combinés pour former de nouveaux photons avec le double de l'énergie, donc avec le double de la fréquence ou la moitié de la longueur d'onde des photons initiaux.

Lors de la première observation de génération de second harmonique réalisée par Franken et ses collaborateurs **[2]**, le rendement de conversion du faisceau incident (694,3 nm)

en un rayonnement de second harmonique (environ 347 nm) était de l'ordre de 10^{-8} soit très faible.

Considérons un faisceau laser de fréquence ω et d'intensité I_1 (fondamental), incident sur un milieu non-lineaire sans perte parallèlement à l'axe Oz (fig.I-2). La polarisation du second ordre $\mathbf{P}^{(2)}$ induit tout au long du cristal une onde laser cohérente de fréquence 2ω et d'intensité I_2.

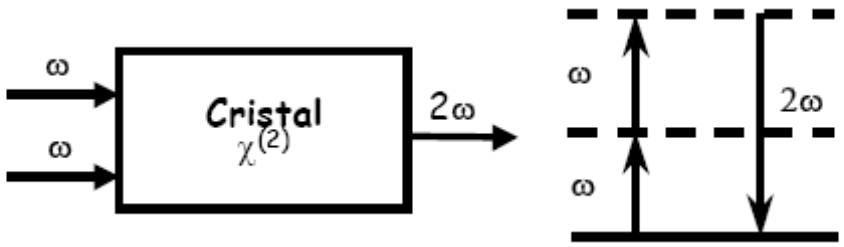


Fig. I-2 : Géométrie et diagramme d'énergie de la génération de second harmonique.

En pratique, plusieurs phénomènes limitent l'efficacité de ce doublage. Il existe en effet un problème de désaccord de phase au sein du matériau entres les ondes ω et 2ω car celles-ci ne progressent pas avec les mêmes indices de réfractions, ce qui empêche les conservations de la quantité de mouvement et de l'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. Donc, pour obtenir un taux de conversion maximal, il faut vérifier les conditions d'accord de phase, cette condition est remplie lorsque le vecteur somme des vecteurs d'onde des ondes incidentes est égal au vecteur d'onde de l'onde émise. Dans le cas d'une seule onde incidente, la relation d'accord de phase s'écrit :

$$2\vec{k}_1(\omega) = \vec{k}_2(2\omega) \qquad \textbf{(I-5)}$$

Avec $\left|\vec{k}_1\right| = n(\omega).\dfrac{\omega}{C}$ et $\left|\vec{k}_2\right| = n(2\omega)\dfrac{2\omega}{C}$ les vecteurs des ondes incidentes et émises respectivement.

Pour que cette équation soit vérifiée, il faut que n(ω)=n(2ω). Cette condition d'accord de phase n'est pas toujours remplie, il faut donc ajouter un degré de liberté pour réaliser l'égalité

I-5. Ceci est possible dans le cas de matériaux non centrosymétriques anisotropes, pour lesquels l'indice de réfraction varie en fonction de l'orientation. C'est le cas des cristaux biréfringents.

Cette technique expérimentale consiste à compenser la dispersion du matériau [n(ω)≠n(2ω)] par sa biréfringence en couplant des ondes à ω avec une onde à 2ω de polarisations différentes. Si le cristal est taillé de façon à avoir l'angle θ par rapport à l'axe optique en incidence normale, il existe deux types d'accord de phase par biréfringence I et II.

Type I : Les deux ondes incidentes couplées ont la même polarisation (fig.I-3).

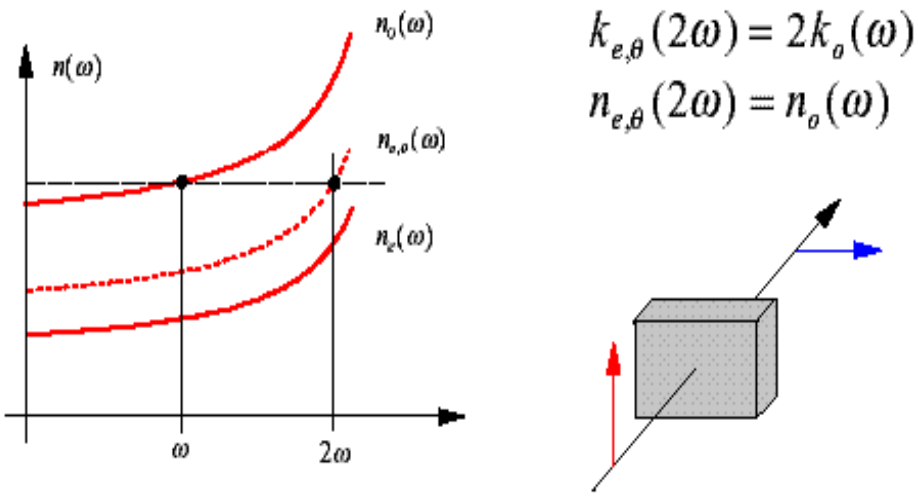


Fig. I-3 : Accord de phase par biréfringence : Type I.

Type II : Les deux ondes incidentes couplées ont des polarisations perpendiculaires (fig.I-4).

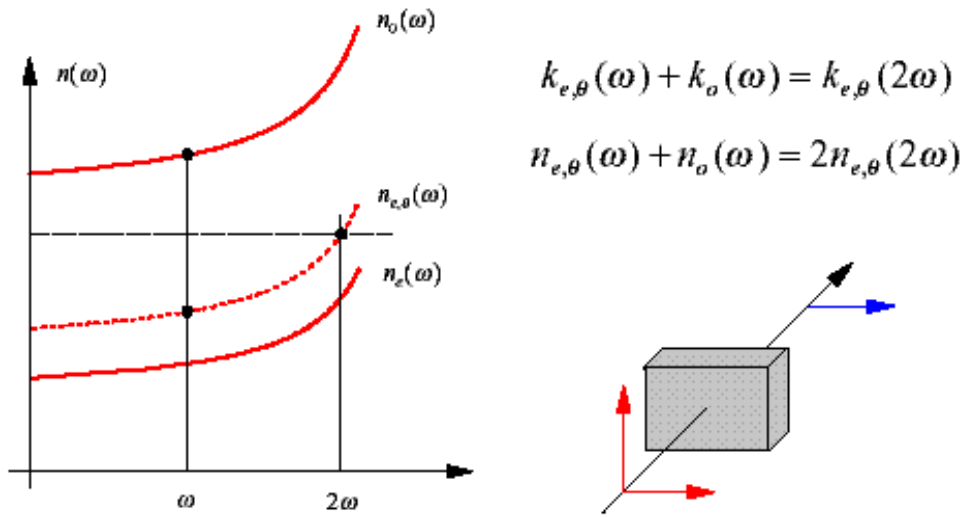


Fig. I-4 : Accord de phase par biréfringence : Type II.

I.2.4 Tenseur de susceptibilité électrique du second ordre $\chi^{(2)}$ et tenseur d

L'efficacité macroscopique est représentée par le tenseur de susceptibilité électrique $\chi^{(2)}$. Comme l'ensemble des tenseurs exprimant les propriétés optiques d'un matériau, $\chi^{(2)}$ peut être représenté dans un repère formé par les axes diélectriques x, y et z. Le tenseur $\chi^{(2)}$ est de rang 3 constitué de 27 éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$. La commutativité des produits $E_j.E_k= E_k.E_j$ permet de réduire le nombre de composantes indépendantes à 18 et d'écrire la polarisation sous la forme :

$$\begin{bmatrix} P_x^{nl} \\ P_y^{nl} \\ P_z^{nl} \end{bmatrix} = \frac{\varepsilon_0}{2} \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{313} & \chi_{312} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_yE_z \\ 2E_xE_z \\ 2E_xE_y \end{bmatrix} \qquad \textbf{(I-6)}$$

Kleinmann **[6]** a démontré que le tenseur $\chi^{(2)}$ est symétrique par rapport aux permutations des trois indices ijk. On aboutit alors aux relations :

$$\chi_{ijk}= \chi_{ikj}= \chi_{jik}= \chi_{jki}= \chi_{kij}= \chi_{kji} \qquad \textbf{(I-7)}$$

Et seules 10 composantes du tenseur restent indépendantes. Les composantes de la polarisation dans le repère cartésien (x,y,z) s'écrivent alors sous la forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} P_x^{nl} \\ P_y^{nl} \\ P_z^{nl} \end{bmatrix} = \frac{\varepsilon_0}{2} \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{112} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{123} & \chi_{122} \\ \chi_{113} & \chi_{223} & \chi_{333} & \chi_{233} & \chi_{133} & \chi_{123} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_yE_z \\ 2E_xE_z \\ 2E_xE_y \end{bmatrix} \qquad \textbf{(I-8)}$$

Il est courant d'employer la notion contractée $d_{i\ell}$ au lieu des composantes χ_{ijk} :

Avec $\boldsymbol{\chi_{ijk} = 2\, d_{i\ell}}$**, jk et ℓ** sont reliés par :

jk	11	22	33	23=32	13=31	12=21
ℓ	1	2	3	4	5	6

En utilisant cette notation, nous pouvons écrire :

$$\begin{bmatrix} P_x^{nl} \\ P_y^{nl} \\ P_z^{nl} \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_yE_z \\ 2E_xE_z \\ 2E_xE_y \end{bmatrix} \qquad \textbf{(I-9)}$$

La symétrie cristalline du matériau réduit considérablement le nombre d'éléments non nuls du tenseur d. Parmi les 32 classes cristallines, 21 sont non centrosymétriques. Leurs tenseurs d, et en particulier les éléments non nuls, sont répertoriés **[7]**.

I.2.5 Conditions nécessaires pour l'optique non linéaire quadratique

Avoir un matériau aux propriétés non linéaires exceptionnelles ne servira strictement à rien si on ne sait pas le synthétiser sous forme de monocristaux de dimensions et de qualité optique et mécanique suffisantes. Ce sont ces paramètres d'usage qui rendent possible le développement industriel d'un composé.

On peut regrouper dans cette catégorie de paramètres: la stabilité chimique, la croissance cristalline, la dureté, la fenêtre de transparence, le seuil de dommage optique et la condition d'accord de phase. Nous allons commenter brièvement ces paramètres.

I.2.5.1 La croissance cristalline

Elle détermine d'une part la taille des échantillons disponibles et d'autre part leur qualité optique. Ainsi une croissance par flux (nécessaire dans le cas d'une fusion non congruente) est souvent synonyme de croissance longue, de taille limitée et de problèmes liés à l'inclusion de flux dans le cristal. Au contraire, la croissance par la technique Czochralski permet d'obtenir des cristaux de grandes dimensions et de bonne qualité cristalline. C'est par ailleurs une technique très intéressante en vue du développement industriel car elle permet une croissance relativement rapide (une semaine environ contre plusieurs semaines pour une croissance par flux). Dans certains composés, la croissance cristalline se fait par voie de chimie douce, en solution aqueuse acide loin de leur température de décomposition, comme c'est le cas d'ailleurs pour $LiIO_3$ **[8]**. Cette méthode permet d'envisager une croissance cristalline des cristaux par abaissement de température ou par évaporation lente et peut aboutir à des cristaux massifs de bonne qualité.

Des dimensions importantes permettent de manipuler beaucoup plus facilement les cristaux lors des étapes de découpage et de polissage nécessaires à la mise en forme des échantillons.

I.2.5.2 La stabilité

Le matériau doit être stable chimiquement et thermiquement, c'est à dire qu'il doit résister à l'atmosphère ambiante et aux hautes températures. Si ce n'est pas le cas, la décomposition nécessitera de le remplacer fréquemment ce qui est peu compatible avec une utilisation pratique.

Un critère important est l'hygroscopie. Un matériau sensible à l'humidité ambiante nécessitera des traitements de surface afin de le protéger ce qui en augmente le coût et, souvent, limite le flux laser incident sur le cristal afin de ne pas endommager le traitement de surface.

I.2.5.3 La dureté

Si la dureté est trop faible, le cristal aura une faible résistance mécanique et le polissage sera délicat. Il faut donc une dureté intermédiaire qui permette un polissage de bonne qualité. Une dureté suffisante limite les phénomènes de "tombée de bord" et assure une planéité de bonne qualité.

I.2.5.4 La fenêtre de transparence

Elle doit être la plus étendue possible (domaine spectral) et importante (transmission élevée). En effet, le matériau doit être transparent aux longueurs d'onde incidentes mais aussi à celles générées par les phénomènes non linéaires.

Par ailleurs toute absorption, aussi faible soit-elle peut conduire à des phénomènes thermiques non négligeables du fait des flux utilisés en ONL.

I.2.5.5 Le seuil de dommage optique

Il est caractérisé par le flux lumineux que peut supporter le matériau à une longueur d'onde donnée, sans endommagement de la surface qui pourrait conduire à la rupture. Ce paramètre est important car les phénomènes non linéaires impliquent l'utilisation de flux lumineux intenses (avec ou sans focalisation). D'une manière générale, le seuil de dommage est plus élevé dans le domaine de l'infrarouge (vers 1µm) que dans le visible et l'ultraviolet.

I.3. Matériaux pour l'optique non linéaire

I.3.1 Historique

Depuis les travaux de Franken et coll. **[2]**, qui ont mis en évidence le phénomène de doublement de fréquence dans un cristal en quartz, l'optique non linéaire s'est alors rapidement développée avec la caractérisation d'autres cristaux non centrosymétriques comme : KH_2PO_4 (KDP), $KTiOPO_4$ (KTP), $LiNbO_3$ etc…. leur grande stabilité thermique,

chimique et mécanique, leur fenêtre de transparence étendue ainsi que leur cristallogenèse bien maîtrisée conduisent à des échantillons de très bonne qualité optique.

I.3.2 Matériaux inorganiques

Dans le cas des matériaux inorganiques, les électrons de valence qui interviennent dans le processus ONL sont mis en jeu dans des liaisons iono-covalentes. Ces électrons fortement impliqués dans les liaisons chimiques sont peu polarisables. D'une manière générale, les liaisons fortes de ces réseaux cristallins souvent tridimensionnels leur confèrent des stabilités élevées et des cristallogenèses bien maîtrisées. Ces matériaux sont principalement des oxydes, comme les niobates, les phosphates, les borates et les iodates. Le tableau I-2 présente les propriétés optiques de ces matériaux.

Tableau I-1: Propriétés optiques de certains matériaux inorganiques **[9]**.

Matériau	Coefficients d_{ij} (pm/V)	Transparence (µm)	Seuil d'endommagement à 10ns
$LiNbO_3$	d_{33}=34	0,33-5,5	100MW/cm^2
$KTiOPO_4$	d_{33}=13,7 d_{31}=6,5	0,35-4,5	500MW/cm^2
KH_2PO_4	d_{23}=0,44	0,17-1,7	>10GW/cm^2
β-BaB_2O_4	d_{11}=2,55	0,2-3,5	1GW/cm^2
α-$LiIO_3$	d_{33}=-7,02 d_{31}=-7,11	0,28-6	250 MW/cm^2
HIO_3	d_{31}=6	0,35-1,6	50GW/cm^2

I.3.2.1 Les niobates

Plusieurs composés de cette famille non centrosymétriques, tels que $LiNbO_3$, $KNbO_3$ et Ba_2NaNbO_{15}, ont attiré l'attention des chercheurs afin de les appliquer en optique non linéaire. Bien que ces composés possèdent des coefficients non linéaires d_{ijk} assez élevés, les premiers

résultats expérimentaux ont montré qu'ils souffrent de deux défauts majeurs limitant leur application pratique : une faible résistance à l'endommagement optique (inférieur à 100 MW/cm^2) et une mauvaise homogénéité des paramètres optiques. Certains chercheurs **[10-11]** ont signalé que ces deux défauts sont principalement liés à la façon dont les octaèdres NbO_6 sont empilés dans les structures. Ces octaèdres s'associent de façon à constituer des « vides » interstitiels qui permettent d'intégrer des impuretés métalliques. Ces défauts deviennent source d'inhomogénéités optiques et rendent l'indice de réfraction du cristal sensible au rayonnement laser **[12-13]**. Cependant, des efforts considérables ont été réalisés afin de limiter ces effets indésirables notamment en insérant des dopants tels que Mg **[14]** et MgO **[15]**.

I.3.2.2 Les borates

De nombreux cristaux de cette famille ont été connus par leurs propriétés optiques non linéaires. Ils présentent un domaine de transparence qui s'étend de 3,5µm dans l'IR jusqu'à 0,17µm dans l'UV. Ils sont caractérisés par des coefficients non linéaires modérés de 0,8pm/V pour LiB_3O_5 **[16]** et 2pm/V pour β-BaB_2O_4 **[17]**. De plus ils offrent un excellent seuil d'endommagement optique (>10GW/cm^2 pour des impulsions de 10ns) associé à un bon accord de phase dans l'UV. L'un des principaux inconvénients, est la complexité de leur croissance cristalline qui se fait en bain fondu à haute température. Enfin, certains d'eux comme les borates de calcium-lanthane sont hygroscopiques **[18]**.

I.3.2.3 Les phosphates

Malgré des coefficients de susceptibilité non linéaire peu élevés, le dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 ou KDP) est l'un des matériaux très utilisés dans le domaine de l'optique non linéaire. Ceci est dû à son seuil de dommage optique élevé et ainsi qu'à sa cristallogenèse, en solution aqueuse à basse température, qui conduit à des cristaux massifs de très bonne qualité optique.

Dans cette famille on trouve aussi le titanyl phosphate de potassium ($KTiOPO_4$ ou KTP), qui est l'un des matériaux les plus utilisés en optique non linéaire. La découverte et la caractérisation cristallographique de ce composé ont été réalisées au laboratoire de

cristallographie CNRS de Grenoble par Tordjman et ses collaborateurs **[19]**. Ses propriétés physico- chimiques ont été étudiées par plusieurs auteurs **[20-23]**. Ainsi dans le KTP, les hyperpolarisabilités macroscopiques sont relativement importantes et sont dues aux électrons π délocalisables d'un système conjugué. En effet, la structure du KTP est constitué de chaînes hélicoïdales polymères $(TiO_6)_n$ séparées par des tétraèdres PO_4 et des ions potassium. Les chaînes sont constituées d'une alternance de liaisons à courtes et longues distances, du type $(-Ti=O-Ti=O-Ti=O-)_\infty$ assimilables du point de vue de leur comportement électronique aux chaînes polyènes organiques $(-CH=CH-CH=CH-CH=CH-)_\infty$ **[23]**. 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 **[23]** montrant bien l'influence de la polarisabilité des cations monovalents sur la déformation de la chaîne polymère $(TiO_6)_n$. 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.

I.3.3 Matériaux organiques :

Les matériaux organiques ont attiré l'intérêt des chercheurs dès le début des années 80 grâce à leurs coefficients non linéaires très élevés qui peuvent dépasser ceux des matériaux inorganiques de plusieurs ordres de grandeur. Ces matériaux sont constitués de molécules dites conjuguées à transfert de charge. Le transfert de charge permet la délocalisation électronique le long des doubles liaisons (cycles aromatiques, doubles liaisons éthyléniques) et il est d'autant plus fort que les molécules sont porteuses de groupement chimiques donneurs et accepteurs d'électrons. Les cristaux organiques ont ainsi suscité l'intérêt de nombreuses équipes de recherche **[24-25]**.

Par ailleurs la possibilité de choisir des molécules chirales permet d'assurer une classe non centrosymétrique pour le futur cristal.

Cependant, aucun dispositif optique basé sur des cristaux organiques n'a jusqu'à présent été utilisé au niveau industriel. Ceci est dû, d'une part, à leurs stabilités chimique, thermique, mécanique et photochimique insuffisantes et d'autre part à leur domaine de transparence dans l'infrarouge qui est limité à 2µm (domaine de vibration de la liaison C-H) **[26-30]**. Le tableau ci-dessous regroupe les principales propriétés optiques de certains matériaux organiques.

Tableau I-2: Propriétés optiques de certains matériaux organiques **[9]**.

Matériau	Coefficients d_{ij} (pm/V)	Transparence (µm)	Seuil d'endommagement (GW/cm^2)
$CO(NH_2)_2$ Urée	d_{31}=0,04 d_{32}=0,003 d_{33}=0,05	0,2-1,8	0,08 à 1,064µm
Méthyl-2-(2-4-dinitrophenyl) aminopropanoate MAP	d_{21}=23 d_{22}=26 d_{23}=5	0,5-2,5	3 à 1,064µm 0,15 à 0,53µm
3- méthyl-4-nitropyridine-1-oxyde POM	d_{14}=6	0,5-1,7	2 à 1,064µm 0,15 à 0,53µm
2-méthyl-4-nitroaniline MNA	d_{21}=40 d_{22}=44 d_{23}=9	0,48-2	0,2 à 1,064µm
N-(4-nitrophenyl)-L-prolinol NNP	d_{31}=35 d_{32}=0,3 d_{33}=35	0,48-2	0,05 à 0,53µm

I.3.4 Matériaux hybrides

L'ingénierie cristalline de nouveaux matériaux hybrides est une alternative qui tend à cumuler les avantages des cristaux inorganiques (stabilité et transparence) et organiques (hyperpolarisabilité). Les matériaux hybrides organo-minéraux contiennent des entités moléculaires organiques dérivées des nitroanilines ou nitropyridines très efficaces en ONL et qui sont raccrochées solidement dans des matrices hôtes minérales. Ces matériaux ont fait l'objet d'études structurales et de tests d'efficacité ONL, mais leur faible stabilité thermique limite leur domaine d'utilisation. Nous pouvons citer comme exemple développé au laboratoire l'encapsulation du cation $2A5NP^+$ (2-amino-5-nitropyridinium) dans des matrices minérales (phosphates, arséniates, chlorures) formant des agrégats à travers un système de

liaisons hydrogènes courtes. 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 **[31-42]**.

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 assez proches de celles des inorganiques. Leurs coefficients non linéaires sont comparables aux meilleurs composés organiques. Cependant leur stabilité thermique reste limitée et leur fenêtre de transparence est réduite au proche infrarouge limitant l'application de ces matériaux (la transparence reste limitée due à la présence des liaisons C-H des molécules organiques).

I.4. Matériaux pour Lasers

I.4.1. Introduction

En 1958, Townes et Schawlow **[43]** publient et brevètent leur théorie sur le principe de fonctionnement d'un laser. Par la suite, c'est leur compatriote Théodore Maiman qui obtient pour la première fois une émission laser en 1960, en excitant des cristaux de rubis $Al_2O_3:Cr^{3+}$ qui émettent à 694,3 nm **[44]**. Un an plus tard, le physicien américain d'origine iranienne Ali Javan met au point un laser à gaz (hélium et néon). Puis, en 1966, le physicien américain Peter Sorokin construit le premier laser à liquide. D'autres types de lasers suivront (lasers à semi-conducteurs et à électrons libres), toujours plus perfectionnés et adaptés aux besoins des diverses industries et de la recherche scientifique.

De tous les lasers, ce sont les lasers à solides qui fournissent la plus grande puissance utile. La concentration des ions actifs est plus forte qu'avec les milieux liquides ou gazeux si bien que le volume des monocristaux, siège de l'effet laser, reste relativement faible sous forme de barreaux cylindriques et de plaquettes. Ils opèrent généralement en mode discontinu, générant des impulsions lumineuses extrêmement brèves (de l'ordre de 10^{-15} s), permettant d'étudier les phénomènes physiques de très courte durée.

Le premier cristal laser fonctionnant sans interruption a été rapporté par Johnson et Nassau sur un cristal de molybdate de calcium dopé par Nd^{3+} **[45]**. Cet ion a été de même inséré dans un cristal de grenat d'yttrium et d'aluminium $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG). Dans les années 80, il apparaît de nouveaux lasers à solide accordables comme l'alexandrite $BeAl_2O_4:Cr^{3+}$ malgré les difficultés de synthèses liées à la toxicité du béryllium. Depuis 1984 d'autres réseaux cristallins ont été dopés par Nd^{3+} ; les principaux : $LaMgAl_{11}O_{19}$, $LiYF_4$, $YAlO_3$ et YVO_4 sont utilisés par des applications particulières. L'effet laser a été également obtenu avec des ions lanthanides trivalents (Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}) **[46-54]**, des ions lanthanides divalents (Sm^{2+}, Dy^{2+}, Tm^{2+}) **[55-57]**, des ions des métaux de transitions (Ti^{3+}, V^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) **[58]** incorporés dans divers matériaux tels que les verres, les oxydes, les aluminates, les chlorures et les fluorures **[59-61]**.

Le principal objectif est de trouver de nouveaux matériaux luminescents émettant dans le visible et le proche infrarouge soit sous la forme de raies fines pour les lasers à longueurs d'onde fixes, soit sous la forme de bandes larges pour les lasers à longueurs d'onde accordables. Ces matériaux peuvent en effet recouvrir les bandes spectrales visible et infrarouge utiles pour les applications industrielles, scientifiques, médicales et militaires.

C'est le dopage de matrices cristallines ou vitreuses (matrices hôtes) par des ions activateurs comme les ions de transition et les ions terres rares qui leur confère les propriétés optiques d'absorption et d'émissions désirées. Les possibilités de substitution des sites cationiques des réseaux de base sont multiples et dépendent essentiellement des charges des dimensions des cations comparées à celle des ions dopants. Il existe cependant des limitations dans les applications aux cavités lasers associées par exemple à la stabilité thermique du matériau soumis au pompage optique intense des sources excitatrices, ce qui exclut pratiquement les matériaux organiques laissant ainsi le champ libre aux matériaux inorganiques.

I.4.2 Matériaux inorganiques comme matrice hôte

La matrice hôte doit posséder un domaine de transparence étendu afin d'éviter que les émissions des ions luminescents ne soient réabsorbées par le réseau cristallin lui-même. En fait, on rencontre tous les types de structures cristallographiques pourvu qu'elles contiennent soit des cations trivalents (comme Al^{3+}) ou divalents (comme Mg^{2+}, Ca^{2+}) susceptibles d'êtres substitués par les ions de transition divalents ou trivalents, soit dans le cas de la substitution par des ions terres rares trivalents, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+} et évidemment les autres ions de la famille des lanthanides. Les principales structures sont : Al_2O_3 , $YAlO_3$, $CaWO_4$, $LiYF_4$; $LaMgAl_{11}O_{19}$, Mg_2SiO_4, $Bi_4Ge_3O_{12}$, les grenats $A_3B_2C_3O_{12}$ comme $Y_3Al_5O_{12}$, $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$. On trouvera dans les ouvrages de Weber et Kaminskii des listes exhaustives de différents réseaux hôtes **[62-63]**.

Les cristaux de YAG :Nd^{3+} peuvent émettre plusieurs longueurs d'onde qui sont toutes utiles pour des applications bien déterminées sans oublier le doublage (532 nm), le triplage (355 nm) et le quadruplage (266 nm) de faisceau à 1064 nm qui sont des harmoniques couramment commercialisés grâce à l'utilisation des cristaux non linéaires tels que KTP et BBO.

Une voie de recherche consiste à doper, par des ions fluorescents habituels, les solutions solides les plus connues pouvant être obtenues sous forme de monocristaux à l'échelle centimétrique. A titre d'exemple les recherches de solutions solides sont actives avec le dopage par le chrome Cr^{3+} des sites octaédriques du spinelle $Mg_2Al_2O_4$, des olivines comme la forstérite Mg_2SiO_4 qui semble conduire à la présence de chrome Cr^{4+} en plus du Cr^{3+} donnant un laser accordable qui s'étend jusqu'à 1,2 µm **[64]**.

I.4.3 Les ions des terres rares comme dopant

Depuis la découverte du laser YAG :Nd^{3+} en 1964 par Geusic, une recherche intense a été consacrée d'abord au néodyme et ensuite à d'autres terres rares comme Pr^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} et Yb^{3+}. Les terres rares représentent le groupe des lanthanides constitué de quinze éléments dont le numéro atomique varie de Z=57 (lanthane) au Z=71 (lutécium), situés tous dans une même ligne du tableau périodique, auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines, l'yttrium et le scandium. L'yttrium a la même valence, un rayon ionique et une

électronégativité similaires (fig. I-5), que le dysprosium, l'holmium et l'erbium ; il possède les propriétés chimiques analogues à ces derniers.

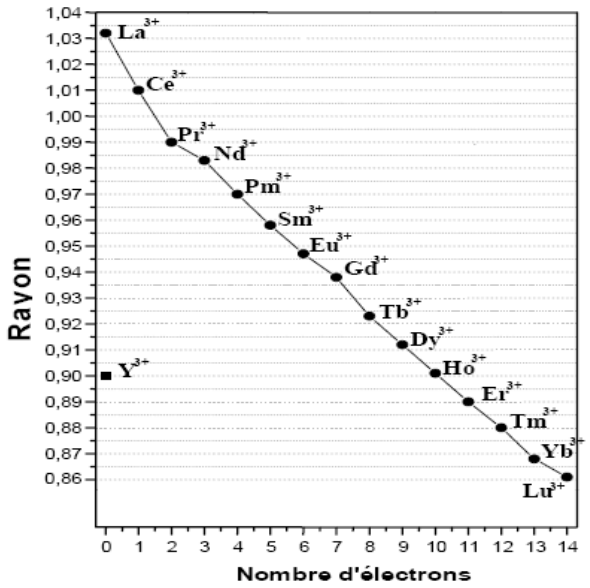


Fig. I-5 : Rayons ioniques en Å des ions Y^{3+} et Ln^{3+} « en coordinence de six » **[65].**

La particularité des ions lanthanides provient de leur structure électronique, celle-ci s'écrive comme suit :

$$[Kr]\ 4d^{10}\ 4f^{n}\ 5s^{2}\ 5p^{6}$$

Ces structures électroniques ne diffèrent donc que par le nombre d'électrons f, et ce sont ces électrons 4f qui jouent un rôle primordial dans les propriétés optiques. Les ions trivalents des lanthanides peuvent exister dans une matrice cristalline sous deux formes :

- Soit comme un constituant non luminescent dans la matrice, lorsque l'ion Ln^{3+} présente une couche $4f^{n}$ vide (La^{3+}), saturée (Lu^{3+}) ou à moitié remplie (Gd^{3+}). Les configurations $4f^{0}$ (La^{3+}) et $4f^{14}$ (Lu^{3+}) sont particulièrement stables et ne permettent que des transitions interconfigurationnelles 4f $\longrightarrow$ 5d d'énergie supérieure à 5 eV. Par ailleurs, le premier niveau excité de l'ion Gd^{3+} est situé à environ 6,2 eV du fondamental et n'absorbe que dans le domaine ultraviolet.

- Soit comme un centre optiquement actif si dans la configuration $4f^n$, n est différent de 0, 7 et 14. Dans ce cas, les ions trivalents sont très fortement fluorescents lorsqu'on les soumet à une excitation, le retour à l'état fondamental étant accompagné de l'émission d'un rayonnement quasi-monochromatique.

Les ions lanthanides émettent dans le rouge, le vert et le bleu ; ce qui présente un intérêt pour les applications dans le visible. Parmi ces ions, nous pouvons citer le praséodyme Pr^{3+} (émission visible), le néodyme Nd^{3+} (émission infrarouge), l'europium Eu^{3+} (émission visible surtout rouge), le terbium Tb^{3+} (émission verte), l'erbium Er^{3+} (émission visible et infrarouge) et l'ytterbium Yb^{3+} (émission infrarouge). Le succès de l'ion Nd^{3+} est lié essentiellement à la possibilité de pomper la multitude des niveaux dans le visible suivi d'une relaxation rapide puis de l'émission laser la plus connue vers 1,064 µm dans l'infrarouge, ce qui rend l'observation de la transition laser relativement facile à partir d'un seuil d'énergie faible.

Le tableau I-3 rassemble les principaux ions lanthanides utilisés ainsi que les transitions lasers observées. On notera que l'utilisation de l'ion néodyme Nd^{3+} a été très précoce (dès 1961 dans la scheelite $CaWO_4$ **[45])**.

Tableau I-3: Principales transitions laser utilisées avec les ions lanthanides **[66]**.

Ion Ln^{3+}	Transition laser	λ_{Laser} moyenne (µm)	Niveaux de pompage	$\lambda_{Pompage}$ moyenne (µm)
Nd^{3+}	$^4F_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{13/2}$	1,35	$^2H_{9/2}$; $^4F_{5/2}$	805
	$^4F_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{11/2}$	1,06	$^2H_{9/2}$; $^4F_{5/2}$	805
	$^4F_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{9/2}$	0,93	$^2H_{9/2}$; $^4F_{5/2}$	805
Er^{3+}	$^4I_{13/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$	1,55	$^4I_{11/2}$ ou $^4I_{13/2}$	975 ou 1485
	$^4I_{11/2} \longrightarrow {}^4I_{13/2}$	2,9	$^4I_{11/2}$	975
Yb^{3+}	$^2F_{5/2} \longrightarrow {}^2F_{7/2}$	1,01	$^2F_{5/2}$	975
Tm^{3+}	$^3F_4 \longrightarrow {}^3H_6$	1,9	$^3H_4$	790-810
Ho^{3+}	$^3I_7 \longrightarrow {}^5I_8$	2,1	$^5I_6$	1100
Pr^{3+}	$^3P_0 \longrightarrow {}^3H_6$	0,6	$^3P_1$; $^5I_6$	473

I.4.4 Les ions de métaux de transition comme dopant

Les matériaux laser contenant des ions de transition sont des monocristaux d'oxydes ou de fluorures. Ils constituent essentiellement la famille des lasers à longueurs d'onde accordables. Les électrons de la configuration 3d, qui sont 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 l'accordabilité de l'effet laser.

Les propriétés spectroscopiques de certains matériaux dopés Cr^{3+} sont particulièrement intéressantes avec une large bande d'émission donc accordable dans le proche infrarouge. Il s'agit de : $LiCaAlF_6:Cr^{3+}$ (LiCAF) ; $LiSrAlF_6:Cr^{3+}$ (LiSAF) et $LiSrGaAlF_9:Cr^{3+}$ (LiSGAF) (700-900 nm pour LiCAF et 750-1000 nm pour LiSAF) **[67]**.

C'est principalement dans la matrice Al_2O_3 que le titane s'est révélé être un ion activateur du plus haut intérêt pour l'instrumentation laser. Les propriétés optiques de ce matériau (appelé saphir dopé titane) avaient été étudiées dans les années 60 mais ce n'est qu'en 1986 que Moulton décrivaient ses caractéristiques dans une cavité laser à partir d'un monocristal obtenu par la méthode Czochralski **[68]**.

Les ions V^{2+}, Co^{2+} et Ni^{2+}, en particulier l'ion Co^{2+} dans la matrice MgF_2, donnent des lasers accordables de 1,5 à 2,3 µm. De plus, d'autres ions comme V^{4+}, Mn^{4+}, Mo^{3+}, Cr^{4+} et Mn^{5+} restent encore au stade de la prospection à l'exception de Cr^{4+}, en symétrie tétraédrique dans Mg_2SiO_4, $Y_3Al_5O_{12}$ et $LiNbGeO_5$ qui sont utilisés comme cristaux lasers accordables dans le proche infrarouge **[69-70]**.

I.5. Stratégie mise en œuvre

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 dopant-matrice hôte (état de valence et rayon ionique compatibles avec le site de substitution), distribution uniforme dans le cristal.

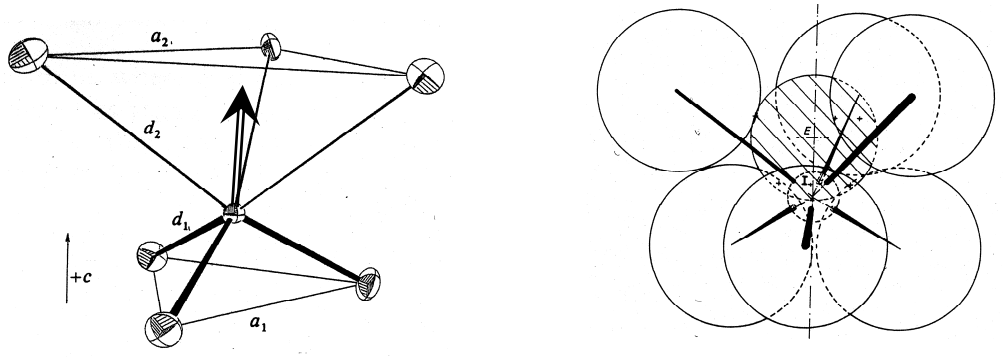
- **pour la matrice hôte** : structure non centrosymétrique, stable du point de vue chimique, mécanique, thermique et optique, efficacité en conversion de fréquence, large bande spectrale d'accord de phase. Ces matériaux doivent, bien sûr, remplir les conditions imposées

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.

Depuis quelques années l'équipe « Matériaux, Optique Non Linéaire et Plasmonique » a développé une stratégie d'ingénierie cristalline qui a pour objet la conception de nouvelles structures non centrosymétriques. Les recherches portent sur les cristaux pour la conversion de fréquence entre 0,3µm et 12µm. Pour cela il est nécessaire d'élaborer des phases ayant un caractère plus inorganique que les composés à liaisons hydrogène étudié jusqu'ici. Afin d'élargir la transparence dans l'infrarouge qui est limitée généralement vers 1,6µm par les modes de vibration de la liaison C-H, les recherches ont été orientées vers des chromophores inorganiques iodates IO_3^-. Les anions IO_3^- sont des petits ligands très asymétriques, à paire d'électrons non liants sur l'iode, susceptibles de donner des structures non centrosymétriques de forte activité optique en GSH. Plus généralement, il a été suggéré que les entités asymétriques du type XO_3^{-n} présentant des paires d'électrons non liants permettent d'obtenir des classes de matériaux dont le taux d'acentricité augmente jusqu'à 30 voire 40% **[71]**.

Un examen de la géométrie de coordination de l'atome d'iode rend ce fait très compréhensible. La figure I-6 montre l'environnement très asymétrique d'un atome d'iode I^V rencontré dans la plupart des iodates **[72]**. L'atome d'iode est coordonné à six atomes d'oxygène, trois par des liaisons fortes de longueurs moyenne d_1= 1,80 Å et trois par liaisons faibles de longueur d_2 comprise entre 2,45 et 3,0 Å. La valeur moyenne de l'angle entre deux liaisons fortes, varie entre 90° et 100°.



a b

Fig. I-6: a) Environnement de l'iode dans un anion IO_3^-.
b) Empilement compact d'atomes d'oxygène et de la « lone paire »

La littérature a montré que, plusieurs composés de la famille des iodates ont été déjà caractérisés et notamment les composés du type MIO_3 (M=H, Li, K, Rb, Cs, NH_4). Ils sont tous non centrosymétriques et par conséquent actifs en génération de second harmonique.

Le composé α-$LiIO_3$ est le seul matériau étudié et commercialisé. La possibilité de sa synthèse, en solution à basse température, a permis l'obtention de monocristaux centimétriques de bonne qualité et une caractérisation optique complète. De structure hexagonale, la phase α appartient au groupe $P6_3$ avec deux unités formulaires par maille (Z=2) **[72-75]**. α-$LiIO_3$ possède des caractéristiques physiques remarquables :

- Un large domaine de transparence (du proche UV à l'infrarouge moyen)
- Une large biréfringence dans le domaine de transparence
- Un coefficient non linéaire élevé (à 1,064 µm d_{31} vaut -7,1 pm/V, valeur dix fois supérieure à celle du KTP)
- Une bonne résistance à l'endommagement optique (250 MW/cm2 à 1,064 µm)
- Une biréfringence très peu sensible à la température

Par contre, il possède les inconvénients suivants :

- Une hygroscopicité importante

- Une faible stabilité thermique. A 227°C, il se transforme de manière irréversible pour donner la phase γ-$LiIO_3$ **[73]**
- Insertion du proton. En effet, des études menées sur ce matériau ont montré qu'il est particulièrement difficile d'obtenir $LiIO_3$ pur et que les synthèses, en milieu acide, conduisent souvent à une solution solide $Li_{1-x}H_x(IO_3)$ **[8, 76]**.

Deux autres iodates sont connus et bien caractérisés, il s'agit de HIO_3 et $K_2H(IO_3)_2Cl$ **[77]**. Ces deux matériaux n'ont pas trouvé d'application, notamment à cause de leur faible bande de transparence beaucoup plus étroite que celle du α-$LiIO_3$ en raison des liaisons O-H existantes (absorption à 3 et 6 μm).

Les iodates font l'objet de ce travail, qui est la continuité de deux thèses effectuées au laboratoire. Aussi, nous avons consacré le chapitre II aux principaux rappels bibliographiques des iodates anhydres et aux principaux résultats obtenus au laboratoire avec cette famille de composés.

En effet, lors des thèses de B.Bentria et D. Phanon, un grand nombre d'iodates mono et bimétalliques anhydres ont été caractérisés. Ces composés, thermiquement stables jusqu'à 500°C pour la plupart et jusqu'à 600°C pour certains, sont non hygroscopiques. L'un des résultats majeurs a été de montrer que ces composés font partie des très rares matériaux présentant une très large fenêtre de transparence qui s'étend de l'UV au début de l'IR lointain (12,5 μm en moyenne) avec une efficacité en doublement de fréquence sur poudre comparable à celle du iodate de lithium, laissant supposer des coefficients non linéaires importants. Ces composés possèdent par ailleurs des seuils de dommage optique élevés.

Il nous est donc paru intéressant de poursuivre dans cette voie, le but étant d'obtenir des matériaux lasers convertisseurs de fréquence. Le travail porte donc essentiellement donc sur la synthèse et l'étude structurale de nouvelles phases plus complexes (systèmes bi et tri métalliques), certaines pouvant être dopées avec des terres rares. Par ailleurs une exploration importante de la chimie en solution des iodates de lanthane a été réalisée, permettant le dopage par des éléments luminescents pour certaines phases.

Chaque nouveau composé préparé a été d'abord caractérisé par son diagramme de diffraction des rayons X sur poudre et son analyse chimique qualitative par EDAX. La structure cristalline est ensuite déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Sa stabilité thermique est ensuite évaluée.

Les méthodes de caractérisation mises en œuvre seront les suivantes :

- Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre pour l'identification de la ou des phases constituant le composé.
- Analyse EDAX qui conduit à l'indentification des éléments chimiques, plus lourds que l'oxygène, contenu dans l'échantillon et qui permet de proposer une formule chimique.
- Analyse thermique (ATD, ATG ou DSC) ou le traitement dans un four, couplé à la diffraction sur poudre afin d'étudier la stabilité thermique du produit qui permet d'étudier les transitions de phases éventuelles.
- La génération du second harmonique GSH : la méthode de Kurtz-Perry sur poudre offre la possibilité de savoir a priori si le composé est centrosymétrique ou non et permet de qualifier visuellement son activité optique par comparaison du signal avec celui généré par le produit standard.
- Estimation de fenêtre de transparence dans le domaine IR
- Etude de la luminescence des matrices non centrosymétriques dopées par les ions des terres rares.
- Recristallisation des poudres pour préparer des monocristaux.
- Détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal.

Références Bibliographiques

[1]: T. H. Maiman; « Stimulated optical radiation in ruby »; *Nature;* 187; 493-494, (1960).

[2]: P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters ; « generation of optical harmonics » ; *Phys. Rev. Lett.* ; 7 ; 118; (1961).

[3]: J .Y .Courtois; "Optique non linéaire" *EDP sciences*; 89-90; (2002).

[4]: R .W .Boyd ; « Nonlinear optic » ; *Academic Press* ; (1992).

[5]: P.N. Butcher, D. Cotter; *The Elements of Non Linear Optics*, (Ed: Cambridge University Press), Cambridge, (1990).

[6]: D. Kleinman; Nonlinear dielectric polarization in optical media; *Phys. Rev.* ; 126(6);1977-1979; (1962).

[7]: V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan; *Handbook of nonlinear optical crystals*; vol.64; Springer Verlag; (1991).

[8]: J. Le Roy, J. M. Crettez, E. Coquet, J. Bouillot ; *Solid State Com.* ; 75(7) ; 539-543 ; (1990).

[9]: B. Bentria; *Thèse de doctorat*; Université de Batna-Algérie ; (2005).

[10] : K. Nassau, M. E. Lines ; *J. Appl. Phys.* ; 41(2) ; 533-537 ; (1970).

[11]: L. G. Van Uitert, H. J. Levinstein, W. A. Bonner ; *Mater. Rev. Bull.* ; 3(1) ; 47-57 ; (1968).

[12]: G. Malovishco, I. Grachev, M. Wohlecke ; *J. Appl. Phys.* ; A56 ; 103 ; (1993).

[13]: Y. Fukurawa, M. Sato, M. Minakat ; *J. Appl. Phys.* ; 72 ; 3250 ; (1992).

[14]: G. G. Zhong, J. Jin, Z.K.Wu ; *Proceddings of the Eleventh International Conference on Quantum Electronics, IEEE* ; New York ; 631 ; (1990).

[15]: M. H. Li, X. R. Wang, C. Z. Zhao ; *Cryst. Rev. Tech.*; 36(2); 191-195; (2001).

[16]: C. Chen, Y. Wu, A. Jing, S. Lin; *J. Opt. Soc. Am.*; B6; 616; (1989).

[17]: C. Chen, Y. Wu, A. Jing, G. You; *Sci. Sinica (China)*; B28; 235; (1985).

[18]: X. W. Xu, T. C. Chong, C. C. Phuna*; J. Crystal Growth*; 649; 237-239; (2002).

[19]: I. Tordjman, R. Masse, J. C. Guitel; *Z. kristallogr*.; 139; 103; (1974).

[20]: N. K. Hansen, J. Protas, G. Marnier ; *C. R. Acad. Sci. Ser.* ; B 307 ; 475-478 ; (1988).

[21]: G. D. Stucky, M. L. F. Phillips, T. E. Gier ; *Chem. Mater*.; 1 ; 492-509 ; (1989).

[22] : N. K. Hansen, J. Protas, G. Marnier ; *Acta Cryst.;* B47 ; 660-672 ; (1991).

[23]: J. Pecaut, J. P. Lévy, R. Masse; *J. Mat. Chem*; 3(10) ; 999-1003 ; (1993).

[24]: B. Boulanger, J. P. Fève, G. Marnier*; J. Opt. Soc. Am.* ; B11(5); 750; (1994).

[25]: J. Zyss, J. F. Nicoud, M. Coquillay; *J. Chem. Phys.*; 81; 4160-4167; (1984).

[26]: J. Zyss; *J. Non-Cryst. Solids* ; 47; 4980 ; (1979).

[27]: J. L. Oudar, R. Hierle ; *J. Appl. Phys.* ; 48 ; 2699 ; (1977).

[28]: J. J. Zyss, J. F. Nicoud, D. S. Chemla ; *J. Chem. Phys.* ; 74(9); 4800; (1981).

[29]: B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond ; *J. Appl. Phys.* ; 50; 2523; (1979).

[30]: I. Ledoux, D. Josse, R. Hierle ; *J. Opt. Eng.* ; 25; 202 ; (1986).

[31]: J. Pecaut, R. Masse ; *Acta Cryst.* ; B49 ; 277-282 ; (1993).

[32]: J. Pecaut, Y. Le Fur, R. Masse ; *Acta Cryst.* ; B49 ; 535-541 ; (1993).

[33]: J. Pecaut, M. Bagieu-Beucher ; *Acta Cryst.* ; C49 ; 834-837 ; (1993).

[34]: J. Pecaut, J. P. Lévy; *Z. Kristallog.* ; 208 ; 235-237 ; (1993).

[35]: J. Pecaut, R. Masse; *Z. Kristallog.* ; 208 ; 241-243 ; (1993).

[36]: J. F. Nidoud, R. Masse, C. Evans; *J. Mat. Chem*.; 7(1) ; 35-37 ; (1997).

[37]: A. Ibanez, J. P. Lévy, E. Prieur; *J. Solide State Chem.* ; 129 ; 22-29 ; (1997).

[38]: J. Zaccaro, J. Hartwig, A. Ibanez ; *J. Crystal Growth* ; 204(3) ; 325-332 ; (1999).

[39]: C. Evans, R. Masse, J. F. Nidoud; *J. Mat. Chem*.; 10 ; 1419-1423 ; (2000).

[40]: A. Gacemi, D. Benbertal, A. Lecchi, M.Bagieu-Beucher, A. Mosset *; Z. Anorg. Allog. Chem.* ; 629 ; 2516 ; (2003).

[41]: A. Gacemi, D. Benbertal, I.Gautier-Luneau, A.Mosset ; *Z. kristallogr.* ; 220 ; 309 ; (2005).

[42]: A. Gacemi, D. Benbertal, I. Gautier-Luneau, A. Mosset ; *Z. kristallogr.* ; 220 ; 311 ; (2005).

[43]: A. L. Schawlow, C. H. Townes; *Phys. Rev.;* 112(6); 1940-1949; (1958).

[44]: T. Maiman; *Nature*; 187; 493-494; (1960).

[45]: L. F. Johnson, L. Nassau; *Proc.IRE*.; 49; 1704-1706; (1961).

[46]: S. Klink, H. Keizer, H. W. Hofstraat; *Synth. Metals* ; 127; 213-216; (2002).

[47]: C. Pettinari, F. Marchetti, A. Drozdov, V. Zolin; *Inorg. Chim. Acta*; 357 ; 4181-4190 ; (2004).

[48]: Y. Korovin, N. Rusakova; *J. All. Comp*.; 374 ; 311-314 ; (2004).

[49]: P. Camy, J. L. Doualan, V. Petit, R. Moncorgé ; *J. Phys.IV France* ; 119 ; 141-142 ; (2004).

[50]: S. But, S. Lis, R. V. Deun, K. Binnemans ; *Spect. Acta* ; A62 ; 478-482 ; (2005).

[51]: H. Wang, R. Wang, X. Sun, R. Yan, Y. Li; *Mat. Res. Bull.* ; 40 ; 911-919 ; (2005).

[52]: H. Schäfer, P. Ptacek, K. Kömpe, M. Haase ; *Chem. Mater* ; 19 ; 1396-1400 ; (2007).

[53]: P. Y. Jia, J. Lin, M. Yu; *J. Lumin*. ; 122-123; 134-136; (2007).

[54]: G. A. Kumar, C. W. Chen, J. Ballato, R. E. Riman ; *Chem. Mater.* ; 19 ; 1523-1528 ; (2007).

[55]: W. J. Schipper, A. Meijerink, G. Blasse; *J. Lumin.* ; 62; 55-59; (1994).

[56]: W. J. Schipper, A. Meijerink, G. Blasse; *J. Lumin.* ; 62; 55-59; (1994).

[57]: C. Wickleder ; *J. Sol. State Chem.* ; 162; 237-242; (2001).

[58]: R. Sankar, G. V. Subba Rao; *J. All. Comp.* ; 281; 126-136; (1998).

[59]: A. Braud; *Phys. Rev.* ; B61; 5280; (2000).

[60]: A. Braud; *Opt.Comm.* ; 183; 175; (2000).

[61]: M. Laroche; *Appl. Opt.;* 40; 4326; (2001).

[62]: M. J. Weber; Laser and Masers; *Handbook of Laser Science and Technology, CRC press*; Vol.1; (1982).

[63]: A. A. Kaminskii; *Ann. Phys. Fr.* ; 16; 639-706; (1991).

[64]: A. A. Kaminskii, A. Butashin, B. Mill, G. Boulon; *Phys. Stat. Sol.(a)*; 139K; 133; (1993).

[65]: R. D. Shannon; *Acta Cryst.* ; A32 ; 751-767 ; (1976).

[66]: A. A. Kaminskii; "lasers crystals, their physics and properties"; *Ed.Spinger-Verglas;* New york; (1990).

[67]: S. A. Payne ; *IEEE J. Quan. Electron* ; 24 ; 2243 ; (1989).

[68]: F. Moulton ; *J. opt. Soc. Amer.* ; B3 ; 125 ; (1986).

[69]: R. Moncorge, G. Gormier, D. J. Simkin, J. A. Capobianco; *IEEE. J. Quantum Electron.* QE-27; 114; (1991).

[70]: R. Moncorge, H. Manaa, A. A. Kaminskii ; *Chem. Phys. Lett.* ; 200 ; 635-639 ; (1992).

[71] : J. G. Bergman, G. D. Boyd, A. Ashkin ; *J. Appl. Phys.* ; 40 N°7; 2860; (1969).

[72] : E. Coquet, J. M. Crettez, J. C. Damien ; *Acta Cryst.;* B39; 408-413; (1983).

[73] : J. M. Crettez, E. Coquet, J. Pannetier ; *J. Sol. State Chem.*; 56; 133-147; (1985).

[74]: S. C. Abrahams, R. Liminga, C. Svensson ; *J. Appl. Phys.;* 16; 453-457; (1983).

[75]: C. Svensson, R. Liminga, S. C. Abrahams*; J. Chem. Physics*; 78; 7343-7352; (1983).

[76]: J. S. Chae, K. Lee, M. S. Jang, J. H. Ro; *J. Korean. Phys. Soc.;* 35(5); 1367; (1999).

[77]: S. A. Kurts, T. T. Perry; *J. Appl. Phys.;* 39; 3798-3813; (1968).

II.1.Introduction…… 38
II.2 Travaux antérieurs effectués sur les iodates métalliques : Historique……... 38
II.3 Travaux effectués au sein du laboratoire……...…… 43
Références bibliographiques……..... 56

II.1 Introduction

Cette étude bibliographique fera le point sur la chimie des iodates métalliques et sur leurs propriétés physiques. Dans une première partie seront résumés les travaux réalisés au cours des années 1960-1990. La seconde partie résumera ceux réalisés à partir des années 2000, période pour laquelle les iodates ont connu un regain d'intérêt. Cette période correspond aussi au début des travaux réalisés au laboratoire avec la thèse de Bachir Bentria **[1]** suivie de celle de Delphine Phanon **[2].**

II.2 Travaux antérieurs effectués sur les iodates métalliques : Historique

Les premières synthèses des iodates métalliques remontent à 1838 pour l'argent, le cadmium et le mercure. L'iodate d'argent a été préparé en 1856 par Marignac **[3]** puis par Clarke **[4]** en 1877. Eakle **[5]**, en 1896, en donne une étude morphologique, et la structure cristalline a été déterminée au laboratoire par Masse et Guitel en 1980 **[6]**. Bien que la préparation et les propriétés chimiques de $Hg(IO_3)_2$ soient connues depuis 1846 **[7-8]**, sa structure cristalline et ses propriétés physiques sont restées inconnues jusqu'en 2003 **[9-10]**. L'iodate de cadmium anhydre est connu depuis 1838, année de parution de l'article de Rammelsberg **[11]** sur sa synthèse par mélange à chaud de solutions concentrées d'iodate de sodium et de nitrate de cadmium. Il faut attendre plus d'un siècle (1940) pour trouver un article sur la faible solubilité de ce composé dans l'eau **[12]** puis sur son comportement thermique **[13].**

Au cours des décennies 70 et 80, les iodates métalliques ont été largement étudiés par Bell Laboratories pour leurs propriétés optiques non linéaires (ONL) et également pour leurs propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques **[14-20].** Comme suggéré par Bergmann, la présence du doublet non liant sur l'iode dans l'anion iodate favorise la formation de structures acentriques, condition indispensable pour l'obtention de telles propriétés **[21].**

Différentes méthodes de préparation des iodates métalliques sont présentées dans la littérature. Les iodates métalliques anhydres sont principalement préparés en solution acide à des températures comprises entre 20 et 70°C. Ainsi l'iodate de lithium peut se préparer à différents pH, mais il a été montré qu'en milieu acide, les solutions solides $Li_{1-x}H_xIO_3$ sont favorisées et qu'il est difficile d'obtenir $LiIO_3$ pur **[22-31]**.

La synthèse en solution aqueuse conduit le plus souvent à des phases hydratées. De nombreuses phases ont été aussi préparées par voie solide ou en bains de sels fondus, cas de la synthèse de l'iodate d'argent $AgIO_3$ qui a été réalisé dans un bain fondu de $AgNO_3$ **[6]**. Ces

phases sont le plus souvent obtenues sous forme de poudres polycristallines ou de monocristaux de faibles dimensions. L'étude bibliographique fait ressortir la pauvreté globale des données structurales puisque les études sont souvent réalisées sur poudre et sont donc parfois multiples et contradictoires. Les études optiques se limitent le plus souvent aux mesures de GSH déterminée par la méthode de Kurtz-Perry **[32]**. Le tableau II-1 regroupe les principaux résultats des études structurales obtenus pour les iodates métalliques anhydres.

Tableau II-1 : Données cristallographiques d'études précédentes portant sur les iodates métalliques anhydres.

composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β ou γ* (°)	*V* (Å^3) / *Z*	groupe d'espace	DRX*	Réf.	Année
α-$LiIO_3$	5,4815(3)	5,4815(3)	5,1709(4)	120	134,5 / 2	$P6_3$	P	**[33]**	1966
α-$LiIO_3$	5,478(3)	5,478(3)	5,170(2)	120	134,4/2	$P6_3$	C	**[34]**	1966
$Mg(IO_3)_2$	5,478	5,478	5,128	120	133,3/ 1	$P6_3$	P	**[35]**	1978
$Mg(IO_3)_2$	10,943(1)	10,943(1)	5,163(1)	120	535,5 / 4	$P6_3$	P	**[36]**	1976
$Mn(IO_3)_2$	11,178(2)	11,178(2)	5,035(1)	120	544,7 / 4	$P3$	P	**[37]**	1981
$Co(IO_3)_2$	10,960(1)	10,960(1)	5,077(1)	120	528,2 / 4	$P3$	C	**[37]**	1981
β-$Ni(IO_3)_2$	10,783(3)	10,783(3)	5,147(1)	120	518,3 / 4	$P3$	P	**[37]**	1981
α-$Cu(IO_3)_2$	5,569(1)	5,111(1)	9,269(1)	95,82(2)	262,5 / 2	$P2_1$	C	**[38]**	1975
$Zn(IO_3)_2$	5,489(2)	5,124(3)	9,418(2)	90,5(3)	264,88/ 2	$P12_11$	P	**[36,39]**	1976, 2000
$Zn(IO_3)_2$	5,469	10,938	5,116	120	265,03/ 2	$P112_1$	P	**[40]**	1982
β-$Sc(IO_3)_3$	9,548(8)	9,548(8)	5,112(4)	120	403,55/2	$P6_3$	P	**[41]**	2002
γ-$Sc(IO_3)_3$	9,738(1)	9,738(1)	13,938(1)	120	1144,6/6	$R\bar{3}$	C	**[42]**	1976
$Cr(IO_3)_3$	9,080(7)	9,080(7)	5,226(3)	120	373,14/ 2	$P6_3$	P	**[42]**	1976
$Fe(IO_3)_3$	9,225(5)	9,225(5)	5,224(3)	120	385,0/2	$P6_3$	C	**[42]**	1976
$Ga(IO_3)_3$	9,094	9,094	5,292	120	379,02/ 2	$P6_3$	P	**[43]**	1980
$AgIO_3$	7,265	15,170	5,786	90	637,68/8	$Pbc2_1$	C	**[6]**	1980
HIO_3	5,536	5,869	7,731	90	251,19/4	$P2_12_12_1$	C	**[44]**	1941
HIO_3	5,544	5,883	7,743	90	252,59/4	$P2_12_12_1$	P	**[45]**	1992
$NaIO_3$	5,750	6,370	8,100	90	296,68/4	*P*bnm	C	**[46]**	1947
KIO_3	8,923	8,942	7,709	54,4;125; 90,6	355,56/4	*P*1	C	**[47]**	1973
$RbIO_3$	4,537	4,537	4,537	89,71	93,43/1	*R*3mR	C	**[48]**	1972
NH_4IO_3	6,411	9,170	6,374	90	374,77/4	$Pc2_1n$	C	**[49]**	1971
$Cd(IO_3)_2$	5,856	17,470	5,582	90	571,06/4	$P2_12_12_1$	C	**[50]**	1978

* méthode d'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (P) et monocristal (C).

Bien que des analogies structurales concernant les iodates anhydres non centrosymétriques de métaux de transition 3d de valence (II) et (III) et du magnésium aient été mentionnées (grande similitude des diffractogrammes de poudre et des paramètres de maille), elles n'ont jamais été établies **[35-40]**. 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 toute évidence, un rapport simple entre les volumes des différentes mailles et celle de α-$LiIO_3$. 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. Les études menées au laboratoire montreront que cette confusion est due à une macle caractéristique du réseau des métaux (II).
Parmi tous les iodates connus, α-$LiIO_3$ est le seul matériau activement étudié et utilisé. La possibilité de cristallogenèse, en solution aqueuse à basse température, a permis l'obtention de monocristaux volumineux (plusieurs cm^3) de bonne qualité, et donc de mener une caractérisation optique complète. α-$LiIO_3$ cristallise dans le groupe d'espace $P6_3$. Il possède les caractéristiques suivantes **[24, 51]:**

- Un domaine de transparence assez étendu du proche UV 0,3 µm jusqu'à l'IR moyen 6,5 µm.
- Une large biréfringence dans le domaine de transparence. En effet $\Delta n = n_0 - n_e$ varie entre 0,175 à 0,347 µm et 0,099 à 5,5 µm.
- Des coefficients non linéaires assez élevés d_{31} (1,064 µm)= -7,11pm/V (dix fois supérieur à celui du KDP) et d_{33} (1,064 µm) = -7,02pm/V.
- Un faible coefficient d'absorption linéaire α (1,064 µm) compris entre 0,03 et 0,08 cm^{-1}.
- Une bonne résistance à l'endommagement optique (50 MW/cm^2) jusqu'à 20 GW/cm^2 à 1,064 µm avec couche antireflet.
- Une biréfringence très peu sensible à la température.

α-$LiIO_3$ est particulièrement utile dans la GSH moyenne et basse puissance du laser Nd :YAG et dans la génération de rayonnement laser ultraviolet .
Bien que $LiIO_3$ 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 (θ =19° pour λ>

2 µm) réduit sensiblement son coefficient d_{eff} le rendant pratiquement inutilisable dans le domaine du proche infrarouge.

L'iodate de lithium présente aussi les inconvénients suivants :

- Grande hygroscopicité
- Faible stabilité thermique : stable jusqu'à 227°C, température à laquelle il se transforme pour donner la phase γ-$LiIO_3$ **[24]**.
- Insertion de protons. En effet, les études menées sur ce matériau 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 $Li_{1-x}H_x(IO_3)$ **[22, 24]**.

Ce composé est aussi connu pour ses propriétés piézoélectriques et pour sa conductivité ionique induite par la présence de canaux de conduction dans la structure. Ainsi, les travaux du laboratoire Systèmes et Matériaux pour la Mécatronique (SYMME) et collaborateurs ont montré l'influence des impuretés sur la conduction ionique de $LiIO_3$ **[25, 26]**. Ils ont par ailleurs réalisé des couches nanocomposites $LiIO_3$/Laponite présentant des propriétés optiques non linéaires **[27, 28]**.

L'iodate de lithium $LiIO_3$ présente du polymorphisme dont au moins trois formes cristallines sont parfaitement connues : α et β sont les phases stables à température ambiante, γ est une phase métastable, apparaissant dans certaines conditions autour de 227°C lors de la séquence de transitions α↔γ→β **[24, 52-54].**

Deux autres iodates sont connus et bien caractérisés. Il s'agit de l'acide iodique HIO_3 et $K_2H(IO_3)_2Cl$.

HIO_3 cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$, il est biaxe et possède un seul coefficient non linéaire : d_{14}=6,0 pm/V **[55, 56]**. $K_2H(IO_3)_2Cl$ cristallise dans le groupe d'espace $Pca2_1$ **[57]**. Il est aussi biaxe et possède trois coefficients non linéaires dont le plus élevé est de 5,40 pm/V **[58]**. Ces deux matériaux n'ont pas trouvé d'application en raison de leurs domaines de transparence beaucoup plus étroits que celui de $LiIO_3$.

Dans le tableau II-2 sont rassemblés les résultats des tests GSH effectués sur poudre sur certains iodates métalliques et comparés à une poudre de quartz. $NaIO_3$ est le seul iodate d'alcalin pour lequel aucune phase non centrosymétrique n'a été caractérisée.

Tableau II-2 : Iodates alcalins, groupe d'espace et pouvoir GSH **[1]**.

	HIO_3	$LiIO_3$	NaIO3	KIO_3	$RbIO_3$	$CsIO_3$	NH_4IO_3	$TlIO_3$
GE	$P2_12_12_1$	$P6_3$	*P*bmm	*P*1 *R*3m *I*-43m	*R*3m	*P*m	$Pc2_1n$	*R*3m
R	380	300	0	**2000**	800	20	180	100

R représente la proportion de pouvoir GSH observé, à température ambiante, par rapport à une poudre de quartz standard.

La phase de KIO_3 (phase triclinique *P*1) est de loin la plus active en GSH mais elle n'est pas utilisée à cause de sa stabilité thermique et des problèmes de cristallogenèse liés aux différentes transitions de phases en fonction de la température.

Depuis les années 2000, les iodates connaissent un regain d'intérêt. Les travaux sur la conduction de $LiIO_3$ ayant déjà été précités, le laboratoire d'Annecy étudie actuellement les potentialités des nanocristaux d'iodate de fer comme biomarqueurs pour l'étude de structures biologiques (cellules, bactéries) par microscopie optique non linéaire **[29, 30]** mais aussi comme couches nanocomposites piézoélectriques à matrice polymère pour de nouvelles applications dans le domaine des capteurs acoustiques ou optiques **[31]**.

Le travail d'Albrecht-Schmitt et collaborateurs a été principalement consacré à l'étude des iodates d'actinide avec pour objectif des applications comme matériaux stabilisant les radionucléides **[59-64]**. Le tableau II-3 rassemble les résultats des études structurales obtenus pour les iodates d'actinides anhydres.

Tableau II-3 : Données cristallographiques de certains iodates d'actinides.

composé	*a (Å)*	*b (Å)*	*c (Å)*	*β (°)*	*V (Å³) / Z*	groupe d'espace	DRX*	Réf.	Année
$(UO_2)(IO_3)_2$	4,245	16,636	5,284	107,57	355,78/2	$P2_1/c$	C	**[59]**	2001
$(NpO_2)(IO_3)$	13,816	5,895	5,585		454,89 /4	*P* n a 2_1	C	**[60]**	2003
α–$Am(IO_3)_3$	7,230	8,551	13,536	100,035	824,05/4	$P2_1/c$	C	**[61]**	2005
β–$Am(IO_3)_3$	8,871	5,932	15,315	96,948	800,06/4	$P2_1/n$	C	**[62]**	2006
$Cm(IO_3)_3$	7,201	8,506	13,462	100,142	811,76/4	$P2_1/c$	C	**[63]**	2004
$Cf(IO_3)_3$	8,799	5,939	15,157	96,833	800,43/4	$P2_1/n$	C	**[64]**	2006

* méthode d'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal (C).

II.3 Travaux effectués au sein du laboratoire

Lors des travaux de thèse de B.Bentria et D. Phanon, menés au laboratoire, un grand nombre d'iodates mono et bimétalliques anhydres ont été caractérisés. Ces composés sont thermiquement stables jusqu'à 500°C pour la plupart et sont non hygroscopiques.

Les synthèses des iodates ont été réalisées soit en solution aqueuse d'acide nitrique (7N) soit par voie hydrothermale selon le schéma de principe suivant :

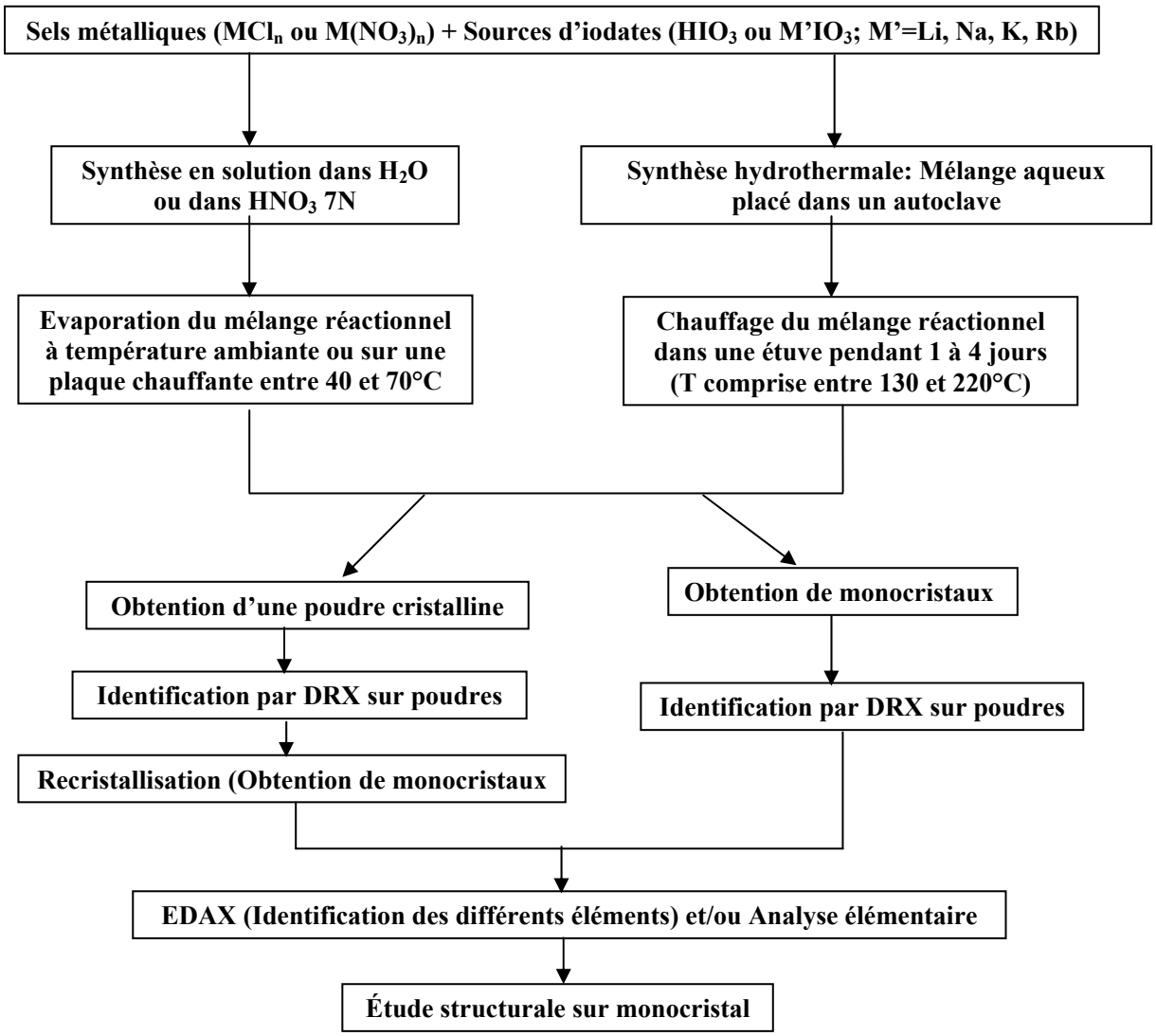


Fig. II-1: Schéma de principe des synthèses

Les études ont débuté avec les éléments de configuration nd^{10} (colonne XII) du tableau périodique (zinc, cadmium et mercure) puisqu'on était ainsi assuré de la transparence de ces composés dans le domaine visible. Par ailleurs seule la structure de l'iodate anhydre $Cd(IO_3)_2$ était connue **[50].**

L'iodate de mercure anhydre, $Hg(IO_3)_2$, synthétisé dans notre laboratoire, a été obtenu par évaporation lente à 70°C d'une solution de $HgCl_2$ et KIO_3. Des monocristaux incolores, de taille assez importante (0,5x1x2 mm) sont obtenus. $Hg(IO_3)_2$ cristallise avec une structure bidimensionnelle non centrosymétrique. Il génère un signal GSH très intense. La même année Weil propose un dimorphisme pour l'iodate de mercure. La phase α-$Hg(IO_3)_2$ n'est identifiée que par un diagramme de poudre non indexé **[10]**. Elle est aussi non centrosymétrique et n'est obtenue que sous forme de poudre microcristalline par précipitation rapide. C'est une phase métastable qui se transforme par chauffage pour donner la phase β-$Hg(IO_3)_2$, préalablement caractérisée.

L'étude du système $CdCl_2$- IO_3^- en solution aqueuse a montré que l'iodate de cadmium anhydre présente du polymorphisme. Cinq phases ont été identifiées **[65]**. L'apparition de ces cinq variétés dépend strictement des conditions de synthèse. De par 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.

- **α**-$Cd(IO_3)_2$ n'est pas actif en GSH. Poudre blanche très fine obtenue à partir d'une solution de $CdCl_2$ et HIO_3 très concentrée.
- **β**-$Cd(IO_3)_2$: L'évaporation lente à température ambiante d'une solution de $CdCl_2$ pour deux équivalents de $LiIO_3$ dans l'eau conduit après quelques jours à la formation de l'iodate de cadmium hydraté. Le chauffage à 250 °C du composé obtenu donne la phase **β.** Cette phase est centrosymétrique. Le diagramme de diffraction sur poudre de la phase β-$Cd(IO_3)_2$ est parfaitement indexé dans la maille monoclinique dont les paramètres de maille sont rassemblées dans le tableau II-4.

Tableau II-4**:** Paramètres de maille de la phase β-$Cd(IO_3)_2$

Composé	*a (Å)*	*b (Å)*	*c (Å)*	*β (°)*	*V (Å³)*
β-$Cd(IO_3)_2$	5,773	18,910	5,210	89,87	568,76

- **γ**-$Cd(IO_3)_2$: Obtenu par évaporation à 60°C d'une solution aqueuse diluée de $CdCl_2$ et de HIO_3 ou de KIO_3. **γ**-$Cd(IO_3)_2$ est non-centrosymétrique, avec une maille

monoclinique, (a= 14,522Å, b= 5,315Å, c= 13,451Å , β= 91,57°). L'activité optique sur poudre est visuellement inférieure à celle de $LiIO_3$. Par ailleurs, ce composé est stable jusqu'à 380°C puis il se transforme irréversiblement vers la phase **ε**-$Cd(IO_3)_2$.

- **δ**-$Cd(IO_3)_2$: Il s'agit de la phase non centrosymétrique déjà connue. L'obtention de monocristaux a été réalisée à partir d'une solution contenant 0,2g de **γ**-$Cd(IO_3)_2$ dans 30 mL de HNO_3 concentré. Le test GSH montre que ce composé a une activité nettement inférieure à celle de $LiIO_3$.
- **ε**-$Cd(IO_3)_2$: Ce polymorphe constitue le produit final de l'évolution thermique avant décomposition des polymorphes (**α**-$Cd(IO_3)_2$, **β**-$Cd(IO_3)_2$, **γ**-$Cd(IO_3)_2$,et **δ**$Cd(IO_3)_2$). Il cristallise par évaporation lente à 70°C d'une solution contenant 0,2 g de **γ**-$Cd(IO_3)_2$ dans 30 mL de HNO_3 à 30%. Il cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique non-centrosymétrique $Pca2_1$.

Les résultats sur les iodates de cadmium anhydres montrent donc une situation compliquée qui n'est pas sans rappeler ceux de l'iodate de lithium et de l'iodate de potassium. Toutefois, parmi tous les iodates étudiés, les iodates de cadmium ne sont certainement pas les plus intéressants à développer comme cristaux pour l'optique, d'une part en raison de la complexité de ce système chimique, d'autre part en raison de la faible intensité du signal GSH des variétés γ et δ en comparaison avec $LiIO_3$.

Le travail sur les iodates de métaux (II) de la première série de transition 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. Les études par diffraction des rayons X sur poudres et monocristaux des principaux iodates des métaux (II), du magnésium et de la série de transition 3d (Mn, Co, Ni, Zn,) ont montré qu'ils sont isostructuraux et cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1$. Les relations particulières a ≈ c et β ≈ 120°, conduisent à une macle par pseudo mériédrie imitant une symétrie hexagonale.

Les études cristallographiques des iodates de métaux (II) précités et métaux (III) **(Cr, Fe, Ga, In)** montre qu'il existe 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 II-5).

Tableau II-5 : Données cristallographiques des iodates de métaux (II) et (III) étudiés et de α-$LiIO_3$.

composé	*a (Å)*	*b (Å)*	*c (Å)*	*β ou γ (°)*	*V (Å³)/Z*	groupe d'espace	référence
α-$LiIO_3$	5,482	5,482	5,171	γ = 120	134,5/2	$P6_3$	**[33]**
$Fe(IO_3)_3$	9,225	9,225	5,224	γ = 120	385,0/2	$P6_3$	**[42]**
$Cr(IO_3)_3$	9,08	9,08	5,226	γ = 120	373,1/2	$P6_3$	**[42]**
$Ga(IO_3)_3$	9,167	9,167	5,265	γ = 120	383,2/2	$P6_3$	**[66]**
α-$In(IO_3)_3$ β-$In(IO_3)_3$	9,541 9,753	9,541 9,753	5,266 14,174	γ =120 γ =120	415,1/2 1167,61/6	$P6_3$ *R*-3	**[66]**
$Al(IO_3)_3$	9,003	9,003	5,241	γ =120	367,86/2	$P6_3$	**[67]**
$Ga(IO_3)_3$	9,092	9,092	5,286	γ =120	378,47/2	$P6_3$	**[68]**
$In(IO_3)_3$	9,748	9,748	14,137	γ =120	1163,45/6	*R*-3	**[69]**
$Zn(IO_3)_2$	10,946	5,131	10,883	β = 119,62	531,4/4	$P2_1$	**[70]**
$Mn(IO_3)_2$	11,268	5,050	11,261	β = 120,34	553,0/4	$P2_1$	**[70]**
$Mg(IO_3)_2$	10,947	5,135	10,967	β = 120,00	533,9/4	$P2_1$	**[70]**
$Co(IO_3)_2$	10,939	5,086	10,933	β = 119,93	527,1/4	$P2_1$	**[70]**
β-$Ni(IO_3)_2$	10,807	5,139	10,812	β = 120,06	519,7/4	$P2_1$	**[70]**

Ces similitudes ont évidemment pour origine un même type d'organisation structurale, à savoir, un empilement hexagonal pseudo compact (empilement ABA) d'anions iodate pouvant être considérés comme être plus ou moins sphériques. Cet empilement hexagonal d'anions iodate peut accueillir des cations, dont le rayon ionique varie entre 0,62 Å pour Ga^{3+} et Cr^{3+} et 0,83 Å pour Mn^{2+} (coordinence HS). Les cations occupent les sites interstitiels octaédriques. Dans les structures d'iodate de métaux (III), seul 1/3 des sites octaédriques est occupé alors que, dans la structure de α-$LiIO_3$, tous ces sites sont occupés ce qui conduit à des files d'octaèdres liés par les faces avec une distance courte Li···Li (2,586 Å = c/2). Dans les structures d'iodate de métaux (II) (magnésium, manganèse, cobalt, nickel, cuivre et zinc), seule la moitié des sites octaédriques est occupée. 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. La charge et la taille du cation influent sur la densité cristalline et sur la distorsion du réseau anionique (tableau II-6). Le volume moyen de l'anion iodate défini comme étant égal à (V_{maille} / nombre d'iodates par maille) augmente avec le rayon du cation qui tend à éclater la structure (fig. II-2).

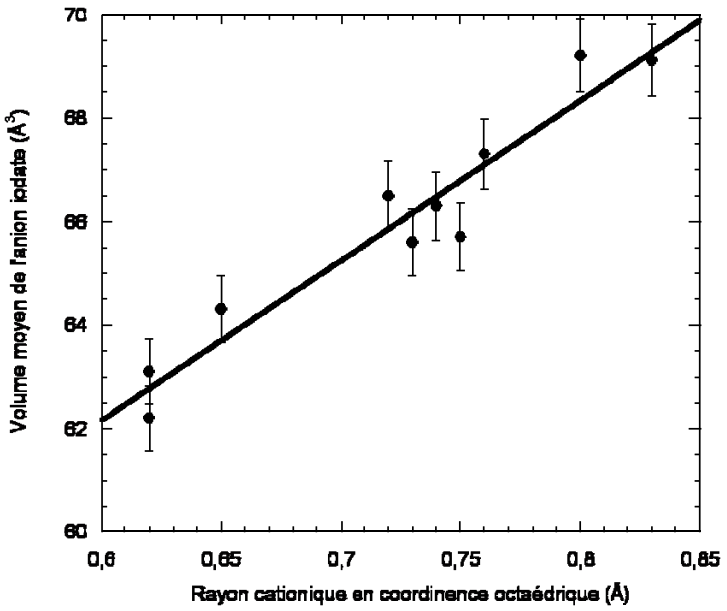


Figure II-2 : Evolution du volume moyen de l'anion iodate en fonction du rayon cationique en coordinence octaédrique.

Toutes les paires libres d'électrons des groupements iodate sont orientées dans la même direction, plus ou moins parallèle à l'axe (*b* ou *c*). Le tableau II-6 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 étudiée. La déviation angulaire est strictement égale à 0° dans α-$LiIO_3$ (en raison de 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 a priori difficile de l'établir sans avoir réalisé les études optiques.

L'analogie structurale a conduit à préparer des iodates bimétalliques. L'étude du cas de $Mn_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$ confirme l'existence de solutions solides qui suivent la loi de Végard sur l'ensemble du domaine de composition **[71]**.

Tableau II-6: Densité et distorsion du réseau anionique rencontrées dans les structures d'iodates.

composé	V (Å^3)/Z	r_{cation} (Å) [13]	$V_{moyen\ iodate}$ (Å^3)	D (g.cm^{-3})	Angle entre l'axe polaire et le doublet libre de l'iode	référence
α-$LiIO_3$	134,5/2	0,76	67,3	4,49	0°	**[33]**
$Cr(IO_3)_3$	373,1/2	0,62	62,2	5,13		**[42]**
$Fe(IO_3)_3$	385,0/2	0,65	64,3	5,01	18,15°	**[42]**
$Ga(IO_3)_3$	383,2/2	0,62	63,1	5,15	15,30°	**[66]**
α-$In(IO_3)_3$	415,1/2	0,80	69,2	5,12	16,32°	**[66]**
$Mg(IO_3)_2$	533,9/4	0,72	66,5	4,67	I1: 6,95°; I2: 7,14°; I3: 6,11°; I4: 7,44° valeur moyenne : 6,91°	**[70]**
$Mn(IO_3)_2$	553,0/4	0,83	69,1	4,87	I1: 7,79°; I2: 6,46°; I3: 5,98°; I4: 5,23° valeur moyenne : 6,37°	**[70]**
$Co(IO_3)_2$	527,1/4	0,75	65,7	5,16	I1: 6,08°; I2: 9,20°; I3: 3,22°; I4: 3,64° valeur moyenne : 5,54°	**[70]**
$Zn(IO_3)_2$	531,4/4	0,74	66,3	5,20	I1: 9,97°; I2: 5,49°; I3: 3,13°; I4: 10,35° valeur moyenne : 7,24°	**[70]**

La macle observée sur les iodates de métaux (II) est susceptible d'altérer leurs propriétés optiques. Aussi aucune cristallogenèse n'a été effectuée sur ces composés puisque leur utilisation en tant que matériaux ONL s'avère compromise.

L'étude des iodates de métaux (III) montre que les groupements iodates sont de bons candidats quant à l'édifice de structures non centrosymétriques. Ils possèdent également de très bonnes propriétés physico-chimiques : stabilité thermique élevée comprise entre 365°C (α-$In(IO_3)_3$) et 525°C ($Ga(IO_3)_3$), non hygroscopiques, domaine de transparence étendu jusqu'à 12,5 µm, forte intensité du signal GSH et seuil de dommage optique sur poudre compris entre 2,4 ± 0,3 GW.cm^{-2} ($Fe(IO_3)_3$) et 6,0 ± 0,3 GW.cm^{-2} ($Ga(IO_3)_3$). Seul l'iodate d'indium présente du polymorphisme avec une transformation irréversible à 365°C de la phase acentrique α-$In(IO_3)_3$ en une phase centrosymétrique β-$In(IO_3)_3$ isostructurale de γ-$Sc(IO_3)_3$ **[66]**. 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 α-$In(IO_3)_3$ est possible.

Des solutions solides du type $In_{1-x}Fe_x(IO_3)_3$, ont été obtenues et caractérisées, sous l'ensemble du domaine de composition ou sur une partie du domaine pour $Fe_{1-x}Cr_x(IO_3)_3$ et $In_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ **[66]**.

L'ion yttrium(III) possède une sphère de coordination et un rayon ionique qui s'apparentent plus à ceux des lanthanides. Ces similitudes ont permis une obtention plus aisée de solutions solides avec les ions lanthanides. Ainsi il a été possible d'insérer Yb^{3+} et Nd^{3+} qui possèdent une émission laser dans le moyen infrarouge. Deux phases ont été caractérisées pour l'iodate d'yttrium, malheureusement toutes les deux sont centrosymétriques. Chacune de ces phases sont isostructurales des iodates de lanthanides pour lesquelles l'étude a permis de compléter les travaux d'Abrahams (1976) **[16]** et de Douglas (2004) **[72]**.

L'iodate de bismuth(III) porteur d'un doublet libre, étudié au laboratoire, s'avère être isostructural des phases β. Malgré des coordinations très dissymétriques de l'atome de bismuth et des groupes iodates et malgré la présence de doublets électroniques libres sur les atomes de bismuth et d'iode, $Bi(IO_3)_3$ cristallise dans un groupe d'espace centrosymétrique ($P2_1/n$). Ceci montre bien qu'il n'y a pas de « recettes miracles» dans la recherche de nouveaux composés non centrosymétriques. Une autre preuve en est que l'iodate de plomb (II) est également centrosymétrique (groupe d'espace *P*bcn) **[73]**.

Le tableau II-7 regroupe les principaux résultats des études structurales obtenus pour les iodates de bismuth, d'yttrium et des lanthanides anhydres.

Tableau II- 7: Données cristallographiques des iodates de bismuth, d'yttrium et des lanthanides anhydres.

composé	*a (Å)*	*b (Å)*	*c (Å)*	*β ou γ (°)*	*V (Å³)/Z*	groupe d'espace	référence
$Bi(IO_3)_3$	8,888	5,944	15,244	97,06	799,3/4	$P2_1/n$	**[74]**
β-$Y(IO_3)_3$	8,685	5,964	14,958	96,99	769,0/4	$P2_1/n$	**[75]**
β-$Ce(IO_3)_3$	8,876	5,934	15,340	97,04	801,9/4	$P2_1/n$	**[75]**
β-$Pr(IO_3)_3$	8,850	5,924	15,325	96,91	797,6/4	$P2_1/n$	**[75]**
β-$Eu(IO_3)_3$	8,746	5,902	15,183	96,89	778,1/4	$P2_1/n$	**[75]**
β-$Gd(IO_3)_3$	8,734	5,900	15,057	97,01	770,1/4	$P2_1/n$	**[75]**
β-$Tb(IO_3)_3$	8,738	5,924	15,066	96,85	774,3/4	$P2_1/n$	**[75]**
β-$Dy(IO_3)_3$	8,730	5,935	14,988	96,85	771,0/4	$P2_1/n$	**[75]**
β-$Ho(IO_3)_3$	8,685	5,937	14,981	96,98	766,7/4	$P\ 2_1/n$	**[75]**
β-$Er(IO_3)_3$	8,672	5,9959	14,949	96,96	766,8/4	$P2_1/n$	**[75]**
α-$Y(IO_3)_3$	7,038	8,446	13,317	99,65	782,3/4	$P2_1/c$	**[75]**
α-$Dy(IO_3)_3$	7,050	8,429	13,319	99,70	780,2/4	$P2_1/c$	**[75]**
α-$Ce(IO_3)_3$	7,214	8,565	13,555	99,68	825,6/4	$P2_1/c$	**[11]**
α-$Pr(IO_3)_3$	7,198	8,557	13,520	99,88	820,4/4	$P2_1/c$	**[11,72]**

α-$Nd(IO_3)_3$	7,192	8,534	13,504	100,05	816,1/4	$P2_1/c$	**[11,72]**
α- $Sm(IO_3)_3$	7,143	8,509	13,404	99,82	802,8/4	$P2_1/c$	**[11,72]**
α-$Eu(IO_3)_3$	7,115	8,486	13,361	99,88	794,8/4	$P2_1/c$	**[11,72]**
α-$Gd(IO_3)_3$	7,106	8,500	13,389	99,73	797,9/4	$P2_1/c$	**[11,12]**
α-$Tb(IO_3)_3$	7,072	8,482	13,356	99,60	789,9/4	$P2_1/c$	**[11,72]**
α-$Ho(IO_3)_3$	7,010	8,425	13,283	99,67	773,3/4	$P2_1/c$	**[11,72]**
α-$Er(IO_3)_3$	7,003	8,441	13,262	99,72	772,7/4	$P2_1/c$	**[11,72]**
α-$Tm(IO_3)_3$	6,964	8,408	13,226	99,65	763,5/4	$P2_1/c$	**[11]**
α-$Yb(IO_3)_3$	6,962	8,390	13,230	99,72	761,7/4	$P2_1/c$	**[11]**
α-$Lu(IO_3)_3$	6,944	8,398	13,207	99,82	758,9	$P2_1/c$	**[11]**

Bien qu'étant centrosymétriques et donc inutilisables en tant que matériaux pour l'ONL quadratique, les deux phases de l'iodate d'yttrium possèdent des propriétés qui les rendent très intéressantes en tant que matrice hôte. La phase α possède une structure tridimensionnelle alors que la phase β est bidimensionnelle. Ces deux phases sont très stables thermiquement (décomposition à 600°C). Le domaine de transparence est plus large pour la phase β qui s'étend jusqu'à 13,4 µm 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 ± 0,3 $GW.cm^{-2}$ sur poudre pour β contre seulement 1,2 ± 0,3 $GW.cm^{-2}$ 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 $Y_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ 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 déclins 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 valeur de grandeur que certains matériaux laser commerciaux.

La substitution des ions yttrium Y^{3+} par des ions lanthanide est aisée et le rapport Y^{3+}/Ln^{3+} de la solution est conservé lors de la formation des solutions solides du type $Y_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$. Afin d'augmenter la probabilité d'obtention de matériaux non centrosymétriques, la synthèse a été orientée vers des composés bimétalliques comprenant un métal de degré d'oxydation III (toujours dans le but de le doper par les ions lanthanides) et un autre cation.

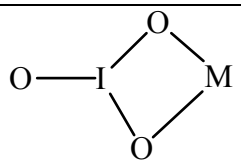
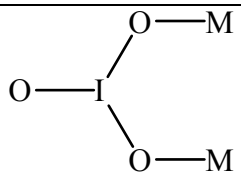
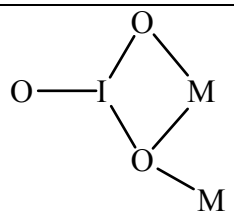
Ainsi des iodates bimétalliques combinant de l'indium avec du sodium ou de l'argent ont été obtenus et caractérisés. Il s'agit de matériaux centrosymétriques donc inutilisables en

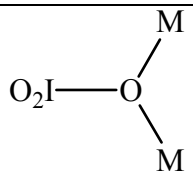
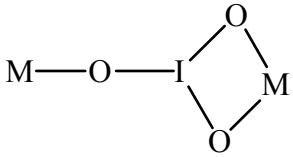
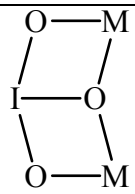
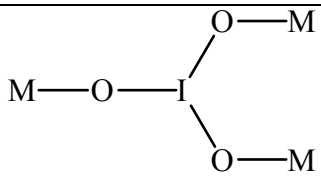
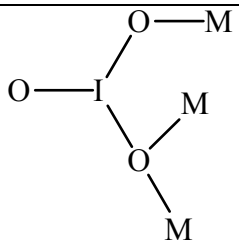
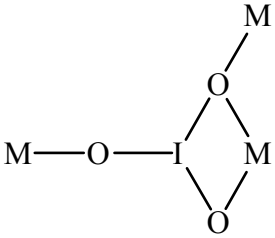
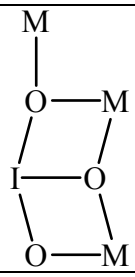
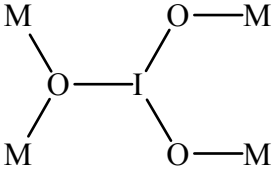
tant que matériau pour l'ONL quadratique mais qui peuvent toutefois servir de matrice laser. L'indium peut en effet être substitué par des ions de métaux de transitions (Fe^{3+}, Cr^{3+}) ou des ions lanthanide comme cela a été montré dans les matrices d'iodates d'indium purs.

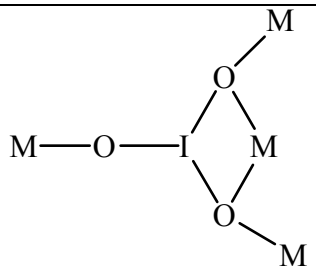
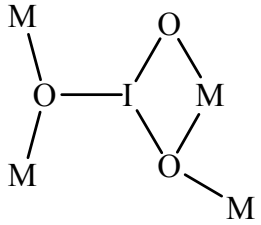
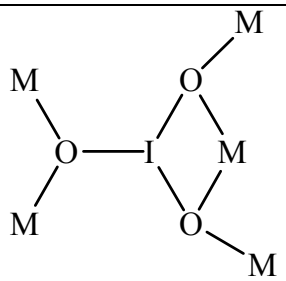
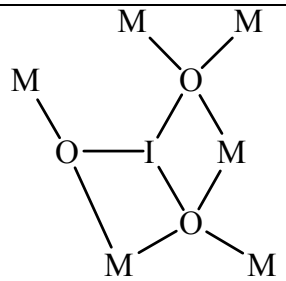
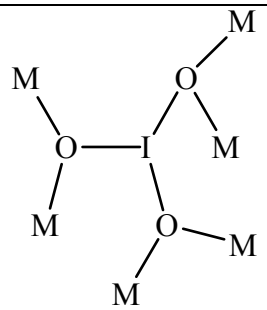
Les composés bimétalliques $AgY(IO_3)_4$, $AgBi(IO_3)_4$ et $NaY(IO_3)_4$ sont isostructuraux et cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique. Malheureusement les cristaux sont maclés donc probablement inutilisables comme matériau pour l'ONL quadratique. En revanche, les ions Y^{3+} contenus dans ces composés peuvent être substitués par tous les ions lanthanide. 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.

L'ensemble des études structurales sur ces iodates métalliques synthétisés, montre différents modes de coordination de l'anion iodate sur les métaux. Le tableau II-8 représente un bilan détaillé des différents modes de coordination des composés étudiés au sein de notre équipe ou étudiés par d'autres équipes.

Tableau II-8 : Modes de coordination rencontrés dans les structures d'iodates.

Iodates coordonnés à	Modes de coordination	Structures dans lesquelles ces modes de coordination sont rencontrés **(coordinence du cation)**
1 métal	O_2I—O—M	- $AgY(IO_3)_4$ **(8)** - $NaY(IO_3)_4$ **(8)** - $AgBi(IO_3)_4$ **(8)**
		- $AgIO_3$ **(6)**
2 métaux		- ε-$Cd(IO_3)_2$ **(6 et 7)** - $M(IO_3)_3$ (M = Fe, Cr, α-In, β-In, Ga) **(6)** - $Bi(IO_3)_3$ **(9)** - 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)**
		- β-$M(IO_3)_3$ (M = Ce, Pr, Eu) **(8)** - $Bi(IO_3)_3$ **(9)**

3 métaux		- $AgIn(IO_3)_4$ **(6)**
		- β-$Hg(IO_3)_2$ **(8)**
		- $AgIO_3$ **(6)**
		- $M(IO_3)_2$ (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. On s'aperçoit que deux modes de coordination de l'anion iodate IO_3^- 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.

Enfin l'étude des propriétés optiques des différents iodates métalliques déjà synthétisés au laboratoire montre qu'ils seront des bons candidats comme matériaux pour l'optique non linéaire. La Figure II-3 montre une étude comparative du domaine de transparence des iodates métalliques et certains composés. Les iodates métalliques sont même plus transparents que certains composés commercialisés tels que : KDP, KTP et $LiIO_3$.

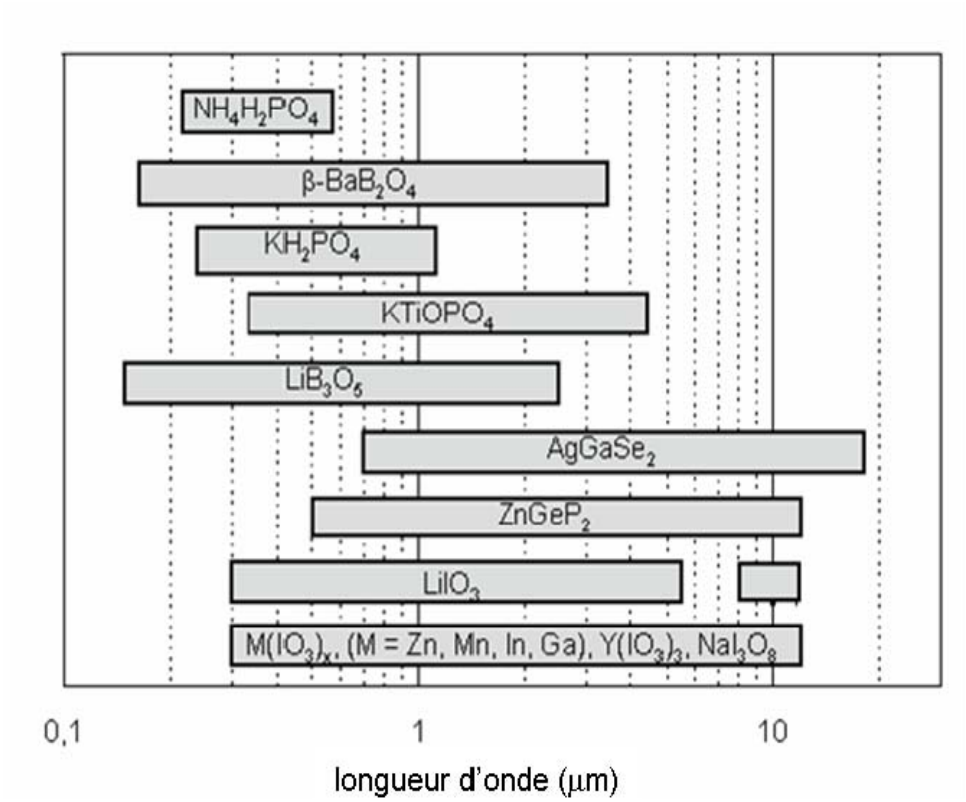


Fig. II- 3: Domaine de transparence des iodates comparé aux composés commercialisés.

Les principales propriétés physiques de certains composés déjà synthétisés dans le laboratoire sont représentées dans le tableau II-9.

Tableau II- 9: Propriétés physiques de certains iodates métalliques synthétisés.

Composés	Température de décomposition ou de transition	Domaine de transparence	Seuil de dommage optique ($GW.cm^{-2}$) (λ = 1,064 µm, 150 ps, 5Hz)
$Zn(IO_3)_2$	580°C	2,5 – 13 µm	2,4 ± 0,3
$Mn(IO_3)_2$	480°C	2,5 – 13 µm	2,4 ± 0,3
$Mg(IO_3)_2$	625°C	2,5 – 12,2 µm	2,4 ± 0,3
β-$Ni(IO_3)_2$	580°C	2,5 – 13 µm	2,4 ± 0,3
$Co(IO_3)_2$	425°C	2,5 – 13 µm	3,6 ± 0,3
β-$Y(IO_3)_3$	600°C	2,5 – 13,4 µm	3,6 ± 0,3
α-$Y(IO_3)_3$	600°C	2,5 – 12,8 µm	1,2 ± 0,3
β-$In(IO_3)_3$	535°C		1,2 ± 0,3
α-$In(IO_3)_3$	365°C	2,5 – 13 µm	4,2 ± 0,3
$Ga(IO_3)_3$	525°C	2,5 – 12,5 µm	6,0 ± 0,3
$Fe(IO_3)_3$	520°C	2,5 – 12,5 µm	2,4 ± 0,3
$Cr(IO_3)_3$	450°C	2,5 – 12,5 µm	/
$AgY(IO_3)_4$	430°C	2,5 – 13,1 µm	4,2 ± 0,3
$NaY(IO_3)_4$	550°C	2,5 – 12,5 µm	4,2 ± 0,3
$AgIn(IO_3)_4$	470°C	2,5 – 13,6 µm	3,0 ± 0,3
$NaIn(IO_3)_4$	525°C	2,5 – 13,3 µm	0,6 ± 0,3
$AgBi(IO_3)_4$	490°C	2,5 – 14,5 µm	4,2 ± 0,3

Références bibliographiques

[1] B. Bentria ; *Thèse de doctorat* ; Université de Batna-Algérie ; (2005).

[2] D. Phanon ; *Thèse de doctorat* ; Université Joseph Fourrier UJF-Grenoble-France ; (2006).

[3] C. De Marignac ; *Ann. Mines* ; (œuvres 1, 476); 9; 1; (1856).

[4] F. W. Clarke ; *Amer. J. Sci.*; 3(14); 281; (1877).

[5] A. S. Eakle ; *Z. Kristallogr.* ; 26; 558; (1896)

[6] R. Masse, J. C. Guitel ; *J. Sol. State Chem.* ; 32 ; 177-180 ; (1980).

[7] R. Million; *Ann. Chim. Phys.*; 18; 367; (1846).

[8] R. Castagnou, M. Devasle ; *Bull. Soc. Trav. Pharm. Bordeaux*; 84; 67; (1946).

[9] B. Bentria, D. Benbertal, M. Bagieu-Beucher, A. Mosset, J. Zaccaro; *Solid State Sciences;* 5; 359; (2003).

[10] W. Matthias; *Z. Naturforsch.*; 58B; 627-632; (2003).

[11] Rammelsberg; *Pogg. Ann.*; 55; 588; (1838).

[12] W. C. Oelke, Ch. Wagner; *Proc. Iowa Acad. Sci.* ; 46 ; 187 ; (1940).

[13] C. Varhelyi, E. Kekedy, Studia Universitatis Babes-Bolyai, *Ser. Chem.* ; 1 ; 11 ; (1962).

[14] K. Nassau, J.W. Shiever, J. Prescott, *Solid State Chem.*; 7; 186; (1973).

[15] S. C. Abrahams, R. C. Sherwood, J. L. Bernstein, K. Nassau; *J. Solid State Chem.*; 7; 205; (1973).

[16] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, K. Nassau; *J. Solid State Chem.*; 16; 173-184; (1976).

[17] R. Liminga, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein; *J. Chem. Phys.*; 67(3); 1015-1023; (1977).

[18] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein; *Solid State Comm.*; 27; 973; (1978).

[19] C. Svensson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein; *J. Solid State Chem.;* 36; 195; (1981).

[20] A. Rosenzweig, B. Morosin; *Acta Cryst.*; 20; 758; (1966).

[21] J. G. Bergman, G. D. Brown, A. Ashkin, S. K. Kurtz; *J. Appl. Phys.*; 40; 2860; (1969).

[22] E. Coquet, J. M. Crettez, J. Pannetier, J. Bouillot, J. C. Damien ; *Acta Cryst.* ; B39 ; 408-413 ; (1983).

[23] J. Le Roy, J. M. Crettez, E. Coquet, J. Bouillot ; *Sol.State Comm.* ; 75 ; N°7 ; 539-543 ; (1990).

[24] J. M. Crettez, E. Coquet, J. Pannetier, J.Bouilot, M. Durand-Le Foch ; *J. Solid State Chem.* ; 56 ; 33 ; (1985).

[25] Y . Mugnier, C. Galez, J. M. Crettez, P. Bourson, J. Bouillot ; *Solid State Comm.* ; 115 ; 619-623 ; (2000).

[26] Y. Mugnier, C. Galez, J. M. Crettez, P. Bourson, C. Opagiste, J. Bouillot, ; *J. Solid State Chem.* ; 168 ; 76-84 ; (2002).

[27] J. Teyssier, R. Le Dantec, C. Galez, Y. Mugnier, J. Bouillot, J.C Plenet ; *Appl. Phys. Lett.* ; 85-5 ; 710-711 ; (2004).

[28] Y. Lambert, R. Le Dantec, Y. Mugnier, C. Galez, J. C. Plenet, J. Bouillot, H. Hayakawa, Y. Uesu ; *Jap. J. of Appl. Phys.* ; 45(9B) ; 7252-7530 ; (2006).

[29] C. Galez, Y. Mugnier, J. Bouillot, Y. Lambert, R. Le Dantec ; *J. of All. and Compds.*; 416; 261-264; (2006).

[30] L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. Le Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez, J.P. Wolf ; *Appl. Phys.* ; B87 ; 399-403 ; (2007).

[31] J. Eschbach, D. Rouxel, B. Vincent, Y. Mugnier, C. Galez, R. Le Dantec, P. Bourson, J.K. Krüger, O. Elmazria and P. Alnot ; *Materials Science and Engineering*:; C-27(5-8); 1260-1264; (2007).

[32] S. A. Kurtz, T. T. Perry; *J. Appl. Phys.*; 39; 3798; (1968).

[33] A. Rosenzweig, B. Morosin; *Acta Cryst.*; 20; 758-761; (1966).

[34] J. L. de Boer, F. van Bolhuis, R. Olthof-Hazekamp; *Acta Cryst.*; 21; 841-843; (1966).

[35] J. K. Liang, Y. D. Yu, S. L. Ding; *Acta Phisica Sinica*; 27; 710-722; (1978).

[36] H. Bach; Dissertation: Kristallchemie und wachstumseigenschaften der neutralen jodate zweiwertiger kationen; Köln; (1976).

[37] C. Svensson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein; *J. Solid State Chem.*; 36; 195-204; (1981).

[38] R. Liminga, S. C. Abrahams, J. L Bernstein; *J. Chem. Phys.*; 62(11); 4388-4399; (1975).

[39] S. Peter, G. Pracht, N. Lange, H. D. Lutz,; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 626; 208-215; (2000).

[40] J. K. Liang, C. G Wang; *Acta Chimica Sinica*; 40(11); 985-993; (1982).

[41] A. L. Hector, S. J. Henderson, W. Levason, M. Webster; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 628; 198-202; (2002).

[42] M. Jansen; *J. Solid State Chem.*; 17; 1-6; (1976).

[43] R. M. Shklovskaya, S. M. Arkhipov, B. I. Kidyarov, A. G. Tokareva, V. A. Kuzina; *Russ. J. Inorg. Chem.*; 25(4); 618-620; (1980).

[44] M. T. Rogers, L. Helmholz; *J. Amer. Chem. Soc.*; 63; 278-284; (1941).

[45] K. Stahl, M. Szafranski; *Acta Cryst.* ; C48 ; 1571-1574 ; (1992)

[46] I. Naray-Szabo, J. Neugebauer; *Amer. Chem. Soc.*; 69; 1280-1283; (1947).

[47] S. A. Hamid; *Z. Kristallogr.*; 137; 412-421; (1973).

[48] N. W. Alcock; *Acta Cryst.* ; B28 ; 2783-2788 ; (1972).

[49] E. T. Keve, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein ; *J. Chem. Phys.*; 54; 2556-2563; (1971).

[50] H. Bach, H. Kueppers; *Acta Cryst.* ; B34; 263-265 ; (1978).

[51] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan; *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*; Springer Series in Optical Sciences; Vol. 64 Springer Verlag (1991).

[52] J. S. Chae, K. Lee, M. S. Jang, J. H. Ro; Korean Phys. Soc.; 35; 1367; (1999).

[53] J. M. Crettez, E. Coquet, B. Michaux, J. Pannetier, J.Bouilot; *Physica* ; 144-B; 277 ; (1987).

[54] J. K. Liang, G. H. Rao, Y. M. Zhang; *Phys. Rev.*; B39; 459; (1989).

[55] J. E Bjorkholm; *IEEE J. Quantum Electron*; QE-4 ; 970 (1968).

[56] D. A. Roberts ; *IEEE J. Quantum Electron*; QE-28 ; 2057 ; (1992).

[57] A. M.Lanfredi, A. Pellinghelli, A. Tiripicchio ; *Acta Cryst.* ; B28 ; 1822 ; (1972).

[58] C. B. Tofield, G. R. Crane, J. G. Bergman; *Trans. Faraday Soc.* ; 270 ; 1488 ; (1974).

[59] A. C. Bean, S. M. Peper, T. E. Albrecht-Schmitt; *Chem. Mater.* ; 13; 1266-1272 (2001).

[60] T. E. Albrecht-Schmitt, P. M. Almond, R. E. Sykora; *Inorg. Chem.*; 42(12); 3788-3795; (2003).

[61] R. E. Sykora, Z. Assefa, R. G. Haire; *Inorg. Chem.*; 44(16); 5667-5676; (2005).

[62] W. Runde, A. C. Bean, L. F. Bordnax, B. L. Scott; *Inorg. Chem.*; 45(6); 2479-2482; (2006).

[63] R. E. Sykora, Z. Assefa, R. G. Haire, T. E. Albrecht-Schmitt; *J. Sol. State. Chem.*; 177; 4414-4419 ; (2004).

[64] R. E. Sykora, Z. Assefa, R. G. Haire; *Inorg. Chem.*; 45(2); 475-477; (2006).

[65] B. Bentria, D. Benbertal, Z. Hebboul, M. Bagieu-Beucher, A. Mosset; *Z. Anorg. Allg. Chem.* ; 631 ; 894-901 ; (2005).

[66] D. Phanon, A. Mosset, I. Gautier-Luneau; *J. Mater. Chem.* ; 17; 1123-1130; (2007).

[67] X. Chen, H. Xue, X. chang, H. Zang, W. Xiao ; *J. Alloys Compds.* ; 398 ; 173-177 ; (2005).

[68] X. An Chen, H. Ping Xue, X. An Chang, H. Gui Zang, W. Qiang Xiao ; *Acta Crystallogr.* ; C61 ; i109 ; (2005).

[69] N. Ngo, K. Kalachnikova, Z. Assefa, R.E. Sykora ; *J. Sol. State Chem.* ; 179 ; 3824-3830 ; (2006).

[70] D. Phanon, B. Bentria, D. Benbertal, A. Mosset, I. Gautier-Luneau; *Z. Kristallogr.*; 221; 635-642; (2006).

[71] D. Phanon, B. Bentria, D. Benbertal, A. Mosset, I. Gautier-Luneau; *Sol. State Chem.*; 8; 1466-1472; (2006).

[72] P. Douglas, A. L. Hector, W. Levason, M. E. Light, M. L. Matthews, M. Webster; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 630 ; 479-483 ; (2004).

[73] T. Kellersohn, E. Alici, D. Esser; *Z. Kristallogr.* ; 203 ; 225 ; (1993).

[74] B. Bentria, D. Benbertal, M. Bagieu-Beucher, R. Masse, A. Mosset; *J. Chem. Cryst.*; 33(11) ; 867-873 ; (2003).

[75] D. Phanon, A. Mosset, I. Gautier-Luneau; *Sol. State Sci.*; 9; 496-505; (2007).

III.1 Solution solide $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$……. 62
III.1.1 Introduction…… 62
III.1.2 Synthèse et analyse élémentaire…… 66
III.1.3 Diffraction des rayons X sur poudre et affinement des paramètres de maille…… 70
III.1.4 Etude par diffraction des rayons X sur cristal……... 75
III.1.5 Caractérisation physique des solutions solides obtenues…….. 77
III.1.5.1 Test Génération Seconde Harmonique (GSH) et seuil de dommage optique…… 77
III.1.5.2 Fenêtre de transparence…….. 79
III.2 Solution solide $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$……. 80
III.2.1 Introduction……... 80
III.2.2 Synthèse et analyse élémentaire…… 82
III.2.3 Diffraction des rayons X sur poudre et affinement des paramètres de maille……. 85
III.2.4 Fenêtre de transparence…… 94
III.2.5 Stabilité thermique…… 95
III.3 Conclusion…… 96
Références bibliographiques…… 98

III.1 Solution solide $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$

III.1.1 Introduction

L'étude structurale des iodates métalliques $M(IO_3)_2$ (M=Mg, Mn, Co, Ni et Zn) révèle qu'ils sont isotypes (Tableau III-1). Ils cristallisent dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1$, avec une métrique proche du système hexagonal (a≈c et β≈120°), conduisant à la formation de macle par pseudo mériédrie **[1]**. En effet 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 $M(IO_3)_2$, l'axe de la macle (axe 3) est parallèle à l'axe cristallographique b et le groupe ponctuel de la macle est $6^{(3)}$ **[2]**.

Tableau III-1: Données cristallographiques sur les iodates des métaux (II) et α-$Cu(IO_3)_2$

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å^3)	Groupe d'espace	Méthode de diffraction	*Réference*
$Mg(IO_3)_2$	10,947 10,952	5,135 5,117	10,967 10,959	120 120,01	533,9 531,9	$P2_1$ $P2_1$	Poudre Monocristal	**[1]**
$Mn(IO_3)_2$	11,268 11,247	5,05 5,045	11,261 11,246	120,34 120,02	553,01 552,5	$P2_1$ $P2_1$	Poudre Monocristal	**[1]**
$Co(IO_3)_2$	10,939 10,939	5,086 5,071	10,933 10,936	119,93 119,945	527,1 525,7	$P2_1$ $P2_1$	Poudre Monocristal	**[1]**
β- $Ni(IO_3)_2$	10,807	5,139	10,812	120,06	519,7	$P2_1$	Poudre	**[1]**
$Zn(IO_3)_2$	10,946 10,931	5,131 5,126	10,883 10,929	119,62 119,95	531,4 530,6	$P2_1$ $P2_1$	Poudre Monocristal	**[1]**
α-$Cu(IO_3)_2$	5,569	5,111	9,269	95,82	264,9	$P2_1$	Monocristal	**[3]**

La figure III-1 propose une représentation possible de la structure maclée projetée sur le plan (010) montrant trois mailles élémentaires tournées de 120° les unes des autres. La structure cristalline consiste en un empilement hexagonal (de type ABA) pseudo compact d'anions IO_3^- plus ou moins sphériques, dans lequel les cations occupent la moitié des sites octaédriques de manière à répondre à la stœchiométrie. Afin de conserver la

continuité chimique, le pseudo axe ternaire doit être localisé sur un centre métallique. Ainsi entre les trois individus, il existe une zone intermédiaire commune à deux domaines qui est d'autant plus contrainte que les paramètres ***a*** et ***c*** divergent.

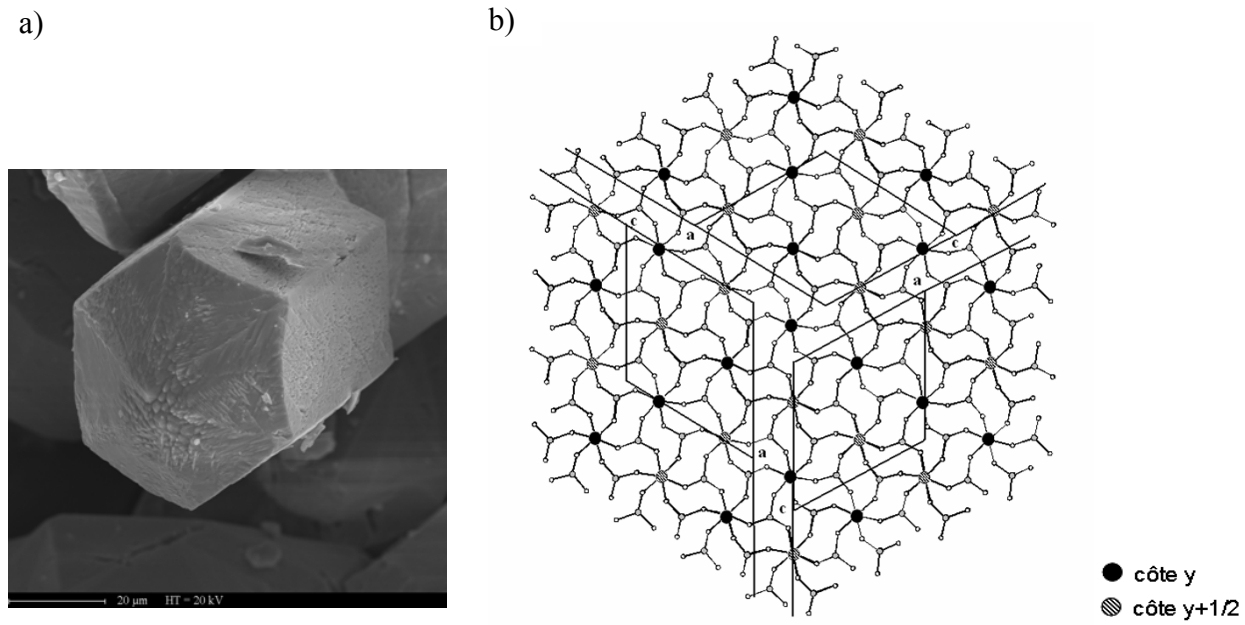


Figure III-1: a) Morphologie des cristaux de $M(IO_3)_2$ b) représentation possible de la macle présente dans les iodates de métaux (II) **[1].**

Nous pouvons remarquer que suivant les directions parallèles aux axes ***a*** et ***c*** de chaque individu, la cote des cations est alternée (y ou y+1/2). En revanche, suivant les directions [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.

L'analogie structurale de tous ces composés permet l'obtention de solutions solides qui sont elles-mêmes maclées **[4]**. L'étude de la solution solide $Mn_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$ montre que la loi de Végard est vérifiée sur l'ensemble du domaine de composition ($0 \leq x \leq 1$) (Tableau III-2 et Figure III-2). 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. ***b*** est le paramètre le moins affecté par cette macle.

Tableau III-2 : Paramètres de maille de $Zn(IO_3)_2$, $Mn(IO_3)_2$ et de certains composés bimétalliques $Mn_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$ affinés sur poudre et sur monocristaux.

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* (°)	méthode d'analyse
$Mn(IO_3)_2$	11,247(1) 11,268(1)	5,045(1) 5,050(1)	11,246(1) 11,261(1)	120,02(1) 120,34(1)	cristal poudre
$Mn_{0,75}Zn_{0,25}(IO_3)_2$	11,145(1) 11,153(1)	5,073(1) 5,078(1)	11,149(2) 11,167(1)	120,03(1) 120,16(2)	cristal poudre
$Mn_{0,55}Zn_{0,45}(IO_3)_2$	11,136(1) 11,107(1)	5,103(1) 5,094(1)	11,116(1) 11,078(2)	120,04(2) 119,98(1)	cristal poudre
$Mn_{0,2}Zn_{0,80}(IO_3)_2$	11,004(1) 10,994(2)	5,121(1) 5,122(1)	11,008(1) 10,954(1)	119,95(2) 119,78(1)	cristal poudre
$Zn(IO_3)_2$	10,931(1) 10,946(2)	5,126(1) 5,131(1)	10,929(1) 10,883(1)	119,95(1) 119,62(1)	cristal poudre

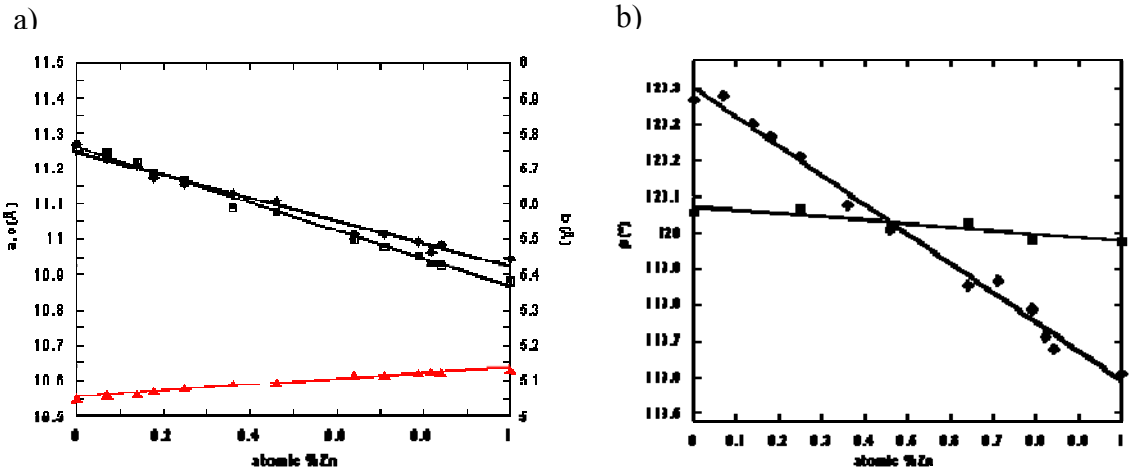


Figure III-2 a) Evolution des paramètres *a*, *b* et *c* en fonction de la teneur en Zn^{2+} des composés $Mn_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$ (♦ : *a* ; ▲ : *b* ; ■ : *c* en Å).

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

♦ : poudre ; ■ : monocristal.

La figure III-2 b montre l'évolution de l'angle *β* mesuré sur les cristaux maclés et sur les poudres. 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.

D'autres solutions solides ont été mises en évidence comme $Zn_xCo_{1-x}(IO_3)_2$ et $Zn_xMg_{1-x}(IO_3)_2$.

Dans la première série des métaux de transition de degré d'oxydation +II, l'iodate de cuivre II est un cas intéressant. En effet le composé α-$Cu(IO_3)_2$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1$, avec les paramètres de maille suivants : a= 5,569(1)Å, b= 5,111(1)Å, c= 9,269(1)Å, β= 95,82(2)° et V= 264,88(2)Å^3 **[3]**. Le volume de sa maille est deux fois plus petit que celui des autres composés $M(IO_3)_2$ étudiés. Il présente une analogie structurale évidente avec les composés précédents mais les cristaux ne sont pas maclés. En effet, la déformation quadratique du polyèdre de coordination du cuivre du à l'effet Jahn-Teller, n'est plus compatible avec une symétrie pseudo hexagonale observée dans les autres composés isomorphes. L'allongement de l'environnement octaédrique est tel (1,973 Å en moyenne dans le plan équatorial et 2,392 Å en moyenne dans la direction axiale) qu'il élimine la pseudo symétrie ternaire autour du métal et, empêche donc tout phénomène de maclage.

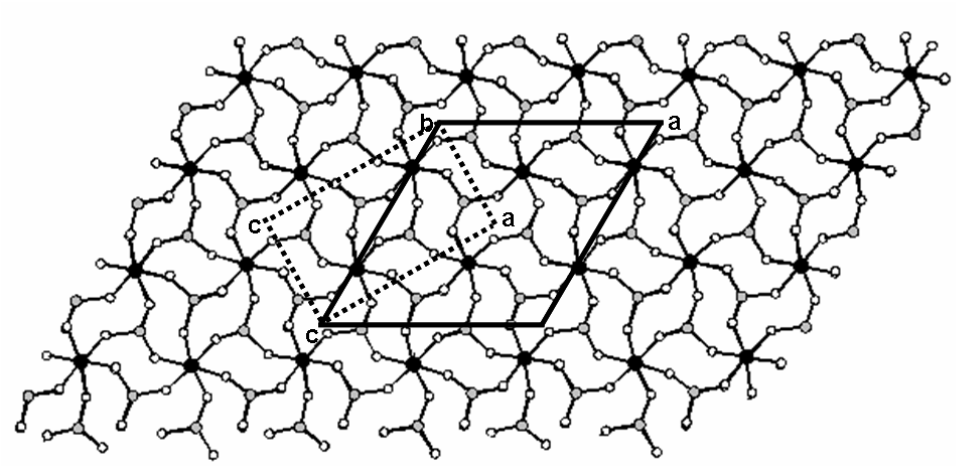


Figure III-3 : Représentation des mailles des iodates de métaux (II) (Zn, Mn, Mg, Ni, Co) (trait plein) et de α-$Cu(IO_3)_2$ (trait pointillé).

La matrice de transformation qui permet le passage de la maille monoclinique de l'iodate de cuivre α-$Cu(IO_3)_2$ à la maille monoclinique pseudo hexagonale des autres iodates de métaux (II) $M(IO_3)_2$ est $\begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$. En appliquant cette matrice aux paramètres de α-$Cu(IO_3)_2$, l'angle β de 95,82° devient égal à 118,13° s'écartant des 120° de l'angle pseudo hexagonal. De même, la matrice inverse permettant le passage de la maille pseudo

hexagonale des $M(IO_3)_2$ à la maille de α-$Cu(IO_3)_2$ est $\begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$ et conduit à une maille pseudo orthorhombique avec un angle β de 90° au lieu des 95,82° dans la maille α-$Cu(IO_3)_2$ (Figure III-3).

Il nous est donc apparu intéressant d'essayer d'obtenir des composés mixtes du type $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$, et d'observer l'effet de l'insertion du cuivre dans la maille du zinc.

Existe-t-il un taux minimal x de cuivre à insérer pour ne plus observer de macle ? Ou à l'opposé, à partir de quel taux d'insertion de zinc dans la maille du cuivre peut-on observer l'apparition de la macle ?

Jusqu'à présent aucune cristallogenèse n'a été envisagée sur les iodates de métaux (II) puisque leur utilisation en tant que matériaux ONL s'avère compromise en raison de la présence de macle susceptible d'altérer leurs propriétés optiques. S'il est possible d'éliminer la macle, ces composés pourraient s'avérer à nouveau être intéressants à considérer.

III.1.2 Synthèse et analyse élémentaire :

La composition de l'iodate mixte $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ dépend étroitement des conditions opératoires, en particulier de la source d'iodate utilisée et de la vitesse d'évaporation. La synthèse peut se faire aussi bien en partant des nitrates que des chlorures métalliques.

La source d'iodate doit être l'iodate de lithium. L'utilisation de l'acide iodique conduit, en première cristallisation, à la formation d'un hydrate de cuivre $3Cu(IO_3)_2.2H_2O$ et en deuxième cristallisation à l'iodate de zinc. Le composé $3Cu(IO_3)_2.2H_2O$ a été reporté par Berman et Wolfe **[5]** et sa structure a été déterminée par Kaplan **[6]**. Par contre, l'iodate de sodium ou de potassium, à pH>2, conduit à la formation de l'iodate hydroxy de cuivre $Cu(IO_3)(OH)$ **[7-9]** et l'iodate de zinc bihydraté **[10]**. A pH<2, l'utilisation de l'iodate de potassium conduit au composé $K_2Zn(IO_3)_4.2H_2O$ **[11]**.

Par ailleurs, il est important de mentionner que l'évaporation lente (environ 6 jours) conduit à la formation de l'hydrate $3Cu(IO_3)_2.2H_2O$, alors qu'une évaporation plus rapide (environ 2 jours) conduit à la formation des bimétalliques.

L'obtention des composés bimétalliques se fait en utilisant l'iodate de lithium selon le schéma réactionnel suivant :

$$a\ CuCl_2 + b\ Zn(NO_3)_2 \quad + \quad LiIO_3 \xrightarrow[T=50°C]{HNO_3;\ 7N} Zn_{1-x}Cu_x\,(IO_3)_2$$

$$0{,}25 \leq a/b = i \leq 15 \qquad\qquad 0<x<1$$

On peut considérer que l'insertion du lithium est très négligeable, avec une teneur inférieure à 40 ppm. De même aucun pic d'absorption correspondant à la liaison O-H n'est visible sur les spectres infrarouges des composés bimétalliques, comme il peut être observé sur le spectre de HIO_3, excluant ainsi l'insertion du proton (Fig. III-4).

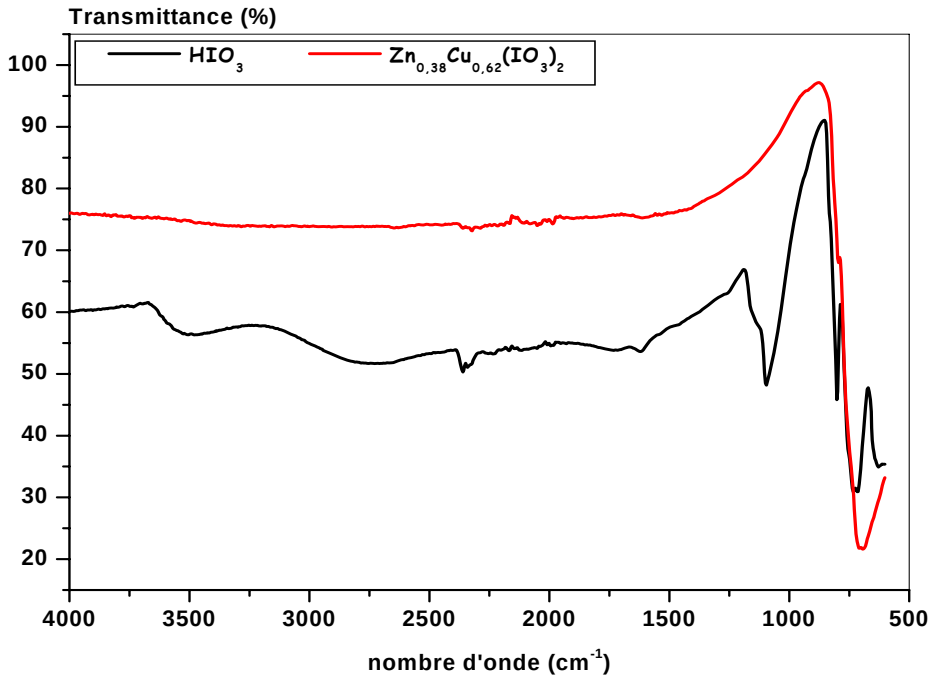


Fig. III-4: Spectre infrarouge d'un composé bimétallique $Zn_{0,38}Cu_{0,62}\,(IO_3)_2$ comparé à celui de HIO_3.

Le tableau III-3 rassemble les différents résultats issus des analyses élémentaires sur les différentes solutions solides $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ obtenues.

Tableau III-3 : Résultats des analyses élémentaires

i	f	f/i	$Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$
0,2	0	0	$Zn(IO_3)_2$
0,25	0,19	0,76	$Zn_{0,84}Cu_{0,16}(IO_3)_2$
0,5	0,41	0,82	$Zn_{0,71}Cu_{0,29}(IO_3)_2$
1	0,92	0,92	$Zn_{0,52}Cu_{0,48}(IO_3)_2$
2	1,63	0,81	$Zn_{0,38}Cu_{0,62}(IO_3)_2$
4	4	1	$Zn_{0,20}Cu_{0,80}(IO_3)_2$
6	5,25	0,87	$Zn_{0,16}Cu_{0,84}(IO_3)_2$
8	7,33	0,91	$Zn_{0,12}Cu_{0,88}(IO_3)_2$
10	11,5	1,15	$Zn_{0,08}Cu_{0,92}(IO_3)_2$
15	15,66	1,04	$Zn_{0,06}Cu_{0,94}(IO_3)_2$

i et f correspondent respectivement aux rapports molaires (Cu/Zn) initial (introduit lors de la synthèse) et final (obtenu par analyse élémentaire). Le rapport f/i représente le rendement d'insertion du cuivre dans l'iodate bimétallique.

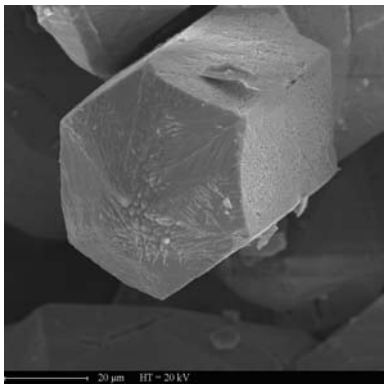
A noter que les analyses élémentaires et caractérisations qui seront discutées ultérieurement ont été effectuées seulement sur les premières fractions de cristallisation où l'obtention des composés bimétalliques $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ reste homogène. Les recristallisations successives, aboutissent finalement à la formation de l'iodate de zinc.

Les résultats des analyses élémentaires montrent que l'insertion du cuivre est possible qu'à des rapports initiaux Cu/Zn supérieurs à 0,2. Le rendement d'insertion du cuivre augmente avec le rapport i. Les rendements, supérieurs à l'unité, montrent la facilité d'insertion du cuivre à des rapports initiaux Cu/Zn très élevés.

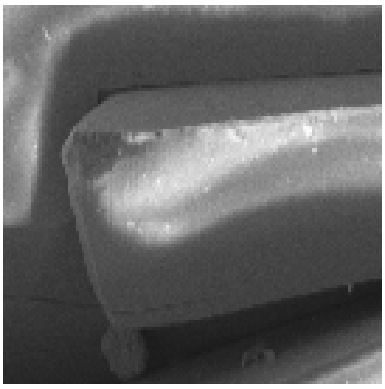
La figure III-5a montre d'une part la morphologie des cristaux de l'iodate de cuivre qui se trouvent sous forme de plaquettes et d'autre part les cristaux des autres iodates métalliques $M(IO_3)_2$ (M=Mg, Mn, Co, Ni et Zn) qui se trouvent sous forme de baguettes à section hexagonale. La figure III-5b montre la morphologie des cristaux des iodates bimétalliques $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$.

Pour des taux d'insertion supérieurs ou égaux à 84% en cuivre les cristaux possèdent la morphologie des cristaux de α-$Cu(IO_3)_2$ (sous forme de plaquettes), alors qu'à des taux inférieurs ou égaux à 80% le faciès des cristaux évolue et ressemble plus à des aiguilles qu'à des plaquettes.

a)

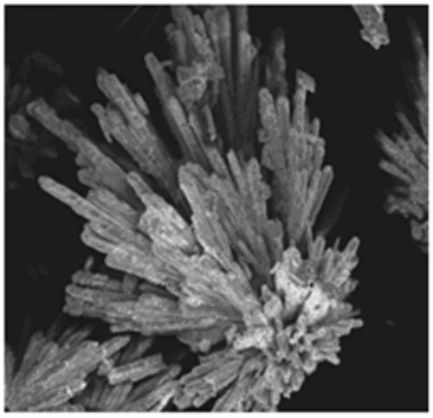


$M(IO_3)_2$



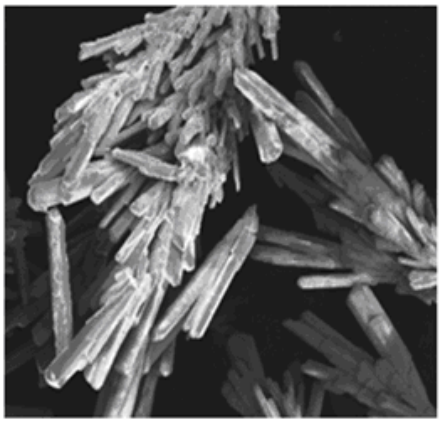
α-$Cu(IO_3)_2$

b)



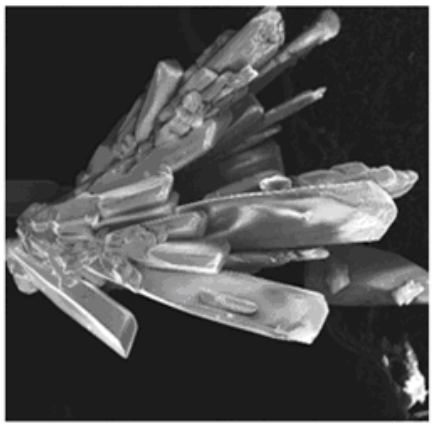
200 µm

$Zn_{0,38}Cu_{0,62}(IO_3)_2$



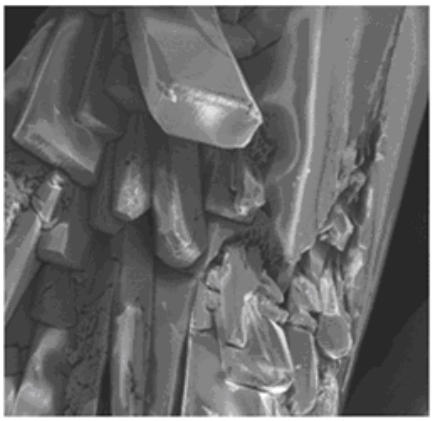
200 µm

$Zn_{0,20}Cu_{0,80}(IO_3)_2$



200 µm

$Zn_{0,16}Cu_{0,84}(IO_3)_2$



100 µm

$Zn_{0,08}Cu_{0,92}(IO_3)_2$

Fig. III-5 : Morphologie des cristaux des iodates monométalliques $M(IO_3)_2$ et α-$Cu(IO_3)_2$ et des bimétalliques $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$

III.1.3 Diffraction des rayons X sur poudre et affinement des paramètres de maille

Les cristaux des différentes compositions obtenues ainsi que les composés monométalliques α-$Cu(IO_3)_2$ et $Zn(IO_3)_2$ ont été broyés avant enregistrement des diffractogrammes. La figure III-6 montre l'évolution de ces diffractogrammes de poudre en fonction de la fraction molaire **x** en cuivre. Cette évolution permet de penser qu'il a bien été obtenu des solutions solides et non un mélange de plusieurs composés.

Dans une première approximation, la valeur x = 0,48 semble marquer une limite : en effet pour des valeurs de x < 0,48 (x=0,16 ; 0,29), les diffractogrammes ressemblent plus à celui de $Zn(IO_3)_2$, alors qu'à des valeurs de x > 0,48 ils ressemblent plus à celui de α-$Cu(IO_3)_2$.

Comparé aux monométalliques, on peut noter l'apparition et/ou la disparition de certains pics ainsi que le décalage de certaines raies des solutions solides.

A ce titre, certains domaines angulaires ont été agrandi afin de mieux observer les évolutions. Les domaines angulaires 24° - 27° et 31 - 36° montrent l'évolution des raies les plus intenses.

Le tableau III-4 rassemble les indices des raies indexées de ces domaines dans la petite maille de α-$Cu(IO_3)_2$ qui recalculés à l'aide de la matrice de transformation

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

permettent de connaître les indices équivalents dans la grande maille de $Zn(IO_3)_2$. Les angles de Bragg expérimentaux de ces raies sont indiqués. Ainsi les raies (-1 1 1), (0 1 2) et (1 1 1) dans la maille de l'iodate de cuivre ont respectivement les indices (-2 1 0), (-2 1 2) et (0 1 2) dans la maille de l'iodate de zinc. On remarque que ces dernières se retrouvent très proches en 2θ sur le diffractogramme de l'iodate de zinc. En effet, la symétrie pseudo hexagonale de la maille monoclinique de l'iodate de zinc rend ces réflexions presque équivalentes. La permutation circulaire pour retrouver les équivalentes ((h k i)±l) (avec i = -h-k) de la classe de symétrie 6/m (système hexagonal) se font dans notre système monoclinique pseudo hexagonal en prenant i = -h-l. Les raies équivalentes de la (h k l) du système monoclinique de la maille du zinc sont (l k i) (i k h) (h –k l) (l –k i) (i –k h) en rajoutant les paires de Friedel.

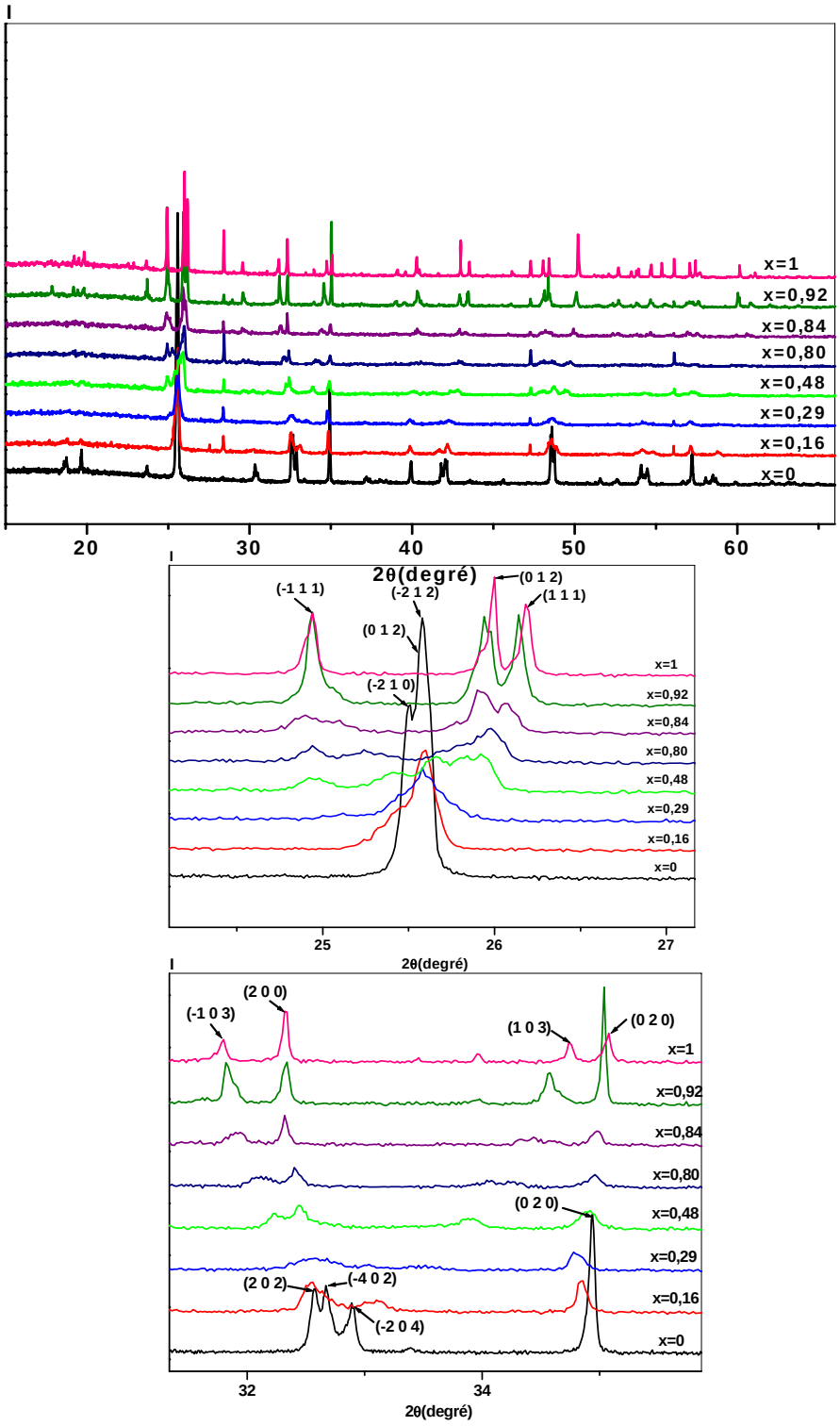


Fig.III-6 : Diffractogrammes de poudre des solutions solides $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ enregistrés à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å) avec zoom des domaines angulaires de 24 à 27° et de 31 à 36°.

Tableau III- 4: Angles de Bragg et indices de Miller de certaines raies de α-$Cu(IO_3)_2$ et leurs équivalents dans la maille de $Zn(IO_3)_2$.

2θ ($Cu(IO_3)_2$)	$(h\ k\ l)_{Cu}$	$(h\ k\ l)_{Zn}$	2θ ($Zn(IO_3)_2$)
24,94	(-1 1 1)	(-2 1 0)	25,50
26,00	(0 1 2)	(-2 1 2)	25,58
26,18	(1 1 1)	(0 1 2)	25,55
31,79	(-1 0 3)	(-4 0 2)	32,57
32,33	(2 0 0)	(2 0 2)	32,67
34,75	(1 0 3)	(-2 0 4)	32,86
35,07	(0 2 0)	(0 2 0)	34,94

Le même type d'observation peut être fait sur les raies (-1 0 3), (2 0 0) et (1 0 3).

On note que pour la raie (0 2 0) le décalage est très faible, puisque l'axe *b* est le paramètre constant pour les deux mailles. Cet axe correspond à la direction de l'empilement de type ABA des anions iodates.

Afin de suivre l'effet de l'insertion du cuivre dans la maille de l'iodate de zinc, les paramètres de maille des différentes solutions solides $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ obtenues ont été affinés à l'aide du programme CELREF **[12]**. Pour cela des enregistrements ont été réalisés pendant trois jours, sur diffractomètre haute résolution D8. Tout comme l'iodate de zinc et de cuivre, les composés bimétalliques $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1$.

Comme le volume de la maille de l'iodate de cuivre est la moitié de celui de la maille de l'iodate de zinc, différents affinements des paramètres ont été réalisés :

- Un affinement prenant la grande maille de $Zn(IO_3)_2$ (x=0) comme maille de départ, pour les composés mixtes pour lesquels x est proche de 0 (soit x=0,16; 0,29; 0,48)
- Un affinement prenant la petite maille de α-$Cu(IO_3)_2$ (x=1) comme maille de départ, pour les composés mixtes pour lesquels x est proche de 1 (soit x=0,94; 0,92; 0,88).
- Pour les composés ayant une valeur de x intermédiaire, l'affinement a été réalisé dans les 2 mailles (soit x=0,62 ; 0,80 ; 0,84).

Les résultats ainsi obtenus sont montrés dans le tableau III-5.

Tableau III-5 : Paramètres de mailles affinés des solutions solides $Zn_{1-x}Cu_x\ (IO_3)_2$

x	*a(Å)*	*b(Å)*	*C(Å)*	*β(°)*	*V(Å³)*	R_G(%)	R_P(%)
0	10,946	5,131	10,883	119,62	531,35	0,9	
0,16	11,003	5,128	10,794	119,45	530,39	0,94	
0,29	11,032	5,123	10,735	119,26	529,33	1,26	
0,48	11,100	5,121	10,624	118,91	528,61	0,73	
0,62	11,162	5,118	10,547	118,71	528,46	1,26	
	5,517	5,121	9,291	93,61	261,97		3,2
0,80	11,217	5,117	10,431	118,41	526,54	1,79	
	5,553	5,122	9,279	95,06	261,94		3,74
0,84	11,222	5,113	10,433	118,48	526,19	6,7	
	5,556	5,115	9,296	95,04	263,16		0,85
0,88	5,560	5,116	9,289	95,32	263,12		0,93
0,92	5,563	5,115	9,282	95,46	262,92		1,05
0,94	5,564	5,114	9,279	95,62	262,79		0,64
1	5,569	5,111	9,269	95,82	262,46		0,9

R_G et R_P facteurs de reliabilité. Ils représentent la moyenne des écarts entre 2θ (observé) et 2θ (calculé) en tenant compte de l'affinement respectivement dans la grande et la petite maille.

Les résultats des affinements des paramètres de maille des composés pour les valeurs de x intermédiaires montrent que :

- Pour x= 0,62 et 0,80 l'affinement est meilleur dans la grande maille que dans la petite maille.
- Pour x=0,84 l'affinement est meilleur dans la petite maille que dans la grande maille.

En conclusion, il apparaît que l'insertion du cuivre dans l'iodate de zinc conduisant aux composés $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ doit être élevée (x = 0,84) pour retrouver la symétrie de la maille de l'iodate de cuivre.

Pour une meilleure comparaison de l'évolution des paramètres de maille et afin de mettre en évidence l'existence des solutions solides $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$, les paramètres de maille affinés dans la petite maille de l'iodate de cuivre ont été recalculés dans la grande

maille de l'iodate de zinc à l'aide de la matrice de transformation : $\begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-6 : Paramètres de maille des solutions solides $Zn_{1-x}Cu_x$ $(IO_3)_2$ définis dans la grande maille.

x	*a(Å)*	*b(Å)*	*c(Å)*	*β(°)*	*V(Å³)*
0	10,946	5,131	10,883	119,62	531,35
0,16	11,003	5,128	10,794	119,45	530,39
0,29	11,032	5,123	10,735	119,26	529,33
0,48	11,100	5,121	10,624	118,91	528,61
0,62	11,162	5,118	10,547	118,71	528,46
0,80	11,217	5,117	10,431	118,41	526,54
0,84*	11,242	5,115	10,403	118,36	526,40
0,88*	11,259	5,116	10,373	118,29	526,13
0,92*	11,266	5,115	10,357	118,24	525,79
0,94*	11,277	5,114	10,341	118,22	525,59
1*	11,288	5,111	10,319	118,13	524,96

* Paramètres affinés dans la petite maille puis transformés dans la grande maille.

La figure III-7 montre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la fraction molaire x des composés bimétalliques. Les paramètres de maille, suivent la loi de Végard et montrent ainsi l'existence d'une solution solide sur le domaine 0<x<1. Les lois de variation sont les suivantes :

$$a_{SS} = 10,940 + 0,352.x \qquad R^2=0,99684$$

$$b_{SS} = 5,130 - 0,017.x \qquad R^2=0,96228$$

$$c_{SS} = 10,893 - 0,579.x \qquad R^2=0,99830$$

$$\beta_{SS} = 119,660 - 1,550.x \qquad R^2=0,99802$$

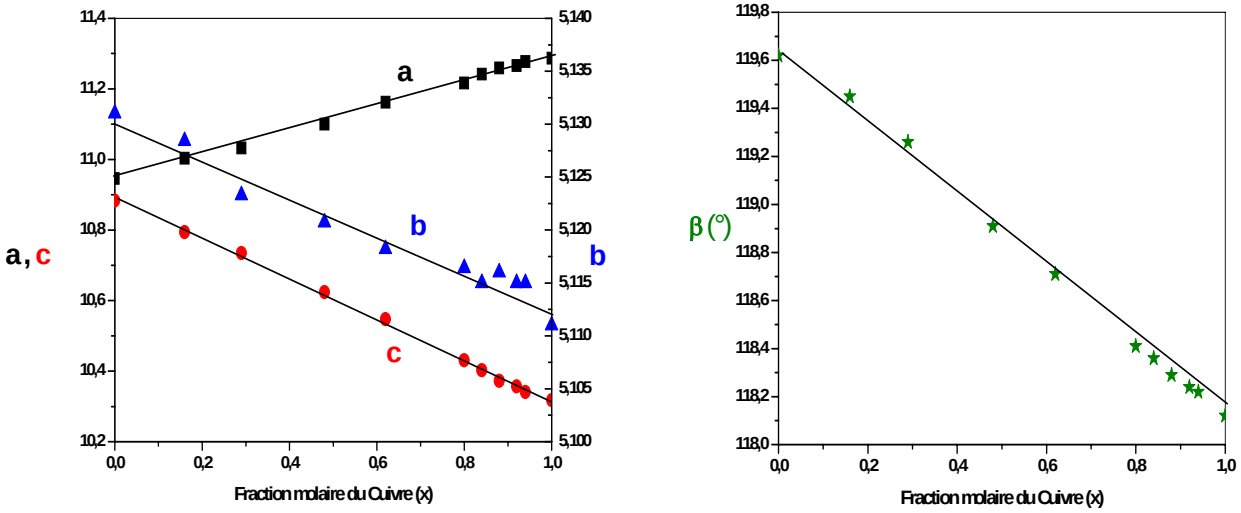


Fig.III-7 : Affinement des paramètres de maille (■ (a) ; ▲(b) ; ♦ (c) en Å) de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_x$ $(IO_3)_2$.

Quand la fraction **x** augmente, le paramètre **a** augmente tandis que **b, c** et **β** diminuent.

III.1.4 Etude par diffraction des rayons X sur cristal

Pour certaines compositions élevées en cuivre des « monocristaux » ont été obtenus et montés sur le diffractomètre Nonius Kappa CCD. Une collecte de données a été effectuée sur le composé $Zn_{0,2}Cu_{0,8}(IO_3)_2$ et les clichés de précession (plans du réseau réciproque) ont été reconstitués et sont présentés sur la figure III-8. Ces clichés montrent clairement que les cristaux présentent un nombre de défauts important. Les clichés des strates suivant h et ℓ (0kℓ,1kℓ, hk0 et hk1) présentent des taches plus ou moins ponctuelles, certaines apparaissent dédoublées et on peut noter une apériodicité du réseau. Par ailleurs, les clichés des strates suivant k présentent des arcs de cercle, démontrant un désordre important suivant l'axe *b*. Les cristaux doivent posséder des microdomaines désorientés les uns par rapport aux autres. Aucune résolution structurale n'a pu être menée.

L'exploitation de tels cristaux comme matériaux pour l'ONL quadratique s'avère être compromise.

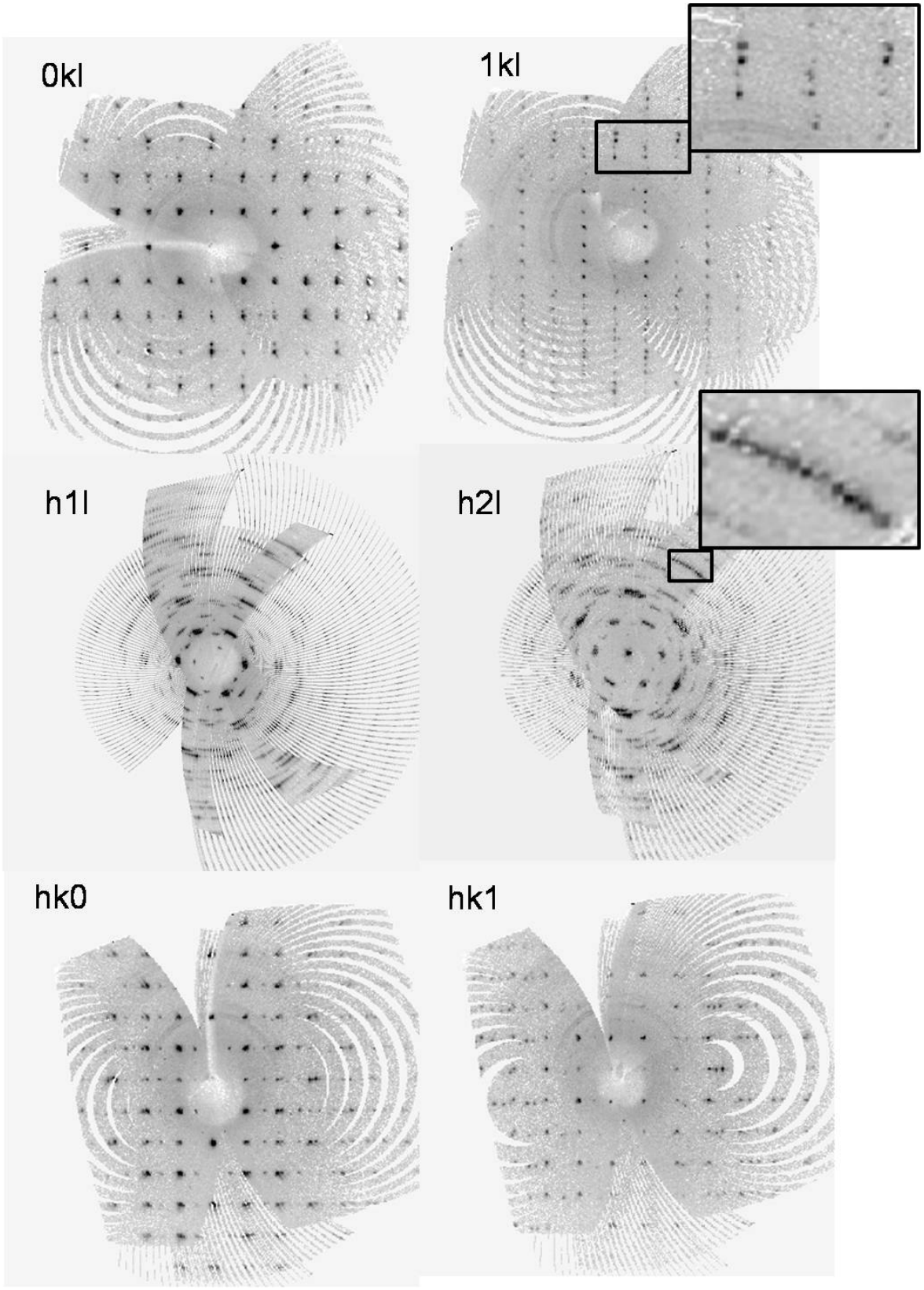


Fig. III-8 : Clichés de précession du composé $Zn_{0.2}Cu_{0.8}(IO_3)_2$

III.1.5 Caractérisation physique des solutions solides obtenues

III.1.5.1 Test Génération Seconde Harmonique (GSH) et seuil de dommage optique

Selon les matériaux, l'origine du dommage optique peut être soit de nature photochimique, c'est-à-dire qu'il est relié à la longueur d'onde incidente laser focalisée sur l'échantillon, soit de nature thermochimique, donc la conductivité thermique du matériau. Dans ce cas, le seuil dépend de la densité d'énergie absorbée par les défauts du cristal et donc de la stoechiométrie et/ou de la pureté des échantillons.

La mesure de l'efficacité en doublement de fréquence de nos matériaux s'est fait d'une manière qualitative par le biais des comparaisons visuelles, en utilisant la méthode de Kurtz et Perry **[13]**. Cette méthode consiste à comparer l'intensité du second harmonique généré par un laser pulsé sur une faible épaisseur du produit, avec l'intensité produite par une poudre de référence.

La comparaison a été faite avec l'iodate de lithium et le dihydrogéno phosphate de potassium (KDP) dont les échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions que ceux étudiés. Les premières constatations visuelles montrent le classement suivant :

$$\mathbf{KDP \approx \alpha\text{-}Cu(IO_3)_2 < Zn_{1-x}Cu_x\,(IO_3)_2 < \alpha\text{-}LiIO_3 < Zn(IO_3)_2}$$

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+} (λ= 1,064 µm), qui émettait des impulsions de 150 ps toutes les 200ms. 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) du laser , à partir de laquelle les composés s'altèrent sous l'effet du laser, et l'intensité en GW/cm^2 du laser selon la formule :

$$I = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} \cdot \frac{U}{(\tau . r^2)}$$

Avec : U = énergie en joule ; τ = durée de l'impulsion pompe (150 ps) ; r = rayon du faisceau laser (1,5 mm)

Les résultats ainsi obtenus, pour les différents composés de la solution solide, sont montrés sur le tableau III-6.

Tableau III-6: Seuil de dommage optique de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ comparé à ceux de $LiIO_3$ et du KDP.

Composé	U (mJ)	I ($GW.cm^{-2}$)
$Zn(IO_3)_2$	17,08	2,57
$Zn_{0,71}Cu_{0,29}(IO_3)_2$	15,36	2,31
$Zn_{0,52}Cu_{0,48}(IO_3)_2$	15,62	2,35
$Zn_{0,38}Cu_{0,62}(IO_3)_2$	13,02	1,96
$Zn_{0,20}Cu_{0,80}(IO_3)_2$	12,38	1,86
$Zn_{0,12}Cu_{0,88}(IO_3)_2$	10,89	1,64
$Cu(IO_3)_2$	10,22	1,54
$LiIO_3$	12,4	1,87
KDP	46,5	7,0

Les résultats, présentés sur la figure III-9, montrent que le seuil de dommage optique de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ est inversement proportionnel à la fraction ou au taux d'insertion du cuivre.

Les valeurs ainsi trouvées pour les seuils sont du même ordre de grandeur que pour d'autres iodates métalliques **[14]** et d'autres composés commerciaux. A titre d'exemple, le seuil trouvé pour le 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 **[15]**.

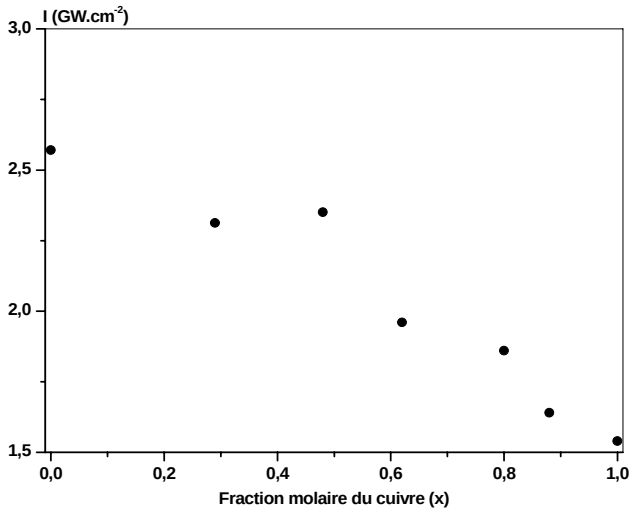


Fig. III-9 : Variation du seuil de dommage optique de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$

III.1.5.2 Fenêtre de transparence

Les études de l'absorption, des différents composés de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$, ont été effectuées dans le domaine infrarouge allant de 4000 à 600 cm^{-1}. Aucun effet du taux d'insertion du cuivre n'a été observé. Quelque soit la valeur de x, les différents composés sont transparents jusqu'à 890 cm^{-1} (11,2 µm).

Après cette valeur, d'autres bandes d'absorption ont été observées. Ces bandes sont dues essentiellement aux vibrations des liaisons I-O du groupement IO_3^-. Il s'agit essentiellement des vibrations ν_1 (élongation symétrique O-IO_2) à 630-780 cm^{-1}, ν_3 (ν_{3a} élongation antisymétrique de I-O_2 et ν_{3b} élongation symétrique de I-O_2) à 730-820 cm^{-1}, ν_2 (déformation angulaire symétrique OIO_2) à 350-400 cm^{-1}, ν_1 (déformation asymétrique) à 330 cm^{-1} **[16]**. Compte-tenu du domaine infrarouge utilisé, ces deux dernières vibrations ne peuvent être observées. Les bandes d'absorptions dues aux vibrations des liaisons M-O (Cu-O et Zn-O) dans les structures iodates se situent généralement entre 500 et 400 cm^{-1}.

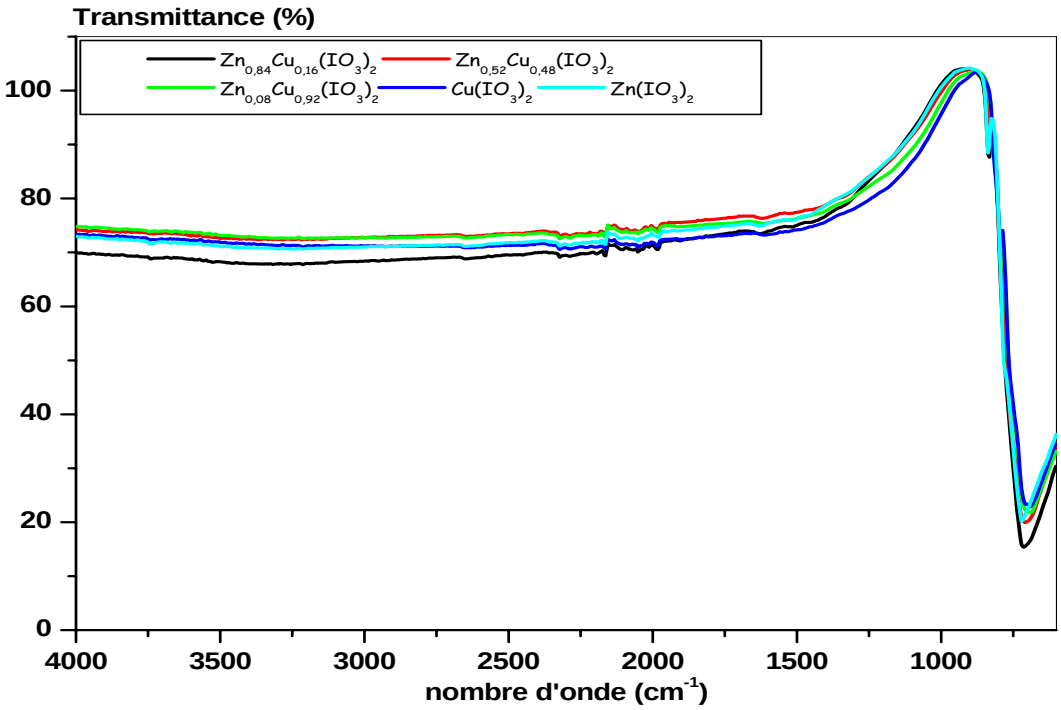


Fig. III-10 : Domaine de transparence de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$

III.2 Solution solide $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$

III.2.1 Introduction :

Les études menées sur les iodates métalliques $M(IO_3)_2$ (M=Mg, Mn, Co, Ni, Zn et Cu) et $M'(IO_3)_3$ (M'= Fe, Cr, Ga et In) montrent l'existence d'une analogie structurale entre ces composés et l'iodate de lithium. Il y a des relations à la fois aux niveaux des paramètres et des volumes des mailles et des similitudes au niveau de la symétrie et donc des groupes d'espace ($P2_1$ étant un sous-groupe de $P6_3$) **[17]**. Le tableau III-7 rassemble les différentes données cristallographiques des iodates α-$LiIO_3$ et $M(IO_3)_2$, $M(IO_3)_3$.

Tableau III-7 : Données cristallographiques des iodates des métaux II, métaux III et $LiIO_3$.

Composé	*a (Å)*	*b (Å)*	*c (Å)*	*β ou γ (°)*	*V(Å³)/Z*	Groupe d'espace	*Référence*
α-$LiIO_3$	5,482	5,482	5,171	γ = 120	134,5/2	$P6_3$	**[18]**
$Zn(IO_3)_2$	10,946	5,131	10,883	β = 119,62	531,4/4	$P2_1$	**[14]**
$Mn(IO_3)_2$	11,268	5,050	11,261	β = 120,34	553,0/4	$P2_1$	**[14]**
$Mg(IO_3)_2$	10,947	5,135	10,967	β = 120,00	533,9/4	$P2_1$	**[14]**
$Co(IO_3)_2$	10,939	5,086	10,933	β = 119,93	527,1/4	$P2_1$	**[14]**
β-$Ni(IO_3)_2$	10,807	5,139	10,812	β = 120,06	519,7/4	$P2_1$	**[14]**
α-$Cu(IO_3)_2$	5,569	5,111	9,269	β = 95,82	264,88/2	$P2_1$	**[3]**
$Fe(IO_3)_3$	9,225	9,225	5,224	γ = 120	385,0/2	$P6_3$	**[19]**
$Cr(IO_3)_3$	9,08	9,08	5,226	γ = 120	373,1/2	$P6_3$	**[19]**
$Ga(IO_3)_3$	9,167	9,167	5,265	γ = 120	383,2/2	$P6_3$	**[14]**
α- $In(IO_3)_3$	9,541	9,541	5,266	γ = 120	415,1/2	$P6_3$	**[14]**

Ces similitudes ont évidemment pour origine un même type d'organisation structurale, à savoir un empilement hexagonal pseudo compact d'anions iodates. Les cations occupent les sites interstitiels octaédriques (Figure III-11). Le taux d'occupation des sites octaédriques est lié à la valence du cation, et est égal à 1/n dans le réseau iodate de formule générale $M(IO_3)_n$. Dans la structure de α-$LiIO_3$, tous les 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). Le taux est de 1/2 dans le cas des iodates $M(IO_3)_2$ et 1/3 dans le cas des iodates $M(IO_3)_3$ (Figure III-12).

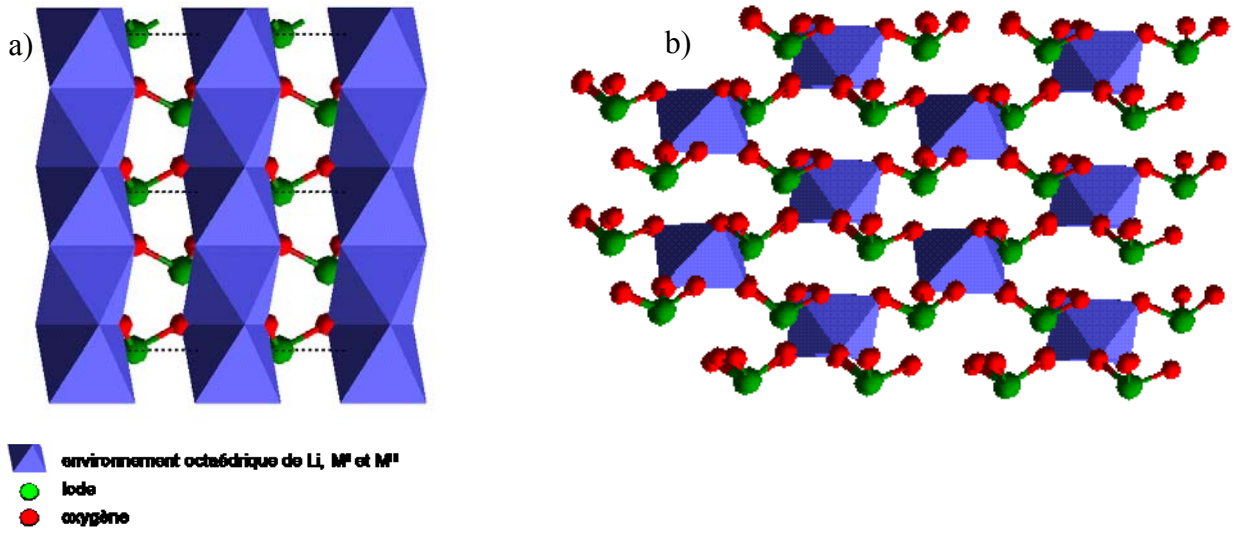


Fig. III-11: Visualisation des empilements le long des axes polaires : a) 6_3 pour α-$LiIO_3$, b) 6_3 pour $M(IO_3)_3$ (M = α-In, Ga, Fe) et 2_1 pour $M(IO_3)_2$ (M = Zn, Mn, Co, β-Ni, Mg).

La figure III-12 rassemble sur une même projection, perpendiculaire à l'axe polaire (6_3 ou 2_1), les différentes mailles observées. α-$LiIO_3$ 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.

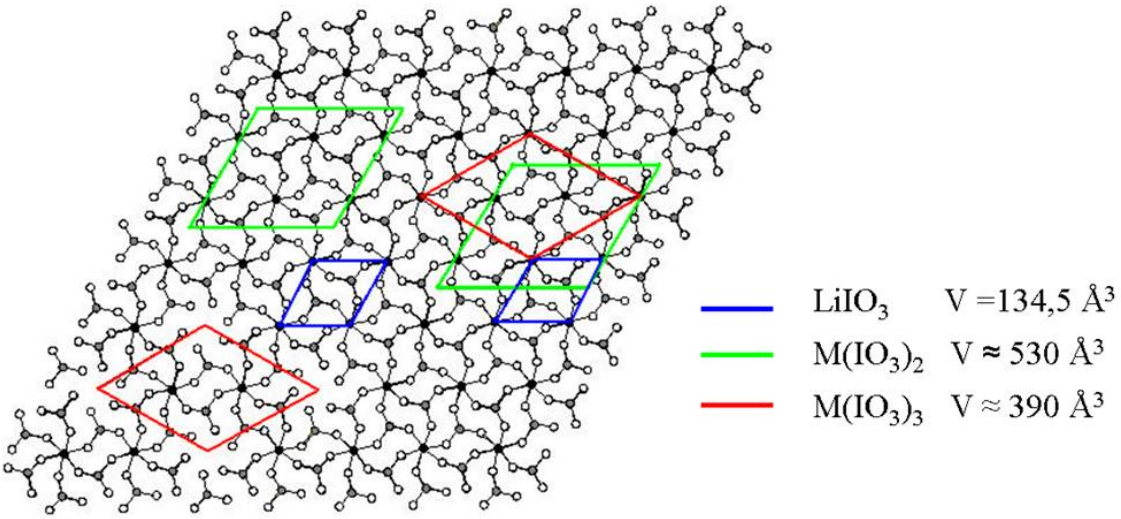


Fig. III-12 : Projection perpendiculaire aux axes 6_3 et 2_1 des mailles de α-$LiIO_3$, $M(IO_3)_2$ et $M(IO_3)_3$. Les trois mailles sont superposées à droite du dessin, de manière à mettre en évidence les différences de volume.

Nous avons montré précédemment et dans des travaux antérieurs qu'il est possible d'obtenir des solutions solides entre les métaux de valence II comme $Mn_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$ et $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$, mais aussi entre métaux de valence III, comme $In_{1-x}Fe_x(IO_3)_2$ et $In_{1-x}Cr_x(IO_3)_2$. L'idée a donc été d'essayer d'obtenir des composés de valences mixtes. La littérature fait état de deux composés bimétalliques des iodates des métaux II ou III combinés à l'iodate de lithium : $LiFe_{1/3}(IO_3)_2$ et $LiZn(IO_3)_3$. Par comparaison des diffractogrammes de poudre, il est proposé que $LiFe_{1/3}(IO_3)_2$ cristallise comme α-$Li(IO_3)_3$ à savoir dans le système hexagonal, groupe d'espace $P6_3$, avec les paramètres de maille suivants : a= 5,4632 Å; c= 5,0895 Å; V= 131,55 $Å^3$; Z=1 **[20]**. Pour $LiZn(IO_3)_3$, les auteurs proposent le système orthorhombique, avec les paramètres de maille suivants : a= 8,081 Å ; b= 8,792 Å ; c= 11,595 Å ; V= 823,80 $Å^3$; Z=4 **[21]**. Pour obtenir ces composés, il faut partir d'un très fort excès d'iodate de lithium par rapport au sel ferrique ou à celui du zinc, sinon seuls les composés monométalliques sont obtenus.

Nous avons, lors de la thèse de Delphine Phanon, débuté une étude afin d'obtenir des composés à valence mixte (III, II) du type $Fe_xMn_y(IO_3)_n$ **[14]**. Pour l'anecdote, il s'est avéré que les analyses élémentaires nous conduisaient à la somme parfaite de x+y égale à 1, pour une valeur de n égale à 3. La charge des métaux compensait donc les trois charges négatives des iodates. Il semblait donc que le manganèse II s'était oxydé en manganèse III !!! Il a donc été décidé au cours de cette thèse de réaliser l'étude des composés bimétalliques du type $Fe_xZn_y(IO_3)_n$ pour lesquels il n'est pas possible d'avoir l'oxydation du zinc. Là encore, la somme x+y était égale à un. La charge positive manquante est en fait compensée par l'insertion de lithium.

Il s'agit donc dans les deux cas d'iodates trimétalliques, du type $Li_xFe_{1-x}Mn_x(IO_3)_3$ et $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$.

III.2.2 Synthèses et analyse élémentaires de composés $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$:

La synthèse des trimétalliques de formule $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ est réalisée comme suit : les sels métalliques de fer et de zinc (chlorures ou nitrates) et iodate de lithium, sont solubilisés en différentes quantités dans l'acide nitrique 7N selon la réaction :

$$\mathbf{a\ Fe(NO_3)_3 + b\ Zn(NO_3)_2 + c\ LiIO_3 \xrightarrow[T]{HNO_3;\ 7N} Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3}$$

$$\mathbf{0<x<1}$$

Afin d'optimiser les conditions expérimentales pour l'obtention de la solution solide $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$, trois séries d'expériences ont été effectuées en variant indépendamment le rapport molaire entre les métaux (Zn/Fe), la concentration de la source d'iodate et la température.

- **1ère série** : à Température ambiante, et un rapport molaire Zn/Fe = 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60
- **2ème série** : à Température ambiante, avec un rapport molaire Zn/Fe = 20, et un rapport Li/Zn= 2, 3 et 5.
- **3ème série** : à des températures de 35 et 60°C, et un rapport molaire Zn/Fe = 5, 10, 15, 20, 30, 40.

Les résultats issus des analyses élémentaires sur ces trois premières séries ont montré que :

- Quelle que soit la température, le taux d'insertion de zinc augmente avec le rapport molaire Zn/Fe.
- La double insertion du lithium et du zinc est améliorée lorsque le rapport molaire Li/Zn augmente. A titre d'exemple, le taux d'insertion est limité à 40% pour un rapport de 5.
- L'insertion du zinc est moins importante à 60°C, donc l'augmentation de température est un facteur défavorable pour l'obtention des composés trimétalliques $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$.

Pour cela, on a choisi de travailler à température ambiante, à un rapport stœchiométrique en iodate (soit un rapport Li/Zn=3) et en variant le rapport Zn/Fe.

La présence de protons dans ces composés a été exclue par les études d'infrarouge qui ne révèlent aucune bande d'absorption à 3330 cm^{-1}, 1670 cm^{-1} et 1050 cm^{-1}

caractéristiques des liaisons O-H, comme il peut être observé sur le spectre de HIO_3. (Fig. III-13).

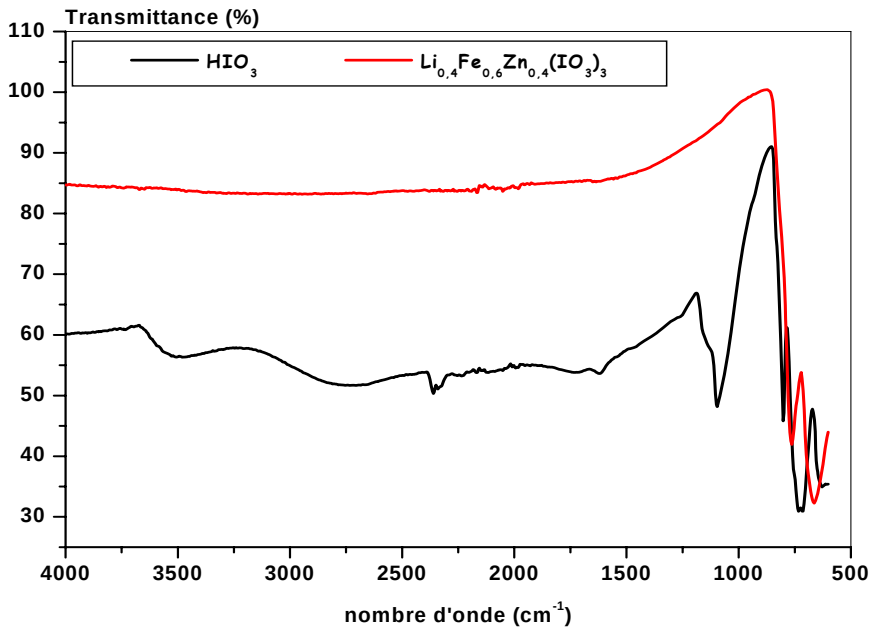


Fig. III-13: Spectre infrarouge d'un composé trimétallique $Li_{0,4}Fe_{0,6}Zn_{0,4}(IO_3)_3$ comparé à celui de HIO_3.

Le tableau III-8 rassemble les différents résultats issus des analyses élémentaires. i et f correspondent aux rapports molaires (Zn/Fe) initial (introduit lors de la synthèse) et final (obtenu par analyse élémentaire) respectivement. Le rapport f/i représente ainsi le rendement d'insertion du zinc dans l'iodate trimétallique.

Tableau III-8: Résultats des analyses élémentaires

I	f	f/i	$Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$
2	0,17	0,085	$Li_{0,15}Fe_{0,85}Zn_{0,15}(IO_3)_3$
5	0,33	0,066	$Li_{0,25}Fe_{0,75}Zn_{0,25}(IO_3)_3$
10	0,45	0,045	$Li_{0,31}Fe_{0,69}Zn_{0,31}(IO_3)_3$
15	0,5	0,033	$Li_{0,33}Fe_{0,67}Zn_{0,33}(IO_3)_3$
20	0,56	0,028	$Li_{0,36}Fe_{0,64}Zn_{0,36}(IO_3)_3$
30	0,66	0,022	$Li_{0,40}Fe_{0,60}Zn_{0,40}(IO_3)_3$

Les rendements d'insertion très faibles montrent que l'insertion du zinc dans l'iodate de fer nécessite un apport initial important en zinc. Les analyses élémentaires et caractérisations qui seront discutées ultérieurement ont été effectuées seulement sur les premières fractions de cristallisation où l'obtention des composés trimétalliques $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ reste homogène. Les recristallisations successives, aboutissent finalement à la formation de l'iodate de zinc.

La figure III-14 présente la morphologie des cristaux de la solution solide $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$. Il s'agit de petites aiguilles jaunes assemblées sous forme d'oursin (sphérulites)

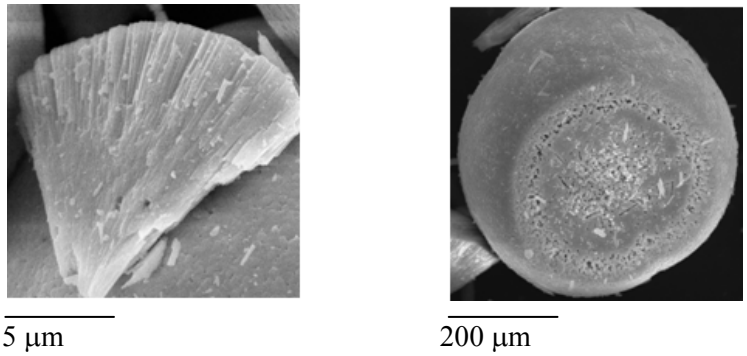


Fig. III-14 : Morphologie des cristaux de la solution solide $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$.

III.3.3 Diffraction des rayons X sur poudre et affinement des paramètres de maille

Les diffractogrammes de poudre des trimétalliques, enregistrés sur un diffractomètre Siemens D8, sont présentés sur la figure III-15. Les zooms montrent l'évolution de deux raies de diffraction en fonction de la composition du trimétallique. Les positions des raies de diffraction des composés trimétalliques de formule $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ sont dépendantes de la composition x. Les composés trimétalliques $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0{,}40$ sont isostructuraux. De plus, le diffractogramme d'un des composés trimétalliques, présenté figure III-16 ressemble davantage à celui de l'iodate de fer qu'à celui de l'iodate de zinc ou de l'iodate de lithium. Ainsi, on peut supposer que les composés $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ cristallisent avec une maille proche de celle de l'iodate de fer, système hexagonal, groupe d'espace $P6_3$.

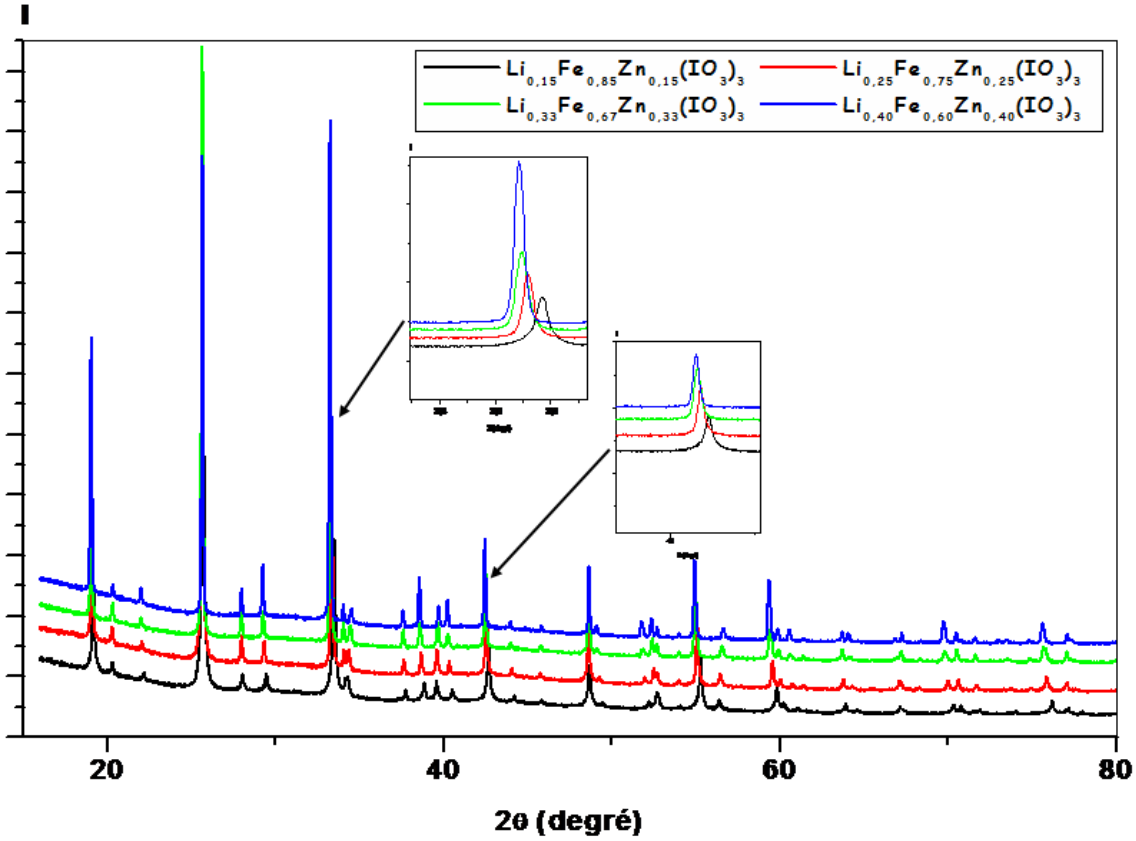


Fig.III-15: Diffractogrammes de poudre des différentes solutions solides $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ enregistrés sur D8 à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å).

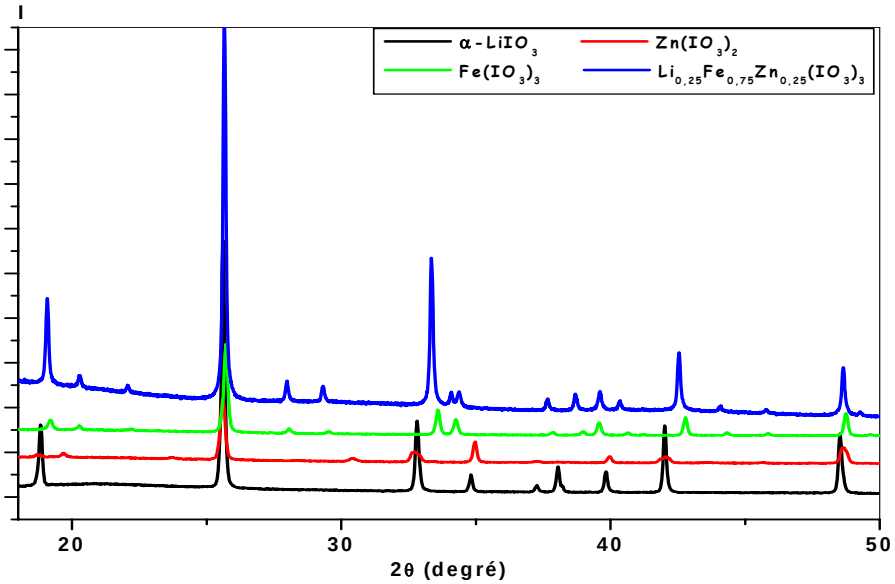


Fig. III-16: Diffractogrammes de poudre de la solution solide $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ comparés à ceux des iodates monométalliques ; α-$LiIO_3$, $Zn(IO_3)_2$ et $Fe(IO_3)_2$ (λ=1,5406 Å).

Les paramètres de maille de composés trimétalliques de différentes compositions ont été affinés sur poudre à l'aide du logiciel Fullprof **[22]** ; en affinant en premier lieu le décalage du zéro en 2θ, les paramètres de maille puis les positions des raies et leur profil. L'affinement s'est fait en prenant comme maille de départ :

- soit la maille de l'iodate de fer (a= 9,225 Å, c= 5,2245 Å,V= 385,0 $Å^3$)
- soit la maille de l'iodate de lithium (a= 5,482 Å, c=5,171 Å, V = 134,5 $Å^3$)

Les résultats sont présentés pour le composé trimétallique avec la valeur de x la plus faible (soit x=0,15) (Figures III-17 et III-18).

Les résultats de l'affinement des paramètres de maille avec la métrique proche de l'iodate de lithium, ne sont pas satisfaisants. Certains pics ne sont pas indexés.

Par contre, l'indexation de l'ensemble des raies et l'écart observé entre l'intensité observée et l'intensité calculée (Y_{obs}-Y_{calc}) montrent bien que les composés trimétalliques cristallisent dans le système hexagonal, groupe d'espace $P6_3$ avec une métrique proche de $Fe(IO_3)_3$.

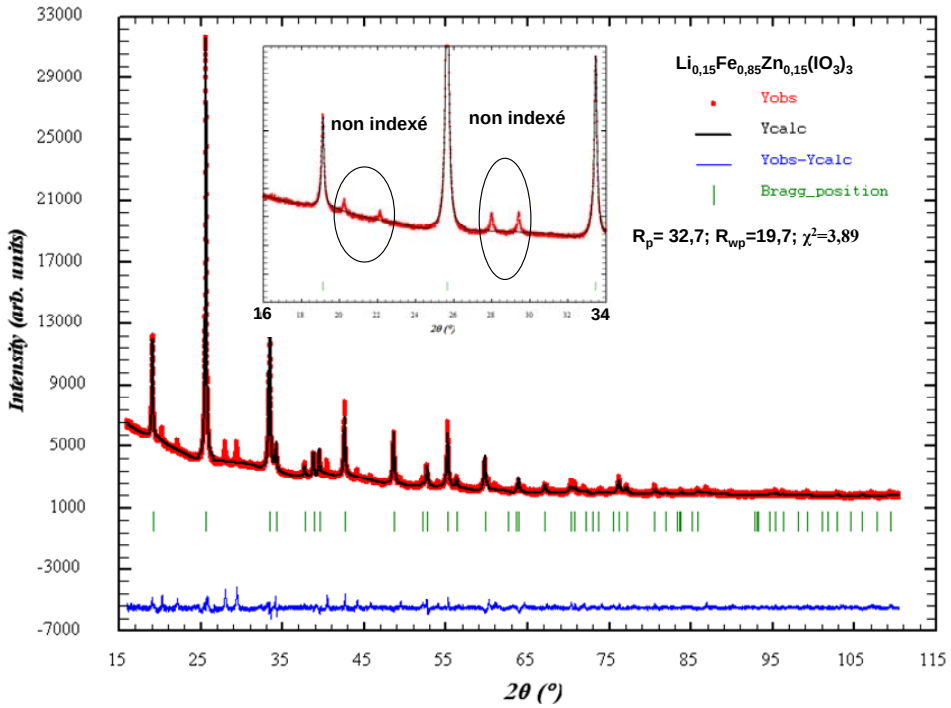


Fig. III-17 : Diffractogramme de poudre du composé $Li_{0,15}$ $Fe_{0,85}$ $Zn_{0,15}$ $(IO_3)_3$ enregistré sur D8 à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å) et affiné dans le groupe d'espace $P6_3$ avec la métrique de l'iodate de lithium (petite maille).

Les résultats d'affinement des différents composés trimétalliques sont illustrés dans les figures suivantes (Figure III-18 à III- 22). Le tableau III-9 présente les valeurs des paramètres des mailles affinés et comparés à ceux de l'iodate de fer.

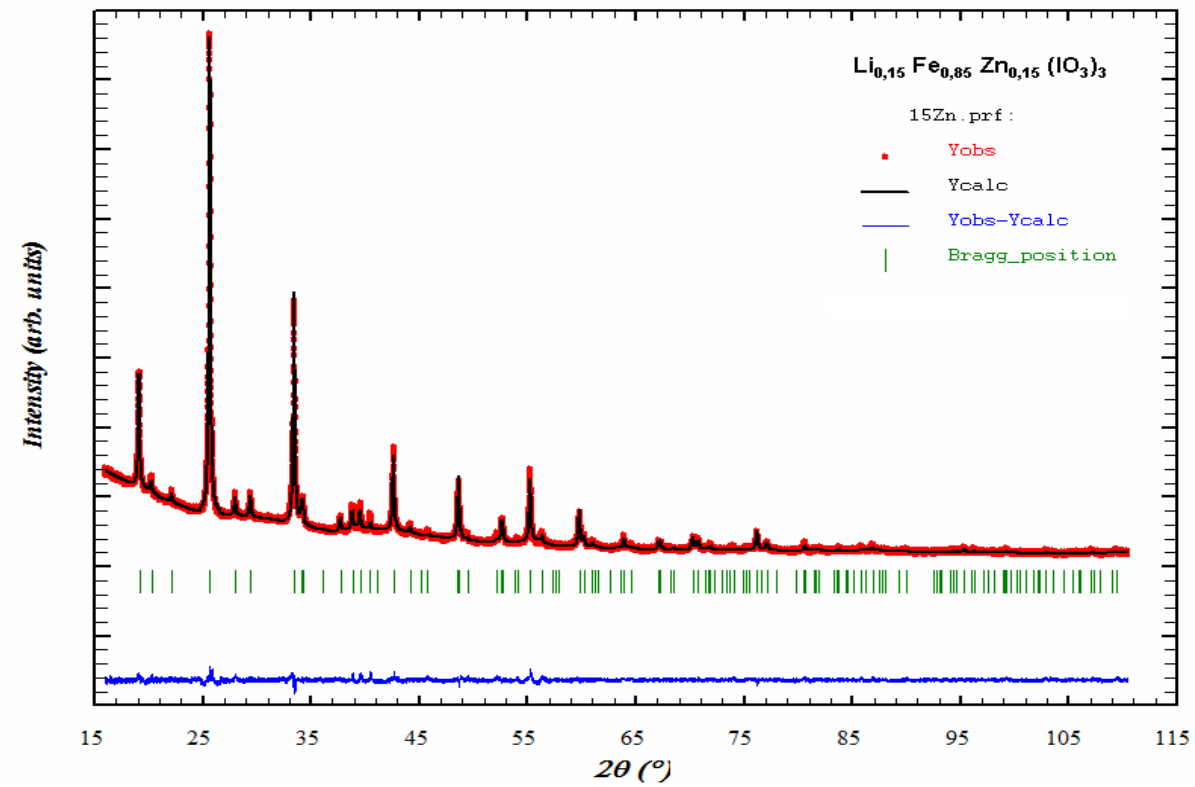


Fig. III-18: Diffractogramme de poudre du composé $Li_{0,15}$ $Fe_{0,85}$ $Zn_{0,15}$ $(IO_3)_3$ enregistré sur D8 à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å) et affiné dans le groupe d'espace $P6_3$ avec la métrique de l'iodate de fer.

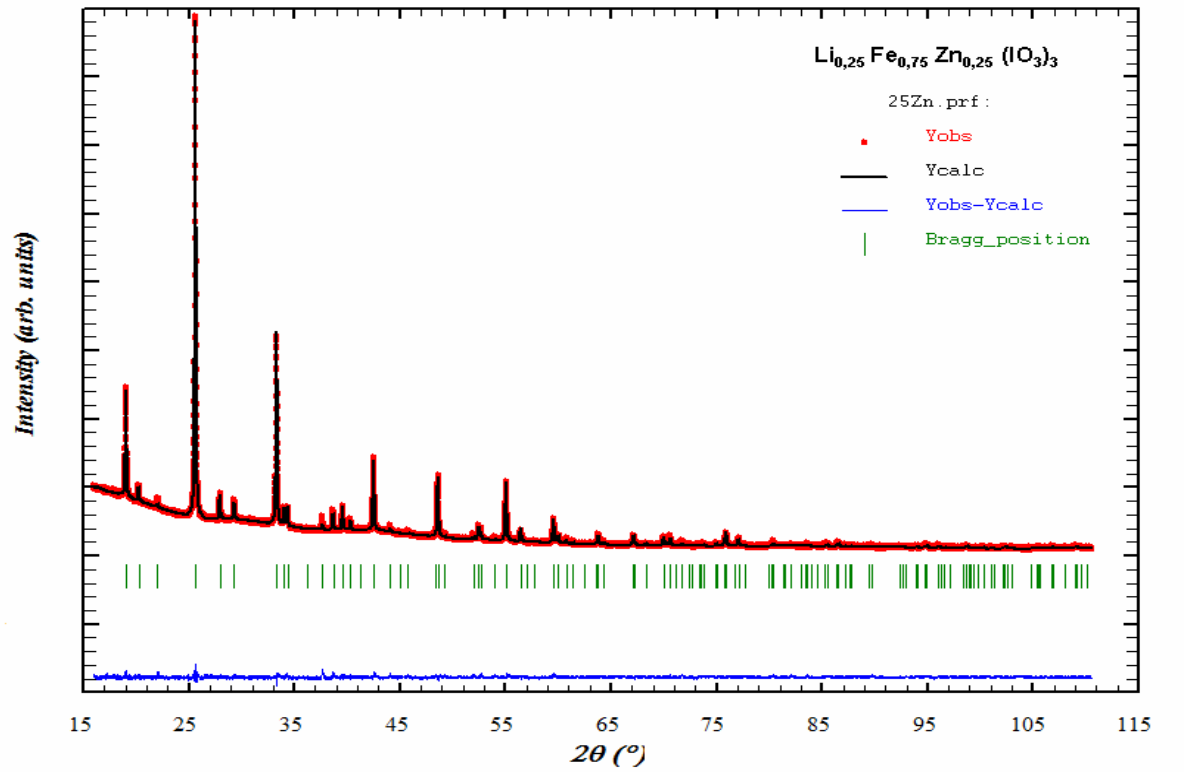


Fig. III-19: Diffractogramme de poudre du composé $Li_{0,25}$ $Fe_{0,75}$ $Zn_{0,25}$ $(IO_3)_3$ enregistré sur D8 à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å) et affiné dans le groupe d'espace $P6_3$.

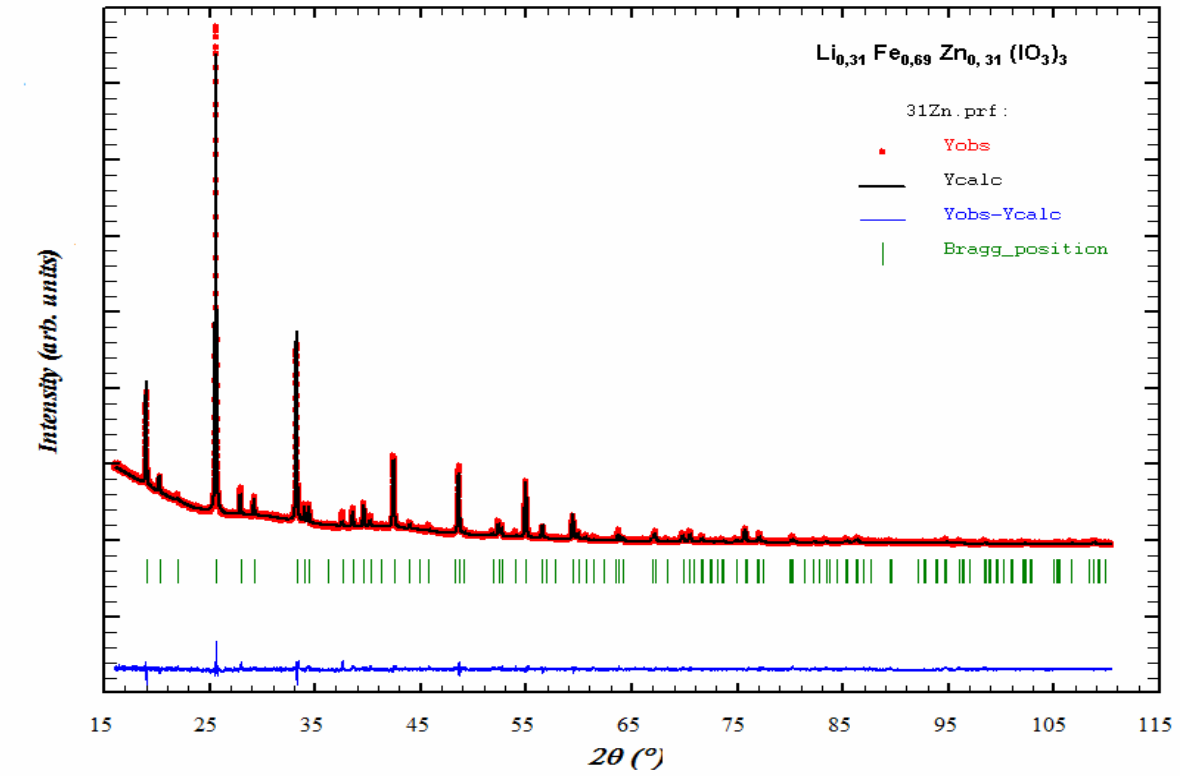


Fig. III-20: Diffractogramme de poudre du composé $Li_{0,31}$ $Fe_{0,69}$ $Zn_{0,31}(IO_3)_3$ enregistré sur D8 à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å) et affiné dans le groupe d'espace $P6_3$.

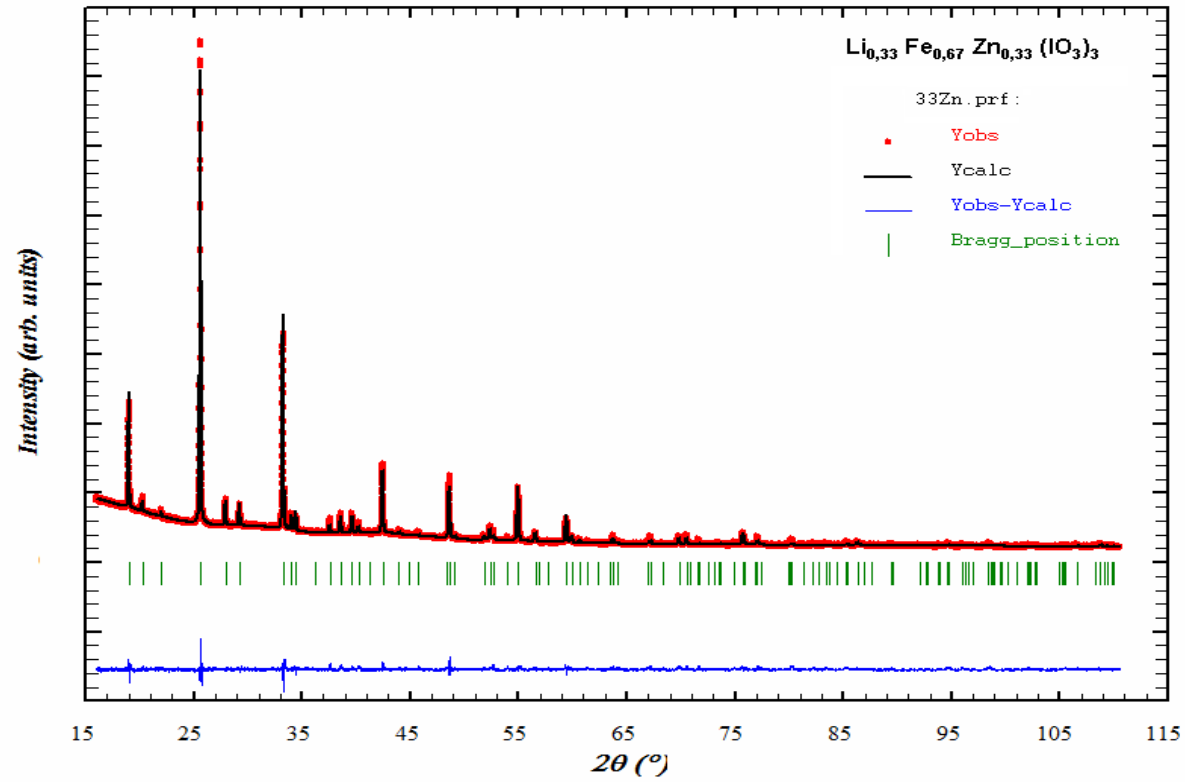


Fig. III-21: Diffractogramme de poudre du composé $Li_{0,33}$ $Fe_{0,67}$ $Zn_{0,33}$ $(IO_3)_3$ enregistré sur D8 à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å) et affiné dans le groupe d'espace $P6_3$.

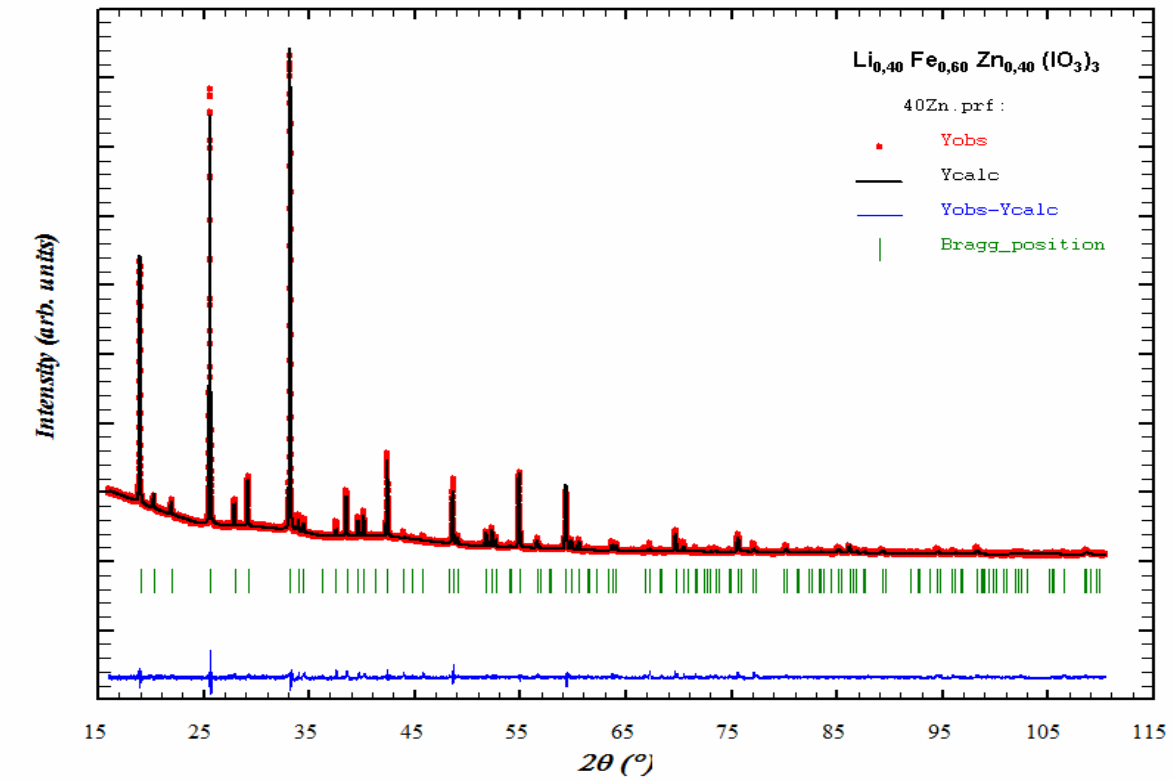


Fig. III-22: Diffractogramme de poudre du composé $Li_{0,40}$ $Fe_{0,60}$ $Zn_{0,40}$ $(IO_3)_3$ enregistré sur D8 à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å) et affiné dans le groupe d'espace $P6_3$.

Tableau III-9: Paramètres de maille de l'iodate de fer $Fe(IO_3)_3$ et des composés trimétalliques $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ affinés sur poudre.

Composé	*a (Å)*	*c (Å)*	*γ (°)*	*V (Å³)*	Groupe d'espace	R_p/ R_{wp} /χ^2
$Fe(IO_3)_3$	9,240	5,233	120	386,92	$P6_3$	/
$Li_{0,15}Fe_{0,85}Zn_{0,15}(IO_3)_3$	9,271	5,224	120	388,85	$P6_3$	16,7/13,9/1,90
$Li_{0,25}Fe_{0,75}Zn_{0,25}(IO_3)_3$	9,303	5,213	120	390,72	$P6_3$	14,3/12,9/1,79
$Li_{0,31}Fe_{0,69}Zn_{0,31}(IO_3)_3$	9,323	5,206	120	391,87	$P6_3$	20,4/15,0/2,54
$Li_{0,33}Fe_{0,67}Zn_{0,33}(IO_3)_3$	9,325	5,204	120	391,90	$P6_3$	24,2/16,5/3,50
$Li_{0,40}Fe_{0,60}Zn_{0,40}(IO_3)_3$	9,336	5,199	120	392,44	$P6_3$	16,9/13,9/2,89

La figure III-23 montre l'évolution des paramètres de maille affinés sur poudre. Ils suivent une loi de Végard. Les lois de variations sont les suivantes :

$$a_{ss} = b_{ss} = 9,238 + 0,2554\ x \qquad R^2 = 0,987$$

$$c_{ss} = 5,234 - 0,088\ x \qquad R^2 = 0,986$$

$$V_{ss} = 386{,}87 + 15{,}047\ x \qquad R^2 = 0{,}988$$

avec $0 \leq x \leq 0{,}4$ dans la formule $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$.

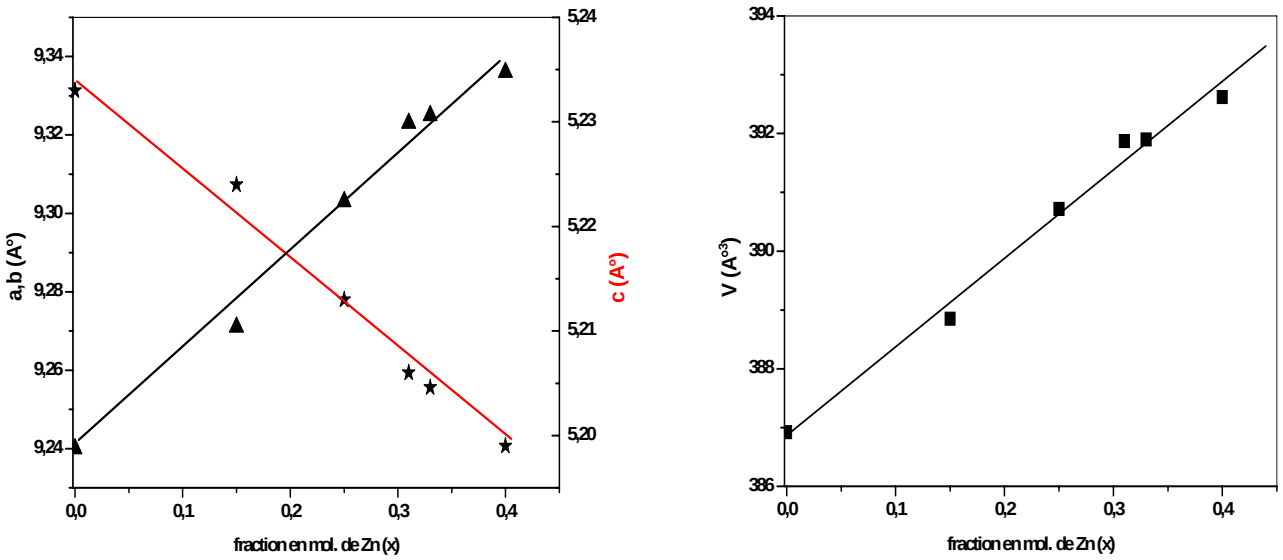


Fig. III- 23: Evolution des paramètres de mailles de la solution solide $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ en fonction du taux d'insertion du zinc.

Pourquoi les composés $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ sont ils isotypes de l'iodate de fer ?

Comme nous l'avons rappelé dans l'introduction, les composés $M(IO_3)_2$, $M(IO_3)_3$ et $LiIO_3$ possèdent la même organisation structurale : empilement hexagonal pseudo compact (empilement ABA) d'anions iodates, dans lequel les cations occupent les sites interstitiels octaédriques. Le taux d'occupation des sites octaédriques est égal à 1/n dans le réseau iodate de formule générale $M(IO_3)_n$.

α-$LiIO_3$ cristallise dans le groupe d'espace hexagonal $P6_3$ où le lithium et l'iode sont en positions spéciales sur les axes ternaires respectivement sur les sites 2a ((0, 0, z) (0, 0, z+1/2)) et 2b ((1/3, 2/3, z) (2/3,1/3, z+1/2)) (Figure III-24). La maille contient deux unités formulaire $LiIO_3$.

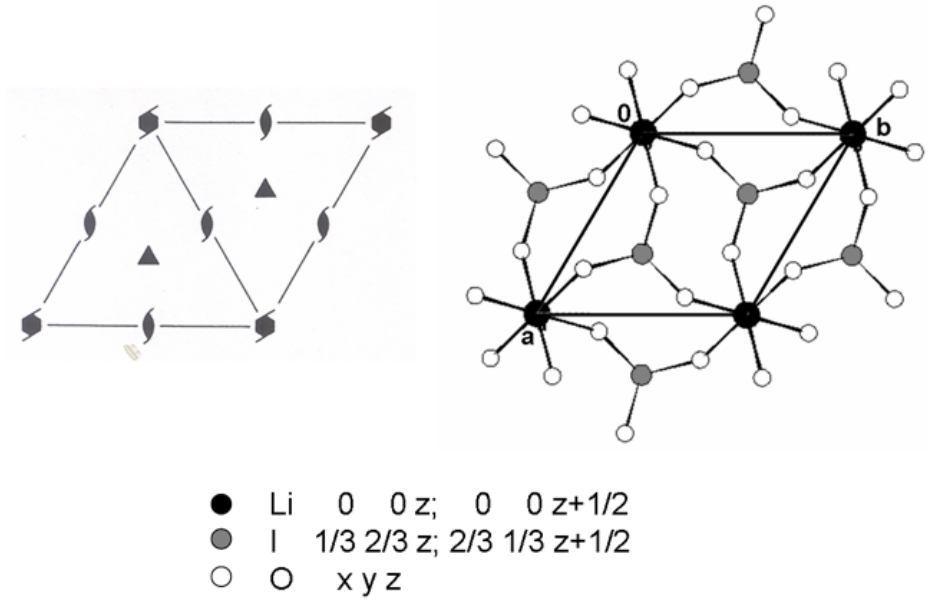


Fig. III-24 : Représentation du groupe d'espace $P6_3$ et projection de la structure de α-$LiIO_3$ sur le plan (001).

L'iodate de fer $Fe(IO_3)_3$ cristallise aussi dans le groupe d'espace hexagonal $P6_3$ (avec un volume triple par rapport à $LiIO_3$). Seul le fer est en position spéciale sur l'axe ternaire du site 2b ((1/3, 2/3, z) (2/3,1/3, z+1/2)), le site 2a étant inoccupé. La maille contient deux unités formulaires $Fe(IO_3)_3$, soit six entités iodates, comme est observé sur la figure III-25.

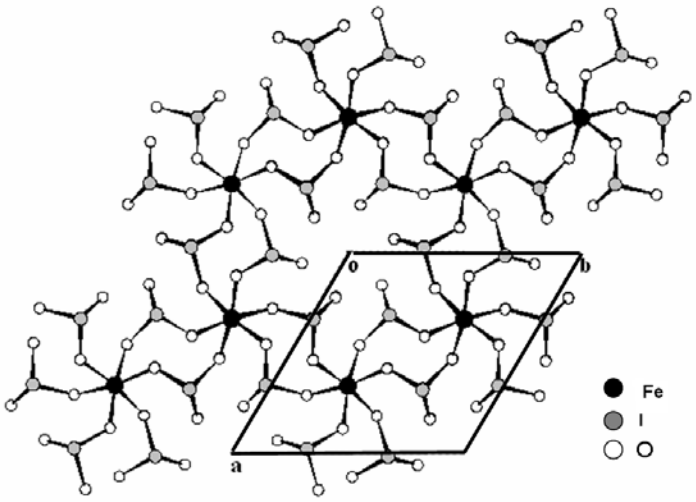


Fig. III-25: Projection dans le plan (001) de $Fe(IO_3)_3$.

Dans la maille des composés $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$, nous pouvons proposer que le fer et le zinc se partagent le site 2b ((1/3, 2/3, z) (2/3,1/3, z+1/2)) où les atomes se retrouvent décalés en alternance aux cotes z et z+1/2. Le lithium se situerait sur le site 2a, où deux atomes peuvent se retrouver de façon consécutive aux cotes z et z+1/2 et se partageraient ainsi une face de l'octaèdre. Le lithium est le seul cation pour lequel le partage d'une face de l'octaèdre a été observé, conduisant à une courte distance intermétallique. Pour les cations polychargés, les forces de répulsions doivent être trop importantes et empêchent cette promiscuité.

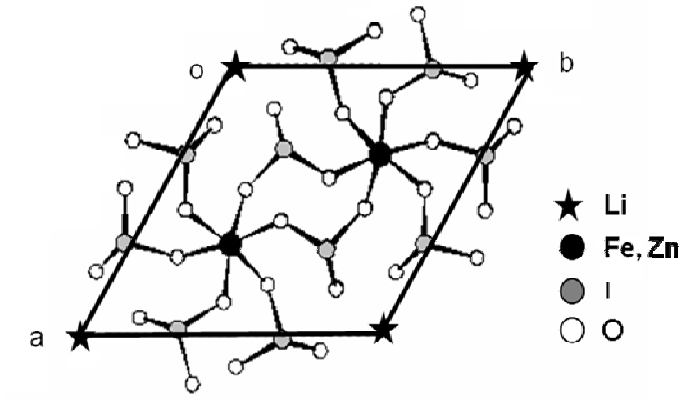


Fig. III-26: Arrangement structural proposé pour les composés $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$, projeté dans le plan (001) de $Fe(IO_3)_3$.

La formulation limite inférieure (x=0) correspond à $Fe(IO_3)_3$ et la formulation supérieure (x=1) correspond à $LiZn(IO_3)_3$. Expérimentalement, seules les phases $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$, avec la valeur maximale de x égale à 0,4 ont pu être isolées.

Pour les composés $Li_xFe_{1-x}Mn_x(IO_3)_3$, le domaine d'existence a été mis en évidence pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,67. Les rapports molaires initiaux Mn/Fe lors de la synthèse varient de 1 à 30. Au-delà de cette valeur, un mélange d'un composé trimétallique et du monométallique $Mn(IO_3)_2$ a été formé **[14]**.

Les composés $LiFe_{1/3}(IO_3)_2$ (soit $Li_3Fe(IO_3)_6$) et $LiZn(IO_3)_3$ peuvent posséder l'organisation structurale proposée pour les composés $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$. Les sites 2a et 2b seraient totalement occupés, représentant les 2/3 des sites octaédriques existant dans un empilement ABA (4 sites octaédriques occupés pour 6 anions).

III.3.4 Fenêtre de transparence

Les analyses infrarouge des différents composés de la solution solide $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ ont été effectuées sur un spectromètre Nicolet magna 550 dans un domaine spectral compris entre 4000 et 600 cm^{-1}, en utilisant la technique de l'ATR. Les spectres ainsi obtenus sont montrés sur la figure III-27.

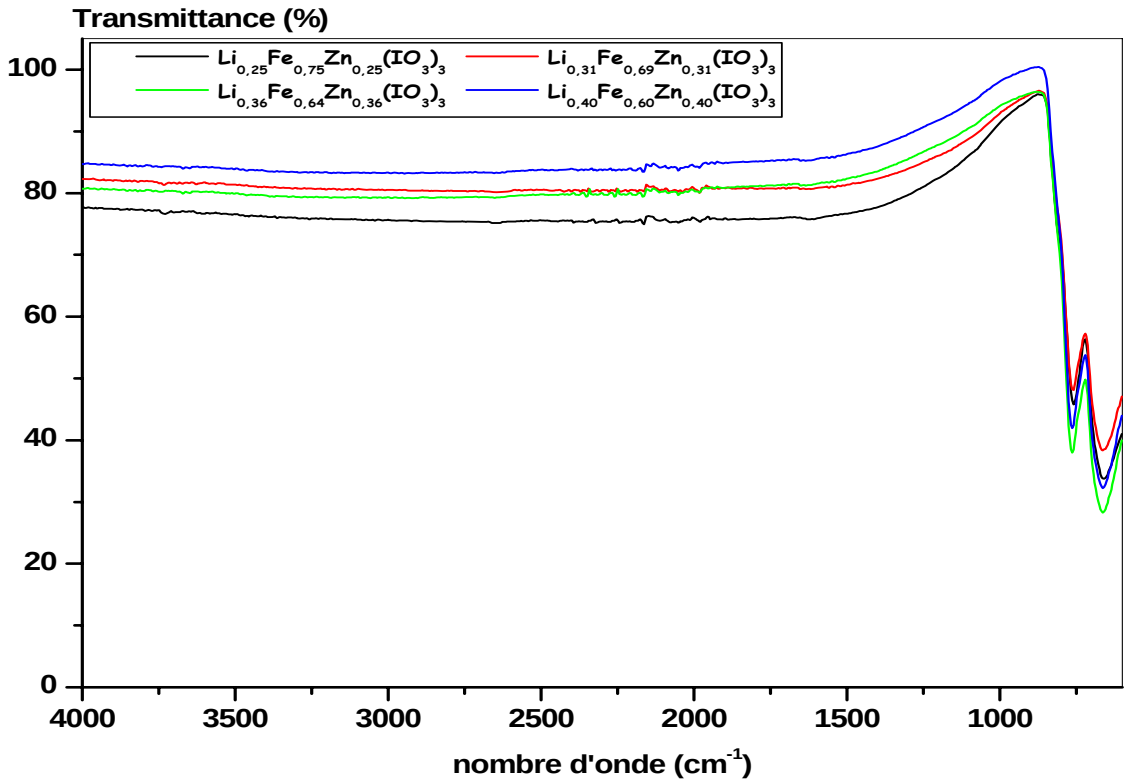


Fig. III-27: Fenêtre de transparence des différents composés $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$.

Les premières constatations montrent l'absence de la bande entre 1540 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} (6,5-8 µm), observé sur le spectre de α-$LiIO_3$ (Fig. III-28). Quelle que soit la valeur de x, les différents composés sont transparents jusqu'à 863 cm^{-1} (11,6 µm).

D'autres bandes d'absorptions, entre 780 et 630 cm^{-1}, ont été observées. Elles sont dues essentiellement aux vibrations des liaisons I-O du groupement IO_3^- **[16]**. Compte tenu du domaine infrarouge exploré, les bandes d'absorptions dues aux vibrations des liaisons M-O (Fe-O et Zn-O) ne sont pas observées.

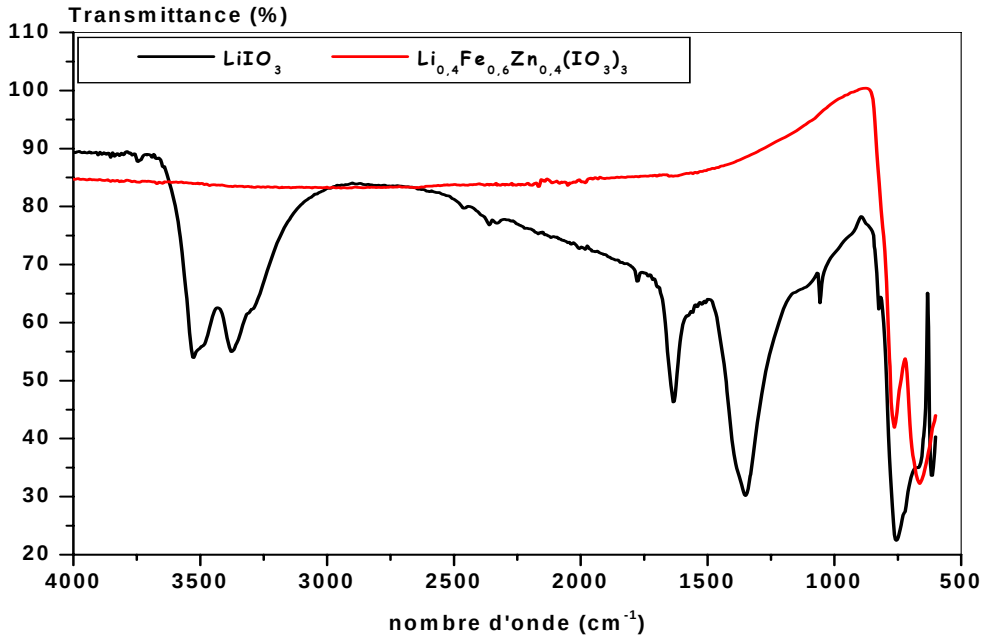


Fig. III-28: Spectre infrarouge d'un composé trimétallique $Li_{0,4}Fe_{0,6}Zn_{0,4}(IO_3)_3$ comparé à celui de α-$LiIO_3$.

III.3.4 Stabilité thermique :

Le comportement thermique des solutions solides $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ a été suivi par DSC sur un appareil NETZSCH DSC 404S avec une montée et une descente en température de 5°C/mn. Quelque soit le taux d'insertion x du zinc ou du lithium, les solutions solides $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ sont stables jusqu'à 430°C. Aucune transition ou décomposition caractéristique de l'iodate de lithium n'est observée (à environ 227°C, température à laquelle il se transforme pour donner la phase γ-$LiIO_3$). A noter qu'aucune transition de phase n'a été observée durant le refroidissement (Fig. III-29).

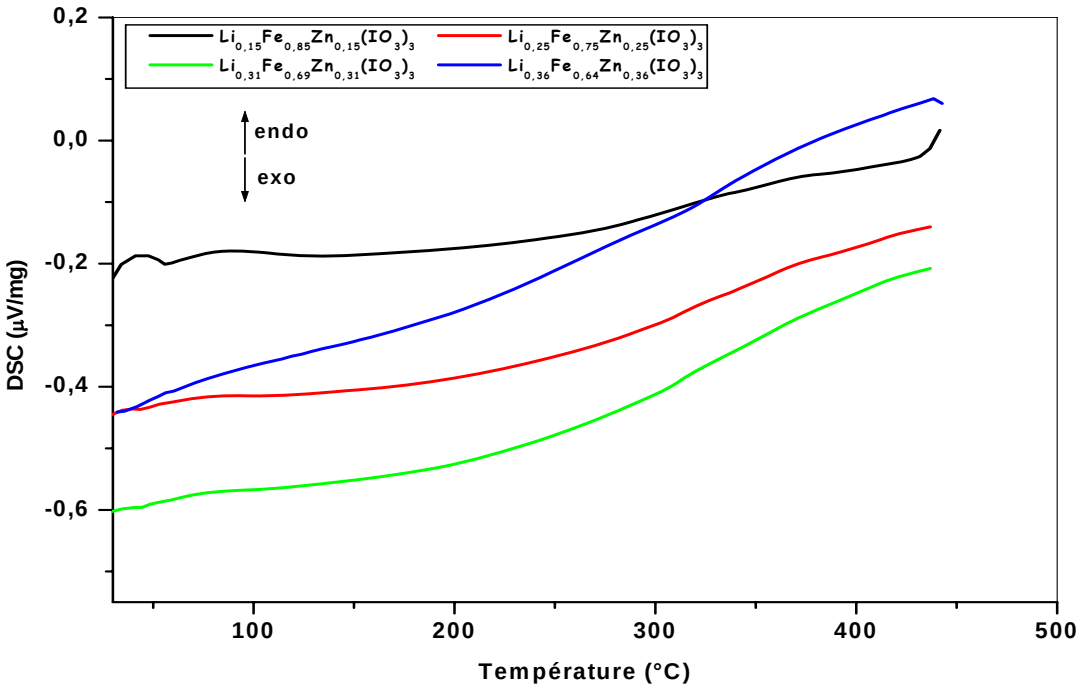


Fig. III-29 : Comportement thermique des solutions solides $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$.

III.4 Conclusion

Les analogies structurales qui existent entre les iodates des métaux (II) (Zn, Mn, Mg, Co, Ni et Cu), des métaux III (Fe, Cr, Ga, In) et α-$LiIO_3$ nous ont permis de synthétiser des iodates bi et trimétalliques. L'analogie provient du réseau anionique IO_3^- constituant un empilement hexagonal pseudo compact dans lequel les cations occupent les sites octaédriques. L'étude des cas de $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ et $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ confirment l'existence de solutions solides qui suivent la loi de Végard sur l'ensemble ou sur une partie du domaine de composition.

L'étude des solutions solides $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ a été mené dans le but de connaître l'effet de l'insertion du cuivre dans la maille du zinc, pour éventuellement éliminer la macle observée dans les iodates de métaux (II) comme Zn, Mn, Mg, Co, Ni. Le taux minimum d'insertion de cuivre nécessaire pour retrouver la symétrie de la maille de l'iodate de cuivre est de 0,84. Malheureusement, nous avons pu constater que la qualité de ces cristaux était fortement altérée, et qu'elle compromet tout développement possible comme matériau pour l'optique non linéaire quadratique.

L'étude des solutions solides $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,40$, montre que ces composés trimétalliques sont isostructuraux et qu'ils cristallisent dans le groupe d'espace $P6_3$ tout comme l'iodate de fer. Le point important à noter est que contrairement à l'iodate de lithium, aucune bande d'absorption n'est observée entre 1540 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} (6,5-8 µm). Les cristaux de ces composés trimétalliques sont très petits et leur qualité cristalline n'a pas permis de réaliser une étude structurale sur monocristaux. Comme les composés précédents, leur développement comme matériau pour l'optique non linéaire quadratique, apparaît compromis.

Références bibliographiques

[1] D. Phanon, B. Bentria, E. Jeanneau, D. Benbertal, A. Mosset, I. Gautier-Luneau ; *Z. Kristallogr.*; 221; 635-642 ; (2006).

[2] M. Nespolo; *Z. Kristallogr.* ; 219; 57-71; (2004).

[3] R. Liminga ; S. C. Abrahams ; J. L. Bernstein ; *J. Chem. Phys.* ; 62 ; 4388-4399 ; (1975).

[4] D. Phanon; B. Bentria; D. Benbertal; A. Mosset; I. Gautier-Luneau; *Sol. State. Sci.*; 8; 1466-1472 ; (2006).

[5] H. Berman, C. W. Wolfe ; *Amer. Mineral* ; 25 ; 505 ; (1940).

[6] S. F. Kaplan; *Thèse PhD*; Université de New Mexico; (1966).

[7] C. Palache, O. W. Jarrell ; *Amer. Mineral* ; 24 ; 388 ; (1939).

[8] S. Ghose ; *Acta Cryst.* ; 15 ; 1105-1109 ; (1962).

[9] S. Ghose, S. Wan; *Acta Cryst.* ; B30 ; 965-974 ; (1974).

[10] S. Peter, G. Pracht, N. Lange, H. D. Lutz ; *Z.Anorg.Allg.Chem.* ; 626 ; 208 ; (2000).

[11] I. Lepeshkov ; *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Trans.* ; 22 ; 1232 ; (1977).

[12] J. Laugier, B. Bochu ; *CELREF V3*, Laboratoire de Matériaux Génie Physique ; (2003).

[13] S. K. Kurtz, T. T. Perry; *J. Appl. Phys.*; 39; 3798-3813; (1968).

[14] D. Phanon ; *Thèse de doctorat* ; Université Joseph Fourier-Grenoble; (2006).

[15] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan,D. N. Nikogosyan; "*Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Springer Series in Optical Sciences*"; Ed. A. E. Siegman; Vol. 64; 71 (1991).

[16] W. E. Dasent, T. C. Waddington; *J. Chem. Soc.*; 2429-2432; (1960).

[17] D. Phanon, A. Mosset, I. Gautier-Luneau, *J. Mater. Chem.* , 17, 1123-1130, (2007).

[18] A. Rosenzweig, B. Morosin ; *Acta Cryst.* ; 20 ; 758-761 ; (1966).

[19] M. Jansen ; *J. Solid State Chem.* ; 17; 1-6; (1976).

[20] Y. C. Lan, X. L. Chen, C. L. Lin ; *J. Cryst. Growth*; 240; 526-530; (2002).

[21] T. D. Sheng, F. Z. Ming, L. W. Xiu; *Acta Phys. Sinica*; 30; 234-241; (1981).

[22] J. Rodriguez-Carvajal ; *Programme FullProf* ; Laboratoire Leon Brillouin ; Version 3.5d ; Octobre 1998.

IV.1 Introduction……. 100
IV.2 Etude des composés $MGd(IO_3)_4$ avec M={Ag ou Na}…… 100
IV.2.1 Synthèse et caractérisation…… 100
IV.2.1.1 Synthèse de $AgGd(IO_3)_4$…….. 100
IV.2.1.2 Synthèse de $NaGd(IO_3)_4$…… 101
IV.2.1.3 caractérisation sur poudre…….. 101
IV.2.2 Etude structurale du composé $AgGd(IO_3)_4$……... 103
IV.2.2.1 Environnement de l'argent……. 108
IV.2.2.2 Environnement du gadolinium……... 112
IV.2.2.3 Environnement de l'iode…… 115
IV.2.2.4 Structure cristalline de $AgGd(IO_3)_4$…… 119
IV.3 Fenêtre de transparence…… 121
IV.4 Test Génération Seconde Harmonique (GSH) et seuil de dommage optique…… 122
IV.5 Conclusion…… 123
Références bibliographiques…… 123

IV.1 Introduction :

Dans le but d'obtenir des matériaux laser convertisseurs de fréquences, nous nous sommes intéressés aux matrices bimétalliques de type $A^IM^{III}(IO_3)_4$ qui pourront être dopées avec des ions luminescents. Préalablement différents composés ont été synthétisés et caractérisés $NaIn(IO_3)_4$, $AgIn(IO_3)_4$, $NaY(IO_3)_4$, $AgY(IO_3)_4$ et $AgBi(IO_3)_4$ **[1]**. Si $NaIn(IO_3)_4$ et $AgIn(IO_3)_4$ sont centrosymétriques, les composés $NaY(IO_3)_4$, $AgY(IO_3)_4$ et $AgBi(IO_3)_4$ se sont avérés être isostructuraux et non centrosymétriques (Tableau IV-1). En effet, pour être bifonctionnelle, la matrice iodate devra être non centrosymétrique.

Tableau IV-1 : Données cristallographiques de certains iodates bimétalliques **[1]**.

Composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å^3)	*Groupe d'espace*
$NaIn(IO_3)_4$	7,234	15,211	14,957	101,63	1612,0	$P2_1/c$
$AgIn(IO_3)_4$	7,318	15,167	14,945	100,99	1628,4	$P\ 2_1/c$
$NaY(IO_3)_4$	31,159	5,553	12,537	91,12	2168,8	*Cc*
$AgY(IO_3)_4$	31,227	5,547	12,556	91,11	2178,0	*Cc*
$AgBi(IO_3)_4$	31,606	5,588	12,729	90,79	2247,9	*Cc*

Les ions yttrium et bismuth peuvent être substitués par des ions lanthanides luminescents, mais nous avons préféré essayer d'obtenir une matrice pour laquelle le cation substitué avait un rayon ionique proche des lanthanides afin de minimiser les déformations dans le réseau. Pour cela nous avons choisi le gadolinium (III) qui a la configuration $4f^7$ et qui se trouve au milieu de la série des lanthanides. Pour une coordinence de huit, les rayons ioniques sont les suivants : $r(Y^{3+})$ = 1,02Å ; $r(Bi^{3+})$ = 1,17 Å ; $r(Gd^{3+})$ = 1, 05Å tandis que pour les lanthanides les rayons varient de 1,143 Å pour le Ce^{3+} à 0,98 Å pour Lu^{3+}.

IV.2 Etude des composés $MGd(IO_3)_4$ avec M={Ag ou Na}

IV.2.1 Synthèse et caractérisation

IV.2.1.1 Synthèse de $AgGd(IO_3)_4$:

Ce composé est obtenu par synthèse hydrothermale dans les conditions suivantes : 10^{-3} mole de nitrate de gadolinium hexahydrate, 10^{-3} mole de nitrate d'argent et 4.10^{-3} mole d'acide iodique ont été solubilisées dans 10 mL d'eau. Le mélange réactionnel, qui n'est pas totalement soluble à température ambiante, est placé dans une cuve en téflon qui est elle-même placée dans un autoclave. L'ensemble est chauffé dans une étuve à 200°C

pendant 60 heures puis mis à refroidir à une vitesse de 20°C/h jusqu'à température ambiante. La solution est filtrée et les cristaux (sous forme de plaquettes) ont été rincés à l'eau, puis séchés dans une étuve à 80°C. Le rendement molaire est de l'ordre de 93%.

Si le mélange réactionnel est chauffé à 200°C pendant seulement 24 heures, le composé est obtenu sous forme d'un mélange de poudre et de monocristaux trop petits pour l'étude structurale. L'analyse élémentaire effectuée sur ce composé donne, pour la formule $AgGdI_4O_{12}$, les résultast suivants :

% massiques calculés : Ag 11,18 ; Gd 16,30 ; I 52,62

% massiques expérimentaux : Ag 10,91 ; Gd 15,86 ; I 52,11

IV.2.1.2 Synthèse de $NaGd(IO_3)_4$:

Ce composé est obtenu par synthèse hydrothermale, en solubilisant dans 10 mL d'eau de l'iodate de sodium et le nitrate de gadolinium hexahydrate avec un rapport Na/Gd égal à 15. Le mélange est porté à 200°C pendant 60 heures puis mis à refroidir à une vitesse de 20°C/h jusqu'à la température ambiante. Des petites plaquettes ont été trouvées dans la solution. Le rendement molaire est de l'ordre de 71%. L'analyse élémentaire effectuée sur ce composé donne, pour la formule $NaGdI_4O_{12}$, les résultats suivants :

% massiques calculés : Na 2,61 ; Gd 17,87 ; I 57,69

% massiques expérimentaux : Na 2,74 ; Gd 17,39 ; I 57,26

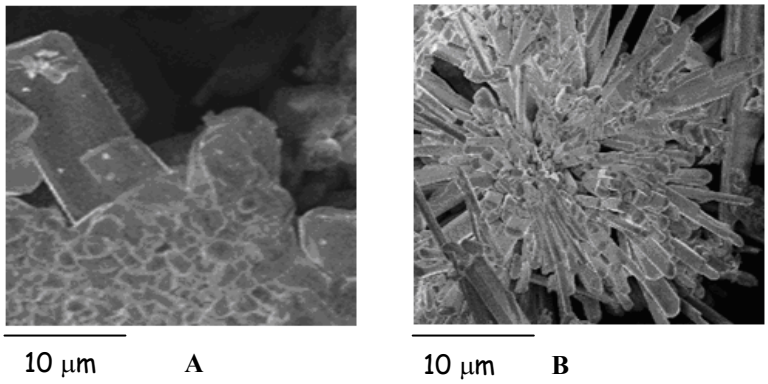


Fig.IV-1 : Cliché de monocristaux des composés bimétalliques $MGd(IO_3)_4$
A : M=Ag
B : M=Na.

IV.2.1.3 caractérisation sur poudre

Les diffractogrammes de ces deux composés ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 (Fig.IV-2). Ils présentent une très grande analogie entre eux, ce qui montre que ces deux composés sont isostructuraux.

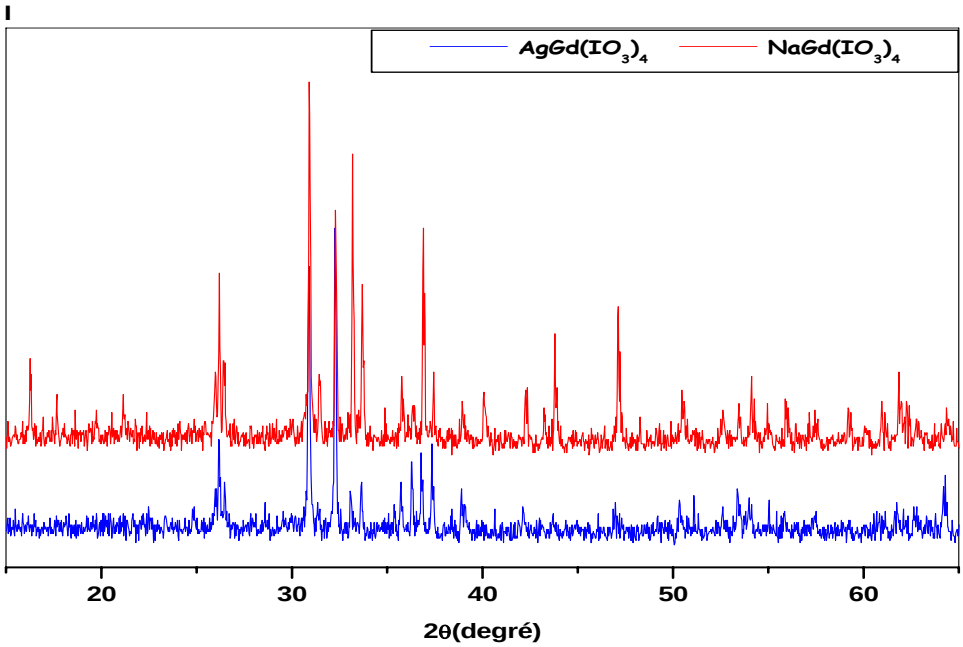


Fig.IV-2 : Diffractogrammes de poudre des composés $AgGd(IO_3)_4$ et $NaGd(IO_3)_4$ enregistrés à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cobalt (λ=1,7889 Å)

A l'aide du logiciel Fullprof **[2],** l'affinement sur poudre des paramètres de maille des deux composés isostructuraux dans le groupe d'espace *C*c donne de bons facteurs de reliabilité (R_p=12,3 ; R_{wp}=12,3 et χ^2=1,72 pour $AgGd(IO_3)_4$ et R_p=13,2 ; R_{wp}=14,4 et χ^2=3,16 pour $NaGd(IO_3)_4$) (Fig.IV-3 et Fig.IV-4).

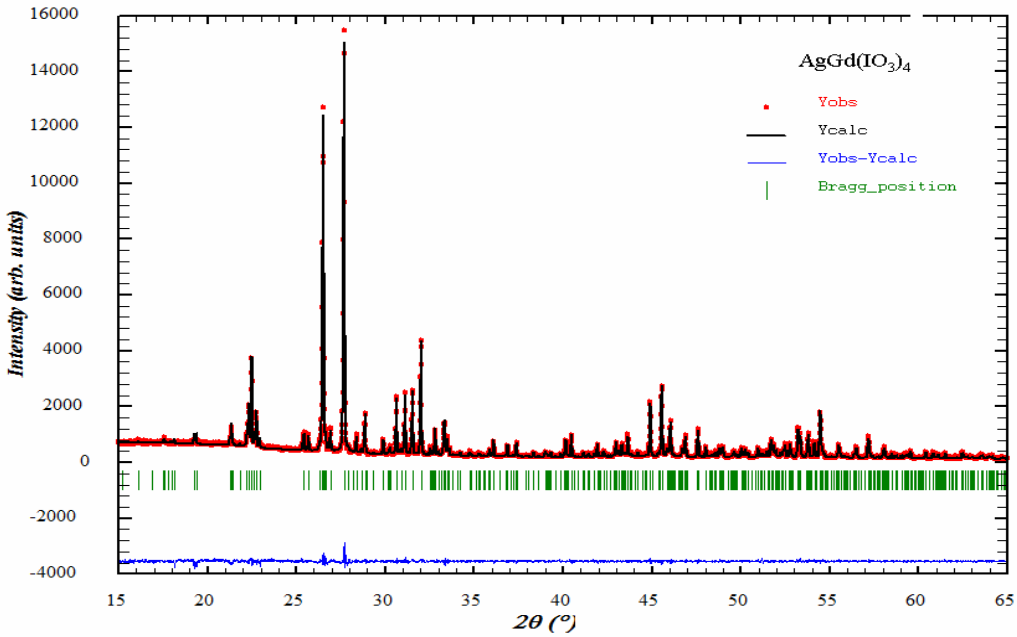


Fig. IV-3: Diffractogramme de poudre du composé $AgGd(IO_3)_4$ enregistré sur le diffractomètre D8 à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å) et affiné dans le groupe d'espace *C*c.

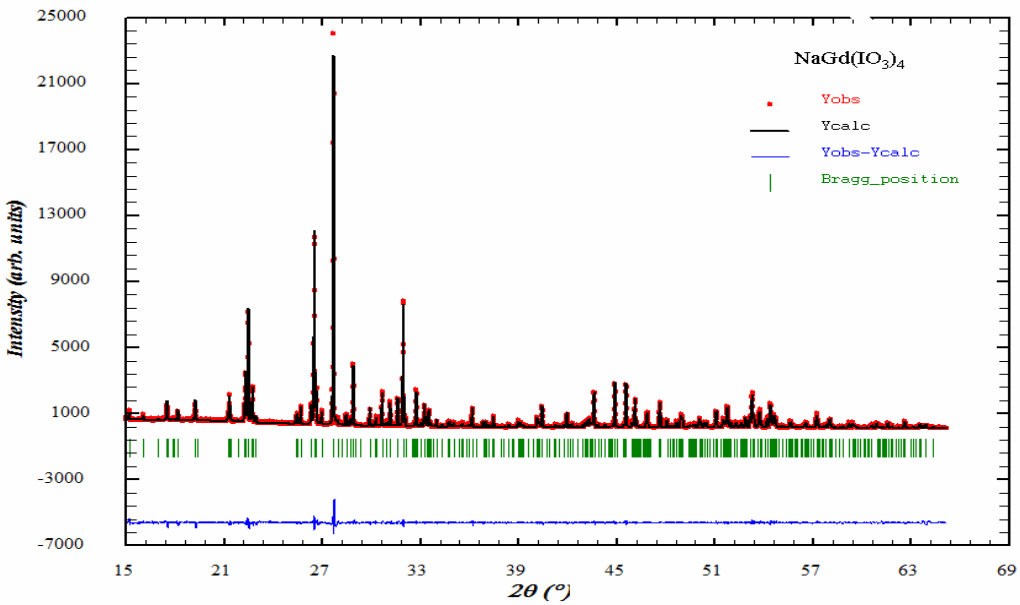


Fig. IV-4: Diffractogramme de poudre du composé $NaGd(IO_3)_4$ enregistré sur le diffractomètre D8 à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å) et affiné dans le groupe d'espace *C*c.

Les résultats de ces affinements sont présentés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2: Paramètres de maille des iodates bimétalliques anhydres $MGd(IO_3)_4$ obtenus dans le groupe d'espace Cc par affinement sur poudre avec Fullprof **[2]**.

Composé	***a* (Å)**	***b* (Å)**	***c* (Å)**	***β* (°)**	***V* (Å^3)**
$AgGd(IO_3)_4$	31,414(3)	5,586(3)	12,656(3)	91,083(3)	2220,60(2)
$NaGd(IO_3)_4$	31,335(3)	5,596(3)	12,642(3)	91,031(3)	2216,50(2)

IV.2.2 Etude structurale du composé $AgGd(IO_3)_4$.

Un monocristal incolore sous forme de plaquette et de dimensions 0,53x0,12x0,10 mm^3 a été sélectionné et monté sur une tête goniométrique. Les conditions d'enregistrement et l'affinement sur monocristal de ce composé sont présentés dans le tableau IV-3. Les positions atomiques, les facteurs équivalents (U_{eq}) et les facteurs de déplacement anisotropes sont reportés dans les tableaux IV-4 et IV-5. Les principales distances interatomiques et les angles de liaisons sont regroupés dans les tableaux IV-6 et IV-7. Ce composé est isotype de $NaY(IO_3)_4$, $AgY(IO_3)_4$ et $AgBi(IO_3)_4$, et comme eux il présente une macle par inversion. Le facteur de Flack, qui était proche de 0,5 avant l'affinement, devient nul avec une contribution des deux individus de 0,53(1) et 0,47(1).

Tableau IV-3: Données cristallographiques et affinement structural de $AgGd(IO_3)_4$

Formule	$AgGd(IO_3)_4$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	964,72
Température (K)	293
$\lambda(K\alpha_1$ (Ag)) (Å)	0,56087
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	*C*c (9)
a (Å)	31,374(3)
b (Å)	5,581(1)
c (Å)	12,638(1)
β (°)	91,13(1)
V ($Å^3$)	2212,5(5)
Z	8
D_X ($g.cm^{-3}$)	5,792
μ (mm^{-1})	10,055
F(000)	3352
Domaine angulaire θ_{min}-θ_{max} (°)	3,07-21,4
Limites d'indice h, k, l	$-40\leq40$ $-7\leq6$ $-16\leq16$
Nombre de réflexions mesurées	38934
Nombre de réflexions indépendantes	4986
Nombre de paramètres affinés	327
R_{int}	0,0256
R_1	0,0136(pour 4784 réflexions avec $I>2\sigma(I)$)
ωR_2	0,0286
Qualité de l'affinement (S)	1,119
Paramètre de Flack	0,00(16)
$\Delta\rho_{max}$/ $\Delta\rho_{min}$ ($e.Å^{-3}$)	0,704 / -1,118

Tableau IV-4: Coordonnées atomiques pour $AgGd(IO_3)_4$

Atome	x	y	z	U_{iso} ou U_{eq}
Ag1	0,155496(16)	0,23437(8)	0,23067(4)	0,02240(11)
Ag2	0,229264(15)	0,71067(7)	0,14501(4)	0,02216(10)
Gd1	0,112387(8)	0,78890(4)	0,023695(18)	0,00817(6)
Gd2	0,318961(8)	0,19342(4)	0,028165(19)	0,00899(6)
I1	0,257448(11)	0,20137(5)	0,32552(3)	0,01147(7)
I2	0,198036(10)	0,25760(5)	-0,01579(3)	0,00928(7)
I3	0,093158(10)	0,29978(5)	-0,18240(3)	0,00924(7)
I4	0,036101(10)	0,25942(7)	0,11624(2)	0,00897(7)
I5	0,337038(10)	0,70462(5)	0,23513(3)	0,00940(8)
I6	0,395920(11)	-0,26308(7)	-0,07069(3)	0,01003(7)
I7	0,435058(11)	0,17595(6)	0,15997(3)	0,01111(8)
I8	-0,00275(11)	0,81529(6)	-0,11247(3)	0,01108(8)
O11	0,21759(16)	-0,0112(6)	0,2811(4)	0,0199(7)
O12	0,22069(12)	0,4471(7)	0,3362(3)	0,0214(8)
O13	0,26293(12)	0,1017(7)	0,4618(3)	0,0201(8)
O21	0,16889(11)	0,5009(6)	0,0438(3)	0,0163(8)
O22	0,24679(10)	0,3237(6)	0,0590(3)	0,0152(7)
O23	0,17644(11)	0,0208(6)	0,0674(3)	0,0142(8)

O31	0,11423(13)	0,5816(6)	-0,1349(3)	0,0155(8)
O32	0,12467(12)	0,3181(6)	-0,2995(3)	0,0150(8)
O33	0,12804(12)	0,0996(6)	-0,1065(3)	0,0143(8)
O41	0,06165(12)	0,4582(7)	0,0240(3)	0,0169(8)
O42	0,08200(12)	0,0690(7)	0,1445(3)	0,0154(8)
O43	0,03939(12)	0,4459(7)	0,2329(3)	0,0165(9)
O51	0,30640(12)	0,6700(6)	0,3542(3)	0,0149(8)
O52	0,31475(13)	0,4403(6)	0,1754(3)	0,0155(8)
O53	0,30232(11)	0,9183(7)	0,1670(3)	0,0149(8)
O61	0,36891(13)	-0,4630(7)	0,0181(3)	0,0216(9)
O62	0,35206(13)	-0,0582(7)	-0,0982(3)	0,0209(9)
O63	0,39186(12)	-0,4343(7)	-0,1915(3)	0,0154(8)
O71	0,47016(14)	0,0090(8)	0,0764(4)	0,0236(10)
O72	0,38497(12)	0,0577(7)	0,1045(3)	0,0163(9)
O73	0,43784(14)	0,0002(7)	0,2794(4)	0,0219(10)
O81	0,04586(12)	0,9364(7)	-0,0523(4)	0,0170(8)
O82	-0,00391(13)	0,9964(7)	-0,2298(3)	0,0188(9)
O83	-0,03935(14)	0,9740(8)	-0,0304(4)	0,0242(10)

Tableau IV-5: Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour $AgGd(IO_3)_4$

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ag1	0,0207(2)	0,0284(2)	0,0182(3)	-0,0064(2)	0,0017(2)	0,0072(2)
Ag2	0,0234(2)	0,0168(2)	0,0261(3)	-0,008(2)	-0,007(2)	0,00232(1)
Gd1	0,0093(1)	0,0080(1)	0,0072(1)	0,00003(9)	-0,0001(1)	0,0004(1)
Gd2	0,00962(1)	0,00984(1)	0,00752(1)	-0,0002(1)	0,00025(1)	0,00131(9)
I1	0,01293(1)	0,01076(1)	0,01082(2)	0,0011(1)	0,0028(1)	0,0003(1)
I2	0,0089(2)	0,0084(1)	0,01054(2)	-0,0014(1)	0,00103(1)	-0,0006(1)
I3	0,0098(1)	0,0088(2)	0,0091(2)	0,00154(1)	-0,0005(1)	-0,0011(1)
I4	0,00840(2)	0,00856(1)	0,0100(2)	-0,0008(1)	0,00056(1)	-0,0003(1)
I5	0,01023(2)	0,00851(2)	0,0095(2)	0,00127(1)	0,00010(1)	-0,0004(1)
I6	0,00970(2)	0,00963(1)	0,01075(2)	-0,0009(1)	0,00012(1)	0,0006(1)
I7	0,01033(2)	0,01273(2)	0,0103(2)	-0,0003(1)	-0,0002(1)	0,00023(1)
I8	0,01001(2)	0,01202(2)	0,0112(2)	-0,0005(1)	-0,0004(1)	-0,0003(3)
O11	0,0208(2)	0,0154(1)	0,024(2)	-0,0012(2)	-0,0001(1)	-0,008(2)
O12	0,0204(2)	0,0187(2)	0,025(2)	-0,0005(2)	-0,002(2)	0,0076(2)
O13	0,025(2)	0,024(2)	0,0115(2)	0,0032(2)	0,0037(1)	0,0074(2)
O21	0,0158(2)	0,0139(2)	0,019(2)	-0,008(2)	-0,002(1)	0,0085(1)
O22	0,0113(2)	0,0137(2)	0,020(2)	-0,003(1)	-0,005(1)	0,0006(1)
O23	0,0146(2)	0,0157(2)	0,012(2)	0,0044(1)	-0,0037(2)	-0,004(1)
O31	0,022(2)	0,0115(2)	0,013(2)	-0,002(1)	0,0021(2)	-0,0047(1)
O32	0,022(2)	0,0148(2)	0,008(2)	0,0000(1)	0,0013(2)	-0,0004(1)
O33	0,017(2)	0,0121(2)	0,014(2)	0,0056(1)	-0,0028(2)	-0,0006(1)
O41	0,017(2)	0,016(2)	0,018(2)	0,0005(2)	0,0052(2)	-0,009(1)
O42	0,0134(2)	0,018 (2)	0,015(2)	-0,0044(2)	-0,0008(2)	0,0083(1)
O43	0,016(2)	0,017(2)	0,017(2)	-0,0094(2)	0,0026(2)	-0,0021(1)
O51	0,016(2)	0,0187(2)	0,011(2)	-0,0037(1)	0,0038(2)	-0,006 (1)
O52	0,021(2)	0,0126(2)	0,013(2)	-0,0073(1)	0,0022(1)	-0,0042(1)
O53	0,0120(2)	0,0143(2)	0,018(2)	0,0045(2)	-0,0034(2)	0,0036(1)
O61	0,022(2)	0,021(2)	0,022(2)	0,0042(2)	0,0035(2)	-0,0063(2)
O62	0,018(2)	0,023(2)	0,021(3)	-0,0047(2)	-0,0041(2)	0,0123(2)

O63	0,015(2)	0,0166(2)	0,015(2)	-0,0075(2)	-0,0003(2)	-0,0023(1)
O71	0,019(2)	0,033(2)	0,020(3)	-0,0045(2)	0,0051(2)	0,0123(2)
O72	0,011(2)	0,0152(2)	0,022(3)	-0,0017(2)	-0,0054(2)	-0,0006(2)
O73	0,025(2)	0,024(2)	0,016(2)	0,0038(2)	-0,0023(2)	0,0066(2)
O81	0,014(2)	0,0156(2)	0,022(2)	-0,0001(2)	-0,0057(2)	0,0001(2)
O82	0,019(2)	0,020(2)	0,017(3)	0,0064(2)	-0,0002(2)	0,0010(2)
O83	0,020(2)	0,033(2)	0,020(3)	-0,001(2)	0,0040(2)	0,0148(2)

Tableau IV-6: Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour $AgGd(IO_3)_4$

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Ag1	$O31^{II}$	2,389(4)	I2	O23	1,828(4)
Ag1	O11	2,456(5)	I2	O33	2,611(4)
Ag1	O23	2,482(4)	I2	$O11^{VI}$	2,986(4)
Ag1	O42	2,694(4)	I3	O32	1,799(4)
Ag1	O12	2,695(4)	I3	O31	1,804(4)
Ag1	$O32^{II}$	2,703(4)	I3	O33	1,823(4)
Ag1	O21	2,829(4)	I3	$O43^{IV}$	2,436(4)
Ag1	$O33^{I}$	2,920(4)	I3	O41	2,944(4)
Ag2	$O11^{III}$	2,351(5)	I3	$O81^{V}$	3,019(4)
Ag2	O22	2,484(3)	I4	O43	1,806(4)
Ag2	O21	2,549(4)	I4	O41	1,808(4)
Ag2	$O23^{III}$	2,577(4)	I4	O42	1,820(4)
Ag2	O53	2,578(4)	I4	$O71^{VII}$	2,536(4)
Ag2	$O13^{IV}$	2,769(4)	I4	$O82^{II}$	2,738(4)
Ag2	O12	2,847(4)	I4	$O81^{V}$	2,812(4)
Ag2	O52	3,095(4)	I5	O52	1,793(4)
Gd1	O31	2,316(4)	I5	O51	1,812(4)
Gd1	$O32^{II}$	2,337(4)	I5	O53	1,821(4)
Gd1	$O42^{III}$	2,396(4)	I5	$O63^{I}$	2,456(4)
Gd1	O21	2,403(3)	I5	$O62^{II}$	2,918(4)
Gd1	O81	2,425(4)	I5	$O72^{III}$	2,995(4)
Gd1	O41	2,437(4)	I6	O63	1,803(4)
Gd1	$O23^{III}$	2,445(4)	I6	O61	1,806(4)
Gd1	$O33^{III}$	2,447(4)	I6	O62	1,817(4)
Gd2	O52	2,321(4)	I6	$O83^{VIII}$	2,549(4)
Gd2	$O51^{IV}$	2,353(4)	I6	$O73^{VI}$	2,751(4)
Gd2	O62	2,381(4)	I6	O72	2,873(4)
Gd2	O72	2,390(4)	I7	O73	1,800(4)
Gd2	$O53^{V}$	2,396(4)	I7	O71	1,801(4)
Gd2	O22	2,417(3)	I7	O72	1,831(4)
Gd2	$O61^{III}$	2,481(4)	I7	$O63^{I}$	2,746(4)
Gd2	$O13^{VI}$	2,539(4)	I7	$O82^{IX}$	2,974(4)
I1	O12	1,799(4)	I7	$O83^{X}$	3,046(4)
I1	O11	1,805(4)	I8	O82	1,794(4)
I1	O13	1,815(4)	I8	O83	1,796(4)
I1	$O53^{V}$	2,933(4)	I8	O81	1,821(4)
I1	O52	2,957(4)	I8	$O43^{IV}$	2,792(4)
I1	O51	3,051(4)	I8	$O73^{XI}$	2,888(4)
I2	O21	1,810(3)	I8	$O71^{VII}$	3,070(4)
I2	O22	1,820(3)			

Tableau IV-7: Valeurs des angles (°) (incertitudes) pour $AgGd(IO_3)_4$

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
$O31^{II}$	Ag1	O11	119,58(2)	O21	Gd1	O41	88,50(1)
$O31^{II}$	Ag1	O23	162,51(1)	O81	Gd1	O41	72,58(1)
O11	Ag1	O23	74,11(1)	O31	Gd1	$O23^{III}$	115,20(1)
$O31^{II}$	Ag1	O42	87,88(1)	$O32^{II}$	Gd1	$O23^{III}$	78,45(1)
O11	Ag1	O42	125,60(1)	$O42^{III}$	Gd1	$O23^{III}$	81,15(1)
O23	Ag1	O42	74,82(1)	O21	Gd1	$O23^{III}$	74,26(1)
$O31^{II}$	Ag1	O12	82,83(1)	O81	Gd1	$O23^{III}$	127,39(1)
O11	Ag1	O12	61,77(1)	O41	Gd1	$O23^{III}$	159,17(1)
O23	Ag1	O12	114,34(1)	O31	Gd1	$O33^{III}$	76,32(1)
O42	Ag1	O12	170,47(1)	$O32^{II}$	Gd1	$O33^{III}$	142,40(1)
$O31^{II}$	Ag1	$O32^{II}$	60,37(1)	$O42^{III}$	Gd1	$O33^{III}$	93,08(1)
O11	Ag1	$O32^{II}$	146,33(1)	O21	Gd1	$O33^{III}$	112,83(1)
O23	Ag1	$O32^{II}$	115,23(1)	O81	Gd1	$O33^{III}$	71,06(1)
O42	Ag1	$O32^{II}$	87,62(1)	O41	Gd1	$O33^{III}$	132,64(1)
O12	Ag1	$O32^{II}$	58,92(1)	$O23^{III}$	Gd1	$O33^{III}$	66,53(1)
$O31^{II}$	Ag1	O21	117,34(1)	O52	Gd2	$O51^{IV}$	123,07(1)
O11	Ag1	O21	112,33(1)	O52	Gd2	O62	157,00(1)
O23	Ag1	O21	60,84(1)	$O51^{IV}$	Gd2	O62	68,37(1)
O42	Ag1	O21	89,02(1)	O52	Gd2	O72	85,82(1)
O12	Ag1	O21	93,32(1)	$O51^{IV}$	Gd2	O72	127,41(1)
$O32^{II}$	Ag1	O21	56,97(1)	O62	Gd2	O72	72,42(1)
$O31^{II}$	Ag1	$O33^{I}$	66,50(1)	O52	Gd2	$O53^{V}$	77,11(1)
O11	Ag1	$O33^{I}$	72,80(1)	$O51^{IV}$	Gd2	$O53^{V}$	148,94(1)
O23	Ag1	$O33^{I}$	111,47(1)	O62	Gd2	$O53^{V}$	102,55(1)
O42	Ag1	$O33^{I}$	78,69(1)	O72	Gd2	$O53^{V}$	72,61(1)
O12	Ag1	$O33^{I}$	99,43(1)	O52	Gd2	O22	67,90(1)
$O32^{II}$	Ag1	$O33^{I}$	125,44(1)	$O51^{IV}$	Gd2	O22	85,02(1)
O21	Ag1	$O33^{I}$	167,13(1)	O62	Gd2	O22	135,08(1)
$O11^{III}$	Ag2	O22	158,92(1)	O72	Gd2	O22	146,83(1)
$O11^{III}$	Ag2	O21	123,04(1)	$O53^{V}$	Gd2	O22	81,74(1)
O22	Ag2	O21	63,25(1)	O52	Gd2	$O61^{III}$	68,17(1)
$O11^{III}$	Ag2	$O23^{III}$	74,13(1)	$O51^{IV}$	Gd2	$O61^{III}$	78,24(1)
O22	Ag2	$O23^{III}$	124,32(1)	O62	Gd2	$O61^{III}$	97,90(1)
O21	Ag2	$O23^{III}$	69,62(1)	O72	Gd2	$O61^{III}$	73,89(1)
$O11^{III}$	Ag2	O53	77,03(2)	$O53^{V}$	Gd2	$O61^{III}$	132,80(1)
O22	Ag2	O53	103,53(1)	O22	Gd2	$O61^{III}$	111,73(1)
O21	Ag2	O53	155,58(1)	O52	Gd2	$O13^{VI}$	126,85(1)
$O23^{III}$	Ag2	O53	107,62(1)	$O51^{IV}$	Gd2	$O13^{VI}$	78,43(1)
$O11^{III}$	Ag2	$O13^{IV}$	115,43(1)	O62	Gd2	$O13^{IV}$	72,79(1)
O22	Ag2	$O13^{IV}$	82,63(1)	O72	Gd2	$O13^{VI}$	121,09(1)
O21	Ag2	$O13^{IV}$	92,66(1)	$O53^{V}$	Gd2	$O13^{VI}$	70,53(1)
$O23^{III}$	Ag2	$O13^{IV}$	71,40(1)	O22	Gd2	$O13^{VI}$	66,66(1)
O53	Ag2	$O13^{IV}$	64,34(1)	$O61^{III}$	Gd2	$O13^{VI}$	156,67(1)
$O11^{III}$	Ag2	O12	72,62(1)	O12	I1	O11	94,77(2)
O22	Ag2	O12	86,99(1)	O12	I1	O13	102,19(2)
O21	Ag2	O12	96,13(1)	O11	I1	O13	98,4(2)
$O23^{III}$	Ag2	O12	126,82(1)	O21	I2	O22	93,32(2)

O53	Ag2	O12	103,87(1)	O21	I2	O23	96,13(2)
O13^{IV}	Ag2	O12	161,66(1)	O22	I2	O23	99,48(2)
O11^{III}	Ag2	O52	112,23(1)	O32	I3	O31	91,19(2)
O22	Ag2	O52	55,36(1)	O32	I3	O33	97,71(2)
O21	Ag2	O52	118,16(1)	O31	I3	O33	98,44(2)
O23^{III}	Ag2	O52	157,53(1)	O43	I4	O41	98,85(2)
O53	Ag2	O52	55,91(1)	O43	I4	O42	98,27(2)
O13^{IV}	Ag2	O52	86,80(1)	O41	I4	O42	97,23(2)
O12	Ag2	O52	74,86(1)	O52	I5	O51	93,04(2)
O31	Gd1	O32^{II}	133,88(1)	O52	I5	O53	96,61(2)
O31	Gd1	O42^{III}	153,44(1)	O51	I5	O53	98,08(2)
O32^{II}	Gd1	O42^{III}	67,52(1)	O63	I6	O61	99,95(2)
O31	Gd1	O21	74,13(1)	O63	I6	O62	97,50(2)
O32^{II}	Gd1	O21	67,69(1)	O61	I6	O62	98,33(2)
O42^{III}	Gd1	O21	132,13(1)	O73	I7	O71	100,93(2)
O31	Gd1	O81	82,10(1)	O73	I7	O72	98,72(2)
O32^{II}	Gd1	O81	126,16(1)	O71	I7	O72	96,84(2)
O42^{III}	Gd1	O81	71,39(1)	O82	I8	O83	101,32(2)
O21	Gd1	O81	153,73(1)	O82	I8	O81	97,98(2)
O31	Gd1	O41	69,54(1)	O83	I8	O81	96,64(2)
O32^{II}	Gd1	O41	84,29(1)				
O42^{III}	Gd1	O41	103,00(1)				

Cartes de symétrie : ^{I}(x, -y, z+1/2); ^{II}(x, 1-y, z+1/2) ; ^{III}(x, 1+y, z); ^{IV}(x, 1-y, z-1/2) ; ^{V}(x, y-1, z); ^{VI}(x, -y, z-1/2) ; ^{VII}(x-1/2, y+1/2, z) ; ^{VIII}(x+1/2, y-3/2, z) ; ^{IX}(x+1/2, 3/2-y, z+1/2) ; ^{X}(x+1/2, y-1/2, z) ; ^{XI}(x-1/2, 1/2-y, z-1/2)

Le composé $AgGd(IO_3)_4$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace non centrosymétrique *C*c. L'étude structurale révèle une structure bidimensionnelle dans laquelle les cations gadolinium et argent sont connectés aux travers des iodates. L'unité asymétrique est constituée de deux cations argent (I), deux cations gadolinium (III) et huit anions iodates.

IV.2.2.1 Environnement de l'argent

Les deux atomes d'argent sont coordonnés à huit atomes d'oxygène. Ayant exclu le dodécaèdre, l'antiprisme d'Archimède et le prisme trigonal bicapé, la géométrie qui décrit mieux l'environnement de Ag1 et Ag2 semble être un pseudo cube avec un des sommets qui est déplacé (Fig.IV-5).

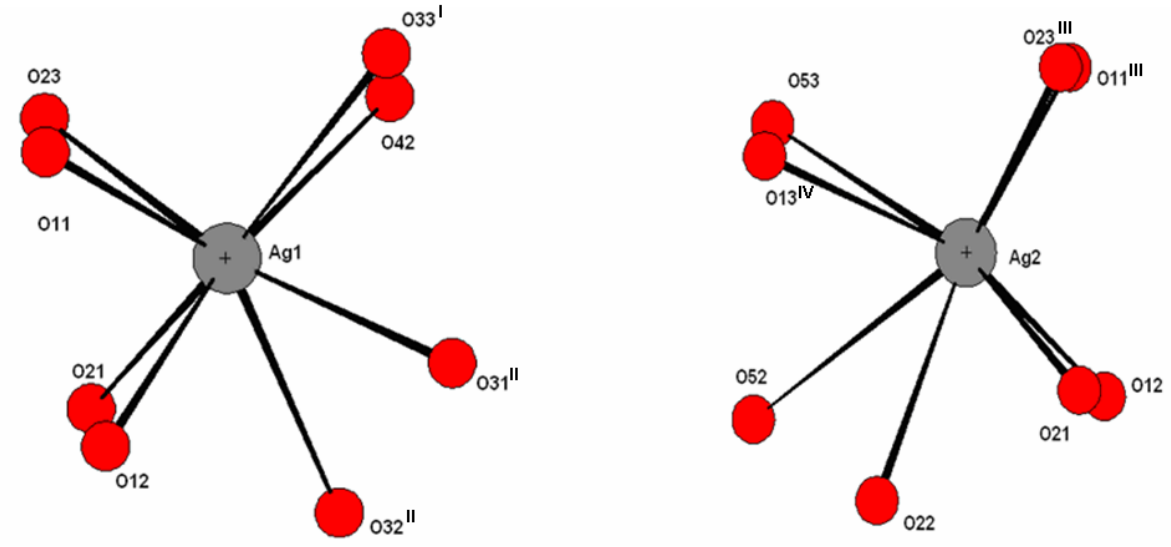


Fig.IV-5 : Environnement des atomes Ag1 et Ag2.

Les sept atomes $O33^{I}$, $O31^{II}$, O11, O12, O42, O23 et O21 coordonnés à Ag1, décrivent sept sommets du cube. Le huitième atome $O32^{II}$ est en dehors du cube du fait de l'environnement contraint des autres atomes d'oxygène du groupement $I(4)O_3$. L'angle entre les deux faces opposées ($O33^{I}$ O11 O12 $O31^{II}$) et (O42, O23, O21) étant égal à 3,3(3)°. Les distances Ag1-O sont comprises entre 2,389(4) Å et 2,920(4) Å et les angles O-Ag1-O entre 56,97(1)° et 170,47(1)°.

L'environnement pseudo cubique d'Ag2 est beaucoup plus distordu que celui d'Ag1. Il compte également sept atomes d'oxygène constituant sept des sommets et le huitième O52 est en dehors du cube. L'angle entre les deux faces opposées ($O13^{IV}$, $O23^{III}$, O21 O22) et (O53, $O11^{III}$, O12) est de 13,78(2)°. Les distances Ag2-O varient entre 2,351(5) Å et 3,095(4) Å et les angles O-Ag2-O sont compris entre 55,36(1)° et 161,66(1)°.

L'atome Ag1 est coordonné à cinq anions iodates différents, trois d'entre eux étant chélatants. Tandis que Ag2 est relié à six anions iodates dont deux d'entre eux sont chélatants (Fig.IV-6).

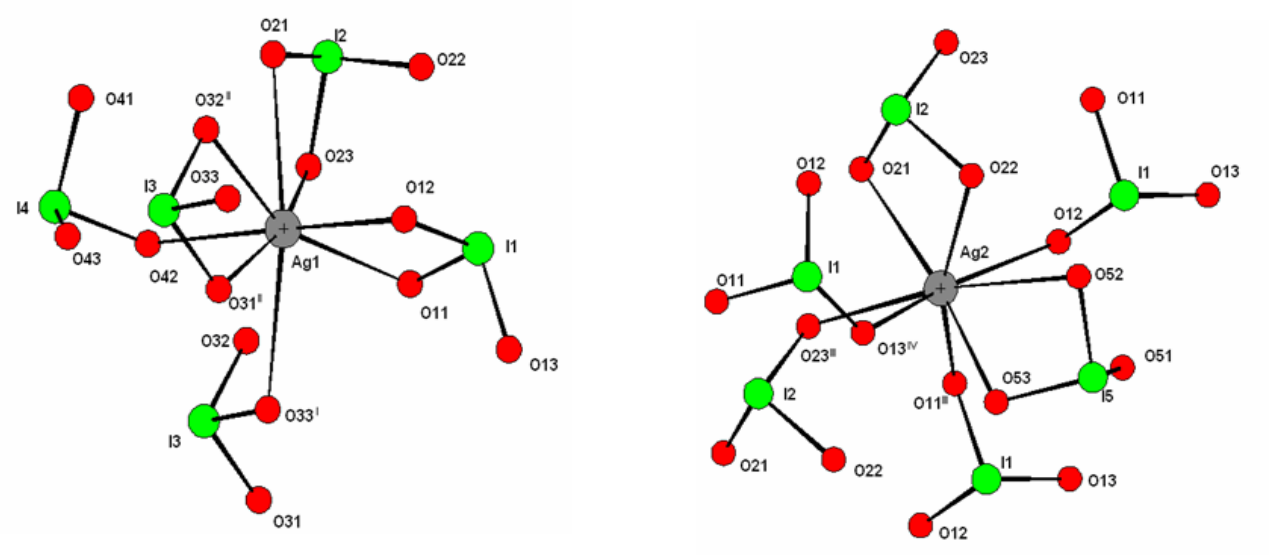
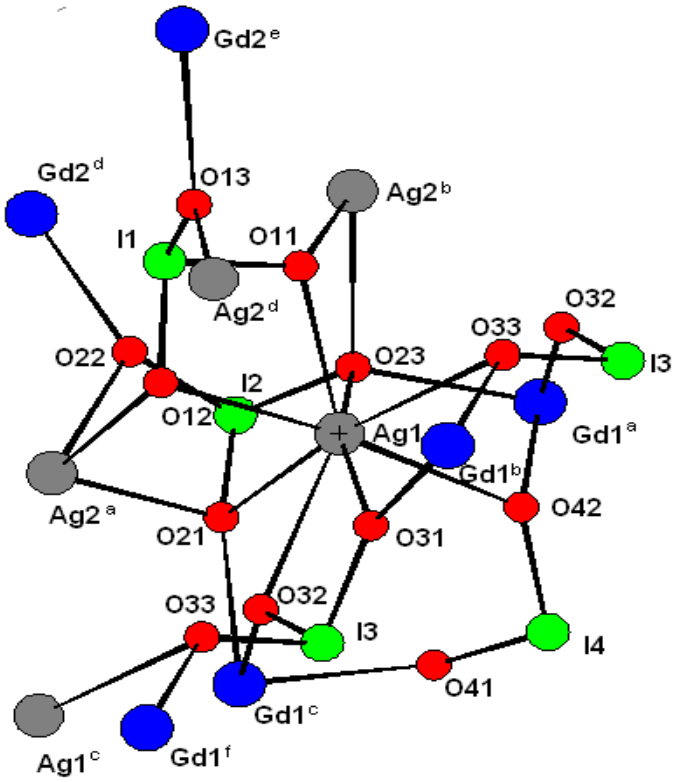


Fig.IV-6 : Environnement des atomes Ag1 et Ag2 montrant la coordination des groupements iodates.

Dans le proche voisinage de l'atome Ag1, il y a dix atomes métalliques : six atomes de gadolinium et quatre atomes d'argent (Fig.IV-7).



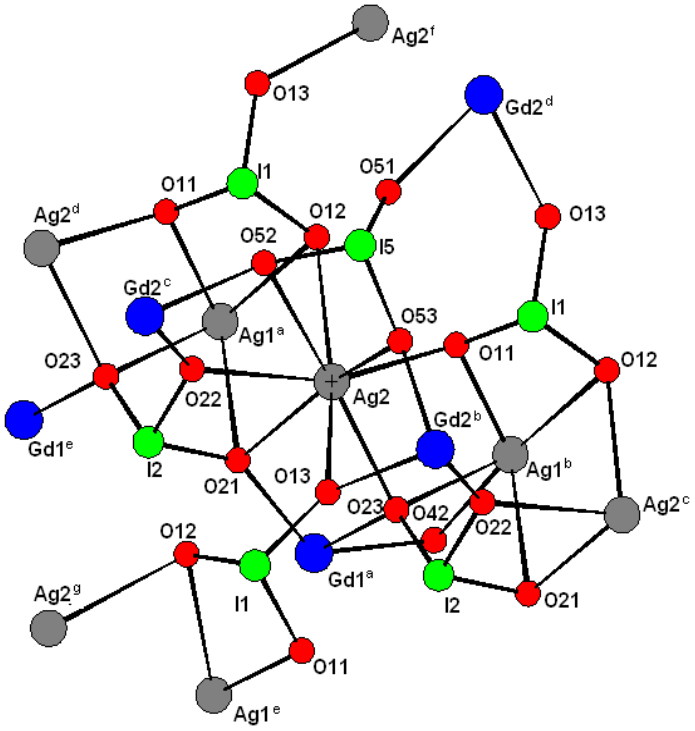
d(Ag1···Gd1[a]) = 3,836 Å
d(Ag1···Gd1[b])= 3,970 Å
d(Ag1···Gd1[c]) = 4,256 Å
d(Ag1···Gd2[d]) = 5,781 Å
d(Ag1···Gd2[e]) = 6,736 Å
d(Ag1···Gd1[f]) = 6,742 Å
d(Ag1···Ag2[a]) = 3,700 Å
d(Ag1···Ag2[b]) = 3,895 Å
d(Ag1···Ag1[c]) = 5,581 Å = b
d(Ag1···Ag2[d]) = 5,691 Å

Fig.IV-7 : Voisinage métallique de l'atome Ag1 aux travers des groupements iodates.

Cinq atomes métalliques (Gd1[a], Gd1[b], Gd1[c], Ag2[a] et Ag2[b]) sont liés à l'atome Ag1 par l'intermédiaire de deux oxygènes en pont de deux iodates, conduisant à la formation de

cinq cycles à quatre chaînons avec les distances Ag1···M les plus courtes comprises entre 3,700 Å à 4,256 Å. Alors que les cinq autres atomes métalliques ($Gd2^d$, $Gd2^e$, $Gd1^f$, $Ag1^c$ et $Ag2^d$) sont reliés par de simples ponts iodates, conduisant à des distances Ag1···M les plus longues variant de 5,581 à 6,742 Å.

L'atome Ag2 compte douze proches voisins métalliques, dont cinq atomes de gadolinium et sept atomes d'argent (Fig.IV-8).



$d(Ag2\cdots Gd1^a) = 3{,}970$ Å

$d(Ag2\cdots Gd2^b) = 4{,}186$ Å

$d(Ag2\cdots Gd2^c) = 4{,}313$ Å

$d(Ag2\cdots Gd2^d) = 5{,}578$ Å

$d(Ag2\cdots Gd1^e) = 6{,}736$ Å

$d(Ag2\cdots Ag1^a) = 3{,}700$ Å

$d(Ag2\ldots Ag1^b) = 3{,}895$ Å

$d(Ag2\cdots Ag2^c) = d(Ag2\cdots Ag2^d) = 5{,}581$ Å = b

$d(Ag2\cdots Ag1^e) = 5{,}691$ Å

$d(Ag2\cdots Ag2^f) = d(Ag2\cdots Ag2^g) = 6{,}742$ Å

Fig.IV-8 : Voisinage métallique de l'atome Ag2 aux travers des groupements iodates.

Les atomes ($Gd1^a$, $Gd2^b$, $Gd2^c$, $Ag1^a$ et $Ag1^b$) sont reliés à l'atome Ag2 par l'intermédiaire de deux oxygènes en pont de deux iodates, conduisant à la formation de cinq cycles à quatre chaînons avec les distances Ag2···M les plus courtes allant de 3,700 Å à 4,313 Å (Fig.IV-9-A). Trois atomes ($Gd2^d$, $Ag2^c$ et $Ag2^d$) sont reliés à Ag2 par l'intermédiaire de deux ponts iodates différents, conduisant à la formation de trois cycles à huit atomes avec des distances Ag2···M comprises entre 5,578 Å à 5,581 Å (Fig.IV-9-B). Les quatre autres atomes métalliques sont reliés par l'intermédiaire d'un simple pont iodate. Les distances Ag2···M, qui sont les plus longues, varient de 5,691 Å à 6,742 Å.

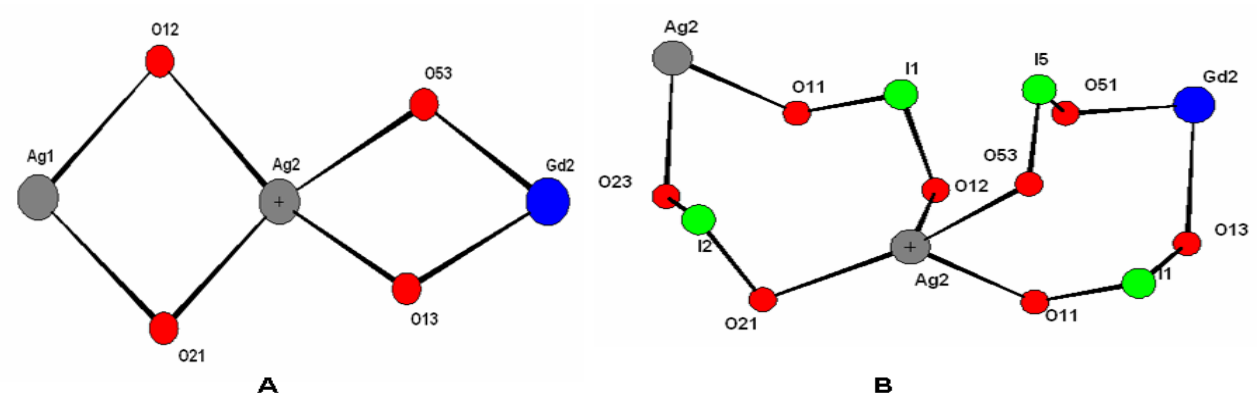


Fig.IV-9 : Cycles de connexion de l'atome Ag2.
A : Cycles à quatre atomes
B : Cycle à huit atomes

IV.2.2.2 Environnement du gadolinium

Les deux atomes de gadolinium Gd1 et Gd2 sont coordonnés à huit atomes d'oxygène provenant de groupements iodates différents (Fig.IV-10). Les environnements autour des atomes Gd1 et Gd2 sont des antiprismes d'Archimède (Fig.IV-11).

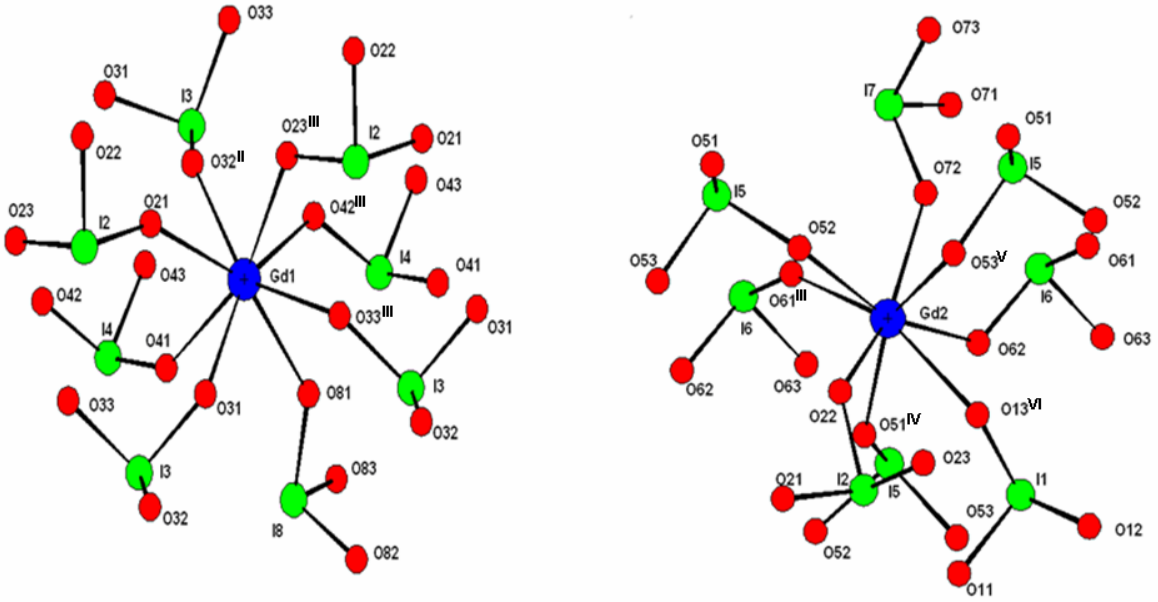


Fig.IV-10 : Environnement des atomes Gd1 et Gd2 montrant la coordination des groupements iodates.

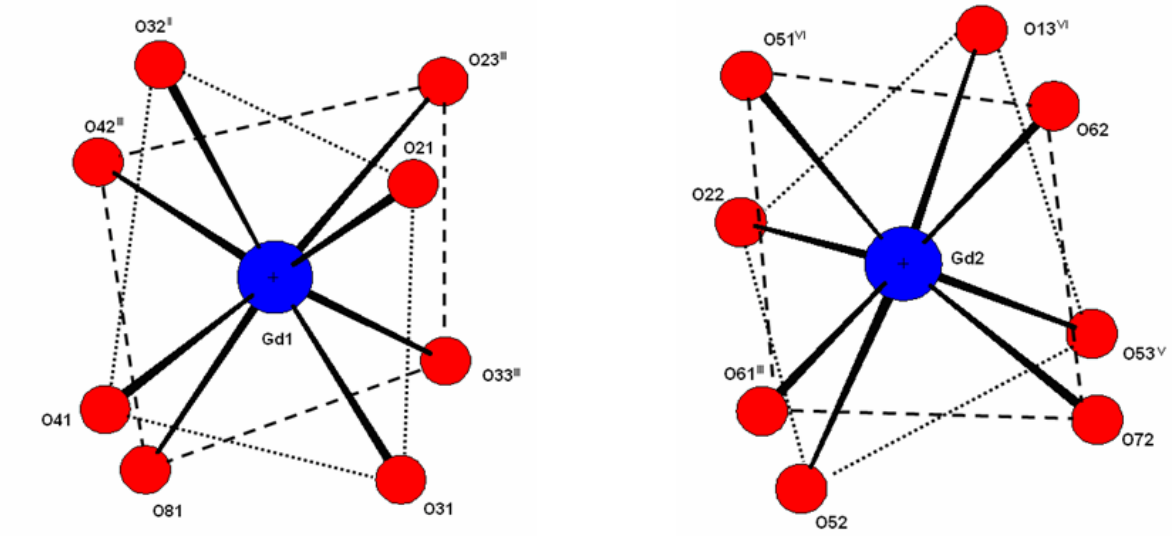
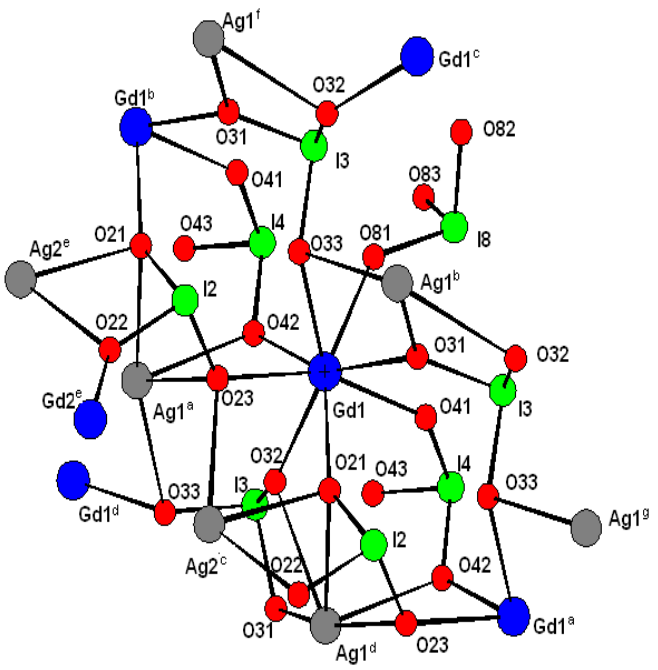


Fig.IV-11 : Sphères de coordinations des atomes Gd1 et Gd2.

Dans le cas de Gd1, Les atomes (O81 $O33^{III}$ $O23^{III}$ $O42^{III}$) et (O41 O31 O21 $O32^{II}$) constituent les deux plans carrés P1 et P2 respectivement et l'angle entre ces deux plans est de 6,69(6)°. L'écart des atomes au plan moyen est de 0,303(3)Å et 0,415(3)Å respectivement pour les plans P1 et P2. Les distances Gd1-O sont comprises entre 2,231(4) Å et 2,447(4) Å et les angles O-Gd1-O varient entre 66,53(1)° et 159,17(1)°.

Pour l'atome Gd2, l'angle entre les deux plans P1' et P2', formés par les atomes (P1' : $O61^{III}$ O72 O62 $O51^{IV}$) et (P2' : O52 $O53^{V}$ $O13^{VI}$ O22), est de 5,32(0,22)°. L'écart des atomes au plan moyen est de 0,275(3)Å et 0,373(3)Å respectivement pour les plans P1' et P2'. Les distances Gd2-O varient entre 2,321(4) Å et 2,539(4) Å et les angles O-Gd2-O sont compris entre 66,66(1)° et 157,00(1)°.

L'atome Gd1 possède douze atomes métalliques voisins, cinq atomes de gadolinium et sept atomes d'argent (Fig.IV-12).



d(Gd1···Gd1^a) = d(Gd1···Gd1^b) = 5,581 Å = b

d(Gd1···Gd1^c) = d(Gd1···Gd1^d) = 6,744 Å

d(Gd1···Gd2^e) = 6,862 Å

d(Gd1···Ag1^a)= 3,836 Å

d(Gd1···Ag1^b) =d(Gd1···Ag2^c) = 3,970 Å

d(Gd1···Ag1^d) = 4,256 Å

d(Gd1···Ag2^e) = 6,484 Å

d(Gd1···Ag1^f) = 6,742 Å

d(Gd1···Ag1^g) = 6,954 Å

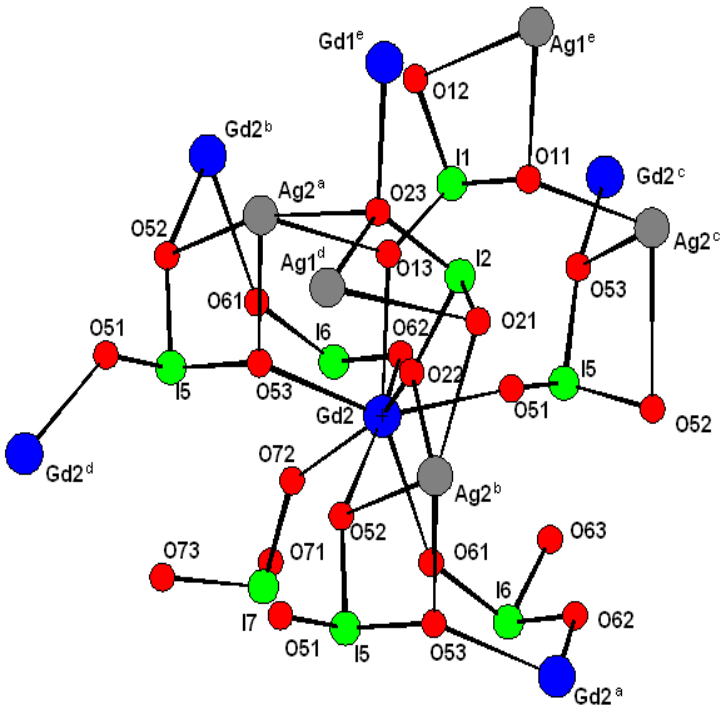
Fig.IV-12 : Environnement métallique de l'atome Gd1.

L'atome central Gd1 est relié à quatre atomes d'argent (Ag1^a, Ag1^b, Ag2^c et Ag1^d) par l'intermédiaire des deux atomes d'oxygène en pont de deux iodates, formant ainsi quatre cycles à quatre chaînons avec les liaisons Gd1···M les plus courtes variant de 3,836 Å à 4,256 Å.

Il est relié à deux atomes de gadolinium (Gd1^a et Gd1^b) par l'intermédiaire des doubles ponts iodates, conduisant à des cycles à huit atomes et des distances égales au paramètre b soit 5,581 Å.

Enfin trois atomes de gadolinium (Gd1^c, Gd1^d et Gd2^e) et trois atomes d'argent (Ag2^e, Ag1^{f}et Ag1^g) sont liés à l'atome Gd1 par l'intermédiaire des simples ponts iodates. Les liaisons Gd1···M, qui sont les plus longues, varient de 6,484 Å à 6,954 Å.

L'atome de gadolinium Gd2 voit dans son voisinage le plus proche dix atomes métalliques, cinq atomes de gadolinium et cinq atomes d'argent (Fig.IV-13).



d(Gd2···Gd2^a) = d(Gd2···Gd2^b) = 5,581 Å = b

d(Gd2….Gd2^c) = d(Gd2···Gd2^d) = 6,678Å

d(Gd2···Gd1^e) = 6,862 Å

d(Gd2···Ag2^a)= 4,186 Å

d(Gd2···Ag2^b) = 4,313 Å

d(Gd2···Ag2^c) = 5,578 Å

d(Gd2···Ag1^d) = 5,781 Å

d(Gd2···Ag1^e) = 6,736 Å

Fig.IV-13 : Environnement métallique de l'atome Gd2.

Deux atomes d'argent (Ag2^a et Ag2^b) sont reliés à l'atome Gd2 par l'intermédiaire de deux oxygènes en pont, montrant des cycles à quatre chaînons. Les liaisons Gd2···M, qui sont les plus courtes, valent respectivement 4,186 et 4,313 Å.

Deus distances Gd2···M équivalentes et égales au paramètre b, soit 5,581Å, correspondent aux connexions des atomes Gd2^a et Gd2^b à l'atome central Gd2 par l'intermédiaire de doubles ponts iodates conduisant à la formation de deux cycles à huit atomes.

Les autres atomes métalliques (Gd2^c, Gd2^d, Gd1^e, Ag2^c, Ag1^d, et Ag1^e) sont liés à l'atome Gd2 par l'intermédiaire de simples ponts iodates avec les distances Gd2···M variant de 5,578 Å à 6,862 Å.

IV.2.2.3 Environnement de l'iode

Les atomes d'iode adoptent tous la géométrie habituelle. Elle est caractérisée par trois liaisons fortes I-O comprises entre 1,793(4) Å et 1,831(4) Å et trois interactions I···O qui varient entre 2,436(4) Å et 3,070(4) Å conduisant à une sphère octaédrique déformée. Pour les différents groupements iodates, sept modes de coordination ont été observés.

Les trois oxygènes de l'iode I1 sont bidentes et pontant, coordonnant ainsi chacun deux métaux (Fig.IV-14).

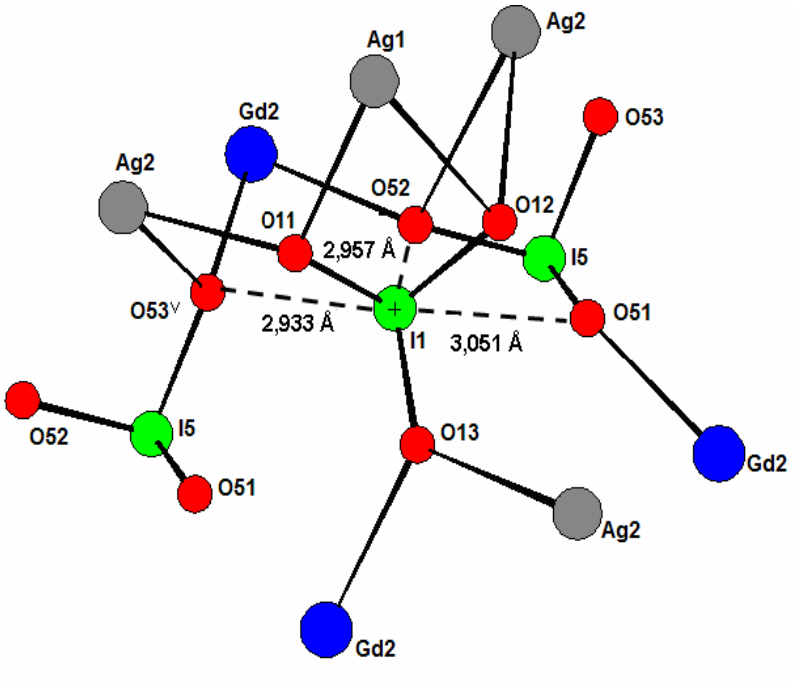


Fig.IV-14 : Environnement de l'iode I1.

L'iode I2 est coordonné à neuf atomes métalliques par l'intermédiaire de ses trois oxygènes. Les trois oxygènes sont bidentes pontant coordonnant chacun deux métaux (Fig.IV-15).

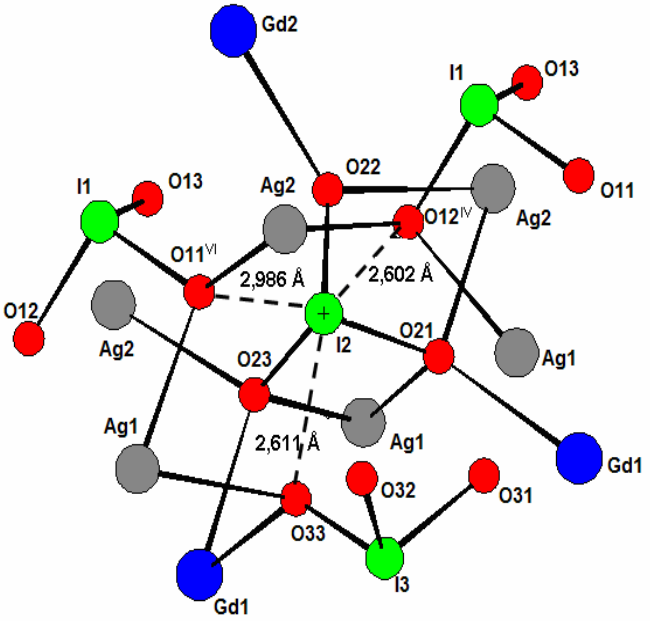


Fig.IV-15 : Environnement de l'iode I2.

Par l'intermédiaire de ses trois oxygènes, l'iode I3 est relié d'une façon bidente à cinq atomes métalliques (Deux atomes d'argent et trois atomes de gadolinium) (Fig.IV-16).

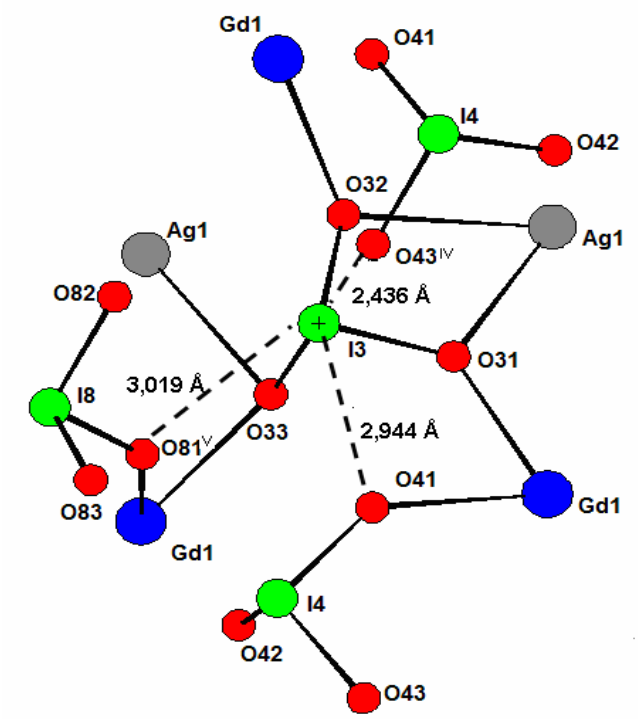


Fig.IV-16 : Environnement de l'iode I3.

L'oxygène O42 de l'iode I4 est bidente et pontant, coordonnant deux métaux Ag1 et Gd1, alors que l'oxygène O41 est monodente et coordonne qu'à un seul métal. L'oxygène O43 est non coordonnant (Fig.IV-17).

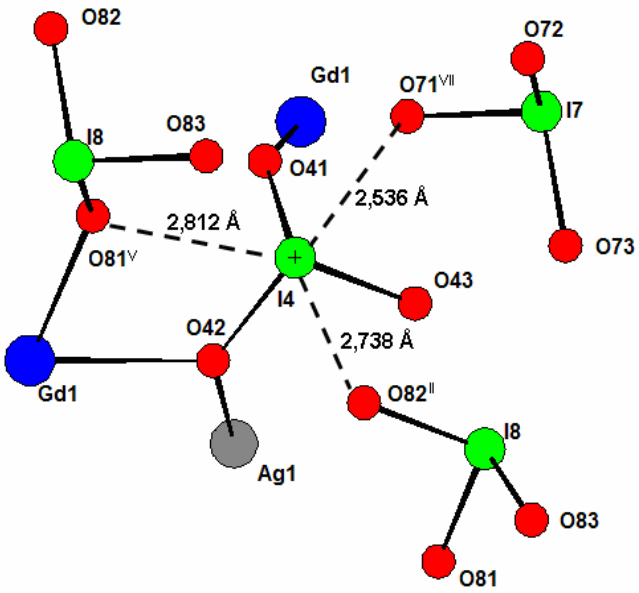


Fig.IV-17 : Environnement de l'iode I4.

Les oxygènes O52 et O53 du groupement $I(5)O_3$ pontent entre un atome d'argent Ag2 et deux atomes de gadolinium. Le troisième atome de gadolinium est relié d'une façon monodente à l'iode I5 par l'intermédiaire d'oxygène O51 (Fig.IV-18).

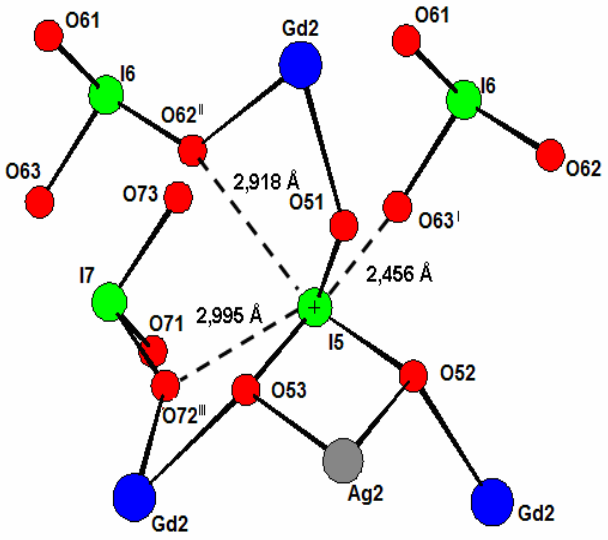


Fig.IV-18 : Environnement de l'iode I5.

Par l'intermédiaire des oxygènes O61 et O62, l'atome d'iode I6 n'est coordonné qu'à deux atomes de gadolinium d'une façon monodente. L'oxygène O63 est non coordonnant (Fig.IV-19).

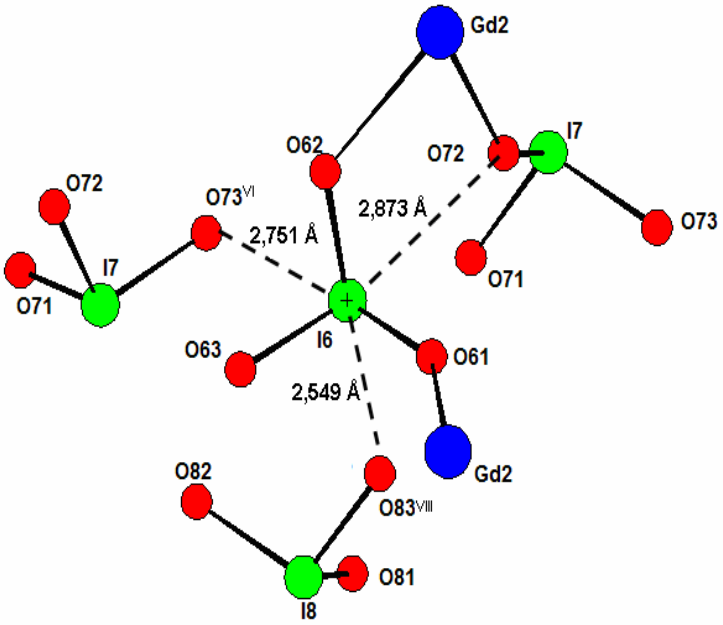


Fig.IV-19 : Environnement de l'iode I6.

Enfin les iodes I7 et I8 représentent les mêmes modes de coordination. Ils coordonnent à un seul atome de gadolinium de façon monodente par l'intermédiaire des oxygènes O72 et O81 respectivement. Les oxygènes O71 et O73, O82 et O83 ne sont pas coordonnés (Fig.IV-20).

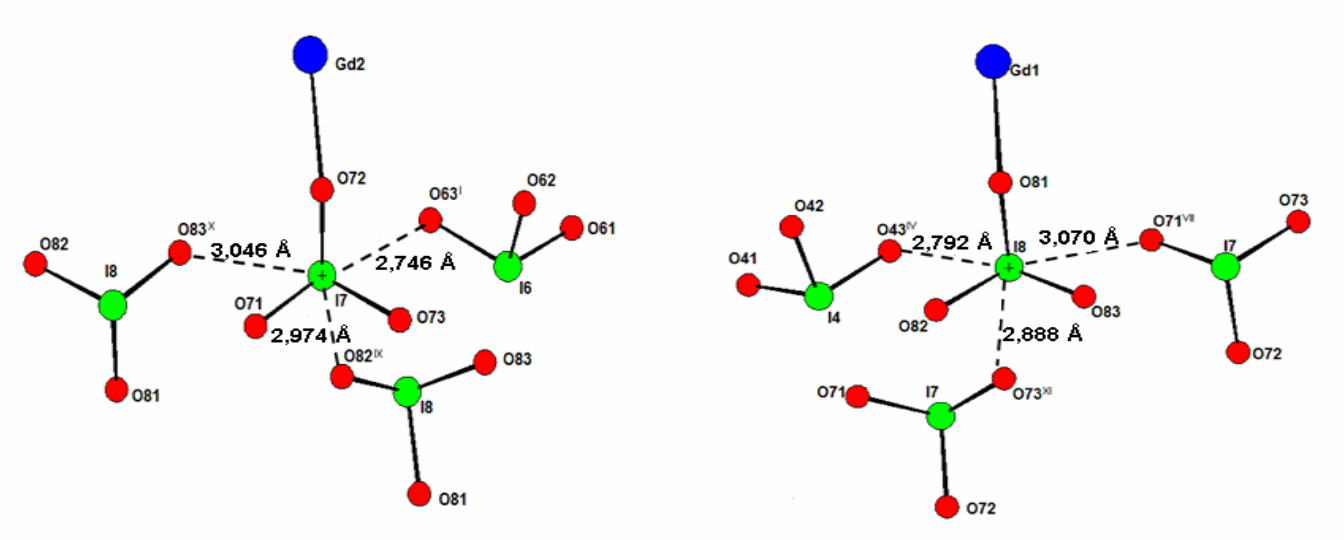


Fig.IV-20 : Environnement des iodes I7 et I8.

IV.2.2.4 Structure cristalline de $AgGd(IO_3)_4$

L'étude structurale révèle 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] (Fig.IV-21). La cohésion entre feuillets est assurée par six types de liaisons faibles I…O allant de 2,536(6) Å à 3,070(6) Å (d(I4-O71) = 2,536(6) Å; d(I6-O83) = 2,549(6) Å; d(I8-O73) = 2,888(6) Å; d(I7-O82) = 2,974(6) Å; d(I7-O83) = 3,046(6) Å; d(I8-O71) = 3,070(6)Å). Les atomes d'oxygène qui participent à ces liaisons, ne sont pas coordonnés aux atomes métalliques.

Dans un même feuillet et en projection sur le plan (010), il y a 4 rangées d'atomes métalliques parallèles à l'axe [001]: Gd1, Ag1, Ag2, Gd2.

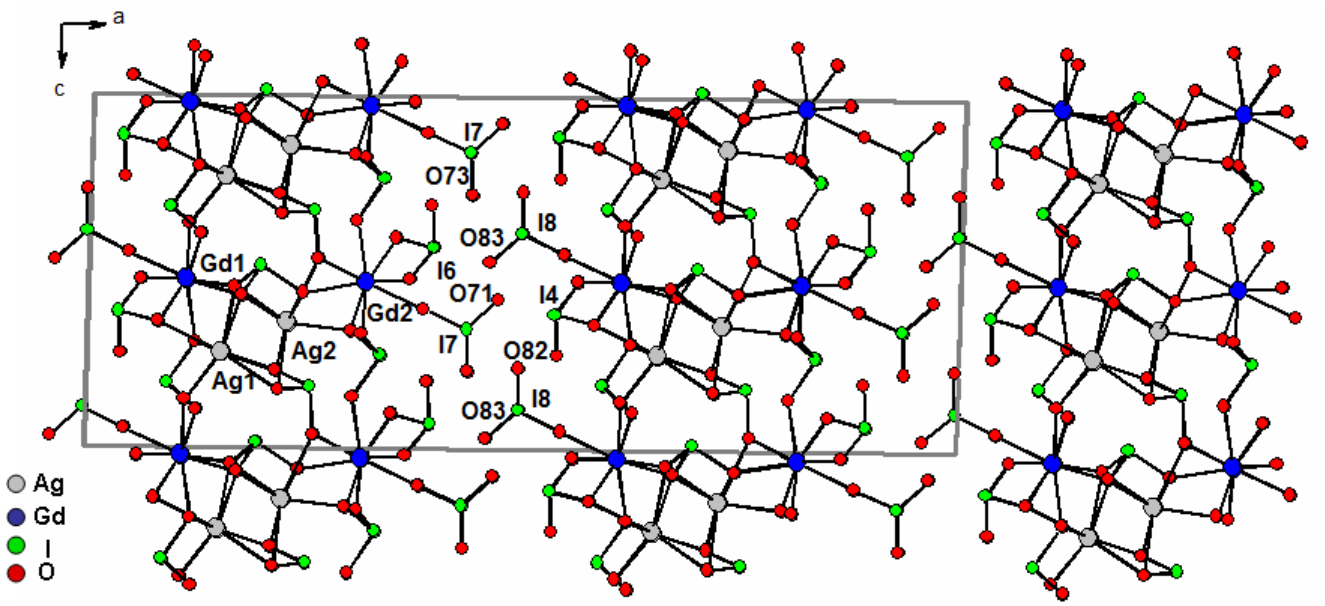


Fig.IV-21 : Structure de $AgGd(IO_3)_4$ en projection sur le plan (010)

Les polyèdres $Ag(2)O_8$ partagent une arête avec les polyèdres $Gd(1)O_8$, $Ag(1)O_8$ et $Gd(2)O_8$ et les polyèdres $Gd(1)O_8$ partagent également une arête avec les polyèdres $Ag(1)O_8$ (figure IV-22) imposant évidemment les distances cation-cation les plus courtes comprises entre 3,700(7) Å et 4,313(7) Å. Les polyèdres de coordination sont également connectés entre eux *via* des ponts iodate $I(1)O_3^-$, $I(2)O_3^-$, $I(3)O_3^-$ et $I(5)O_3^-$. Les distances cation-cation qui sont dans ce cas-là les plus importantes, sont comprises entre 5,581(7) Å et 6,742(7) Å.

Cette structure complexe dans l'enchaînement iodates-métaux conduit à des empilements très denses : pour ce composé la masse volumique est de 5,79 $g.cm^{-3}$. Pour les composés isostructuraux, la masse volumique varie de 4,97 $g.cm^{-3}$ pour $NaY(IO_3)_4$ à 6,01 $g.cm^{-3}$ pour $AgBi(IO_3)_4$ **[1]**. Ce sont parmi les composés iodates les plus denses.

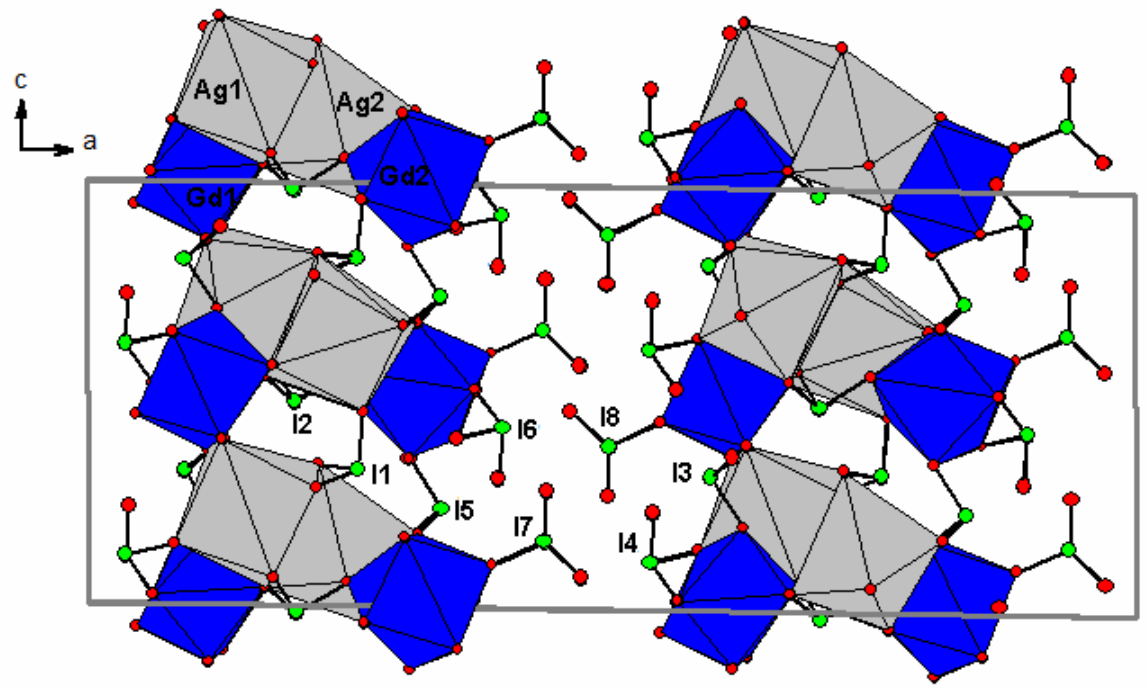


Fig.IV-22 : Enchaînement des polyèdres de coordination dans la structure de $AgGd(IO_3)_4$. Projection sur le plan (010)

IV.3 Fenêtre de transparence

La figure IV-23 illustre les spectres infrarouges des composés $MGd(IO_3)_4$. Les analyses ont été effectuées dans un domaine spectral compris entre 4000 et 600 cm^{-1}.

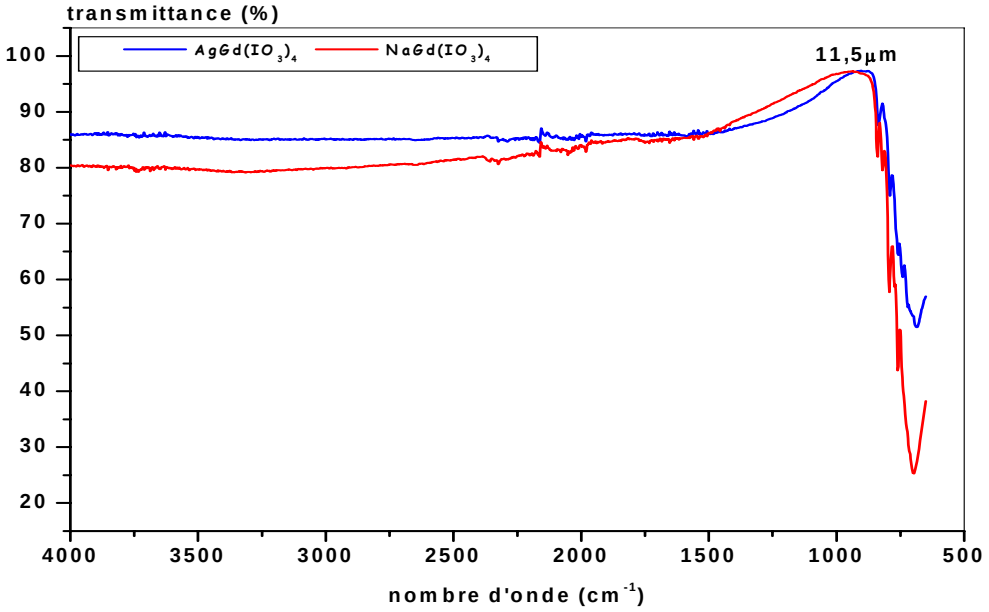


Fig.IV-23 : Spectres infra rouges des composés $MGd(IO_3)_4$.

Les bandes d'absorption observées après 860cm^{-1} sont liées à l'ensemble des différentes vibrations des groupements iodates **[3]**. Ainsi, les composés $AgGd(IO_3)_4$ et $NaGd(IO_3)_4$ sont transparents jusqu'à 11,5µm.

IV.4 Test Génération Seconde Harmonique (GSH) et seuil de dommage optique

La comparaison a été faite avec l'iodate de lithium et le dihydrogéno phosphate de potassium (KDP) dont les échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions que ceux étudiés. Par le biais des comparaisons visuelles, en utilisant la méthode de Kurtz et Perry, les premières constatations montrent le classement suivant :

$$\mathbf{KDP < AgGd(IO_3)_4 \approx NaGd(IO_3)_4 < \alpha\text{-}LiIO_3}$$

Pour déterminer les seuils de dommage optique des composés étudiés, nos échantillons (les mêmes que pour le test GSH) ont été placés sur la trajectoire d'un laser YAG dopé Nd^{3+} (λ= 1,064 µm), qui émettait des impulsions de 150 ps toutes les 200ms. 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.

Les résultats ainsi obtenus, pour les différents composés, sont montrés sur le tableau IV-8.

Tableau IV-8: Seuil de dommage optique des composés $MGd(IO_3)_4$ comparé aux composés isostructuraux $AgBi(IO_3)_4$, $AgY(IO_3)_4$ et $NaY(IO_3)_4$ et à celui de $LiIO_3$ et du KDP.

Composé	U (mJ)	I (GW.cm^{-2})
$NaGd(IO_3)_4$	24,0	3,61
$AgGd(IO_3)_4$	16,4	2,47
$AgBi(IO_3)_4$		4,2
$AgY(IO_3)_4$		4,2
$NaY(IO_3)_4$		4,2
$LiIO_3$	12,4	1,87
KDP	46,5	7,0

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence l'existence de composés bimétalliques isostructuraux $AgGd(IO_3)_4$ et $NaGd(IO_3)_4$. Ils cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique. De plus, les ions Gd^{3+} contenus dans ces composés peuvent être substitués par tous les ions lanthanides.

Les spectres infrarouges de ces composés révèlent un large domaine de transparence qui s'étend de 2,5 à 11,5 µm. La comparaison de l'intensité du signal GSH de ces composés avec le KDP et α-$LiIO_3$ montre le classement suivant :

$$\mathbf{KDP < AgGd(IO_3)_4 \approx NaGd(IO_3)_4 < \alpha\text{-}LiIO_3}$$

Ces composés présentent sur poudre une bonne résistance au flux laser comparable voire supérieure à celle de α-$LiIO_3$. Ces seuils de dommage optique sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés sur des composés commercialisés.

Références bibliographiques

[1]: D. Phanon ; *Thèse de doctorat* ; Université Joseph Fourier, (2006).

[2]: J. Rodriguez-Carvajal ; *Programme FullProf* ; Laboratoire Leon Brillouin ; Version 3.5d ; Octobre 1998.

[3]: W. E. Dasent, T. C. Waddington; *J. Chem. Soc.* ; 2429-2432; (1960).

V.1 Introduction…… 126
V.2 Iodate hydrogéno de lanthane $La(IO_3)_3(HIO_3)$…… 127
V.2.1 Synthèse et caractérisation…… 127
V.2.2 Etude structurale du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)$……. 128
V.2.2.1 Environnement du lanthane……... 131
V.2.2.2 Environnement de l'iode……. 135
V.2.2.3 Description cristalline de $La(IO_3)_3(HIO_3)$…… 136
V.2.3 Analyses thermiques par ATD-ATG…….. 137
V.2.4 Etude structurale de $La(IO_3)_3(HIO_3)$ par DRX en fonction de la température…… 142
V.3 Iodate hydrogéno de lanthane $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$..... 144
V.3.1 Synthèse et caractérisation……. 144
V.3.2 Etude structurale du composé $La(IO_3)_3$ $(HIO_3)_{1,33}$…… 147
V.3.2.1 Environnement du lanthane……. 151
V.3.2.2 Environnement de l'iode……. 154
V.3.2.3 Description cristalline de $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$…….. 155
V.3.3 Analyses thermiques par ATD-ATG…….. 157
V.4 Iodate de lanthane α-$La(IO_3)_3$..... 158
V.4.1 Synthèse et caractérisation……. 158
V.4.2 Etude structurale du composé α-$La(IO_3)_3$…….. 160
V.4.2.1 Environnement du lanthane…… 164
V.4.2.2 Environnement de l'iode…… 172
V.4.2.3 Structure cristalline de α–$La(IO_3)_3$……. 174
V.4.3 Analyses thermiques par ATD-ATG…….. 176
V.5 Propriétés physiques des iodates de lanthane…… 178
V.5.1 Fenêtre de transparence…… 178
V.5.2 Test Génération Seconde Harmonique (GSH) et seuil de dommage optique…… 179
V.6 Conclusion……. 180
Références bibliographiques…… 181

V.1 Introduction

La synthèse de matériaux bifonctionnels, qui pourraient être 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, sera réalisée par insertion d'éléments luminescents comme certains ions des métaux de transition (Ti^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}) ou les ions des terres rares (Er^{3+}, Eu^{3+}, Yb^{3+}, Nd^{3+}) dans une matrice iodate non centrosymétrique. S'il a été possible d'obtenir des solutions solides α-$In_{1-x}Fe_x(IO_3)_3$ et α-$In_{1-x}Cr_x(IO_3)_3$ sur une partie du domaine de composition **[1]**, l'insertion de terres rares dans la matrice d'iodate d'indium a été limitée en raison de la différence entre les rayons ioniques et les coordinences. Le choix de la matrice iodate nécessite un cation ayant un rayon ionique et un mode de coordinence proche de ceux des éléments dopants afin d'être facilement substituée.

Lors de travaux antérieurs, une étude a été menée sur l'iodate d'yttrium anhydre $Y(IO_3)_3$ **[2]**, celui-ci présente du dimorphisme : La phase α-$Y(IO_3)_3$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$, avec une structure tridimensionnelle tandis que la phase β-$Y(IO_3)_3$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$ avec une structure bidimensionnelle. Il a été montré que chacune de ces deux phases est isostructurale des iodates de lanthanides (Ln= Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) **[2-5]**, ce qui a permis la synthèse de solutions solides du type α-$Y_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ et β-$Y_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ (Ln=Nd, Yb). Ces phases centrosymétriques ne peuvent pas être utilisées comme matériaux bifonctionnels. Cependant l'intérêt de ces composés bimétalliques réside dans la possibilité de préparer de nouveaux matériaux lasers ayant une bonne stabilité thermique (> 600°C) et un très large domaine de transparence (allant de 2,5 à 12,5 µm) **[2].**

Dans l'espoir de trouver une matrice iodate non centrosymétrique susceptible d'être dopée avec des terres rares, notre choix s'est porté sur l'iodate de lanthane. Dans la littérature, il n'est mentionné que des composés d'iodates de lanthane hydratés: $3La(IO_3)_3.HIO_3.7H_2O$ **[6-8]** et $La(IO_3)_3.0,5H_2O$ **[9]** caractérisés structuralement sur monocristal et $2La(IO_3)_3.3HIO_3.6H_2O$; $3La(IO_3)_3.2HIO_3.6H_2O$ et $La(IO_3)_3.3H_2O$ **[10]** caractérisés uniquement sur poudre. Seul le composé anhydre $La(IO_3)_3(HIO_3)$ a été caractérisé sur poudre **[11]**.

Dans le but d'obtenir des phases anhydres, nous nous sommes intéressés à réaliser la synthèse des iodates de lanthane sous différentes conditions :

- Synthèse en solution aqueuse d'acide nitrique, en utilisant différentes sources d'iodates et à différents rapports molaires (iodate/sel de lanthane)

- Synthèse hydrothermale en utilisant l'acide iodique.

Au cours de notre étude sur le système iodate de lanthane, la structure de $La(IO_3)_3$ a été publiée **[12]**.

V.2 Iodate hydrogéno de lanthane $La(IO_3)_3(HIO_3)$

V.2.1 Synthèse et caractérisation

La synthèse de ce composé se fait en solubilisant dans 40 mL de solution aqueuse d'acide nitrique (7N) 5.10^{-4} mole de chlorure de lanthane anhydre et $2,5.10^{-3}$ mole d'iodate de lithium (correspondant à un rapport molaire $[LiIO_3]$ / $[LaCl_3]$ égal à 5). Le bécher, contenant la solution, est placé sur une plaque chauffante à 50°C. L'évaporation lente d'une partie de la solution (environ la moitié du volume), donne après six jours des plaquettes transparentes à forme losange (Fig. V-1). Le rendement molaire est de l'ordre de 78%.

L'analyse élémentaire effectuée sur ce composé donne les résultats suivants pour la formule $LaHI_4O_{12}$.

% massiques calculés : La 16,54 ; I 60,46 ; H 0,12

% massiques expérimentaux : La 16,9 ; I 59,6; H <0,3

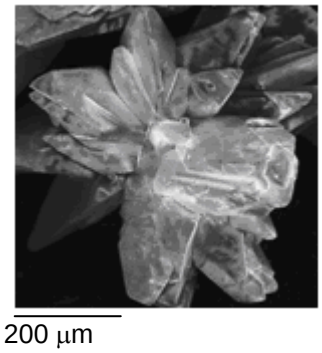


Fig. V-1 : Morphologie des cristaux du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)$

Le diffractogramme de poudre de ce composé est présenté sur la figure (Fig.V-2). Par comparaison aux données de la fiche ICDD (n° 51-0075), cette phase a été identifiée comme étant $La(IO_3)_3(HIO_3)$. L'étude sur poudre suggère le groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres de maille suivants : (a= 10,6602 Å, b= 7,6078 Å, c= 14,2967 Å, β=110,33°,V=1087,24 $Å^3$) **[11]**.

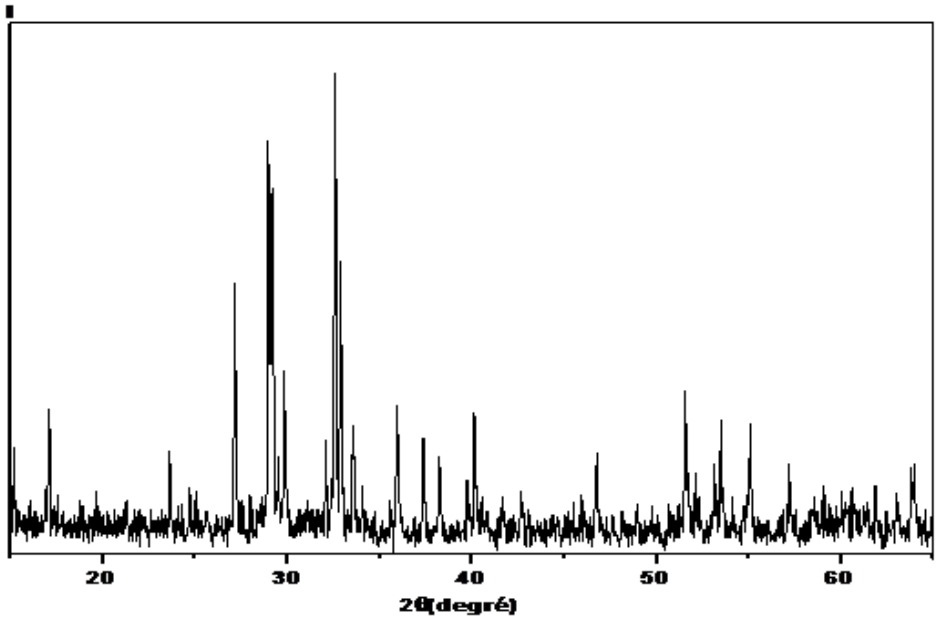


Fig.V-2 : Diffractogramme de poudre du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)$ enregistré à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cobalt (λ=1,7889 Å).

V.2.2 Etude structurale sur monocristal du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)$

Un monocristal incolore sous forme de plaquette et de dimensions 0,12x0,11x0,10 mm^3 a été sélectionné et monté sur une tête goniométrique. Les conditions de collecte sur monocristal et d'affinement de la structure sont présentées dans le tableau V-1. Les positions atomiques et les facteurs de déplacement anisotropes sont reportés respectivement dans les tableaux V-2 et V-3. Les principales distances interatomiques et les angles de liaisons sont regroupés dans les tableaux V-4 et V-5.

Tableau V-1: Données cristallographiques et affinement structural du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)$.

Formule	$La(IO_3)_3(HIO_3)$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	839,51
Température (K)	293
$\lambda(K\alpha_1$ (Ag)) (Å)	0,56087
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P\ 2_1/c$ (n°14)
a (Å)	10,685(1)
b (Å)	7,626(1)
c (Å)	14,314(1)
β (°)	110,231(2)
V ($Å^3$)	1094,4(2)
Z	4
D_X ($g.cm^{-3}$)	5,089
μ (mm^{-1})	8,066
F(000)	1460
Domaine angulaire θ_{min}-θ_{max} (°)	2,39 - 21,41
Limites d'indice h, k, l	-13≤13 ; -9≤9 ; -18≤18
Nombre de réflexions mesurées	20421
Nombre de réflexions indépendantes	2509
Nombre de paramètres affinés	154
R_{int}	0,0410
R_1	0,0187(pour 2348 réflexions avec I>2σ(I))
ωR_2	0,0399
Qualité de l'affinement (S)	1,209
$\Delta\rho_{max}$/ $\Delta\rho_{min}$ ($e.Å^{-3}$)	1,3 / -1,05

Tableau V-2: Coordonnées atomiques du composé La $(IO_3)_3(HIO_3)$

Atome	x	y	z	U_{iso} ou U_{eq}
La	0,31892(2)	0,26551(3)	0,361110(2)	0,00628(6)
I1	-0,04958(3)	0,13711(4)	0,22986(2)	0,00930(7)
I2	0,14970(3)	0,33711(4)	0,06055(2)	0,00835(7)
I3	0,46513(2)	-0,23389(4)	0,36078(2)	0,00713(7)
I4	0,70401(3)	0,31737(4)	0,44496(2)	0,00861(7)
O11	0,1215(3)	0,0701(4)	0,2887(3)	0,0170(7)
O12	-0,1045(3)	-0,0864(4)	0,1922(3)	0,0148(7)
O13	-0,0558(3)	0,2143(5)	0,1089(2)	0,0182(7)
O21	0,2673(3)	0,2699(5)	0,1800(2)	0,0168(7)
O22	0,2738(3)	0,3996(4)	0,0056(2)	0,0147(7)
O23	0,1071(3)	0,5509(4)	0,0924(2)	0,0166(7)
O31	0,3724(3)	-0,0356(4)	0,3175(2)	0,0179(7)
O32	0,3362(3)	-0,3978(4)	0,3197(2)	0,0158(7)
O33	0,4703(3)	-0,2195(4)	0,4900(2)	0,0126(6)
O41	0,5539(3)	0,2930(5)	0,3362(2)	0,0175(7)
O42	0,6721(3)	0,5311(4)	0,4845(3)	0,0167(7)
O43	0,8180(3)	0,4000(5)	0,3783(3)	0,0178(7)

Tableau V-3: Facteurs de déplacement anisotropes des atomes.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
La	0,00569(1)	0,00685(1)	0,00602(1)	-0,00025(9)	0,00166(9)	0,00031(8)
I1	0,00801(1)	0,00913(1)	0,01033(1)	0,00054(1)	0,00263(1)	-0,0013(1)
I2	0,00976(1)	0,00822(1)	0,00729(1)	0,00024(1)	0,00325(1)	0,00043(1)
I3	0,00617(1)	0,00739(1)	0,00814(1)	0,00018(1)	0,00286(1)	0,00030(9)
I4	0,00882(1)	0,00747(1)	0,00861(2)	-0,0001(1)	0,00181(1)	0,00114(9)
O11	0,0062(1)	0,0119(2)	0,0265(2)	0,0032(1)	-0,0027(1)	-0,0016(1)
O12	0,0092(1)	0,0114(2)	0,0222(2)	-0,0009(1)	0,0033(1)	-0,0017(1)
O13	0,0175(2)	0,0230(2)	0,0132(2)	0,0065(1)	0,0041(1)	-0,0015(1)
O21	0,0180(2)	0,0247(2)	0,0078(2)	0,0052(1)	0,0045(1)	0,0080(1)
O22	0,0191(2)	0,0141(2)	0,0148(2)	0,0023(1)	0,0107(1)	0,0008(1)
O23	0,0230(2)	0,0091(2)	0,0176(2)	-0,0002(1)	0,0071(1)	0,0054(1)
O31	0,0231(2)	0,0112(2)	0,0166(2)	0,0007(1)	0,0031(1)	0,0086(1)
O32	0,0151(2)	0,0136(2)	0,0164(2)	-0,0005(1)	0,0026(1)	-0,0069(1)
O33	0,0099(2)	0,0200(2)	0,0078(2)	-0,0009(1)	0,0029(1)	-0,0001(1)
O41	0,0087(2)	0,032(2)	0,0093(2)	0,0018(1)	-0,0007(1)	-0,0007(1)
O42	0,0264(2)	0,0074(2)	0,0183(2)	-0,0016(1)	0,0105(1)	0,0034(1)
O43	0,0157(2)	0,0202(2)	0,0217(2)	0,0052(1)	0,0116(1)	-0,0018(1)

Tableau V-4: Distances interatomiques (Å) dans le composé $La(IO_3)_3(HIO_3)$

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
La	$O12^{II}$	2,428(3)	I2	O13	2,689(3)
La	O21	2,456(3)	I2	$O23^{VII}$	2,983(3)
La	O11	2,496(3)	I2	$O42^{VIII}$	3,215(3)
La	O31	2,497(3)			
La	$O33^{III}$	2,533(3)	I3	O31	1,797(3)
La	$O22^{IV}$	2,605(3)	I3	O32	1,802(3)
La	$O32^{I}$	2,655(3)	I3	O33	1,835(3)
La	O41	2,664(3)			
La	$O42^{V}$	2,674(3)	I3	$O41^{VIII}$	2,763(3)
			I3	$O42^{IX}$	2,921(3)
I1	O11	1,802(3)	I3	$O22^{VIII}$	2,964(3)
I1	O13	1,807(3)			
I1	O12	1,822(3)			
			I4	O42	1,796(3)
I1	$O12^{II}$	2,670(3)	I4	O41	1,817(3)
I1	$O23^{VI}$	2,892(3)	I4	O43	1,896(3)
I1	$O32^{II}$	2,907(3)			
			I4	$O33^{III}$	2,468(3)
I2	O23	1,794(3)	I4	$O13^{X}$	2,826(3)
I2	O21	1,811(3)	I4	$O23^{VIII}$	3,039(3)
I2	O22	1,823(3)			

Tableau V-5: Valeurs des angles (°) dans le composé La $(IO_3)_3(HIO_3)$

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
$O12^{II}$	La	O21	79,58(1)	$O33^{III}$	La	O41	61,62(1)
$O12^{II}$	La	O11	65,00(1)	$O22^{IV}$	La	O41	125,90(1)
O21	La	O11	73,80(1)	$O32^{I}$	La	O41	75,68(1)
$O12^{II}$	La	O31	128,43(1)	$O12^{II}$	La	$O42^{V}$	75 ,53(1)
O21	La	O31	74,69(1)	O21	La	$O42^{V}$	142,62(1)
O11	La	O31	65,21(1)	O11	La	$O42^{V}$	118,23(1)
$O12^{II}$	La	$O33^{III}$	142,78(1)	O31	La	$O42^{V}$	142,58(1)
O21	La	$O33^{III}$	134,37(1)	$O33^{III}$	La	$O42^{V}$	67,54(1)
O11	La	$O33^{III}$	130,12(1)	$O22^{IV}$	La	$O42^{V}$	65,66(1)
O31	La	$O33^{III}$	82,50(1)	$O32^{I}$	La	$O42^{V}$	68,78(1)
$O12^{II}$	La	$O22^{IV}$	93,47(1)	O41	La	$O42^{V}$	107,39(1)
O21	La	$O22^{IV}$	143,98(1)				
O11	La	$O22^{IV}$	71,30(1)	O11	I1	O13	103,62(1)
O31	La	$O22^{IV}$	82,84(1)	O11	I1	O12	92,51(1)
$O33^{III}$	La	$O22^{IV}$	67,67(1)	O13	I1	O12	96,89(2)
$O12^{II}$	La	$O32^{I}$	67,10(1)	O23	I2	O21	99,87(2)
O21	La	$O32^{I}$	67,05(1)	O23	I2	O22	99,10(2)
O11	La	$O32^{I}$	126,76(1)	O21	I2	O22	96,34(2)
O31	La	$O32^{I}$	142,54(1)	O31	I3	O32	101,72(2)
$O33^{III}$	La	$O32^{I}$	102,20(1)	O31	I3	O33	96,80(2)
$O22^{IV}$	La	$O32^{I}$	133,67(1)	O32	I3	O33	97,06(2)
$O12^{II}$	La	O41	138,75(1)	O42	I4	O41	98,94(2)
O21	La	O41	74,67(1)	O42	I4	O43	94,69(2)
O11	La	O41	133,76(1)	O41	I4	O43	97,64(2)
O31	La	O41	74,41(1)				

Cartes de symétrie: ^{I}(x,y+1, z); ^{II}(-x, y+1/2, 1/2-z); ^{III}(1-x, -y, 1-z); ^{IV}(x, 1/2-y, z+1/2) ; ^{V}(2-x, 2-y, 2-z) ; ^{VI}(-x, y-1/2, 1/2-z) ; ^{VII}(-x, 1-y, -z), ^{VIII}(1-x, y-1/2, 1/2-z) ; ^{IX}(x, y-1, z) ; ^{X}(x+1, 3/2-y, z+3/2)

Le composé $La(IO_3)_3(HIO_3)$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/c$, avec les paramètres de maille suivants : a= 10,685(1) Å, b= 7,626(1) Å, c= 14,314(1) Å, β=110,33(2)°, V= 1094,4(2) $Å^3$ et Z=4.

L'étude structurale révèle une structure tridimensionnelle dans laquelle les lanthanes sont connectés aux travers des iodates. L'unité asymétrique est constituée d'un cation de lanthane III, de trois anions iodates et d'un acide iodique.

V.2.2.1 Environnement du lanthane

L'atome de lanthane est environné de neuf atomes d'oxygène, huit dont la distance La-O est comprise entre 2,428(3) et 2,664(3) Å et la 9ème distance La-O42 est de 2,674(3) Å. Afin de préciser la meilleure coordinence pour ce cation, le concept de « Bond Valence Sum » a été utilisé. Ce concept permet de déterminer la valence d'un atome tenant compte

des différentes longueurs de liaison ou alors connaissant sa valence il est possible de déterminer sa coordinence **[13-21]**.

La valence V_M d'un cation M est donnée par l'expression suivante :

$$\mathbf{V_M = \Sigma\, \nu_{M\text{-}O}}$$

Où, $\nu_{M\text{-}O}$ est la contribution à la valence de chaque liaison M-O. Elle est calculée à partir de l'expression empirique suivante :

$$\mathbf{\nu_{M\text{-}O} = \exp[(\, R_{M\text{-}O} - d_{M\text{-}O}\,) / b]}$$

Avec :

$R_{M\text{-}O}$: valeur de la distance M-O (en Å) standard déterminée à partir des environnements cationiques présents dans la littérature.

$d_{M\text{-}O}$: longueur de la liaison M-O (en Å)

b : constante universelle prise généralement égale à 0,37

Le concept de Bond Valence Sum (BVS), issu des travaux de Pauling (1929) et de Brown (1974), a évolué au cours des années et l'on trouve différentes valeurs de $R_{M\text{-}O}$ pour un élément M en fonction de sa valence. Récemment F. Zocchi a montré qu'il est préférable de faire varier les valeurs de b et de $R_{M\text{-}O}$ avec le nombre de coordinence (CN). Il propose différentes valeurs pour les lanthanides **[21].** Les résultats des calculs des valences sont résumés dans le tableau V-6**.**

Tableau V-6 : Calcul de la valence du lanthane dans la structure du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)$.

[15]	**[21]**
$R_{La\text{-}O}$ = 2,172 Å ; b = 0,37 Å	
si CN=8 V_{La}=3,027	si CN =8 ; $R_{La\text{-}O}$ = 2,1984 Å ; b = 0,3136 Å et V_{La}=2,77
si CN=9 V_{La}=3,284	si CN =9 ; $R_{La\text{-}O}$ = 2,1989 Å ; b = 0,3189Å et V_{La}=3,05

Au regard des résultats, d'après la référence **[15]**, la valeur de la valence du cation lanthane la plus proche de trois 3 est obtenue pour la coordinence 8 (3,027) alors que pour la référence **[21]** (considérant la variation de b et de $R_{M\text{-}O}$) la meilleure coordinence à considérer est de 9 (3,05). Par ailleurs, l'écart entre la 8ème et la 9ème distance de La-O (2,664(3) Å et 2,674(3) Å) est faible ; il est donc raisonnable de considérer que la coordinence du cation lanthane (III) est 9.

Le polyèdre LaO_9 peut être décrit soit comme un prisme trigonal tricapé ou comme un antiprisme d'Archimède monocapé. Pour le prisme trigonal tricapé, l'angle dièdre entre les faces trigonales ($O33^{III}$-$O22^{IV}$-O31) et ($O32^{I}$-$O12^{II}$-O21) est de 19,3 (3)° (Fig.V-3-A),

tandis que pour l'antiprisme d'Archimède monocapé, les deux plans carrés définis par (P_1 : O41-O31-O11-O21) et (P_2 : $O33^{III}$-$O22^{IV}$- $O12^{II}$-$O32^{I}$) font un angle dièdre de 3,1(4)° (Fig.V-3-B). L'écart des atomes au plan moyen est de 0,480(3)Å et 0,122(3)Å respectivement pour les plans P1 et P2. Le polyèdre de coordination définissant le mieux la sphère de coordination du lanthane est donc l'antiprisme d'Archimède monocapé.

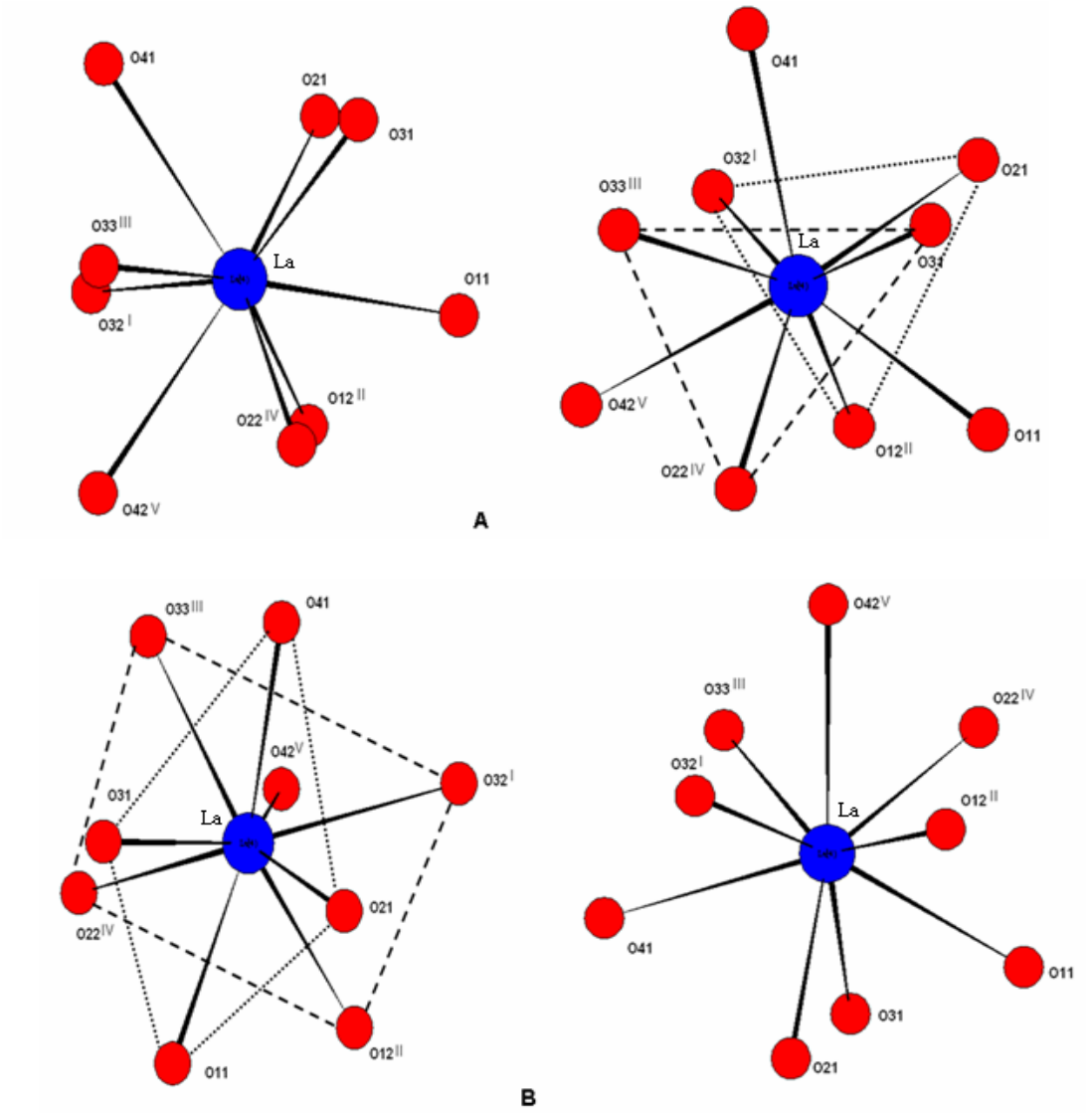


Fig.V-3 : Sphère de coordination de l'atome de lanthane pour CN=9.

A : vue comme un prisme trigonal tricapé.
B : vue comme un antiprisme d'Archimède monocapé.

Les neuf atomes d'oxygène coordonnent de façon monodente le lanthane. Ils appartiennent à neufs anions iodates différents : deux anions $I(1)O_3$, deux anions $I(2)O_3$, trois anions $I(3)O_3$ et deux entités $I(4)O_3H$ (Fig.V-4). Les valeurs des angles O-La-O varient de 65,00(1)° à 143,98(1)°.

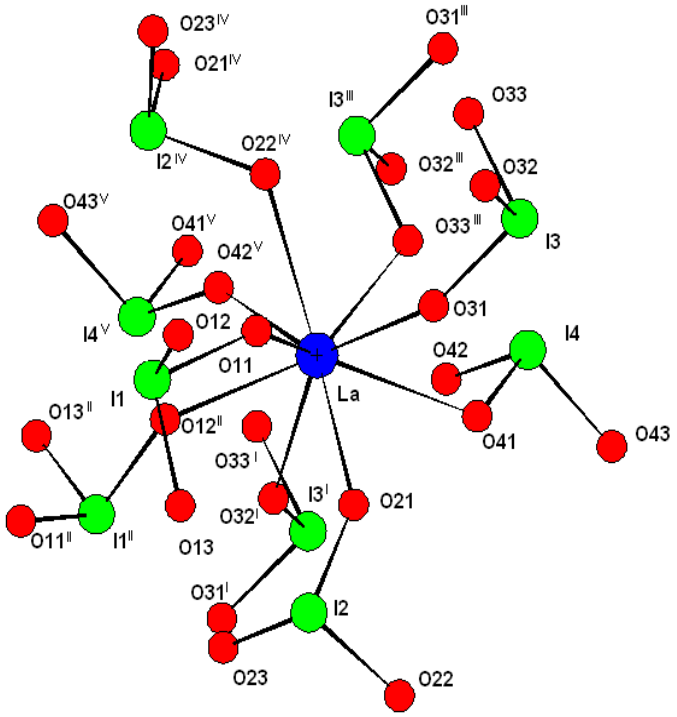
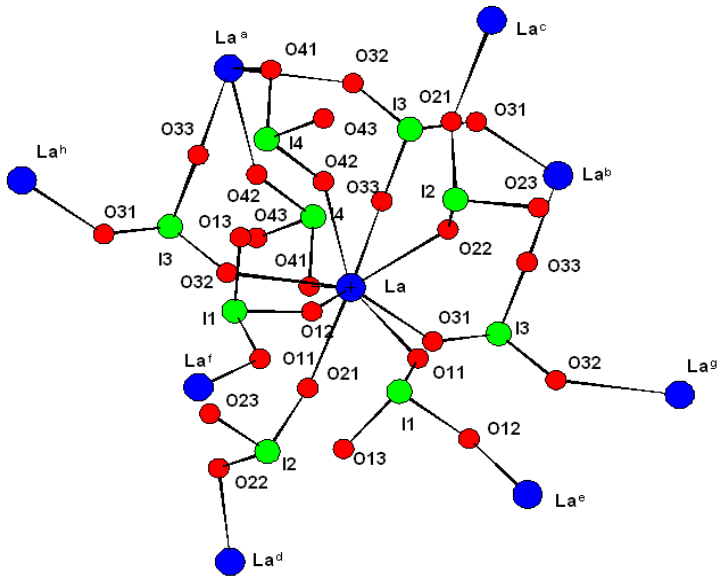


Fig.V-4 : Environnement de l'atome central de lanthane avec les neuf anions iodates.

Chaque atome de lanthane est relié à huit autres atomes de lanthane par l'intermédiaire de ponts iodates (Fig.V-5)



$d(La\cdots La^a) = 5{,}739$ Å

$d(La\cdots La^b) = 6{,}045$ Å

$d(La\cdots La^c) = d(La\ldots La^d) = 7{,}161$ Å

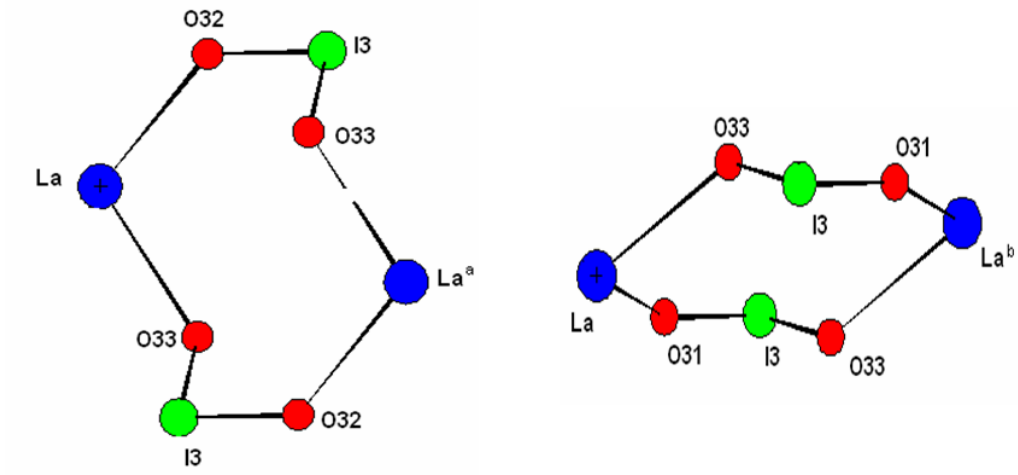
$d(La\cdots La^e) = d(La\ldots La^f) = 7{,}491$ Å

$d(La\cdots La^g) = d(La\ldots La^h) = 7{,}626$ Å = b

Fig.V-5 : Environnement du lanthane montrant les lanthanes voisins les plus proches.

L'atome La^a est relié à l'atome de lanthane central par quatre ponts iodates O-I-O centrosymétriques par l'intermédiaire des oxygènes O32 et O33 de deux anions $I(3)O_3^-$ et des oxygènes O41 et O42 de deux entités $I(4)O_3H$ conduisant à la formation de six cycles à

huit atomes et à la distance La···La la plus courte soit 5,739 Å. Un atome La^b est relié à l'atome de lanthane central par un double pont iodates par les oxygènes O31 et O33 de deux anions $I(3)O_3^-$conduisant à la formation d'un cycle à huit atomes et à une distance La…La de 6,045 Å. Ces sept cycles centrosymétriques ont des conformations différentes (Fig.V-6).



d(La···La^a) = 5,739 Å d(La···La^b) = 6,045 Å

Fig.V-6 : Cycles avec différentes conformations.

Les six autres atomes de lanthane sont reliés par des simples ponts iodates. Les distances intermétalliques La···La sont équivalentes deux à deux et elles varient de 7,161 à 7,626 Å. Les atomes La^c et La^g sont reliés à l'atome central par l'intermédiaire des anions iodates $I(2)O_3^-$ coordonnés par les atomes O21 et O22, tandis que les atomes La^e et La^f sont reliés par l'intermédiaire des anions $I(1)O_3^-$ coordonnés par les atomes O11 et O12. Enfin, la distance la plus longue, est égale au paramètre b (d(La···La^d)=d(La···La^h)=7,626 Å= b), qui s'établit au travers des anions $I(3)O_3^-$ coordonnés par les atomes O31 et O32.

V.2.2.2 Environnement de l'iode

Les atomes d'iode I1, I2, I3 et I4 (acide iodique) disposent d'un environnement habituel AX_3E caractérisé par trois liaisons covalentes I-O de longueurs moyennes 1,810(3) Å, 1,809(3) Å, 1,811(3) Å et 1,836(3) Å respectivement. Cet environnement est complété par trois interactions longues I···O de distances comprises entre 2,468(3) Å et 3,215(3) Å.

La sphère de coordination de l'iode passe d'une pyramide trigonale à un octaèdre déformé dans lequel l'atome d'iode est déplacé du centre le long de l'axe ternaire.

Les iodates $I(1)O_3^-$ et $I(2)O_3^-$ sont coordonnés de façon bismonodente à deux cations lanthane par l'intermédiaire des oxygènes O11, O12, O21 et O22 respectivement. Les oxygènes O13 et O23 sont non coordonnants.

L'iodate $I(3)O_3^-$ est coordonné de façon trimonodente à trois atomes de lanthane par l'intermédiaire de ses trois oxygènes. L'iode I4, qui correspond à l'acide iodique, est coordonné de façon bismonodente à deux atomes de lanthane par l'intermédiaire des oxygènes O41 et O42. L'oxygène O43, qui a la plus longue liaison I-O (1,896(3) Å), est protoné et n'intervient jamais dans les interactions longues I···O.

Les oxygènes O13 et O23 qui ne sont pas coordonnés au lanthane sont toujours impliqués dans les interactions longues I···O (Fig.V-7).

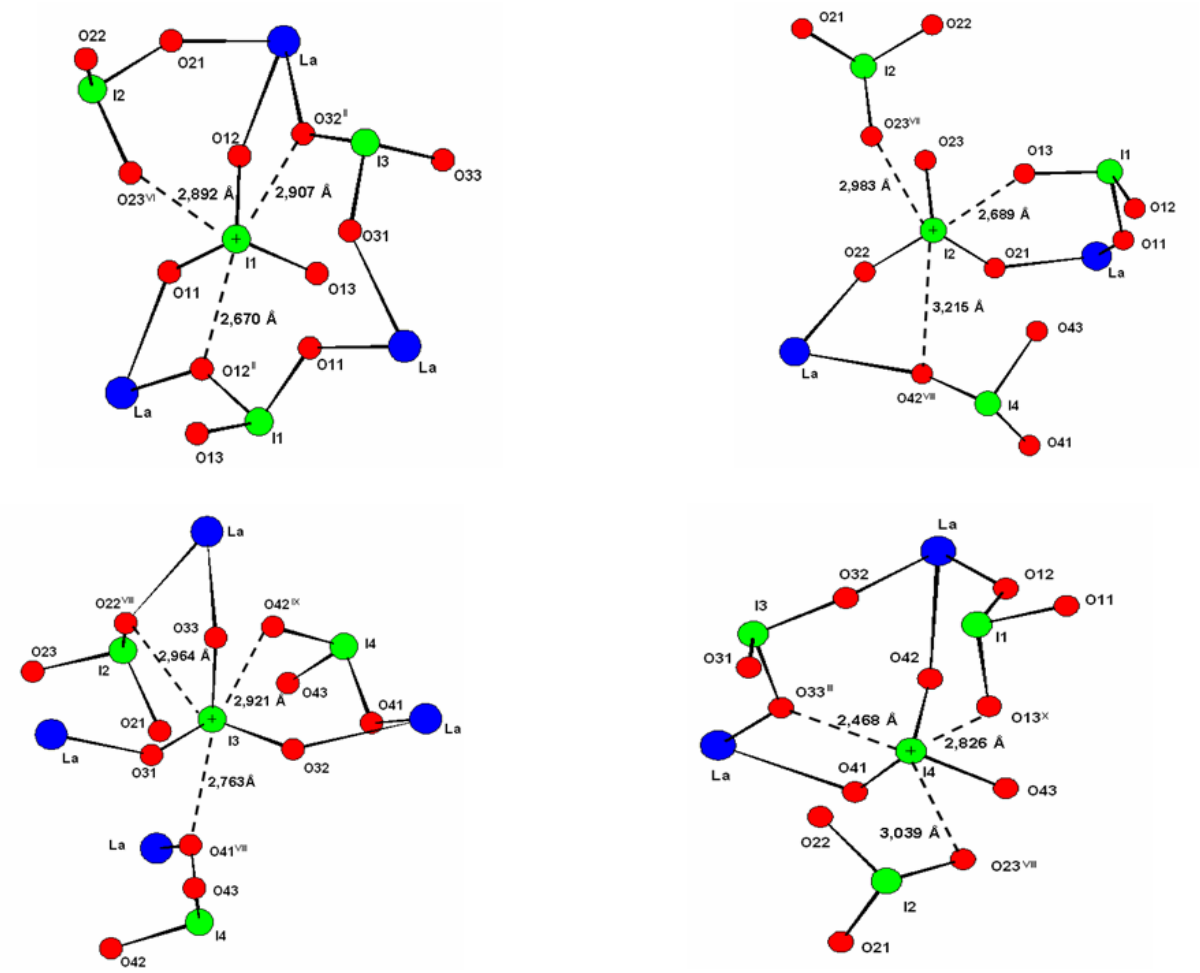


Fig.V-7 : Environnement des différents atomes d'iode.

V.2.2.3 Description cristalline de $La(IO_3)_3(HIO_3)$

Comme décrit précédemment, l'étude structurale révèle une structure tridimensionnelle (Fig.V-8) dans laquelle les lanthanes sont connectés aux travers des iodates. Les polyèdres de coordination des atomes de lanthane forment des chaînes parallèles à l'axe [001].

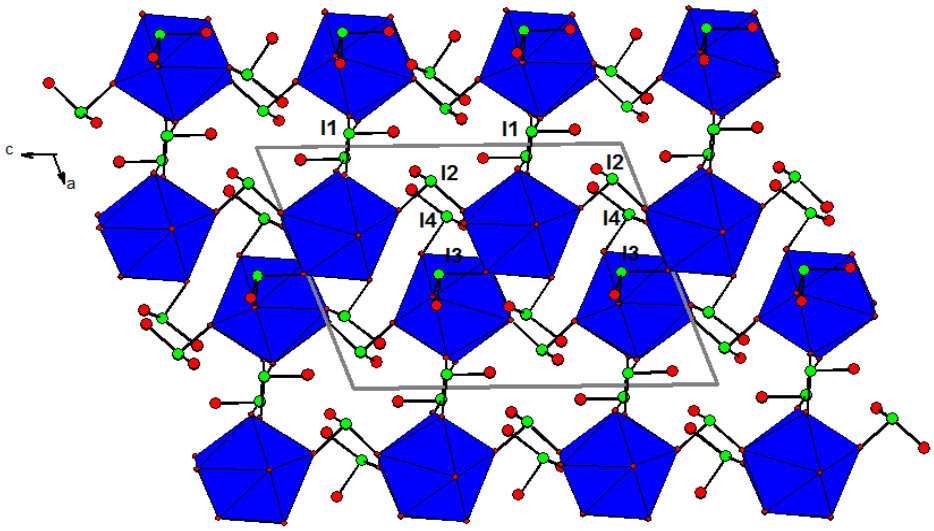


Fig.V-8 : Structure tridimensionnelle du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)$ dans le plan (010)

La connexion intrachaîne se fait par l'intermédiaire des anions $I(2)O_3^-$ et la distance La···La est égale à 7,161Å. Les connexions entre chaînes parallèlement à l'axe [100] sont assurées par l'intermédiaire des groupements iodates $I(1)O_3^-$ et des entités $I(4)O_3H$ et parallèlement à l'axe [010] par l'intermédiaire d'un groupement $I(3)O_3$ (d(La···La) = 7,626Å = b).

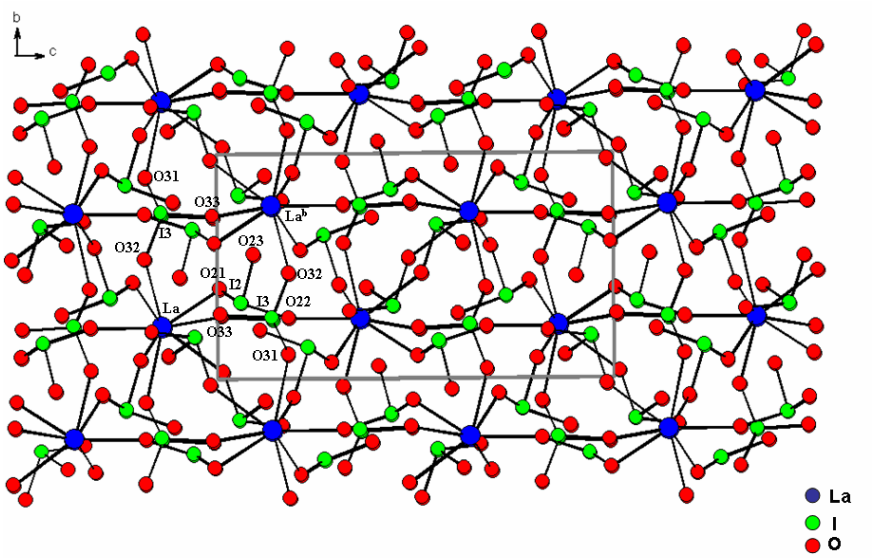


Fig.V-9 : Structure de $La(IO_3)_3(HIO_3)$ en projection sur le plan (100)

V.2.3 Analyses thermiques par ATD-ATG

Les analyses thermiques ATD-ATG ont été effectuées sur un appareil type «SETARAM-TAG16 ». Sous argon, l'échantillon subit un chauffage de 30°C jusqu'à 490°C avec une vitesse de 5°C/mn suivi par un refroidissement sous une vitesse de 10°C/mn de 490°C à 30°C. Les thermogrammes obtenus sont illustrés sur la figure V-10.

Les deux pics endothermiques observés à 360°C et 410°C en ATD sont liés à une perte en masse de 20% qui est attribuée au départ d'une mole d'acide iodique. La formulation résultante est $La(IO_3)_3$. Un pic endothermique sans perte de masse est observé à 480°C. Il peut être attribué à une transition de phase de la même formulation $La(IO_3)_3$. Durant le cycle de refroidissement, un pic exothermique apparaît à 133°C, attribué à une deuxième transition de phase (Fig.V-10).

L'analyse microscopique EDAX effectuée sur de la phase obtenue après traitement thermique, indique un rapport stoechiométrique La/I de 1/3, confirmant la formule proposée $La(IO_3)_3$. Un test de génération de second harmonique a été réalisé sur le composé final. Celui-ci étant positif, la phase obtenue est non centrosymétrique.

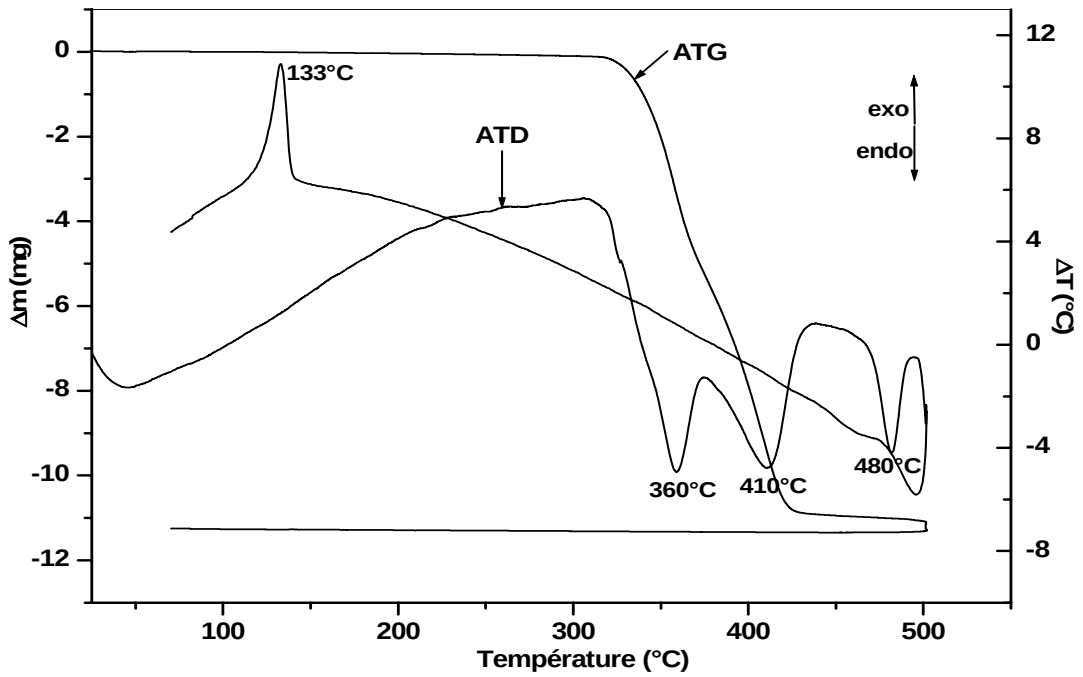


Fig.V-10 : Thermogramme du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)$.

La figure V-11 présente le diffractogramme de poudre du nouveau composé. Il montre un composé bien cristallisé non identifié par les fiches ICDD, que l'on a nommé par la suite β-$La(IO_3)_3$; la phase α-$La(IO_3)_3$ étant la phase non centrosymétrique déjà publiée par Ok et coll. **[12]**.

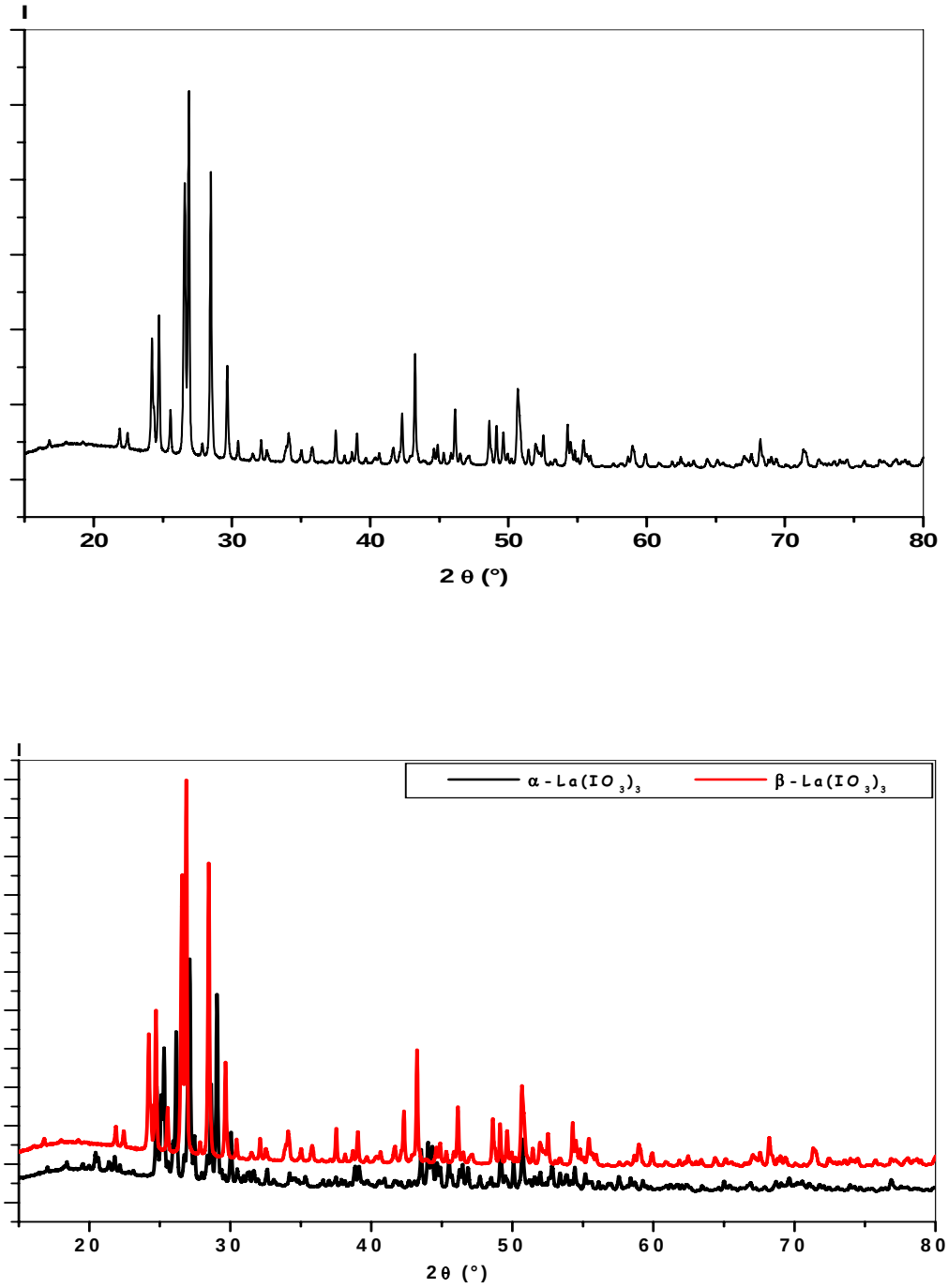


Fig. V-11 : Diffractogrammes de poudre des deux variétés α-$La(IO_3)_3$ et β-$La(IO_3)_3$ enregistrés à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å).

A l'aide du logiciel Winplotr et en utilisant le programme Dicvol, on a recherché une maille pour ce nouveau composé. Le groupe d'espace centrosymétrique du système monoclinique *P*2/m avec les paramètres de maille suivants : a= 13,532(3) Å ; b= 8,543(3) Å ; c=7,240(3) Å et β= 97,403(3) est proposé. Sachant que la phase β-$La(IO_3)_3$ est non centrosymétrique, on a donc différentes possibilités de groupes d'espaces non centrosymétriques appartenant à la même classe de Laüe : *P*2, *P*m qui sont sans conditions d'extinctions et $P2_1$ avec la condition d'extinction 0k0 ; k=2n.

En utilisant le logiciel Fullprof pour l'affinement des paramètres de maille dans les trois groupes d'espace, les résultats sur les facteurs de reliabilité R_p, R_{wp}, R_{exp} et χ^2 sont regroupés dans le tableau V-7.

Tableau V-7 : Facteurs de reliabilité trouvés pour les trois groupes d'espace pour le composé β-$La(IO_3)_3$.

Groupe d'espace	R_p	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
*P*2	8,56	8,19	4,13	3,93
*P*m	8,64	8,27	4,13	4,02
$P2_1$	8,51	8,15	4,13	3,89

Les résultats d'affinement sont très proches et afin de trancher sur le choix du groupe d'espace convenable, on s'est appuyé sur les intensités expérimentales des raies du type 0k0, reportées dans le tableau V-8.

Tableau V-8 : Intensités expérimentales des raies du type 0k0 du composé β-$La(IO_3)_3$.

Raie 0k0	I (exp.)
020	11,6
030	**1,4**
040	980
050	**0,0**
060	10,1

Les raies 030 et 050 sont éteintes, alors que les raies 020, 040 et 060 sont observées. Le choix s'est donc porté sur le groupe d'espace $P2_1$. Les résultats de l'affinement des paramètres de maille, dans le système monoclinique groupe d'espace $P2_1$, sont les suivants : a= 13,499(3) Å ; b= 8,535(3) Å ; c=7,253(3) Å ; β= 97,504(3) et V= 828,56(2) $Å^3$. La figure V-12 présente le résultat d'affinement de la nouvelle phase β-$La(IO_3)_3$ dans le groupe d'espace $P2_1$.

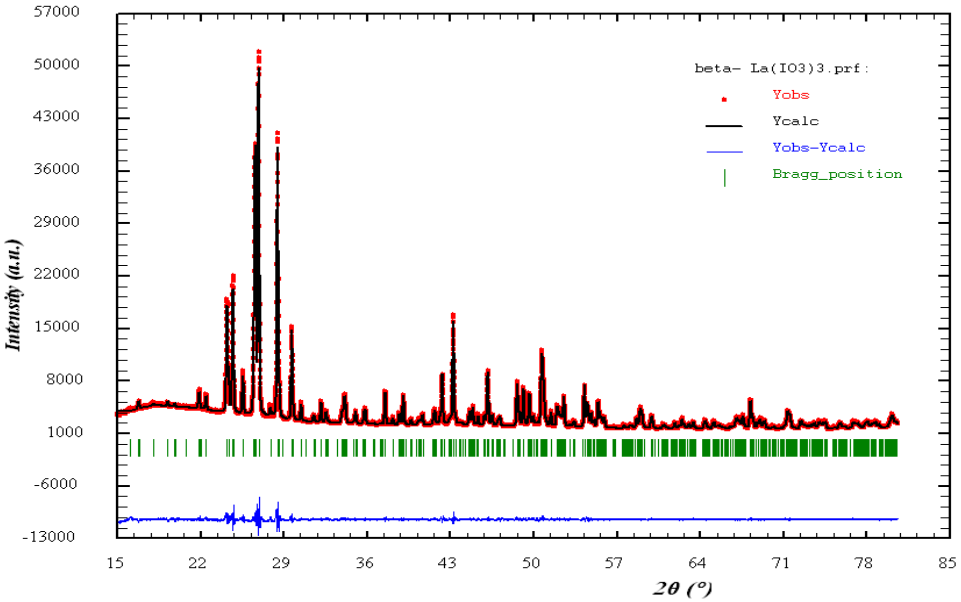


Fig. V-12 : Résultat d'affinement de la phase β-$La(IO_3)_3$ dans le groupe d'espace $P2_1$.

Le comportement thermique de la phase β-$La(IO_3)_3$, suivi par DSC sur un appareil NETZSCH DSC 404S avec une montée et une descente en température de 5°C/mn, montre un pic endothermique à 183°C correspondant à une transition de phase (passage de la phase β-$La(IO_3)_3$ à une autre phase $La(IO_3)_3$). Durant le refroidissement un pic exothermique est observé à 139°C correspondant de nouveau à la formation de la phase β-$La(IO_3)_3$. Il s'agit donc d'une transition de phase qui est réversible (fig. V-13).

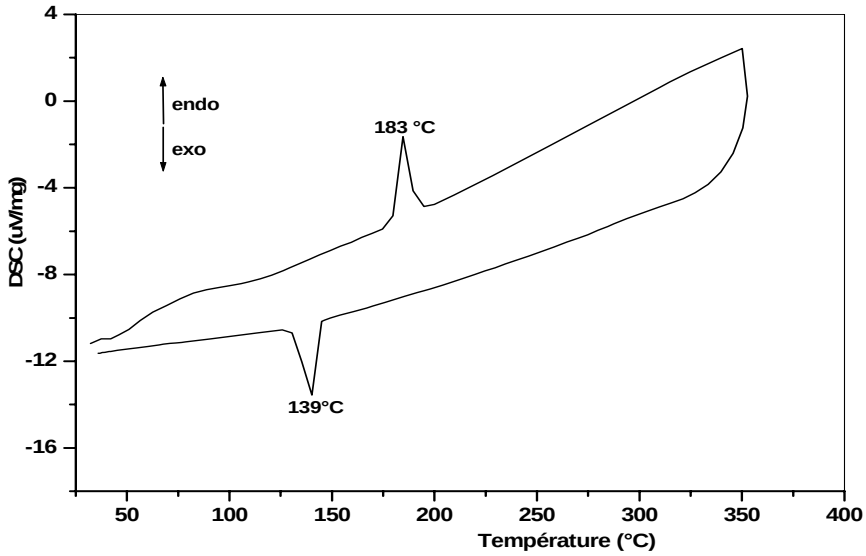


Fig. V-13 : Courbe DSC de la phase β-$La(IO_3)_3$.

V.2.4 Etude structurale de $La(IO_3)_3(HIO_3)$ par DRX en fonction de la température

Afin de suivre l'évolution structurale du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)$ en fonction de la température, qui conduit au composé β-$La(IO_3)_3$, 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 $K\alpha_1$ du fer (λ = 1,93604 Å). Le chauffage s'est effectué sous atmosphère d'hélium.

Une mesure a été effectuée dans les conditions suivantes, en sachant qu'un diagramme est enregistré toutes les 2 minutes (Fig. V-14).

Six segments en fonction de la température ont été définis :

1 – montée en température de 20 à 300°C à 5°C/mn (début de la décomposition observée en ATD-ATG).

2– montée en température de 300 à 490°C à 1°C/mn (décomposition de $La(IO_3)(HIO_3)$ en $La(IO_3)$).

3– descente en température de 490°C à 160°C à 5°C/mn.

4– poursuite de la descente en température de 160°C à 80° à 0,5°C/mn.

5– montée en température de 80°C à 220°C à 0,5°C/mn.

6– redescente en température de 220°C à 80°C à 0,5°C/mn.

Les commentaires des observations faites à partir de la Fig. V-14 sont les suivants :

- au cours du segment 1, on voit un décalage des raies vers des valeurs plus faibles en 2θ. Cela correspond à la dilatation du volume de la maille.
- au début du segment 2, on a apparition de nouvelles raies tandis que certaines disparaissent. Cela correspond à la décomposition de $La(IO_3)_3(HIO_3)$ en $La(IO_3)_3$. Il ne semble pas y avoir de transition de phase comme supposé à partir de la mesure ATD-ATG.
- par contre à la descente en température lors du segment 3, on voit une nouvelle phase apparaître à partir de 470°C, puis avec la descente en température les raies se décalent vers des plus grands angles en 2θ (contraction du volume de la maille). Cette phase, que l'on nomme γ- $La(IO_3)_3$ (phase haute température) se maintient jusqu'au milieu du segment 4, où une transition de phase a lieu à environ 134°C (comme observé en ATD et DSC respectivement à 132 et 139°C) pour obtenir finalement la phase β-$La(IO_3)_3$ (phase basse température).

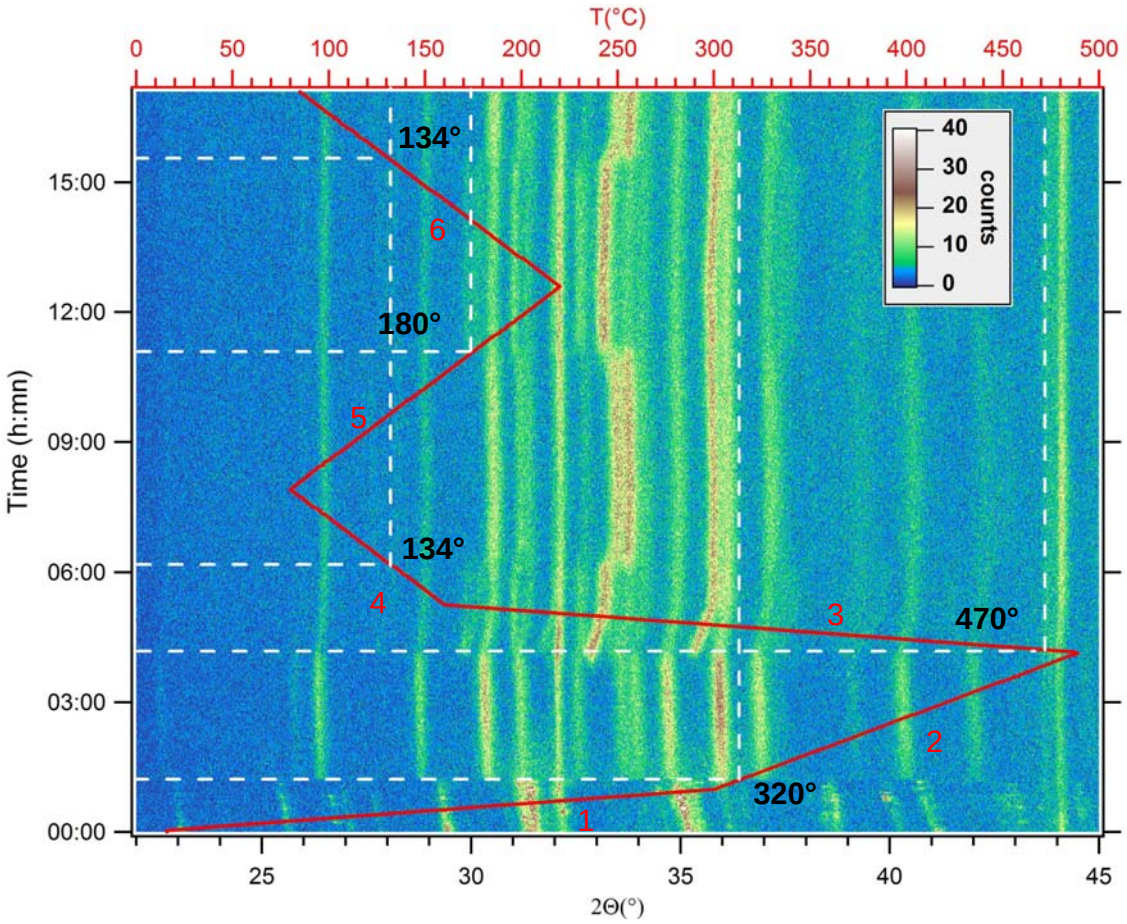


Fig. V-14 : Evolution du diffractogramme de poudre enregistré à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du fer (λ = 1,93604 Å) en fonction du temps et de la température.

- La phase β-$La(IO_3)_3$ est conservée sur le segment 5 jusqu'à 180°C (183°C en DSC) où le transition est réversible et on réobtient la phase γ- $La(IO_3)_3$.
- Finalement, la transition inverse est observé au cours du segment 6

$$\beta\text{-}La(IO_3)_3 \underset{134°C}{\overset{183°C}{\rightleftharpoons}} \gamma\text{-}La(IO_3)_3$$

Nous avons pu caractériser la phase basse température β-$La(IO_3)_3$ qui est non centrosymétrique . Elle se transforme de façon réversible dans la phase haute température γ-$La(IO_3)_3$. Cette dernière, différente de la phase α-$La(IO_3)_3$, doit être elle aussi non centrosymétrique. En effet les phases centrosymétriques sont généralement les phases thermodynamiquement stables, et dans ce cas la transformation serait irréversible.

L'étude structurale de $La(IO_3)(HIO_3)$ par DRX en fonction de la température pourra être mené à nouveau, en diminuant la vitesse de refroidissement à partir de 490°C, pour mieux observer l'apparition de la phase γ-$La(IO_3)_3$.

Par ailleurs, il serait intéressant de réaliser l'affinement sur poudre de cette phase.

V.3 Iodate hydrogéno de lanthane $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$

V.3.1 Synthèse et caractérisation

Ce composé est obtenu, en solubilisant dans 40 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique (7N) 5.10^{-4} mole de chlorure de lanthane anhydre $LaCl_3$ et $2,5.10^{-3}$ mole d'iodate de potassium KIO_3 (correspondant à un rapport molaire $[KIO_3]$ / $[LaCl_3]$ égal à 5). Le bécher, contenant la solution, est placé sur une plaque chauffante à 50°C. L'évaporation lente d'une partie de la solution (environ la moitié du volume), donne après quatre jours des cristaux transparents sous forme de baguettes à section hexagonale (Fig V-15). La solution est filtrée et les cristaux sont rincés à l'eau. Le rendement est de l'ordre de 60%.

L'analyse élémentaire effectuée sur ce composé donne les résultas suivants pour la formule $La_3I_{13}O_{39}H_4$:

% massiques calculés : La 15,46 ; I 61,22 ; H 0,15

% massiques expérimentaux : La 15,25 ; I 61,17 ; H <0,3

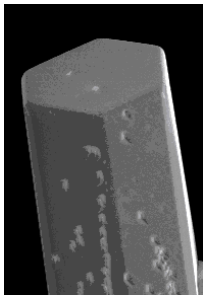


Fig.V-15 : Cliché d'un monocristal du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$

La figure V-16 présente le diffractogramme de poudre du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$, il montre un composé bien cristallisé non identifié par les fiches ICDD.

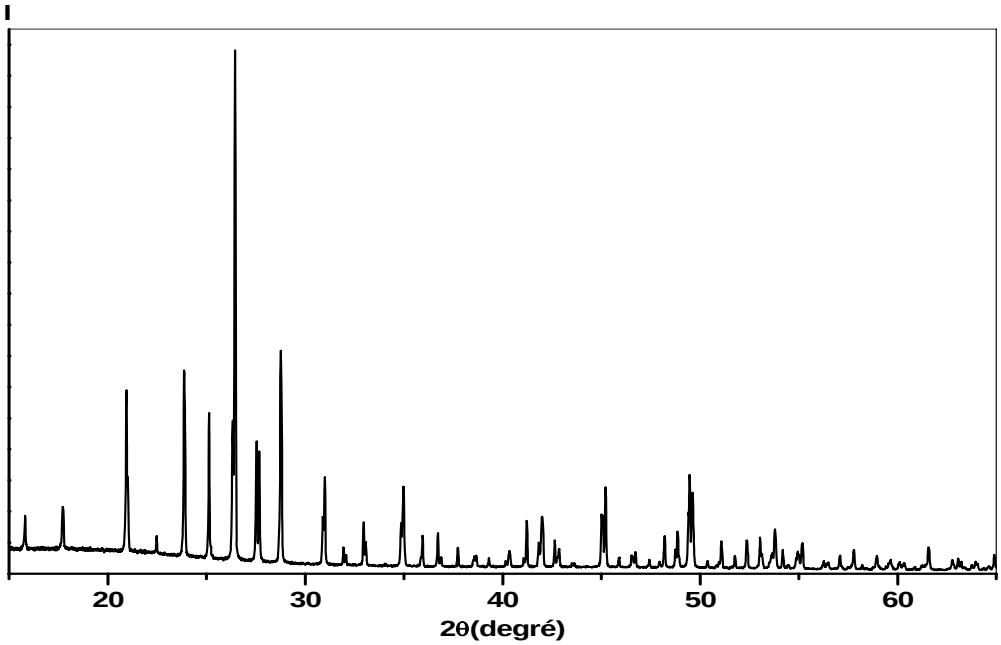


Fig.V-16 : Diffractogramme de poudre du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ enregistré à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å).

A noter que la synthèse des composés $La(IO_3)_3(HIO_3)$ et $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ ne diffère que par la nature du sel de l'iodate. Par conséquent, l'étude de l'influence de la source d'iodate et du rapport molaire $[IO_3^-]$ / [La] sur la phase obtenue a été réalisée.
L'utilisation de l'acide iodique, de l'iodate de sodium, de l'iodate de potassium et de l'iodate de rubidium dans des rapports $[IO_3^-]$/[La] variants de 5 à 15, conduit à la formation du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ (Fig.V-17-a)

Avec l'iodate de lithium, l'obtention de cette phase n'est réalisée qu'à des rapports $[IO_3^-]$/[La] supérieurs ou égaux à 10. Le rapport $[IO_3^-]$/[La]=5 conduit à la formation de la phase $La(IO_3)_3(HIO_3)$ précédemment étudiée (fig.V-17-b).

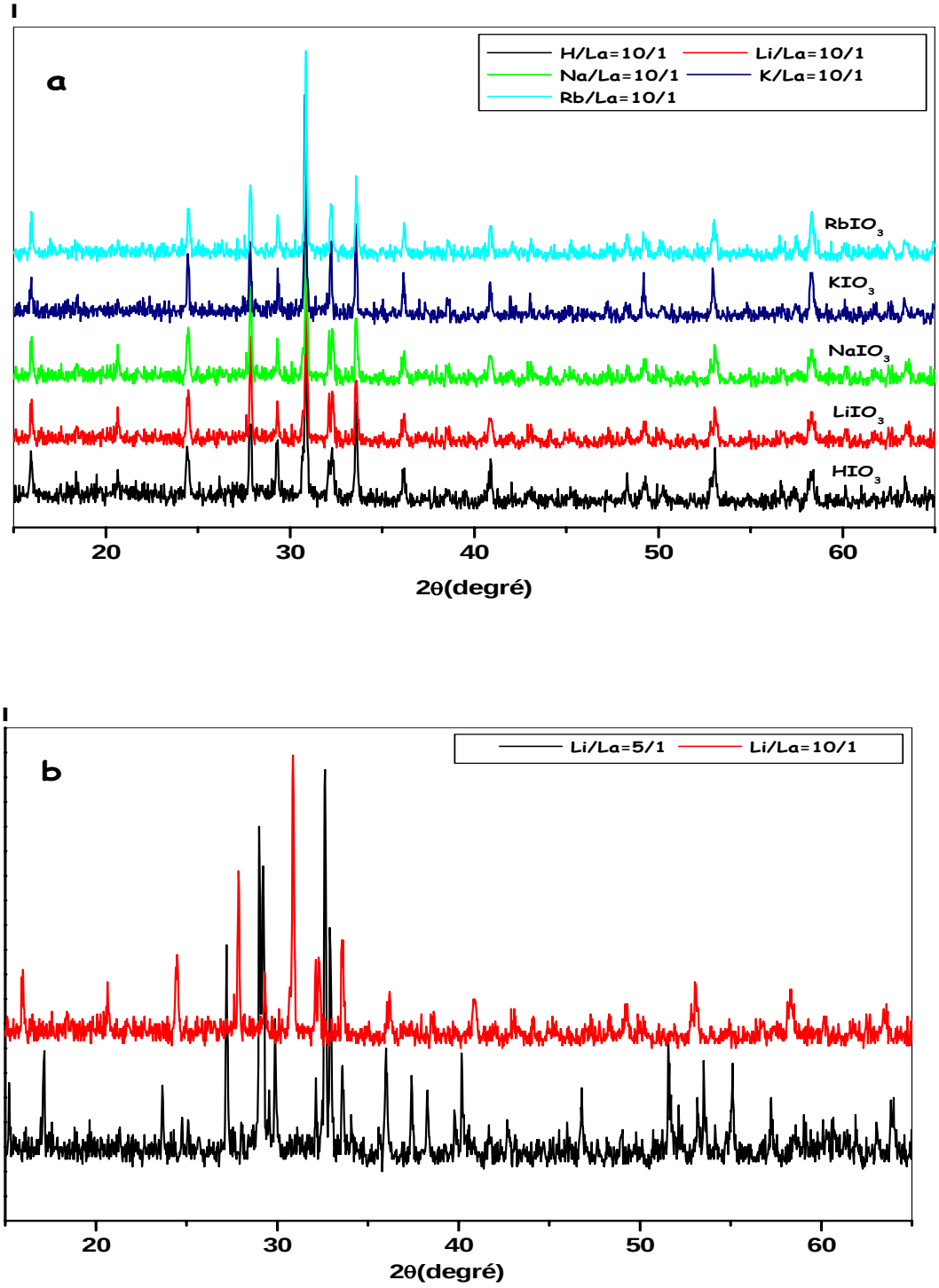


Fig.V-17 : Diffractogrammes de poudre des composés de synthèse, à différentes concentrations d'iodates, enregistrés à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cobalt (λ=1,7889 Å).
a) $[AIO_3]/[La]$= 10/1, avec A={H ; Li ; Na ; K ; Rb}.
b) $[LiIO_3]/[La]$= 5/1 (en noire) et $[LiIO_3]/[La]$= 10/1 (en rouge).

V.3.2 Etude structurale sur monocristal du composé $La(IO_3)_3\ (HIO_3)_{1,33}$

Lors de l'étude du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ par diffraction des rayons X sur monocristal, deux systèmes cristallins ont été proposés : le système Rhomboédrique R3c a=13,63Å et V=109,4Å^3 et le système cubique groupe d'espace Im3 (N°204) avec les paramètres de maille : a= 15,757 Å et V= 3911,6 Å^3, et le système Rhomboédrique, groupe d'espace R3c (N°161), décrit dans la maille hexagonale avec les paramètres de maille suivants: a= b= 22,20 Å, c= 13,66 Å et V= 5838,52 Å^3. Afin de déterminer, sans ambiguïté, le système cristallin, le diffractogramme de poudre, enregistré sur un diffractomètre haute résolution D8, a été simulé avec Fullprof en n'affinant que les positions des raies et leur profil.

Les écarts trouvés entre les intensités observées et les intensités calculées (Y_{obs}-Y_{calc}) permettent d'exclure le groupe d'espace *I*m3 (Fig.V-18). En effet l'affinement des paramètres de maille dans le groupe d'espace rhomboédrique *R*3c (Fig.V-19) donne de meilleurs facteurs de reliabilité (R_p=16,1 ; R_{wp}=15,0 et χ^2=3,36) que dans le groupe d'espace cubique Im3 (R_p=63,9 ; R_{wp}=62,5 et χ^2=58,5).

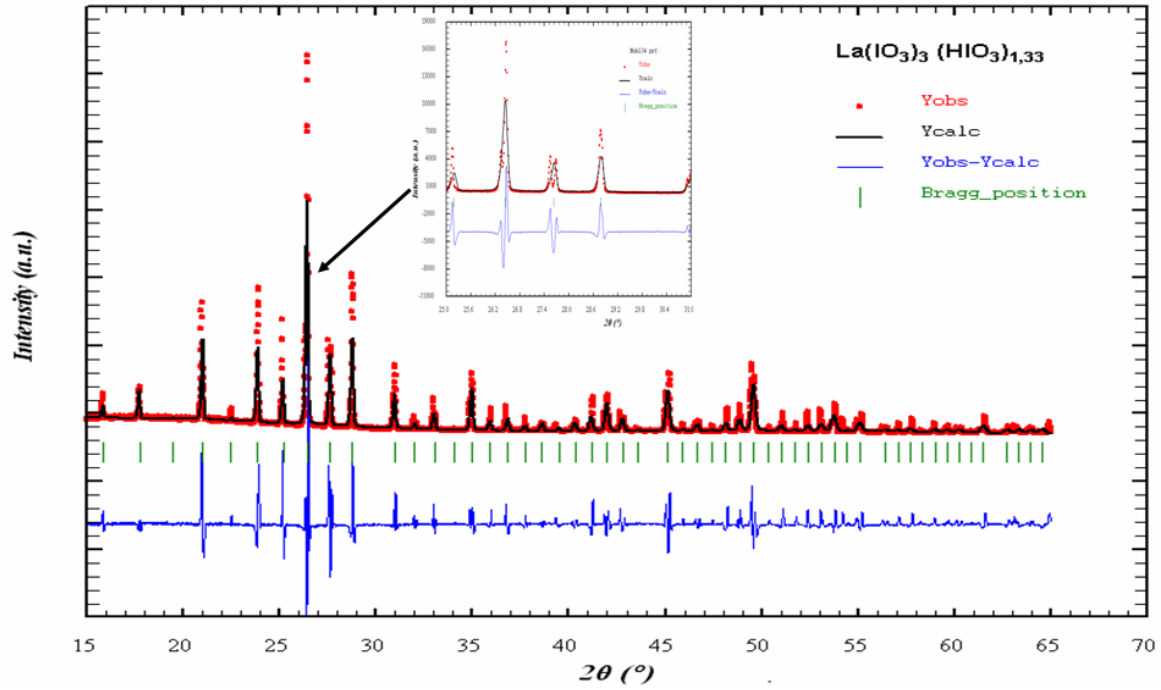


Fig. V-18: Diffractogramme de poudre du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ enregistré sur le diffractomètre D8 et affiné dans le groupe d'espace *I*3m.

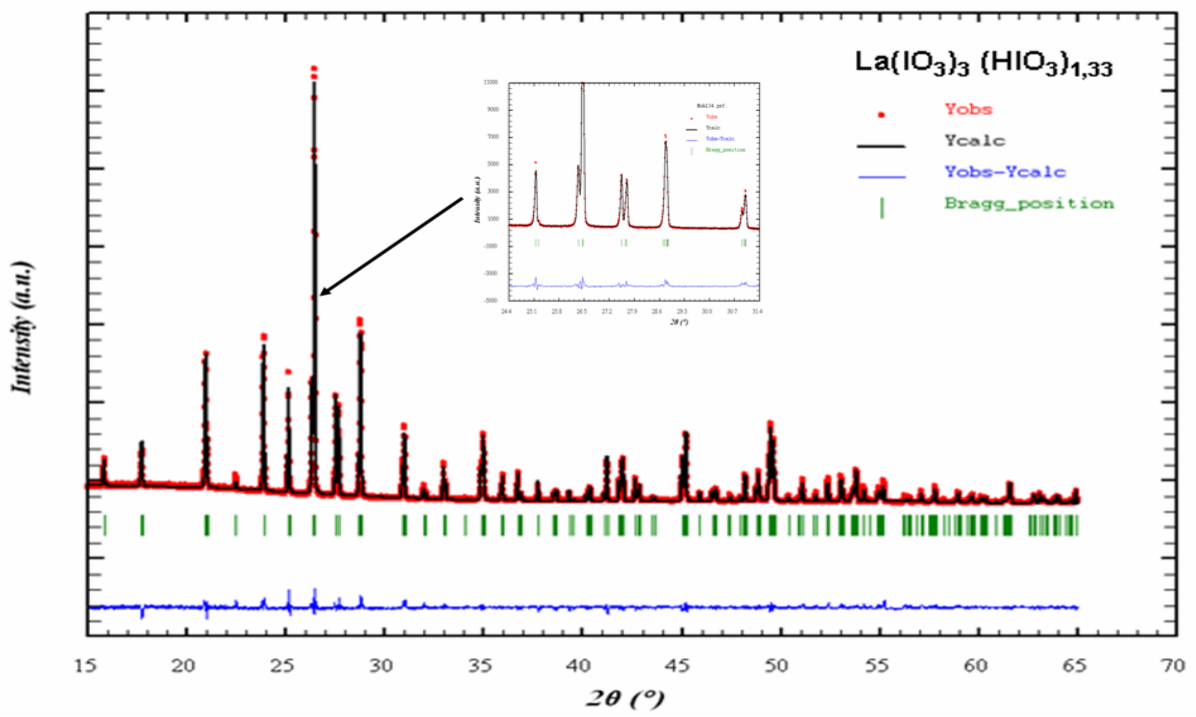


Fig.V-19: Diffractogramme de poudre du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ enregistré sur le diffractomètre D8 et affiné dans le groupe d'espace *R*3c.

Les conditions d'enregistrement et d'affinement de la structure sont présentées dans le tableau V-9. Les positions atomiques et les facteurs de déplacement anisotropes sont illustrés respectivement dans les tableaux V-10 et V-11. Enfin les principales distances interatomiques et les angles de liaisons sont regroupés dans les tableaux V-12 et V-13.

Tableau V-9: Données cristallographiques et affinement structural du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$.

Formule	$La_3I_{13}O_{39}H_4$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	2694,46
Dimension du cristal (mm)	0,28x0,08x0,07
Couleur	Incolore
Forme	Baguette à section hexagonale
Température (K)	293
$\lambda(K\alpha_1$ (Ag)) (Å)	0,56087
Système cristallin	Rhomboédrique
Groupe d'espace	*R*3c(n°161)
a (Å)	22,351(1)
c(Å)	13,773(1)
V ($Å^3$)	5958,7(6)
Z	6

D_X (g.cm^{-3})	4,505
μ (mm^{-1})	7,084
F(000)	7056
Domaine angulaire θ_{min}-θ_{max} (°)	3,21-21,41
Limites d'indice h, k, l	-29≤29; -28≤28; -17≤17
Nombre de réflexions mesurées	36821
Nombre de réflexions indépendantes	3019
Nombre de paramètres affinés	156
R_{int}	0,0503
R_1	0,0382(pour 2939 réflexions avec I>2σ(I))
ωR_2	0,0981
Qualité de l'affinement (S)	1,114
$\Delta\rho_{max}$/ $\Delta\rho_{min}$ (e.Å^{-3})	3,13 / -3,21

Tableau V-10: Coordonnées atomiques du composé La $(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$

Atome	x	y	z	U_{iso} ou U_{eq}
La	0,19713(4)	0,16254(4)	0,39826(5)	0,00892(15)
I1	0,0000	0,0000	0,41159(16)	0,0346(4)
I2	0,04092(5)	0,18941(5)	0,32860(6)	0,01552(19)
I3	0,17453(5)	0,28927(5)	0,58318(6)	0,01530(19)
I4	0,30062(5)	0,30712(5)	0,19703(6)	0,01427(18)
I5	0,26189(4)	0,11977(4)	0,15513(5)	0,01124(17)
O11	0,0684(7)	0,0764(7)	0,4755(11)	0,037(3)
O21	0,0992(7)	0,1582(8)	0,3017(9)	0,037(3)
O22	-0,0342(6)	0,1090(7)	0,3638(10)	0,036(3)
O23	0,0160(6)	0,1939(7)	0,2066(8)	0,027(3)
O31	0,1535(6)	0,2346(6)	0,4778(8)	0,024(2)
O32	0,1765(6)	0,3625(6)	0,5263(8)	0,025(2)
O33	0,0840(6)	0,2480(6)	0,6285(9)	0,026(2)
O41	0,2723(7)	0,2827(6)	0,3215(8)	0,027(2)
O42	0,3942(7)	0,3523(7)	0,2098(9)	0,031(3)
O43	0,2914(6)	0,3837(5)	0,1924(7)	0,018(2)
O51	0,2170(6)	0,1548(6)	0,2217(7)	0,018(2)
O52	0,2021(6)	0,0967(6)	0,0509(8)	0,020(2)
O53	0,3314(6)	0,1999(6)	0,1127(10)	0,027(2)

Tableau V-11: Facteurs de déplacement anisotropes des atomes

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
La	0,0105(3)	0,0102(3)	0,0078(3)	-0,0009(3)	-0,0009(2)	0,0065(3)
I1	0,0325(6)	0,0325(6)	0,0387(11)	0,000	0,000	0,0163(3)
I2	0,0115(4)	0,0198(4)	0,0160(4)	0,0021(3)	-0,0011(3)	0,0083(4)
I3	0,0278(5)	0,0134(4)	0,0098(4)	-0,0001(3)	0,0007(3)	0,0142(4)
I4	0,0194(4)	0,0110(4)	0,0146(4)	-0,0011(3)	-0,0001(3)	0,0092(3)
I5	0,0133(4)	0,0104(4)	0,0103(4)	-0,0005(3)	0,0018(3)	0,0062(3)
O11	0,026(7)	0,024(6)	0,049(8)	-0,009(6)	-0,003(6)	0,003(5)
O21	0,026(6)	0,066(9)	0,033(6)	-0,025(6)	-0,017(5)	0,032(7)
O22	0,012(5)	0,042(8)	0,039(7)	0,018(6)	0,009(5)	0,003(5)
O23	0,011(5)	0,039(7)	0,024(6)	0,014(5)	-0,004(4)	0,007(5)

O31	0,033(6)	0,033(6)	0,018(5)	-0,012(4)	-0,010(4)	0,024(6)
O32	0,029(6)	0,023(5)	0,030(6)	0,012(5)	0,002(5)	0,018(5)
O33	0,025(6)	0,025(6)	0,028(6)	-0,002(5)	0,002(5)	0,013(5)
O41	0,039(7)	0,013(5)	0,020(5)	0,005(4)	0,002(5)	0,007(5)
O42	0,029(7)	0,035(7)	0,039(7)	-0,012(6)	-0,009(5)	0,022(6)
O43	0,033(6)	0,017(5)	0,014(4)	0,004(4)	0,001(4)	0,021(5)
O53	0,014(5)	0,013(5)	0,046(7)	0,016(5)	0,008(5)	0,002(4)

Tableau V-12: Distances interatomiques (Å) dans le composé La $(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
La	$O52^{IV}$	2,490(1)	I3	O32	1,794(1)
La	O51	2,493(1)	I3	O31	1,802(1)
La	O31	2,513(1)	I3	O33	1,863(1)
La	$O32^{II}$	2,516(1)	I3	$O23^{VIII}$	2,757(1)
La	O21	2,521(1)	I3	$O42^{III}$	2,786(1)
La	$O22^{I}$	2,540(1)	I3	$O53^{VII}$	2,847(1)
La	$O43^{III}$	2,544(1)			
La	O41	2,577(1)	I4	O41	1,814(1)
La	O11	2,753(1)	I4	O42	1,820(1)
(I1	O11)x3	1,848(1)	I4	O43	1,825(1)
(I1	O22)x3	2,969(1)	I4	$O33^{IX}$	2,816(1)
			I4	O51	2,973(1)
I2	O23	1,788(1)	I4	$O41^{X}$	3,325(1)
I2	O21	1,798(1)			
I2	O22	1,807(1)	I5	O53	1,784(1)
I2	$O42^{VI}$	2,856(1)	I5	O51	1,803(1)
I2	$O53^{VI}$	2,936(1)	I5	O52	1,850(1)
I2	O31	3,005(1)	I5	$O43^{II}$	2,692(1)
			I5	$O23^{I}$	2,746(1)
			I5	$O32^{II}$	2,955(1)

Tableau V-13: Valeurs des angles (°) dans le composé La $(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
$O52^{IV}$	La	O51	137,1(3)	O51	La	O11	119,2(4)
$O52^{IV}$	La	O31	95,3(4)	O31	La	O11	71,0(4)
O51	La	O31	127,5(4)	$O32^{II}$	La	O11	137,3(4)
$O52^{IV}$	La	$O32^{II}$	82,2(4)	O21	La	O11	66,0(5)
O51	La	$O32^{II}$	65,4(4)	$O22^{II}$	La	O11	62,8(4)
O31	La	$O32^{II}$	143,9(4)	$O43^{III}$	La	O11	112,3(4)
$O52^{IV}$	La	O21	133,3(5)	O41	La	O11	142,8(4)
O51	La	O21	70,3(4)	O11	I1	O11	99,2(6)
O31	La	O21	69,3(4)	O23	I2	O21	97,7(6)
$O32^{II}$	La	O21	135,7(4)	O23	I2	O22	98,5(6)
$O52^{IV}$	La	$O22^{III}$	72,3(4)	O21	I2	O22	99,3(7)
O51	La	$O22^{III}$	74,9(4)	O32	I3	O31	98,4(5)
O31	La	$O22^{III}$	133,5(4)	O32	I3	O33	97,0(5)
$O32^{II}$	La	$O22^{III}$	80,2(4)	O31	I3	O33	94,8(5)
O21	La	$O22^{III}$	86,9(5)	O41	I4	O42	102,0(6)

O52^{IV}	La	O43^{III}	63,8(3)	O41	I4	O43	97,4(5)
O51	La	O43^{III}	128,4(3)	O42	I4	O43	96,9(5)
O31	La	O43^{III}	70,0(4)	O53	I5	O51	97,2(5)
O32^{II}	La	O43^{III}	76,8(4)	O53	I5	O52	99,9(5)
O21	La	O43^{III}	137,0(4)	O51	I5	O52	92,0(5)
O22^{III}	La	O43^{III}	132,5(4)	I1	O11	La	123,7(7)
O52^{IV}	La	O41	135,0(4)	I2	O21	La	131,3(6)
O51	La	O41	68,0(4)	I2	O22	La	152,2(8)
O31	La	O41	76,7(4)	I3	O31	La	137,1(6)
O32^{II}	La	O41	79,9(4)	I3	O32	La	141,7(6)
O21	La	O41	85,7(5)	I4	O41	La	130,5(6)
O22^{II}	La	O41	142,6(4)	I4	O43	La	137,4(5)
O43^{III}	La	O41	72,0(3)	I5	O51	La	133,1(5)
O52^{IV}	La	O11	67,3(4)	I5	O53	La	129,5(5)

Cartes de symétrie: ^{I}(-x+y,-x, z); ^{II}(-y+2/3, -x+1/3, z-1/6); ^{III}(-y+2/3, x-y+1/3, z+1/3); ^{IV}(x, x-y, z+1/2) ; ^{V}(-y, x-y, z) ; ^{VI}(-y+1/3, -x+2/3, z-5/6), ^{VII}(-x+y+1/3, -x+2/3, z+2/3) ; ^{VIII}(-x+y, y, z+1/3) ; ^{IX}(-x+y, y, z-1/2) ; ^{X}(-x+y+1/3, -x+2/3, z-1/3)

$La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ cristallise dans le système Rhomboédrique, groupe d'espace non centrosymétrique *R*3c, avec les paramètres de maille suivants : a= 22,351 Å, c= 13,773 Å, V= 5958,7 Å^3, Z=6.

L'étude structurale révèle une structure tridimensionnelle dans laquelle les lanthanes sont connectés aux travers des iodates. L'unité asymétrique est définie par un cation de lanthane III, trois anions iodates, un acide iodique en position générale et un autre acide iodique en position spéciale sur l'axe 3 (Comptant pour 1/3).

V.3.2.1 Environnement du lanthane

Selon le concept de « Bond Valence Sum » et d'après les références **[15]** et **[21]**, les valeurs de la valence du cation lanthane sont de 3,1 et 2,83 pour la coordinence de 8 et de 3,3 et 3,06 pour la coordinence de 9 respectivement. La coordinance de 8 ne tient pas compte de l'oxygène O11, mais la meilleure coordinence du cation lanthane (III) est 9.

La géométrie qui décrit le mieux l'environnement autour de l'atome de lanthane est un prisme trigonal tricapé, l'angle entre les faces trigonales (O21-O31-O41) et (O22^{I}-O52^{IV}-O32^{II}) est de 8,1(7)° (Fig.V-20). Les distances La-O sont comprises entre 2,490(1) Å et 2,753(1) Å et les angles O-La-O varient de 62,8(4)° à 143,9(4)°.

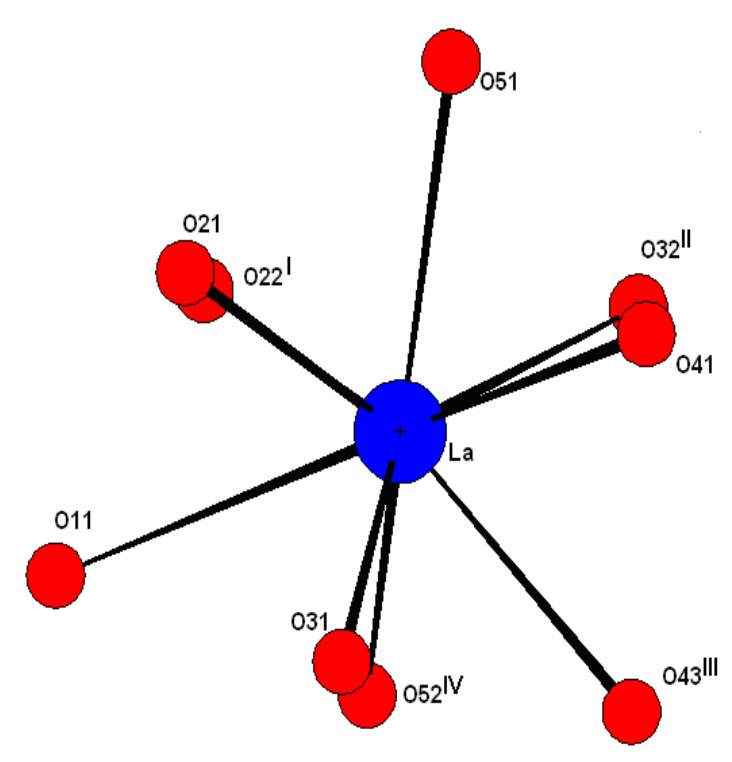


Fig.V-20 : Sphère de coordination de l'atome de lanthane.

L'atome de lanthane est coordonné de façon monodente à neuf atomes d'oxygène appartenant à neuf anions iodates différents ; deux anions $I(2)O_3^-$, deux anions $I(4)O_3^-$, deux anions $I(5)O_3^-$, deux entités $I(3)O_3H$ et une $I(1)O_3H$.

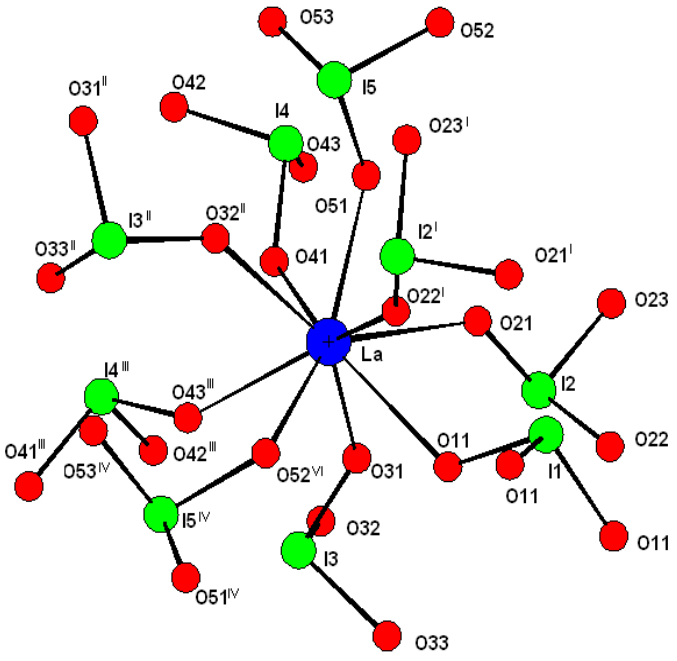
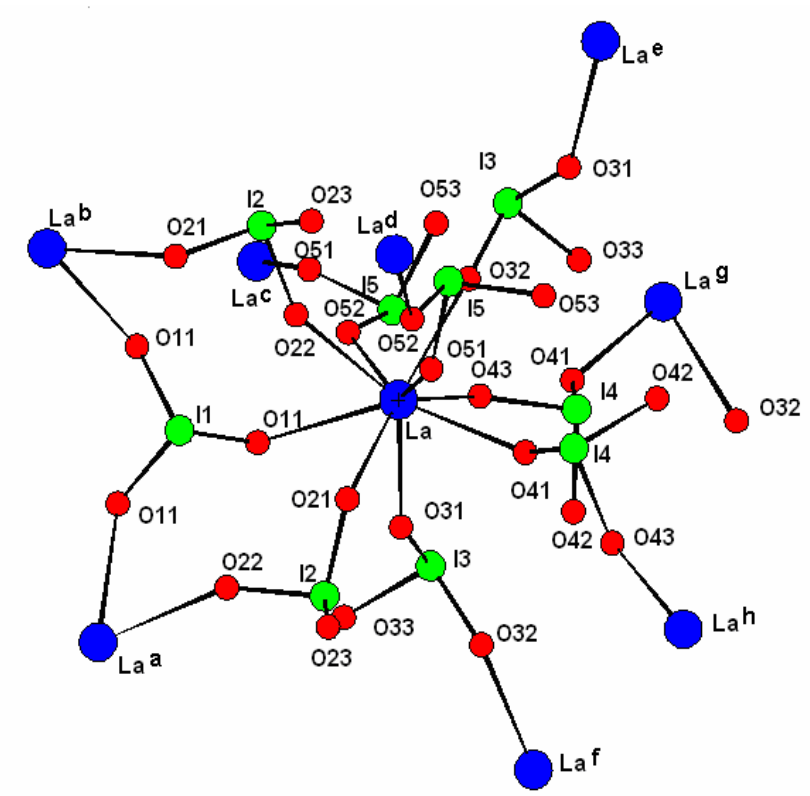


Fig.V-21 : Environnement de l'atome de lanthane avec les neufs anions iodates.

Par l'intermédiaire des différents ponts iodates, l'atome de lanthane compte huit atomes lanthane voisins (Fig.V-22).



d(La···La^a) = d(La···La^b) = 7,058Å
d(La···La^c) = d(La···La^d) = 7,457Å
d(La···La^e) = d(La···La^f) = 7,532Å
d(La···La^g) = d(La···La^h) = 7,598Å

Fig.V-22 : Environnement du lanthane montrant les lanthanes voisins les plus proches.

L'atome central de lanthane est relié à huit atomes de lanthane. Il est lié aux atomes La^a et La^b par des doubles ponts iodates conduisant à la formation de deux cycles à huit atomes et à la distance La···La la plus courte soit 7,058 Å. La connexion La···La^a et La···La^b se fait par l'intermédiaire des oxygènes O11, O21 et O22 (Fig. V-23).

Les six autres atomes de lanthane sont reliés par de simples ponts iodates. Les distances La…La sont comprises entre 7,457 et 7,598 Å.

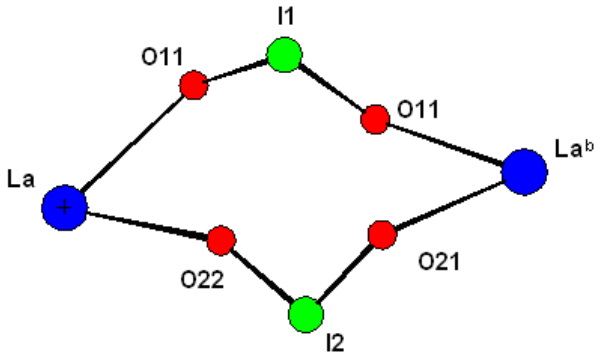


Fig.V-23 : Cycle de connexion La···La à huit atomes.

V.3.2.2 Environnement de l'iode

Les iodes I1, I3 (des acides iodiques), I2, I4, et I5 (des anions iodates) disposent d'un environnement habituel caractérisé par trois liaisons I-O. L'iode I3 de l'acide iodique $HI(3)O_3$ possède deux distances courtes I-O égale à 1,794(1) Å et 1,802(1) Å et une distance plus longue I-O-H égale à 1,863(1) Å. L'iode I1 de l'acide iodique $HI(1)O_3$ est en position spéciale sur l'axe 3, et possède trois liaisons identiques I1-O11 égale à 1,848(1) Å. Ainsi cette liaison est intermédiaire entre une liaison double et une liaison simple, l'hydrogène étant désordonné sur les 3 oxygènes (avec un taux d'occupation de 1/3). Les iodes I2, I4 et I5 des anions iodates possèdent des distances I-O comprises entre 1,784(1) Å et 1,85(1) Å. Cet environnement est complété par trois interactions I···O de distances comprises entre 2,692 Å et 3,035 (3,325 Å).

L'acide iodique $HI(1)O_3$, coordonne de façon trimonodente trois atomes de lanthane par l'intermédiaire de ces trois oxygènes. La liaison La-O11 est la distance La-O la plus longue.

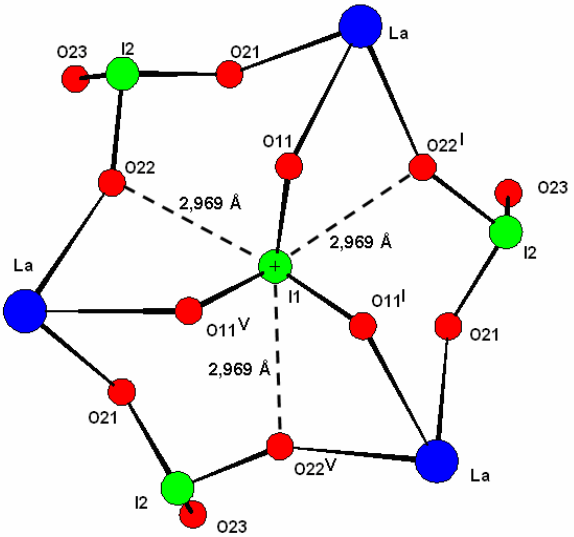


Fig.V-24 : Environnement de l'iode I1.

L'iode I3, qui correspond à l'acide iodique, est relié de façon bismonodente à deux atomes de lanthane par l'intermédiaire des oxygènes O31 et O32. L'oxygène O33, qui a la plus grande liaison I-O (1,863(1) Å), est protoné.

Les iodes I2, I4 et I5 sont coordonnés de façon bismonodente à deux atomes de lanthane par l'intermédiaire des oxygènes O21et O22, O41 et O43, O51 et O52 respectivement. Les oxygènes O23, O33, O42 et O53 qui ne sont pas coordonnés au lanthane sont impliqués dans les interactions longues I···O(Fig.V-25).

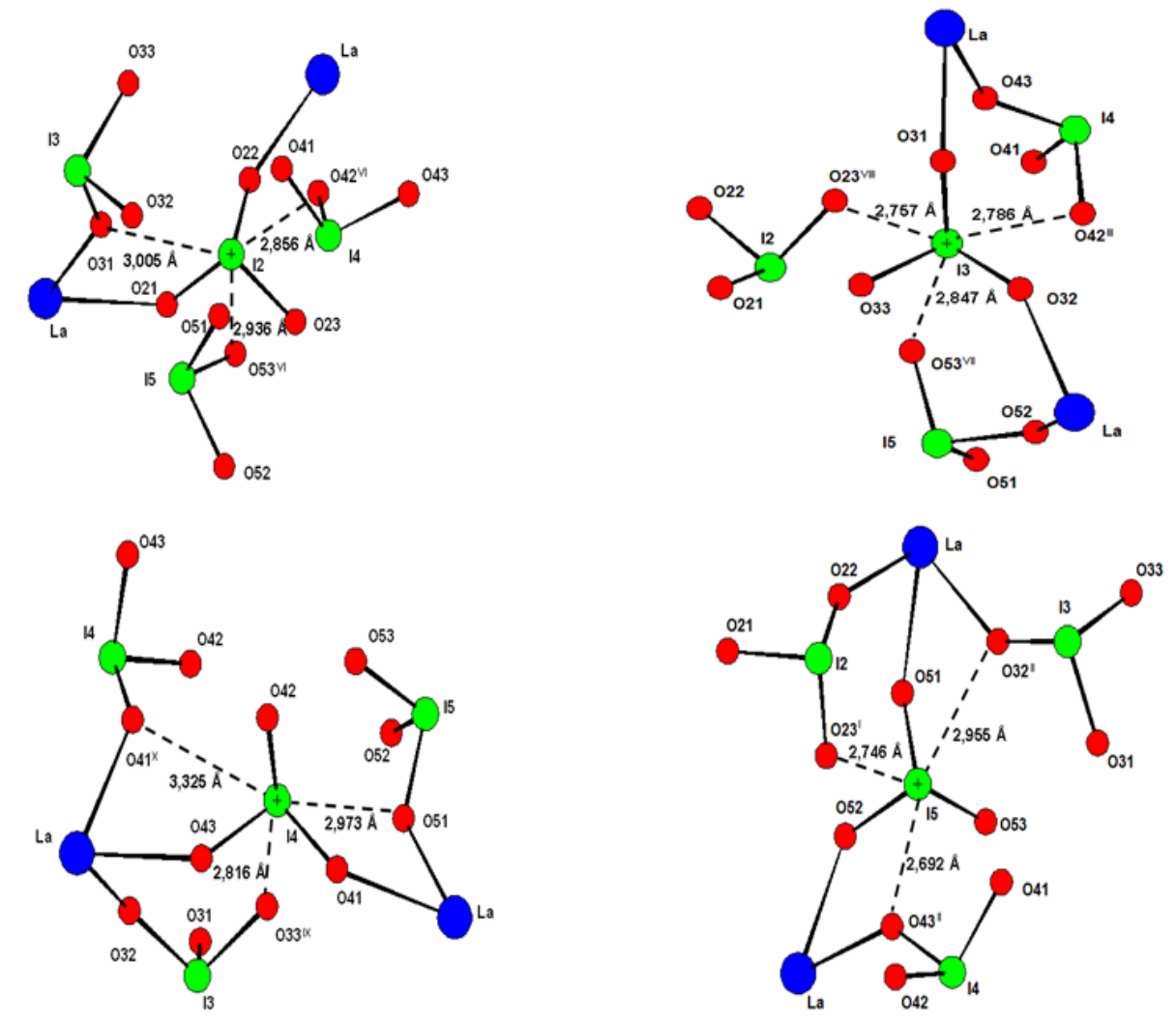


Fig.V-25 : Environnement des iodes I2, I3, I4 et I5.

V.3.2.3 Description cristalline de $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$

L'étude structurale révèle une structure tridimensionnelle dans laquelle les lanthanes sont reliés par l'intermédiaire des iodates. Dans le plan (001), six polyèdres des atomes de lanthane forment des cycles à six, par symétrie de l'axe 3 et du miroir . La connexion intra cycle se fait par l'intermédiaire du pont $HI(1)O_3$ (L'acide iodique $HI(1)O_3$, qui en position spéciale sur l'axe 3, est au centre du cycle) et du pont iodate $I(2)O_3$ (pont en périphérique) conduisant aux distances les plus courtes La···La égaux à 7,058Å. Les ponts iodates $I(3)O_3$ et $I(4)O_3$ permettent la connexion inter cycles (Fig. V-26).

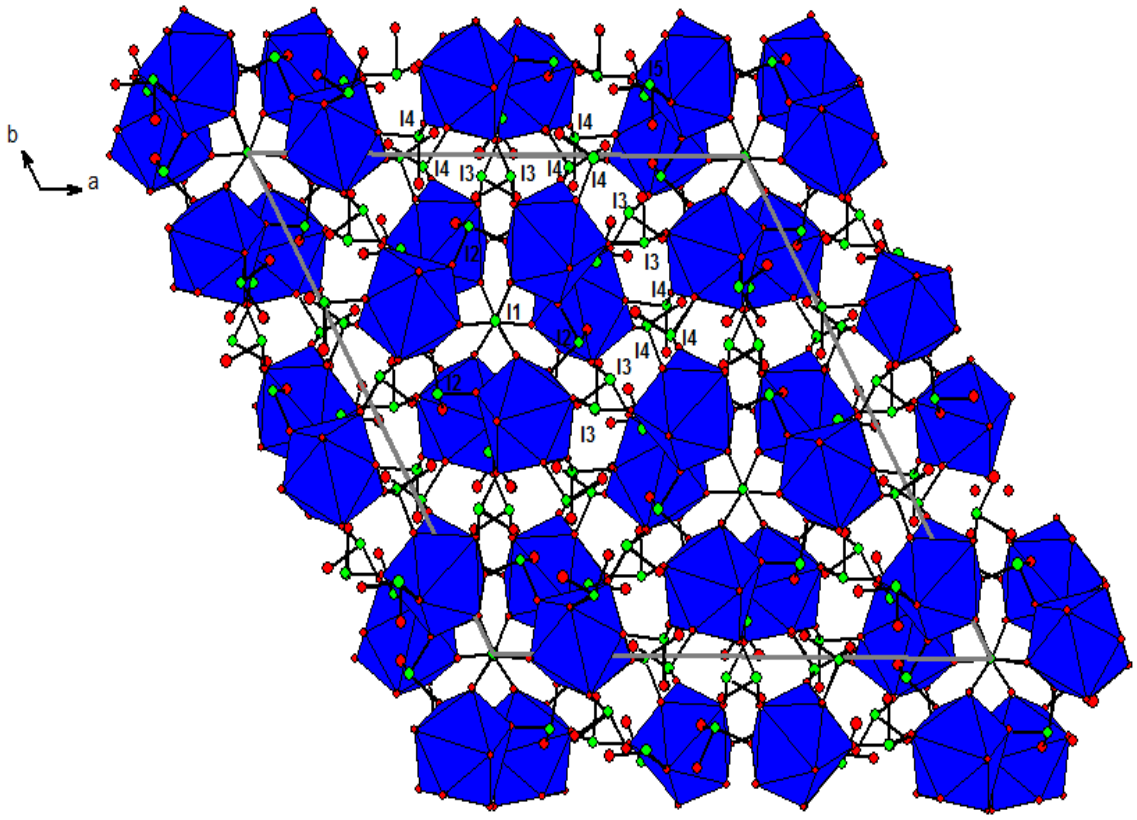


Fig. V-26 : projection des polyèdres de coordination sur le plan (001).

Parallèlement à l'axe [001], la connexion entre deux polyèdres est réalisée par l'intermédiaire des oxygènes O51 et O52 des ponts iodates $I(5)O_3$, conduisant à des distances La···La de 7,457 Å. L'oxygène O53 est non coordonnant (Fig. V-27).

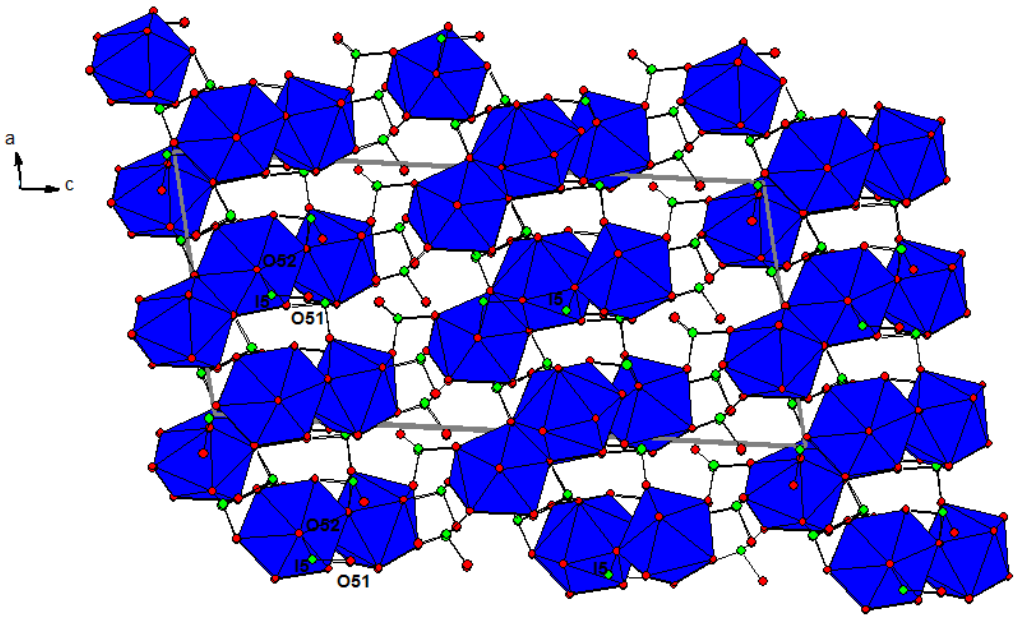


Fig.V-27 : Projection des polyèdres de coordination sur le plan (010)

V.3.3 Analyses thermiques par ATD-ATG

Les thermogrammes ATD-ATG du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ sont illustrés sur la figure V-18. Elle montre trois pics endothermiques, correspondant à trois étapes de décomposition. Le premier pic à environ 300°C, est lié à une perte de masse de 6,54%, qui correspond au départ de 0,33 mole de HIO_3. Le second pic à 437°C correspond à une perte de masse de 19,5% soit une perte d'une mole de HIO_3. Enfin le pic à 575°C, lié à une perte de masse d'environ 10,6% (valeur calculée à partir de la masse restante), correspond à une décomposition suivie de la formation d'un oxo-iodure de lanthane (Fig.V-28).
Aucune transition n'est observée dans le cas du cycle de refroidissement.

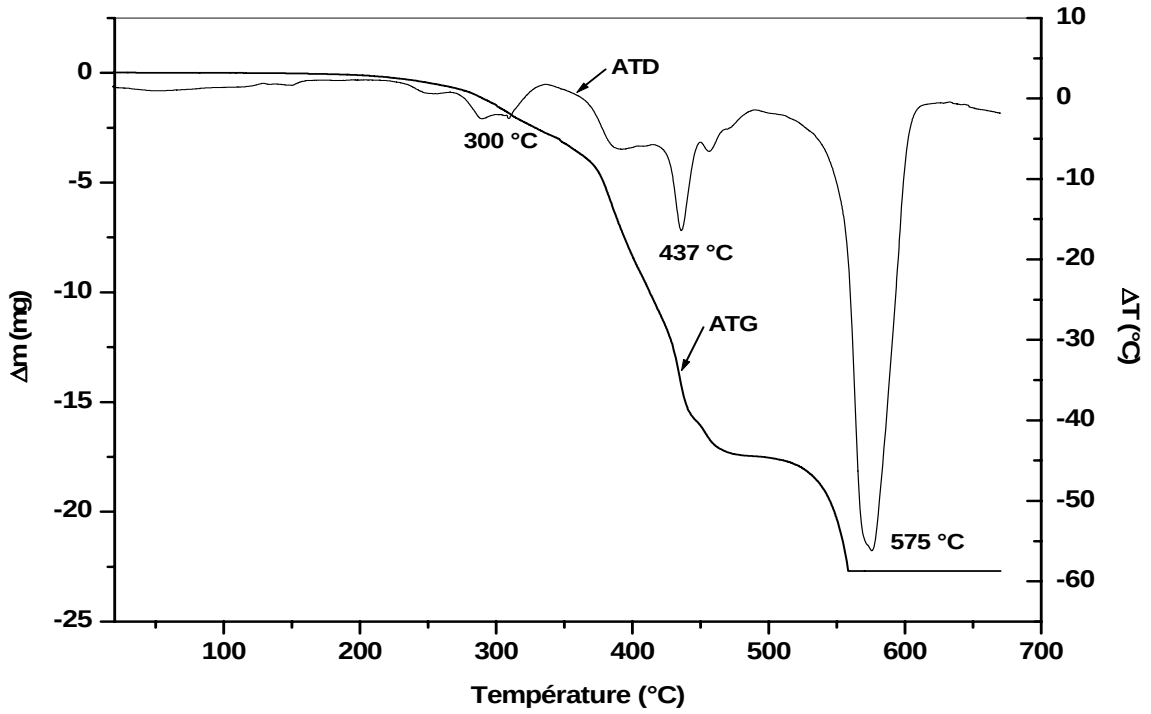


Fig.V-28 : Thermogrammes ATD-ATG du composé $La(IO_3)_3$ $(HIO_3)_{1,33}$.

L'étude du comportement thermique de $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ a été suivie par DSC. La montée en température a été faite jusqu'à obtention de $La(IO_3)_3$ et arrêté à 450°C avant la décomposition en oxo-iodure de lanthane. Lors de la descente en température, la courbe montre un comportement similaire observé à celui du $La(IO_3)_3(HIO_3)$. Un pic exothermique est observé à 139°C correspondant à la formation de la phase non centrosymétrique β-$La(IO_3)_3$ (fig. V-29).

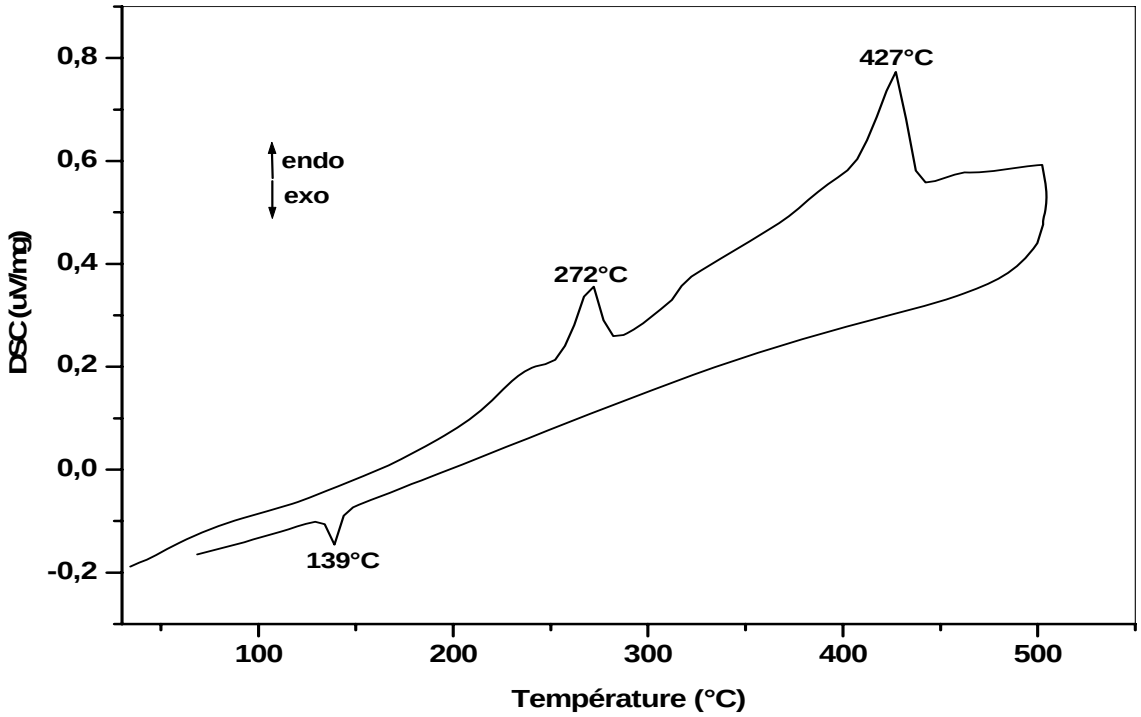


Fig.V-29 : Thermogramme DSC du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$.
Conditions : Sous argon avec des vitesses de montée et de descente égales à 5°C /min.

La transition réversible de la phase β-$La(IO_3)_3$ en γ-$La(IO_3)_3$ a été observé à 183°C à la montée et 139°C à la descente lors des mesures DSC.

V.4 Iodate de lanthane α–$La(IO_3)_3$

V.4.1 Synthèse et caractérisation

α–$La(IO_3)_3$ est obtenu en synthèse hydrothermale dans les conditions suivantes : 10^{-3} mole de chlorure de lanthane et 3.10^{-3} mole d'acide iodique sont partiellement solubilisées dans 10 mL d'eau. Le mélange réactionnel est transvasé dans une cuve en téflon de volume environ 20 mL qui est elle-même placée dans un autoclave. L'ensemble est placé dans une étuve et chauffé à 220°C pendant 4 jours puis refroidi à une vitesse de 20°C/h jusqu'à la température ambiante. La solution est filtrée et les cristaux, sous forme de plaquettes (Fig.V-30), sont rincés à l'eau distillée, puis séchés dans une étuve à 80°C. Le rendement molaire est de l'ordre de 89%.

Lorsque le mélange réactionnel est chauffé à 220°C pendant 48 heures, le composé est obtenu sous forme de poudre.

L'analyse élémentaire effectuée sur ce composé donne les résultats suivants pour la formule LaI_3O_9.

% massiques calculés : La 20,93 ; I 57,36

% massiques expérimentaux : La 20,61 ; I 57,11

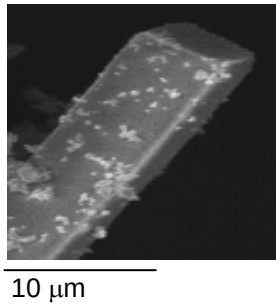


Fig. V-30 : Morphologie des cristaux du composé $La(IO_3)_3$.

Le diffractogramme de poudre du composé α–$La(IO_3)_3$, illustré sur la figure V-31, est non indexé sur les fiches ICCD, mais correspond au diffractogramme théorique calculé à partir de l'iodate de lanthane publié au cours de notre étude **[12].**

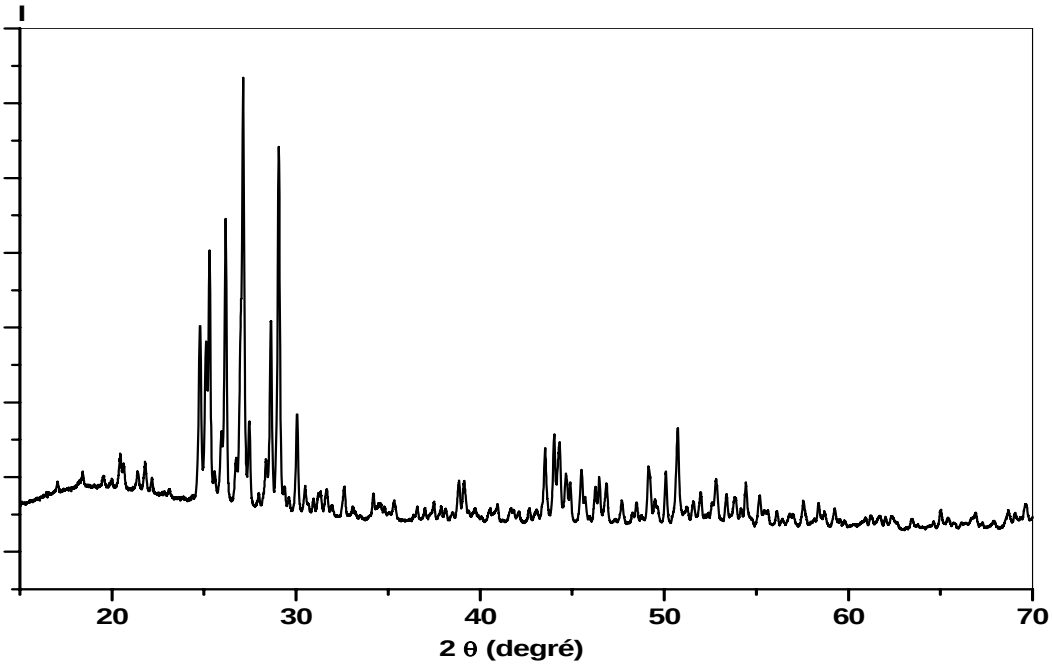


Fig.V-31 : Diffractogramme de poudre du composé α–$La(IO_3)_3$ enregistré à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å)

V.4.2 Etude structurale du composé α–$La(IO_3)_3$.

Un monocristal incolore sous forme de plaquette et de dimensions 0,14x0,08x0,05 mm^3 a été sélectionné et monté sur une tête goniométrique. Les conditions de collecte sur monocristal et d'affinement de la structure sont présentées dans le tableau V-14. Les positions atomiques et les facteurs de déplacement anisotropes sont reportés respectivement dans les tableaux V-15 et V-16. Les principales distances interatomiques et les angles de liaisons sont regroupés dans les tableaux V-17 et V-18.

Tableau V-14: Données cristallographiques et affinement structural de α–$La(IO_3)_3$.

Formule	La $(IO_3)_3$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	663,61
Température (K)	293
$\lambda(K\alpha_1$ (Ag)) (Å)	0,56087
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	Cc (n°9)
a (Å)	12,492(1)
b (Å)	7,072(1)
c (Å)	27,727(3)
β (°)	102,0(1)
V ($Å^3$)	2396,0(5)
Z	12
D_X ($g.cm^{-3}$)	5,519
μ (mm^{-1})	8,977
F(000)	3456
Domaine angulaire θ_{min}-θ_{max} (°)	3,01 - 21,4
Limites d'indice h, k, l	$-12\leq14$; $-9\leq9$; $-27\leq32$
Nombre de réflexions mesurées	9230
Nombre de réflexions indépendantes	2364
Nombre de paramètres affinés	217
R_{int}	0,0272
R_1	0,0249 (pour 2230 réflexions avec $I>2\sigma(I)$)
ωR_2	0,0523
Qualité de l'affinement (S)	1,189
$\Delta\rho_{max}$/ $\Delta\rho_{min}$ ($e.Å^{-3}$)	1,168 / -1,533

Tableau V-15: Coordonnées atomiques dans le composé α–$La(IO_3)_3$

Atome	x	y	z	U_{iso}ou U_{eq}
La1	0,33347(7)	0,12930(11)	-0,03383(5)	0,0073(3)
La2	0,58492(7)	-0,03163(11)	0,10403(5)	0,0060(3)
La3	0,64012(7)	0,61742(11)	0,24498(5)	0,0070(3)
I1	0,25372(9)	0,60371(13)	-0,13324(6)	0,0102(4)
I2	0,58633(8)	0,36888(12)	0,36239(6)	0,0099(4)
I3	0,90755(8)	0,40897(12)	0,33926(6)	0,0097(4)
I4	0,95103(8)	0,56015(12)	0,21902(6)	0,0066(3)

I5	0,46407(8)	0,47466(12)	0,12877(6)	0,0073(3)
I6	0,15906(8)	0,61135(12)	-0,01043(5)	0,0071(4)
I7	0,26253(8)	0,01495(12)	0,08169(5)	0,0078(4)
I8	0,48310(8)	0,64645(12)	-0,01089(6)	0,0073(3)
I9	0,77075(8)	0,09255(13)	0,21749(5)	0,0082(4)
O11	0,2899(8)	0,3562(13)	-0,1194(5)	0,015(3)
O12	0,2125(9)	0,5988(13)	-0,2007(6)	0,019(3)
O13	0,1217(9)	0,6000(14)	-0,1173(6)	0,021(3)
O21	0,5447(9)	0,5342(13)	0,3120(6)	0,016(3)
O22	0,6801(8)	0,5020(11)	0,4088(6)	0,010(3)
O23	0,4729(10)	0,3961(15)	0,3907(6)	0,028(3)
O31	0,7682(9)	0,4819(13)	0,3192(6)	0,019(3)
O32	0,9646(8)	0,6065(13)	0,3118(5)	0,012(3)
O33	0,9240(9)	0,4814(13)	0,4034(6)	0,016(3)
O41	0,8137(8)	0,6313(13)	0,2177(5)	0,014(3)
O42	0,9487(8)	0,3135(12)	0,2390(5)	0,007(2)
O43	0,9341(8)	0,5181(12)	0,1522(5)	0,008(2)
O51	0,4678(8)	0,4039(12)	0,1925(6)	0,011(3)
O52	0,5611(9)	0,3149(12)	0,1117(5)	0,013(3)
O53	0,5571(8)	0,6675(13)	0,1495(5)	0,011(2)
O61	0,2083(9)	0,3848(13)	-0,0246(5)	0,015(3)
O62	0,2232(8)	0,6293(12)	0,0523(5)	0,012(3)
O63	0,0303(8)	0,5206(12)	0,0043(5)	0,011(3)
O71	0,1821(8)	0,0151(13)	0,0178(6)	0,014(3)
O72	0,2415(8)	0,2569(12)	0,0983(5)	0,011(2)
O73	0,3863(8)	0,0469(14)	0,0594(6)	0,017(3)
O81	0,4509(8)	0,4003(11)	-0,0118(5)	0,007(2)
O82	0,3451(8)	0,7478(13)	-0,0300(5)	0,012(2)
O83	0,4977(8)	0,6832(12)	0,0552(5)	0,012(3)
O91	0,6548(8)	-0,0685(13)	0,2013(5)	0,011(3)
O92	0,7758(9)	0,1368(13)	0,1545(6)	0,016(3)
O93	0,6933(8)	0,2897(13)	0,2315(5)	0,016(3)

Tableau V-16: Facteurs de déplacement anisotropes des atomes dans α–$La(IO_3)_3$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
La1	0,0070(5)	0,0083(5)	0,0065(10)	-0,0006(4)	0,0011(6)	0,0009(3)
La2	0,0069(6)	0,0076(5)	0,0030(10)	-0,0002(4)	-0,0001(6)	0,0007(3)
La3	0,0080(6)	0,0071(4)	0,0053(10)	0,0003(4)	0,0002(6)	0,0001(3)
I1	0,0123(6)	0,0082(5)	0,0088(12)	0,0003(5)	-0,0011(7)	-0,0004(4)
I2	0,0092(6)	0,0122(5)	0,0079(12)	-0,0001(5)	0,0011(7)	0,0002(4)
I3	0,0120(6)	0,0122(5)	0,0051(12)	0,0014(5)	0,0023(7)	0,0009(4)
I4	0,0074(6)	0,0077(5)	0,0046(11)	0,0010(4)	0,0014(6)	0,0009(4)
I5	0,0093(6)	0,0080(5)	0,0051(11)	-0,0009(4)	0,0023(7)	-0,0008(4)
I6	0,0106(6)	0,0074(5)	0,0043(12)	0,0006(4)	0,0039(7)	0,0011(4)
I7	0,0094(6)	0,0079(5)	0,0067(12)	0,0006(5)	0,0033(7)	0,0004(4)
I8	0,0085(6)	0,0068(5)	0,0064(11)	0,0003(5)	0,0013(7)	-0,0004(4)
I9	0,0091(7)	0,0092(5)	0,0053(12)	-0,0013(5)	-0,0006(7)	-0,0010(4)

Tableau V-17: Distances interatomiques (Å) dans α–$La(IO_3)_3$

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
La1	$O33^{III}$	2,395(1)	I3	$O13^{XII}$	2,697(1)
La1	$O22^{III}$	2,407(1)	I3	$O11^{X}$	2,773(1)
La1	O81	2,414(1)	I3	O42	3,007(1)
La1	O61	2,438(1)			
La1	$O63^{II}$	2,584(1)	I4	O41	1,781(1)
La1	O73	2,596(1)	I4	O42	1,833(1)
La1	$O82^{I}$	2,703(1)	I4	O43	1,845(1)
La1	O71	2,720(1)	I4	$O51^{XI}$	2,561(1)
			I4	$O32^{XI}$	2,564(1)
La2	O52	2,483(1)	I4	O91	2,841(1)
La2	$O72^{II}$	2,493(1)			
La2	$O53^{I}$	2,534(1)	I5	O52	1,791(1)
La2	$O83^{I}$	2,545(1)	I5	O53	1,807(1)
La2	$O43^{IV}$	2,550(1)	I5	O51	1,829(1)
La2	O73	2,593(1)	I5	O83	2,621(1)
La2	O91	2,670(1)	I5	$O92^{VI}$	2,838(1)
La2	$O62^{II}$	2,714(1)	I5	O72	3,137(1)
La2	$O63^{II}$	2,731(1)			
La2	O92	2,770(1)	I6	O62	1,761(1)
			I6	O61	1,789(1)
La3	O41	2,443(1)	I6	O63	1,855 (1)
La3	O93	2,461(1)	I6	O82	2,674(1)
La3	O21	2,478(1)	I6	O13	2,903(1)
La3	O31	2,518(1)	I6	$O71^{V}$	2,959(1)
La3	$O91^{V}$	2,554(1)			
La3	$O12^{VII}$	2,559(1)	I7	O73	1,795(1)
La3	O53	2,658(1)	I7	O72	1,805(1)
La3	$O42^{VI}$	2,739(1)	I7	O71	1,847(1)
La3	O51	2,779(1)	I7	O43	2,583(1)
			I7	$O62^{I}$	2,860(1)
I1	O13	1,795(1)	I7	$O52^{IV}$	3,146(1)
I1	O11	1,829(1)			
I1	O12	1,833(2)	I8	O81	1,786(1)
I1	$O23^{VIII}$	2,680(1)	I8	O83	1,822(1)
I1	O82	3,029(1)	I8	O82	1,840(1)
I1	$O22^{IX}$	3,229(1)	I8	$O71^{XI}$	2,618(1)
			I8	$O23^{XIII}$	2,722(1)
I2	O23	1,768(1)	I8	$O63^{XI}$	2,725(1)
I2	O22	1,814(1)			
I2	O21	1,814(1)	I9	O93	1,785(1)
I2	$O32^{XI}$	2,615(1)	I9	O92	1,790(1)
I2	O31	2,892(1)	I9	O91	1,824(1)
I2	$O11^{X}$	2,953(1)	I9	O42	2,681(1)
I3	O31	1,790(1)	I9	$O12^{X}$	2,862(1)
I3	O32	1,807(1)	I9	$O51^{II}$	3,005(1)
I3	O33	1,822(1)			

Tableau V-18: Valeurs des angles (°) dans α–$La(IO_3)_3$

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
$O33^{III}$	La1	$O22^{III}$	79,9(4)	$O43^{IV}$	La2	O92	109,2(4)
$O33^{III}$	La1	O81	95,2(4)	O73	La2	O92	141,9(3)
$O22^{III}$	La1	O81	146,3(4)	O91	La2	O92	57,7(3)
$O33^{III}$	La1	O61	136,8(5)	$O62^{II}$	La2	O92	60,7(4)
$O22^{III}$	La1	O61	85,2(4)	$O63^{II}$	La2	O92	117,4(3)
O81	La1	O61	75,8(3)	O41	La3	O93	72,2(3)
$O33^{III}$	La1	$O63^{II}$	69,4(4)	O41	La3	O21	147,0(4)
$O22^{III}$	La1	$O63^{II}$	135,6(3)	O93	La3	O21	94,4(4)
O81	La1	$O63^{II}$	69,9(3)	O41	La3	O31	79,3(4)
O61	La1	$O63^{II}$	138,9(4)	O93	La3	O31	67,7(4)
$O33^{III}$	La1	O73	126,1(4)	O21	La3	O31	67,7(4)
$O22^{III}$	La1	O73	125,0(4)	O41	La3	$O91^{V}$	70,3(3)
O81	La1	O73	84,9(4)	O93	La3	$O91^{V}$	134,3(4)
O61	La1	O73	95,6(4)	O21	La3	$O91^{V}$	130,9(3)
$O63^{II}$	La1	O73	60,2(4)	O31	La3	$O91^{V}$	128,5(4)
$O33^{III}$	La1	$O82^{I}$	70,9(4)	O41	La3	$O12^{VII}$	85,6(4)
$O22^{III}$	La1	$O82^{I}$	70,7(3)	O93	La3	$O12^{VII}$	139,0(4)
O81	La1	$O82^{I}$	139,3(3)	O21	La3	$O12^{VII}$	84,9(4)
O61	La1	$O82^{I}$	140,0(3)	O31	La3	$O12^{VII}$	74,4(4)
$O63^{II}$	La1	$O82^{I}$	69,4(3)	$O91^{V}$	La3	$O12^{VII}$	63,0(4)
O73	La1	$O82^{I}$	74,7(4)	O41	La3	O53	82,7(4)
$O33^{III}$	La1	O71	140,3(3)	O93	La3	O53	92,1(4)
$O22^{III}$	La1	O71	71,8(4)	O21	La3	O53	129,0(4)
O81	La1	O71	123,7(4)	O31	La3	O53	156,1(3)
O61	La1	O71	68,5(3)	$O91^{V}$	La3	O53	57,6(3)
$O63^{II}$	La1	O71	113,8(4)	$O12^{VII}$	La3	O53	119,9(4)
O73	La1	O71	58,0(4)	O41	La3	$O42^{VI}$	141,3(3)
$O82^{I}$	La1	O71	73,8(3)	O93	La3	$O42^{VI}$	136,7(3)
O52	La2	$O72^{II}$	135,0(3)	O21	La3	$O42^{VI}$	67,4(4)
O52	La2	$O53^{I}$	139,0(4)	O31	La3	$O42^{VI}$	129,8(4)
$O72^{II}$	La2	$O53^{I}$	73,7(3)	$O91^{V}$	La3	$O42^{VI}$	71,3(3)
O52	La2	$O83^{I}$	141,5(4)	$O12^{VII}$	La3	$O42^{VI}$	80,5(3)
$O72^{II}$	La2	$O83^{I}$	75,2(3)	O53	La3	$O42^{VI}$	73,6(3)
$O53^{I}$	La2	$O83^{I}$	60,8(4)	O41	La3	O51	120,0(4)
O52	La2	$O43^{IV}$	72,8(3)	O93	La3	O51	67,2(3)
$O72^{II}$	La2	$O43^{IV}$	142,3(4)	O21	La3	O51	79,8(4)
$O53^{I}$	La2	$O43^{IV}$	70,3(3)	O31	La3	O51	120,8(3)
$O83^{I}$	La2	$O43^{IV}$	96,1(3)	$O91^{V}$	La3	O51	110,4(4)
O52	La2	O73	73,1(3)	$O12^{VII}$	La3	O51	151,0(3)
$O72^{II}$	La2	O73	141,6(4)	O53	La3	O51	56,8(3)
$O53^{I}$	La2	O73	101,6(3)	$O42^{VI}$	La3	O51	70,9(3)
$O83^{I}$	La2	O73	69,8(3)	O13	I1	O11	97,7(4)
$O43^{IV}$	La2	O73	58,8(4)	O13	I1	O12	100,0(6)
O52	La2	O91	91,7(4)	O11	I1	O12	101,6(5)
$O72^{II}$	La2	O91	84,8(4)	O23	I2	O22	95,0(6)
$O53^{I}$	La2	O91	57,6(4)	O23	I2	O21	98,3(6)
$O83^{I}$	La2	O91	118,3(4)	O22	I2	O21	104,6(5)

O43^{IV}	La2	O91	66,8(4)	O31	I3	O32	95,1(5)
O73	La2	O91	125,6(4)	O31	I3	O33	97,3(6)
O52	La2	O62^{II}	74,5(3)	O32	I3	O33	102,7(5)
O72^{II}	La2	O62^{II}	67,9(3)	O41	I4	O42	10,5(4)
O53^{I}	La2	O62^{II}	141,6(3)	O41	I4	O43	96,6(5)
O83^{I}	La2	O62^{II}	107,5(4)	O42	I4	O43	98,4(5)
O43^{IV}	La2	O62^{II}	147,1(3)	O52	I5	O53	97,7(5)
O73	La2	O62^{II}	108,0(4)	O52	I5	O51	10,5(5)
O91	La2	O62^{II}	117,7(4)	O53	I5	O51	90,7(6)
O52	La2	O63^{II}	86,8(4)	O62	I6	O61	100,0(5)
O72^{II}	La2	O63^{II}	92,9(4)	O62	I6	O63	92,5(5)
O53^{I}	La2	O63^{II}	125,9(4)	O61	I6	O63	95,3(4)
O83^{I}	La2	O63^{II}	65,1(4)	O73	I7	O72	98,6(5)
O43^{IV}	La2	O63^{II}	117,1(4)	O73	I7	O71	90,3(5)
O73	La2	O63^{II}	58,3(4)	O72	I7	O71	99,5(5)
O91	La2	O63^{II}	175,1(3)	O81	I8	O83	97,4(5)
O62^{II}	La2	O63^{II}	57,4(3)	O81	I8	O82	100,4(4)
O52	La2	O92	68,8(3)	O83	I8	O82	97,2(5)
O72^{II}	La2	O92	71,7(3)	O93	I9	O92	101,9(5)
O53^{I}	La2	O92	107,6(4)	O93	I9	O91	95,9(4)
O83^{I}	La2	O92	146,9(3)	O92	I9	O91	93,3(6)

Cartes de symétrie: ^{I}(x,y-1, z) ; ^{II}(x+1/2, y-1/2, z) ; ^{III}(x-1/2, ½-y, z-1/2) ; ^{IV}(x-1/2, y-1/2, z) ; ^{V}(x ; y+1 ; z) ; ^{VI}(x-1/2 ; y+1/2 ; z), ^{VII}(x+1/2 ; 3/2-y ; z+1/2) ; ^{VIII}(x ; 1-y ; z) ; ^{IX}(x-1/2 ; 3/2-y ; z-1/2) ; ^{X}(x+1/2 ; ½-y ; z+1/2) ; ^{XI}(x+1/2 ; y+1/2 ; z) ; ^{XII}(x+1 ; 1-y ; z+1/2) ; ^{XIII}(x ; 1-y ; z-1/2)

Le composé α–$La(IO_3)_3$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace non centrosymétrique *C*c, avec les paramètres de maille suivants : a= 12,492 Å, b= 7,072 Å, c= 27,727 Å, β=102,0°, V= 2396,0 Å^3 et Z=12).

L'étude structurale révèle une structure tridimensionnelle. L'unité asymétrique comprend trois cations lanthane et neuf anions iodates.

V.4.2.1 Environnement du lanthane.

L'atome de lanthane La1 est relié à neuf atomes d'oxygène, huit dont la distance La1-O est comprise entre 2,395(1) et 2,720(1) Å et la 9ème distance La1-O11 est de 2,822(1) Å. La2 est coordonné à dix atomes d'oxygène, les distances La2-O sont comprises entre 2,483(9) et 2,770(1) Å, alors que l'atome de lanthane La3 est relié à neuf atomes d'oxygènes, dont les distances La3-O varient de 2,443(1) à 2,779(1) Å. Afin de préciser la meilleure coordinence pour ces cations, le concept de « Bond Valence Sum » a été utilisé.

Les résultats des calculs sont résumés dans le tableau V-19.

Tableau V- 19: Calcul de la valence des différents lanthane dans la structure du composé α–$La(IO_3)_3$.

	[15]	[21]
La1	R_{La-O} = 2,172 Å ; b = 0,37 Å si CN=8 V_{La}=3,19 si CN=9 V_{La}=3,37	Si CN =8 ; R_{La-O} = 2,1984 Å ; b = 0,3136 Å et V_{La}=2,98 Si CN =9 ; R_{La-O} = 2,1989 Å ; b = 0,3189Å et V_{La}=3,18
La2	R_{La-O} = 2,172 Å ; b = 0,37 Å si CN=8 V_{La}=2,77 si CN=9 V_{La}=2,99 si CN=10 V_{La}=3,18	Si CN =8 ; R_{La-O} = 2,1984 Å ; b = 0,3136 Å et V_{La}=2,49 Si CN =9 ; R_{La-O} = 2,1989 Å ; b = 0,3189Å et V_{La}=2,74 Si CN =10 ; R_{La-O} = 2,1987 Å ; b = 0,3344Å et V_{La}=3,06
La3	R_{La-O} = 2,172 Å ; b = 0,37 Å si CN=8 V_{La}=2,95 si CN=9 V_{La}=3,15	Si CN =8 ; R_{La-O} = 2,1984 Å ; b = 0,3136 Å et V_{La}=2,71 Si CN =9 ; R_{La-O} = 2,1989 Å ; b = 0,3189Å et V_{La}=2,95

Au vu des résultats, la coordinence du lanthane La1 est de 8, celle de La2 est de 10 et enfin celle de La3 est de 9.

La géométrie du lanthane La1 est intermédiaire entre l'antiprisme d'Archimède déformé ou un prisme trigonal bicapé. Dans l'antiprisme d'Archimède, l'angle des plans carrés définis par (P_1 : O71-O73-O63^{I}-O82^{II}) et (P_2 : O22^{III}-O61-O81-O33^{III}) est égal à 8,4(7)°. L'écart des atomes au plan moyen est de 0,35(3)Å et 0,10(3)Å respectivement pour les plans P1 et P2. Dans le prisme trigonal bicapé, l'angle dièdre entre les deux faces trigonales (O82-O33^{III}-O22^{III}) et (73-O81-O61) est de 7,3 (8)° (Fig.V-32).

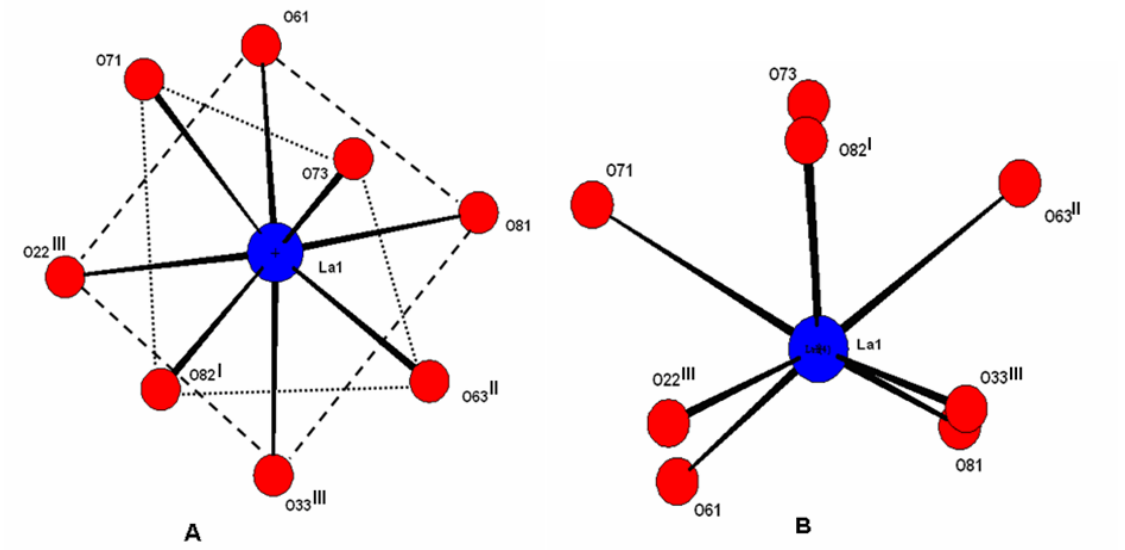


Fig. V-32: Sphère de coordination de l'atome de lanthane La1 en coordinence de huit.
A : Antiprisme d'Archimède B : Prisme trigonal bicapé

La géométrie autour de La2 est très difficile à définir, celle autour de La3 peut être décrite comme un prisme trigonal tricapé où les trois atomes capants correspondent aux distances intermédiaires La3-O (2,518(1) Å et 2,554(1) Å) et à la plus longue (2,779(1)Å). Les atomes (O53-O93-O41) et ($O42^{VI}$-O21-$O12^{VII}$) définissent les deux plans trigonaux avec un angle de 6,3(5)°.

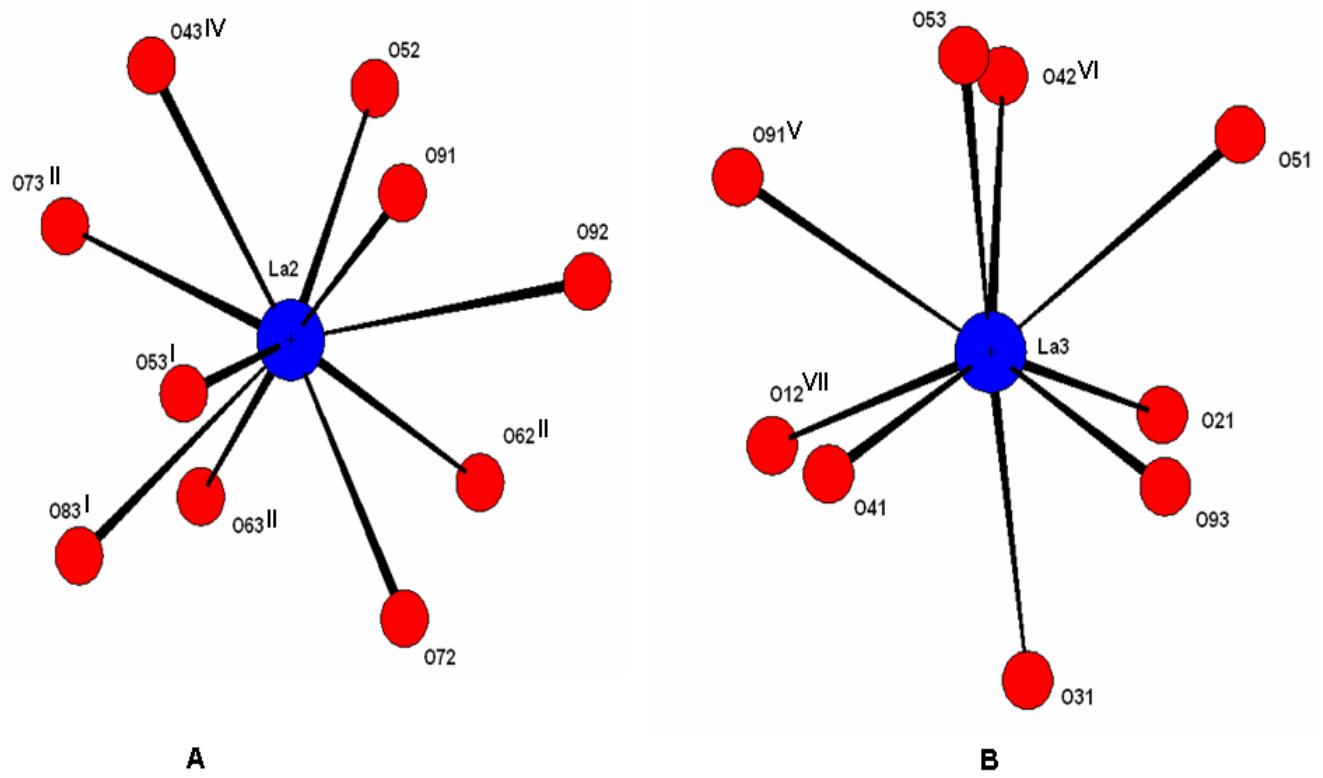


Fig. V-33: Sphère de coordination du lanthane
A : Cas de La2, avec CN=10 B : cas de La3, avec CN=9

Six atomes d'oxygène appartenant à six anions iodates différents (deux anions $I(6)O_3^-$, deux anions $I(8)O_3^-$, un anion $I(2)O_3^-$ et un anion $I(3)O_3^-$) coordonnent de façon monodente le lanthane La1. L'anion $I(7)O_3^-$ est chélatant (Fig.V-34).

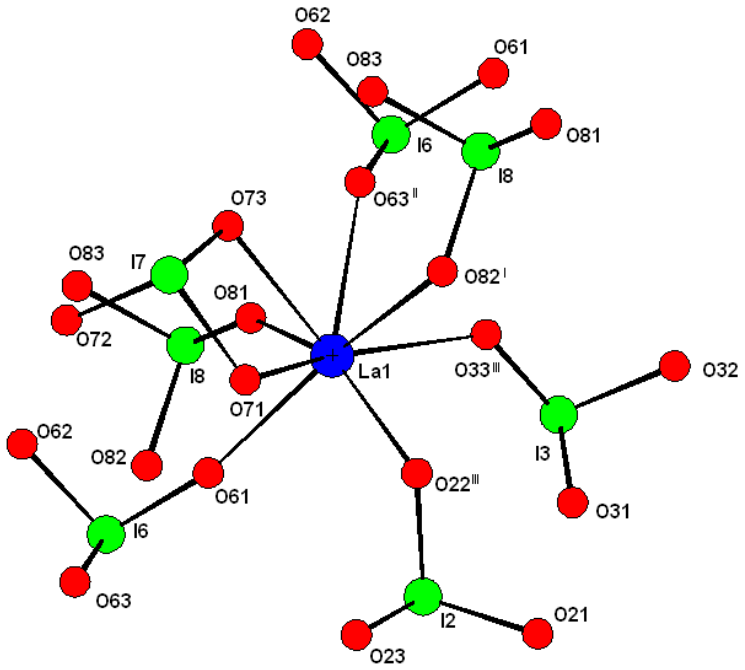


Fig. V-34: Environnement de l'atome La1 entouré de sept anions iodates voisins.

L'atome La2 est relié de façon monodente à dix oxygènes provenant de huit anions iodates différents. Les anions $I(6)O_3^-$ et $I(9)O_3^-$ sont chélatants (Fig.V-35).

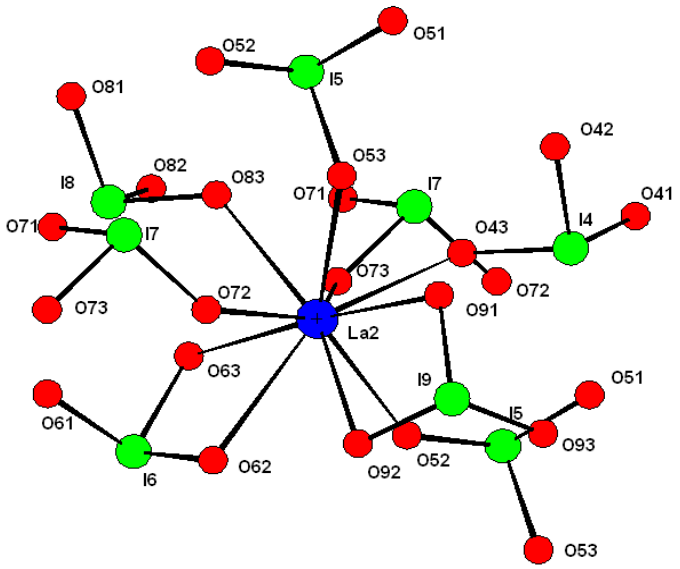


Fig. V-35: Dessin montrant le mode de coordination des huit anions iodates sur l'atome La2 conduisant à un nombre de coordinence de 10.

Sept atomes d'oxygènes appartenant à sept anions iodates différents coordonnent de façon monodente le lanthane La3. L'anion $I(5)O_3^-$ est chélatant (Fig.V-36).

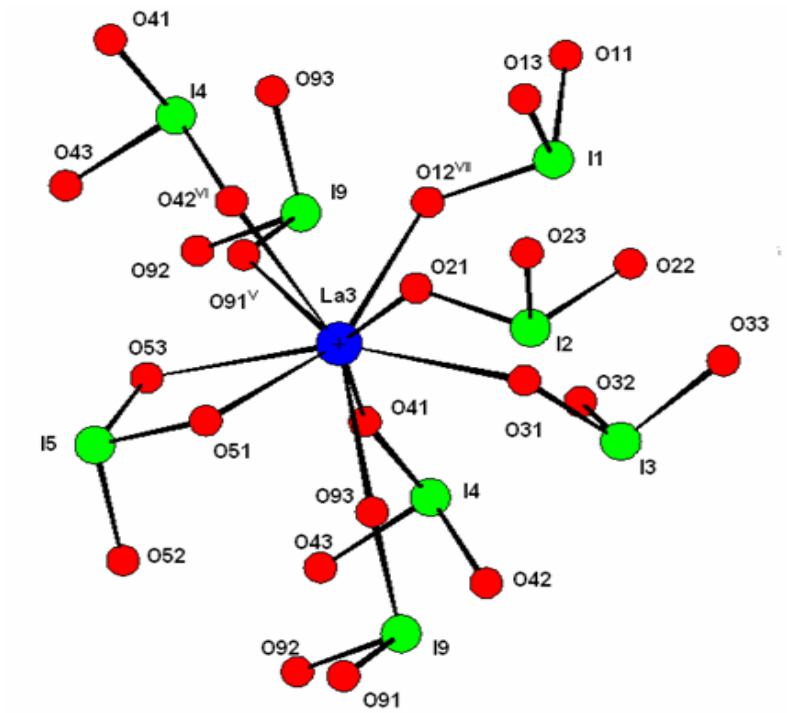
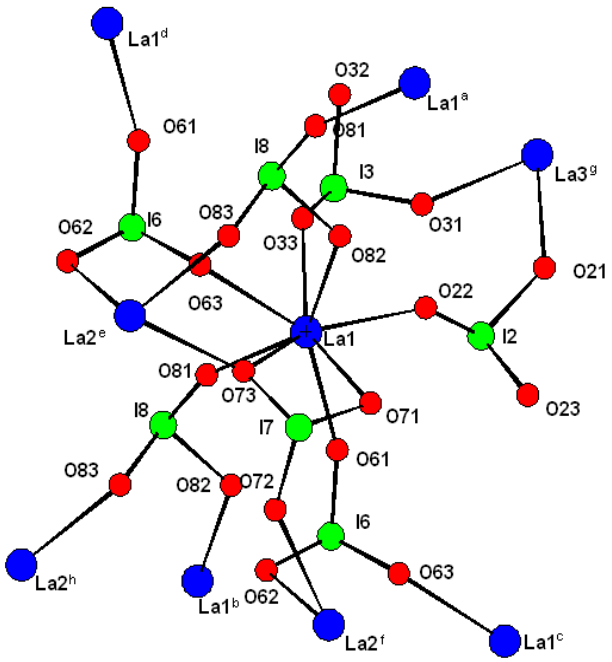


Fig.V-36 : Environnement de l'atome La1 entouré de sept anions iodates voisins.

L'atome La1 compte huit atomes lanthane voisins par l'intermédiaire de ponts iodates (Fig.V-37).



d(La1···La1^{a}) = d(La1···La1^{b}) = 7,072 Å = b

d(La1···La1^{c}) = d(La1···La1^{d}) = 7,177 Å

d(La1···La2^{e}) = 4,559 Å

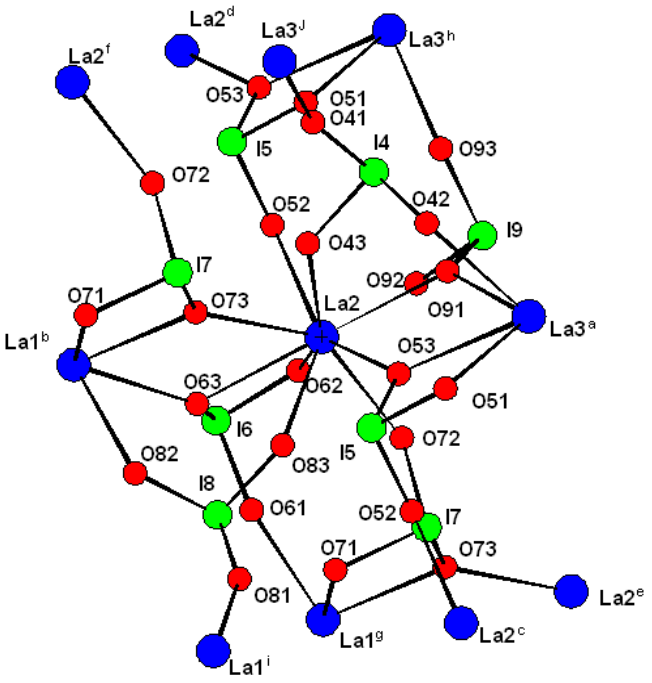
d(La1···La2^{f}) = 5,911 Å

d(La1···La3^{g}) = 6,351 Å

d(La1···La2^{h}) = 7,396 Å

Fig. V-37 : Environnement de l'atome La1 vis-à-vis des atomes des lanthanes voisins.

L'atome La2 est relié à dix atomes lanthanes voisins par simples ou doubles ponts iodates (fig.V-38).



d(La2···La3^{a}) = d(La2···La1^{b})=4,559 Å

d(La2···La2^{c}) = d(La2···La2^{d}) = 7,072 Å = b

d(La2···La2^{e}) = d(La2···La2^{f}) = 7,177 Å

d(La2···La1^{g}) = 5,911 Å

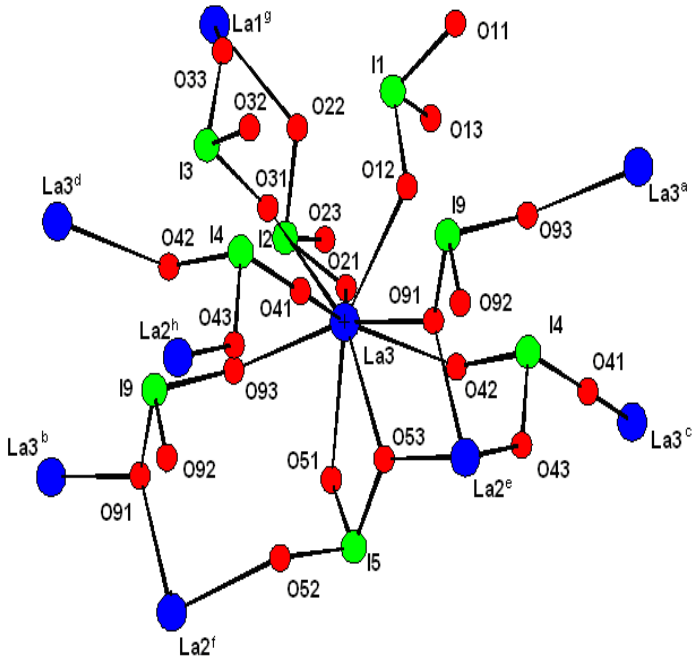
d(La2···La3^{h}) = 5,975 Å

d(La2···La1^{i}) = 7,396 Å

d(La2···La3^{j}) = 7,503 Å

Fig. V-38: Environnement de l'atome La2 vis-à-vis des atomes des lanthanes voisins.

Par contre l'atome La3 est relié qu'à huit atomes de lanthanes voisins (fig.V-39).



d(La3···La3^{a}) = d(La3···La3^{b}) = 7,072 Å = b

d(La3···La3^{c}) = d(La3···La3^{d}) = 7,177 Å

d(La3···La2^{e}) = 4,559 Å

d(La3···La2^{f}) = 5,975 Å

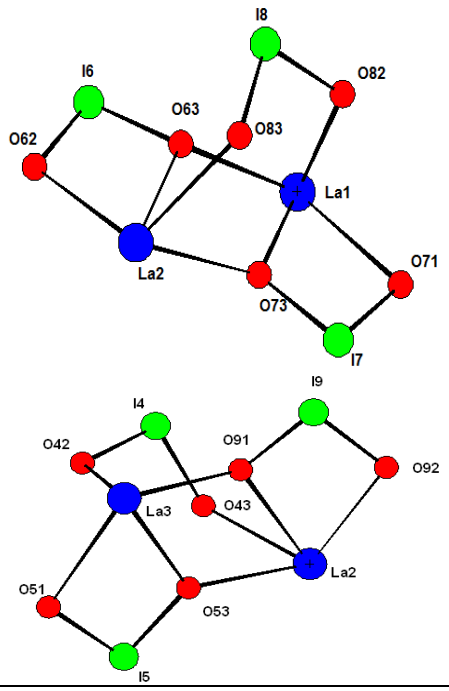
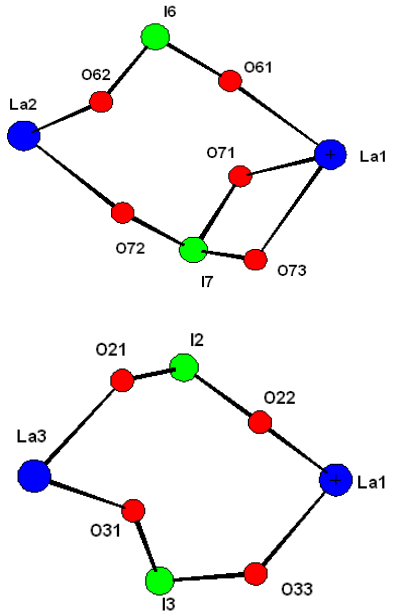
d(La3···La1^{g}) = 6,351 Å

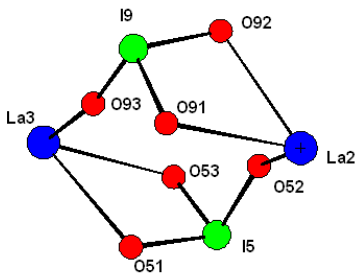
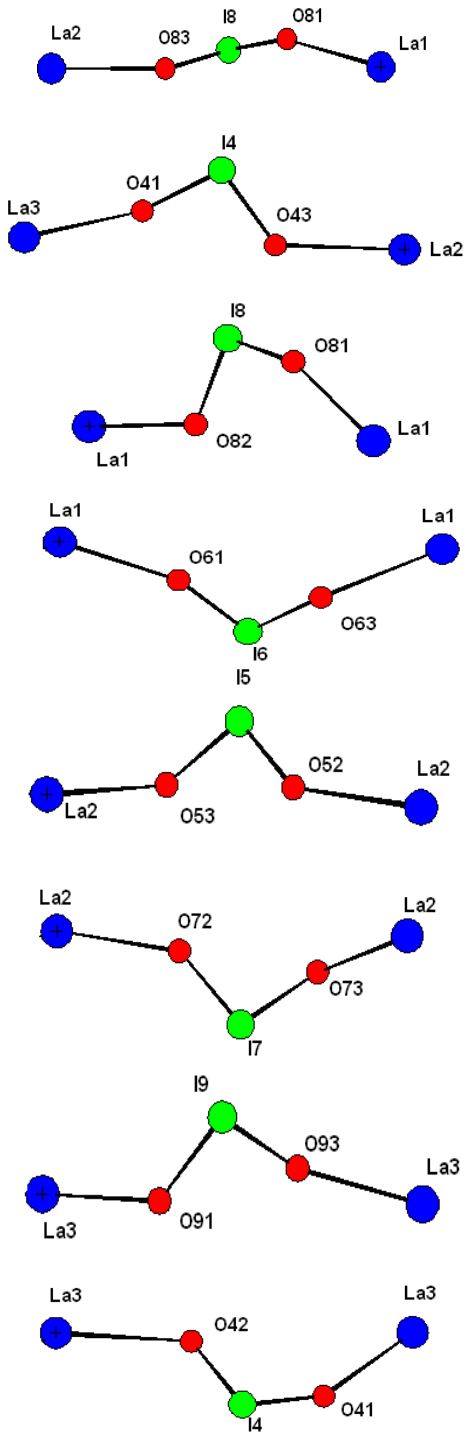
d(La3···La2^{h}) = 7,503 Å

Fig. V-39: Environnement de l'atome La3 vis-à-vis des atomes des lanthanes voisins.

Il existe huit modes de coordination différents qui permettent de connecter deux cations lanthane. Certains bien qu'étant identiques conduisent à des distances entre cations différentes. Ces modes sont représentés dans le tableau V-20.

Tableau V-20 : Modes de coordination permettant de relier deux cations lanthane dans le composé α-$La(IO_3)_3$.

Schéma de coordination	Distances entre cations	Nombre d'anion iodate impliqué
	d(La1···La2) = 4,559(1) Å d(La2···La3) = 4,559(1) Å	3
	d(La1···La2) = 5,911(1) Å d(La1···La3) = 6,351(1) Å d(La2···La3) = 5,975(1) Å	2

		
	d(La1···La2) = 7,396(1) Å d(La2···La3) = 7,503(1) Å d(La1···La1) = 7,072(1) Å d(La1···La1) = 7,177(1) Å d(La2···La2) = 7,072(1) Å d(La2···La2) = 7,177(1) Å d(La3···La3) = 7,072(1) Å d(La3···La3) = 7,177(1) Å	1

Il existe deux modes de coordinations mettant en jeu trois anions iodates. Six atomes d'oxygène sont impliqués dans la connexion entre cations, ils sont coordonnées soit de façon monodente soit de façon bidente, conduisant aux distances La…La les plus courtes soit 4,559(1) Å. Les polyèdres des lanthane se partagent des arêtes.

On trouve, trois modes de coordination impliquant deux anions iodates. Les cations sont connectés entre eux, de façon monodente ou bidente, par l'intermédiaire de quatre, cinq ou six atomes d'oxygène, conduisant aux moyennes distances La···La variant de 5,911(1) Å à 6,351(1) Å.

Enfin, il existe quatre autres modes de coordination mettant en jeu un seul anion iodate. Dans ce cas, deux oxygènes sont impliqués dans la connexion entre cations. Les distances La···La sont les plus longues et varient de 7,072(1) Å à 7,503(1) Å.

V.4.2.2 Environnement de l'iode.

Les neuf atomes d'iode adoptent la géométrie habituelle, caractérisé par 3 fortes liaisons I-O allant de 1,761(1) Å à 1,855(1) Å et 3 interactions I···O allant de 2,615(1) Å à 3,229(1) Å.

L'iode I1 est relié de façon monodente à un atome de lanthane La3 par l'intermédiaire de l'oxygène O12. Les oxygènes O11 et O13 sont non coordonnants (fig.V-40).

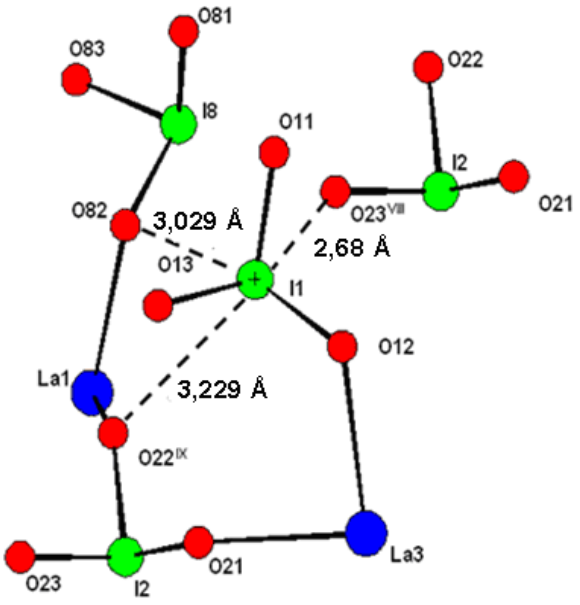


Fig. V-40: Environnement de l'iode I1.

Les iodes I2 et I3 sont reliés de façon bismonodente à deux atomes de lanthane par l'intermédiaire des oxygènes O21, O22, O31 et O33. Les oxygènes O23 et O32 sont non coordonnés aux lanthanes (Fig.V-41).

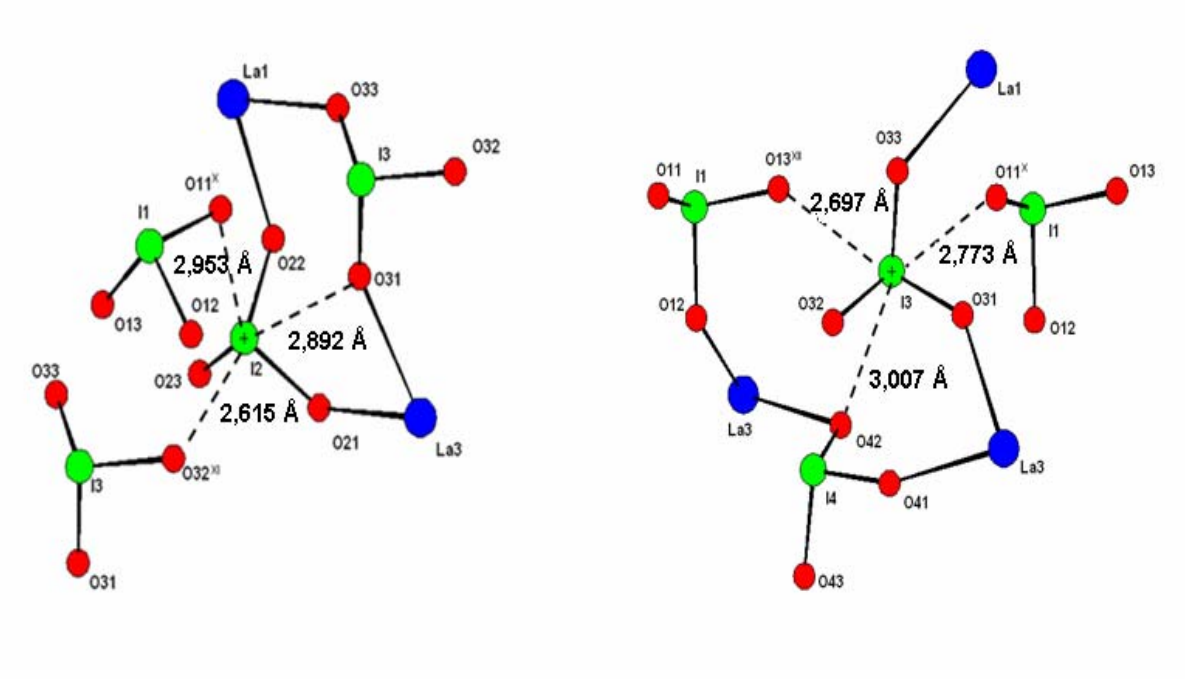


Fig. V-41: Environnement des iodes I2 et I3.

Les iodes I4 et I8 sont coordonnés d'une façon trimonodente à trois atomes de lanthane par l'intermédiaire de leurs trois oxygènes (Fig.V-42).

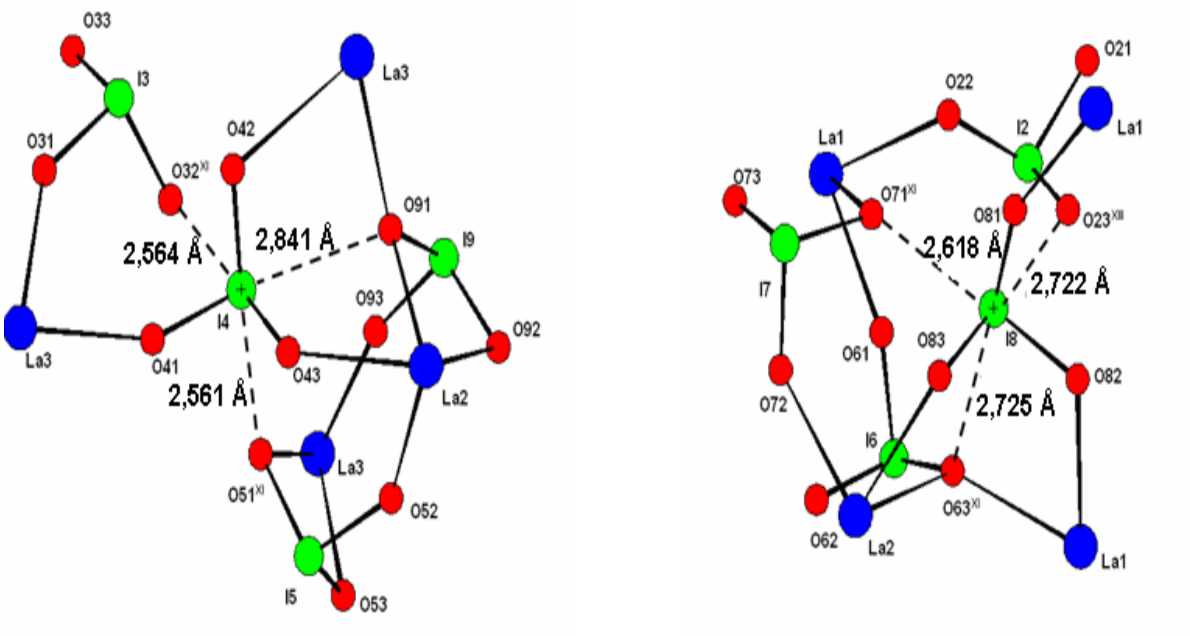


Fig. V-42 : Environnement des iodes I4 et I8.

Enfin, les iodes I5, I6, I7 et I9 sont reliés, par l'intermédiaire de leurs trois oxygènes, d'une façon bidente à un atome de lanthane d'une part et d'une façon bismonodente à deux atomes de lanthane d'autre part (Fig.V-43).

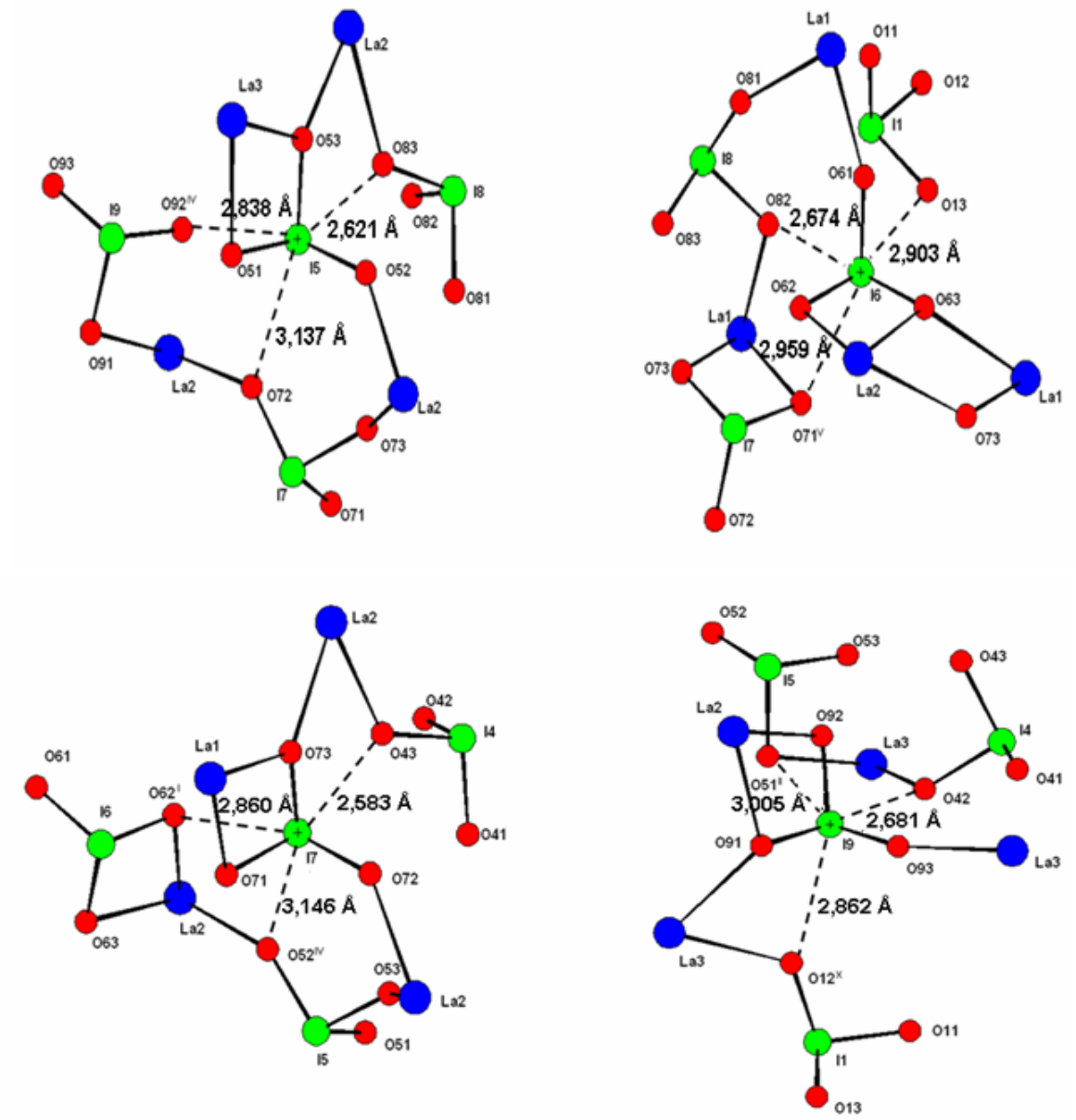


Fig. V-43: Environnement des iodes I5, I6, I7 et I9.

Les oxygènes O11, O13, O23 et O32, qui ne sont pas coordonnés aux différents lanthanes, sont impliqués dans les interactions longues I…O.

V.4.2.3 Structure cristalline de α–$La(IO_3)_3$

L'étude structurale révèle une structure tridimensionnelle très complexe et très compacte (D_x= 5,519 g.cm^{-3}) (Fig.V-44 et Fig. V-45). Les polyèdres $La1O_8$, $La2O_{10}$ et

$La3O_9$ se partagent des arêtes conduisant aux distances intermétalliques les plus courtes (4,559(1) Å). Cette file de trois polyèdres de coordination (La1, La2, La3) se connectent suivant la direction [001] par deux ponts iodates $I(2)O_3^-$ et $I(3)O_3^-$ par l'intermédiaire des oxygènes O21, O22, O31 et O33 conduisant à des distances La3···La1 égales à 6,351(1) Å. Les polyèdres de coordination sont également connectés entre eux soit par l'intermédiaire d'autres doubles ponts iodates conduisant aux distances intermétalliques égales à 5,911(1) Å et 5,97((1) , soit par l'intermédiaire des simples ponts iodates conduisant aux distances, qui sont dans ce cas-là plus grandes, comprises entre 7,072(1) Å et 7,503(1) Å.

L'iodate $I(1)O_3^-$ n'est coordonné qu'au lanthane La3, dans ce cas la cohésion est assurée par la liaison faible I1···O22 dont la distance est égale à 3,229(1) Å.

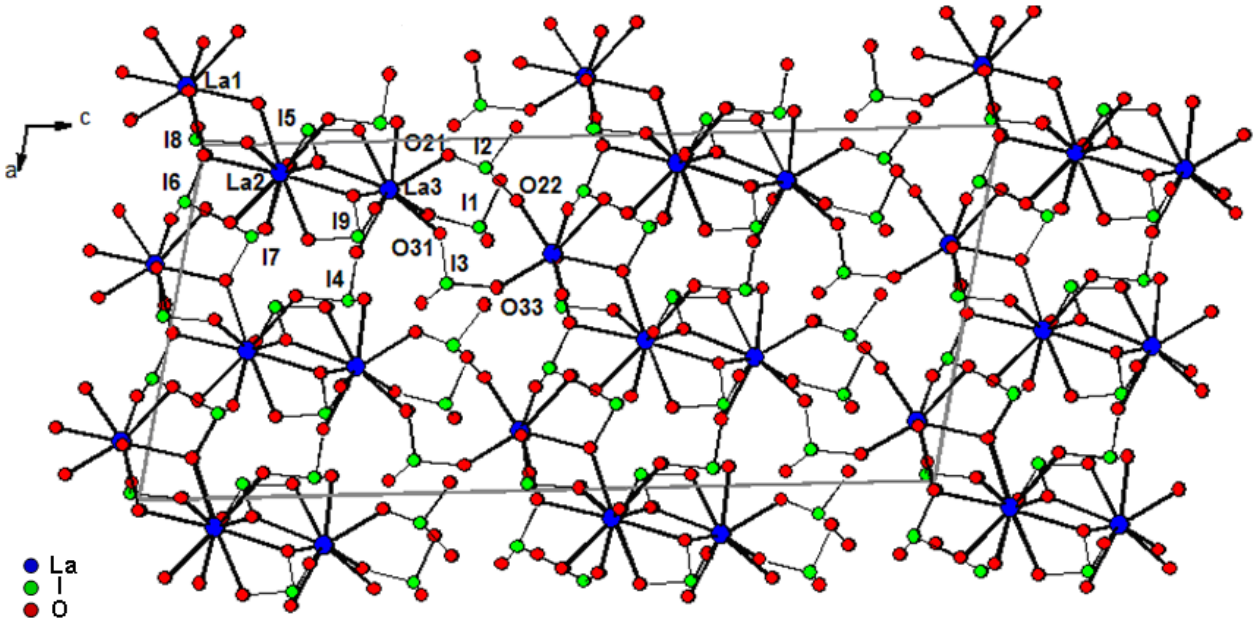


Fig.V-44 : Structure du composé α–La $(IO_3)_3$ en projection sur le plan (010).

L'enchaînement des polyèdres de coordination dans α–$La(IO_3)_3$ montre une structure très compacte où les polyèdres $La1O_8$, $La2O_{10}$ et $La3O_9$ partagent entre eux des arrêtes et conduisant aux distances cation-cation égaux à 4,559(1) Å. Les polyèdres de coordination sont également connectés entre eux soit par l'intermédiaire des doubles ponts iodates conduisant aux distances cation-cation comprises entre 5,911(1) Å et 6,351(1) Å ou soit par l'intermédiaire des simples ponts iodates conduisant aux distances, qui sont dans ce cas-là plus grandes, comprises entre 7,072(1) Å et 7,503(1) Å (Fig. V-45).

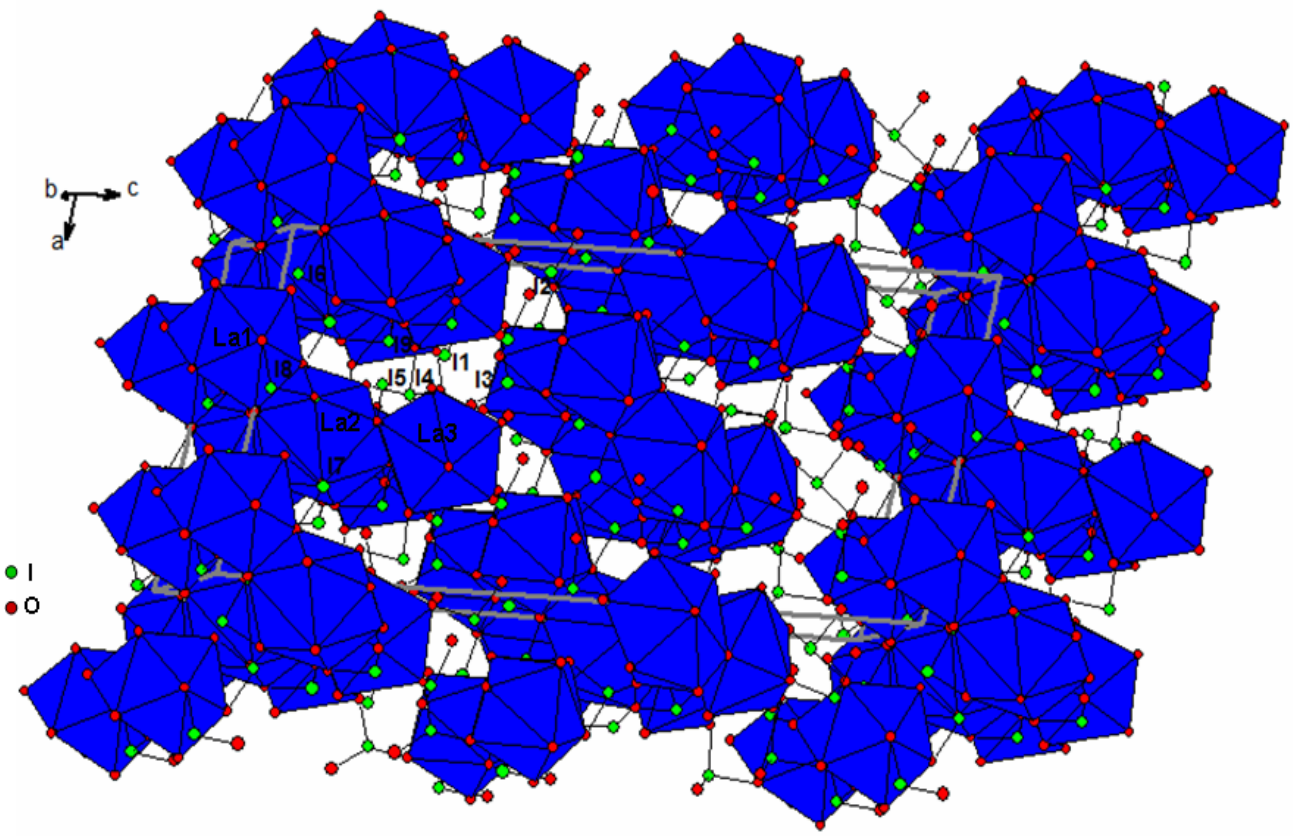


Fig. V-45 : Enchaînement des polyèdres de coordination dans le structure de α–$La(IO_3)_3$.

V.4.3 Analyses thermiques par ATD-ATG

Les analyses thermiques ATD-ATG ont été effectuées sur un appareil type «SETARAM-TAG16». Sous argon, l'échantillon subit un chauffage de 30°C jusqu'à 490°C sous une vitesse de 5°C/mn suivi par un refroidissement sous une vitesse de 10°C/mn de 490°C à 30°C. Les thermogrammes ainsi obtenus sont illustrés sur la figure V-46.

Les thermogrammes du composé α–$La(IO_3)_3$ montrent un début de décomposition à environ 470°C, lié à une perte de 4% en masse (FigV-46). Il faut noter qu'aucune transition n'a été observée durant le refroidissement.

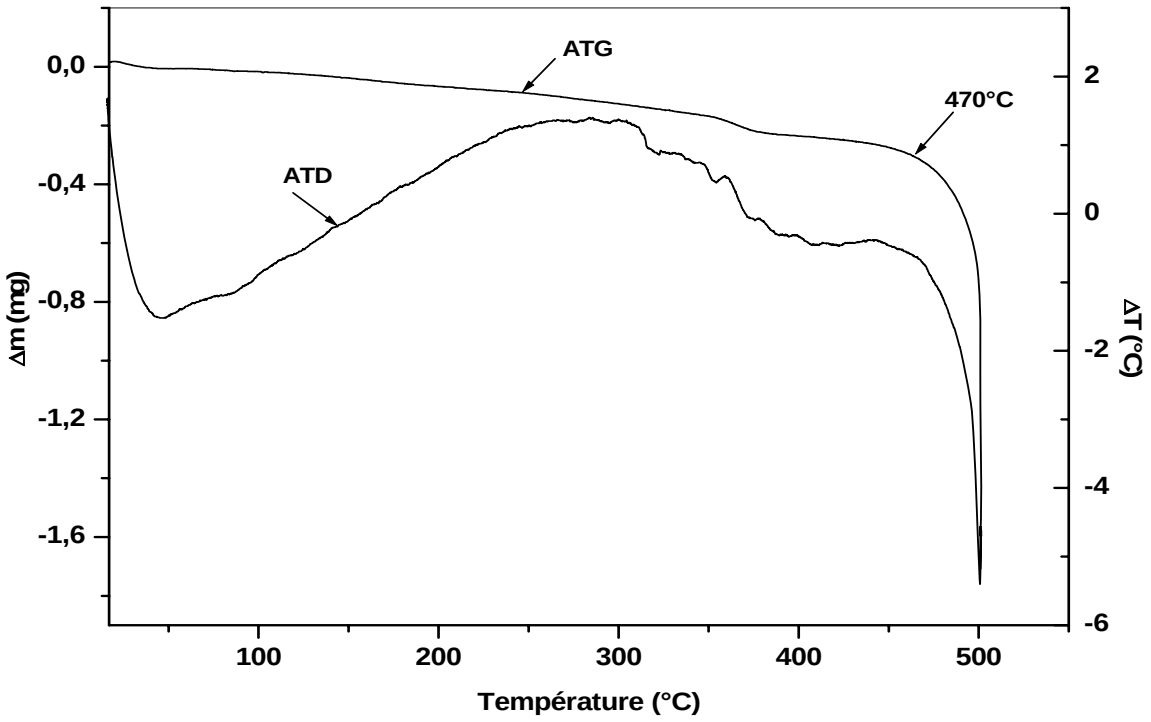


Fig.V- 46 : Thermogrammes ATD-ATG du composé α–$La(IO_3)_3$.

L'étude du comportement thermique du composé α–$La(IO_3)_3$ a été aussi suivie par DSC, de la température ambiante à la température 420°C (avant décomposition) avec une vitesse de montée et de descente en température de 5°C/mn. Aucune transition de phase n'est observée (fig. V-47).

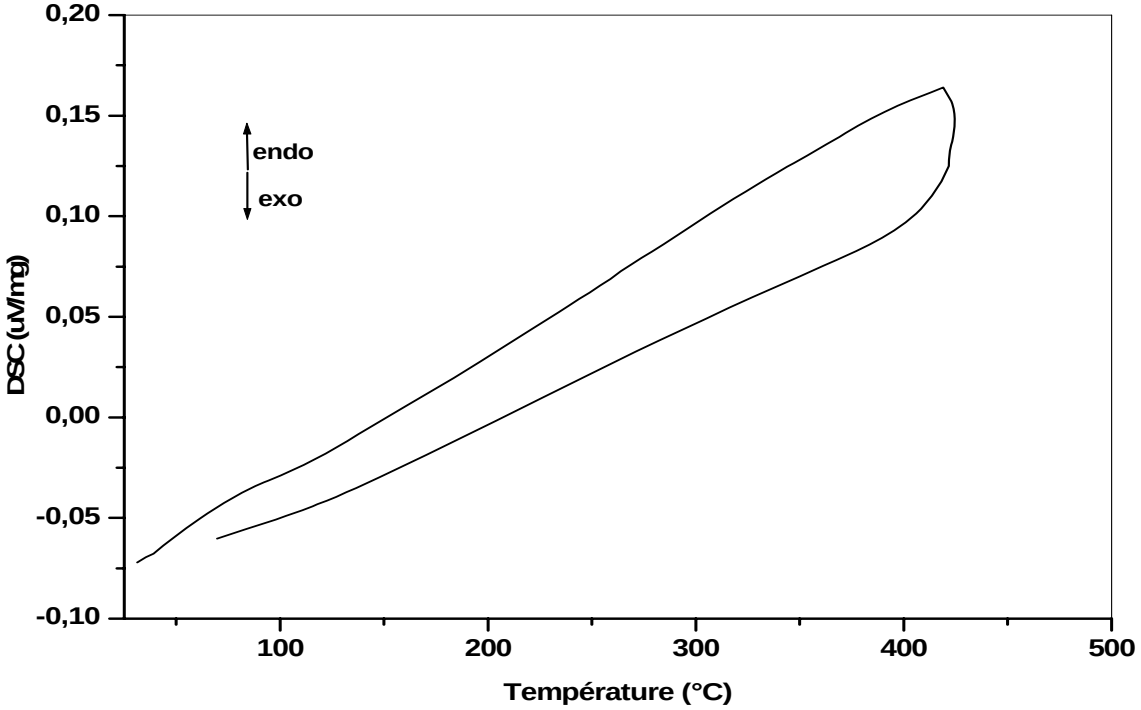


Fig.V- 47: Thermogramme DSC du composé α–$La(IO_3)_3$.

V.5 Propriétés physiques des iodates de lanthane

Il est bon de signaler que la mesure des propriétés physiques des iodates de lanthanes n'ont été effectuées que sur les composés non centrosymétriques (composés appliqués pour ONL).

V.5.1 Fenêtre de transparence

L'analyse infrarouge des différents composés a été effectuée sur un spectromètre Nicolet magna 550 dans un domaine spectral compris entre 4000 et 600 cm^{-1}, en utilisant la technique de l'ATR. Les spectres ainsi obtenus sont montrés dans la figure V-48.

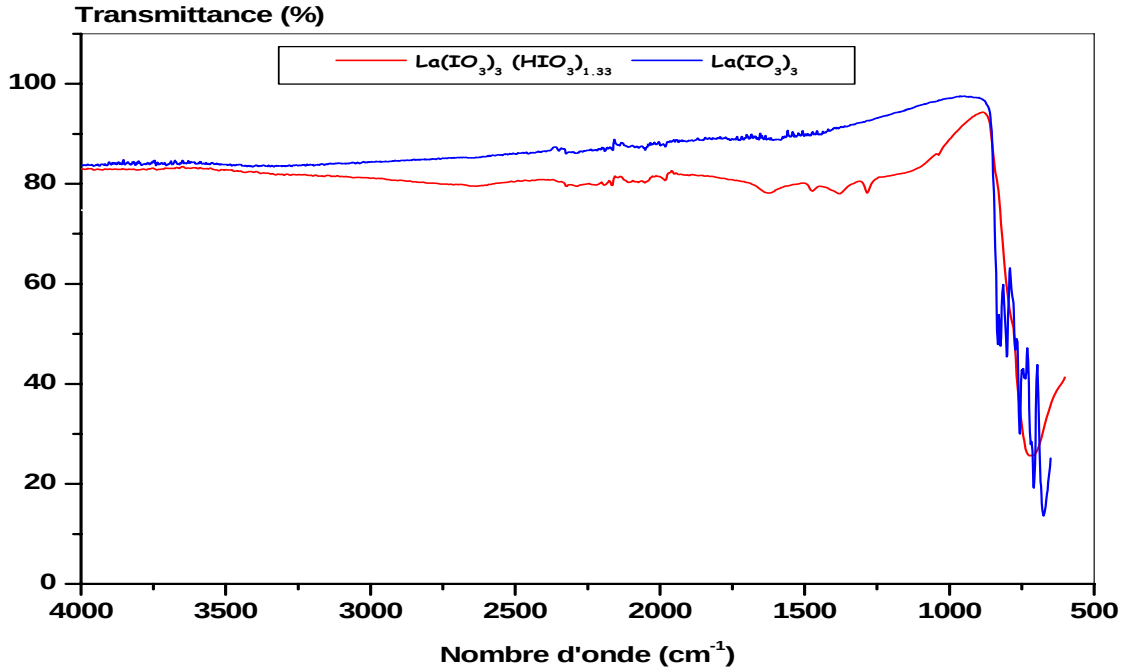


Fig.V-48 : Spectre infra rouge des différents composés d'iodates de lanthane.

Pour le composé $La(IO_3)(HIO_3)_{1,33}$ le spectre montre des bandes entre 1624 et 1280 cm^{-1}, qui peuvent être attribuées à des modes de vibrations de déformation de la liaison O-H (δ_{OH}). Le composé α–$La(IO_3)_3$ est transparent jusqu'à 11,5µm.

Les bandes d'absorption observées après 860cm^{-1} sont liées à l'ensemble des différentes vibrations des groupements iodates **[22]**.

V.5.2 Test Génération Seconde Harmonique (GSH) et seuil de dommage optique

La comparaison a été faite avec l'iodate de lithium et le dihydrogéno phosphate de potassium (KDP) dont les échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions que ceux étudiés. Par le biais des comparaisons visuelles, en utilisant la méthode de Kurtz et Perry, les premières constatations montrent le classement suivant :

$$\mathbf{KDP < La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33} < \alpha\text{–}La(IO_3)_3 \approx \alpha\text{-}LiIO_3}$$

Pour déterminer les seuils de dommage optique des composés étudiés, nos échantillons (les mêmes que pour le test GSH) ont été placés sur la trajectoire d'un laser YAG dopé Nd^{3+} (λ= 1,064 µm), qui émettait des impulsions de 150 ps toutes les 200ms. 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 tâches brunes à la surface des échantillons étudiés.

Les résultats ainsi obtenus, pour les différents composés, sont montrés sur le tableau V-21.

Tableau V-21: Seuil de dommage optique des iodates de lanthane étudiés comparé à ceux de $LiIO_3$ et du KDP.

Composé	U (mJ)	I ($GW.cm^{-2}$)
α–$La(IO_3)_3$	31,0	4,67
$La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$	12,5	1,88
$LiIO_3$	12,4	1,87
KDP	46,5	7,0

V.6 Conclusion

L'étude des iodates de lanthane s'est révélée riche dans le nombre de phases caractérisées. En effet, trois variétés ont été préparées et caractérisées : deux phases hydrogénées et une phase anhydre. Les composés iodates hydrogéno de lanthane $La(IO_3)_3(HIO_3)$ et $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ apparaissent par cristallisation lente dans une solution aqueuse d'acide nitrique 7N, alors que le composé iodate de lanthane α-$La(IO_3)_3$ est obtenu par synthèse hydrothermale.

L'étude thermique des composés des deux variétés d'iodates hydrogéno de lanthane a mis en évidence le polymorphisme de $La(IO_3)_3$. Pas moins de trois phases anhydres ont donc été caractérisées. Les phases β-$La(IO_3)_3$ et γ-$La(IO_3)_3$ subissent une transition réversible entre elles. La phase β-$La(IO_3)_3$ étant non centrosymétrique, on peut supposer que la phase γ-$La(IO_3)_3$ est elle aussi non centrosymétrique.

Jusqu'à présent aucune transition n'a été observée entre les phases β-$La(IO_3)_3$ et γ-$La(IO_3)_3$ avec la phase α-$La(IO_3)_3$.

L'étude des propriétés physiques de deux variétés non centrosymétriques montre que le composé $La(IO_3)_3$ peut être un candidat potentiel en tant que matrice laser par l'insertion d'ions lanthanides. Il se décompose à environ 470°C, son domaine de transparence s'étend jusqu'à 11,5 µm . Il est non hygroscopique et son seuil de dommage optique sur poudre est comparable voire supérieure à celui de α-$LiIO_3$.

Références bibliographiques

[1] D. Phanon, A. Mosset , I. Gautier-Luneau ; *J. Mater. Chem. ;* 17 ; 1123 ; (2007).

[2] D. Phanon, A. Mosset , I. Gautier-Luneau ; *Sol. State Sci.;* 9 ; 496-505 ; (2007).

[3] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, K. Nassau; *J. Solid State Chem.;* 16; 173; (1976).

[4] P. Douglas, A. L. Hector, W. Levason, M. Webster*; Z. Anorg. Allg. Chem.;* 630; 479 (2004).

[5] M. S. Wickleder; *Chem. Rev.;* 102; 2011; (2002).

[6] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, K. Nassau; *J. Appl. Cryst.* ; 9 ; 357-359 ; (1976).

[7] S. C. Abrahams, J. L.Bernstein *; Sol. State. Comm* ; 27 ; 973-976 ; (1978).

[8] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein ; *J. Chem. Phys.* ; 69(6) ; 2505-2513 ; (1978).

[9] A. L. Hector, S. Henderson, W. Levason; *Z. Anorg. All. Chem*.; 628; 198-202; (2002).

[10] E. E. Vinogradov, G. N. Tarasova; *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Trans* ; 30 (6); 879-882; (1985).

[11] S. Kirik, S. Borisov; *Zh. Strukt. khim.*; 20; 359-362; (1979).

[12] K. M. Ok, P. S. Halasyamani; *Inorg. Chem.;* 44; 9353-9359; (2005).

[13] I. D. Brown; *J. Sol. State Chem.* ; 11 ; 214-233; (1974).

[14] I. D. Brown, D. Altermatt *; Acta Cryst.* ; B41 ; 244-247 ; (1985).

[15] N. E. Brese, M. O'keeffe ; *Acta Cryst.* ; B47 ; 192-197 ; (1991).

[16] M. O'Keeffe, N. E. Brese; *Acta Cryst.* ; B48 ; 553-572 ; (1992).

[17] I. D. Brown; *Acta Cryst.* ; B48 ; 152-154 ; (1992).

[18] X. Wang, F. Liebau; *Acta Cryst.* ; B52 ; 7-15 ; (1996).

[19] F. Liebau, X.Wang; *Z. Kristallogr.*; 220; 589-591; (2005).

[20]: F. Zocchi; *Chem. Phys. Lett.*; 421; 277-280; (2006).

[21]: F. Zocchi; *J. Mol. Struct. :THEOCHEM*; 805; 73-78; (2007).

[22]: W. E. Dasent, T. C. Waddington; *J. Chem. Soc.*; 2429-2432; (1960).

VI.1 Introduction…….. 184
VI.2 Les ions lanthanides et l'effet laser…….. 185
VI.3 Matrices dopées par les ions Nd^{3+} et Yb^{3+}…….. 186
VI.4 Etude de la photoluminescence…… 190
VI.4.1 Matrices dopées néodyme……. 191
VI.4.1.1 Introduction…… 191
VI.4.1.2 Matrice non centrosymétriques dopées néodyme…… 192
A- Matrice $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$..... 192
B- Matrices α–$La(IO_3)_3$ et $AgGd(IO_3)_4$..... 194
VI.4.2 Matrices dopées ytterbium…… 197
VI.4.2.1 Introduction…… 197
VI.4.2.2 Matrices non centrosymétriques dopées ytterbium…… 198
VI.5 Conclusion…… 202
Références bibliographiques…… 203

VI.1 Introduction

Les atomes à l'état libre sont définis par une série de niveaux d'énergie discrets obtenus par l'équation de Schrödinger. Mais lorsque les atomes forment un réseau cristallin, les niveaux d'énergie des électrons périphériques sont perturbés par une interaction avec les autres atomes ou ions. Ces niveaux d'énergie forment alors une série de bandes continues d'énergie permise, séparées par des régions interdites. Les niveaux d'énergie internes ne subissent pas de perturbation. Le système est alors excité et la désexcitation peut se faire soit par transition non radiative avec émission de phonons et de chaleur soit par transition radiative avec émission de photons, on parle alors de luminescence. Dans les cristaux transparents, ce sont les impuretés ou les défauts de réseau, dont les niveaux d'énergie sont situés dans la bande interdite, qui sont à l'origine de la luminescence **[1]**. Deux processus peuvent avoir lieu dans un système à deux niveaux d'énergie E_1 et E_2, respectivement peuplés avec N_1 et N_2 électrons.

- Absorption : Un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ peut être absorbé par le système et ainsi augmenter la population N_2 (Fig. VI-1). La population N_1 décroît alors selon l'équation :

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12} N_1(t) \rho(\nu)$$

Où B_{12} est le coefficient d'Einstein pour l'absorption et $\rho(\nu)$ la densité des photons incidents de fréquence ν telle que $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$

- Emission spontanée : Un électron du niveau E_2 peut spontanément revenir dans le niveau fondamental E_1 en émettant un photon d'énergie $E_2 - E_1$ (Fig. VI-2). La population N_2 décroît alors selon l'équation :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} N_2(t)$$

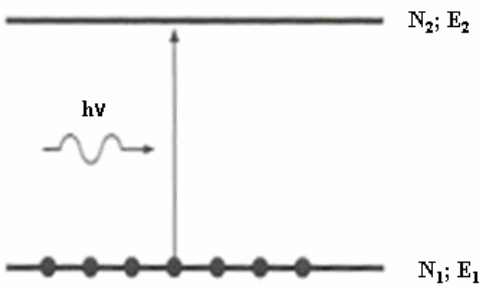


Fig. VI-1 : Absorption

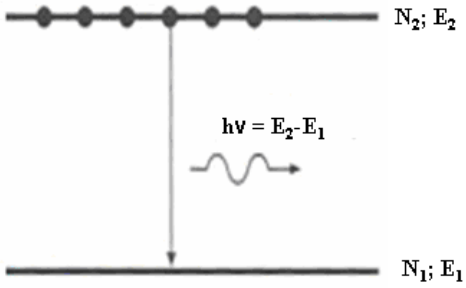


Fig. VI-2 : Emission spontanée

Cette loi d'évolution montre que la population N_2 suit une décroissance exponentielle avec une constante de temps τ telle que :

$$N_2(t) = N_2(t_0)e^{-t/\tau}$$

Où t_0 est le temps initial et $\tau = \frac{1}{A_{21}}$ (en s) est appelé durée de vie des atomes dans l'état excité. Dans le cas particulier d'un système où le niveau excité (i) peut se relaxer vers plusieurs niveaux inférieurs (j), le temps de vie est alors défini par :

$$\tau = \frac{1}{\sum_j A_{ij}}$$

Où A_{ij} (s^{-1}) est la probabilité d'émission spontanée selon la transition (i)→ (j).

VI.2 Les ions lanthanides et l'effet laser

La structure électronique des ions lanthanides est [Xe] $5d^1 4f^n 6s^2$ où n varie de 0 à 14 du lanthane au lutécium. Les électrons 4f sont responsables pour l'essentiel des propriétés optiques et magnétiques des ions lanthanides. Les spectres optiques de ces ions dans les solides correspondent à des transitions électroniques à l'intérieur de la couche 4f. Les orbitales 4f se comportent comme des orbitales de cœur, elles sont resserrées sur le noyau et les électrons 4f sont écartés par les électrons 5s et 5p. Ceci implique que ces électrons participent peu à la liaison chimique et sont peu sensibles au champ cristallin. Les orbitales 4f sont caractérisées par des raies fines en émission et en absorption et la position des raies varie peu d'une matrice à une autre. Dans certains cas, des transitions interconfigurationnelles sont observées. Les orbitales 5d étant elles très sensibles au champ cristallin, les bandes d'absorption et d'émission seront plus large et leur intensité considérablement plus élevée **[1]**.

Les fonctions d'onde des orbitales 4f sont caractérisées par une distribution radiale plus proche du noyau que les couches $5s^2$ et $5p^6$ (Fig. VI-3), et ce d'autant que l'on avance dans la série des lanthanides. L'extension spatiale des orbitales 4f est ainsi assez limitée, conférant un caractère de cœur à ces orbitales : l'écran constitué par les orbitales 5s et 5p pleines atténue les interactions de l'environnement sur les ions lanthanides **[2]**.

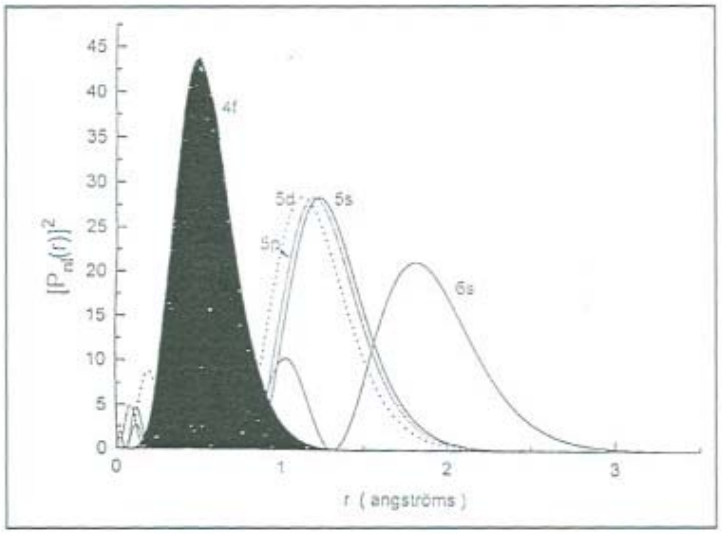


Fig. VI-3 : Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s **[2]**.

VI.3 Matrices dopées par les ions Nd^{3+} et Yb^{3+}.

Dans le chapitre précédent, il a été mentionné que la synthèse de matériaux bifonctionnels, qui pourraient être à la fois luminescents et non linéaires au second ordre, sera réalisée par insertion d'éléments luminescents comme les ions des terres rares (Er^{3+}, Eu^{3+}, Yb^{3+}, Nd^{3+}) ou des ions des métaux de transition (Ti^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}) dans une matrice iodate non centrosymétrique.

Des études de dopage par des ions de terres rares tels que le néodyme et l'ytterbium ont été réalisées sur des matrices non centrosymétriques : $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$, α–$La(IO_3)_3$ et $AgGd(IO_3)_4$. Les synthèses ont été faite soit en solution d'acide nitrique 7N (cas de la matrice $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$) soit par voie hydrothermale (cas des matrices α–$La(IO_3)_3$ et $AgGd(IO_3)_4$). Cela selon les schémas de synthèses suivants :

$$a\ LaCl_3 + KIO_3 + b\ Nd(NO_3)_3.6H_2O \xrightarrow{HNO_3;\ T=50°C} La_{1-x}Nd_x(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$$

$$a\ LaCl_3 + HIO_3 + b\ Nd(NO_3)_3.6H_2O \xrightarrow{\text{Synthèse hydrothermale}} La_{1-x}Nd_x(IO_3)_3$$

$$a\ LaCl_3 + HIO_3 + b\ Yb_2(CO_3)_3 \xrightarrow{\text{Synthèse hydrothermale}} La_{1-x}Yb_x(IO_3)_3$$

$$AgNO_3 + Gd(NO_3)_3.6H_2O + HIO_3 + Nd(NO_3)_3.6H_2O \xrightarrow{\text{Synthèse hydrothermale}} AgGd_{1-x}\ Nd_x(IO_3)_4$$

$$AgNO_3 + Gd(NO_3)_3.6H_2O + HIO_3 + Yb_2\ (CO_3)_3 \xrightarrow{\text{Synthèse hydrothermale}} AgGd_{1-x}\ Yb_x(IO_3)_4$$

La mise en évidence de l'insertion a été faite par différentes méthodes expérimentales, telles que les analyses élémentaires, la diffraction des rayons X sur poudre ou encore l'analyse MEB. Le tableau suivant rassemble les différents résultats issus des analyses élémentaires. Rappelons que i et f sont les pourcentages molaires initial et final respectivement de l'ion dopant.

Tableau VI-1 : Résultats des analyses élémentaires

Matrice dopée	i	f	Formule
$La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}:Nd^{3+}$	5	5	$La_{0,95}Nd_{0,05}(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$
$La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}:Nd^{3+}$	9	13	$La_{0,87}Nd_{0,13}(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$
$La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}:Nd^{3+}$	17	22	$La_{0,78}Nd_{0,22}(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$
α-$La(IO_3)_3:Nd^{3+}$	2	2	$La_{0,98}Nd_{0,02}(IO_3)_3$
α-$La(IO_3)_3:Nd^{3+}$	5	5	$La_{0,95}Nd_{0,05}(IO_3)_3$
α-$La(IO_3)_3:Nd^{3+}$	9	9	$La_{0,91}Nd_{0,09}(IO_3)_3$
α-$La(IO_3)_3:Nd^{3+}$	17	17	$La_{0,83}Nd_{0,17}(IO_3)_3$
α-$La(IO_3)_3:Yb^{3+}$	2	2	$La_{0,98}Yb_{0,02}(IO_3)_3$
α-$La(IO_3)_3:Yb^{3+}$	5	5	$La_{0,95}Yb_{0,05}(IO_3)_3$
α-$La(IO_3)_3:Yb^{3+}$	9	9	$La_{0,91}Yb_{0,09}(IO_3)_3$
α-$La(IO_3)_3:Yb^{3+}$	17	17	$La_{0,83}Yb_{0,17}(IO_3)_3$
$AgGd(IO_3)_4:Nd^{3+}$	2	2	$AgGd_{0,98}Nd_{0,02}(IO_3)_4$
$AgGd(IO_3)_4:Nd^{3+}$	5	5	$AgGd_{0,95}Nd_{0,05}(IO_3)_4$
$AgGd(IO_3)_4:Nd^{3+}$	9	9	$AgGd_{0,91}Nd_{0,09}(IO_3)_4$
$AgGd(IO_3)_4:Nd^{3+}$	17	17	$AgGd_{0,83}Nd_{0,17}(IO_3)_4$
$AgGd(IO_3)_4:Yb^{3+}$	2	2	$AgGd_{0,98}Yb_{0,02}(IO_3)_4$
$AgGd(IO_3)_4:Yb^{3+}$	5	5	$AgGd_{0,95}Yb_{0,05}(IO_3)_4$
$AgGd(IO_3)_4:Yb^{3+}$	9	9	$AgGd_{0,91}Yb_{0,09}(IO_3)_4$
$AgGd(IO_3)_4:Yb^{3+}$	17	17	$AgGd_{0,83}Yb_{0,17}(IO_3)_4$

Il faut noter que la synthèse hydrothermale permet un meilleur contrôle du taux d'insertion de l'élément dopant, puisque la totalité de la quantité de l'élément dopant introduite initialement se retrouve dans le composé final. Les diffractogrammes des rayons X sur poudre des différentes matrices montrent que, quelle que soit la nature ou le taux de l'élément dopant, la structure de la matrice dopée est non affectée. De même, d'après ces diffractogrammes et en fonction du taux d'insertion, un léger décalage en 2θ a été observé.

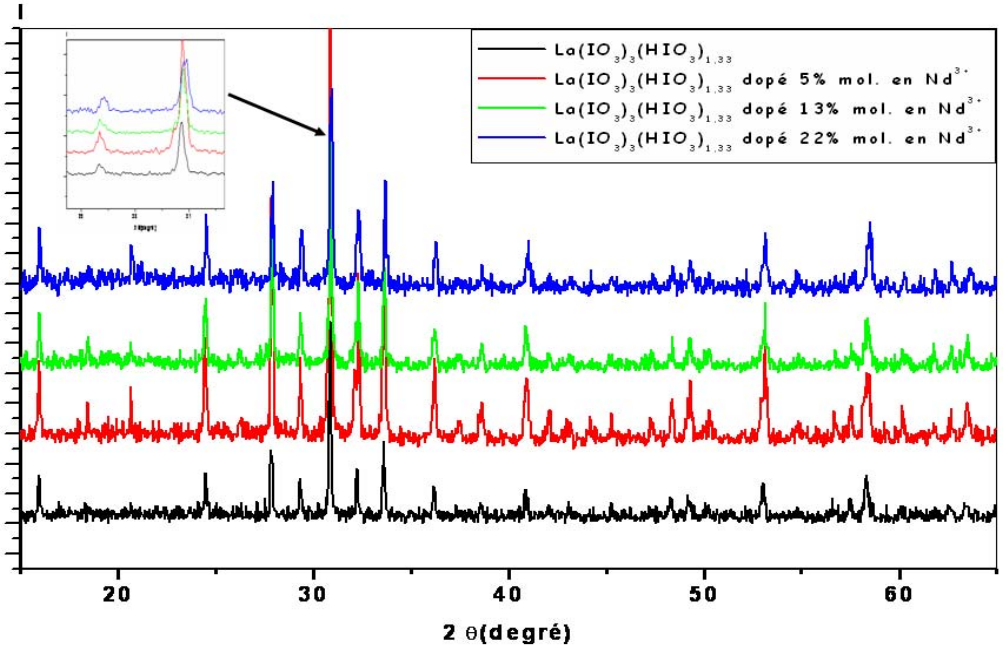


Fig. VI-4 : Evolution des diffractogrammes de poudre du composé $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ en fonction du taux de dopage en ion Nd^{3+}.

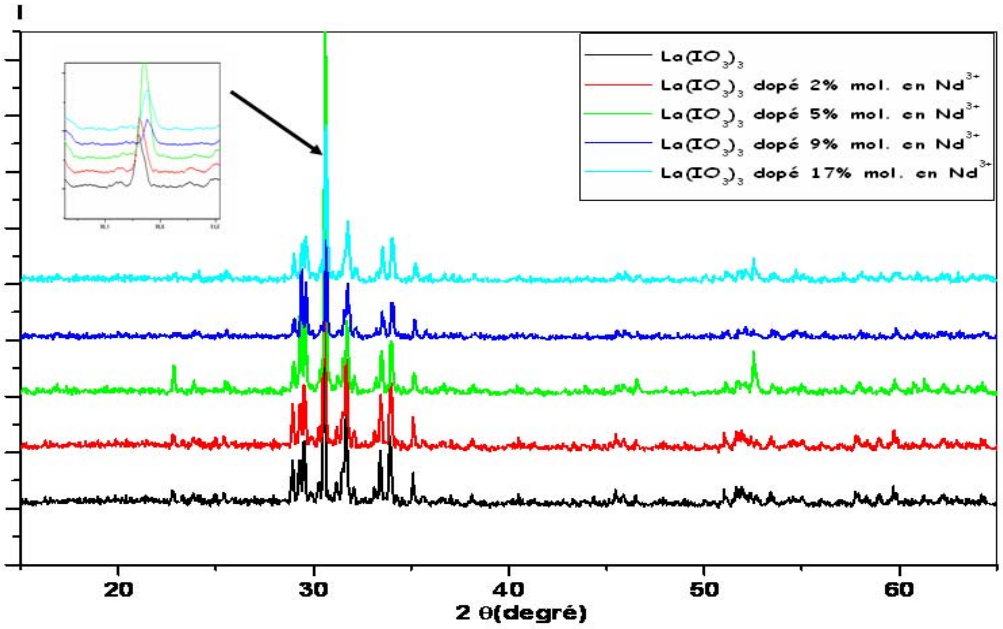


Fig. VI-5 : Evolution des diffractogrammes de poudre du composé α–$La(IO_3)_3$ en fonction du taux de dopage en ion Nd^{3+}.

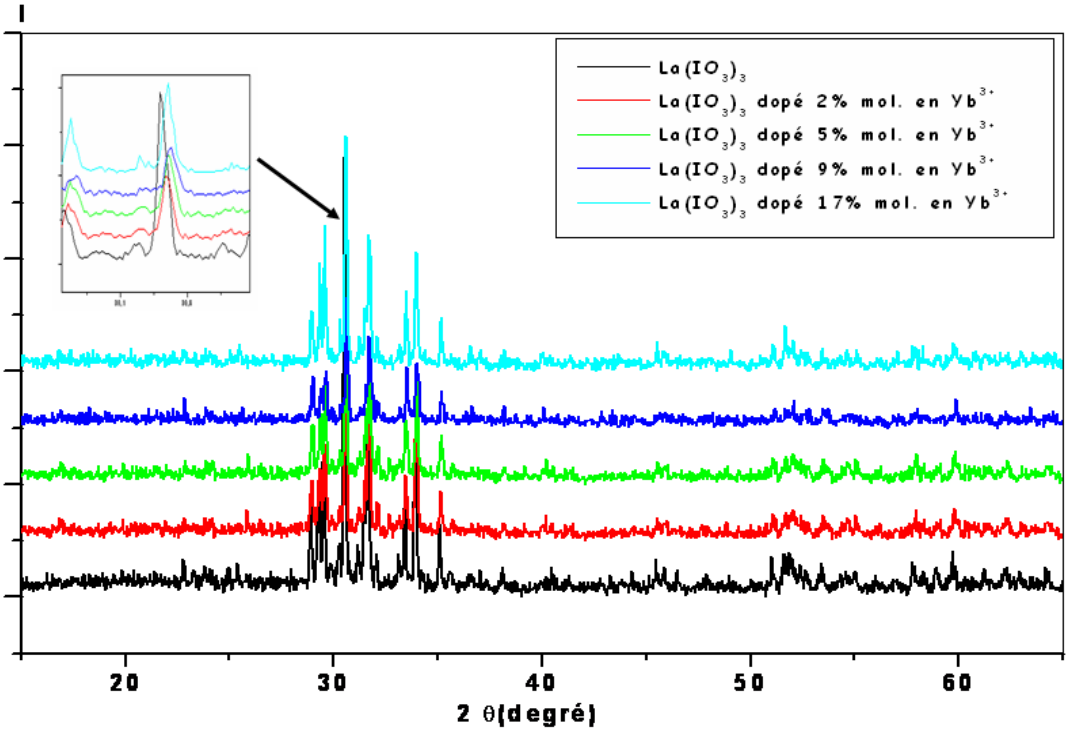


Fig. VI-6 : Evolution des diffractogrammes de poudre du composé α–$La(IO_3)_3$ en fonction du taux de dopage en ion Yb^{3+}.

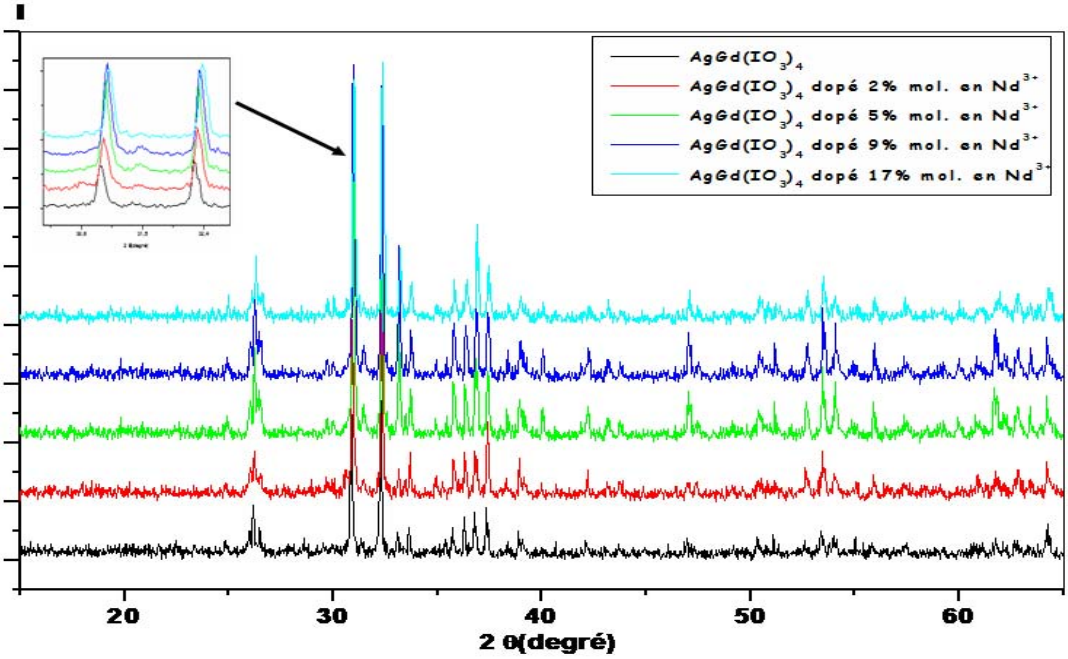


Fig. VI-7 : Evolution des diffractogrammes de poudre du composé $AgGd(IO_3)_4$ en fonction du taux de dopage en ion Nd^{3+}.

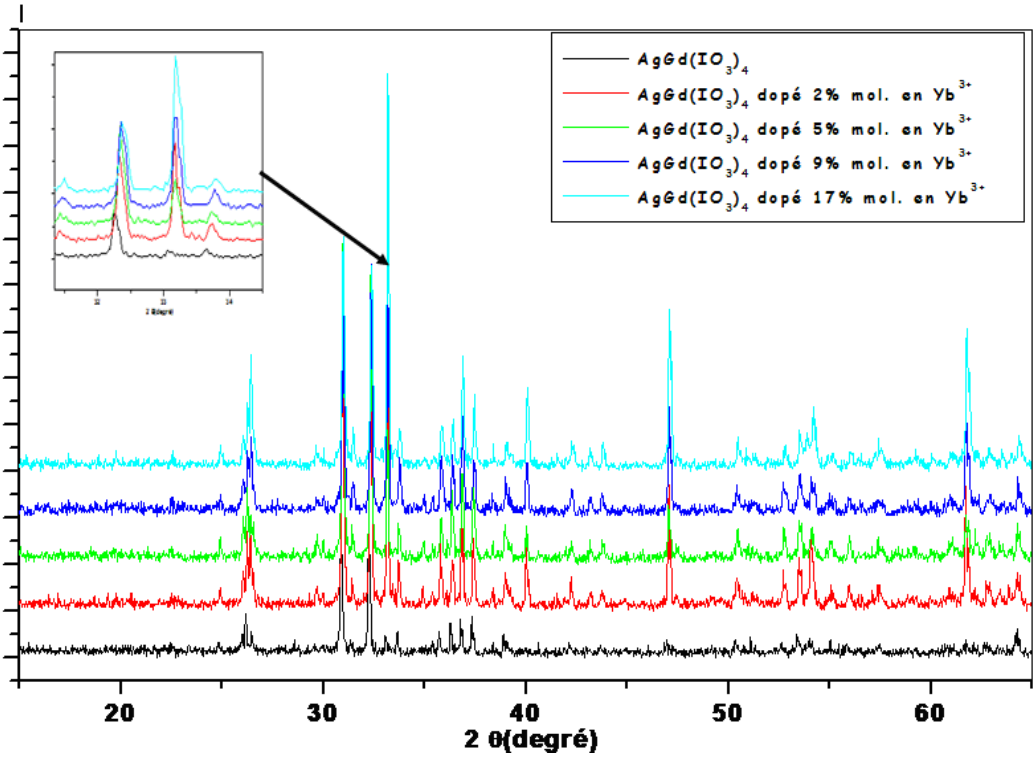


Fig. VI-8 : Evolution des diffractogrammes de poudre du composé $AgGd(IO_3)_4$ en fonction du taux de dopage en ion Yb^{3+}.

VI.4 Etude de la photoluminescence

Les mesures de fluorescence ont été réalisées avec un montage optique comprenant un laser YAG:Nd^{3+} 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 blazé 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.

Les matrices dopées néodyme et ytterbium ont été caractérisées sur poudre au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) de Lyon, en collaboration avec Alain Brenier.

VI.4.1 Matrices dopées néodyme

VI.4.1.1 Introduction

Du fait du nombre élevé de niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+}, de nombreux systèmes lasers au néodyme existent grâce à la gamme étendue de pompage optique offerte. L'ion Nd^{3+} peut donner des émissions lasers à différentes longueurs d'onde intéressantes pour diverses applications (comme par exemple à 1064 nm ou encore 964 nm pour le YAG : Nd^{3+}). Cependant, cet ion présente également quelques inconvénients : des bandes d'absorption fines et des temps de vie relativement faibles. L'ion Nd^{3+} possède 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 $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) **[3]**. 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 quatre niveaux dont le principe est représenté sur la figure VI-9.

L'ion Nd^{3+} situé dans le niveau fondamental (0) est excité par pompage optique jusqu'au niveau (3) (Fig. VI-10). Il s'ensuit une désexcitation non radiative très rapide vers le niveau émetteur, noté (2), responsable de l'émission laser. Le niveau (2) est un état métastable sur lequel il peut exister une accumulation importante des ions excités. La désexcitation de ce niveau a lieu de manière radiative, ce qui permet l'émission laser par émission stimulée. Le niveau terminal de cette émission doit être suffisamment éloigné du fondamental (0) pour avoir une faible densité de population, et par conséquent pour augmenter la différence de population entre les niveaux (2) et (1). Nous observons finalement une désexcitation non radiative du niveau (1) vers le fondamental (0).

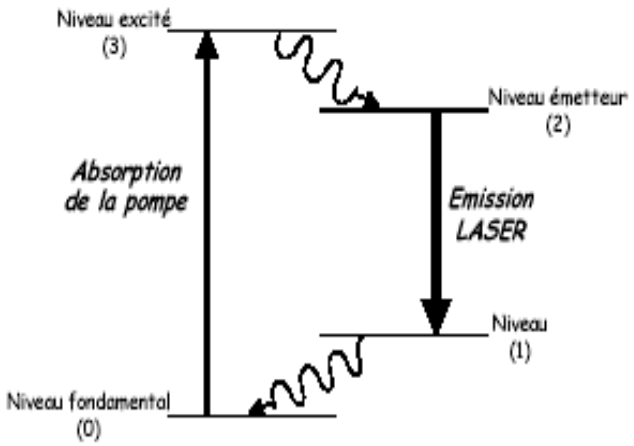


Fig. VI-9 : Système laser à quatre niveaux.

VI.4.1.2 Matrice non centrosymétriques dopées néodyme

Pour l'ensemble des matrices dopées en ion Nd^{3+}, les spectres de luminescence non polarisées ont été 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 kΩ.

A- Matrice $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$

La figureVI-10 montre le spectre d'émission de la matrice non centrosymétrique $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ dopée avec différentes concentrations en ion néodyme allant de 5 à 22%. Il est identique quelle que soit la concentration en ion néodyme et il montre une large bande à environ 1061 nm formée par cinq raies très fines respectivement à 1057 nm, 1059 nm, 1061 nm, 1062 nm et 1064 nm. Ces bandes d'émission sont attribuées à la transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Le nombre ainsi observé de raies d'émission provient d'une part du fait que le niveau $^4F_{3/2}$ est formé de deux sous niveaux dont le plus bas émet principalement et d'autre part qu'il y a aussi dégénérescence du niveau $^4I_{11/2}$.

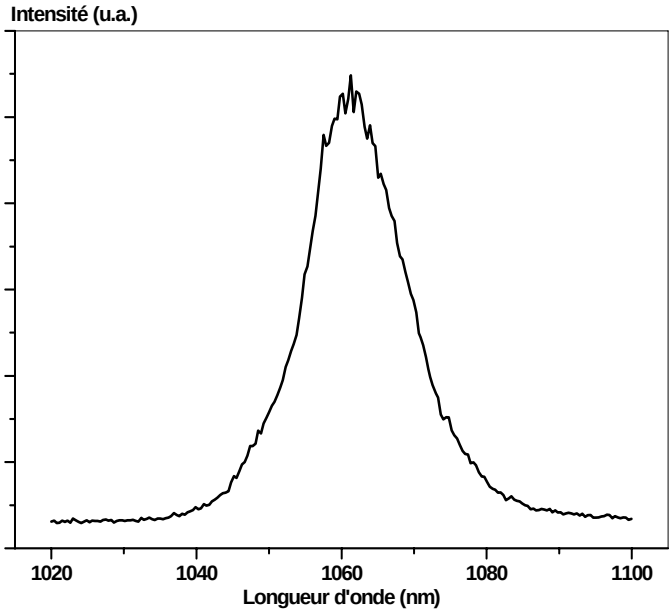


Fig. VI-10 : Spectre d'émission des ions néodyme dans $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}:Nd^{3+}$.

La figure VI-11 montre les déclins de luminescence observés. Pour chaque concentration, la décroissance est lissée par une fonction exponentielle du type $N = N_0.\exp(-\frac{t}{\tau})$ avec τ la durée de vie de luminescence des ions Nd^{3+}.

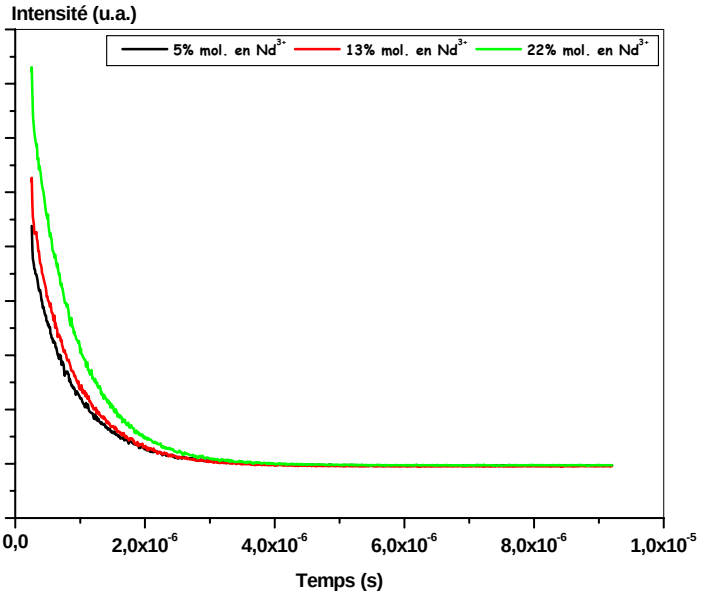


Fig. VI-11 : courbe de déclin de fluorescence de la matrice $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}:Nd^{3+}$.

La figure VI-12 montre l'évolution de la durée de vie τ en fonction de la concentration en ion néodyme. Les résultats montrent une très légère variation et des durées de vie très courtes, qui sont de l'ordre de 0,67 µs, qui ne permettent pas un bon stockage d'énergie dans l'état excité.

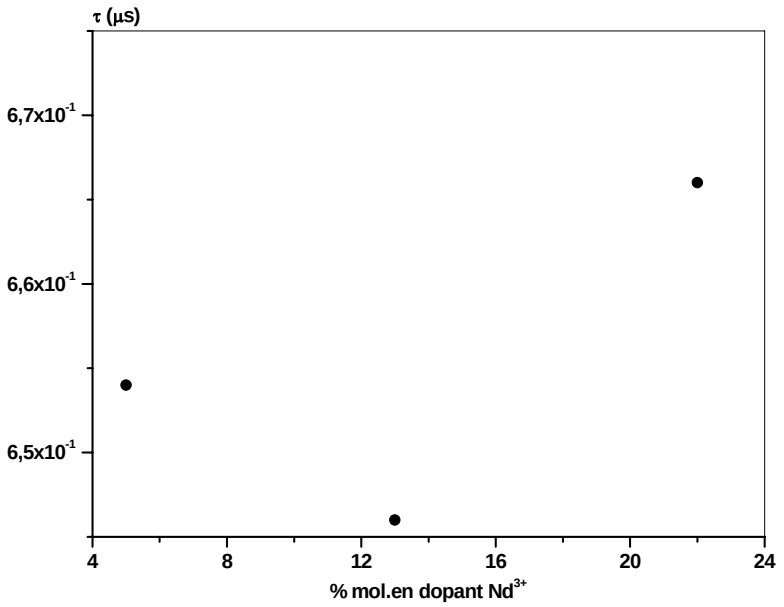


Fig. VI-12 : Représentation de la durée de vie de luminescence en fonction de la concentration de Nd^{3+}dans la matrice $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$.

B- Matrices α–$La(IO_3)_3$ et $AgGd(IO_3)_4$

Les matrices non centrosymétriques α–$La(IO_3)_3$ et $AgGd(IO_3)_4$ montrent des comportements différents de celui du $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$. Les durées de vie de luminescence sont très importantes. Le spectre d'émission correspondant à la matrice α–$La(IO_3)_3$:Nd^{3+} montre trois larges raies à environ 1050, 1074 et 1087 nm et deux raies fines à environ 1061 et 1064 nm, alors que celui de la matrice $AgGd(IO_3)_4$:Nd^{3+} montre une raie fine à environ 1057 nm et six larges bandes à 1045 nm, 1065 nm, 1068 nm, 1076 nm, 1082 nm et 1089 nm (Fig VI-13).

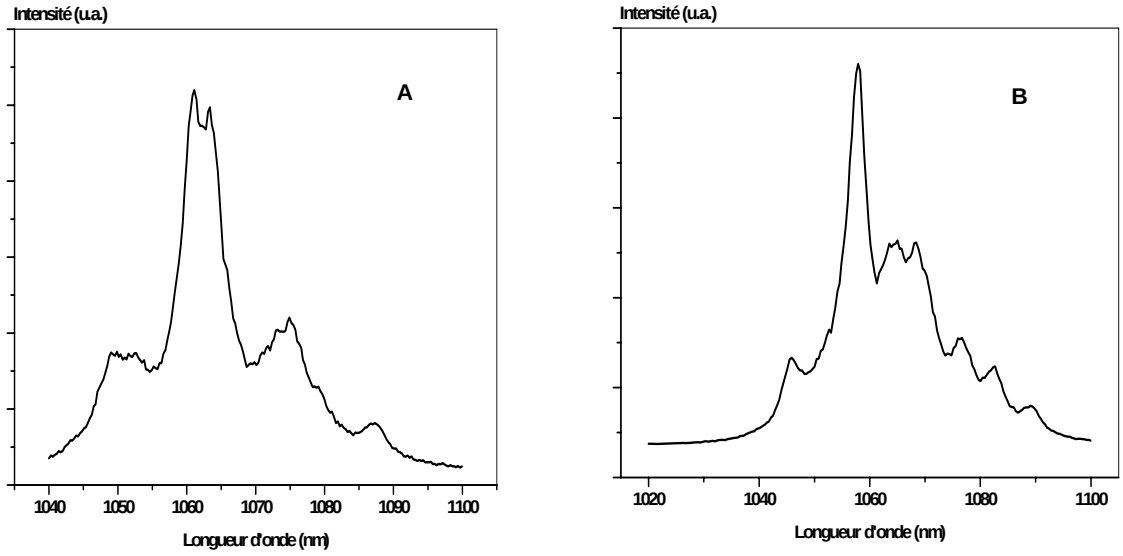


Fig. VI-13 : Spectre d'émission des ions néodyme dans les matrices:
A : α–$La(IO_3)_3$:Nd^{3+}.
B : $AgGd(IO_3)_4$:Nd^{3+}.

Les déclins de luminescence des deux matrices non centrosymétriques α–$La(IO_3)_3$ et $AgGd(IO_3)_4$ montrent, pour chaque concentration, une diminution de l'intensité émise en fonction du temps. Cette décroissance est lissée par une fonction exponentielle (Fig. VI-14).

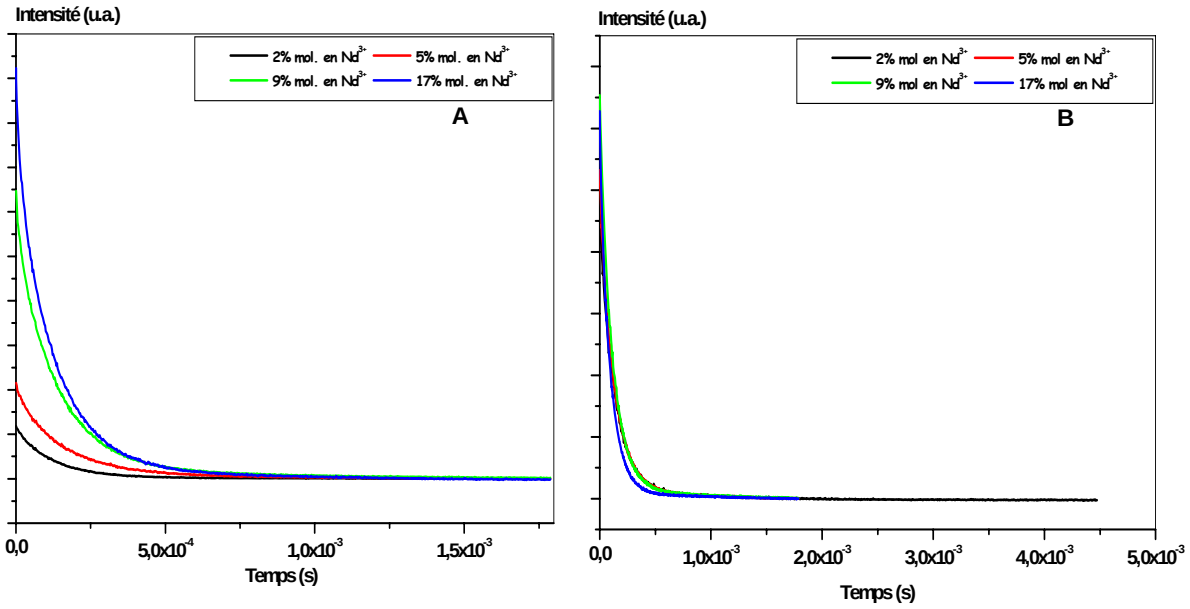


Fig. VI-14 : courbe de déclin de fluorescence des matrices :
A : α–$La(IO_3)_3$:Nd^{3+}.
B : $AgGd(IO_3)_4$:Nd^{3+}.

La figure VI-15 montre l'évolution de la durée de vie en fonction de la concentration en ion Nd^{3+}. Dès que la concentration augmente la durée de vie radiative diminue. Ceci peut être expliqué par la structure des matrices dopées : du fait de la courte distance entre les ions néodymes aux fortes concentrations, une extinction de la fluorescence est observée. Autrement dit, une désexcitation non radiative a lieu et s'intensifie avec la concentration d'où la diminution du temps de vie de luminescence. Par comparaison entre ces deux matrices, les durées de vie sont presque de même ordre de grandeur.

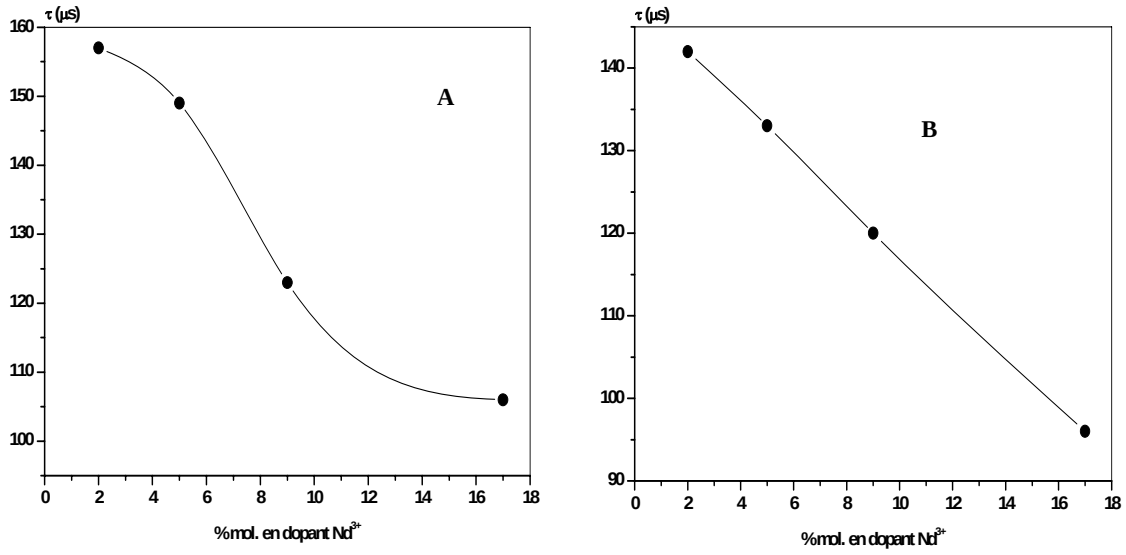


Fig. VI-15 : Représentation de la durée de vie de luminescence en fonction de la concentration de Nd^{3+}dans les matrices :
A : α–$La(IO_3)_3$:Nd^{3+}.
B : $AgGd(IO_3)_4$:Nd^{3+}.

A l'exception de la matrice non centrosymétrique $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ qui représente des durées de vie de luminescence très faibles, les matrices centrosymétriques et non centrosymétriques de lanthane (α–$La(IO_3)_3$) et de gadolinium ($AgGd(IO_3)_4$) dopées néodyme montrent des durées de luminescence du même ordre de grandeur que d'autres matrices laser. Le tableau VI-2 donne quelques exemples des durées de vie de la luminescence des ions néodyme observées dans certaines matrices laser.

Tableau VI-2 : Durées de vie de luminescence observées dans certains matériaux lasers dopés Nd^{3+} comparées aux iodates α-$La(IO_3)_3$ et $AgGd(IO_3)_4$.

Matrice	-at.% Nd^{3+}	λ pompe (nm)	Temps de vie (µs)	λ émission (nm)	Référence
$KGd(WO_4)_2$ (KGW)	3 8	810	100 90	1067	[4,5]
α-$Y(IO_3)_3$	1	750	172	1050-1090	[6]
β-$Y(IO_3)_3$	1 5 10	750	177 145 93	1050-1090	[6]
α–$La(IO_3)_3$	**2 5 9 17**	**750**	**157 149 123 106**	**1045-1090**	**Ce travail**
$AgGd(IO_3)_4$	**2 5 9 17**	**750**	**142 133 120 96**	**1045-1090**	**Ce travail**

VI.4.2 Matrices dopées ytterbium

VI.4.2.1 Introduction

La structure électronique de l'ion ytterbium Yb^{3+} est $[Xe]4f^{13}$. Elle est très simple et comporte un état fondamental $^2F_{7/2}$ et un état excité $^2F_{5/2}$. Ces deux niveaux sont séparés d'environ 10000 cm^{-1} (Fig. VI-16). Comparée à celle d'autres ions lanthanides comme le néodyme ou l'erbium, la configuration des niveaux d'énergie de l'ytterbium engendre un faible défaut quantique (longueur d'onde de pompe proche de la longueur d'onde d'émission laser). Par conséquent, l'énergie thermique déposée est plus faible que pour d'autres lanthanides luminescents.

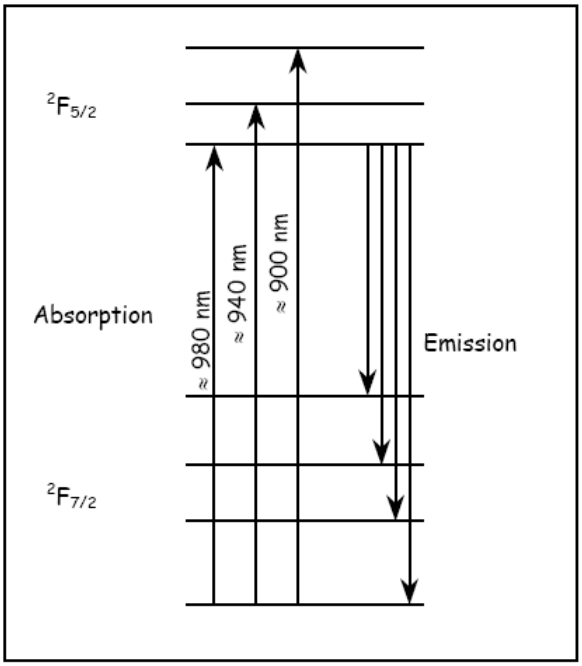


Fig. VI-16 : Diagramme schématique des niveaux d'énergie de l'ion ytterbium.

L'ytterbium présente trois bandes d'absorption qui se situent vers 900 nm, vers 940 nm et vers 980 nm. Cette dernière correspond à la transition mettant en jeu les deux niveaux Stark de plus basse énergie des états fondamental et excité.

En revanche, la simplicité du diagramme des niveaux d'énergie de l'ytterbium conduit à un schéma laser pseudo trois niveaux (Fig. VI-17). Par conséquent, un laser ytterbium efficace devra présenter un fort éclatement des sous niveaux Stark de l'état fondamental. La majeure partie des matériaux dopés ytterbium ont un éclatement des sous niveaux Stark du niveau fondamental de l'ordre de 200-600 cm^{-1} ce qui est comparable à l'énergie apportée par l'agitation thermique à température ambiante (~ 210 cm^{-1}) **[1]**.

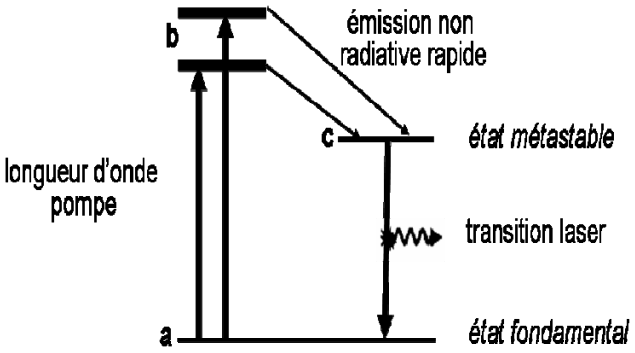


Fig. VI-17: Système laser à trois niveaux.

VI.4.2.2 Matrices non centrosymétriques dopées ytterbium

Pour l'ensemble des matrices dopées en ion Yb^{3+}, les spectres de luminescence non polarisés ont été obtenus à température ambiante sous une excitation laser pulsée (10 pulses.s^{-1} de 10 ns) de longueur d'onde 980 nm avec une résistance de 10 kΩ.

Les deux matrices non centrosymétriques α–$La(IO_3)_3$ et $AgGd(IO_3)_4$ ont été dopées avec différentes concentrations molaires en ions ytterbium allant de 2 à 17%. Les deux spectres d'émissions, présenté sur la figure VI-18, présentent la même allure et montrent une raie fine et intense à environ 980 nm qui correspond à la fois à une émission et à une absorption des ions Yb^{3+}. Cette bande intense est suivie par des raies fines et de faibles intensités à environ 1000 nm, et correspond aux bandes d'émission des différents niveaux de transitions (Voir Fig. VI-16).

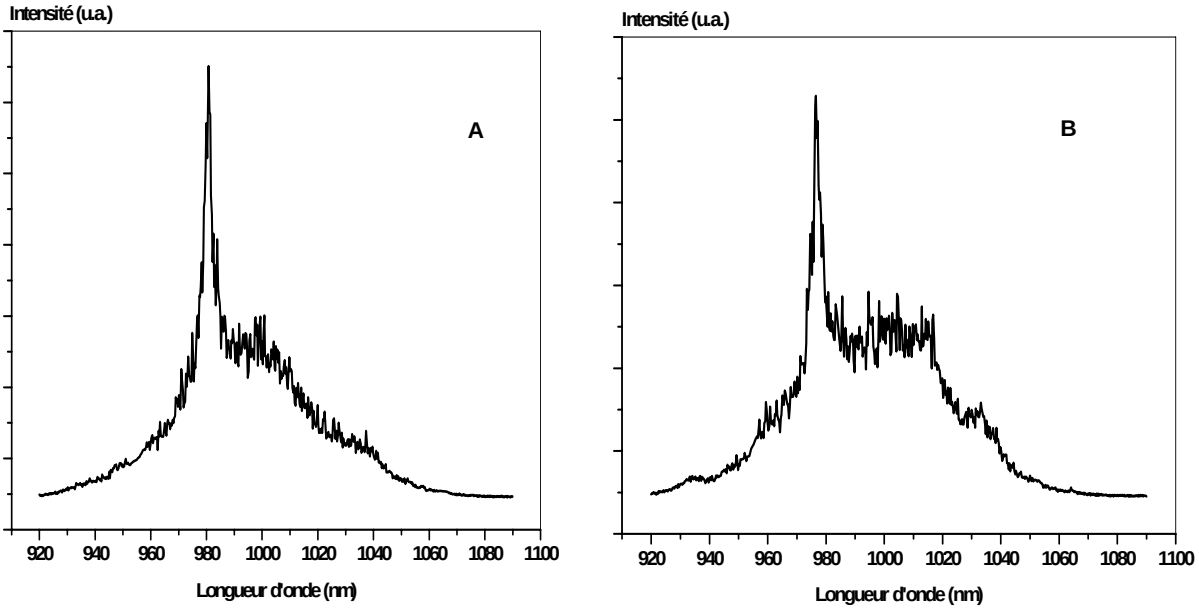


Fig. VI-18 : Spectre d'émission des ions Ytterbium dans les matrices.
A : α–$La(IO_3)_3$:Yb^{3+}.
B : $AgGd(IO_3)_4$:Yb^{3+}.

Les déclins de luminescence des deux matrices α–$La(IO_3)_3$ et $AgGd(IO_3)_4$ montrent, pour chaque concentration, une diminution de l'intensité émise en fonction du temps. Cette décroissance est lissée par une fonction exponentielle (Fig. VI-19).

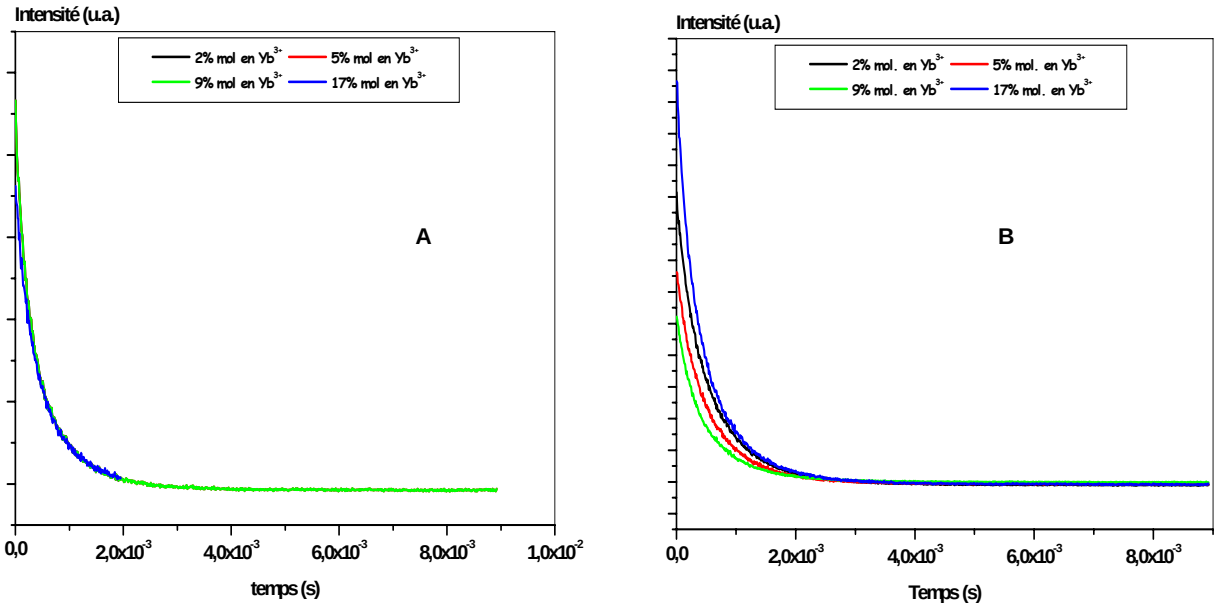


Fig. VI-19 : courbe de déclin de fluorescence dans les matrices :
A : α–$La(IO_3)_3$:Yb^{3+}.
B: $AgGd(IO_3)_4$:Yb^{3+}.

La figure VI-20 montre l'évolution de la durée de vie en fonction de la concentration en ion Yb^{3+}. Dès que la concentration augmente la durée de vie radiative diminue. Ceci peut être expliqué par la structure de la matrice dopée : du fait de la courte distance entre les ions ytterbium aux fortes concentrations, une extinction de la fluorescence est observée.

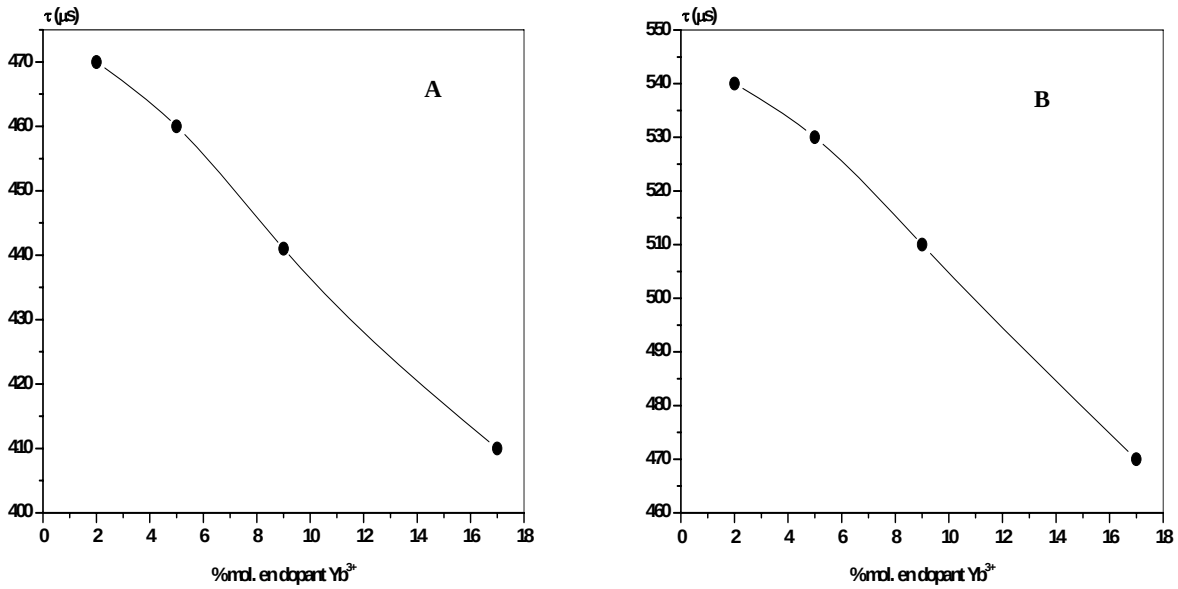


Fig. VI-20 : Représentation de la durée de vie de luminescence en fonction de la concentration de Yb^{3+} dans les matrices :
A : α–$La(IO_3)_3$:Yb^{3+}.
B : $AgGd(IO_3)_4$:Yb^{3+}.

Par comparaison des deux matrices, il apparaît que, pour une même concentration en ions Yb^{3+}, le temps de luminescence est important dans la matrice $AgGd(IO_3)_4$. Le fait que les temps de vie soient supérieurs dans la matrice $AgGd(IO_3)_4$ peut être expliqué par les distances intermétalliques M···M. En effet, $AgGd(IO_3)_4$ possèdent des distances Gd···Gd plus longues (5,581Å ; 6,678 Å ; 6,744 Å et 6,862 Å) que les distances La···La, dans la matrice α–$La(IO_3)_3$ (**4,559Å ; 5,911 Å ; 6,351 Å** ; 7,072 Å ; 7,177 Å ; 7,396 Å et 7,503 Å).

L'étude de l'influence de la concentration en ion ytterbium sur la durée de vie de luminescence diffère d'une matrice à une autre. Plusieurs phénomènes entrent en compétition ici et expliquent ces variations :

- Un ion ytterbium porté dans son état excité, peut transférer radiativement son énergie à un ion ytterbium voisin qui passe à l'état excité. Ceci a pour effet d'allonger artificiellement la durée de vie. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la concentration en ion ytterbium est importante dans la matrice.

- Les défauts cristallins induisent une extinction de la fluorescence. Ces défauts forment des pièges qui absorbent l'énergie des ions ytterbium et la transforment en énergie thermique. Ce phénomène est plus rapide que la désexcitation radiative, donc il baisse la durée de vie mesurée. L'extinction est d'autant plus forte que la concentration de défauts est grande.
- Il y a agrégation des ions ytterbium. Les niveaux d'énergie des ions agrégés sont différents des niveaux d'énergie des ions isolés. Les possibilités de désexcitation non radiatives sont donc augmentées et la durée de vie diminue. Le phénomène d'agrégation augmente avec la concentration en ion ytterbium **[9].**

Le tableau VI-3 présente les durées de vie de luminescence, correspondant à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, mesurées dans les matrices d'iodates de lanthane et de gadolinium, comparées à celles observées dans certains matériaux lasers commerciaux.

Tableau VI-3 : Durées de vie de luminescence mesurées dans certains matériaux lasers dopés Yb^{3+} comparées aux iodates α-$La(IO_3)_3$ et $AgGd(IO_3)_4$.

Matrice	-at.% Yb^{3+}	λ pompe (nm)	Temps de vie (ms)	λ émission (nm)	Référence
$KGd(WO_4)_2$ (KGW)	5	981	600	1023	[5]
$KY(WO_4)_2$ (KYW)	5	981	600	1025	[5]
$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)	1 → 15	941	950 → 1200	1030	[7]
$LuVO_4$	1,6	981	260	1041	[8]
YCOB	0,05	900	1380	1040	[9]
α-$Y(IO_3)_3$	1 → 8	980	541 → 722	990-1010	[6]
β-$Y(IO_3)_3$	1 → 2	980	472 → 528	990-1040	[6]
α–$La(IO_3)_3$	**2 5 9 17**	**980**	**470 460 441 410**	**950-1040**	**Ce travail**
$AgGd(IO_3)_4$	**2 5 9 17**	**980**	**540 530 510 470**	**960-1040**	**Ce travail**

VI.5 Conclusion

A l'exception de la matrice non centrosymétrique $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$, les études de la luminescence montrent que les matrices, à base d'iodates de lanthane et de gadolinium, dopées avec des ions Nd^{3+} et Yb^{3+}, ont des durées de vie de luminescence mesurées du même ordre de grandeur que certains matériaux lasers commerciaux. L'ytterbium émet dans la même gamme de longueur d'onde et présente une durée de vie du niveau excité environ 4 fois plus grande que le néodyme. Ce temps de vie beaucoup plus long permet de stocker plus d'énergie dans l'état excité.

Par ailleurs, les composés non centrosymétriques, α–$La(IO_3)_3$ et $AgGd(IO_3)_4$, présentent un large domaine de transparence étendu jusqu'à 11,5 µm, ils sont non hygroscopiques et leur seuils de dommage optique sont assez élevés. Déterminés sur poudre, ils valent 4,67 $GW.cm^{-2}$ pour α–$La(IO_3)_3$ et 2,47 $GW.cm^{-2}$ pour $AgGd(IO_3)_4$. Ces composés sont donc de potentielles matrices qui deviendront alors des matériaux bifonctionnels lasers et convertisseurs de fréquences. L'étape limitante pour atteindre ce stade est bien-sûr la croissance cristalline de monocristaux de taille assez importante qui permettrait de réaliser une étude complète des propriétés optiques.

Références bibliographiques

[1] F. Mougel ; *Thèse de doctorat* ; Université Pierre et Marie Curie -Paris VI-France ; (1999).

[2] C. Varona ; *Thèse de doctorat* ; Université Pierre et Marie Curie -Paris VI-France ; (2006).

[3] Y. Korovin, N. Rusakova ; *J. All. Comp.* ; 374 ; 311-314 ; (2004).

[4] http://www.alphalas.com/products/laser-crystals/kgw.htm.

[5] http://www.mt-berlin.com/frames_cryst/descriptions/kgw.htm.

[6] D. Phanon ; *Thèse de doctorat* ; Université Joseph Fourrier UJF-Grenoble-France ; (2006).

[7] http://www.crytur.cz/main_win.php?id=news.

[8] http://www.photonics.com/content/spectra/2006/January/tech/80000.aspx.

[9] A. Aron ; *Thèse de doctorat* ; Université Pierre et Marie Curie -Paris VI-France ; (2002).

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 µm et 1,5 µm) : 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 5µm, fenêtre III entre 8 et 12µm. Ces régions de l'IR moyen et lointain concernent en particulier les applications militaires en raison des menaces dirigées contre l'observation en IR liées à l'existence de sources optiques variées entres 3 et 12µm (lampes de fortes puissance, laser divers). Les matériaux susceptibles de couvrir les besoins pour les applications entre 3µm et 12µm sont peu nombreux. Certains composés chalcopyrites sont commercialisés : $ZnGeP_2$, $AgGaS_2$, $AgGaSe_2$. Mais la difficulté d'élaboration de gros monocristaux de très grande qualité est telle que les fabricants sont en très petit nombre et que le prix de ces cristaux reste extrêmement élevé. En 1999, l'US Air Force a lancé un programme de recherche sur les halogénures ($CsGeCl_3$, Tl_3PbBr_5,…). Mais ces matériaux ont des défauts rédhibitoires (faibles stabilités chimique et thermique) . A ce jour, aucun progrès décisif n'a été obtenu dans ce domaine.

Par ailleurs des cristaux présentant de bonnes propriétés ONL et qui soient transparents dans la fenêtre III sont recherchés pour la génération d'harmoniques des lasers CO_2. D'autres applications très actuelles dans le domaine de l'environnement viennent conforter la recherche sur ces matériaux. Par exemple de tels matériaux peuvent être utilisés dans des systèmes comme le LIDAR (Light Detection And Ranging) ou DIAL (Differential Absorption LIDAR) pour la détection, à distance et *in situ*, d'aérosols ou d'agents chimiques.

Le présent travail de thèse, portant sur la recherche de nouveaux matériaux à structures non centrosymétriques aux propriétés optiques non linéaires quadratiques et présentant une transparence couvrant les fenêtres II et III de l'atmosphère, a conduit à sélectionner la famille des iodates métalliques.

Dans ce contexte notre travail, qui est une continuité des travaux déjà réalisés sur les composés iodates, a consisté à synthétiser et à caractériser de nouveaux composés iodates non centrosymétriques aptes à être dopés par des ions luminescents dans le but d'obtenir de matériaux bifonctionnels, qui pourraient être à la fois luminescents pour générer la source de lumière laser et non linéaires au second ordre afin de convertir la fréquence de l'émission

initiale. Les nouveaux iodates métalliques préparés présentent deux caractéristiques communes importantes : une grande stabilité thermique et un très grand domaine de transparence qui s'étend jusqu'à 12 µm.

Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse constituent avec les travaux antérieurs menés dans l'équipe une avancée importante pour l'obtention de matériaux transparents dans les bandes II et III de l'atmosphère. Certains des composés obtenus ont pu être dopés avec des ions lanthanides luminescents ouvrant une voie pour l'étude de matériaux bifonctionnels lasers convertisseurs de fréquences.

Les analogies structurales qui existent entre les iodates des métaux (II) (Zn, Mn, Mg, Co, Ni et Cu), des métaux III (Fe, Cr, Ga, In) et α-$LiIO_3$ nous ont permis de synthétiser des iodates bi et trimétalliques. L'analogie provient du réseau anionique IO_3^- constituant un empilement hexagonal pseudo compact dans lequel les cations occupent les sites octaédriques. L'étude des cas de $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ et $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ confirment l'existence de solutions solides.

L'étude des solutions solides $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ a été menée dans le but de connaître l'effet de l'insertion du cuivre dans la maille du zinc, pour éventuellement éliminer la macle observée dans les iodates de métaux (II). Le taux minimum d'insertion de cuivre nécessaire pour retrouver la symétrie de la maille de l'iodate de cuivre est de 0,84. Malheureusement, nous avons pu constater que la qualité des cristaux était fortement altérée, et qu'elle compromet tout développement possible comme matériaux pour l'optique non linéaire quadratique.

L'étude des solutions solides $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,40$, montre que ces composés trimétalliques sont isostructuraux de l'iodate de fer. Le point important à noter est que contrairement à l'iodate de lithium, aucune bande d'absorption n'est observée entre 1540 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} (6,5-8 µm). Comme les composés précédents, les cristaux obtenus sont très petits et de qualité cristalline médiocre, les rendant là encore inutilisables dans le développement de matériaux pour l'optique non linéaire quadratique.

Par contre, dans un autre registre, ces phases $Li_xFe_{(1-x)}Zn_x(IO_3)_3$ seraient très intéressantes à étudier comme matériaux conducteurs ioniques. En effet des études menées au

Laboratoire SYMME d'Annecy ont montré l'influence des impuretés sur la conduction ionique de $LiIO_3$, et en particulier que le dopage par des ions Cr^{3+} augmentait sensiblement la conduction ionique mettant en jeu un mécanisme de transport par lacune **[1-2]**. $LiIO_3$ est mentionné comme électrolyte dans des batteries au lithium dans des brevets **[3-4]** et des iodates métalliques de fer, de cobalt, de cuivre de zirconium et d'argent sont mentionnés comme matériau d'électrode positive pour des batteries rechargeables au lithium dans un brevet japonais**[5]**. Nous avons montré que dans les composés $Li_xFe_{(1-x)}Zn_x(IO_3)_3$, les atomes de lithium se placent dans les canaux laissés vides dans la structure de $Fe(IO_3)_3$ et n'en occupent par conséquent qu'une fraction, ce qui devrait faciliter une conduction de transport par lacune.

Nous avons mis en évidence l'existence de composés bimétalliques isostructuraux $AgGd(IO_3)_4$ et $NaGd(IO_3)_4$, non centrosymétriques. Les ions Gd^{3+} contenus dans ces composés peuvent être substitués par tout autre ion lanthanide luminescent minimisant ainsi la déformation du réseau cristallin. Les spectres infrarouges de ces composés révèlent un large domaine de transparence qui s'étend de 2,5 à 11,5 µm. $AgGd(IO_3)_4$ présente sur poudre, une bonne résistance au flux laser comparable voire supérieure à celle de α-$LiIO_3$. Les études de la luminescence effectuées sur cette matrice non centrosymétrique, dopée avec des ions Nd^{3+} et Yb^{3+} ont montré des temps de vie de luminescence mesurés du même ordre de grandeur que certains matériaux laser commerciaux. $AgGd(IO_3)_4$ est un matériau potentiellement utilisable en tant que matrice bifonctionnelle laser et convertisseur de fréquences.

L'étude des iodates de lanthane s'est révélée riche dans le nombre de phases caractérisées. Deux phases hydrogénées $La(IO_3)_3(HIO_3)$ et $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ et une phase anhydre α-$La(IO_3)_3$ ont été obtenues par synthèse en solution et par voie hydrothermale. Deux autres polymorphes acentriques β-$La(IO_3)_3$ et γ-$La(IO_3)_3$ ont été caractérisés lors de traitements thermiques. Les phases β-$La(IO_3)_3$ et γ-$La(IO_3)_3$ subissent une transition réversible à basse température (183°C) et sont donc inutilisables comme matériau pour l'ONL quadratique.

Si le dopage par les ions lanthanides a été possible sur les deux variétés non centrosymétriques $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ et α-$La(IO_3)_3$, seul ce dernier est intéressant comme

candidat potentiel en tant que matrice laser. Il se décompose à environ 470°C, son domaine de transparence s'étend jusqu'à 11,5 µm. Il est non hygroscopique et son seuil de dommage optique sur poudre est correct.

Un point fort, concernant les phases $AgGd(IO_3)_4$ et α-$La(IO_3)_3$, est leur masse volumique élevée, respectivement 5,79 et 5,52 $g.cm^{-3}$, qui ouvre une potentialité comme matériaux scintillateurs. En raison de leur densité et de la présence d'éléments lourds, ces composés devraient posséder un pouvoir d'arrêt important. L'insertion de cérium dans ces matrices a déjà été réalisée.

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 **[6].** 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. Ces nouvelles matrices $AgGd(IO_3)_4$ et α-$La(IO_3)_3$ très transparentes ouvrent 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.

Références bibliographiques

[1] Y . Mugnier, C. Galez, J. M. Crettez, P. Bourson, J. Bouillot ; *Solid State Comm.* ; 115 ; 619-623 ; (2000).

[2] Y. Mugnier, C. Galez, J. M. Crettez, P. Bourson, C. Opagiste, J. Bouillot, ; *J. Solid State Chem.* ; 168 ; 76-84 ; (2002).

[3] US6506523B, Solid electrolyte secondary battery, H. Tsuyonobu, K. Takayuki, SONY Corp. (JP), (2003).

[4] US6296971B, Non-aqueous electrolyte cell, H. Tomitaro, Sony Corp. US, (2001).

[5] JP2000048816, Nonaqueous electrolyte secondary battery, O. Kazuhiro, N. Yoshiaki, Matsushita Electric IND CO LTD, (2000).

[6] G. Boulon ; Les solides luminescents inorganiques : un dopage réussi. ; *Lettre des sciences chimiques du CNRS/L'actualité chimique* novembre 1999.

I. Diffraction des rayons X

I.1 Diffraction des rayons X sur poudre

I.2 Diffraction des rayons X sur monocristal

II. Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.1 Principe

II.2 Fonctionnement d'un microscope à balayage

II.2.1 Le canon à électrons

II.2.2 La colonne électronique

II.2.3 Le détecteur d'électrons secondaires

II.2.4 Le détecteur d'électrons rétro-diffusés

II.2.5 Le détecteur de rayons X (EDS)

II.2.6 La formation de l'image

III. Spectroscopie infrarouge

IV. Analyses thermiques

V. Protocole de synthèse

Références bibliographiques

I. Diffraction des rayons X

I.1 Diffraction des rayons X sur poudre :

Les enregistrements des diagrammes des échantillons sous forme de poudre ont été réalisés de manière systématique, avec un diffractomètre Siemens D5000 en configuration θ/2θ avec un détecteur à localisation. Le diffractomètre est équipé d'une anticathode soit en cuivre en utilisant la raie Kα d'une longueur d'onde λ = 1,5406 Å (mode transmission, fig.1A) soit en cobalt en utilisant la raie Kα d'une longueur d'onde λ = 1,7889 Å (mode réflexion, fig.1B). Les conditions d'acquisition ont un intervalle d'angle 2θ variant de 15 à 70° par pas de 0,016° avec une accumulation de 0,5 secondes par pas.

Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence ICDD.

Pour des meilleures résolutions, certains enregistrements ont été effectués sur un diffractomètre haute résolution Bruker D8 (fig.1C) en configuration θ/2θ, avec un détecteur ponctuel. La longueur d'onde utilisée est la $K\alpha_1$ du cuivre (λ = 1,5406 Å). Les enregistrements ont été effectués toujours sur un domaine allant de 15 à 70 mais avec un pas de 0,01° et une vitesse de 60 secondes par pas. Ces enregistrements vont servir pour la détermination des paramètres de mailles qui sont affinés à l'aide des logiciels CELREF **[1]** ou FULLPROF **[2]**.

Avant tout enregistrement, les échantillons ont été soigneusement broyés dans un mortier dans le but d'avoir une homogénéisation dans les tailles des cristallites.

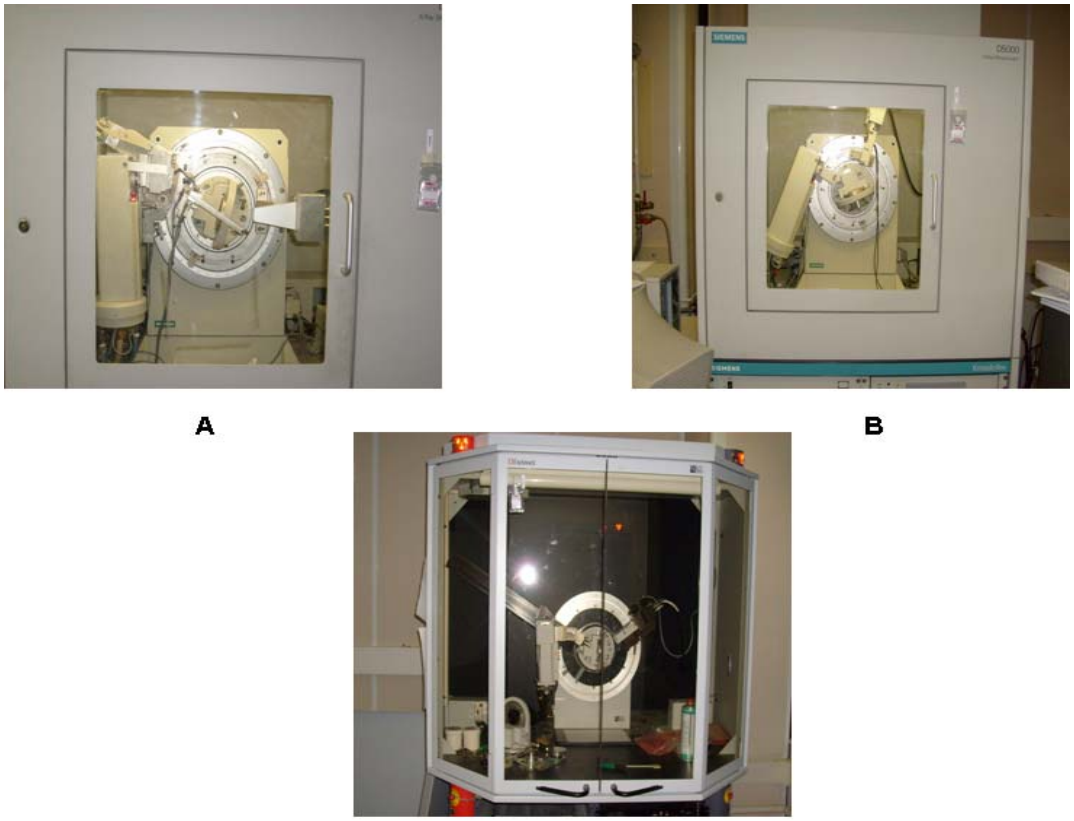


Fig. 1 : Diffractomètres de poudre :

A : Siemens D5000-Transmission ; B : Siemens D5000-Réflexion ; C : Bruker D8

I.2 Diffraction des rayons X sur monocristal :

Une étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal doit respecter les étapes suivantes :

- Choix du monocristal
- Détermination du système cristallin et affinement des paramètres de maille
- Détermination du groupe spatial
- Mesure et traitement de l'intensité des réflexions hkl
- Détermination et affinement de la structure

L'enregistrement des données est réalisé à l'aide d'un diffractomètre Nonius kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD (fig.2). A l'aide d'une lame de graphite, orientée sur le plan (220), le rayonnement X polychromatique émis par un tube à anticathode d'argent est rendu monochromatique pour la radiation Kα (λ_{Ag} = 0,56087 Å). Pour chaque composé étudié, un monocristal a été isolé et collé sur une baguette en verre puis installé sur le goniomètre afin d'effectuer l'enregistrement de ses données cristallographiques.

L'étude des extinctions systématiques des réflexions permet de remonter aux différents groupes d'espaces possibles. La détermination et l'affinement des structures ont été réalisés en utilisant le programme WinGX **[3]**. Les corrections d'absorption ont été faites à l'aide des programmes SORTAV **[4]** et SADABS **[5]**. A l'aide du programme SIR92 **[6]**, les positions atomiques ainsi que le nom des atomes en fonction de la densité électronique calculée ont été attribués.

A travers la chaîne de programme WinGX et en utilisant le logiciel Shelxl, on peut affiner la structure en comparant les facteurs de structure calculés (F_C) avec ceux observés (F_O). Pour un bon affinement, il faut que les facteurs de reliabilité R_1 et ωR_2 soient les plus petits possibles. Ces facteurs sont définis par :

$$R_1 = \frac{\sum |F_O| - |F_C|}{\sum |F_O|} \; ; \qquad \omega R_2 = \left[\frac{\sum \left(\omega \left(F_O^{\,2} - F_C^{\,2} \right)^2 \right)}{\sum \left(\omega F_O^{\,2} \right)^2} \right]^{1/2} \quad \text{avec } \omega = \frac{1}{\left[\left(\sigma^2 F_O^{\,2} \right) + (aP)^2 + bP \right]}$$

$$\text{et } P = \frac{\max\left(F_O^{\,2}\right) + 2F_C^{\,2}}{3}$$

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.

Une fois l'affinement est terminé, l'environnement et le type de coordinence des différents atomes seront réalisés à l'aide des logiciels GRETEP **[7]** ou DIAMOND **[8]**.

Fig. 2: Appareil CCD à quatre cercles

II. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

II.1 Principe :

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet (fig.3).

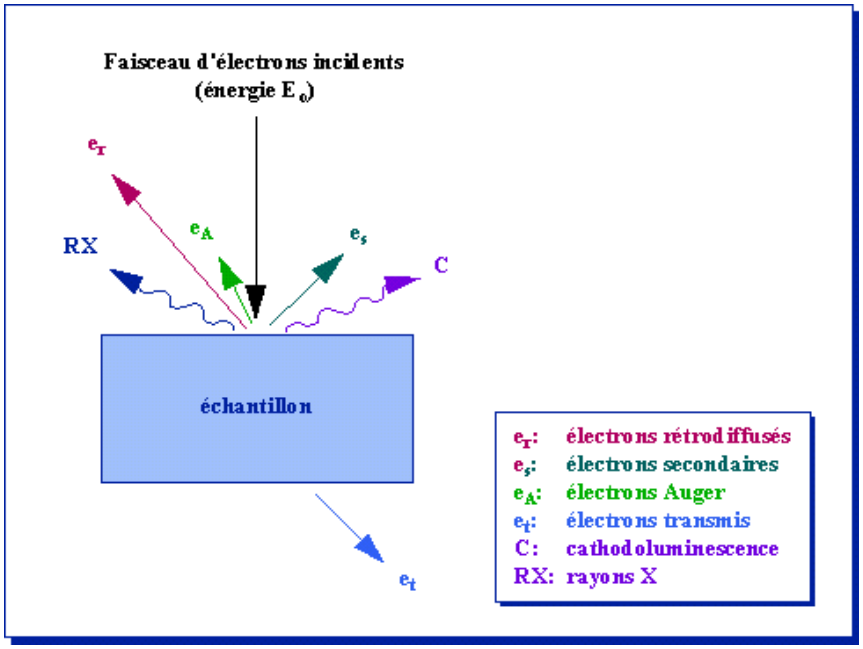


Fig. 3 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau 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 de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements (fig.4).

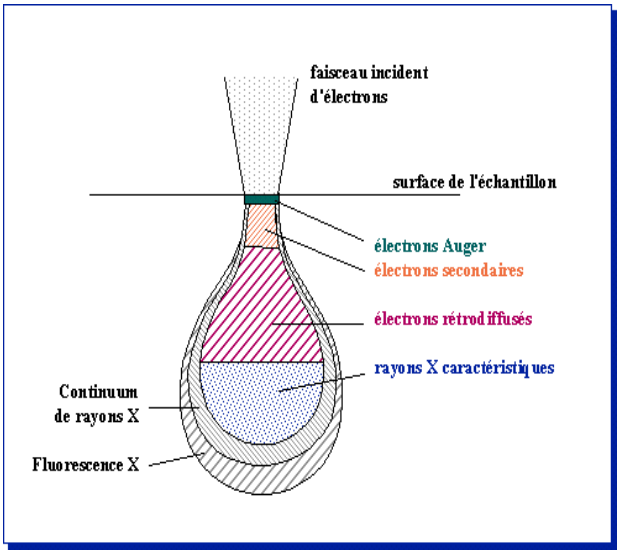


Fig. 4 : Poire de diffusion

II.2 Fonctionnement d'un microscope à balayage :

Le schéma de principe de fonctionnement est présenté sur la figure 5.

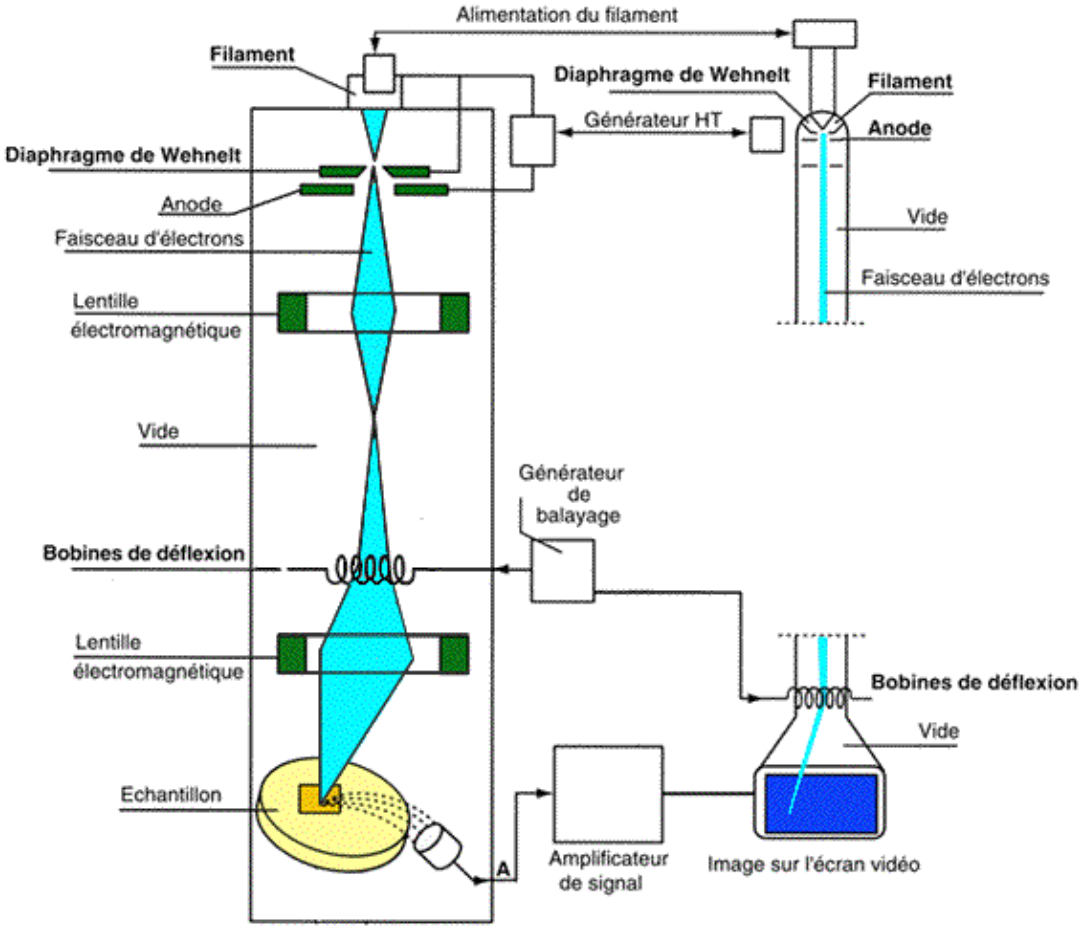


Fig.5 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

II.2.1 Le canon à électrons

Le canon sert à produire les électrons primaires. Comme dans la majorité des cas le microscope XL 30 utilise une triode thermoélectronique.

La cathode est un filament de tungstène en forme de V. Il est chauffé à environ 2700°K et il a une durée de vie de 40 à 120 heures. Le filament est entouré d'un cylindre : le wehnelt et en dessous se trouve l'anode percée comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique. L'anode est à la masse, le filament est à une haute tension (pour le XL 30 entre 1 KV et 30 KV) ; le potentiel du wehnelt diffère de celui du filament de quelques centaines de volts. Il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et il ramène les électrons émis sur l'axe optique formant le "cross-over" qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode.

II.2.2 La colonne électronique

La colonne électronique est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible. Les paramètres importants sont la brillance du faisceau (qui dépend du canon) et les propriétés optiques de la dernière lentille focalisante (l'objectif).

Dans la colonne électronique se trouvent aussi les bobines de déflexion qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.

II.2.3 Le détecteur d'électrons secondaires

La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un détecteur dont on doit le principe à Everhart et Thornley (1960). Ce détecteur utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant : le photomultiplicateur.

Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+ 300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10 kV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de dynodes.

Le gain de ce détecteur est de l'ordre de 10^6.

II.2.4 Le détecteur d'électrons rétro-diffusés

Le détecteur d'électrons rétro-diffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface (A=B). A+B : mode composition.

Les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.

A-B : mode topographique.

Les signaux provenant de la composition s'annulent et il reste ceux venant de la topographie qui s'ajoutent.

II.2.5 Le détecteur de rayons X (EDS)

Le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode silicium dopé au lithium, cela permet deux modes de fonctionnement :

Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X.

Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de leur hauteur (c'est-à-dire de l'énergie des photons X).

II.2.6 La formation de l'image

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique.

Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

Les analyses MEB ont été utilisées 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. Le MEB nous a également permis d'effectuer des photographies de manière à mettre en évidence la morphologie des monocristaux et leurs dimensions.

III. Spectroscopie infrarouge :

Les spectres infrarouge ont été effectués sur un spectromètre Nicolet Magna 550 dans le domaine 4 000-600 cm^{-1} (2,5-16,67 μm) au Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales

de la Sélectivité (L.E.D.S.S.) (fig.6). Dans l'infrarouge, les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (infrarouge proche) voire de rotation (infrarouge lointain).

Fig. 6 : 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 a 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 υ 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 $h\upsilon = \Delta E$, 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 $\vec{p}$, 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 infrarouges 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 avec 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 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 (fig.7).

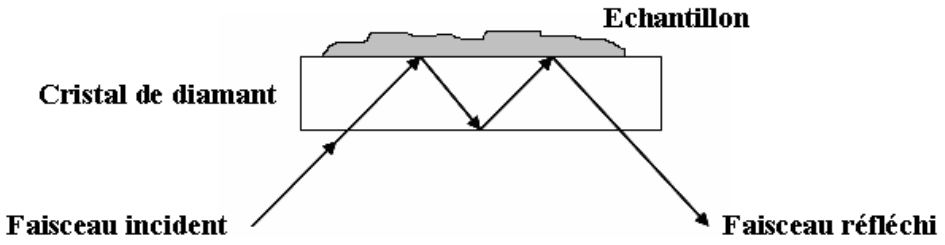


Fig. 7 : Schéma de principe de l'ATR

IV. Analyses thermiques :

Les analyses thermiques ont été réalisées par ATG-ATD sur un appareil SETARAM-TAG16 (fig.8). 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. La vitesse de chauffe est de l'ordre de 5°C/mn. Une fois la température programmée atteinte, le chauffage est ensuite suivi par un refroidissement, sous argon, jusqu'à la température ambiante avec une vitesse de descente de 10°C/mn.

L'analyse thermogravimétrique suit l'évolution de la perte de masse d'un échantillon sous flux gazeux (inerte, oxydant où réducteur) en fonction de la température.

L'analyse Thermique Différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques. On enregistre la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température exploré. Tous changements de phase, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon font naître une différence de température entre celui-ci et son environnement. Cette différence atteint son maximum quand la vitesse de production ou de consommation de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Elle diminue ensuite plus au moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint **[9]**.

Fig. 8: Appareil ATD-ATG SETARAM-TAG16

Le comportement thermique de certains échantillons a été suivi par DSC sur un appareil NETZSCH ATD-DSC 404S (fig.9). Comme pour les analyses ATG-ATD, 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.

Fig. 9 : Appareil DSC NETZSCH ATD-DSC 404S

V. Protocole de synthèse :

Les synthèses des différents iodates obtenus ont été réalisées soit en solution aqueuse d'acide nitrique à basse température et basse pression ou soit en synthèse hydrothermale à haute température et haute pression (fig.10). Les phases ainsi obtenues sont filtrées, rincées à l'eau distillée puis séchées.

A

B

Fig. 10 : Dispositifs expérimentaux utilisés lors des synthèses
A : Synthèse en solution ; B : Synthèse hydrothermale

Références bibliographiques

[1] J. Laugier, B.Bochu ; *CELREF V3*, Cell Parameters Refinement Program from powder diffraction diagram ; LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble- France (2003).

[2] J. Rodriguez-Carvajal ; *FullProf Programm*; Laboratoire Leon Brillouin ; 3.5d Version ; October 1998.

[3] L. J. Farrugia; WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography; *J. Appl. Cryst.*; 32; 837-838; (1999).

[4] R. H. Blessing; An empirical correction for absorption anisotropy. *Acta Cryst.*; A5; 33-38; (1995).

[5] G. M. Sheldrick; *SADABS v2.10*, Program for empirical absorption correction of area detector data. University of Göttingen. Germany (2003).

[6] A. Altomare, M. Cascarano, C.Giacovazzo; A.Guagliardi; Completion and refinement of crystal structures with SIR92.; *J. Appl. Cryst.* ; 26; 343-350; (1993).

[7] J. Laugier, B. Bochu; *GRETEP V2*; Grenoble Thermal Ellipsoids Plot Programm; LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble- France (2003).

[8] K. Brandenburg; *Diamond version 21c*; Crystal and Molecular Structure Visualization; (1999).

[9] : R.BOUAZIZ, A-P.ROLLET ; *L'analyse thermique : tome 2* ; Editions GAUTHIER-VILLARS ; (1972).

Abstract: The materials likely to cover the technologic needs in the field infrared laser emission for applications between 3 μm and 12 μm, including the three windows transparency of the atmosphere are few. The iodates metallic compounds appear to be potential material. Indeed it was shown that the compounds are the following common characteristics: good thermal stability, non-hygroscopicity, window of transparency on powder which extends from the visible to the beginning of the far infrared (12 μm), optical threshold damage on powder equal to some $GW.cm^{-2}$. The work presented in this thesis focuses on the synthesis and structural determination of new asymmetrical iodates compounds doped with luminescent rare earth ions or transition metal to obtain difunctional materials that can be both luminescent to generate the laser light source and to convert non-linear frequency of original issue. The asymmetrical matrix $AgGd(IO_3)_4$ has been doped with Nd^{3+} and Yb^{3+} ions, with luminescence life time of the same magnitude as that of some commercial lasers. The studies on iodate lanthanum allowed characterization of $La(IO_3)_3(HIO_3)$ and $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ obtained by slow crystallization in an nitric acid solution, while the α-$La(IO_3)_3$ anhydrous compound is obtained by hydrothermal synthesis. This is a potential candidate as an laser matrix by the insertion of lanthanide ions.

Keywords: quadratic nonlinear optic/ metallic iodates/ structures/ X-ray diffraction on powder and single crystal/ transparency/ SHG/ luminescence

ملـــخص :

إن المواد التي بإمكانها تغطية حاجيات التكنولوجيا في مجال إصدار أشعة الليزر تحت الحمراء من أجل تطبيقات من 3µm إلى 12µm والتي تشمل النوافذ الثلاث للجو قليلة. والمرشح للحصول على مثل هذه الخصائص هي المركبات المشكلة حول أيـونات غير تناظرية مثل الايودات (IO_3^-). بالفعل قد أثبتت هذه الأخيرة بأن لها خصائص مشتركة متمثلة في: الاستقرار الحراري العالي والاستقرار الكيميائي الجيد و المجال الواسع للشفافية الممتد من المجال المرئي إلى تحت الحمراء البعيدة وكذا الاستقرار الجيد تحت تأثير أشعة الليزر. إن العمل المقدم في هذه الرسالة يخص تحضير ودراسة بنية المركبات الايوداتية اللا تناظرية لجعلها مركبات ثنائية الوظيفة وذلك بإدخال أيونات اللنتيدات Ln^{3+} أو المعادن الانتقالية. أثبتت الدراسة أن المصفوفة غير التناظرية $AgGd(IO_3)_4$ المطعمة ب Nd^{3+} وYb^{3+} هي مصفوفة جيدة ويمكن تصنيفها من بين المصفوفات المستعملة في المجال الصناعي ، كما سمحت الدراسة بتحضير وتحديد بنية ثلاثة مركبات أيوداتية معدنية وهي:

$La(IO_3)_3(HIO_3)$ و $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ تم تحضيرهما بواسطة محلول حمضي. أما المركب الثالث α -$La(IO_3)_3$ فقد تم تحضيره باستعمال مفاعل مائي حراري. حيث يمتاز هذا الأخير بخصائص تؤهله إلى أن يكون مصفوفة ليـزرية من النوع الجـيد.

Résumé : Les matériaux susceptibles de couvrir les besoins technologiques dans le domaine de l'émission Laser infrarouge pour des applications entre 3 µm et 12 µm, et qui engloberait les trois fenêtres de transparence de l'atmosphère sont peu nombreux. Les iodates métalliques s'avèrent être des composés potentiels. En effet il a été montré que les composés étudiés présentent les caractéristiques communes suivantes : bonne stabilité thermique, non hygroscopicité, fenêtre de transparence sur poudre qui s'étend du visible au début de l'infrarouge lointain (12 µm), seuil de dommage optique sur poudre de l'ordre de quelques $GW.cm^{-2}$. Le travail présenté dans cette thèse porte essentiellement sur la synthèse et la détermination structurale de nouveaux composés iodates non-centrosymétriques en vue de les doper avec des ions terres rares ou métaux de transition luminescents afin d'obtenir des matériaux bifonctionnels qui peuvent être à la fois luminescents pour générer la source de lumière Laser et non linéaire pour convertir la fréquence de l'émission initiale. La matrice non-centrosymétrique $AgGd(IO_3)_4$ a pu être dopée avec des ions Nd^{3+} et Yb^{3+}, présentant des durées de vie de luminescence du même ordre de grandeur que celui de certains lasers commerciaux. L'étude sur les iodates de lanthane a permis la caractérisation de $La(IO_3)_3(HIO_3)$ et $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ obtenus par cristallisation lente dans une solution aqueuse d'acide nitrique, alors que le composé anhydre α-$La(IO_3)_3$ est obtenu par synthèse hydrothermale. Ce dernier est un candidat potentiel en tant que matrice laser par l'insertion d'ions lanthanides.

Mots clés : optique non linéaire quadratique/ iodates métalliques/ structures/ DRX sur poudre et monocristal/ transparence/ GSH/ luminescence