

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux couches mince

Par :

ELALOUANI Rostom

THEME

Synthèse et caractérisation de quelque composé métallique

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. M Halit

MCA

Président

Mell. D Moutah

MAA

Examineur

Mr. A Guibadj

MCA

Rapporteur

Mme. Hebboul Z

MAA

CoRapporteur

Année Universitaire 2013/2014

Dédicaces

Je dédie toutes mes réussites dans ma vie et surtout ce modeste travail à mes chers parents qui sont tout à fait comme une bougie qui s'allume pour éclaircir ma vie et je ne peux les souhaiter que le bonheur.

A mes chers grandes père et mère

A ma chère femme

A mes chers sœurs et frères

A mes nièces et neveu : Ritaije , sirine

A mes chers tantes et oncles

A tous mes cousins

A tous mes amis qui ont toujours été

à mes côtés dans les bons et les mauvais moments.

A tous mes collègues de l'université Amar Teliji laghouat en particulier les étudiants de la 2ème année master physique de promotion 2013 – 2014

Je dédie ce travail.....

Rostom

AVANT – PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des sciences de la matière faculté des science Université Amar Telidji Laghouat.

Ce travail a été mené à bien par Messieurs A.GUIBADJ maitre de conférence à l' Université Amar Telidji Laghouat et M^{me} Z.HEBBOUL, Maître assistant chargé de cours à l' Université Amar Telidji. Leurs disponibilités, et leurs conseils précieux m'ont permis d'effectuer ce projet dans les meilleures conditions. Je profite de l'occasion pour les remercier chaleureusement et témoigner ma reconnaissance.

J'exprime mes remerciements à Monsieur M HALIT Maître de conférence d'avoir bien voulu présider le jury de soutenance de Master.

Je suis très reconnaissant envers le membre de jury d'avoir accepté de considérer ce travail Melle D.MOUATAH Maître assistant à l' Université Amar Telidji.

J'adresse mes plus sincèrement remerciements à Melle S.BENARRACH, qui ma permis de réaliser des mesures de diffraction de RX.

Je remercie également l'ensemble des membres de laboratoire des sciences de la matière qui par leurs compétences et leurs gentillesse m'ont permis de réaliser ce travail dans une atmosphère agréable et plus particulièrement Mme S.BENMOULAI , B.FAIJAL et H.BOUZIDI .

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Optique non linéaire "ONL"

I.1. Introduction.....	5
I.2. Généralités sur l'optique non linéaire.....	5
I.2.1. Origine du non linéaire optique.....	5
I.2.2. L'optique non linéaire quadratique.....	7
I.2.3. Génération de seconde harmonique : GSH.....	8
I.2.4. Tenseur de susceptibilité électrique du second ordre $\chi^{(2)}$ et tenseur d.....	10
I.2.5. Conditions nécessaires pour l'optique non linéaire quadratique.....	11
I.2.5.1. La croissance cristalline.....	12
I.2.5.2. La stabilité.....	12
I.2.5.3. La dureté.....	12
I.2.5.4. La fenêtre de transparence.....	12
I.2.5.5. Le seuil de dommage.....	13
Références bibliographiques.....	14

Chapitre II

Matériaux pour l'optique non linéaire, Matériaux laser

II.1. Matériaux pour l'optique non linéaire.....	18
II.1.1. introduction.....	18
II.1.2. Matériaux inorganiques.....	18
II.1.2.1. Les niobates.....	19
II.1.2.2. Les borates.....	19
II.1.2.3. Les phosphates.....	19
II.1.3. Matériaux organiques.....	20
II.1.4. Matériaux hybrides.....	21
II.2. Matériaux pour Lasers.....	22
II.2.1. Introduction.....	22
II.2.2. Matériaux inorganiques comme matrice hôte.....	23
II.2.3. Les ions des terres rares comme dopant.....	24
II.2.4. Les ions de métaux de transition comme dopant.....	26
II.2.5. Stratégie mise en œuvre.....	27
Références bibliographiques.....	32

Chapitre III

Synthèses et caractérisations des composés métalliques

III.1. Etude du système $ZnCl_2-HgCl_2-HIO_3$	33
III.1.1. Synthèse et caractérisation.....	33
III.2. Etude du système $ZnCl_2-HgCl_2-KIO_3$	34
III.2.1. Synthèse et caractérisation.....	34
III.3. Etude du système $CoCl_2-HgCl_2-HIO_3$	36
III.3.1. Synthèse et caractérisation.....	36
III.4. Etude du système $CoCl_2-HgCl_2-KIO_3$	38
III.4.1. Synthèse et caractérisation.....	38
III.5. Synthèse des mono métallique.....	41

Sommaire

III.5.1. Introduction.....	41
III.5.2. Etude du système $Zncl_2 -HIO_3$	42
III.5.2.1. Synthèse et caractérisation	42
III.5.3. Etude du système $Mgcl_2 -HIO_3$ et $Mgcl_2 -KIO_3$	44
III.5.3.1. Synthèse et caractérisation	44
III.6. Description de la structure $Hg(IO_3)_2$	48
a- Environnement du mercure.....	48
b- Environnement de l'iode.....	49
Références bibliographiques.....	52
Conclusion générale.....	53

Introduction Générale

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 [1-2]. 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.

L'Optique Non Linéaire (ONL) concerne un large domaine d'applications dans les matériaux. En effet sous l'effet d'un champ électromagnétique de forte intensité ils subissent une modification de leur structure électronique induisant une variation de leurs propriétés optiques[3]. Les premiers phénomènes optiques non linéaires ont été observés dans les années 60 par Franken [4] et lors d'une expérience sur du quartz. Ils ont constaté lors de l'irradiation d'un cristal de quartz par un laser à rubis de couleur rouge ($\lambda_0 = 694.3 \text{ nm}$) que le faisceau transmis comprenait une onde supplémentaire de couleur bleue et de fréquence double ($\lambda = 347.2 \text{ nm}$). En 1962, c'est la génération de troisième harmonique, l'harmonique supérieure à $\lambda_0/3$, qui fut observée [5].

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 des composés iodates non centrosymétriques, 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 trois chapitres dont voici une brève description :

- Le premier chapitre présente une description des propriétés optiques non linéaires en général et une description sur l'optique non linéaire d'ordre deux.
- Le deuxième chapitre présente une vision à des matériaux pour l'optique non linéaire et un panorama des propriétés des autres familles de composés déjà étudiés. Une mise au point sur les matériaux laser.
- Le troisième chapitre synthèses et études structurales sur des différents iodates métalliques ou des composés bimétalliques.

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

La technique expérimentale qui a été principalement utilisée est présentée en annexe: diffraction des rayons X sur poudre.

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

[3]: T. Verbiest, K. Clays, V. Rodriguez, Second-Order Nonlinear Optical Characterization techniques, édité par CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009.

[4]: P.A. Franken, A.E. Hill C.W. Peters, G. Weinrich; Phys. Rev. Letters 1961, 7, 118.

[5]: R.W. Terhune, P.D. Maker, C.M. Savage, Phys.Rev. Letters, 1962, 8, 404.

Chapitre I :

Optique non linéaire

"ONL "

Chapitre I
Optique non linéaire "ONL"

I.1. Introduction.....	5
I.2. Généralités sur l'optique non linéaire.....	5
I.2.1. Origine de l'optique non linéaire	5
I.2.2. L'optique non linéaire quadratique.....	7
I.2.3. Génération de seconde harmonique : GSH.....	8
I.2.4. Tenseur de susceptibilité électrique du second ordre $\chi^{(2)}$ et tenseur d.....	10
I.2.5. Conditions nécessaires pour l'optique non linéaire quadratique.....	11
I.2.5.1. La croissance cristalline.....	12
I.2.5.2. La stabilité.....	12
I.2.5.3. La dureté.....	12
I.2.5.4. La fenêtre de transparence.....	12
I.2.5.5. Le seuil de dommage.....	13
Références bibliographiques.....	14

Chapitre I : l'optique non linéaire "ONL"

I.1. Introduction :

Avant la découverte du premier laser par Maimann et son équipe en 1960 (laser à rubis: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{+3}$) [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 l'optique non linéarité :

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].

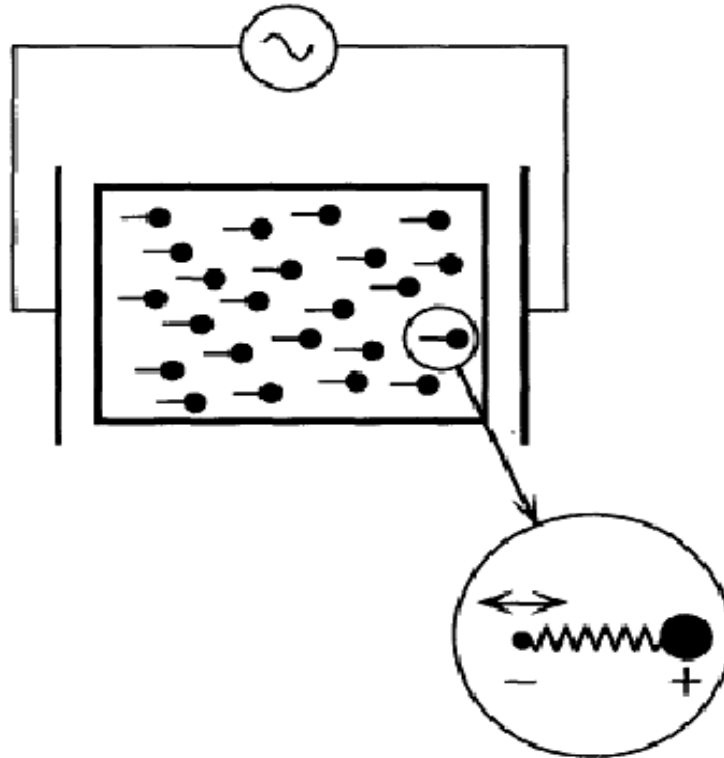


Figure I.1 : Représentation schématique du mouvement des particules dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique

Pour un phénomène linéaire la polarisation induite \vec{P} a pour expression [4]:

$$\overrightarrow{P^{(1)}} = \epsilon_0 \chi_1 \vec{E} = \overrightarrow{P^l} \quad (I.1)$$

Où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, χ_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 $n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} = \sqrt{\epsilon_r}$ 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.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \otimes \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} \dots = \overrightarrow{p^{(1)}} + \overrightarrow{p^{(2)}} + \overrightarrow{p^{(3)}} + \dots = \overrightarrow{p^l} + \overrightarrow{p^{nl}} \quad (I.2)$$

Chapitre I : l'optique non linéaire "ONL"

⊗ 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 $\overrightarrow{p^{nl}}$ 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, $\overrightarrow{p^{(2)}} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \otimes \vec{E}$, 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 :

$$\vec{E} = \vec{E}_1 \cos(K_1 X - \omega_1 t) + \vec{E}_2 \cos(K_2 X - \omega_2 t) \quad (I.3)$$

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

$$\begin{aligned} P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 = 1/2 \epsilon_0 \chi^{(2)} [(E_1^2 + E_2^2) + E_1^2 E_2^2 \{\cos(2K_1 - 2\omega_1 t) + \cos(2K_2 - 2\omega_2 t)\} \\ + 2E_1 E_2 \cos\{(K_1 + K_2) - (\omega_1 + \omega_2)t\} + 2E_1 E_2 \cos\{(K_1 - K_2) - (\omega_1 - \omega_2)t\}] \end{aligned} \quad (I.4)$$

Que l'on peut décomposer en quatre termes distincts :

- $1/2 \epsilon_0 \chi^{(2)} (E_1^2 + E_2^2)$ (RO)
- $1/2 \epsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2 E_2^2 \{\cos(2K_1 - 2\omega_1 t) + \cos(2K_2 - 2\omega_2 t)\}$ (GSH)
- $\epsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 \cos\{(K_1 + K_2) - (\omega_1 + \omega_2)t\}$ (GSF)
- $\epsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 \cos\{(K_1 - K_2) - (\omega_1 - \omega_2)t\}$ (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 $\omega_1 = \omega_2$). 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

Chapitre I : l'optique non linéaire "ONL"

champs électriques est statique ($\omega=0$) 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^{-10} soit très faible.

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

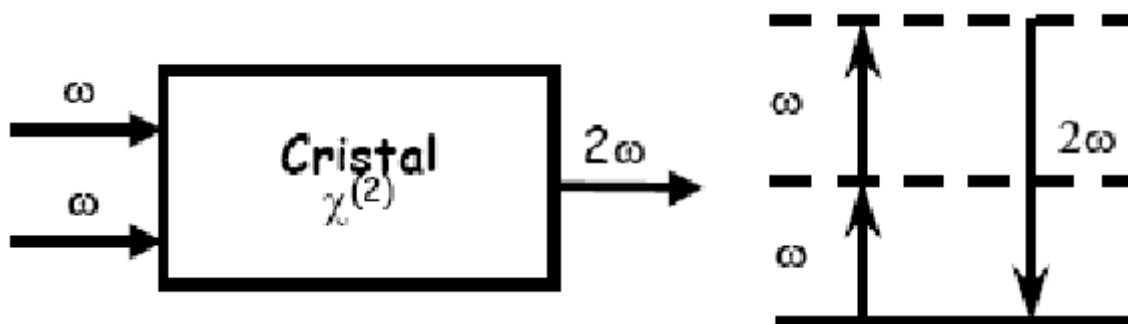


Fig. I-2 : Géométrie et diagramme d'énergie de la génération de second harmonique.

Chapitre I : l'optique non linéaire "ONL"

En pratique, plusieurs phénomènes limitent l'efficacité de ce doublage. Il existe en effet un problème de désaccord de phase au sein du matériau entre les ondes ω et 2ω car celles-ci ne progressent pas avec les mêmes indices de réfractifs, 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 :

$$\vec{K}_1(\omega) = \vec{K}_2(2\omega) \quad (I.5)$$

Avec $|\vec{K}_1| = n(\omega) \frac{\omega}{c}$ et $|\vec{K}_2| = n(2\omega) \frac{2\omega}{c}$ les vecteurs des ondes incidentes et émises respectivement.

Pour que cette équation soit vérifiée, il faut que $n(\omega) = n(2\omega)$. 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 [$n(\omega) \neq n(2\omega)$] 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).

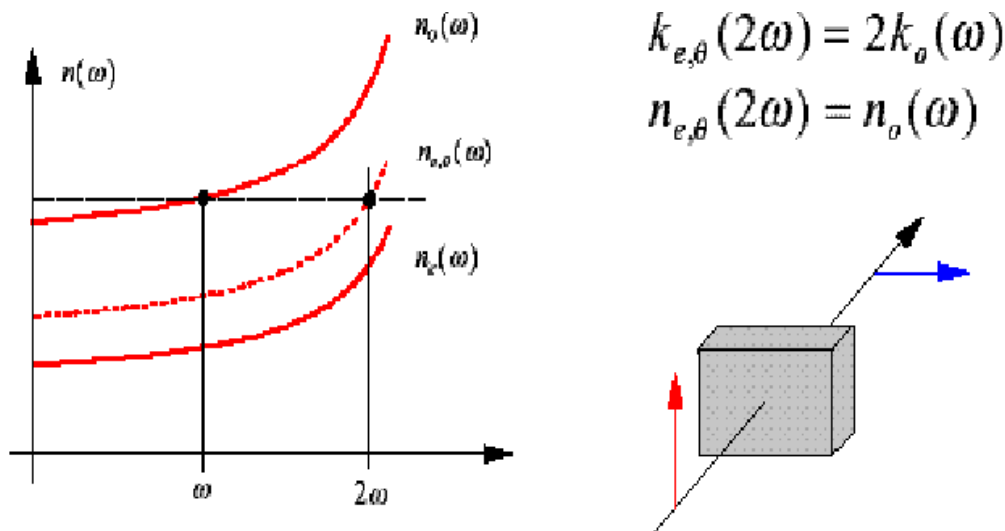


Fig. I-3 : Accord de phase par biréfringence : Type I.

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

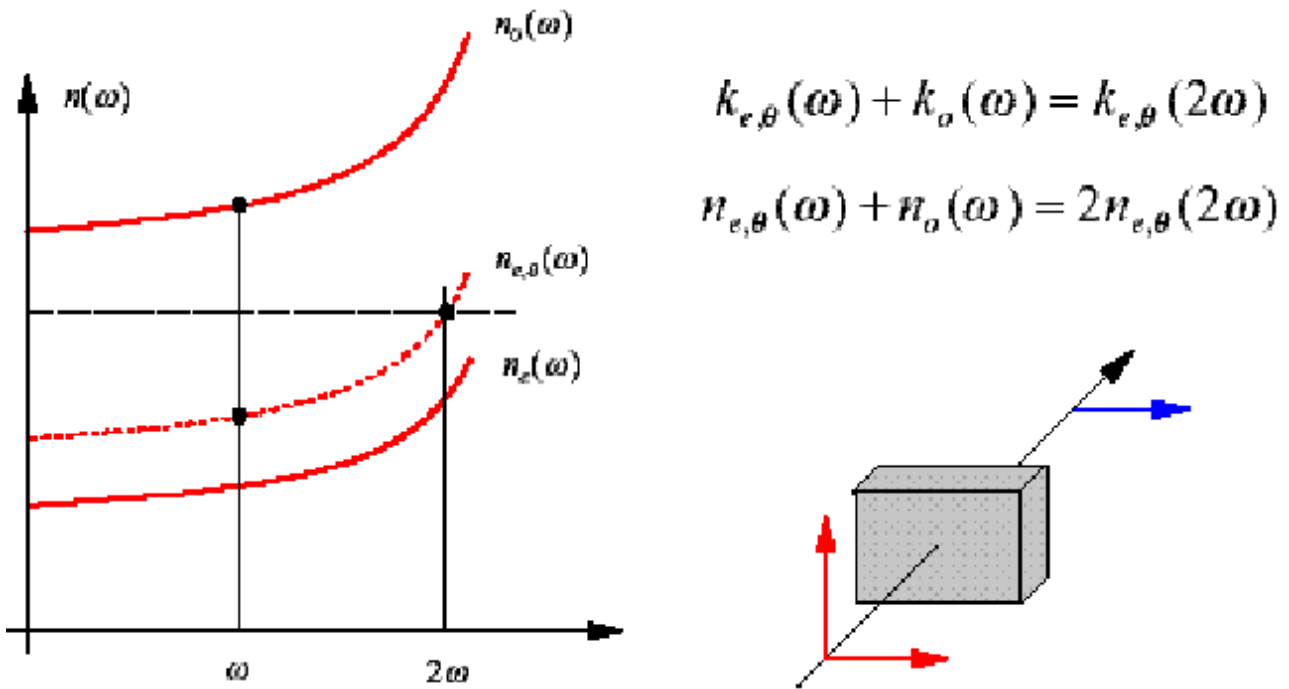


Fig. I-4 : Accord de phase par biréfringence : Type II.

1.2.4 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 $E_j \cdot E_k = E_k \cdot E_j$ permet de réduire le nombre de composantes indépendantes à 18 et d'écrire la polarisation sous la forme :

$$\begin{bmatrix} P_x^{nl} \\ P_y^{nl} \\ P_z^{nl} \end{bmatrix} = \frac{\epsilon_0}{2} \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{313} & \chi_{312} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{bmatrix} \quad (I.6)$$

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

$$\chi_{ijk} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{jki} = \chi_{kij} = \chi_{kji} \quad (I.7)$$

Chapitre I : l'optique non linéaire "ONL"

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 :

$$\begin{bmatrix} P_x^{nl} \\ P_y^{nl} \\ P_z^{nl} \end{bmatrix} = \frac{\epsilon_0}{2} \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{313} & \chi_{312} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{bmatrix} \quad (I.8)$$

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

Avec $\chi_{ijk} = 2d_{i\ell}$, 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 :

$$\begin{bmatrix} P_x^{nl} \\ P_y^{nl} \\ P_z^{nl} \end{bmatrix} = \frac{\epsilon_0}{2} \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{bmatrix} \quad (I.8)$$

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].

1.2.5 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.

1.2.5.1 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.

1.2.5.2 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.

1.2.5.3 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.

1.2.5.4 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.

Chapitre I : l'optique non linéaire "ONL"

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

1.2.5.5 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 $1\mu\text{m}$) que dans le visible et l'ultraviolet.

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). 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).

Chapitre II : Matériaux pour l'optique non linéaire, Matériaux laser

Chapitre II

Matériaux pour l'optique non linéaire, Matériaux laser

II.1. Matériaux pour l'optique non linéaire.....	17
II.1.1. introduction.....	17
II.1.2. Matériaux inorganiques.....	17
II.1.2.1. Les niobates.....	18
II.1.2.2. Les borates.....	18
II.1.2.3. Les phosphates.....	18
II.1.3. Matériaux organiques.....	19
II.1.4. Matériaux hybrides.....	20
II.2. Matériaux pour Lasers.....	21
II.2.1. Introduction.....	21
II.2.2. Matériaux inorganiques comme matrice hôte.....	22
II.2.3. Les ions des terres rares comme dopant.....	23
II.2.4. Les ions de métaux de transition comme dopant.....	25
II.2.5. Stratégie mise en œuvre.....	26
Références bibliographiques.....	29

II.1. Matériaux pour l'optique non linéaire :

II.1.1. introduction :

Depuis les travaux de Franken et coll. [1], 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 cristallogénèse bien maîtrisée conduisent à des échantillons de très bonne qualité optique.

II.1.2. 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 cristallogénèses bien maîtrisées. Ces matériaux sont principalement des oxydes, comme les niobates, les phosphates, les borates et les iodates.

Le tableau II-1 présente les propriétés optiques de ces matériaux.

Matériau	Coefficients d_{ij} (pm/V)	Transparence (μm)	Seuil d'endommagement à 10ns
$LiNbO_3$	$d_{33} = 34$	0.33-5.5	100 MW/cm ²
$KTiOPO_4$	$d_{33} = 13.7$ $d_{31} = 6.5$	0.35-4.5	500 MW/cm ²
KH_2PO_4	$d_{23} = 0.44$	0.17-1.7	>10GW/cm ²
β -BaB ₂ O 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	50 GW/cm ²

Tableau II-1: Propriétés optiques de certains matériaux inorganiques [2].

II.1.2.1. 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 [3-4] 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 [5-6]. Cependant, des efforts considérables ont été réalisés afin de limiter ces effets indésirables notamment en insérant des dopants tels que Mg [7] et MgO [8].

II.1.2.2. 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 $3,5\mu m$ dans l'IR jusqu'à $0,17\mu m$ dans l'UV. Ils sont caractérisés par des coefficients non linéaires modérés de $0,8 pm/V$ pour LiB_3O_5 [9] et $2 pm/V$ pour $\beta - BaB_2O_4$ [10]. De plus ils offrent un excellent seuil d'endommagement optique ($> 10 GW/cm^2$ 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 [11].

II.1.2.3. 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

Chapitre II : Matériaux pour l'optique non linéaire, Matériaux laser

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 [12]. Ses propriétés physico-chimiques ont été étudiées par plusieurs auteurs [13-14]. 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 constituée 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 $(-CH=CH-CH=CH-CH=CH)_\infty$ [14]. La modification du signal GSH donc des hyperpolarisabilités avec les distances $Ti=O$ lorsque le cation K^+ est remplacé par $Rb^+, TI^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, H_3O^+$ a été établie [14] 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.

II.1.3. 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 groupements chimiques donneurs et accepteurs d'électrons. Les cristaux organiques ont ainsi suscité l'intérêt de nombreuses équipes de recherche [15-16].

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 $2\mu m$ (domaine de vibration de la liaison C-H) [17-18]. Le tableau ci-dessous regroupe les principales propriétés optiques de certains matériaux organiques.

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 1.064 μm
Méthyl-2-(2-4-Dinitrophenyl) aminopropanoate MAP	$d_{21} = 23$ $d_{22} = 26$ $d_{23} = 5$	0.5-2.5	3 à 1.064 μm 0.15 à 0.53 μm
3- méthyl-4-nitropyridine-1-oxyde POM	$d_{14} = 6$	0.5-1.7	2 à 1.064 μm 0.15 à 0.53 μm
2-méthyl-4-nitroaniline MNA	$d_{21} = 40$ $d_{22} = 44$ $d_{23} = 9$	0.48-2	0.2 à 1.064 μm
N-(4nitrophenyl)-L-prolinol NNP	$d_{31} = 35$ $d_{32} = 0.3$ $d_{33} = 35$	0.48-2	0.05 à 0.53 μm

Tableau II-2: Propriétés optiques de certains matériaux organiques [2].

II.1.4. 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, arsénates, 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 [19-20].

Chapitre II : Matériaux pour l'optique non linéaire, Matériaux laser

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).

II.2. Matériaux pour Lasers :

II.2.1. Introduction :

En 1958, Townes et Schawlow [21] 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 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{+3}$ qui émettent à 694,3 nm [22]. 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+} [23]. Cet ion a été de même inséré dans un cristal de grenat d'yttrium et d'aluminium $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). Dans les années 80, il apparaît de nouveaux lasers à solide accordables comme l'alexandrite $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 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 : $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, 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+}) [24-25], des ions lanthanides divalents

Chapitre II : Matériaux pour l'optique non linéaire, Matériaux laser

(Sm^{2+} , Dy^{2+} , Tm^{2+}) [26-27], des ions des métaux de transitions (Ti^{3+} , V^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) [28] incorporés dans divers matériaux tels que les verres, les oxydes, les aluminates, les chlorures et les fluorures [29-30].

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 confèrent 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.

II.2.2. 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'être 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 ;

$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, Mg_2SiO_4 , $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, les grenats $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ comme $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. On trouvera dans les ouvrages de Weber et Kaminskii des listes exhaustives de différents réseaux hôtes [31-32].

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 (532nm), 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.

Chapitre II : Matériaux pour l'optique non linéaire, Matériaux laser

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 $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, 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 $1,2 \mu\text{m}$ [33].

II.2.3. Les ions des terres rares comme dopant :

Depuis la découverte du laser YAG :Nd 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.

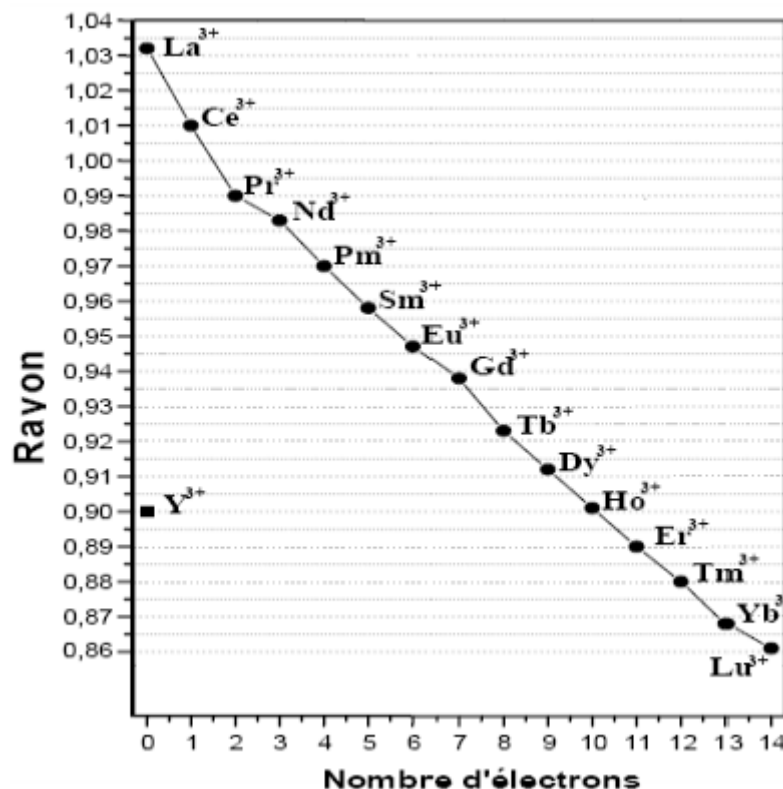


Fig. II-5 : Rayons ioniques en Å des ions Y^{3+} et Ln^{3+} « en coordination de six » [34].

Chapitre II : Matériaux pour l'optique non linéaire, Matériaux laser

La particularité des ions lanthanides provient de leur structure électronique, celle-ci s'écrit comme suit : $[\text{Kr}] 4d^{10}4f^n5s^25p^6$

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 $4f \rightarrow 5d$ 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'euprimum 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 II-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 [23]).

Chapitre II : Matériaux pour l'optique non linéaire, Matériaux laser

Ion Ln^{3+}	Transition laser	λ_{laser} moyenne (μm)	Niveaux de pompage	$\lambda_{pompage}$ moyenne (μm)
Nd^{3+}	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1.35	${}^2H_{9/2}; {}^4F_{5/2}$	805
	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1.03	${}^2H_{9/2}; {}^4F_{5/2}$	805
	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0.93	${}^2H_{9/2}; {}^4F_{5/2}$	805
Er^{3+}	${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1.55	${}^4I_{11/2}$ ou ${}^4I_{13/2}$	975 ou 1485
	${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	2.9	${}^4I_{11/2}$	975
Yb^{3+}	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	1.01	${}^2F_{5/2}$	975
Tm^{3+}	${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	1.9	3H_4	790-810
Ho^{3+}	${}^3I_7 \rightarrow {}^5I_8$	2.1	5I_6	1100
Pr^{3+}	${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$	0.6	${}^3P_1; {}^5I_6$	473

Tableau II.2 : Principales transitions laser utilisées avec les ions lanthanides [35].

II.2.4. 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) [36].

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 [37].

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

Chapitre II : Matériaux pour l'optique non linéaire, Matériaux laser

Mg_2SiO_4 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et LiNbGeO_5 qui sont utilisés comme cristaux lasers accordables dans le proche infrarouge [38-39].

II.2.5. 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 $0,3\mu\text{m}$ et $12\mu\text{m}$. 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 $1,6\mu\text{m}$ 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^- présentant des paires

Chapitre II : Matériaux pour l'optique non linéaire, Matériaux laser

d'électrons non liants permettent d'obtenir des classes de matériaux dont le taux d'acentricité augmente jusqu'à 30 voire 40% [40].

Un examen de la géométrie de coordination de l'atome d'iode rend ce fait très compréhensible. La figure II-6 montre l'environnement très asymétrique d'un atome d'iode I^V rencontré dans la plupart des iodates [41]. L'atome d'iode est coordonné à six atomes d'oxygène, trois par des liaisons fortes de longueurs moyenne $d_1 = 1,80 \text{ \AA}$ et trois par liaisons faibles de longueur d_2 comprise entre 2,45 et 3,0 \AA . La valeur moyenne de l'angle entre deux liaisons fortes, varie entre 90° et 100° .

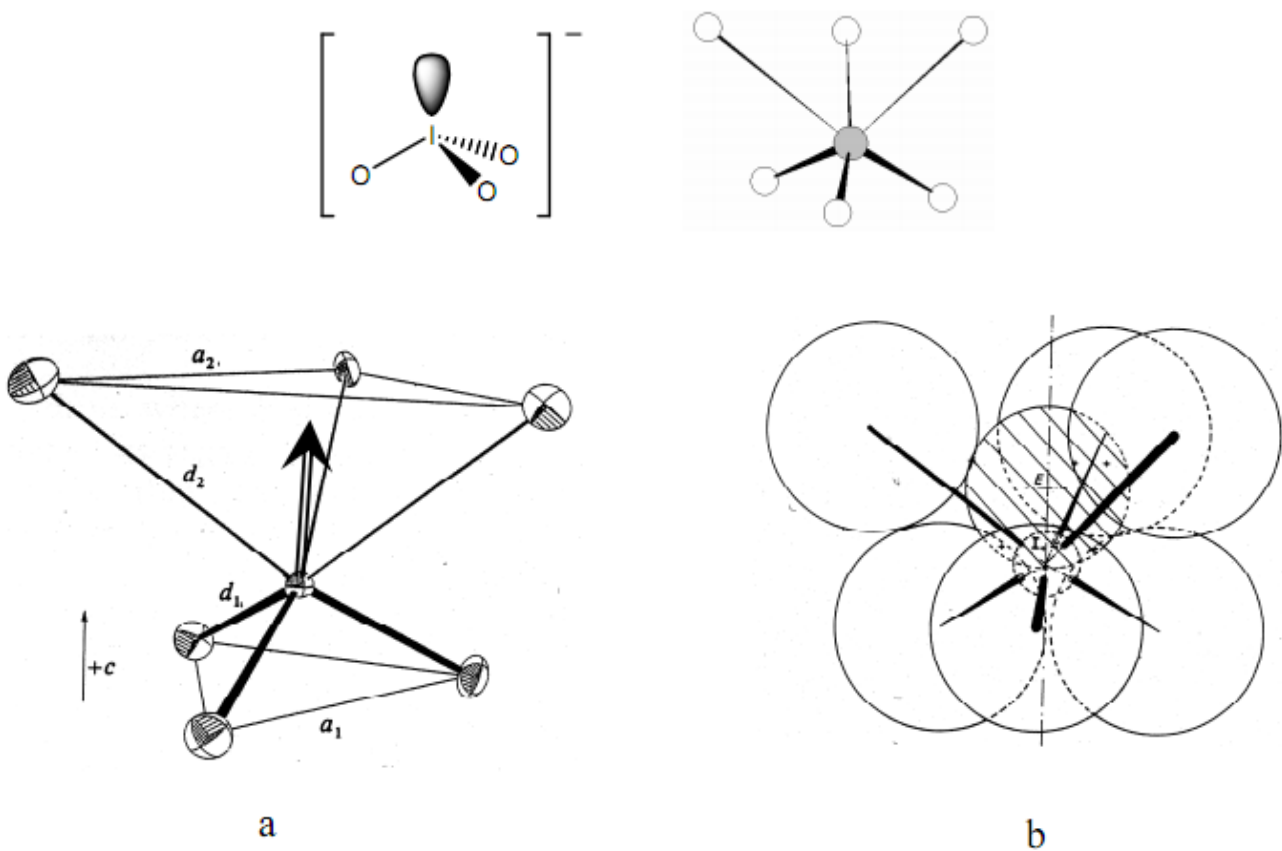


Fig. I-6: a) Environnement de l'iode dans un anion IO_3^- .

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 $\alpha - LiIO_3$ 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

Chapitre II : Matériaux pour l'optique non linéaire, Matériaux laser

et une caractérisation optique complète. De structure hexagonale, la phase α appartient au groupe P63 avec deux unités formulaires par maille ($Z=2$) [42-44]. $\alpha - \text{LiIO}_3$ 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 $1,064 \mu\text{m}$ d_{31} vaut $-7,1 \text{ pm/V}$, valeur dix fois supérieure à celle du KTP).
- Une bonne résistance à l'endommagement optique
(250 MW/cm^2 à $1,064 \mu\text{m}$)
- 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 $\gamma - \text{LiIO}_3$ [43].
- 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 $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x(\text{IO}_3)$ [8, 44].

Deux autres iodates sont connus et bien caractérisés, il s'agit de HIO_3 et $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$ [45]. Ces deux matériaux n'ont pas trouvé d'application, notamment à cause de leur faible bande de transparence beaucoup plus étroite que celle du $\alpha - \text{LiIO}_3$ en raison des liaisons O-H existantes (absorption à 3 et 6 μm).

Références bibliographiques

- [1]: P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters ; « generation of optical harmonics » ; Phys. Rev. Lett. ; 7 ; 118; (1961).
- [2]: B. Bentría; Thèse de doctorat; Université de Batna-Algérie ; (2005).
- [3] : K. Nassau, M. E. Lines ; J. Appl. Phys. ; 41(2) ; 533-537 ; (1970).
- [4]: L. G. Van Uitert, H. J. Levinstein, W. A. Bonner ; Mater. Rev. Bull. ; 3(1) ; 47-57 ; (1968).
- [5]: G. Malovichko, I. Grachev, M. Wohlecke ; J. Appl. Phys. ; A56 ; 103 ; (1993).
- [6]: Y. Fukurawa, M. Sato, M. Minakat ; J. Appl. Phys. ; 72 ; 3250 ; (1992).
- [7]: G. G. Zhong, J. Jin, Z.K.Wu ; Proceedings of the Eleventh International Conference on Quantum Electronics, IEEE ; New York ; 631 ; (1990).
- [8]: M. H. Li, X. R. Wang, C. Z. Zhao ; Cryst. Rev. Tech.; 36(2); 191-195; (2001).
- [9]: C. Chen, Y. Wu, A. Jing, S. Lin; J. Opt. Soc. Am.; B6; 616; (1989).
- [10]: C. Chen, Y. Wu, A. Jing, G. You; Sci. Sinica (China); B28; 235; (1985).
- [11]: X. W. Xu, T. C. Chong, C. C. Phuna; J. Crystal Growth; 649; 237-239; (2002).
- [12]: I. Tordjman, R. Masse, J. C. Guitel; Z. kristallogr.; 139; 103; (1974).
- [13]: N. K. Hansen, J. Protas, G. Marnier ; C. R. Acad. Sci. Ser. ; B 307 ; 475-478 ; (1988).
- [14]: J. Pecaut, J. P. Lévy, R. Masse; J. Mat. Chem; 3(10) ; 999-1003 ; (1993).
- [15]: B. Boulanger, J. P. Fève, G. Marnier; J. Opt. Soc. Am. ; B11(5); 750; (1994).
- [16]: J. Zyss, J. F. Nicoud, M. Coquillay; J. Chem. Phys.; 81; 4160-4167; (1984).
- [17]: J. Zyss; J. Non-Cryst. Solids ; 47; 4980 ; (1979).
- [18]: I. Ledoux, D. Josse, R. Hierle ; J. Opt. Eng. ; 25; 202 ; (1986).
- [19]: J. Pecaut, R. Masse ; Acta Cryst. ; B49 ; 277-282 ; (1993).
- [20]: A. Gacemi, D. Benbertal, I. Gautier-Luneau, A. Mosset ; Z. kristallogr. ; 220 ; 311 ; (2005).
- [21]: A. L. Schawlow, C. H. Townes; Phys. Rev.; 112(6); 1940-1949; (1958).
- [22]: T. Maiman; Nature; 187; 493-494; (1960).
- [23]: L. F. Johnson, L. Nassau; Proc.IRE.; 49; 1704-1706; (1961).
- [24]: W. J. Schipper, A. Meijerink, G. Blasse; J. Lumin. ; 62; 55-59; (1994).

Chapitre II : Matériaux pour l'optique non linéaire, Matériaux laser

- [25]: C. Wickleder ; J. Sol. State Chem. ; 162; 237-242; (2001).
- [26]: A. Braud; Phys. Rev. ; B61; 5280; (2000).
- [27]: M. Laroche; Appl. Opt.; 40; 4326; (2001).
- [28]: M. J. Weber; Laser and Masers; Handbook of Laser Science and Technology, CRC press; Vol.1; (1982).
- [29]: A. A. Kaminskii; Ann. Phys. Fr. ; 16; 639-706; (1991).
- [30]: A. A. Kaminskii, A. Butashin, B. Mill, G. Boulon; Phys. Stat. Sol.(a); 139K; 133; (1993).
- [31]: R. D. Shannon; Acta Cryst. ; A32 ; 751-767 ; (1976).
- [32]: S. A. Payne ; IEEE J. Quan. Electron ; 24 ; 2243 ; (1989).
- [33]: F. Moulton ; J. opt. Soc. Amer. ; B3 ; 125 ; (1986).
- [34]: R. Moncorge, G. Gormier, D. J. Simkin, J. A. Capobianco; IEEE. J. Quantum Electron. QE-27; 114; (1991).
- [35]: R. Moncorge, H. Manaa, A. A. Kaminskii ; Chem. Phys. Lett. ; 200 ; 635-639 ; (1992).
- [36] : J. G. Bergman, G. D. Boyd, A. Ashkin ; J. Appl. Phys. ; 40 N°7; 2860; (1969).
- [37] : E. Coquet, J. M. Crettez, J. C. Damien ; Acta Cryst.; B39; 408-413; (1983).
- [38] : J. M. Crettez, E. Coquet, J. Pannetier ; J. Sol. State Chem.; 56; 133-147; (1985).
- [39]: C. Svensson, R. Liminga, S. C. Abrahams; J. Chem. Physics; 78; 7343-7352; (1983).
- [40]: J. S. Chae, K. Lee, M. S. Jang, J. H. Ro; J. Korean. Phys. Soc.; 35(5); 1367; (1999).
- [41]: S. A. Kurts, T. T. Perry; J. Appl. Phys.; 39; 3798-3813; (1968).
- [42]: C. Wickleder ; J. Sol. State Chem. ; 162; 237-242; (2001).
- [43]: R. Sankar, G. V. Subba Rao; J. All. Comp. ; 281; 126-136; (1998).
- [44]: R. W. Boyd ; « Nonlinear optic » ; Academic Press ; (1992).
- [45]: P.N. Butcher, D. Cotter; The Elements of Non Linear Optics, (Ed: Cambridge University Press), Cambridge, (1990).

Chapitre III: Synthèses et caractérisations des composés métalliques

Chapitre III

Synthèses et caractérisations des composés métalliques

III.1. Etude du système $ZnCl_2-HgCl_2-HIO_3$	33
III.1.1. Synthèse et caractérisation	33
III.2. Etude du système $ZnCl_2-HgCl_2-KIO_3$	34
III.2.1. Synthèse et caractérisation	34
III.3. Etude du système $CoCl_2-HgCl_2-HIO_3$	36
III.3.1. Synthèse et caractérisation	36
III.4. Etude du système $CoCl_2-HgCl_2-KIO_3$	38
III.4.1. Synthèse et caractérisation	38
III.5. Synthèse des mono métallique.....	41
III.5.1. Introduction.....	41
III.5.2. Etude du système $Zncl_2-HIO_3$	42
III.5.2.1. Synthèse et caractérisation	42
III.5.3. Etude du système $Mgcl_2-HIO_3$ et $Mgcl_2-KIO_3$	44
III.5.3.1. Synthèse et caractérisation	44
III.6. Description de la structure $Hg(IO_3)_2$	48
a- Environnement du mercure.....	48
b- Environnement de l'iode.....	49
Références bibliographiques.....	51
Conclusion général.....	52

III.1. Etude du système $ZnCl_2$ - $HgCl_2$ - HIO_3 :

III.1.1. Synthèse et caractérisation :

Mode opératoire :

Le mélange réactionnel (1 :1 :4) du système chlorure de zinc $ZnCl_2$, chlorure de mercure $HgCl_2$, acide iodique HIO_3 respectivement sont solubilisé séparément dans 5 ml d'eau.

Après quelque jours il y'a l'apparition des cristaux de bonne taille ($\approx 1.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{mm}^3$) sous forme d'hexagones.

Caractérisation par diffraction des RX sur poudre :

La recherche automatique dans la banque de données [1] a révélé l'absence d'un tel spectre.

Se diffractogramme est caractérisé par un pic le plus intense $2\theta = 25.6181^\circ$. la figure III.1.

La recherche dans le programme Findit [2] a révélé qu'il s'agit d'un mélange de deux phase alpha et béta $Hg(IO_3)_2$ ICSD- 98546 [3] et ICSD 98740 respectivement.[4]

Cette phase cristallisé dans le système monoclinique avec les paramètre de maille $a=5.781\text{\AA}$, $b=5.6077\text{\AA}$ et $c=8.9849\text{\AA}$ $\beta = 102.89^\circ$. le groupe spéciale P_12_11 est non centrosymétrique cette phase est connu en 1978 est publié en 2003 [5]. Elle est optiquement actif à la fin du chapitre on donne un aperçu sur la description structurale.

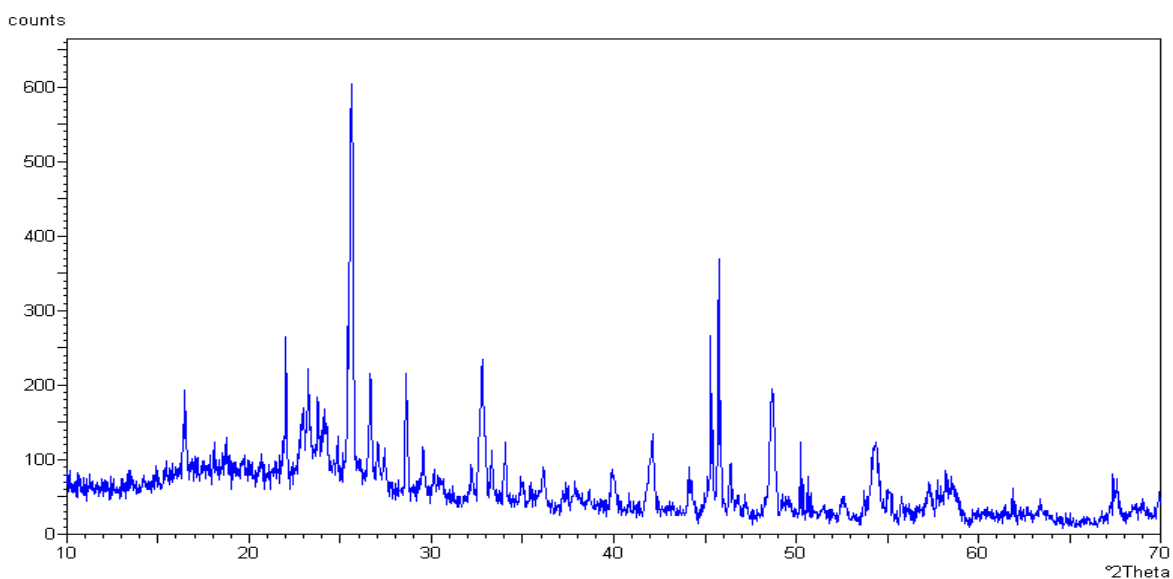


Figure III.1 : diffractogramme de RX sur poudre de $\alpha - \beta Hg(IO_3)_2$

2theta	Intensité	2theta	Intensité	2theta	Intensité
13.44205	3.42	34.05517	14.32	46.37656	12.54
16.48282	22.35	35.04210	4.88	46.80993	4.41
18.03077	5.27	35.42036	4.16	47.22777	3.60
18.79635	6.58	36.13198	7.61	48.71573	30.59
22.03341	21.13	37.30314	2.86	49.61775	3.66
22.96767	13.54	37.83240	4.40	50.22362	14.14
23.25276	25.72	38.64953	3.72	50.62989	9.63
23.78185	19.06	39.95341	8.29	52.51186	4.23
24.19048	12.91	42.12720	18.21	53.72220	6.80
25.61815	100.00	44.09527	11.36	54.29668	17.69
26.66094	26.04	45.30707	38.40	55.08137	6.30
27.06265	11.68	45.73142	60.52	55.76563	5.53
27.43738	9.03	46.37656	12.54	57.32685	7.95
28.61355	29.72	46.80993	4.41	57.74350	9.91
29.55958	6.33	47.22777	3.60	58.51480	8.10
30.30038	3.59	48.71573	30.59	60.22386	1.60
32.22179	7.75	49.61775	3.66	61.48274	2.12
32.77920	28.41	50.22362	14.14	61.92424	2.66
33.31490	11.98	50.62989	9.63	63.40020	4.43
34.05517	14.32	52.51186	4.23	67.39920	9.30
35.04210	4.88	53.72220	6.80	67.59195	9.38
35.42036	4.16	54.29668	17.69		

Tableau III.1 : les intensités avec les 2theta de diffractogramme RX

III.2. Etude du système $ZnCl_2-HgCl_2-KIO_3$:

III.2.1. Synthèse et caractérisation :

Mode opératoire :

Le même protocole opératoire précédant sauf on a changé l'acide iodique par l'iodate de potassium KIO_3 .

Après quelque jour formation d'une seule phase des fibres en oursins.

Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre :

La recherche dans la bibliographie [6] a montré que les cristaux obtenus sont bien cristallisés tel que le pic le plus intense $2\theta=26.93^\circ$ figure III.2. Et qu'il s'agit de $K_2Zn(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

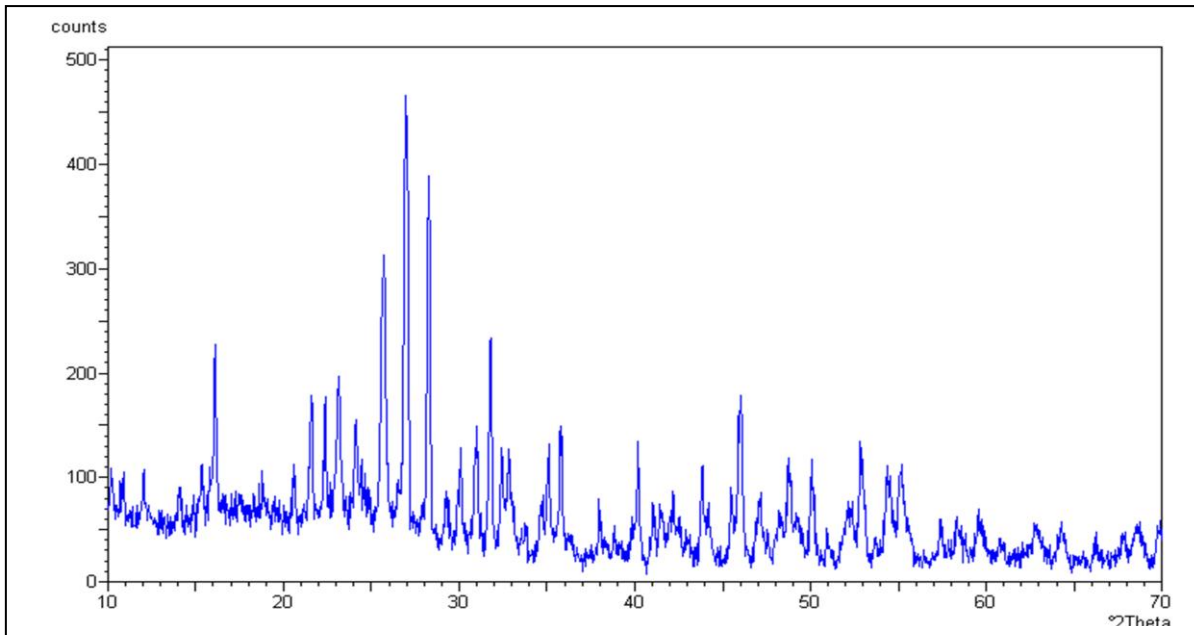


Figure III.2 : diffractogramme de RX sur poudre de $K_2Zn(10_3)_2$ hydraté

2theta	Intensité	2theta	Intensité	2theta	Intensité
10.21274	19.45	30.06703	23.27	45.88689	33.15
10.86593	17.13	31.01286	30.05	46.04761	36.72
12.03094	20.10	31.80177	51.90	47.15221	16.37
14.09596	16.27	32.40250	27.00	48.24993	10.33
15.32796	22.67	32.86538	22.16	48.73819	23.52
16.10396	50.83	33.82337	6.66	50.03928	16.58
18.79819	21.36	34.68032	11.35	50.94228	7.86
20.62139	19.24	35.11270	24.41	52.13062	12.08
21.59543	38.98	35.73599	31.09	52.80262	26.48
22.36767	39.01	37.99399	11.99	53.71117	5.45
23.15733	39.88	38.81375	6.27	54.41076	17.77
24.13235	32.87	40.19968	17.74	55.13970	20.82
25.58658	51.99	41.01223	14.51	57.37915	9.57
25.74767	68.57	41.49170	10.76	58.29829	9.47
26.33744	14.04	42.13224	11.68	59.63716	8.29
26.93663	100.00	42.52893	9.33	60.86695	3.56
28.27352	90.62	43.83049	20.06	62.80142	8.03
29.26954	15.06	44.23365	10.57	64.27299	8.17
29.73667	6.40	45.45199	12.31	66.18173	4.52
30.06703	23.27	45.88689	33.15	67.81093	5.61
31.01286	30.05	46.04761	36.72	68.61278	7.66
31.80177	51.90	47.15221	16.37		

Tableau III.2 : les intensités avec les 2theta de diffractogramme RX

III.3. Etude du système $CoCl_2$ - $HgCl_2$ - HIO_3 :

III.3.1. Synthèse et caractérisation :

Mode opératoire :

Le mélange de chlorure de cobalt et chlorure de mercure (1 :1) dans H_2O après ajout de l'acide iodique la solution n'a subis aucun changement mais après 48h on observe sous microscope optique la formation de deux phases la première de couleur rouge brique, et la deuxième phase de couleur rose sous forme d'hexagones.

Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre :

La recherche dans la banque du donné à montrer que le composé synthétisé est sien d'autre que $Co(IO_3)_2(H_2O)_4$ caractérisé par le pic le plus intense $2\theta=17.35^\circ$. figureIII.3

La figureIII.4 montre la superposition avec le spectre du numéro de fiche JCPDS : 71-1514 se numéro est pour le composé $(Ni(IO_3)_2(H_2O)_4)$ vu qu'il est iso structural avec $(Co(IO_3)_2(H_2O)_4)$

Le composé $Co(IO_3)_2(H_2O)_4$ cristallise dans le système $P12_1/C_1$ connu depuis 1998 publiée en 2002.[7]

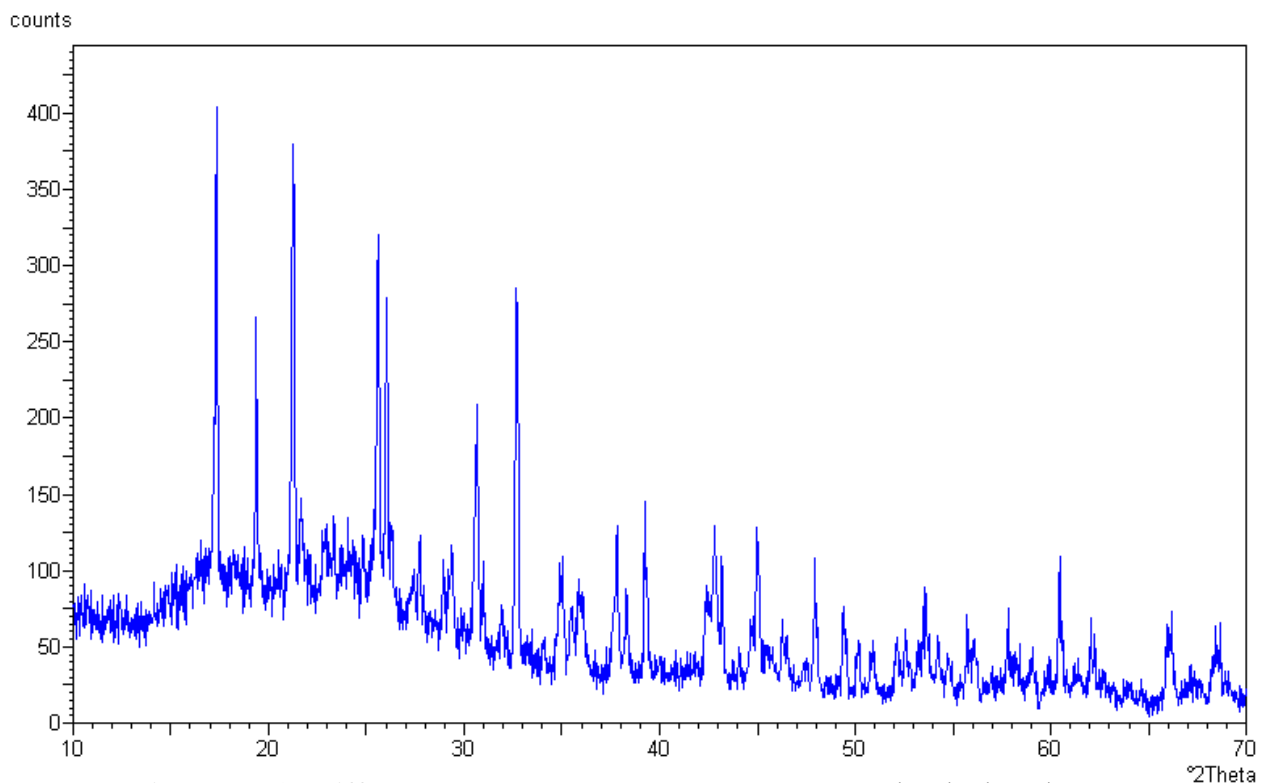


Figure III.3 : diffractogramme de RX sur poudre de $Co(IO_3)_2(H_2O)_4$

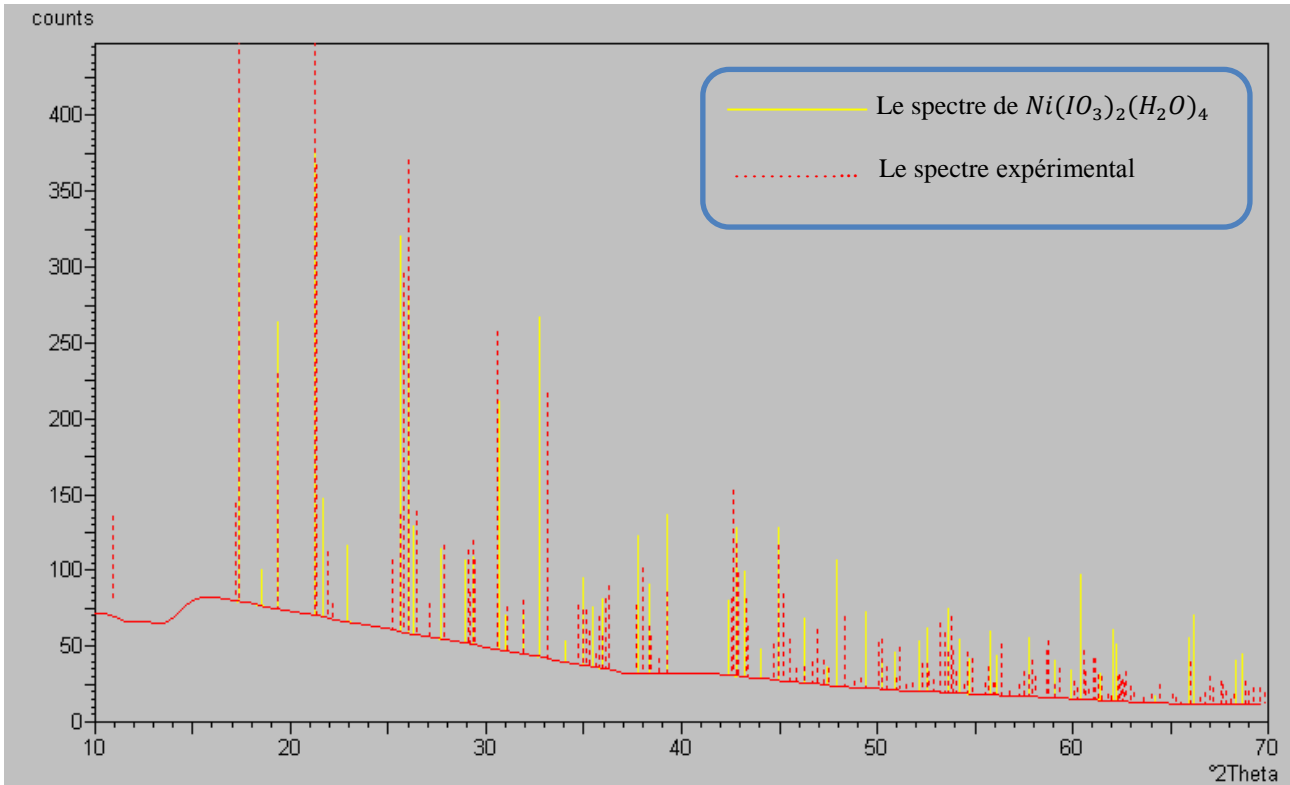


Figure III.4 : diffractogramme de superposition

2theta	Intensité	2theta	Intensité	2theta	Intensité
17.35180	100.00	37.80639	27.58	50.21545	6.24
18.48374	7.39	38.31487	17.69	50.87462	7.47
19.36015	57.74	39.25213	31.86	52.13374	10.03
21.25747	93.97	42.40279	14.93	52.56180	12.85
21.64271	23.75	42.79983	29.77	53.60359	17.02
22.87394	15.31	43.19278	21.28	54.23938	10.75
25.61436	79.60	44.07963	6.00	54.73435	6.93
26.03503	67.27	44.98133	30.83	55.73708	12.86
26.30500	21.65	46.27303	12.87	56.13888	7.97
27.71157	18.28	47.47163	3.54	57.80040	11.82
28.94172	16.77	47.93286	25.47	59.05377	7.44
29.36470	17.78	49.38495	15.54	59.89981	5.88
30.63336	50.11	50.21545	6.24	60.42836	25.21
30.98331	7.25	50.87462	7.47	61.35361	5.24
31.92535	8.64	52.13374	10.03	62.06055	14.16
32.69443	68.55	52.56180	12.85	62.24711	11.53
34.06645	4.08	53.60359	17.02	64.22993	1.45
34.97904	17.57	54.23938	10.75	65.93506	13.24
35.49801	11.93	54.73435	6.93	66.16747	17.76
35.93274	14.07	55.73708	12.86	68.36023	8.82
37.80639	27.58	56.13888	7.97	68.68140	9.90
38.31487	17.69	57.80040	11.82		

Tableau III.3 : les intensités avec les 2theta de diffractogramme RX

Chapitre III : Synthèses et caractérisations des composés métalliques

une simple comparaison du spectre figure III.5 avec le spectre de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ on a conclu qu'il s'agit de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ avec l'apparition de quelque pic supplémentaire du au sel résiduel.

Alors on peut écrire le bilan suivant :

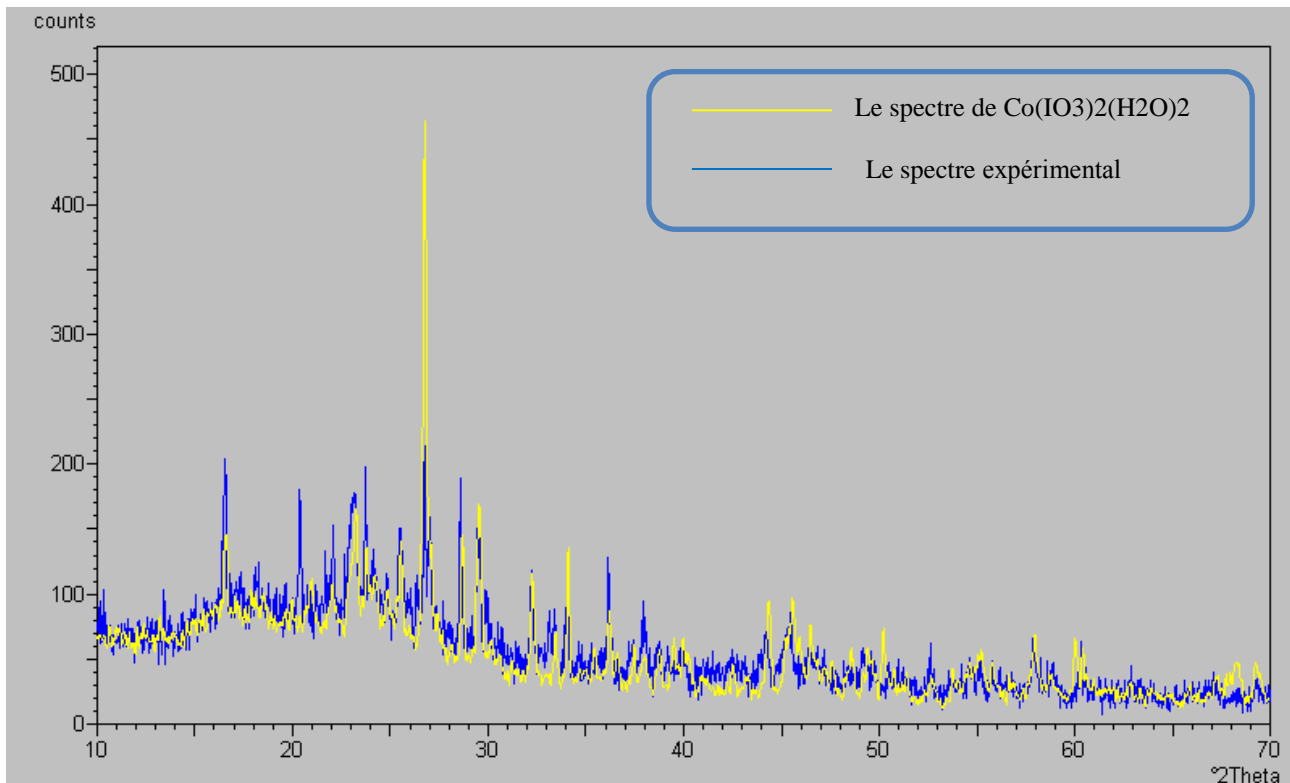
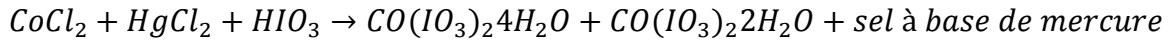


Figure III.5 : diffractogramme de superposition

III.4. Etude du système CoCl_2 - HgCl_2 - KIO_3 :

III.4.1. Synthèse et caractérisation :

Mode opératoire :

Le mélange de chlorure de cobalt et chlorure de mercure (1 :1) dans H_2O après ajout de iodate de potassium la solution n'a subis aucun changement mais après 4 jours on observe sous microscope optique la formation de deux phases la première de couleur violette et la deuxième phase de couleur rose.

à sec on remarque la naissance des cristaux transparents de bonne taille mais ils sont soluble dans l'eau probablement des chlorure.

Chapitre III : Synthèses et caractérisations des composés métalliques

Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre :

La recherche dans la banque de données a révélé qu'il s'agit d'un mélange de deux phases la première est identifiée comme $K_2HgCl_4(H_2O)$ le numéro de la fiche JCPDS 75-0873. Figure III.6 montre la superposition des deux spectres

Pour la deuxième phase figure III.7 qui est inconnue, caractérisé par le pic le plus intense $2\theta = 26.76725^\circ$.

La recherche dans le logiciel Findit [2] a révélé que cette phase inconnue est rien d'autre que $Co(IO_3)_2(H_2O)_2$ le numéro est CSD=10244 connu depuis 1973 de groupe d'espace P1.

Alors on peut écrire :

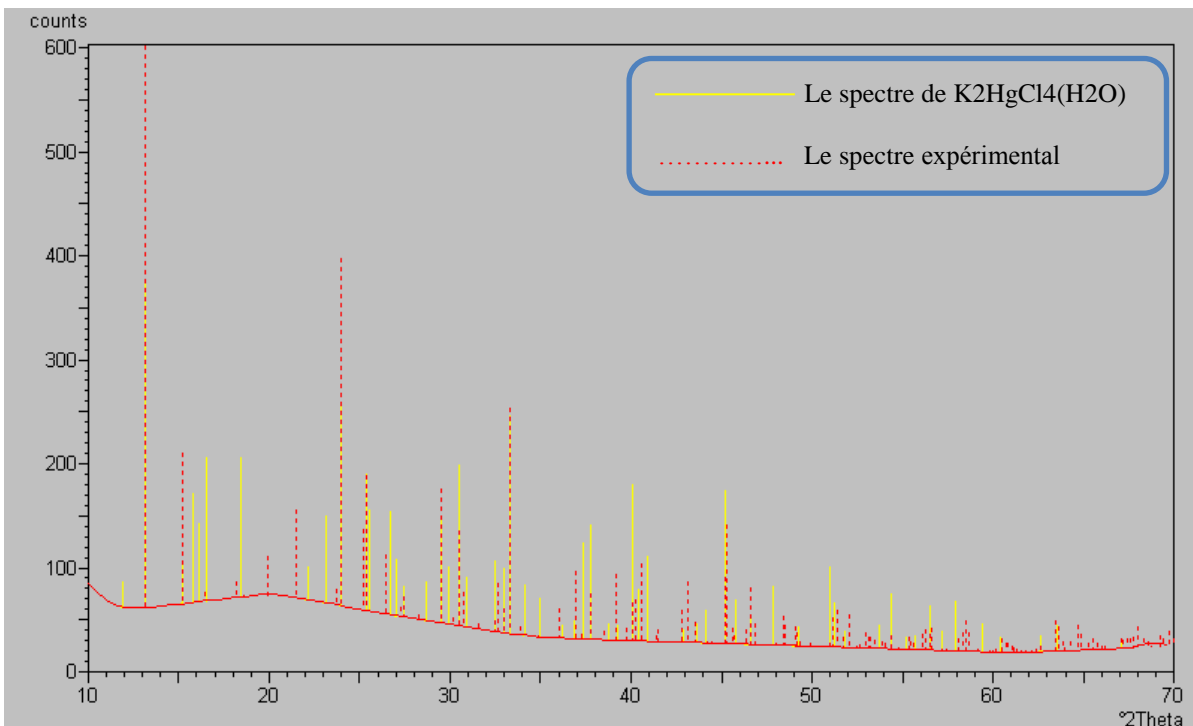
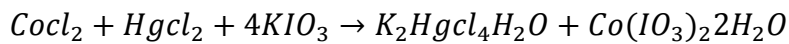


Figure III.6 : diffractogramme de superposition du 1^{er} phase avec $K_2HgCl_4(H_2O)$

2theta	Intensité	2theta	intensité	2theta	Intensité
13.43080	27.17	32.50905	21.34	44.14521	9.78
16.54619	92.55	33.01055	19.42	45.21148	46.44
17.30127	22.55	33.34878	66.26	45.76718	13.37
18.16019	22.28	34.09572	15.15	46.59165	8.59
20.39356	70.47	34.96701	11.83	47.87837	17.92
21.18513	28.90	36.16496	4.00	49.26953	5.79
21.68293	31.70	36.83931	5.28	50.96092	24.41
22.07828	63.31	37.35021	29.25	51.26421	13.57
23.21771	77.73	37.81074	34.84	51.82655	4.68
23.73001	98.23	38.77908	4.78	53.73639	7.07
24.18294	41.71	39.27725	4.50	54.41059	16.79
25.50684	61.09	40.11512	47.55	55.23536	3.72
26.73365	100.00	40.44868	15.62	55.70735	4.28
27.00154	69.41	40.94449	25.81	56.54508	13.68
28.61243	71.71	42.90945	3.62	57.14593	6.02
29.41331	63.80	43.59592	5.88	57.94002	15.30
29.90827	21.44	44.14521	9.78	59.43949	8.46
30.59998	6.92	45.21148	46.44	60.41034	4.66
32.21498	50.01	45.76718	13.37	62.66848	4.65
33.12534	31.18	46.59165	8.59	63.50243	7.62
33.39011	21.28	47.87837	17.92	67.12900	2.37
34.05119	34.42	49.26953	5.79		

Tableau III.4 : les intensités avec les 2theta de diffractogramme RX

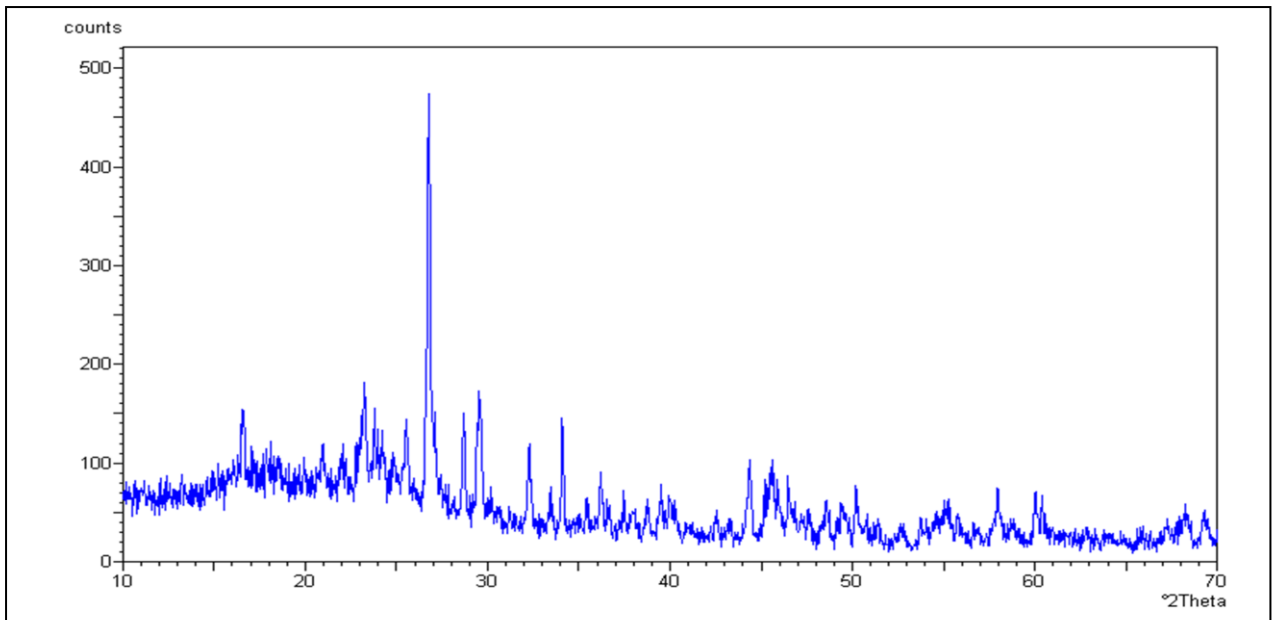


Figure III.7 : diffractogramme de la deuxième phase (Co(IO₃)₂(H₂O)₂)

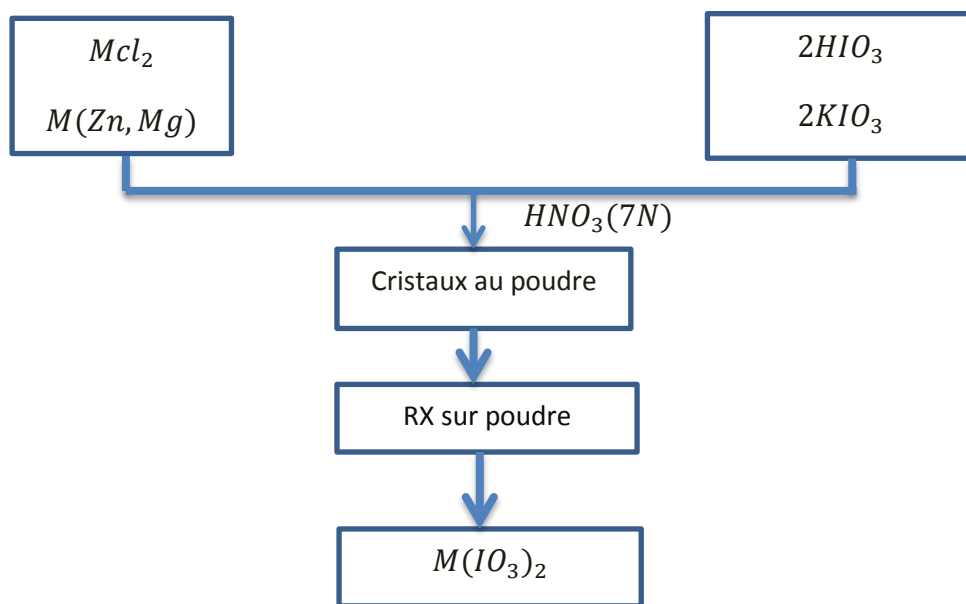
2theta	Intensité	2theta	Intensité	2theta	Intensité
16.58840	18.40	39.97890	8.63	44.34746	17.56
18.28655	5.39	42.57813	4.40	45.58605	17.75
20.97651	10.45	43.27106	3.34	46.46683	16.43
22.01879	11.69	44.34746	17.56	47.61732	6.92
23.23798	31.04	45.58605	17.75	48.60449	8.57
23.76396	15.98	46.46683	16.43	49.44647	8.82
25.54619	20.79	47.61732	6.92	50.20720	13.53
26.76725	100.00	48.60449	8.57	52.67814	4.39
28.67613	24.87	49.44647	8.82	53.73344	4.80
29.55611	32.01	50.20720	13.53	54.58798	6.54
32.27765	19.50	52.67814	4.39	55.18960	9.97
33.44144	10.33	53.73344	4.80	55.89321	5.15
34.09976	24.83	54.58798	6.54	56.62755	5.14
35.43107	6.65	55.18960	9.97	56.79499	2.79
36.18794	15.44	55.89321	5.15	57.96906	11.48
36.68473	2.81	56.62755	5.14	60.02081	11.57
37.46664	10.52	56.79499	2.79	60.41066	9.75
37.98663	5.38	57.96906	11.48	65.80363	1.82
38.77097	7.11	60.02081	11.57	67.24583	4.34
39.47405	9.11	60.41066	9.75	68.28366	7.18
39.97890	8.63	65.80363	1.82	69.24800	6.82
42.57813	4.40	67.24583	4.34		

Tableau III.5 : les intensités avec les 2theta de diffractogramme RX

III.5. Synthèse des mono métallique

III.5.1. Introduction :

Pour éviter la formation de la phase hydratée qui sont généralement instable vis-à-vis le faisceau laser on a changé le solvant en $HNO_3(7N)$ pour essai d'élaboré d'autre phase peut être non centrosymétrique alors on a suivi le schéma suivant :



III.5.2. Etude du système $ZnCl_2 - HIO_3$:

III.5.2.1. Synthèse et caractérisation :

Mode opératoire :

Le mélange de chlorure de Zinc et l'acide iodique (1 :2) dans HNO_3 donne naissance à une solution de couleur jaune après quelque jours on observe changement de couleur à blanche transparent et sous microscope optique on observe formation des cristaux de contenu blanche sous forme d'hexagone.

Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre :

A partir de la figure III.8 en montre que les cristaux obtenu est bien cristallisé tel que le pic le plus intense $2\theta=25.65^\circ$. la recherche automatique dans la banque donné à révéler que les cristaux est le $Zn(IO_3)_2$ le numéro de fiche JCPDS=01.0593.

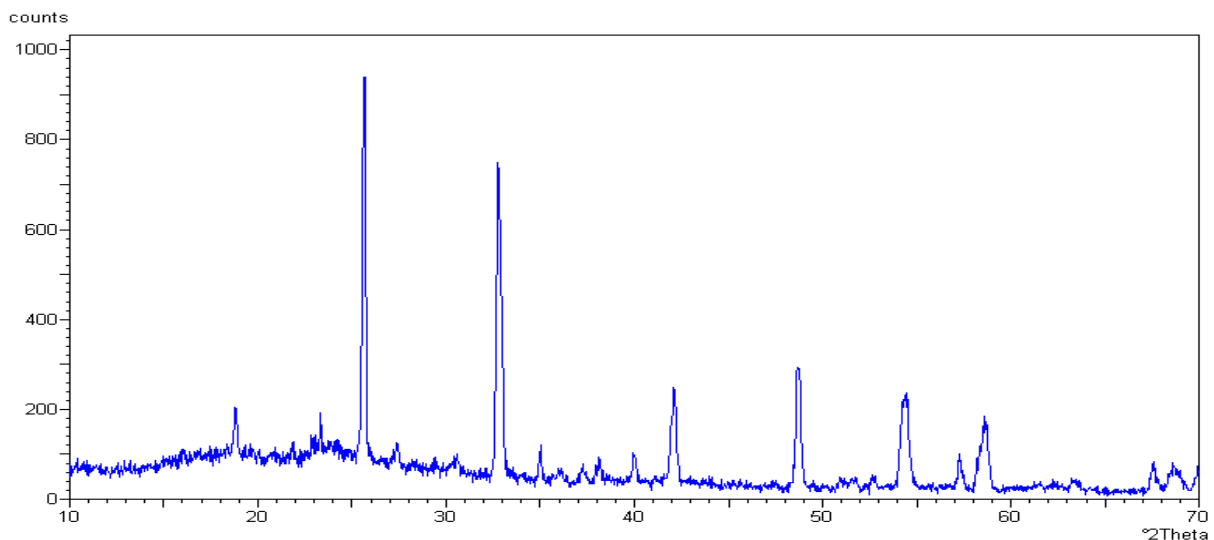


Figure III.8 : diffractogramme de RX sur poudre obtenu

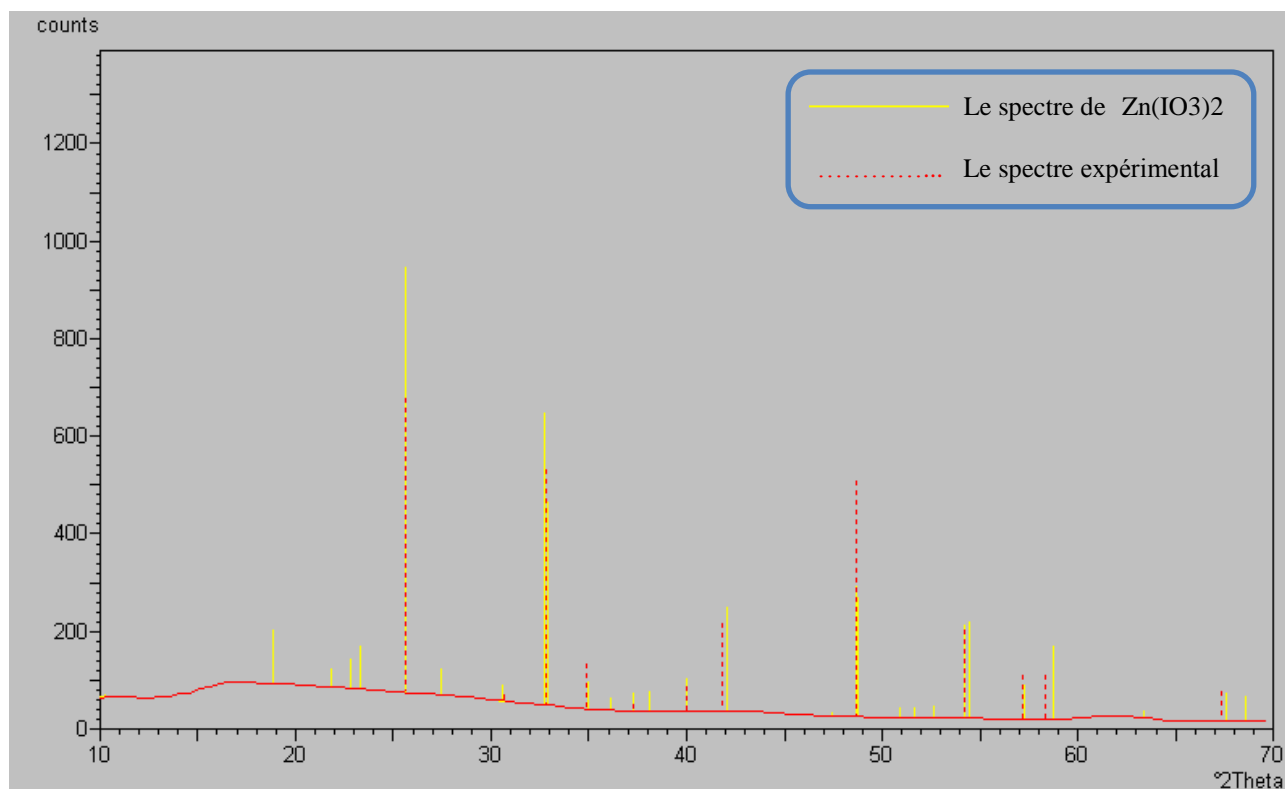


Figure III.9 : diffractogramme de superposition

2theta	Intensité	2theta	Intensité
10.271423	0.59	32.72998	68.62
18.82435	12.64	32.93596	47.85
21.84792	4.20	34.98333	6.23
22.85436	6.75	36.08804	2.71
23.32313	10.20	37.26638	3.88
25.65665	100.00	38.10893	4.58
27.41012	6.27	39.96547	7.68
30.58860	3.52	42.09710	24.50
32.72998	68.62	47.46449	0.88
32.93596	47.85	48.65225	30.63
34.98333	6.23	48.78002	28.03
36.08804	2.71	50.92148	2.24
37.26638	3.88	51.67133	2.16
38.10893	4.58	52.65481	2.65
39.96547	7.68	54.23350	21.83
42.09710	24.50	54.49684	22.55
47.46449	0.88	57.24612	7.74
48.65225	30.63	58.72334	17.09
48.78002	28.03	63.38064	1.78
50.92148	2.24	67.61487	6.58
51.67133	2.16	68.60284	5.82
52.65481	2.65		

Tableau III.6 : les intensités avec les 2theta de diffractogramme RX

III.5.2. Etude du système $Mgcl_2 -HIO_3$ et $Mgcl_2 -KIO_3$:

III.5.2.1. Synthèse et caractérisation :

Mode opératoire :

Le mélange de chlorure de magnésium avec soit l'acide iodique ou l'iode de potassium a donné naissance à des cristaux de couleur rose de petit taille sous forme d'aiguille.

Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre :

Le spectre de la figure III.10, et la figure III.11 montre qu'il s'agit du même cristal c'est le $Mg(IO_3)_2$ la recherche automatique dans la banque de données a donné la superposition avec le composé $Mn(IO_3)_2$ (JCPDS 27-1278). Car ce produit est iso structural avec $Mg(IO_3)_2$ Anydre.

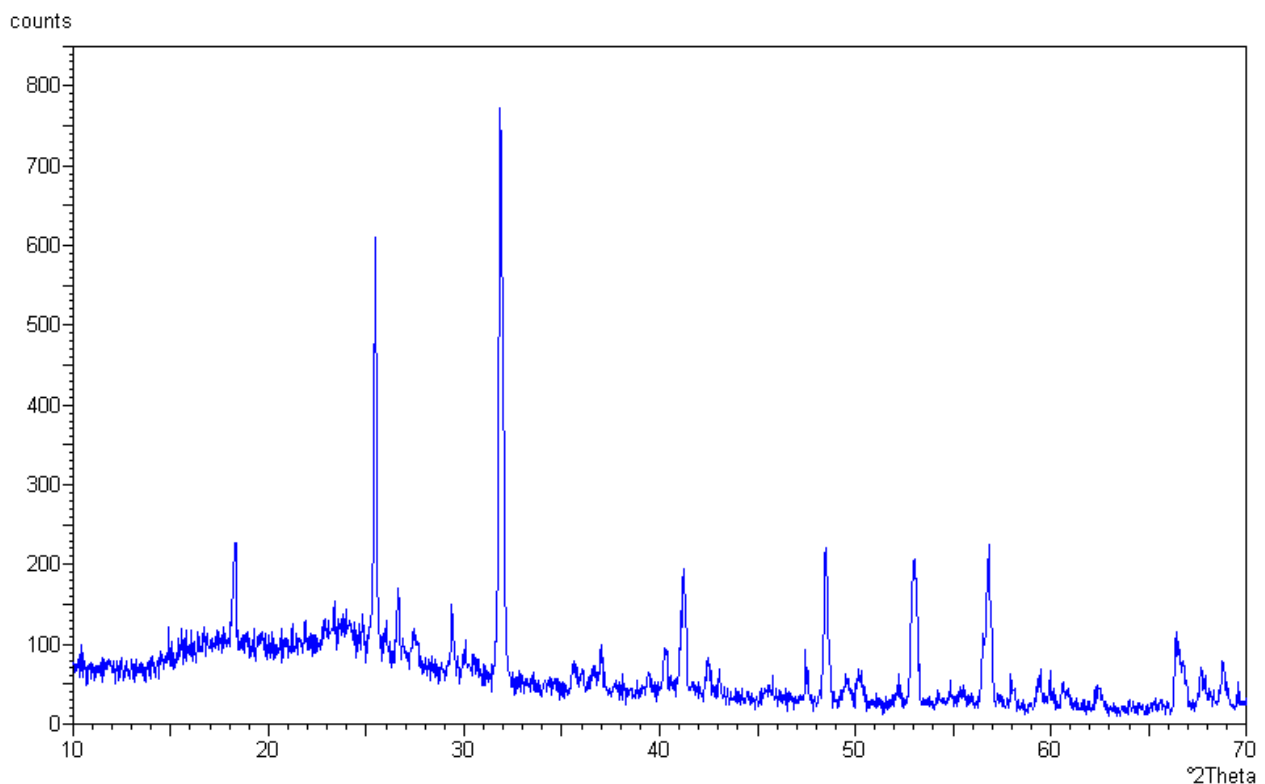


Figure III.10 : diffractogramme de RX sur poudre de $Mgcl_2 -HIO_3$

2theta	Intensité	2theta	Intensité
18.31050	19.86	47.44740	9.65
24.02106	3.48	48.47810	27.76
24.81626	6.36	49.54422	3.68
25.46251	76.71	50.20371	4.36
25.97886	2.68	52.21663	3.29
26.65643	10.19	53.00068	26.14
27.51234	4.66	53.14787	20.72
29.39436	9.92	54.86741	3.11
30.01061	3.81	55.45894	2.53
31.83584	100.00	56.50283	12.46
35.61578	4.42	56.79556	26.13
37.00625	8.31	57.95341	6.28
39.43265	3.37	59.46315	6.90
40.29421	8.12	59.94048	3.80
41.23628	22.66	60.62083	5.09
42.45927	6.51	62.37795	3.66
43.07447	3.68	65.42460	0.41
45.55690	1.98	66.37712	11.38
47.44740	9.65	67.67331	7.62
48.47810	27.76	68.79493	8.96
49.54422	3.68	69.56684	3.03
50.20371	4.36		

Tableau III.7 : les intensités avec les 2theta de diffractogramme RX

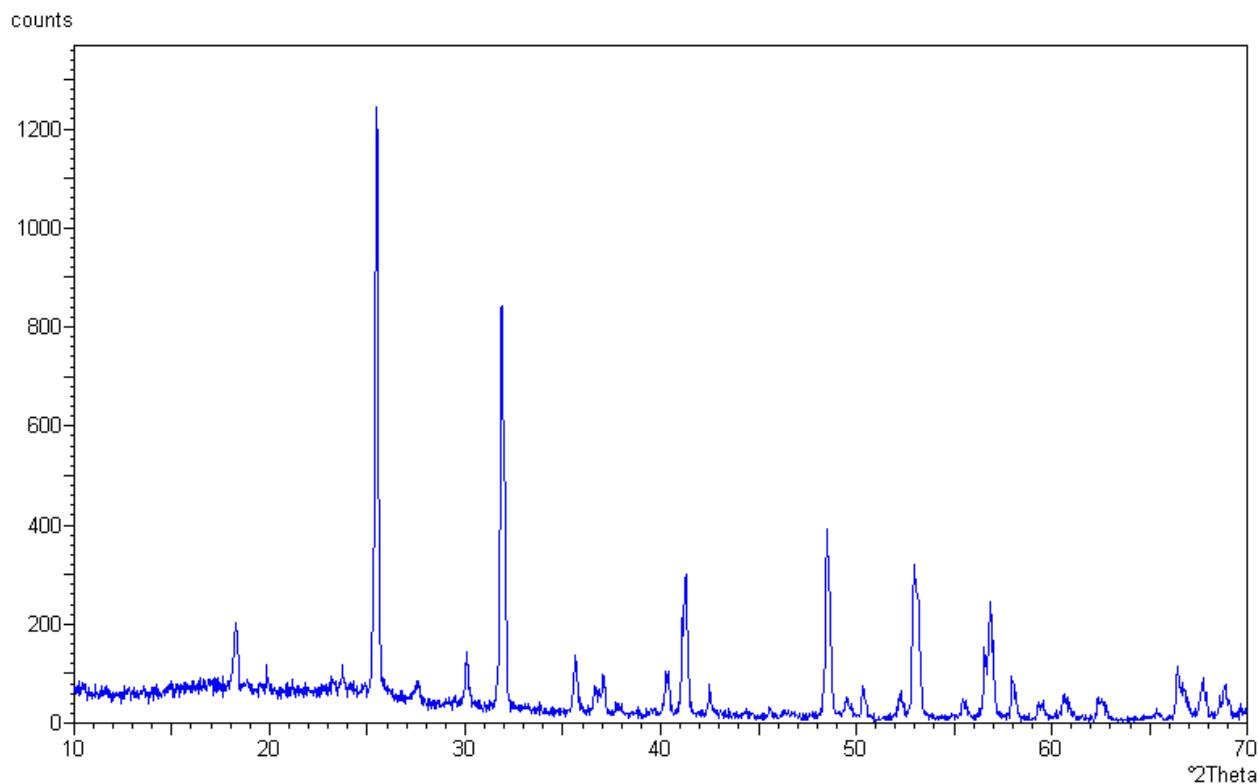


Figure III.11 : diffractogramme de RX sur poudre de $MgCl_2 - KIO_3$

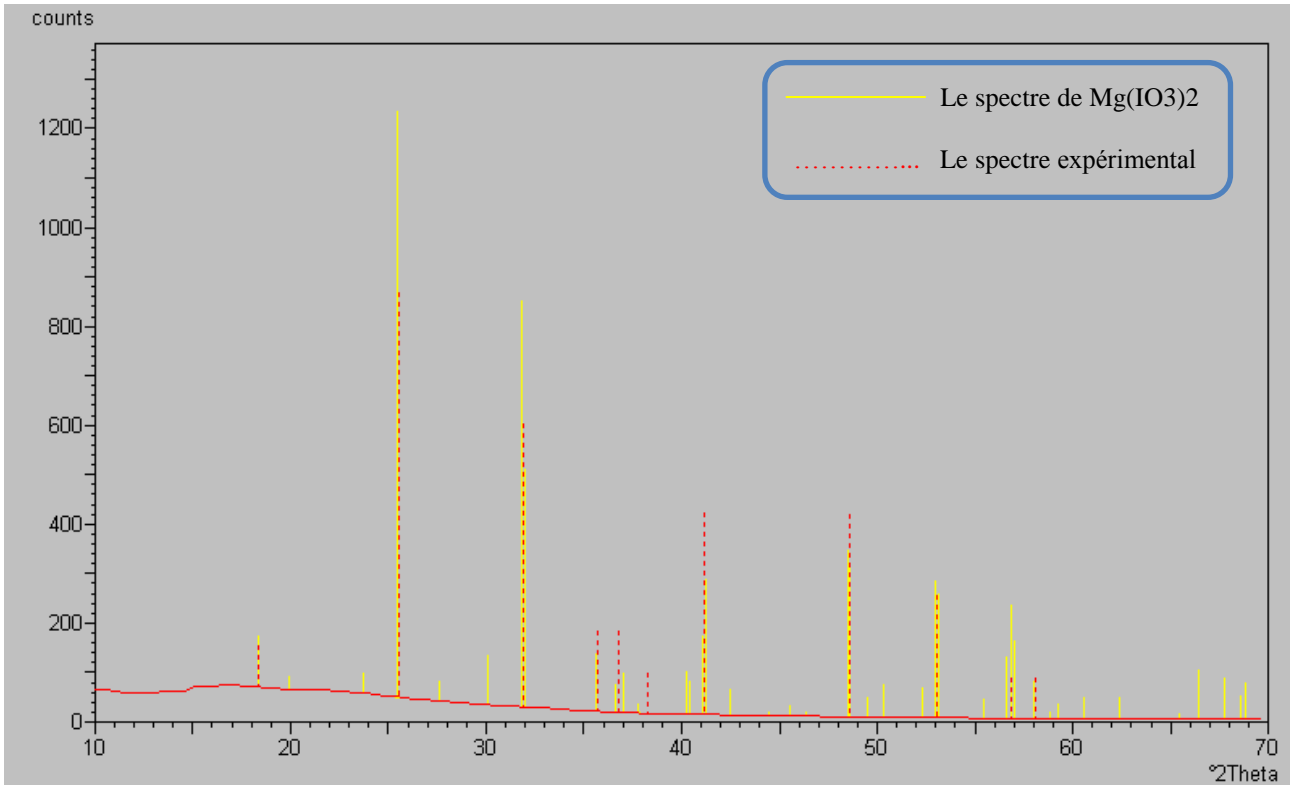


Figure III.12 : diffractogramme de superposition

2theta	Intensité	2theta	Intensité
18.35099	8.77	48.47029	28.45
19.89521	2.28	48.61265	26.18
23.74268	3.46	49.50767	3.39
25.50068	100.00	50.36235	5.56
27.58562	3.20	52.30341	5.00
30.08529	8.37	52.93318	23.23
31.86053	69.32	53.15902	21.10
32.01121	40.56	55.44172	3.29
35.63480	9.68	56.56567	10.42
36.65055	4.55	56.83958	19.16
37.04424	6.71	57.01823	13.11
37.78941	1.45	57.98922	6.17
40.27584	7.31	58.79819	1.20
40.42211	5.71	59.27913	2.43
41.08079	13.36	60.57917	3.48
41.27423	23.18	62.38879	3.61
42.49841	4.27	65.43095	0.81
44.44875	0.50	66.40584	8.15
45.54456	1.62	67.73901	6.89
46.38733	0.75	68.58683	3.82
48.47029	28.45	68.86746	5.95
48.61265	26.18		

Tableau III.8 : les intensités avec les 2theta de diffractogramme RX

Etude structural de composé $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$

III.6. Description de la structure $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$:

a- Environnement du mercure :

L'atome du mercure est lié à huit atomes d'oxygène provenant de cinq groupes iodates soit en monodenté ou en bidenté : deux groupes $\text{I}(1)\text{O}_3$ et trois groupes $\text{I}(2)\text{O}_3$ figure III.24.

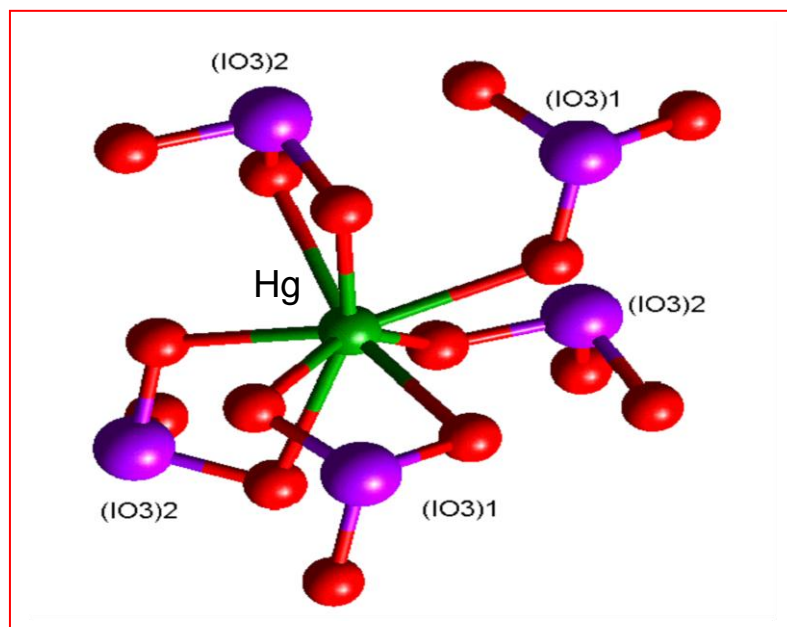


Figure III.13 : Environnement du mercure

La coordination de Hg est caractérisée par quatre liaisons courtes (2.235 \AA à 2.481 \AA) et quatre plus longues (2.592 \AA à 2.884 \AA). C'est assez exceptionnel, généralement les composés du mercure (II) ont deux liaisons très courtes presque colinéaires (2.05 \AA) [6]. L'environnement est complété par quatre liaisons plus faibles, dans des positions équatoriales, formant généralement un octaèdre comprimé [7]. Cependant, l'environnement du mercure dans le présent composé est assez comparable à celui rapporté pour le sulfate du mercure anhydre HgSO_4 [8]. Si on prend tout ces huit liaisons en considération, le concept de valence de liaison [9, 10] nous permet de calculer la valence du mercure qui est égal à 1.99 ce qui prouve que la coordinence de Hg est bien 8.

Le polyèdre est extrêmement déformé et difficile de décrire. Le présent environnement peut être placé entre le dodécahédron et l'antiprisme carré. Le polyèdre de l'iodate de mercure peut être décrit alors sous forme de deux modèles de face carré $[\text{O}4, \text{O}6, \text{O}4', \text{O}6']$ et $[\text{O}1, \text{O}2, \text{O}5, \text{O}3]$, $[\text{O}3, \text{O}4', \text{O}6, \text{O}5]$ et $[\text{O}1, \text{O}6', \text{O}4, \text{O}2]$.

Dans les deux descriptions, l'angle entre les diagonales de la face carré est égal à 65° , valeur intermédiaire entre 45° de l'antiprisme carré et 90° du dodécahédron.

Etude structural de composé Hg(IO₃)₂

b- Environnement de l'iode :

L'environnement de l'iode **I** dans un groupe d'iodate est formé généralement par trois liaisons fortes (longueur de liaison moyenne: 1.81Å), correspondant à une configuration AX₃E, et trois liaisons faibles supplémentaires (longueurs de liaison 2.6Å à 2.9Å); cette coordination est décrite comme octahedral ou l'atome **I** est déplacé du centre le long de l'axe d'ordre 3 (chapitre II). Cette description est valable pour le groupe **I(2)O₃** dans le présent composé tableau III-2-4.

Dans le groupe **I(1)O₃**, il y en a quatre liaisons faibles; dont deux ont une longueur plus grand que 3 Å. Donc on peut se demander si ces contacts doivent être considérés dans la description de la structure.

La valence de l'iode à partir des longueurs de liaisons observées, nous trouvons la somme de la valence égale à 4.73 si nous négligeons les deux oxygènes les plus lointains, et 5.00 si nous incluons ces derniers. Donc, la coordination dans le groupe **I(1)O₃** est en effet 3 + 4. Cette situation a déjà été observée dans bellingerite 3Cu(IO₃)₂·2H₂O [11]. La coordination des deux groupes iodates indépendants vers le mercure est assez différente si on prend en considération les courtes et longues liaisons.

Le groupe **I(1)O₃**, est lié à quatre atomes Hg, il est bidenté avec trois Hg et monodenté avec le quatrième figure III.25.

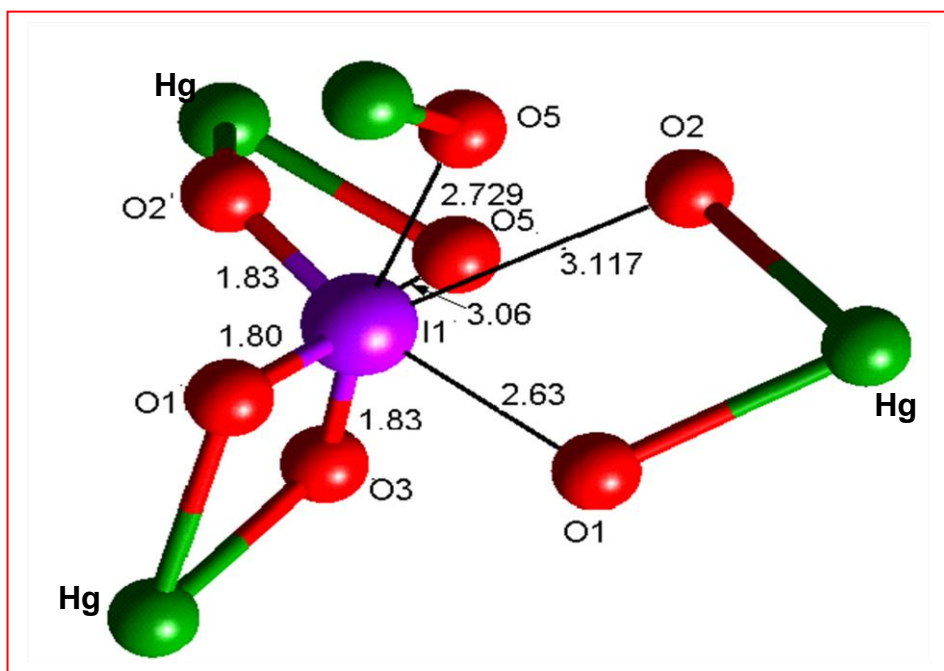


Figure III.14. : Environnement de I(1)O₃

Etude structural de composé Hg(IO₃)₂

La coordination du groupe **I(2)O₃** est compliquée, six atomes Hg sont liés à ce groupe, trois avec un contexte bidenté et les trois autres avec une coordination monodenté figure II.26.

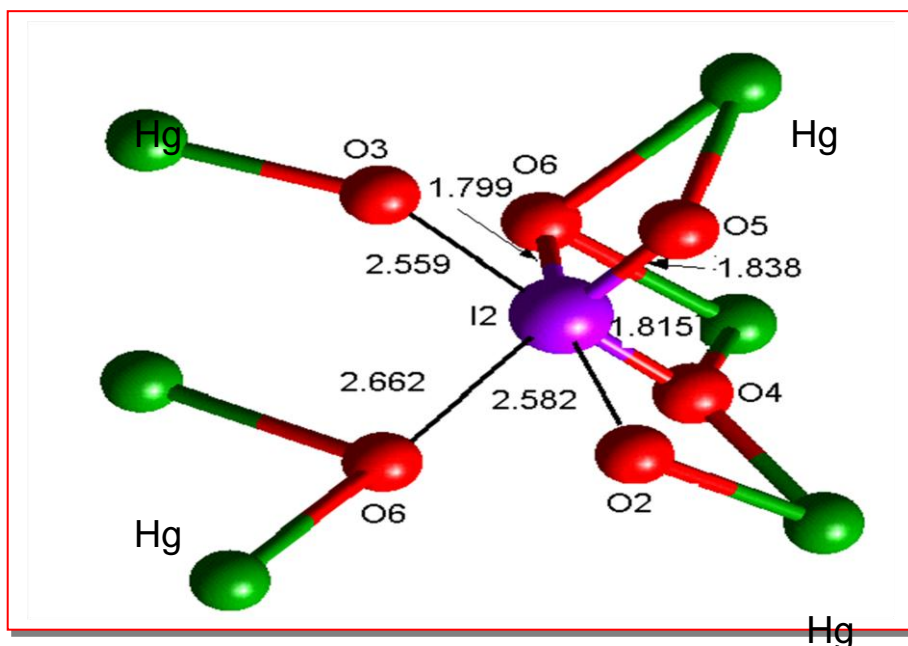


Figure III.15. : Environnement de **I(2)O₃**

Les polyèdres du mercure forment une chaîne hélicoïdale le long de l'axe binaire. Cette liaison est assuré par les oxygènes (**O4 - O6'**) du groupe **I(2)O₃**. Ces chaînes sont liées à l'aide des liaisons courtes (**I-O**) du groupe **I(1)O₃** formant des couches parallèles au **plan (001)** figure III.27.

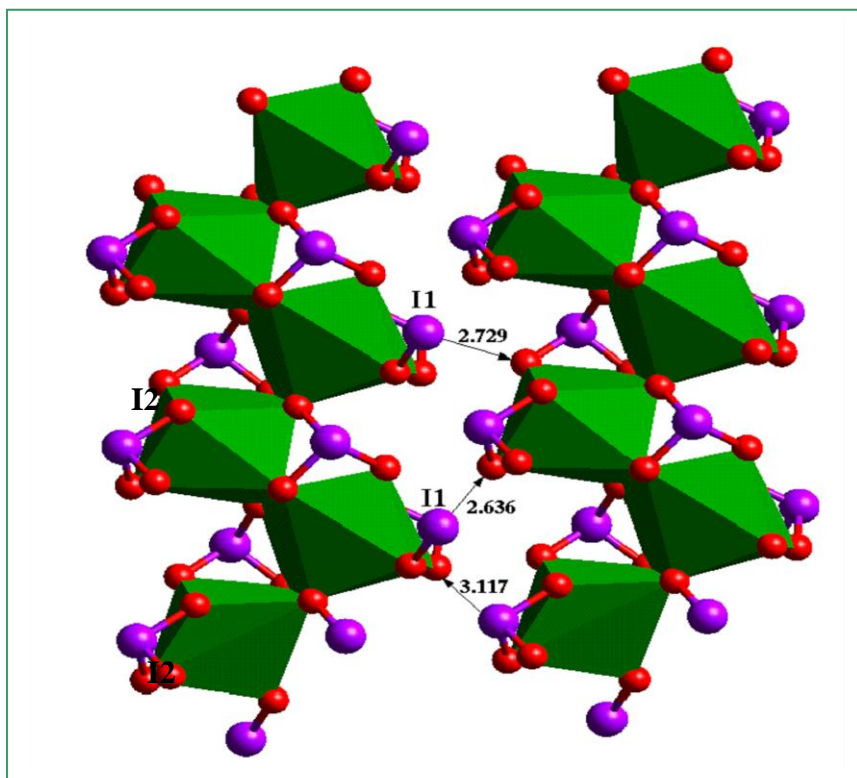


Figure III.16.: Les polyèdres du Mercure

Etude structural de composé Hg(IO₃)₂

Finalement, la structure du cristal de Hg(IO₃)₂, tridimensionnelle, est conçue en liant ces couches à travers les trois longues liaisons du groupe I(1)O₃: **I1-O1=2.64Å**, **I1-O5=2.73Å** et **I1-O2 = 3.12Å**.

Référence bibliographique

- [1] diffractomètre X'Pert PHILIPS de banque de donné 1999
- [2]: Findit FIZ/NIST version 1.4.1 Database 2006-01
- [3]: Crystal engineering strategy for quadratic nonlinear optics Hg (I O₃)₂ Author(s) Bentria, B.; Benbental, D.; Bagieu-Beucher, M.; Mosset, A.; Zaccaroj
- [4]: M. Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Dimorphism in mercury(II) iodate(V): preparation and thermal behaviour of alpha- and beta-(Hg (I O₃)₂) and single crystal structure analysis of beta-(Hg (I O₃)₂) Weil, , Organische Chemie (42,1987-) (2003), 58, 627-632
- [5]: Zeitschnfuer Naturforshung, Tail,B Anorganishe chimie-organishr cheme(42.11987)2003
- [6]: Z,Habboul these Elaboration et caractirisation des nouveaux iodates métallique pour l'ONL
- [7] : bulletin of the publish academy of science chemistry nagelR,Kuemm erlé 50(1),51,66(2002).
- [6]: **A.F. Wells**, structural Inorganic chemistry, clarendon press, Oxford, 1984, p.1158.
- [8]: **M.Weil, R. glaum**, Acta cryst. C53 (1997) 1000
- [9]: **K. Aurivillius, C. Stalhandske, Z Krist.** 153(1980)121
- [10]: **N.E. Brese, M. O' Keeffe**, Acta cryst. B47 (1991) 192
- [11]: **I.D. brown, D. Altermatt**, Acta cryst. B41 (1985) 244
- [12]: **S.Ghose, C. Wan**, Acta Cryst. B30 (1974)965.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons essayé de préparer de nouveaux iodates métalliques non centrosymétriques donc actifs en optique non linéaire .

L'utilisation de ligands asymétriques IO_3^- nous a permis d'obtenir différents composés possédant des propriétés en optique non linéaire quadratique. De plus, les matériaux synthétisés montrent une largeur spectrale nettement supérieures à la plupart des composés utilisés au niveau industriel.

Une méthode de synthèse a été explorée, elle relève de la chimie en solution par double décomposition. Le champ qui s'ouvre avec cette méthode est tellement vaste que les résultats exposés ne constituent qu'une exploration préliminaire du domaine. En particulier, presque toutes les structures des produits obtenus **$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** , **$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** , **$\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** , **$\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** , **$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$** . sont optiquement actif mais vu leurs mauvaises stabilités thermiques met un frein de leurs utilisation. Les cristaux ont été directement obtenus par synthèse en solution.

Les éléments métalliques des sels permettant d'accéder à un iodate complexe, c'est à dire bimétalliques sont nombreux : Zn, Co, et Hg.

Le dernier chapitre présenté dans ce travail a permis de définir assez précisément des tentatives pour la préparation d'iodate bimétallique : **$\text{ZnHg}(\text{IO}_3)_4$** et **$\text{CoHg}(\text{IO}_3)_4$** . Mais malheureusement on a pas pu l'avoir par chimie douce.

La réaction de base de préparation des iodates métalliques est maintenant bien contrôlée et la technique de caractérisation est bien maîtrisée. Le travail sera poursuivi afin d'élaboré des nouveaux composés ainsi que le développement d'une technique de cristallogenèse performante dans le but d'application au niveau industriel.

Le travail qui reste à effectuer désormais est l'obtention de cristaux de tailles suffisantes pour pouvoir effectuer une résolution de structure sur monocristal

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 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le travail présenté dans cette thèse porte essentiellement sur la synthèse et caractérisation de quelque composé métallique. En a préparé des solutions dans un milieu H_2O , qui composé de deux métal ($\text{ZnCl}_2\text{-HgCl}_2, \text{CoCl}_2\text{-HgCl}_2$) en mélange une fois avec potassium iodate et d'autre fois avec acide iodique pour obtenu des cristaux bimétalliques optiquement actif ; mais après la caractérisation par rayon X sur poudre en trouve que c'est composé sont pas bimétallique en trouve $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ et d'autre structure qui sont hydraté. En a changé le milieu l' H_2O par HNO_3 acide nitrique mais cette fois avec $\text{ZnCl}_2\text{-HIO}_3, \text{MgCl}_2\text{-KIO}_3$ et $\text{MgCl}_2\text{-HIO}_3$ après la caractérisation par rayon X sur poudre en obtenu des structures anhydre.

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 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Annexe

Etude structural

de composé

Hg(IO₃)₂