

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليدجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

Par : CHIKHAOUI Rihab

THÈME

Etude expérimentale et théorique de quelques propriétés physiques d'un matériau à base de zinc

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Lefkaier Iben Khaldoun</i>	<i>Professeur</i>	<i>UATL</i>	<i>Président</i>
<i>Benarrache Souad</i>	<i>MAA</i>	<i>ENSL</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mouattah Dalila</i>	<i>MAA</i>	<i>UATL</i>	<i>Examineur</i>
<i>Ben moulai Hebboul Zoulikha</i>	<i>MCA</i>	<i>UATL</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Benghia Ali</i>	<i>MAB</i>	<i>UATL</i>	<i>Co-Rapporteur</i>

Année Universitaire : 2018- 2019

Remerciements

*Ce travail de thèse a été réalisé aux quatre laboratoires, le laboratoire pédagogique département sciences de la matière Université Amar Telidji de Laghouat, dirigé par l'ingénieur **Benmoulai Sara** pour réaliser la synthèse chimique, au laboratoire physicochimie des matériaux (LPCM) Université Amar Telidji de Laghouat, dirigé par le Professeur **Guibadj Abdel Nacer** pour la caractérisation IR, au laboratoire de diffraction des rayons X sur poudre dirigé par le maître de conférences **Hebboul Zoulikha** pour l'analyse spectrale par RX, et au laboratoire physique des matériaux dirigé par le Professeur **Lefkaier Iben Khaldoun** pour le calcul Ab initio;*

Je tiens à les remercier tous d'avoir accueilli dans leurs laboratoires, je suis très reconnaissante pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

*Je remercie tout particulièrement avec mon plus sincère gratitude à ma directrice de thèse Madame **Benmoulai Hebboul Zoulikha**, maître de conférences à l'Université Amar Telidji-Laghouat, et mon co-directeur de thèse Monsieur **Benghia Ali**, Docteur - maître assistant au département de sciences de la matière à l'Université Amar Telidji de Laghouat, qu'ils ont fait preuve de patience, d'enthousiasme, pour leurs multiples conseils et pour tout le temps qu'ils ont consacré à diriger ce mémoire. J'ai pu bénéficier de leurs expériences et leurs compétences.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Lefkaier Iben Khaldoun**, professeur au département de sciences de la matière faculté des Sciences à l'Université Amar Telidji de Laghouat avant tout pour les discussions à propos de mon sujet, pour ses conseils très enrichissants, pour son soutien moral, et pour avoir accepté de présider le jury.*

*J'exprime mes remerciements à Mademoiselle **Mouattah Dalila**, maître assistant chargé de cours au département de sciences de la matière à l'Université Amar Telidji de Laghouat, et à Mademoiselle **Benarrache Souad** Maître assistant chargé de cours à l'école normale supérieure de Laghouat pour m'avoir fait l'honneur d'être les examinatrices de ce travail.*

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

Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin !!!

Dédicace

Avant tout, le grand et le vrai merci à Allah qui m'a donnée la force et la vie Pour accomplir mes études.

Je dédie ce modeste travail :

A Mon cher père : *Qui m'a permis de réaliser et de réussir mes études. Merci pour vos conseils et pour vos encouragements. Dieu Puissant te donne la bonne santé ; longue vie et bonheur.*

A Ma chère mère : *Source d'amour, à la lumière de mon existence. Dieu Puissant t'accorde la bonne santé et longue vie.*

A Mon cher oncle : *Mohamed Boudali BOUZIANI qui me soutenir tout le temps.*

A Mon cher mari : *Qu'on sacrifie leur vie pour ma réussite, j'espère de tout mon cœur qu'en ce tu es fière de moi, et que je réalise l'un de vos rêves, merci beaucoup pour vos encouragements. Dieu Puissant t'accord la bonne santé et longue vie et bonheur.*

A Mes sœurs les fleurs de ma vie : *Azhar, Khadija, Khaoula et Sajida.*

Que dieu vous protège et vous accord un brillant avenir avec une vie pleine de joie, de bonheur et succès.

A Mes belles tantes : *qu'elles sont pour moi des exemples de persévérance et de générosité.*

A tous les membres de ma famille et a tous mes amis.

CHIKHAOUI RIHAB

SOMMAIRE :

INTRODUCTION GENERALE	8
 <u>Partie expérimentale</u> 	
1-Matériels et méthodes	12
A-1-La spectroscopie infrarouge FT-IR	12
A-2- Préparation des échantillons pour l'analyse	13
B-Le Microscope optique	14
C-1- Diffraction des rayons x sur poudre	15
C-2-Caractéristiques techniques	15
C-3-Préparation des échantillons pour l'analyse	15
D- Description des logiciels	16
a-Le logiciel Poudrix :	16
b- Le logiciel VESTA	17
2-Synthèse et caractérisation	18
2-1 -Mode opératoire	18
a-Par Chimie douce (P atmosphérique)	18
• Test préliminaire de taille des particules	19
a-1-Caractérisation par IR	20
b-Par chimie douce (synthèse solvothermale)	21
b-1-Caractérisation par IR et DRX	22
2-2 Etude structurale de Zn(IO₃)₂	23
a- Le diagramme de poudre simulé (DRX)	23
3-Propriétés physiques	26
3-1-Propriété électronique	26
a-Structure de bande électronique	26
3-2-Propriétés optiques	28
a-Fonction diélectrique	28
3-3-Propriétés optiques	32
a-Constantes élastiques	32
4-CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE	36
5-Références bibliographiques	38

La liste des abréviations :

- BC :** Bande de conduction
- BV :** Bande de valence
- DFT :** La théorie de la fonctionnelle de la densité
- DRX :** Diffraction des rayons X
- Ecut :** La convergence de l'énergie totale.
- GGA :** Generalised gradient approximations
- IR :** Infrarouge
- ONL :** Optique non linéaire
- PBE :** Perdew–Burke–Ernzerhof

La Liste des figures :

Figure	Titre	Page
I	Interprétation quantique du processus de doublage de fréquence. L'absorption de deux photons pompes de fréquence ω est suivie de l'émission d'un photon de fréquence 2ω .	9
1	Spectromètre Jasco FT/IR-4200	12
2	Préparation des échantillons	13
3	Spectre infrarouge	14
4	Le microscope optique	14
5	Diffractomètre de rayons X sur poudre X'pert Philips	15
6	Préparation des échantillons	16
7	Les données sur le logiciel Poudrix	17
8	Description sur VESTA	17
9	Le schéma de principe du mode opératoire	18
10	Observation par microscope optique	19
11	Solution après le bain ultrason	19
12	Spectre infrarouge du produit obtenu	21
13	Etapas de traitement de la bombe solvothermale dans l'étuve	21
14	Le schéma de principe du mode opératoire	22
15	Spectre infrarouge du produit obtenu 3 ^{ème} méthode	23
16	Diffractogramme du composé obtenue par le système $\text{NaIO}_3\text{-ZnCl}_2$	23
17	Diagramme théorique de diffraction de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	24
18	L'environnement de Zn dans le composé $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	24
19	Environnements de l'iode dans le composé $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	24
20	la structure de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ du groupe spacial noncentrosymétrique P_{21} en projection sur le plan (001)	25
21	La structure de bandes des électrons libres et d'électrons dans un cristal	26
22	Structure de bandes électroniques de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ calculée dans l'approximation GGA et PBE	27

23	Les parties réelles et imaginaire de la Fonction diélectrique de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ selon les trois axes X,Y,Z calculée dans l'approximation GGA et PBE	29
24	Schéma explicatif de la relation entre les pics de partie imaginaire de la fonction diélectrique et la structure de band électronique de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ avec quelques seuils de transition	32

La Liste des tableaux :

tableau	Titre	Page
I	Données cristallographiques d'études précédentes portant sur différents iodates de métaux (II) et sur α -LiIO ₃	10
1	Longueurs (Å) et quelques angles (°) dans Zn(IO ₃) ₂	25
2	Les constantes d'élasticités C _{ij} de Zn(IO ₃) ₂ calculées en utilisant la GGA-PBE	30
3	Les constantes d'élasticités C _{ij} de Zn(IO ₃) ₂ calculées en utilisant la GGA-PBE	33
4	Les critères de stabilité mécanique de Zn(IO ₃) ₂	34
5	Le module de Young pour quelques échantillons dont la valeur est comprise entre 0.001 GPa et 1 000 GPa	35

Introduction générale

La découverte de phénomènes d'optique non linéaire (ONL) dans des cristaux inorganiques a été faite en 1961 [1] peu de temps après l'apparition des sources laser [2]. Au cours de la décennie qui a suivi, les propriétés ONL de nombreux cristaux minéraux (oxydes ou sels inorganiques) ont été caractérisées (génération d'harmoniques supérieures, mélange de fréquences...).

Les phénomènes ONL permettent de nombreuses applications dans les domaines de l'optique intégrée, des télécommunications, du stockage optique de l'information, de la spectroscopie, de la médecine (diagnostics médicaux et scalpels laser) de la télémétrie, de la détection de polluants [3] [4]. Les matériaux actuellement utilisés ont des applications qui vont du proche UV, en passant par le domaine du visible au proche infrarouge autour de la première fenêtre de transparence de l'atmosphère utilisée par les télécommunications (1.33-1.5 μm) : projection couleur, stockage optique haute densité, communications sous-marines, etc... Il existe deux autres fenêtres de transparence de l'atmosphère dans le moyen IR, les fenêtres II (3-5 μm) et III (8-12 μm) qui peuvent présenter de nouvelles applications en particulier dans le domaine de l'armement avec le développement de dispositifs anti-vision infrarouges [3][5].

Au cours des années 70-80, la démonstration d'efficacité ONL dans des cristaux organiques moléculaires de deux ordres de grandeur supérieurs à celles des meilleurs matériaux inorganiques [6-8], était très prometteuse. Cependant, leurs faibles stabilités thermiques, mécaniques, et chimiques sont un frein à leur utilisation dans un dispositif ONL.

Aussi, la recherche est-elle portée sur la fonctionnalisation de matrices hôtes minérales pour des molécules organiques à transfert de charge. Les chromophores utilisés sont des entités organiques dérivées des nitropyridines et nitroanilines. Malgré les résultats remarquables obtenus avec ces matériaux, cette stratégie est remise en question du fait de la faible stabilité thermique, et donc de la faible stabilité sous irradiations laser.

Kurtz et ses collaborateurs [9] ont suggérés que les molécules ou les ions de la forme BO_x^{n-} où l'atome B contient une paire d'électrons libres, ne pourrait pas être un problème de construction des cristaux non centrosymétriques, donc ils ont considéré les ions de l'halate (IO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^-) et ions du chalcogénite (TeO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , SO_3^{2-}) comme bons candidats pour l'ONL.

En effet, une très haute fréquence d'acentricité a été trouvée dans $\text{M}^{\text{I}}\text{IO}_3$ et $\text{M}^{\text{II}}\text{TeO}_3$. Environ 30% de ces iodates anhydres sont des cristaux non centrosymétriques

et peu d'entre eux, tel que $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, expose des propriétés non linéaires notables [10].

Parmi les différentes familles déjà répertoriées, **phosphates, borates, niobates...**, nous avons retenus la famille des iodates. Ces matériaux sont en effet les seuls à pouvoir être préparés par des méthodes en solutions à basse température et vont certainement permettre d'élargir le domaine de transparence. Dans tous les cas, la stabilisation des composés par des liaisons fortes de coordination et si possible l'établissement de réseaux tridimensionnels seront recherchés.

Les résultats de travaux précédents ont montré que les composés iodates présentent un bon compromis dans toutes les propriétés recherchées pour un matériau doubleur de fréquence (Génération de second harmonie GSH) d'une part, et d'autre part une bonne stabilité chimique et thermique, un seuil de dommage optique satisfaisant, et une transparence sur poudre allant de $0.4 \mu\text{m}$ jusqu'à 12 voire $13 \mu\text{m}$ pour les meilleurs.

Rappelant que GSH est lorsque deux ondes lumineuses incidentes de fréquence ω lui parviennent simultanément, elles engendrent une polarisation non linéaire qui rayonne une onde de fréquence double 2ω (Figure I).

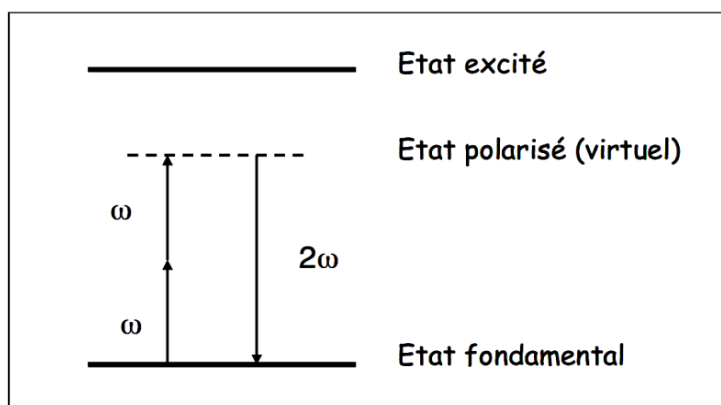


Figure I : Interprétation quantique du processus de doublage de fréquence.

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

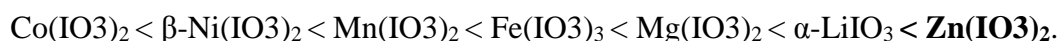
Des analogies structurales concernant les iodates anhydres non centrosymétriques de métaux de transition 3d et du magnésium aient été mentionnées (grande similitude des diffractogrammes de poudre et des paramètres de maille). Ainsi, l'indexation des diffractogrammes de poudre et/ou la résolution structurale sur monocristaux a été effectuées soit dans le groupe d'espace $P6_3$ (dans lequel la structure de $\alpha\text{-LiIO}_3$ 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 $\alpha\text{-LiIO}_3$.

Tableau I : Données cristallographiques d'études précédentes portant sur différents iodates de métaux (II) et sur α -LiIO₃ [11].

composé	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β ou γ (°)	V (Å ³) / Z	groupe d'espace	méthode de diffraction
α -LiIO ₃	5,4815(3)	5,4815(3)	5,1709(4)	$\gamma = 120$	134,5 / 2	<i>P</i> 6 ₃	poudre
α -LiIO ₃	5,478(3)	5,478(3)	5,170(2)	$\gamma = 120$	134,4/2	<i>P</i> 6 ₃	monocristal
Zn(IO ₃) ₂	5,489(2)	5,124(3)	9,418(2)	$\beta = 90,5(3)$	264,88/ 2	<i>P</i> 2 ₁	poudre
Zn(IO ₃) ₂	5,469	10,938	5,116	$\gamma = 120$	265,03/ 2	<i>P</i> 112 ₁	poudre
Mg(IO ₃) ₂	5,478	5,478	5,128	$\gamma = 120$	133,3/ 1	<i>P</i> 6 ₃	poudre
Mg(IO ₃) ₂	10,943(1)	10,943(1)	5,163(1)	$\gamma = 120$	535,5 / 4	<i>P</i> 6 ₃	poudre
Co(IO ₃) ₂	10,960(1)	10,960(1)	5,077(1)	$\gamma = 120$	528,2 / 4	<i>P</i> 3	monocristal
Mn(IO ₃) ₂	11,178(2)	11,178(2)	5,035(1)	$\gamma = 120$	544,7 / 4	<i>P</i> 3	poudre
β -Ni(IO ₃) ₂	10,783(3)	10,783(3)	5,147(1)	$\gamma = 120$	518,3 / 4	<i>P</i> 3	poudre
α -Cu(IO ₃) ₂	5,569(1)	5,111(1)	9,269(1)	$\beta = 95,82(2)$	262,5 / 2	<i>P</i> 2 ₁	monocristal

L'iodate de zinc Zn(IO₃)₂ est connu depuis très longtemps puisqu'il est signalé par Gay-Lussac en 1815 [12] et Rammelsberg en 1838 [13], les études structurales de ce composé sont contradictoires. La maille élémentaire et le groupe spatial *P*2₁ sont publiés en 1976 [14] et réaffinés sur poudre en 2000 [15]. La détermination structurale est effectuée sur poudre en 1982 par Liang et al. [16] dans le même groupe d'espace *P*2₁, avec un choix de maille différent. La résolution est très approximative puisque tous les atomes d'oxygène sont placés dans un même plan moyen.

Une étude comparative entre des iodates métalliques isostructuraux montre que l'iodate de zinc possède le signal le plus intense en GSH [11], parmi les autres iodates à métaux de transition connus :



Les iodates des métaux de transition qui absorbent dans le visible montrent une intensité plus faible du signal GSH qui peut être due à l'absorption d'une partie de celui-ci. Ces dernières années, les synthèses d'iodate de fer [17] et l'iodate de lanthane [18] avaient permis d'affiner la structure du matériau et de vérifier la forte réponse optique non-linéaire des poudres nanométriques ainsi produites, l'intérêt porté aux nanosciences et nanotechnologies n'a cessé d'augmenter et le nombre de groupes scientifiques travaillant dans ce domaine augmente aussi régulièrement [19]. Ce domaine regroupe toutes les études portant sur des objets et/ou des systèmes se situant à l'échelle nanométrique c'est-à-dire entre 1 et 100 nm. À cette échelle, ces derniers peuvent en effet acquérir de nouvelles propriétés avec des effets de taille observés [19] ces propriétés peuvent être totalement différentes de celles des systèmes massifs ou des atomes et molécules isolés.

Parmi les nombreuses voies en développement on pourrait citer les nanoparticules pour la protection électromagnétique et pour le diagnostic médical...

Dans la plupart des cas, synthétiser des nanoparticules de taille et de morphologie bien contrôlées est nécessaire au développement de ces nouvelles applications. Ce travail s'intéresse plus particulièrement aux domaines biologique et médical. Les nanoparticules peuvent pénétrer plus facilement les cellules, les tissus et nos organes que des particules micrométriques. Ainsi, l'utilisation de nanoparticules fonctionnalisées comme marqueurs optiques spécifiques en imagerie biologique pourrait ouvrir de nouvelles voies pour le traitement et le diagnostic précoce de certains cancers.

Dans ce cadre, notre objectif est de développer une technique à faire minimiser la taille des particules de l'iodate de zinc : Technique mécanique, hydrothermale, chimie douce..., aussi de vérifier et comparer avant tout par le calcul *Ab initio* (DFT) la structure de l'iodate de zinc publiée en 1982 où la résolution structurale a été faite par la méthode de poudre et une deuxième résolution structurale sur monocristal publiée en 2005 et de déterminer pour la première fois quelques propriétés optiques et mécaniques de $Zn(IO_3)_2$.

Dans la partie expérimentale de ce manuscrit nous présentons les différents matériels et techniques utilisés, suivie d'une étude préliminaire sur l'élaboration des nanoparticules de $Zn(IO_3)_2$ puis une caractérisation par la diffraction des Rayons X, et la spectroscopie infra rouge en suite une description structurale de $Zn(IO_3)_2$ et on termine cette partie par une étude théorique des propriétés physiques par DFT. Et enfin est réservée pour une conclusion générale qui récapitule les différents résultats obtenus et les perspectives.

Partie expérimentale

1-Matériels et méthodes

A-1-La spectroscopie infrarouge FT-IR

Les spectres infrarouges ont été effectués sur un spectromètre **Jasco FT/IR-4200** dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ disponible au Laboratoire physicochimie des matériaux (LPCM) université de Laghouat (Figure 1).



Figure 1 : Spectromètre **Jasco FT/IR-4200**.

Dans l'infrarouge, les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (infrarouge proche) voire de rotation (infrarouge lointain). Les bandes d'absorption observées sur les spectres obtenus ne peuvent pas être interprétées après 650 cm^{-1} (14.4 mm) du fait de la technique utilisée (ATR). Pour les composés iodates, les bandes d'absorption présentes autour de 750 cm^{-1} sont dues aux vibrations des liaisons I-O du groupement IO_3^- . Ils existent quatre modes principaux de vibration pour l'anion iodate qui sont actives en infrarouge et en Raman :

- (a) ν_1 : élongation symétrique O-IO₂ à $630\text{-}7800\text{ cm}^{-1}$ ($12.8\text{-}15.9\text{ mm}$)
- (b) ν_2 : déformation symétrique -O.IO₂ à $350\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ($25\text{-}28.6\text{ mm}$)
- (c) ν_3 : élongation antisymétrique à $730\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ ($12.2\text{-}13.7\text{ mm}$)
- (d) ν_4 : déformation asymétrique à 330 cm^{-1} (30.3 mm)

Dans les composés iodates, les bandes d'absorption dominantes se trouvent entre 700 cm^{-1} et 800 cm^{-1} , les modes de vibration correspondants sont : ν_1 , $2\nu_2$, ν_3 , $2\nu_4$ et $\nu_2 + \nu_4$. Des travaux ont montré que le mode ν_3 pouvait se fragmenter en deux sous modes ν_{3a} et ν_{3b} .

Les bandes de vibration de liaison M-O dans les structures iodates se situent généralement entre 400 cm^{-1} et 700 cm^{-1} . Les absorptions IR les plus fortes sont souvent dues à des groupes très

polaires tels que C=O, N-O, O-H. Un composé est considéré comme transparent lorsque la transmittance est supérieure à 50% [11]. Les spectres infrarouges ont été enregistrés en utilisant la technique de F.T.I.R (Infrarouge a transformé Fourier). 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 comme CO₂) qui va être soustrait automatiquement au spectre infrarouge de l'échantillon. Dans nos analyses nous n'avons pas purgé l'appareil.

A-2- Préparation des échantillons pour l'analyse

Un mélange de poudre bien broyé (Echantillon – KBr) (1/3) a été réalisé à l'aide d'un mortier en Agathe (Figure 3-a), puis placé dans une pastilleuse (Figure 2-b) et mené à une pression 60 bars pendant 2 min (Figure 2-c).

La pastille en suite placer dans un support (Figure 2-d) adapté au spectromètre et le spectre est enregistré en suivant les instructions sur l'appareil.

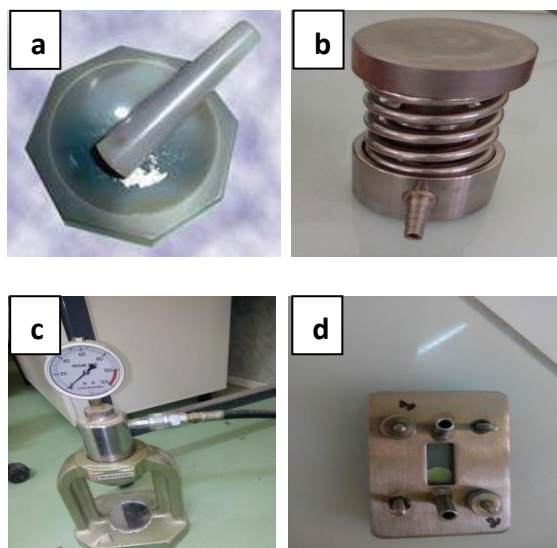


Figure 2 : Préparation des échantillons

a-Mortier. c-Control de pression
b-Pastilleuse d-Support.

La qualité de la pastille détermine la qualité du spectre. Voici un exemple d'un spectre IR d'un composé solide en pastille de KBr de mauvais et de bon qualité (Figure 3).

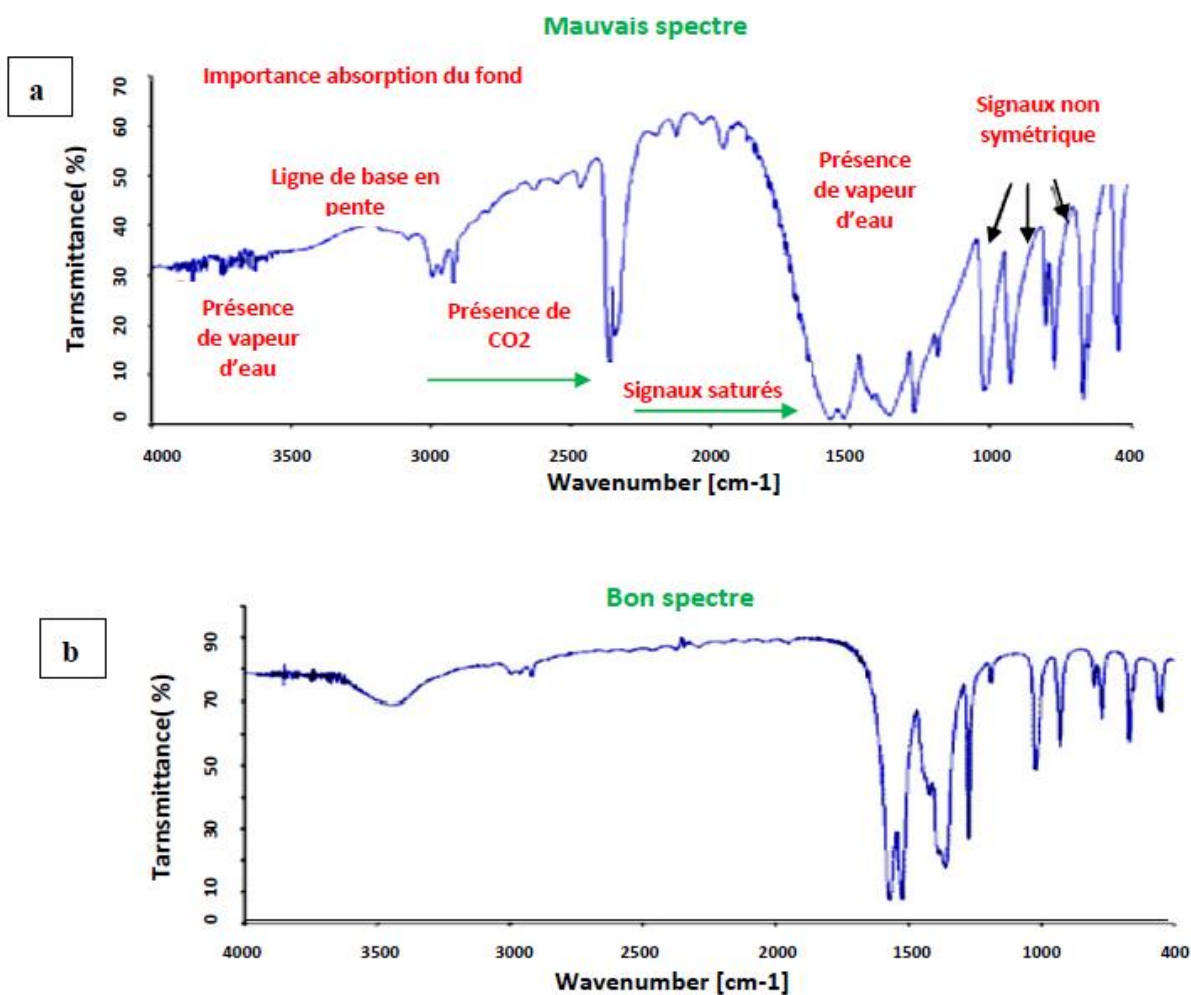


Figure 3 : Spectre infrarouge

B-Le Microscope optique

Le microscope optique de type (Sinal LII00A) (Figure 4) disponible au laboratoire pédagogique de chimie département sciences de la matière université de Laghouat a été utilisé pour visualiser la morphologie des échantillons. Cette qualité de microscope optique contient des différents genres des têtes : monoculaire, binoculaire ou trin oculaire inclinée à 30°, rotative sur 360°, tube longueur 160mm.



Figure 4 : Le microscope optique.

Propriétés :

- Objectif achromatique IOS, plan, semi-plan ou semi plan à correction infinie.
- Tête rotative sur 360° platine XY incorporée.
- Fond noir en option.

C-1- Diffraction des rayons x sur poudre

Les spectres de diffraction des rayons X sur poudre ont été effectués sur un Diffractomètre **X'pert Philips** (Θ - 2Θ) disponible au laboratoire pédagogique de chimie département sciences de la matière université de Laghouat (figure 5).



Figure 5 : Diffractomètre de rayons X sur poudre X'pert Philips

La technique de caractérisation par diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive des matériaux cristallins permettant d'identifier la structure de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (poudre ou lames). Les diffractogrammes sont obtenus en enregistrant l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de déviation 2Θ du faisceau incident assisté par un micro-ordinateur type DELL.

C-2- Caractéristiques techniques

- Générateur de haute tension (40 mA-50Kv).
- Source à rayons X : Tube de rayons X à anode en cuivre (1.54\AA).
- Goniomètre de configuration Θ - 2Θ .

C-3- Préparation des échantillons pour l'analyse

La poudre est bien broyée à l'aide d'un mortier (Figure 6-a), puis placée dans un porte échantillon (Figure 6-b), prélevé avec une pince spéciale (Figure 6-c). Ensuite placée dans le diffractomètre (Figure 6-d).

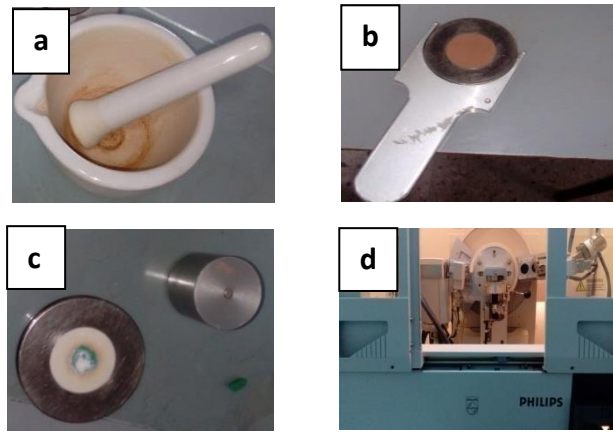


Figure 6 : Préparation des échantillons

a-Mortier

c- porte échantillon

b-pince spéciale (supporte)

d-diffractomètre.

D- Description des logiciels

a-Le logiciel Poudrix :

Le Poudrix est un programme de simulation de diagramme de diffraction en poudre pour la source de rayons X standard, du rayonnement synchrotron ou des neutrons. Il comprend le programme GETSPEC, qui permet de calculer les opérations de symétrie pour des positions spéciales pour traiter n'importe quel groupe spatial donné selon les symboles HALL ou symboles HERMANN-MAUGUIN. Il est développé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique à l'Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) France. Nous avons fait entrer les données cristallographiques (.CIF) de $Zn(IO_3)_2$ (1982). La Figure 7 montre les paramètres de maille, le système cristallin, le groupe spatial, la longueur d'onde de diffraction, les positions atomiques (x,y,z). La relation qui lie la distance interréticulaire **d** pour une structure monoclinique est :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

Tel que :

h,k,l : les indices de Miller.

a,b,c : paramètres linéaires.

β : paramètres angulaires.

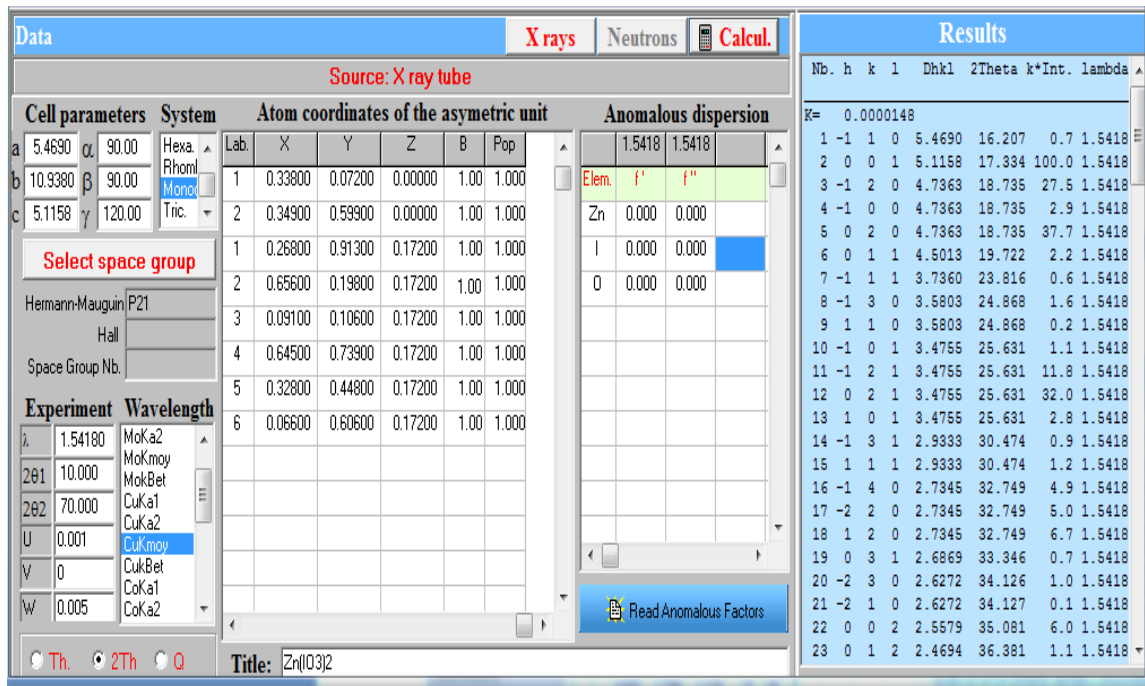


Figure 7 : Les données sur le logiciel Poudrix

b- Le logiciel VESTA

Le logiciel VESTA est un programme de visualisation 3D (Figure 8) pour les structures chimiques, données volumétriques telles que la densité électronique, et les morphologies cristallines. Il accepte de nombreux formats, dont entre autres les fichiers VASP POSCAR, CONTCAR, CHGCAR et LOCPOT, les fichiers (.xyz) et (.cif) etc pour traiter un nombre pratiquement illimité d'objets tels que des atomes, des liaisons, des polyèdres et polygones sur les isosurfaces tant que la capacité de mémoire est suffisante.

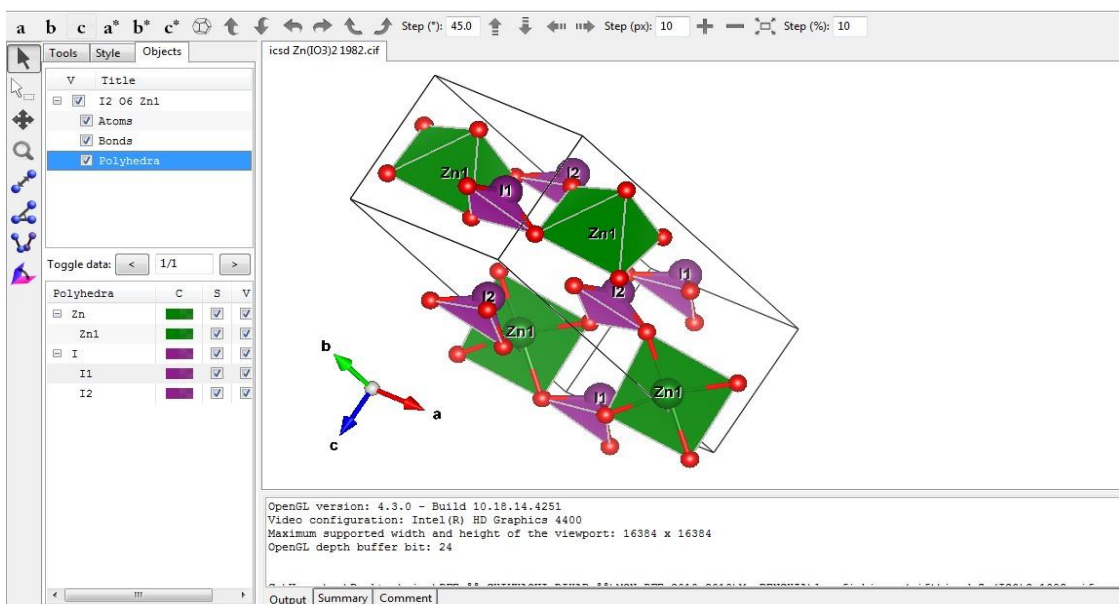


Figure 8 : Description sur VESTA

2-Synthèse et caractérisation

L'iodate de Zinc anhydre peut être préparé par le chauffage à 200C° de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou lorsqu'on fait réagir en milieu nitrique l'iodate de sodium avec un excès de nitrate de zinc en laissant cristalliser le sel à 70C° . La densité du sel anhydre est 5.063[20].

2-1-Mode opératoire

a-Par Chimie douce (P atmosphérique)

Notre étude est basée sur le changement des réactifs dans deux différents milieux l'acide nitrique et l'eau distillée. Afin d'obtenir l'iodate de Zinc anhydre, les deux réactifs de départ sont solubilisés séparément dans le milieu convenable ensuite on fait le mélange des deux réactifs (Figure 9). Une poudre blanche est obtenue pour les deux réactions, le rendement est de l'ordre de 68.7% pour la première préparation et 95.13% pour la deuxième.

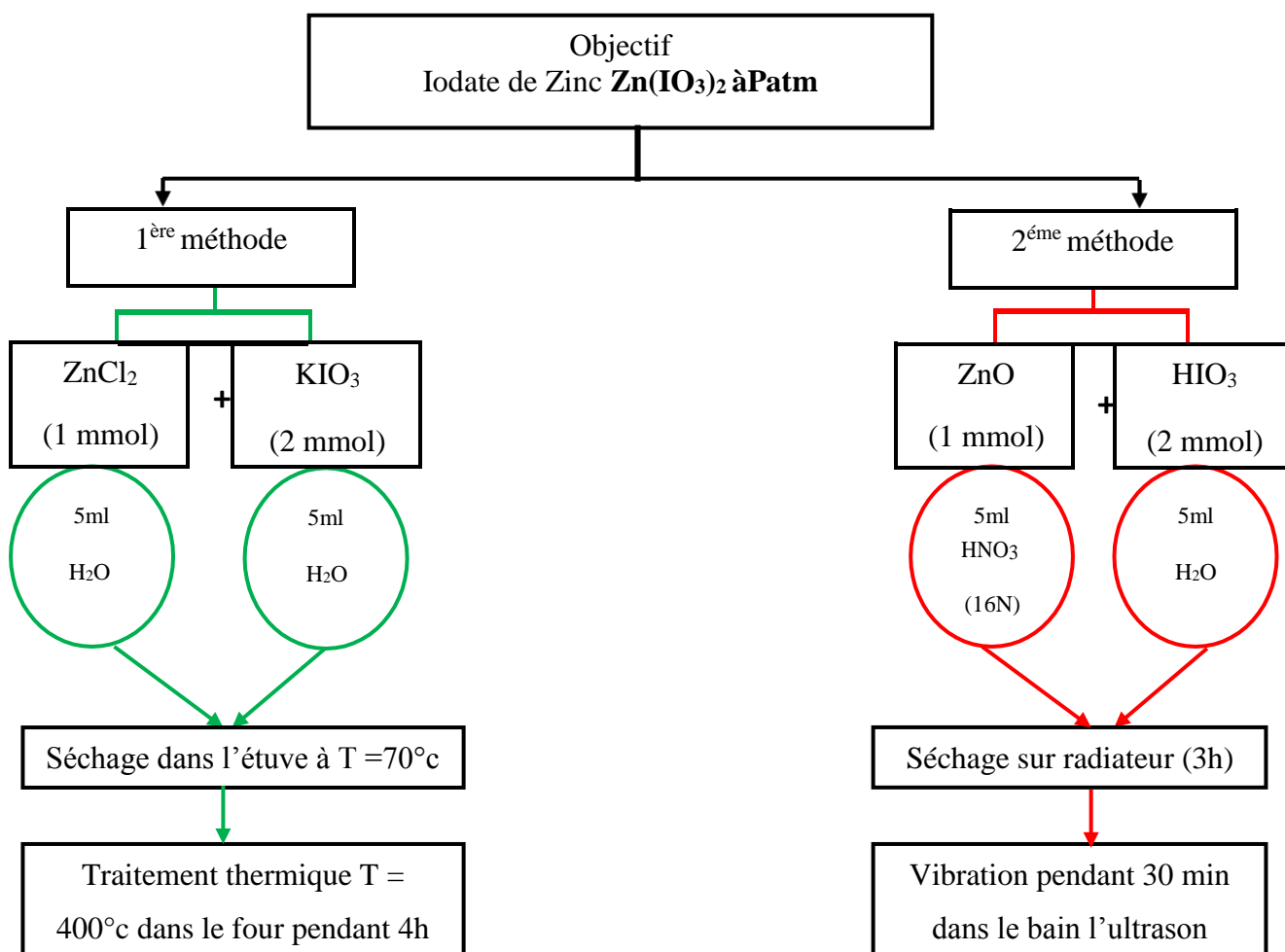


Figure 9 : Le schéma de principe du mode opératoire

A l'aide du microscope optique nous avons pris les photos des trois échantillons obtenus (Figure 10). Pour la 1^{ère} réaction (Figure 10-a) la photo montre la formation des cristaux de bonne taille de forme homogène hexagonale. Cette morphologie est celle de $Zn(IO_3)_2$.

Après le traitement thermique la forme des cristaux reste inchangée et sans changement de couleur (Figure 10-b). Pour la 2^{ème} manipulation la Figure 10-c montre la formation d'une poudre très fine de couleur blanche.



Figure 10 : Observation par microscope optique.

a-1^{ère} méthode (sans traitement thermique).

b-1^{ère} méthode (avec traitement thermique).

c- 2^{ème} méthode

- **Test préliminaire de taille des particules :**

Un test de solubilité sur les deux composés obtenus par les deux méthodes dans H_2O , montre que 9 ml suffisante pour solubiliser 9 mg de $Zn(IO_3)_2$ (Figure 11-a). Une solution de 1mg/1 ml de $Zn(IO_3)_2$ dans l'éthanol a été préparée ensuite pour mener au bain ultrason pendant 30 min pour vérifier la taille des particules. Le test montre que la solution colloïdale de la deuxième manipulation (Figure 11-b) est restée stable plus de deux heures ce qui vérifie que la taille la plus probable des particules sera nanométriques. Une comparaison avec les données du livre le nouveau traité de chimie minérale montre que la solubilité de $Zn(IO_3)_2$ dans H_2O est de 0.64% pour 0.015 g [20]. Pour cela, nous avons utilisé l'éthanol comme solvant.

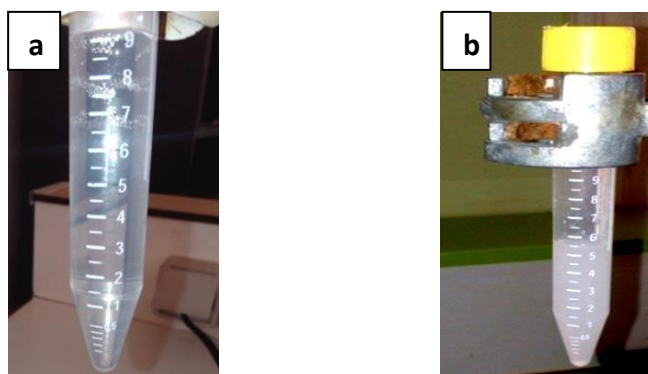


Figure 11 : Solution après le bain ultrason

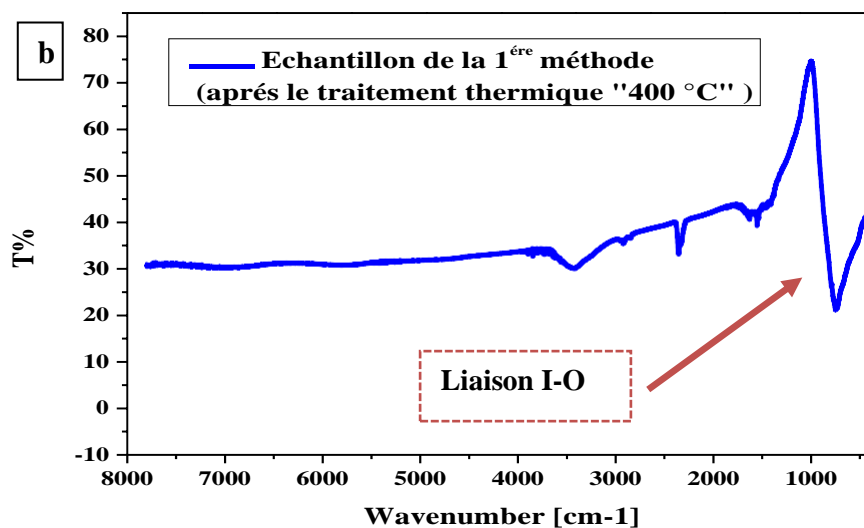
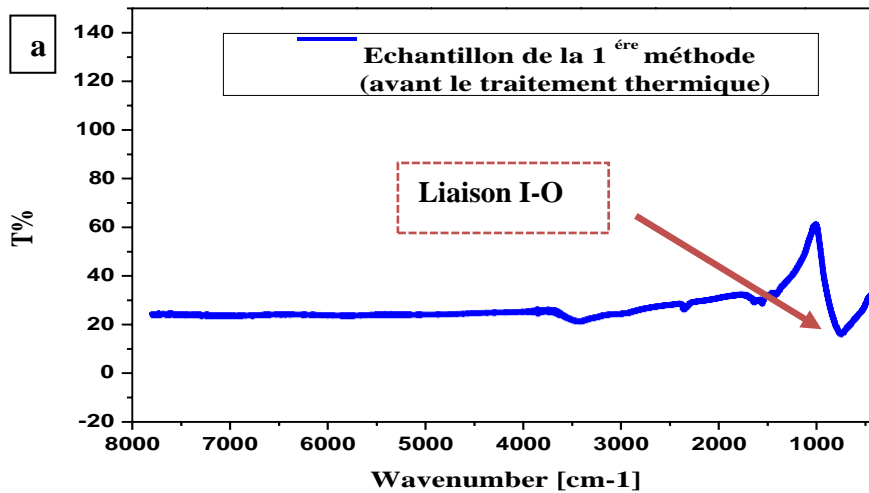
a-Echantillon (Méthode 1). b- Echantillon (Méthode 2).

a-1-Characterisation par IR :

Généralement IR est utilisé pour vérifier le domaine de transparence surtout pour les composés candidats pour l'optique non linéaire mais dans notre étude nous avons utilisé l'IR pour vérifier l'existence des groupements iodates, donc la liaison I-O, qui apparaît dans le domaine de 400 à 900 cm^{-1} (voir partie matériels et méthodes) pour les cristaux massifs.

Les spectres IR montrés ci-dessous pour l'échantillon obtenu par la 1^{ère} méthode avant le traitement thermique (Figure 12-a) et après le traitement thermique (Figure 12-b). Le spectre IR (Figure 12-c) est celui du produit obtenu par la 2^{ème} méthode.

L'analyse montre l'existence des bandes caractéristiques de la liaison I-O à l'exception des pics supplémentaires sur les trois spectres entre 2300 et 3000 cm^{-1} .



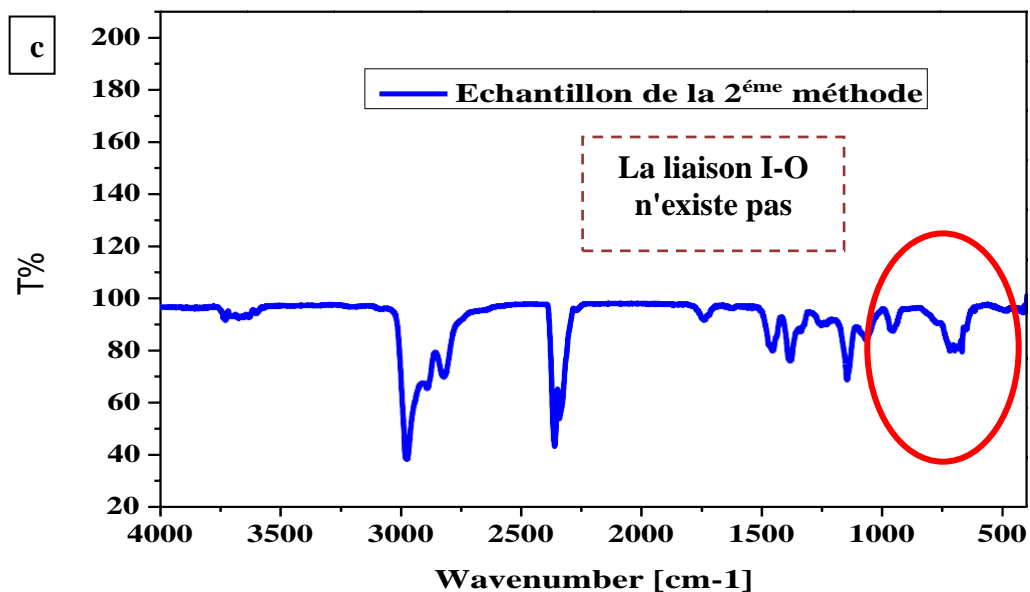


Figure 12 : Spectre infrarouge du produit obtenu

b-Par synthèse solvothermale (Haute pression)

Afin d'essayer de minimiser la taille des particules d'iodate de zinc, nous avons essayé de synthétiser l'iodate de zinc avant tout selon la réaction chimique suivante :



Le choix de l'iodate de sodium NaIO_3 était pour vérifier la réaction d'écrite [20].

Nous avons mis la poudre obtenue dans la bombe solvothermale de capacité 45 ml et nous avons ajouté 30 ml d'éthanol.

La bombe a été chauffée dans l'étuve à 240 °C pendant deux heures, puis refroidi à température ambiante pendant cinq heures, le schéma de la figure 13 explique le traitement suivi.

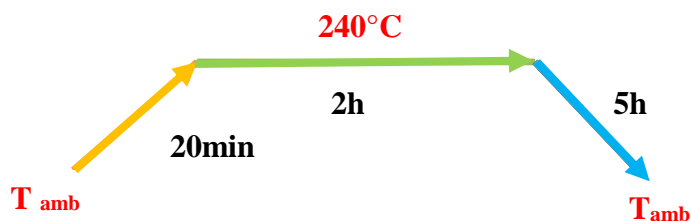


Figure 13 : Etapes de traitement de la bombe solvothermale dans l'étuve

Ensuite une série de caractérisations a été réalisé par IR, DRX, et Bain ultrason. La figure 14 résume le Protocol de préparation et de caractérisation suivi :

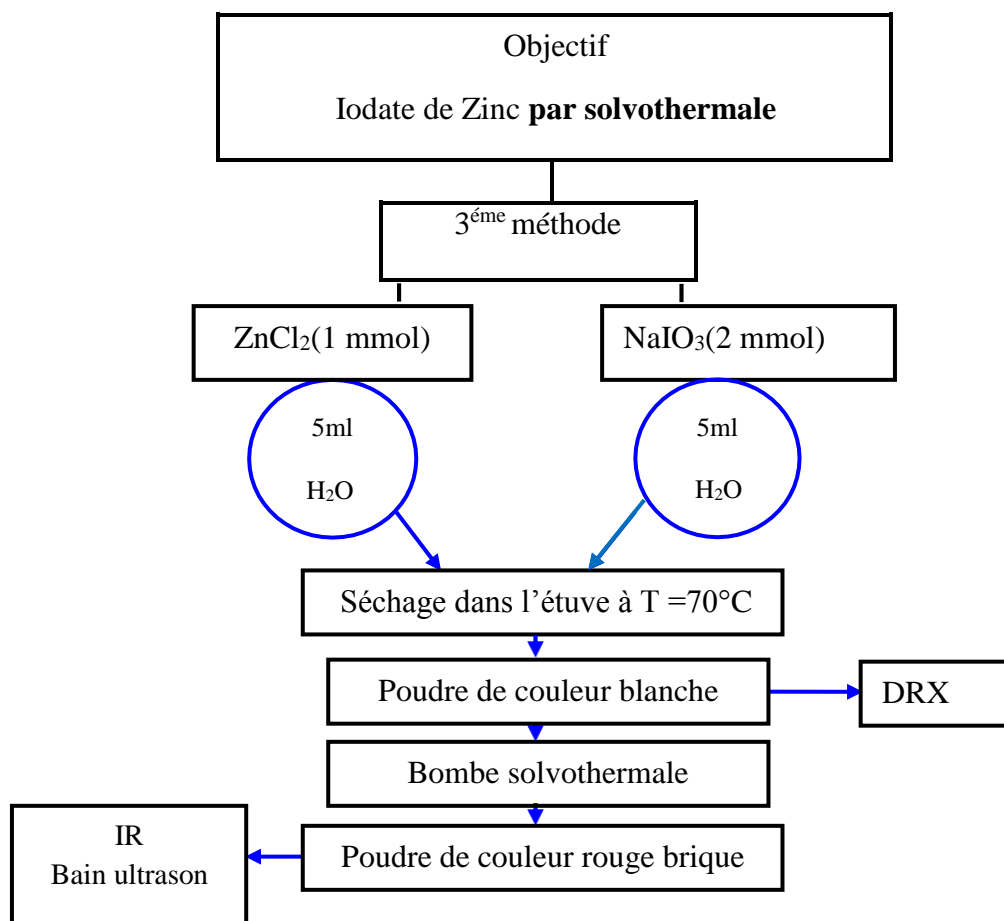


Figure 14 : Le schéma de principe du mode opératoire

b-1- Caractérisation par IR et DRX

L'analyse spectrale pour le produit obtenu (Figure 15) montre que le composé n'est pas transparent dans les deux fenêtres (II-III) et ce dernier est différent des spectres obtenus par les deux autres méthodes décrites précédemment. En plus, on note l'absence des bandes caractéristiques de la liaison I-O (Figure 15). Vu que le produit obtenu a changé de couleur vers la couleur rouge brique, on peut proposer qu'il s'agit de ZnI₂. Ce résultat reste à confirmer par DRX.

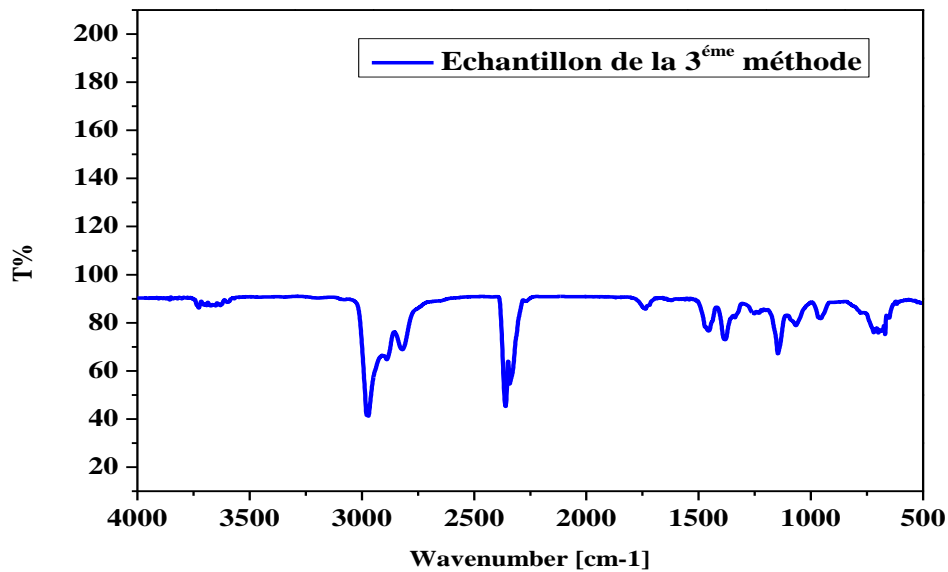


Figure 15 : Spectre infrarouge du produit obtenu 3^{ème} méthode

Un spectre de diffraction de RX sur poudre a été réalisé de $2\Theta=10^{\circ}$ - 70° à 30 min sur l'échantillon de la poudre obtenu avant la synthèse solvothermale (Figure 16). L'analyse a montré que nous avons obtenu une phase majoritaire de NaIO_3 recristallisé ce qui explique les résultats obtenus par IR.

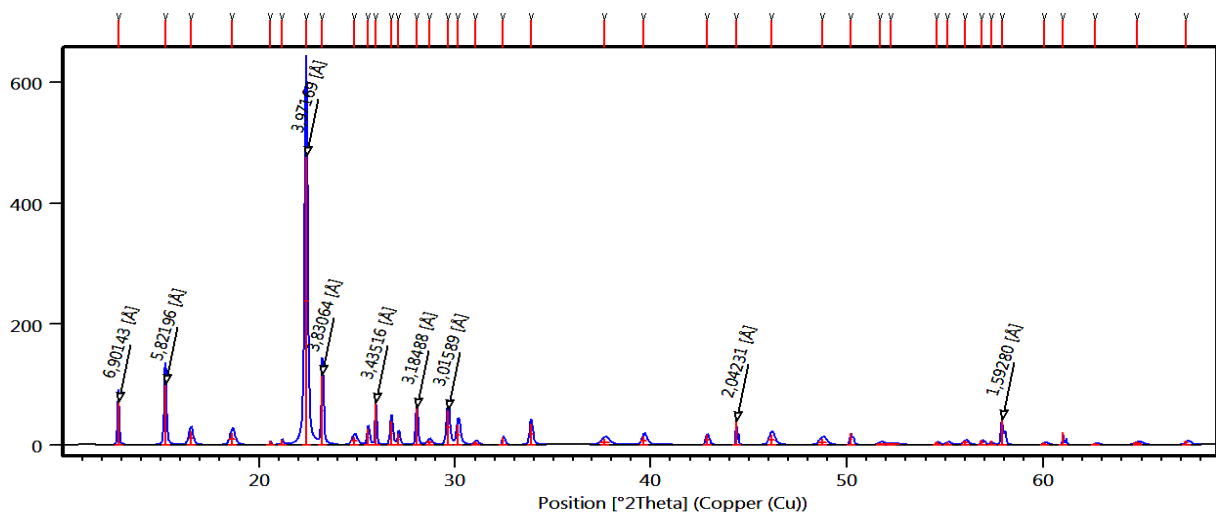


Figure 16 : Diffractogramme du composé obtenu par le système NaIO_3 - ZnCl_2

2-2- Etude structurale de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$:

a- Le diagramme de poudre simulé (DRX) :

Le spectre de diffraction théorique est montré sur la figure 17, dans la gamme de $2\theta=10^{\circ}$ à $2\theta=70^{\circ}$, avec $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$. Ce composé est caractérisé par plusieurs pics dont le pic le plus intense est $d=5.1158 \text{ \AA}$ avec $2\theta=17.334^{\circ}$.

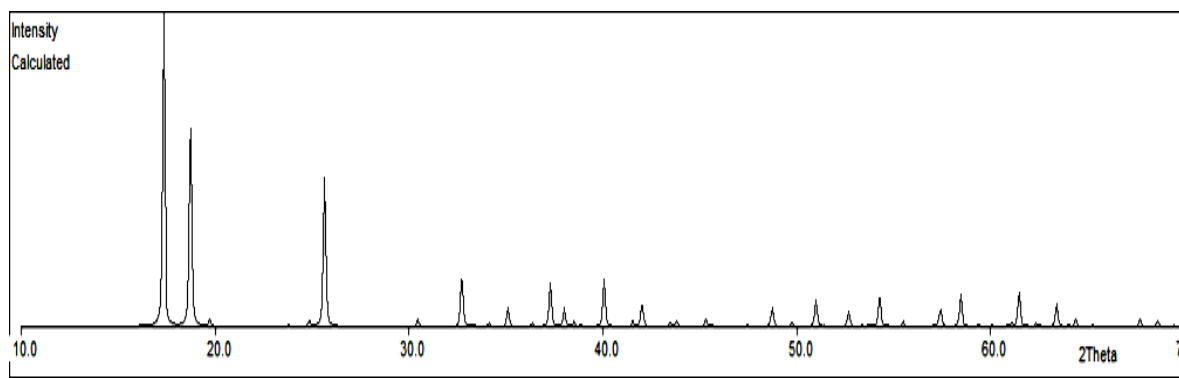


Figure 17 : Diagramme théorique de diffraction de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$

Nous avons utilisé le programme VESTA pour visualiser les différentes projections de la structure. L'atome de Zinc est lié à cinq atomes d'oxygènes, d'une façon monodente de deux groupements iodates différents, La figure 18 montre l'environnement de l'atome de Zinc. La distance entre $\text{Zn} \dots \text{O}$ est de l'ordre de $2,15838\text{\AA}$ et $2,14487\text{\AA}$.

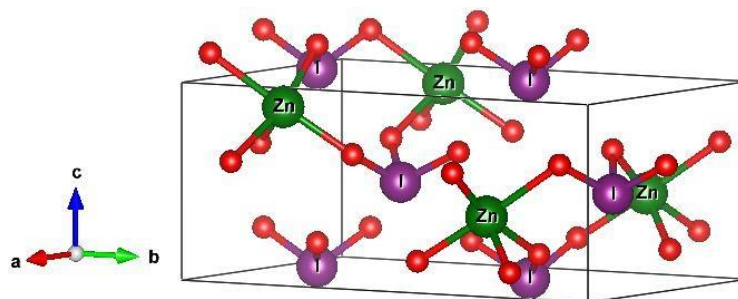


Figure 18 : L'environnement de Zn dans le composé $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$.

Le groupement I-O est un tétraèdre régulier l'angle est de l'ordre $(40,251 - 41,228^\circ)$, le tableau 1 résume les différentes longueurs de liaison et les angles entre les atomes pour le composé $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$.

L'atome de l'iode est lié par l'atome de Zinc par le biais de l'oxygène en zig-zag pour former un cycle de 9 atomes (Figure 19).

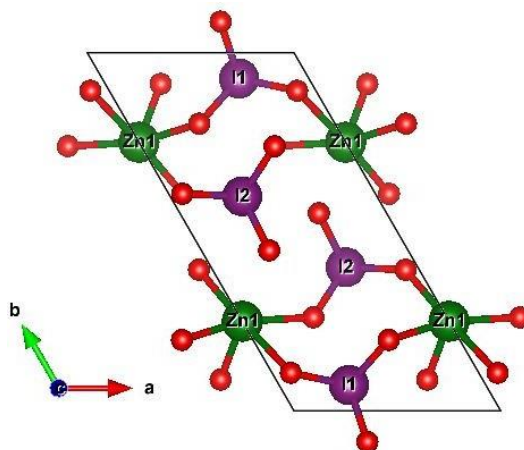


Figure 19 : Environnement de l'iode dans le composé $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$

Tableau 1 : longueurs (Å) et quelques angles (°) dans $Zn(IO_3)_2$.

$Zn(IO_3)_2$			
<i>Liaison</i>	(Å)	<i>Angle(°)</i>	
<i>Zn1-O1</i>	2.03337	<i>I1-O2-O3</i>	40.7660
<i>Zn1-O2</i>	2.15838	<i>I2-O5-O4</i>	40.2513
<i>Zn1-O3</i>	2.31908	<i>I2-O6-O5</i>	41.2280
<i>Zn1-O4</i>	2.22960	<i>Zn1-O1-O4</i>	87.7298
<i>Zn1-O6</i>	2.14487	<i>Zn1-O2-O4</i>	6.5257
<i>O3-I1</i>	1.79992	<i>Zn1-O6-O4</i>	42.3884
<i>O4-I2</i>	1.80578	<i>Zn1-O6-O3</i>	1.8204
<i>O5-I2</i>	1.82364	<i>Zn1-O6-O2</i>	42.2742

L'étude structurale révèle une structure tridimensionnelle (Figure 20), la projection sur le plan (001) montre les polyèdres de Zinc et les tétraèdres de I forment une chaîne selon la direction [100], ces chaînes sont connectées entre eux par des interactions, la plus courte distance $O_{(a)}-O_{(b)}$ (3.03911Å) et une deuxième $O_{(a')} -O_{(b)}$ (3.20345Å) pour former une charpente $I-O_{(a)} -O_{(b)}-I$ et une deuxième $Zn-O_{(a')} -O_{(b)}-I$

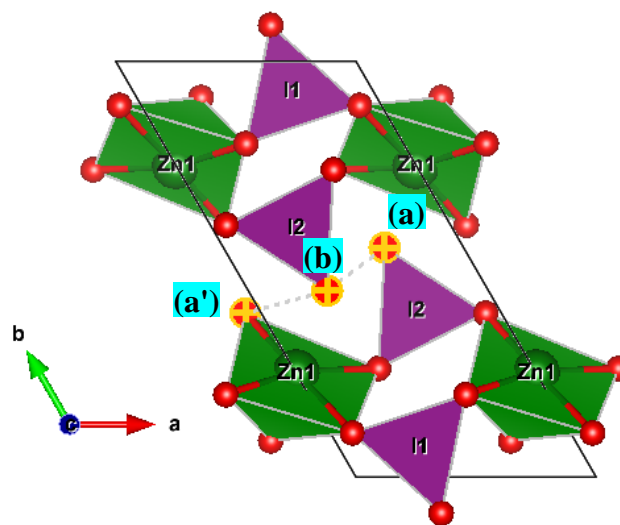


Figure 20 : la structure de $Zn(IO_3)_2$ du groupe spacial noncentrosymétrique $P2_1$ en projection sur le plan (001).

3-Propriétés physiques

A l'aide de code calcul **CASTEP** qui est basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

Nous avons essayé de déterminer quelques propriétés physiques (mécanique et optiques) en utilisant deux fichiers (cif) pour deux versions du composé $Zn(IO_3)_2$ publié en 1982 ($a=5,60$, $b=11.07$, $c=5.29$ et $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=121,24^\circ$ avec $Z=2$) et 2005 ($a=10,93$, $b=5.28$, $c=11.07$ et $\gamma =\alpha =90^\circ$, $\beta =118,74^\circ$ avec $Z=4$), et de vérifier les données structurales pour ces deux dernières .

Nous avons choisi après l'étude de convergence une énergie $E_{cut}=600$ eV pour assurer la convergence de l'énergie totale. Le calcul a été effectué d'une façon auto cohérente avec 65 points dans la 1^{ère} zone de Brillouin, et on fait le calcul de quelques propriétés pour les structures des deux années.

3-1-Propriété électronique :

a-Structure de bande électronique :

Dans un solide, où les atomes sont arrangés selon un réseau périodique, chaque atome donne naissance à une multitude de niveaux très rapprochés qui pourront être occupés par une paire d'électrons de spin opposés. Vu le grand nombre d'états possibles, ces niveaux d'énergie permis se voient comme de bandes continues tout en étant séparées par d'autres interdites correspondant à des niveaux d'énergies qu'un électron ne peut avoir [21], comme le montre la figure 21 :

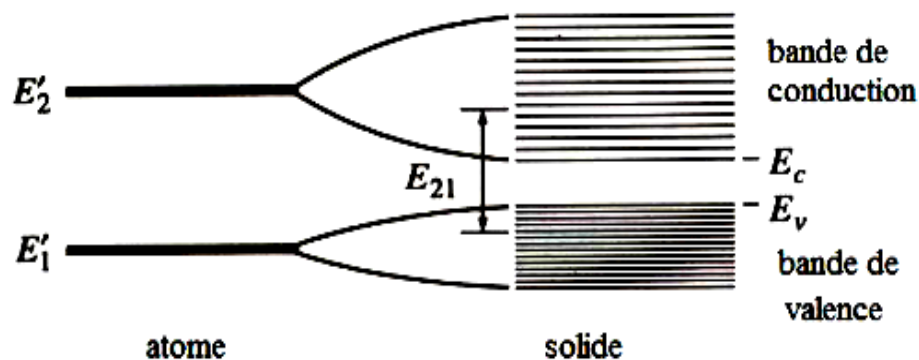


Figure 21 : La structure de bandes des électrons libres et d'électrons dans un cristal.

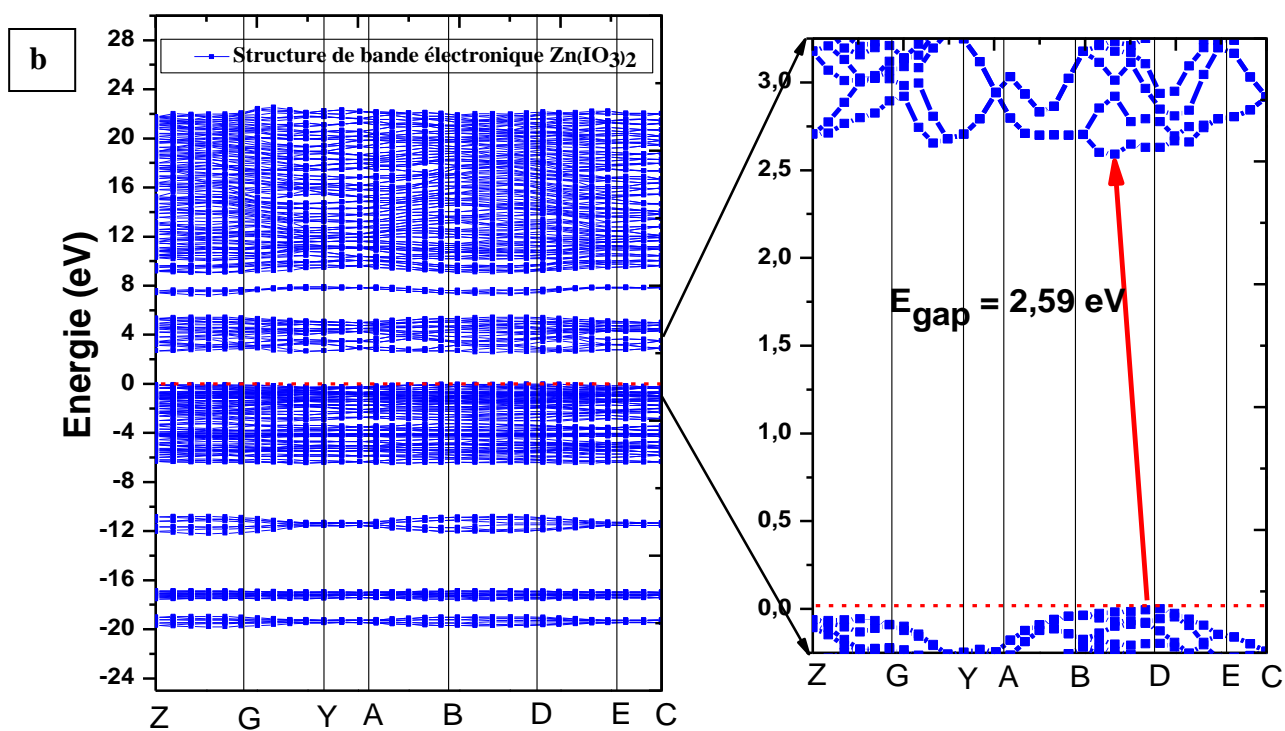
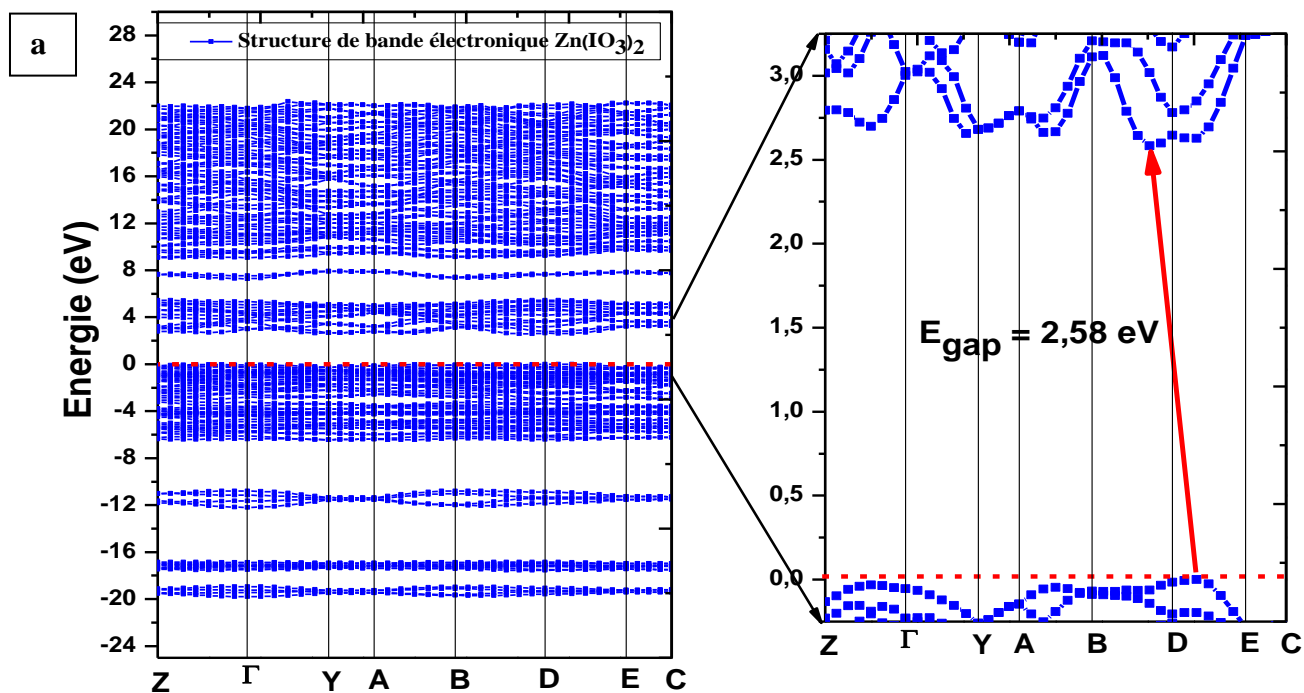


Figure 22 : Structure de bandes électroniques de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ calculée dans l'approximation GGA et PBE

a-La phase de 1982 b-La phase de 2005

On constate qu'il existe deux types des bandes électroniques continues d'énergie, la première c'est la bande de valence (BV) inférieure à 0 eV occupé par des électrons entre -20 et 0 eV pour les deux structures de l'année 1982 et 2005, et la deuxième c'est la bande de conduction (BC) supérieur à 0 eV non occupé par des électrons de 2.58 eV ou 2.59 eV jusqu'à 22 eV pour les deux structures de l'année 1982 et 2005 respectivement. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite de largeur E_{gap} caractéristique pour notre matériau $BV - BC = E_{\text{gap}} = 2.58 \text{ eV}$ et $BV - BC = E_{\text{gap}} = 2.59 \text{ eV}$ de la phase 1982 et 2005 respectivement.

D'après la figure 22, on remarque l'existence d'un large gap de type indirecte entre le maximum de bande de valence entre le point D et E et le minimum de bande de conduction 4 points après le B (Figure 22-a) et un large gap de type indirecte entre le maximum de bande de valence de point D et le minimum de bande de conduction 2 points après le B (Figure 22-b).

Si on excite les électrons de BV avec des énergies supérieures ou égale à la valeur de l'énergie de gap, les électrons de bande de valence se déplaceront vers les bandes de conduction.

3-2-Propriétés optiques

a-Fonction diélectrique

Les transitions interbandes des électrons quasi-libre entre la BC et la BV produisent la fonction diélectrique dans le cas d'un diélectrique, homogène et non magnétique, \vec{P} est lié au champ électrique \vec{E} par l'équation : $\vec{P} = \epsilon_0(\chi_1 \vec{E}^1 + \chi_2 \vec{E}^2 + \chi_3 \vec{E}^3 + \dots)$, ϵ_0 étant la permittivité du vide et χ la susceptibilité électrique qui représente la capacité du diélectrique à être polarisé par un champ électrique.

La fonction diélectrique est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l'impulsion. Elle met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire [22], donnée par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

Le composé $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ étant monoclinique du groupe spatiale noncentrosymétrique $\mathbf{P}2_1$ (Figure 20), notre matériau a trois axes diélectriques confondus avec les axes cristallographiques parmi ces trois on a les deux axes (1 0 0), (0 1 0) sont égaux pour la phase 2005.

Les résultats de calcul de la fonction diélectrique pour les trois axes (1 0 0), (0 1 0) et (0 0 1) et pour les deux structures en 1982 et 2005 dans les courbes de la figure 23 :

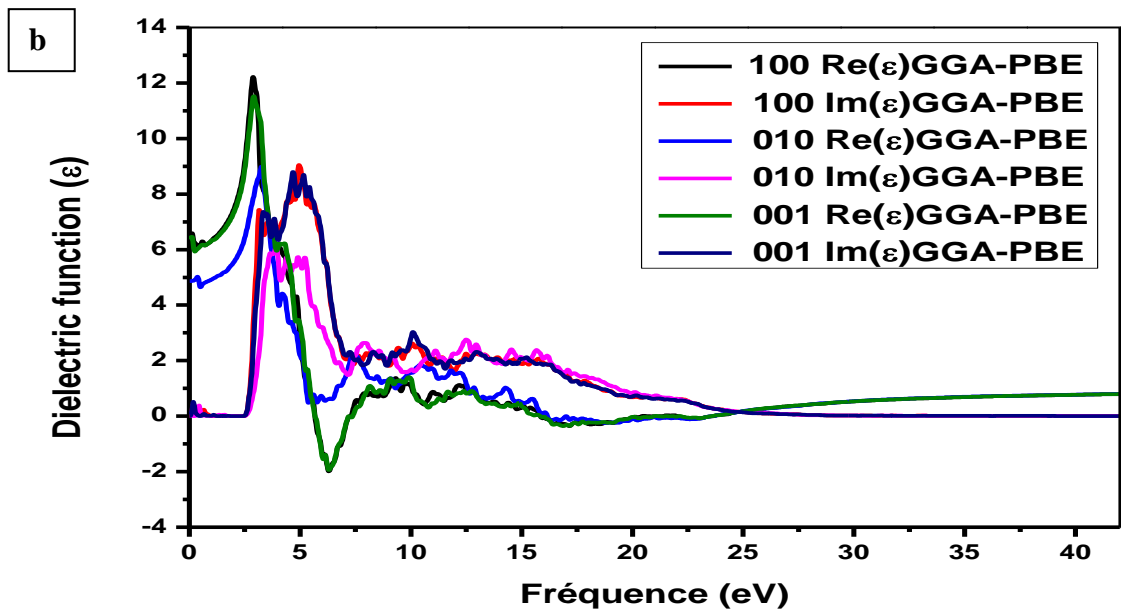
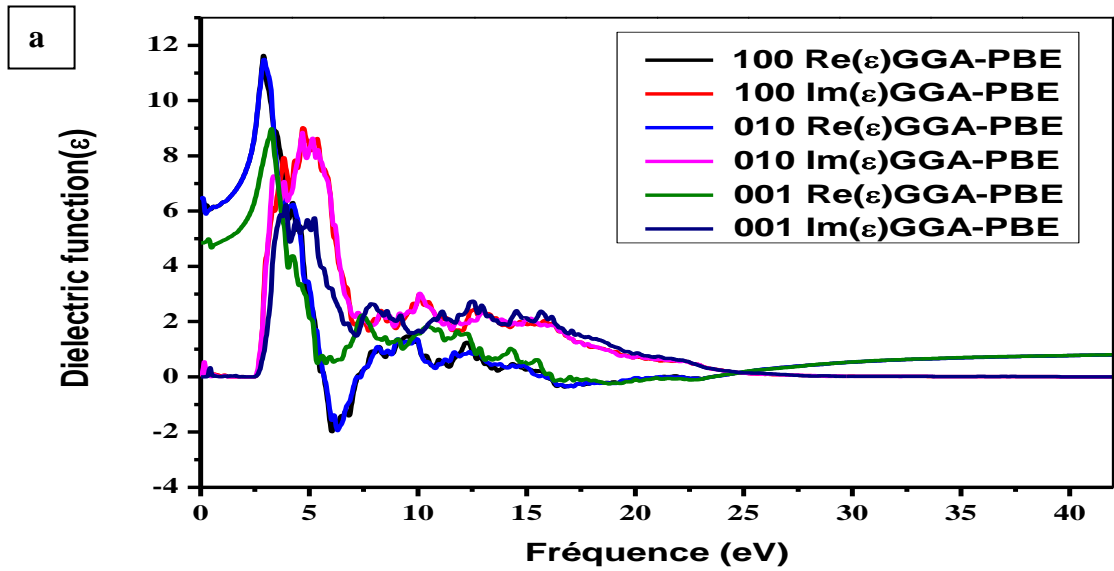


Figure 23 : Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de $Zn(IO_3)_2$ selon les trois axes

X, Y, Z calculée dans l'approximation GGA et PBE

a-La phase2005 b-La phase1982

Tableau 2 : L'abréviation des différents domaines de IR jusqu'à UV de spectre électromagnétique de terahertz jusqu'à Extrême UV [23]

Range	Subrange	Abbreviation	eV	nm	cm ⁻¹	THz	fs
Ultraviolet (UV)	Extreme UV	EUV	1240 - 12.4	1 - 100	1e7 - 1e5	3e5 - 3e3	0.00334 - 0.3
	Vacuum UV	VUV, UV-C	12.4 - 6.53	100 - 190	100000 - 52600	3000 - 1580	0.334 - 0.63
	Deep UV	DUV, UV-C	6.53 - 4.43	190 - 280	52600 - 35700	1580 - 1070	0.634 - 0.93
	Mid UV	UV-B	4.43 - 3.94	280 - 315	35700 - 31700	1070 - 952	0.934 - 1.01
	Near UV	UV-A	3.94 - 3.26	315 - 380	31700 - 26300	952 - 789	1.05 - 1.27
Visible (Vis)	Violet		3.26 - 2.85	380 - 435	26300 - 23000	789 - 689	1.27 - 1.45
	Blue		2.85 - 2.48	435 - 500	23000 - 20000	689 - 600	1.45 - 1.67
	Cyan		2.48 - 2.38	500 - 520	20000 - 19200	600 - 577	1.67 - 1.73
	Green		2.38 - 2.19	520 - 565	19200 - 17700	577 - 531	1.73 - 1.88
	Yellow		2.19 - 2.10	565 - 590	17700 - 16900	531 - 508	1.88 - 1.97
	Orange		2.10 - 1.98	590 - 625	16900 - 16000	508 - 480	1.97 - 2.08
	Red		1.98 - 1.59	625 - 780	16000 - 12800	480 - 384	2.08 - 2.60
Infrared (IR)	Near Infrared	NIR, IR-A	1.58 - 0.886	780 - 1400	12800 - 7140	384 - 214	2.60 - 4.67
		NIR, IR-B	0.886 - 0.413	1400 - 3000	7140 - 3330	214 - 100	4.67 - 10.0
	Mid Infrared	MIR, IR-C	413 - 24.8 meV	3 - 50 μm	3330 - 200	100 - 6.0	10 - 167
	Far Infrared	FIR, IR-C	24.8 - 1.24 meV	50 μm - 1 mm	200 - 10	6.0 - 0.3	167 - 3340
Terahertz (THz)			124 - 1.24 meV	10 μm - 1 mm	1000 - 10	30 - 0.3	33.4 - 3340

D'après les courbes de la fonction diélectrique des parties réelles ϵ_1 et parties imaginaires ϵ_2 dans les différents axes X, Y et Z (Figure 23) et le tableau 2 de l'abréviation des différents domaines de spectre électromagnétique, le composé $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ est transparent dans l'intervalle (0-2.59 eV) c'est à-dire à partir d'infrarouge lointain jusqu'à le visible (bleu) avec l'indice de réfraction égale $n(\omega) = \sqrt{\epsilon_1}$, par contre il est absorbant dans l'intervalle (2.59-24 eV) c'est à-dire à partir du visible (bleu) jusqu'à Extrême UV pour les deux phases 1982 et 2005.

La fonction diélectrique est l'origine des propriétés optiques linéaires telles que l'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption k , la réflectivité R sont liés directement par la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique par les relations suivantes [22] :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$$

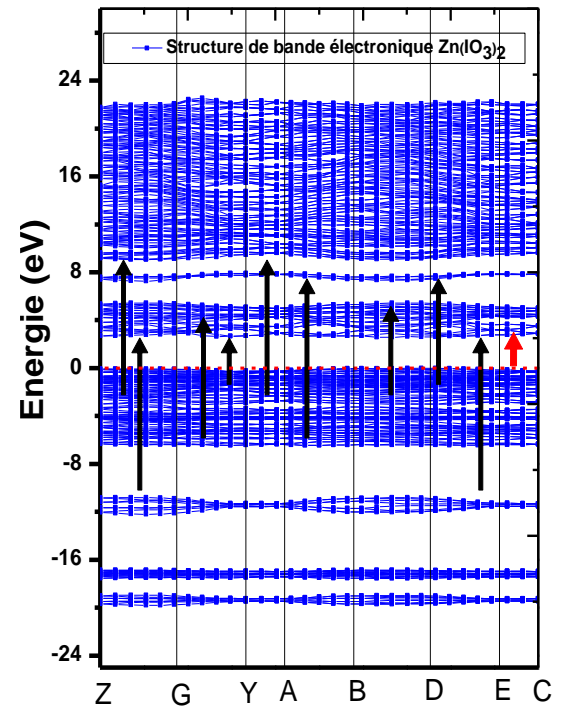
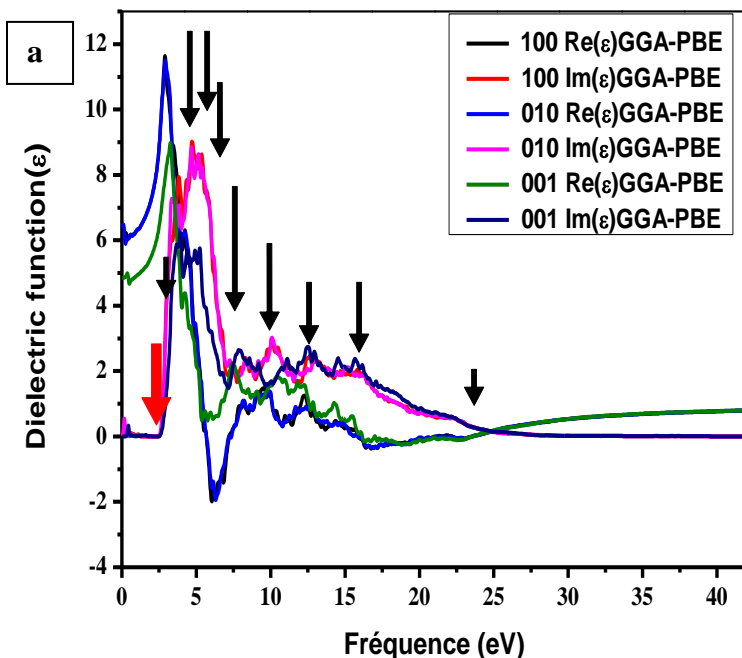
$$R(\omega) = \frac{n+iK-1}{n+ik+1}$$

Dans la figure on va montrer que les transitions électroniques entre la bande de valence vers la bande de conduction sont à l'origine de la fonction diélectrique.

Notre analyse montre que le premier point critique de la fonction diélectrique se produit à l'énergie de gap 2,58 eV (Figure 22-a) et 2,59 eV (Figure 22-b) ces points représentent le fractionnement B_v-B_c qui donne le seuil des transitions électronique entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction.

Il y a plusieurs pics (Figure 23-a) et (Figure 23-b) chaque pic représente une transition inter bande de transfert d'électrons, nous avons donné quelques exemples des transitions entre les différentes bandes de $Zn(IO_3)_2$ tels que le seuil d'absorption fondamentale produit l'énergie E_{gap} .

Dans les courbes de la partie imaginaire de ϵ le nombre de points critiques contribuant en $Im(\epsilon)$ augmentent lentement ce qui montre le type des deux gaps est indirect.



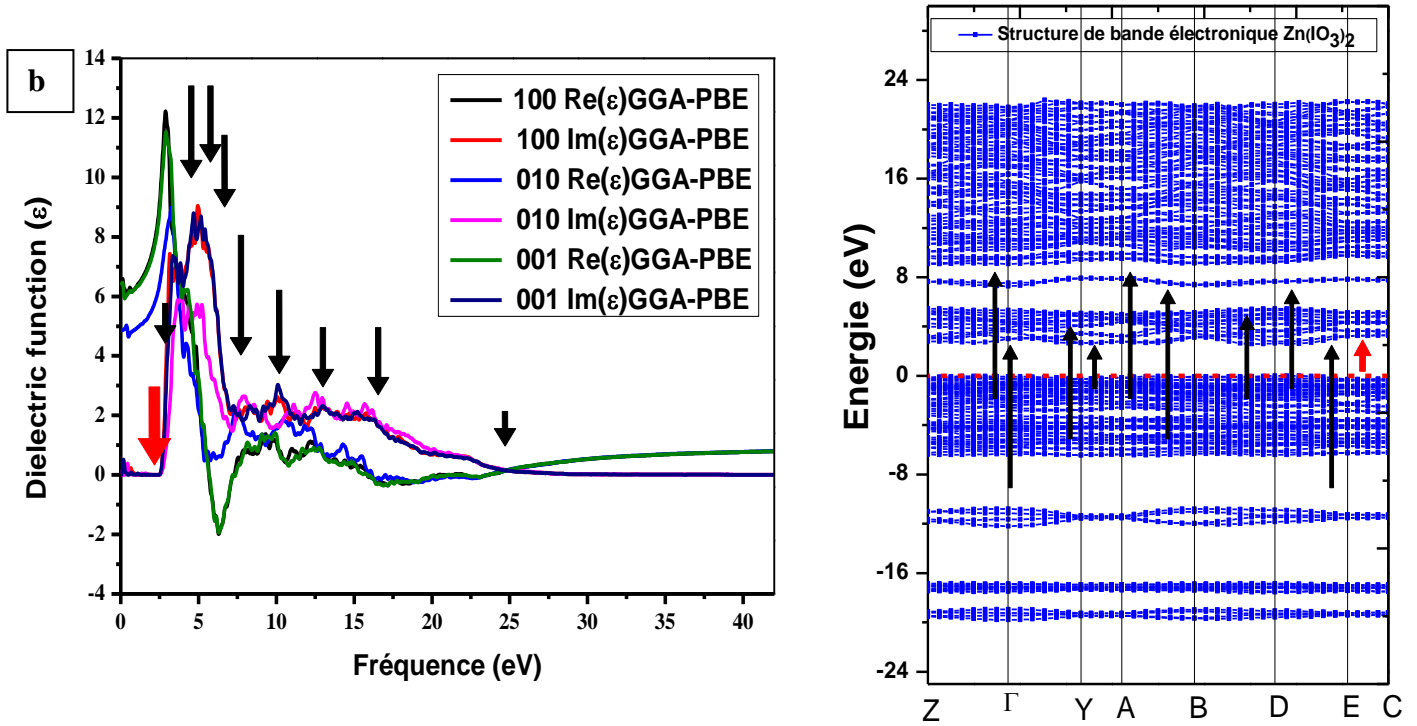


Figure 24 : Schéma explicatif de la relation entre les pics de partie imaginaire de la fonction diélectrique et la structure de band électronique de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ avec quelques seuils de transition

a- la phase de 2005

b- la phase de 1982

3-3-Propriétés mécaniques

a-Constantes élastiques

Parmi les conditions d'application en optique non linéaire ONL, le matériau devra être stable mécaniquement pour cela une étude préliminaire sur quelques propriétés mécaniques a été mis pour la première fois dans notre étude.

La relation contrainte-déformation dans le système monoclinique est définie par les paramètres de rigidité élastique indépendants :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & c_{15} & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & c_{25} & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & c_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{46} & 0 & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \gamma_{12} \\ \gamma_{13} \\ \gamma_{23} \end{bmatrix}$$

Où σ représente la contrainte normale et la contrainte de cisaillement dans chaque direction (unité : nN / nm²) ; ϵ et γ sont la déformation normale et la déformation au cisaillement dans chaque direction, respectivement [24].

Tableau 3 : Les constantes d'élasticités C_{ij} de $Zn(IO_3)_2$ calculées en utilisant la GGA-PBE.

	la phase de -1982 Les constantes élastiques (GPa)	la phase de -2005 Les constantes élastiques (GPa)
C_{11}	74.89(0.77)	74,89 (0,56)
C_{12}	30.79(0.96)	30,79(0,34)
C_{13}	13.59(2.81)	13,59(0,38)
C_{15}	1.70(0.09)	1,70(0,31)
C_{22}	78.11(2.11)	78,11(2,26)
C_{23}	19.93 (3.25)	19,93(0,39)
C_{25}	-0.18(0.07)	-0,18(0,26)
C_{33}	24.68 (5.55)	24,68(0,66)
C_{35}	-0.06 (0.02)	-0,067(0,37)
C_{44}	16.93 (0.30)	16,93(0,13)
C_{46}	-1.10 (0.12)	-1,10(0,07)
C_{55}	17.06 (0.44)	17,06(0,73)
C_{66}	24.16 (0.36)	24,16 (0,09)
B_v	34.04	33.22
G_v	19.19	18.22
E	48.46	46.21

D'après les valeurs des éléments de tenseur C_{ij} ($i,j=1,2,3,4,5,6$), on remarque que les valeurs des composants normaux de la constante de déformation élastique C_{11}, C_{22} sont de l'ordre de 75 GPa, ils représentent les axes les plus durs X et Y respectivement, par contre C_{33} est de l'ordre de 25 GPa qui représente l'axe Z le moins dur par rapport aux deux axes précédents.

Et pour les deux composés les constantes de cisaillement C_{44}, C_{55} ont une valeur de 17 GPa et C_{66} de l'ordre de 25 GPa.

A l'aide de ces constantes élastiques, on peut calculer les propriétés élastiques de système monoclinique, dont le module de compressibilité B, module de cisaillement G, module de Young selon les relations suivantes [25] :

Module de compressibilité isostatique de Voigt :

$$B_V = (1/9)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})]$$

Module de cisaillement de Voigt :

$$G_V = (1/15)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})]$$

Module de Young :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} = \frac{9(B_V/2 + B_R/2)(G_V/2 + G_R/2)}{3(B_V/2 + B_R/2) + (G_V/2 + G_R/2)}$$

Pour la structure cristalline monoclinique, les constantes élastiques incluent C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{15} , C_{25} , C_{35} et C_{46} .

Les critères de stabilité mécanique de cette structure sont comme suit [25] :

1. $C_{ij} > 0$ ($i=1, 2, 3, 4, 5, 6$)
2. $C_{44}C_{66} - C_{46}^2 > 0$
3. $C_{33}C_{55} - C_{35}^2 > 0$
4. $C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0$
5. $[C_{11} + C_{22} + C_{33} - 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0$
6. $[C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33}] > 0$

Les critères de stabilité de deux produits $Zn(IO_3)_2$ de 1982 et 2005 sont résumés dans le tableau 4

Tableau 4 : Les critères de stabilité mécanique de $Zn(IO_3)_2$

Les critères de stabilité mécanique	la phase de -1982	la phase de -2005
$C_{44}C_{66} - C_{46}^2$	408,07	408,12
$C_{33}C_{55} - C_{35}^2$	421,27	421,27
$C_{22} + C_{33} - 2C_{23}$	62,93	62,93
$[C_{11} + C_{22} + C_{33} - 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})]$	49,04	49,04
$[C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33}]$	-496777,34	-496777,34

La majorité des critères de stabilité mécanique de composé $Zn(IO_3)_2$ pour les deux années 1982 et 2005 sont vérifiés, et l'ordre des grandeurs des constantes élastiques de diagonale principale $C_{ij}(i=j)$ de 75GPa donc on peut dire que ces deux composés sont stables mécaniquement.

Tableau 5 : Le module de Young pour quelques échantillons dont la valeur est comprise entre 0.001 GPa et 1 000 GPa [26].

Métaux purs		Alliages		Verres, céramiques, oxyde, carbures métalliques, minéraux		Polymères, fibres	
Matériaux	E (GPa)	Matériaux	E (GPa)	Matériaux	E (GPa)	Matériaux	E (GPa)
Aluminium	69	Acier inoxydable 18-10	203	Alumine (Oxyde d'aluminium Al ₂ O ₃)	390	Caoutchouc	0.001 à 0.1
Argent	83	Fontes	83 à 170	Béton	20 à 50	Nylon	2 à 5
Magnésium (Mg)	45	Acier de construction	210	Diamant (C)	1000	Polystyrène	3 à 3.4
Or (Au)	78			Glace (H ₂ O)	9.3	Nanotube de carbone	1100
Molybdène (Mo)	329			Graphite	30		
Tungstène (W)	406			Verre	69		
Plomb (Pb)	18						
Fer (Fe)	196						

1-Conclusion générale

Si l'obtention de nanoparticules de taille contrôlée est de nos jours assez bien maîtrisée pour les métaux, les semi-conducteurs et certains oxydes centro-symétriques, les synthèses de nanocristaux optiquement non-linéaires de structure non-centrosymétrique nécessitent encore un effort expérimental important. Les méthodes physiques de type broyage de cristaux massifs sont fortement limitées si la polydispersité de taille et de forme des particules finales est un critère important. Au laboratoire SYMME -France, les synthèses d'iodate de fer en solutions aqueuses homogènes par co-précipitation d'acide iodique et de nitrate de fer avaient permis d'affiner la structure du matériau et de vérifier la forte réponse optique non-linéaire des poudres ainsi produites.

L'iodate de zinc $Zn(IO_3)_2$ est isostructural avec $Fe(IO_3)_3$, il est connu depuis très longtemps en 1815, il présente un signal en GSH très fort même plus fort que $Fe(IO_3)_3$ ce critère qui nous a laissé choisir comme un bon candidat pour l'application en ONL.

Deux méthodes de synthèse ont été représenté dans ce manuscrit pour essayer d'élaborer les nanoparticules de l'iodate de zinc, la synthèse par chimie douce à basse pression et la synthèse hydrothermale, nos efforts expérimentaux ne semblent pas vains si l'on considère que l'étude préliminaire de la taille par bain ultrason des particules synthétisées montre la stabilité de la solution colloïdale de $Zn(IO_3)_2$ dans l'éthanol.

Une description structurale a été présentée dans ce travail en utilisant le programme VESTA pour visualiser les différentes projections de la structure de ce composé, en 3D. L'iodate de zinc appartient au système monoclinique de groupe spacial non centrosymétrique P_{21} .

Malgré la structure de l'iodate de zinc est connu depuis 1982, mais les études structurales de ce composé sont contradictoires. Nous avons présenté aussi dans ce manuscrit une étude théorique par DFT une comparaison entre les deux structures de l'iodate de zinc publiées en 1982 et 2005, cette étude a montré que la seule différence entre ces deux publications c'était le choix du nombre des motifs par maille $Z=2$ et $Z=4$ respectivement.

Ces calculs Ab-initio nous ont permis de déterminer aussi et pour la première fois quelques propriétés optiques et mécaniques de $Zn(IO_3)_2$. La majorité des critères de stabilité mécanique de composé $Zn(IO_3)_2$ pour les deux années 1982 et 2005 sont vérifiés, et l'ordre des grandeurs des constantes élastiques de la diagonale principale $C_{ij}(i=j)$ est 75 GPa, donc on peut dire que ce composé est stable mécaniquement, cette condition est nécessaire pour un matériau destiné pour une application en ONL.

L'étude des propriétés optiques théorique et expérimentale a montré aussi que le composé $Zn(IO_3)_2$ est transparent dans le domaine d'intérêt (Infra Rouge).

Il semble donc difficile aujourd'hui de sélectionner le meilleur candidat en termes d'agent de contraste. Si les propriétés optiques non-linéaires intrinsèques de ces matériaux ne permettent pas de choisir un matériau par rapport à un autre, le choix final portera certainement sur les protocoles de synthèse permettant d'obtenir de manière reproductible des nanomatériaux de taille et de forme contrôlées et, bien évidemment, sur la toxicité de ces nanopoudres.

2-Références bibliographiques

- [1] : P.A.Franken, A.E.Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Phys. Rev. Lett., 7 ,118,(1961)
- [2] :T.H.Maiman, Nature, 187, 493-494.(1960)
- [3]:S.Yan : Synthèse et études structurales de complexes à oxo-anion de l'iode (V) : Vers de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire quadratique. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble-France ;(2010).
- [4]: Chen, W.; Mouret, G.; Boucher, D.; Tittel, F. K.: Mid-infrared trace gas detection using continuouswave difference frequency generation in periodically poled RbTiOAsO₄. *Appl. Phys.* B72 (2001) 873-876.
- [5]: Taouti, M. B.: Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble et Batna-Algérie (2008).
- [6]:B.F. Levine, C.G. Bethea, C.D. Thurmond, R.T.Lynch and J.L. Bernstein, J. Appl. Phys.50, 2523,(1979)
- [7] : J.D. Bierlein, L.K. Cheng, Y. Wang and W. Tam, appl. Phys. Lett.,56,423,(1990)
- [8] : T. Gotoh, T. Tsunekawa, T.Kondoh, S. Kukuda. H.Mataki, Miwanunto and Y. Maeda, SPIE proc., 133(8) , 2(8)2, (1990)
- [9] : J.G.Bergman,G.D.Brown,A.Ashkin,S.K.Kurtz, J.APPL.PHYS.40,7(1969)2860
- [10] :H.Bach, Dissertation, Univ . Koln (1976) and S. Peter, G. Pracht, N. Lange, D.Lutz,Z.Anorg. Allg. Chem. 626 (2000) 208.
- [11] : Delphine Phanon « Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique: iodates métalliques » Thèse de doctorat Université Joseph Fourier grenoble- France 2006.
- [12] : Gay-Lussac, L. J. Gilb. Ann. 49 (1815) 256.
- [13] : Rammelsberg, K. F. Pogg. Ann. 55 (1838) 588.
- [14] : Bach, H., Dissertation Dissertation. Kristallchemie und wachstumseigenschaften der neutralen jodate zweiwertiger kationen (1976) Köln.
- [15] : Peter, S.; Pracht, G.; Lange, N.; Lutz, H. D.: Zinc iodates - Infrared and raman spectra, crystal structure of Zn(IO₃)₂.2H₂O. Z. Anorg. Allg. Chem. 626 (2000) 208-215.
- [16]: Liang, J. K.Wang, C. G.: The structure of Zn(IO₃)₂ crystal. Acta Chimica Sinica 40(11) (1982) 985-993.
- [17] : Mustapha el Kass « Nanocristaux optiquement non linéaires pour des applications en imagerie biologique : synthèse et caractérisations d'iodate de fer en microémulsions » Université de Grenoble, 2011
- [18] : Sylvain Regny, Jeré my Riporto, Yannick Mugnier, Ronan Le Dantec,,Stephanie Kodjikian, Sebastien Pairis, Isabelle Gautier-Luneau,and Geraldine Dantelle « Microwave Synthesis and Up-

Conversion Properties of SHG-Active α -(La,Er)(IO₃)₃ Nanocrystals » (2019) .

[19] : <http://www2.cnrs.fr/presse/journal/2477.htm>. (à consulter)

[20] : Nouveau Traité de Chimie Minérale, P. Pascal. Tome V. Masson & Cie., Paris (1956).

[21] : Kara Mohamed, thèse de doctorat « Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semiconducteurs quasi binaires (GaP) 1-x (ZnSe) x », Université Mohamed Khider-Biskra, (2012).

[22] : Benghia Ali, thèse de doctorat « Etude Ab-initio des propriétés physiques de chalcogénure ternaire à base de soufre : aluminium thiophosphate » UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI – LAGHOUAT, (2013).

[23] : <http://halas.rice.edu/conversions>. (à consulter)

[24] : Elastic Constants and Homogenized Moduli of Monoclinic Structures Based on Density Functional Theory (2017).

[25] : Wu ZJ, Zhao EJ, Xiang HP, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles . Physical Review B. 2007;76(5):054115.

[26] : https://fr.wikipedia.org/wiki/Module_de_Young . (à consulter)

الملخص:

يرتكز هذا العمل على تطوير أيودات الزنك (جسيمات نانومترية / بلورة) وتوصيف هذا المركب من خلال تقنيتين، بواسطة حيود الأشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، إضافة إلى وصف بنيوي كجزء أول من هذه المخطوطة. كما تم تسليط الضوء أيضا لأول مرة على دراسة الخصائص الميكانيكية والبصرية بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية.

الكلمات المفتاحية : الجسيمات النانومترية / أيودات الزنك / حيود الأشعة السينية / التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء / نظرية الكثافة الوظيفية.

Résumé :

Le travail porte essentiellement sur l'élaboration de l'iodate de zinc $Zn(IO_3)_2$ (nanoparticule/massif) et la caractérisation de ce composé par deux techniques, la diffraction des rayons X sur poudre (DRX) et la spectroscopie infra rouge (IR), plus une étude structurale comme première partie de ce manuscrit. Aussi une étude pour la première fois des propriétés mécaniques et optiques par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été mis en évidence.

Mots clés : nanoparticule / l'iodate de zinc / la diffraction des Rayons X sur poudre (DRX) / la spectroscopie infra rouge (IR) / théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Abstract :

The work focuses on the development of zinc iodate $Zn (IO_3)_2$ (nanoparticles / Crystal) and the characterization of this compound by two techniques, powder X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (IR) and a structural study as the first part of this manuscript. Also a first study of mechanical and optical properties by functional density theory (DFT) has been highlighted.

Keywords : nanoparticle / zinc iodate / X-ray powder diffraction (XRD) / spectroscopy infra red (IR) / functional density theory (DFT).