



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:

LABBI Radja

CHAMI Houda

Thème

**Synthèse d'un matériau à base du borate de type:
 $MgNa_2(BO_3) Cl$**

Soutenu le 16/06/2019

Devant le Jury:

M^r. REGHIOUA Abdallah

Président

Université d'El Oued.

Dr. REBIAI Abdel Krim

Examineur

Université d'El Oued.

Dr. BEN MYA Omar

Encadreur

Université d'El Oued.

2018/2019

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné la force, le courage, la persistance et nous a permis d'exploiter les moyens disponibles à fin d'accomplir ce modeste travail.

Merci de nous avoir éclairé le chemin de la réussite.

D'abord nous exprimons nos sincères remerciements à notre encadreur «**BEN MYA Omar** » pour mener ce travail, la confiance et la liberté qui nous est donnée, pour sa disponibilité, et nous apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral. Nous tenons également à le remercier pour avoir relu attentivement ce manuscrit et pour le temps qu'il a consacré à donner de la rigueur à cet écrit.

Nos remerciements vont également aux membres de jury Mr. **REGHIOUA Abdallah** et Dr. **REBIAI Abdel Krim** pour avoir accepté d'examiner ces travaux de recherche.

Nous tenons également à remercier tout le personnel de laboratoire de département génie des procédés pour toute l'aide et les conseils précieux qu'ils nous ont donné.

Nos derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

*A mes chers parents, mes chers frères, mes chers cousins,
Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien
et leurs prières et leur encouragement tout au long de mes études,*

A mes chères camarades

*Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,
Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et
le fruit de votre soutien infaillible,*

Merci d'être toujours là pour moi



Radja

Dédicace

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tout simplement que : Je dédie cette thèse de master à :

A Ma tendre Mère : Tu représentes pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

À l'esprit d'Abou Tahra (que Dieu ait pitié de lui), qui m'a appris les premières lettres que je prononce et les principes que je vais rester.

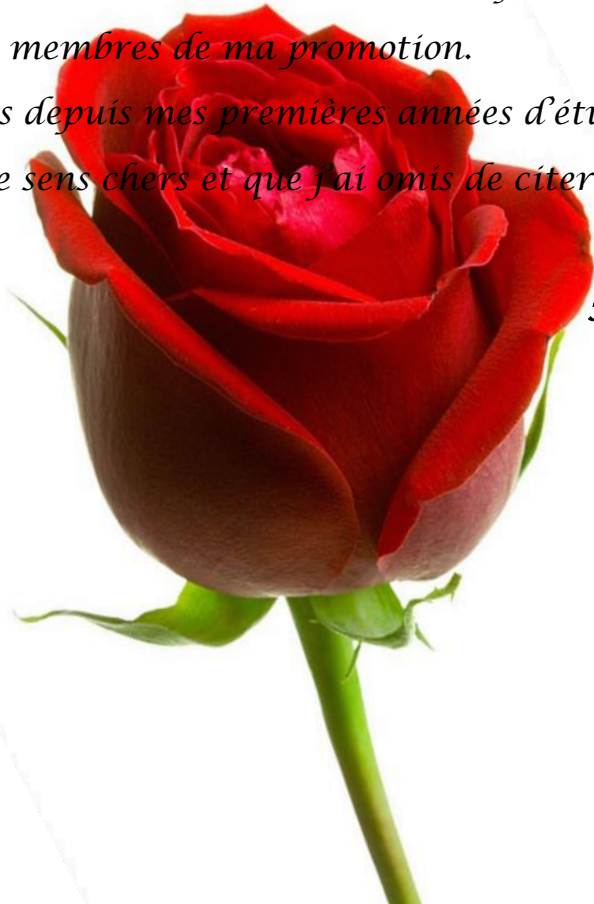
À la vertu de la famille : Nadjet, Amel, Nabila, Hana, Roufaïda, Chaouki, Laid, Feres, Toufik, Soufaine .

À mes meilleurs amis : Noura, Doura, Radja, Karima, Hadaï, Sana, Khaoula, Houda, Asma, Abdel kader , Ayoub.

A tous les membres de ma promotion.

A tous mes enseignants depuis mes premières années d'études.

A tous ceux qui me sens chers et que j'ai omis de citer.



Houda

Résumé

La présente étude a porté sur la recherche d'un nouveau matériau $[MgNa_2(BO_3)Cl]$ à base des borates, qui ont des propriétés optiques énormes, dont les plus connus : comme des convertisseurs de fréquences optiques (production de laser par exemples). Ce matériau est synthétisé par la méthode de lyophilisation (pour la première fois chez dans l'université d'El-Oued) en utilisant les réactifs suivants : $NaCl$, Na_2CO_3 , MgO , H_3BO_3 pour savoir l'effet de l'ajout du chlore. La caractérisation par DRX et TF IR a conduit à un matériau asymétrique, cristallisé dans la phase orthorhombique dont les paramètres cristallins sont: $a= 5.94840$, $b=7.69200$, $c= 6.30200 \text{ \AA}$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

Mot clés : cristallographie ; lyophilisation ; chlore Borate, caractérisation

المخلص

ركزت الدراسة الحالية على البحث عن مادة جديدة $[MgNa_2(BO_3)Cl]$ من عائلة البورات، والتي لها خصائص بصرية هائلة، ومنها الأكثر شهرة: محاولات التردد البصري (لإنتاج الليزر على سبيل المثال). يتم تصنيع هذه المادة بطريقة التجفيد (الأول مرة في جامعة الوادي) باستخدام المواد التالية $NaCl$ ، Na_2CO_3 ، MgO ، H_3BO_3 لمعرفة تأثير إضافة الكلور. أدت دراسة الخصائص باستخدام حيود الأشعة السينية ومطيافية تحت الحمراء DRX و TF IR إلى وجود مادة غير متناظرة، متبلورة في طور الأرتورومبيك التي تكون خصائص بلورتها كالتالي:

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \text{ و } c = 6.30200 \text{ \AA} \text{ ، } b = 7.69200 \text{ ، } a = 5.94840$$

الكلمات المفتاحية: علم البلورات. تجفيد. الكلور بورات، دراسة خصائص

Abstract

The present study focused on the search for a new material based on borates, $[MgNa_2(BO_3)Cl]$ which have enormous optical properties, of which the most known: as optical frequency converters (laser production for example). This material is synthesized by the lyophilization method (for the first time at the University of El-Oued) using the following reagents: $NaCl$, Na_2CO_3 , MgO , H_3BO_3 to know the effect of the addition of chlorine. Characterization by DRX and TF IR led to an asymmetric material, crystallized in the orthorhombic phase whose crystalline parameters are: $a = 5.94840$, $b = 7.69200$, $c = 6.30200 \text{ \AA}$ and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Key words: crystallography; lyophilization; Borate chlorine, characterization

SOMMAIRE

Résumé	
Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
Chapitre I :Matériaux : élaboration, structure et fonction	
I.1.Introduction	5
I.2.Types des matériaux.....	5
I.2.1. Matériaux cristallins	5
I.2.2.Matériaux non cristallins (amorphes)	6
I.3.Groupes de matériaux semi-conducteurs.....	6
I.3.1.Défauts de cristal	7
I.3.2.Propriétés optiques des semi-conducteurs cristallins	8
I.3.2.1.Transmission (T)	8
I.3.2.2.Réflectance (R).....	8
I.3.2.3.Absorbance (A)	9
I.3.2.4.Coefficient d'absorption (α).....	9
I.4.Méthodes de synthèse des matériaux.....	9
I.4.1.Réactions à l'état solide à haute température	9
I.4.2.Réactions à haute pression à haute température.....	9
I.4.3.Chimie en solution : Chimie Douce, méthodes électrochimiques et solvothermales	10
I.4.4.Composés et alliages intermétalliques : fonte par induction.....	10
I.4.5.Réactions des gaz solides dans les composés intermétalliques (principalement avec l'hydrogène)	10
I.4.6. Croissance cristalline	11
I.5.Caractérisation des matériaux	11
I.5.1.Diffractométrie des rayons X	11
I.5.1.1.Introduction	11
I.5.1.2.La loi de Bragg.....	13
I.5.1.3.Conditions de Laue.....	15
I.5.1.4.La diffraction sur poudre	15
I.5.1.5.Diffractogrammes, identification de phases et autres applications	17
I.5.2.La spectroscopie	20
I.5.2.1.Définition.....	20
I.5.2.2.Principe	20
I.5.2.3.Applications de la spectroscopie	22

I.5.2.4.Types de spectrophotométrie	22
I.5.2.4.1.Spectrophotométrie UV-Visible	22
I.5.2.4.2.Spectroscopie infrarouge (IR)	24
Chapitre II :Les matériaux optiques	
II.1. Introduction :	29
II.2. Les matériaux optiques non-linéaires :	30
II.2.1.Historique	30
II.2. Les matériaux pour l'optique non linéaire quadratique :	32
II.3.Le BORE :	36
II.3.1. Etat naturel :	37
II.3.2. Propriétés physiques et chimiques :	38
II.4. Les Borates :	39
II.4.1. Introduction :	39
II.4.2. Chimie des Borates :	42
Chapitre III :Expérimentation et caractérisation	
III.1. Introduction	50
III.2. Synthèse du matériau $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{BO}_3]\text{Cl}$	51
III. 2.1. Réactifs	51
III.2.2. Matériels utilisés.....	52
III .2.3. Etapes expérimentaux.....	52
III .2.3.1. Pour une synthèse par voie solide	52
III .2.3.2. Pour une synthèse par voie hydrothermale (Lyophilisation).....	52
III .3. Caractérisation du matériau $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{BO}_3]\text{Cl}$	59
III .3.1. Par DRX.....	59
III.3.2. Par spectroscopie infra rouge	59
Chapitre IV:Résultats et discussions	
IV. Introduction :	64
IV. 1.Diffraction de RX :	64
IV.3. Spectroscopie infra rouge :	71
IV. 4.Conclusion	72
Références bibliographiques.....	73

Liste des figures

Figure I. 1: Schémas des types généraux de matériaux. a. cristal unique, b. polycristallin et c. amorphe.....	6
Figure I. 2: Défaut de Schottky et de Frenkel.....	8
Figure I. 3: Transitions électroniques responsables de la production de rayons x. 12	
Figure I. 4: Tube de Coolidge	12
Figure I. 5: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d.....	13
Figure I. 6: Maille cristalline (a, b, c, α , β , γ).....	14
Figure I. 7: Vecteurs des réseaux directs et réciproque d'un système hexagonal... 14	
Figure I. 8: Échantillons de poudres sur différents supports	16
Figure I. 9 : Échantillons sous atmosphère inerte.....	16
Figure I. 10 : Diffractomètre sur poudre	16
Figure I. 11 : Zoom autour du détecteur	17
Figure I. 12 : Diffractogrammes sur poudre : (a) d'un composé pur et (b) d'un mélange (a) En noir la mesure et en rouge l'indexation par le composé de référence LaB6 qui permet d'identifier tous les pics	18
Figure I. 13 :(b) En noir la mesure et en couleur l'association de plusieurs diagrammes de référence (rouge : quartz SiO_2 ; violet : Muscovite $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})_{10}(\text{OH})_2$; bleu : Illite $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Al}_{10}(\text{OH})_2$; marron : albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; vert : lizardite $(\text{Al},\text{Mg})_3((\text{Si},\text{Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$	18
Figure I. 14 : le spectre électromagnétique de la lumière	20
Figure I. 15: Schéma d'un spectroscope	21
Figure I. 16: une courbe d'absorbance A en fonction de la longueur d'onde.	23
Figure I. 17 : Exemple du spectre de l'éthanol.....	25
Figure II.1:représentation schématique d'une molécule du type« pousser-tirer»..	30
Figure II. 2 : monocristal KDP(KH_2PO_4).....	34
Figure III.1: Les Matériels utilisés	52
Figure III. 2 : Etapes du procédé de lyophilisation	54
Figure III. 3 : Diagramme de phase géant la lyophilisation.....	55
Figure III. 4: Processus de broyage.....	55
Figure III. 5 : Mélangeage.....	56
Figure III. 6: Phase de refroidissement	57
Figure III. 7 : l'aspect du produit final..... خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.	
Figure III. 8: l'échantillon avec calcination à 800°C pendant 4 h.....	58
Figure IV. 1: DRX de l'échantillon sans et avec calcination à 600°C pendant 8 h	64
Figure IV. 2 : DRX de l'échantillon sans et avec calcination à 600°C pendant 8 h	65
Figure IV. 3 : Identification des atomes dans le cristal	67
Figure IV. 4: Projection selon les 3 dimensions	67
Figure IV. 5: Projection selon a.....	67
Figure IV. 6 : Projection selon b.....	68
Figure IV. 7: Projection selon c	68
Figure IV. 8 : Projection selon a*	68
Figure IV. 9: Projection selon b*	69
Figure IV. 10: Projection selon c*	69
Figure IV. 11: Projection des polyèdres du cristal selon a.....	69

Figure IV. 12: Projection des polyèdres du cristal selon a.....	70
Figure IV. 13 : Projection des polyèdres du cristal selon b.....	70
Figure IV. 14 : Projection des polyèdres du cristal selon c.....	70
Figure IV. 15 : Projection des polyèdres du cristal selon les 3 dimensions	71
Figure IV. 16 :Spectroscopie infra rouge de Na₂Mg (BO₃)Cl.....	72

Liste des tableaux

Tableau II.1: comparaison de quelques propriétés optiques de cristaux minéraux et de cristaux organiques.....	31
Tableau II.2 : Exemples des borates à origine minérale	41
Tableau II.3 : Exemples des borates commerciales	41
Tableau III.1 :réactifs de Synthèse du matériau $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{BO}_3]$ Cl.....	51
Tableau IV.1 : les différentes caractéristiques cristallographiques	65
Tableau IV.2: Quelques espèces candidates selon Match 3 !.....	66
Tableau IV.3: la structure de nouveau matériau.....	66



**Introduction
générale**

Introduction générale

Le phénomène de Génération de Seconde Harmonique (GSH) fut observé pour la première fois en 1961 par Franken et al. Dans un cristal non centrosymétriques de quartz [1], quelque années à peine après l'invention de laser (1959). Abordée initialement exclusivement en laboratoire, l'optique non linéaire est devenue par la suite une technique favorisant la recherche dans des domaines aussi variés que l'optoélectronique, la microscopie optique ou électronique en transmission.

L'amélioration de la puissance des sources lasers est un défi majeur pour l'obtention du seconde harmonique avec une forte intensité. La plupart des cristaux ONL actuellement commercialisés [2] sont utilisés pour des applications dans le domaine du visible au proche infrarouge autour de la fenêtre de transparence de l'atmosphère utilisée par les télécommunication (1,5 μm), projection couleur, stockage optique haute densité, communications sous-marine[3]. Les cristaux ONL émettent généralement à plus courte longueur d'onde que le laser pompe. Ainsi des cristaux de KDP [4,5] ou BBO ($\text{Ca-BaB}_2\text{BO}_4$) sont utilisés pour générer la seconde harmonique, ou les harmoniques supérieurs, des lasers classique comme Nd : YAG ou saphir : Ti.

La recherche de nouveaux cristaux est un domaine en pleine effervescence et reste une des sources d'innovation pour le développement des systèmes optiques et électroniques. Ces cristaux sont utilisés en effet dans la plupart des systèmes optique, électronique ou électro-optique dans les technologies de pointe. Enfin, des cristaux à propriétés non linéaire sont développés pour la réalisation de nouveaux convertisseurs de fréquence par doublage de fréquence ou accord de phase. Le besoin en convertisseurs de fréquence travaillant entre 0,2 et 12 μm conduit, depuis de nombreuses années, à de nombreuses recherches en ingénierie de cristaux efficaces en optique non linéaire (ONL). Ces cristaux permettent de générer des longueurs d'onde bien précises dans les fenêtres de transparence atmosphériques à partir de lasers commerciaux [6].

Dans ce contexte, le but de ce travail était d'étudier les propriétés optiques d'une substance à partir du borate obtenu à la fin de l'expérience, qui est un nouveau composé chimique : le Chloride borates de magnésium et sodium.

Notre travail a été divisé en quatre chapitres, dans le premier chapitre : Généralités sur les matériaux et comment la situation, la structure et la fonction.

Dans le deuxième chapitre d'une étude générale sur les matériaux optique.

Dans la troisième chapitre: mentionne ensuite la méthode de préparation du matériel visuel étudié et divisé en une série d'études utilisant la méthode DRX et FTIR d'essai en plus du programme Vesta et Match3!

Enfin, dans le quatrième chapitre : Nous avons rapporté les résultats obtenus et les propriétés optiques du matériel reçu.

Références bibliographiques

- [1] Franken et al. Phys. Rev. Lett., 7, 118, 1961.
- [2] <http://www.mt-berlin.com/charts/chart-01.htm>
- [3] A.Brenner , I Luminescence 9: 121 (2000).
- [4] V.G.Dmitriev ,G.G.Gurzadyan , D.N.Nikogosyan , “Handbook of Nonlinear Optical Crystals”, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 64 Springer Verlag (1998).
- [5] ON.C.Fernelius, F.K.Hopkins, M.C.Ohmer, SPIE conference on Operational Characteristics and Crystal Growth of Nonlinear Optical Materials. 2:3793 (1999)
- [6] http://www.unige.ch/ses/geo/cours/td/cours/html/Chap2_cours_td03.html



Chapitre I :
Matériaux : élaboration,
structure et fonction

I.1.Introduction

Dans le domaine de la science des matériaux on déploie une large expertise qui s'étend des méthodes d'élaboration aux caractérisations structurales et fonctionnelles en s'appuyant sur des développements théoriques et des simulations numériques.

Les méthodes d'élaboration vont de la cristallogénèse (solutions, bains fondus, croissances confinées) aux synthèses par chimie douce ou sous hautes pressions et températures en passant par de nombreuses techniques physiques de dépôts (pulvérisation, ablation, plasma...). Nous élaborons des matériaux carbonés comme le graphène, le diamant en couches minces ou sous forme de nano-objets auto-assemblés ou intégrés dans des hétérostructures hybrides[1].

C'est souvent la fonction des matériaux qui motive leur élaboration. On développe l'ingénierie cristalline et la cristallogénèse de nouveaux composés supraconducteurs ou multiferroïques mais aussi de cristaux ou nanocristaux pour l'optique non linéaire et la fluorescence. Différents types matériaux sont nanostructurés pour le stockage de l'hydrogène, les effets magnéto-caloriques, des couches minces supraconductrices et thermo-électriques. Les développements théoriques, modèles ou ab initio, visent à mieux comprendre les propriétés de transport, d'excitations électroniques, de non linéarité ou de réponse spectroscopique de ces matériaux.

Dans ce chapitre on introduit des généralités cristallographiques en utilisant les RX et des méthodes spectroscopiques après avoir introduire des méthodes d'élaboration pour établir les propriétés physicochimiques et structurales de matériaux.

I.2.Types des matériaux

I.2.1. Matériaux cristallins

Les matériaux cristallins peuvent être classés en deux groupes tels que;

❖ Matériaux monocristallins

Les atomes dans ces types de matériaux sont disposés de manière périodique tridimensionnelle, comme le montre la (figure I.1-a). La disposition périodique des atomes dans un cristal s'appelle un réseau. Dans un cristal, un atome ne s'écarte jamais loin d'une position unique et fixe. Les vibrations thermiques associées à l'atome sont centrées autour de cette position. Pour un semi-conducteur donné, il existe un cellule unitaire qui est représentative du réseau central, en répétant la cellule unitaire en trois dimensions, l'ensemble du cristal peut être généré et l'on dit que ces matériaux ont un ordre de longue portée [2].

❖ Matériaux polycristallins

La structure des matériaux polycristallins se compose de nombreux minuscules monocristaux appelés grains qui sont séparés par des limites de grain, chacun d'eux contenant alors un ensemble périodique d'atomes et est considéré comme passant dans l'ordre à grande distance [3], comme indiqué à la (figure I.1-b), tandis que le grain à l'état polycristallin possède un ordre à courte distance [SRO] avec des sites de grain aléatoires, une forme et un empilement orientationnel [2].

I.2.2. Matériaux non cristallins (amorphes)

Un matériau amorphe est défini comme le matériau dans lequel ses sites atomiques sont disposés de manière aléatoire en trois dimensions, comme le montre la (figure I.1-c). Les matériaux amorphes n'ont pas l'ordre périodique à longue portée dans leur réseau de réseau, mais ils ont un ordre à courte portée (SRO). Ainsi, de tels matériaux acquièrent une variation de la distance interatomique et des angles de liaison ; Cependant, il s'agit d'atomes liés de manière covalente qui sont disposés dans un réseau ouvert. Les atomes dans les matériaux amorphes sont liés par des forces et oscillent pour définir des positions d'équilibre similaires à celles des cristaux. Les propriétés des couches minces de semi-conducteurs amorphes sont très sensibles à la technique de préparation et à l'historique thermique car il n'y a pas de limite à la variation de longueur et d'angle de liaison en plus des défauts de préparation [4].

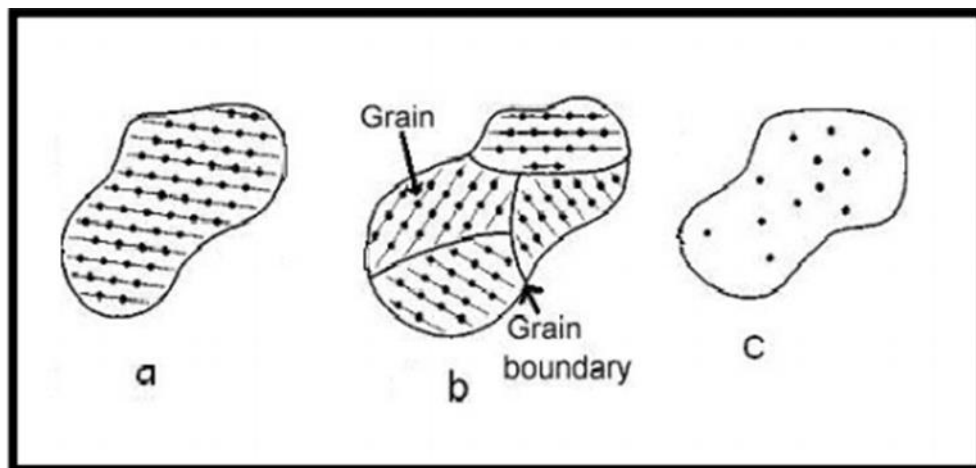


Figure I. 1: Schémas des types généraux de matériaux. a. cristal unique, b. polycristallin et c. amorphe [2].

I.3. Groupes de matériaux semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont le groupe de matériaux ayant des conductivités entre celles des métaux et celles des isolants. Les matériaux semi-conducteurs élémentaires et les matériaux

semi-conducteurs composés, les deux éléments ou les composés binaires tels que l'arséniure de gallium sont deux classifications générales des semi-conducteurs. La technologie des semi-conducteurs composés n'est pas nouvelle. Les dispositifs à base de GaAs, la plus avancée des technologies III-V, sont utilisés depuis plus de quarante ans, principalement dans les applications aérospatiales et militaires. Au cours des vingt dernières années, les appareils au GaAs ont été utilisés dans des applications commerciales à volume élevé telles que les téléphones cellulaires et d'autres applications sans fil[5]. Des semi-conducteurs composés à trois éléments, ou ternaires, par exemple des AlGaAs peuvent également être formés. Des semi-conducteurs plus complexes peuvent également être formés, offrant une flexibilité lors du choix des propriétés du matériau.[5]

I.3.1.Défauts de cristal

Il est utile de classer les défauts de réseau cristallin en fonction de leur dimension. Les défauts de dimension 0 affectent des sites isolés dans la structure cristalline et sont donc appelés défauts ponctuels. Un exemple est un atome de soluté ou d'impureté, qui modifie le motif cristallin en un seul point. Les défauts unidimensionnels sont appelés dislocations. Ce sont des lignes le long desquelles le motif de cristal est brisé.

Les défauts bidimensionnels sont des surfaces, telles que la surface externe et les joints de grains le long desquels des cristallites distinctes sont jointes. Les défauts en 3 dimensions modifient le motif cristallin sur un volume fini. Ils comprennent des précipités, qui sont de petits volumes de structure cristalline différente, ainsi que de grands vides ou inclusions de particules de seconde phase [6].

L'imperfection la plus simple est une lacune de réseau, qui est un atome ou un ion manquant, également connu sous le nom de défaut de Schottky. Le défaut de Schottky est créé dans un cristal parfait en transférant un atome d'un site de réseau à l'intérieur d'un site de réseau à un site de réseau à la surface du cristal.

Un autre défaut de vacance est le défaut de Frenkel dans lequel un atome est transféré d'un site de réseau à une position interstitielle, position qui n'est normalement pas occupée par un atome [7]. La figure (I.2) montre un schéma du défaut de Schottky et du défaut de Frenkel.

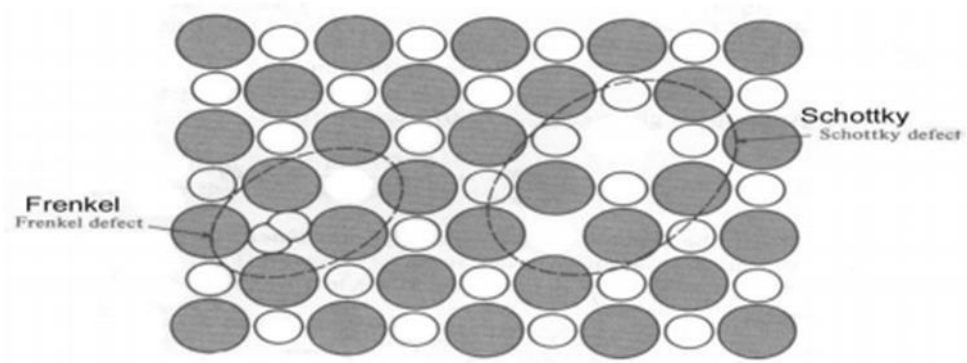


Figure I.2: Défaut de Schottky et de Frenkel [7].

I.3.2. Propriétés optiques des semi-conducteurs cristallins

L'étude des propriétés optiques d'un matériau est intéressante pour de nombreuses raisons. Premièrement, l'utilisation de matériaux dans des applications optiques telles que les filtres interférentiels, les fibres optiques et les revêtements réfléchissants nécessite une connaissance précise de leurs constantes optiques sur une large plage de longueurs d'onde.

Deuxièmement, les propriétés optiques de tous les matériaux peuvent être liées à leur structure atomique, à leur structure de bande électronique et à leurs propriétés électriques.

I.3.2.1. Transmission (T)

La transmittance (**T**) est donnée par le rapport entre l'intensité des rayons (**I_T**) transmis à travers le film et l'intensité des rayons incidents (**I₀**) comme suit [8]:

$$T = I_T / I_0$$

I.3.2.2. Réflectance (R)

La réflectance peut être obtenue à partir du spectre d'absorption et de transmission conformément à la loi de conservation de l'énergie de la relation [2]:

$$R + T + A = 1$$

R est lié à l'indice de réfraction et au coefficient d'extinction du matériau, comme suit [9]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k_0^2}{(n+1)^2 + k_0^2}$$

R: réflectance

n: indice de réfraction

K₀: coefficient d'extinction

Quand **K** = 0, $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$

I.3.2.3. Absorbance (A)

L'absorbance peut être définie comme le rapport entre l'intensité lumineuse absorbée (I_A) par matériau et l'intensité incidente de la lumière (I_0) [9] :

$$A = I_A / I_0$$

I.3.2.4. Coefficient d'absorption (α)

Lorsque la lumière passe d'un support à un autre (par exemple de l'air à une substance solide), une partie du rayonnement lumineux peut être transmise à travers le support, une partie sera absorbée et une partie sera réfléchiée à l'interface entre les deux supports.

Le coefficient d'absorption peut être défini comme le rapport décroissant de l'énergie incidente en unité de distance à la propagation des ondes à l'intérieur du milieu.

Le coefficient d'absorption est caractéristique du matériau semi-conducteur particulier; de plus, elle varie avec l'énergie des photons incidents ($h\nu$) et la propriété du semi-conducteur [10]. Lorsque l'énergie photonique incidente est inférieure à l'intervalle d'énergie, le photon le transmettra et la transmittance du film mince est donnée par la relation [9]:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha t}$$

Où:

T: est la transmittance, R: est la réflectance et t: est l'épaisseur.

Le coefficient d'absorption peut être estimé à partir de l'absorbance en utilisant la formule :

$$\alpha = (2.303 \times A) / t$$

I.4. Méthodes de synthèse des matériaux

I.4.1. Réactions à l'état solide à haute température

Ces procédures standard sont largement utilisées, avec l'aide de broyeurs à boulets et d'une large gamme de fours à tubes et à moufle fonctionnant jusqu'à 1800 ° C. L'environnement de l'échantillon peut être l'air, l'oxygène en circulation ou l'argon, ainsi que des ampoules de silice scellées sous vide.

I.4.2. Réactions à haute pression à haute température

Les synthèses haute pression (jusqu'à 7 GPa) et haute température (HP-HT) sont utilisées pour stabiliser des phases spécifiques inaccessibles à la pression ambiante. L'exploration systématique des diagrammes de phase P, T permet de stabiliser des composés avec des états de valence ou une coordination inhabituelle, conduisant à des propriétés physiques intéressantes. Notre activité se concentre sur les oxydes de type pérovskite aux

propriétés multiferroïques ou magnétoélectriques, les nouveaux supraconducteurs (pnictures et chalcogénures à base de fer) et les hydrures de composés intermétalliques.

I.4.3.Chimie en solution : Chimie Douce, méthodes électrochimiques et solvothermales

Les synthèses sol-gel et chimie douce (échange d'ions, intercalation) sont actuellement utilisées pour divers syntes de matériaux. L'intercalation peut être contrôlée électrochimiquement pour les propriétés d'intercalation du lithium (matériaux de batterie) ou chimiquement dans les pnictures contenant des éléments alcalins et les chalcogénures étudiés pour la supraconductivité. La synthèse hydrothermale a été largement utilisée pour produire des matériaux dotés de propriétés de frustration magnétique (famille des atacamites), notamment sous forme de petits monocristaux.

I.4.4.Composés et alliages intermétalliques : fonte par induction

Les composés intermétalliques présentant un intérêt particulier pour des applications telles que les aimants permanents, les matériaux magnétostrictifs et les matériaux magnétocaloriques sont synthétisés par fusion par induction des éléments de haute pureté dans une atmosphère inerte. Les phases difficiles à obtenir par fusion, telles que les composés à éléments p (carbures, borures, etc.) peuvent désormais être préparées à l'aide d'un système de fusion à deux arcs. Afin de stabiliser des structures cristallines spécifiques, des traitements de recuit après fusion et / ou de refroidissement peuvent être effectués dans des ampoules de silice sous vide.

I.4.5.Réactions des gaz solides dans les composés intermétalliques (principalement avec l'hydrogène)

Les réactions solide-gaz sont utilisées pour introduire des éléments interstitiels (hydrogène ou éventuellement azote) dans la structure cristalline de composés intermétalliques. L'activation thermique de la réaction de l'hydrogène gazeux avec des lingots ou des poudres intermétalliques est réalisée sous haute pression (jusqu'à 7 GPa). Ces études ont pour but :

- (1) de rechercher de nouveaux composés hydrure en explorant des diagrammes de phases,
- (2) de modifier les propriétés structurelles et magnétiques des composés intermétalliques de l'hôte, conduisant à des propriétés physiques intéressantes.

I.4.6. Croissance cristalline

La croissance des cristaux d'oxydes complexes est actuellement réalisée selon plusieurs techniques, telles que le transport par zone flottante, le flux à haute température ou le transport de vapeur chimique. Cela nous a permis d'obtenir des cristaux de nombreux composés dotés de propriétés de frustration magnétique, tels que les langasites, les pyrochlores de terres rares, les spinelles et les oxydes lamellaires. Une technique d'auto-écoulement dans des tubes de silice scellés est utilisée pour la croissance de cristaux de chalcogénures et d'arséniures de fer supraconducteurs. La technique du flux est également étendue aux conditions HP-HT pour faire croître des monocristaux d'oxydes sous haute pression (pérovskites déformées, spinelle de Cu-Ge) ou de composés pour lesquels la pression augmente la solubilité des composants dans la phase liquide (arséniures à base de fer). Des monocristaux de composés intermétalliques sont également cultivés sous argon selon les techniques de Bridgman et Czochralski[11].

I.5.Caractérisation des matériaux

I.5.1.Diffractométrie des rayons X

I.5.1.1.Introduction

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Ångström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X. En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ». La production des rayons X se fait généralement suivant le même procédé que celui utilisé en imagerie médicale (Figure I.3). Des électrons arrachés à un filament de tungstène chauffé électriquement sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (tension de 50 kV) pour bombarder une anode (Figure I.4) (ou anticathode) faite de matériaux différents selon les applications visées [12].

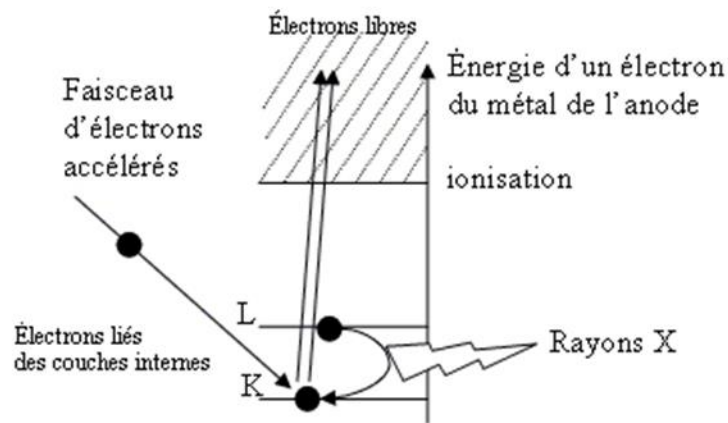


Figure I. 3:Transitions électroniques responsables de la production de rayons x



Figure I.4:Tube de Coolidge

Les deux métaux couramment utilisés pour l'anode sont le cuivre, qui produit des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ et le molybdène, $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$. Comment choisir le matériau ? Pour avoir une diffraction optimale, il faut utiliser un rayonnement de longueur d'onde du même ordre de grandeur que la taille du réseau, ici l'espace interatomique. C'est pourquoi les sources à base de molybdène sont adaptées à la résolution de structure sur monocristal de petites molécules. On utilise le cuivre dans le cas des macromolécules (comme une protéine) et pour les analyses de poudres car il permet une meilleure séparation des taches de diffraction.

Une autre source de rayonnement X est le synchrotron. En effet toute particule chargée en mouvement émet un rayonnement électromagnétique continu (le rayonnement synchrotron) couvrant une large gamme de fréquence de l'ultraviolet lointain au rayon X. L'intensité du rayonnement synchrotron dépasse largement celle des autres sources. L'usage d'un tel instrument est réservé aux cas les plus difficiles, pour mettre en évidence des détails très fins ou pour caractériser des cristaux aux dimensions très faibles (de l'ordre de la dizaine de micromètre).

I.5.1.2. La loi de Bragg

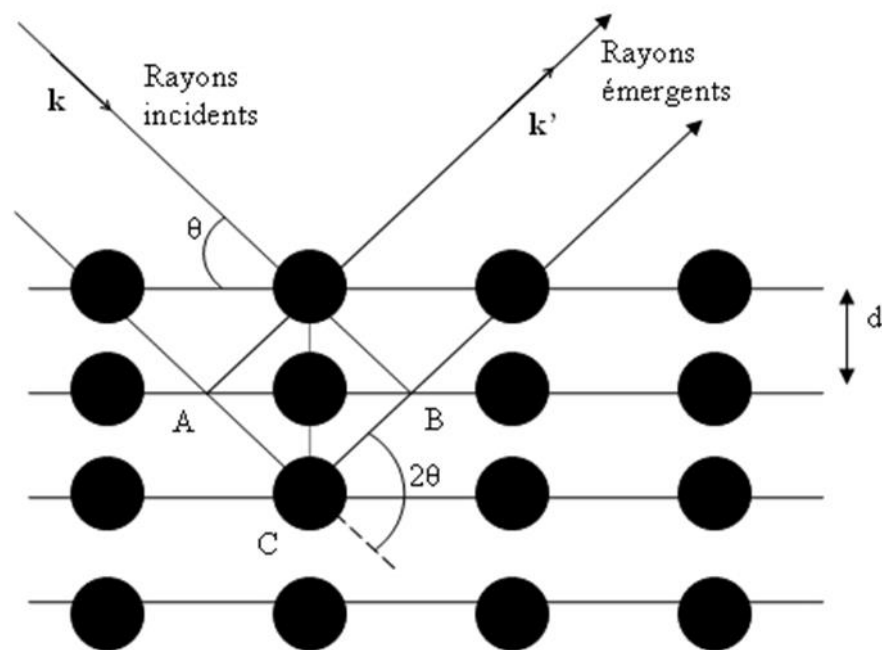


Figure I.5: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la (figure I.5). Le schéma représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d . L'angle θ (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2d\sin\theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier p de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg :

a. Réseau cristallin et réseau réciproque

Une maille élémentaire d'un cristal est déterminée par un trièdre formé par trois vecteurs de base a, b, c , faisant entre eux les angles α, β, γ (figure I.6). Le pavage des nœuds dans l'espace est représenté par les vecteurs rangées définis par $n = u a + v b + w c$ (u, v et w étant des entiers). À ce réseau direct correspond un réseau réciproque : les vecteurs $a^* ; b^* ; c^*$ tels que :

$a \cdot a^* = 1, b \cdot b^* = 1, c \cdot c^* = 1, a \cdot b^* = 0, a \cdot c^* = 0, b \cdot a^* = 0, b \cdot c^* = 0, c \cdot a^* = 0, c \cdot b^* = 0$. De la même manière, les vecteurs rangées du réseau réciproque sont : $n^* = h a^* + k b^* + l c^*$ (h, k et l étant des entiers, appelés indices de Miller). En conséquence, un vecteur rangé du réseau réciproque est normal à un plan réticulaire du réseau direct. Les différents vecteurs des deux réseaux sont représentés figure (I.7) pour le cas particulier d'un système hexagonal ($a=b \neq c$ et $\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$). On peut vérifier par exemple que le vecteur a^* est perpendiculaire au plan réticulaire (b, c) .

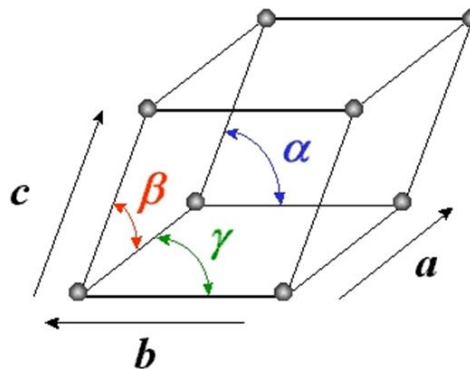


Figure I.6: Maille cristalline ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)

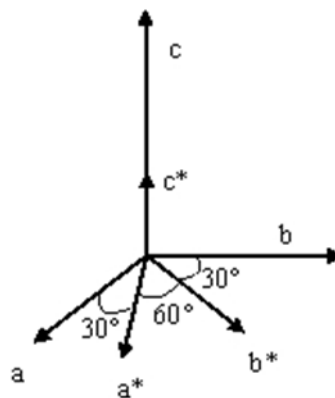


Figure I. 7: Vecteurs des réseaux directs et réciproque d'un système hexagonal

I.5.1.3. Conditions de Laue

Dans le cas général, on détermine un rayon incident arrivant sur un nœud par son vecteur d'onde \vec{k} (de norme $1/\lambda$). Le rayon diffusé par ce nœud dans la direction d'observation (vecteur unitaire \vec{u}) a un vecteur d'onde $\vec{k}' = \|\vec{k}\| \vec{u}$. Comme l'interaction entre un photon X et la particule du nœud est élastique, les photons diffusés sont de même énergie que les photons incidents et les vecteurs d'onde \vec{k}' et \vec{k} ont la même norme. Le vecteur de diffusion est défini par $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$.

La différence de chemin optique entre deux rayons X émergents après diffusion sur deux nœuds différents localisés en r_1 et r_2 est égale à $\vec{K} \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$. En remarquant que tous les vecteurs qui ont des nœuds aux deux extrémités r_1 et r_2 constituent justement l'ensemble des vecteurs \vec{n} du réseau direct, on traduit la condition d'interférences constructives en écrivant que le produit scalaire $\vec{K} \cdot \vec{n}$ est un entier. Autrement dit, il faut que \vec{K} soit un vecteur \vec{n}^* du réseau réciproque : $\vec{K} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$. C'est ce qu'expriment les conditions de diffraction de Laue :

$$\begin{aligned}\vec{K} \cdot \vec{a} &= h \\ \vec{K} \cdot \vec{b} &= k \\ \vec{K} \cdot \vec{c} &= l\end{aligned}$$

Expérimentalement, la position des pics de diffraction observés nous permet de déterminer les vecteurs du réseau réciproque et donc de décrire la maille cristalline.

I.5.1.4. La diffraction sur poudre

Si l'échantillon n'est pas monocristallin, on utilise une autre technique qui est la diffraction sur poudre. On observe des cercles concentriques au lieu des taches de diffractions. Cette technique permet une analyse rapide et non destructive d'un mélange de phases cristallines. Elle est donc très largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la minéralogie, la biologie, l'archéologie, la pharmacologie, ...

Une poudre est constituée de microcristaux présentant idéalement toutes les orientations cristallines possibles. Il en résulte que l'espace réciproque observé pour un monocristal est projeté selon une seule dimension. L'image de diffraction d'une poudre formée d'une phase cristalline est constituée de cercles spécifiques de la phase. Un diffractogramme peut donc être considéré comme une empreinte digitale d'une phase cristalline.

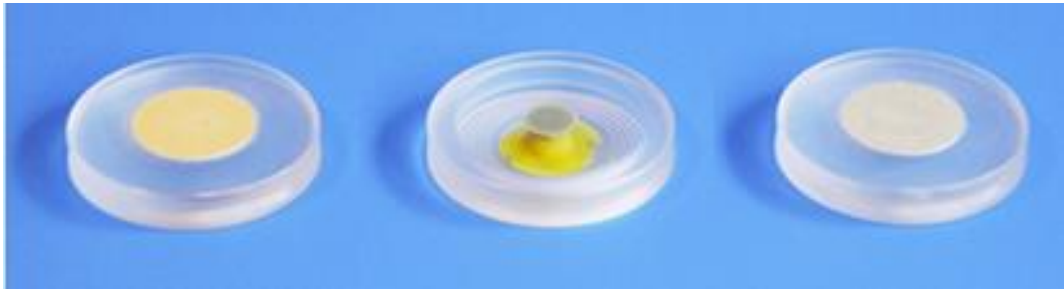


Figure I. 8:Échantillons de poudres sur différents supports

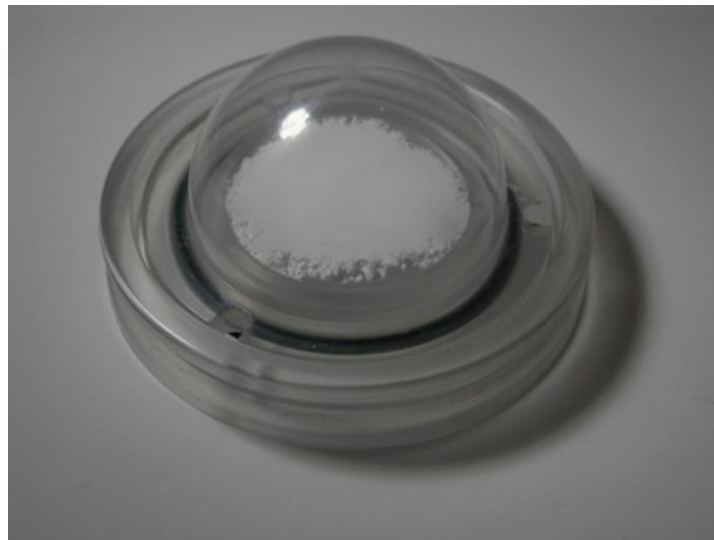


Figure I.9:Échantillons sous atmosphère inerte



Figure I.10:Diffractomètre sur poudre

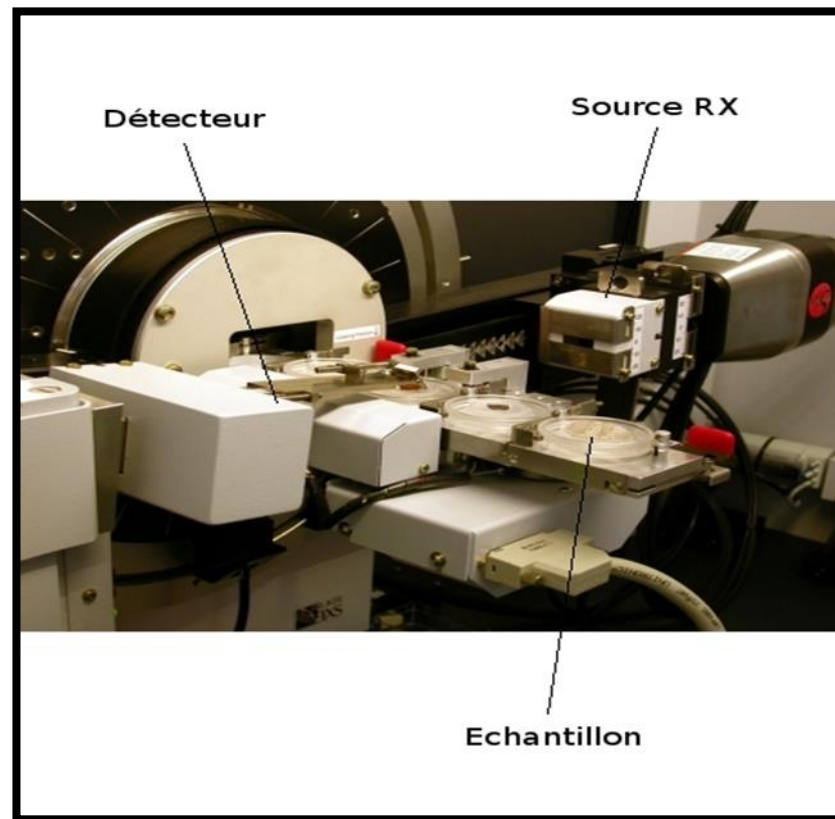


Figure I.11: Zoom autour du détecteur

Dans ce cas, l'échantillon reste fixe et le balayage en angle θ est effectué grâce aux mouvements de la source et du détecteur autour de l'échantillon.

I.5.1.5. Diffractogrammes, identification de phases et autres applications

❖ Identification de phases

C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de COD (Crystallography Open Database) et de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence. On peut ainsi rapidement vérifier un résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés,...) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé.

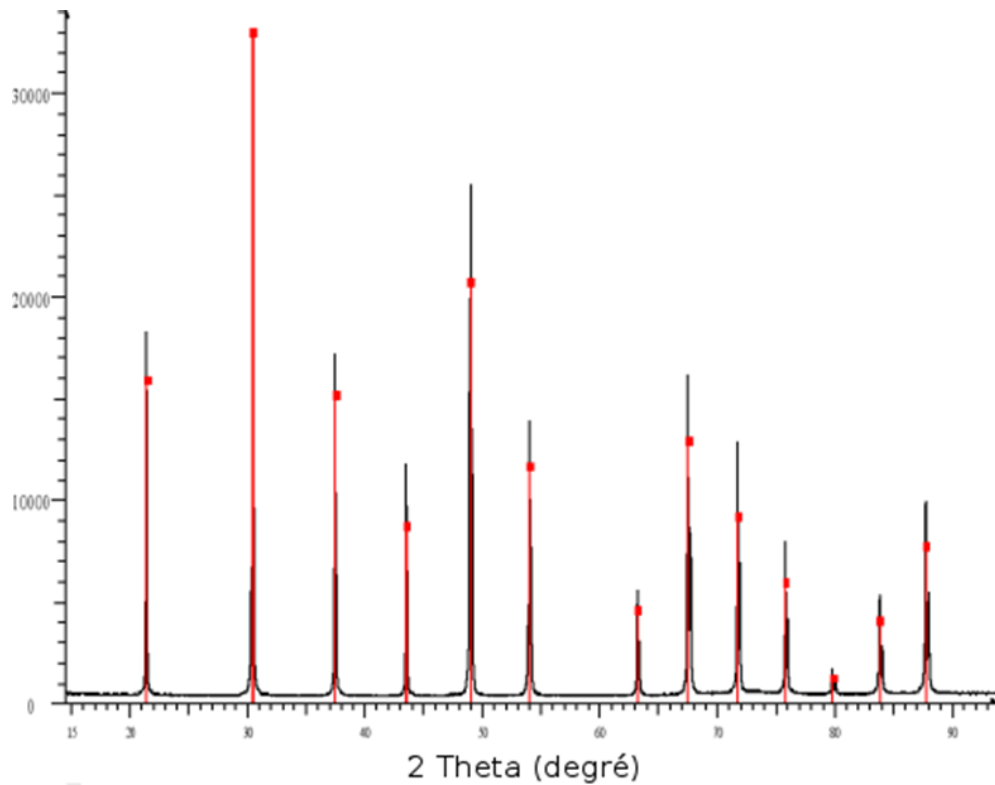


Figure I. 12 : Diffractogrammes sur poudre : (a) d'un composé pur et (b) d'un mélange (a) En noir la mesure et en rouge l'indexation par le composé de référence LaB6 qui permet d'identifier tous les pics

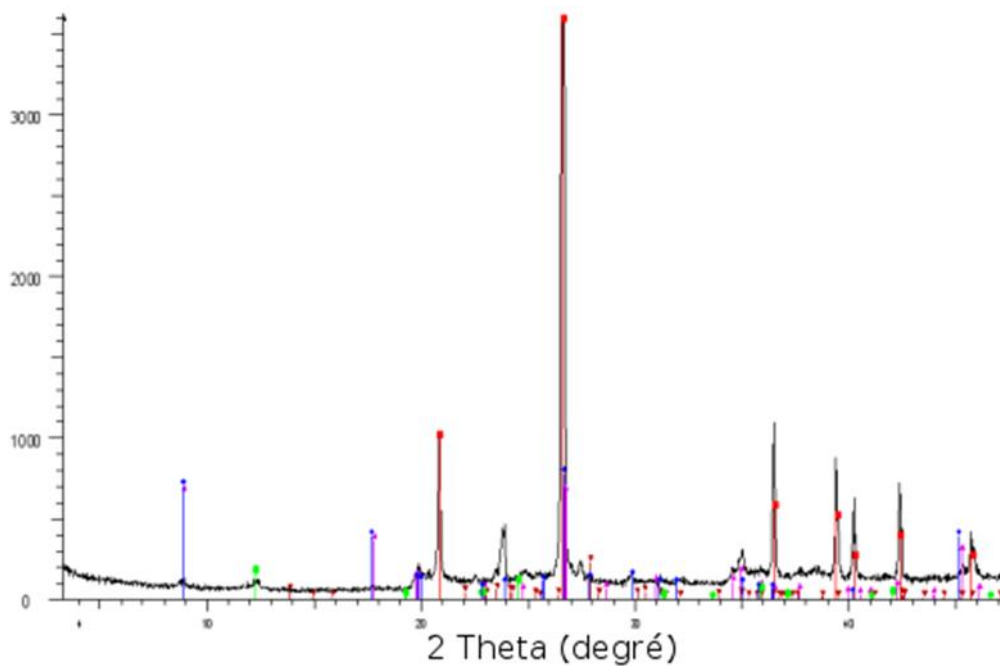


Figure I.13:(b) En noir la mesure et en couleur l'association de plusieurs diagrammes de référence (rouge : quartz SiO_2 ; violet : Muscovite $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})_{10}(\text{OH})_2$; bleu : Illite $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Al}_{10}(\text{OH})_2$; marron : albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; vert : lizardite $(\text{Al},\text{Mg})_3((\text{Si},\text{Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$)

❖ Taux de cristallinité

Les matériaux polymères sont en général des matériaux semi-cristallins, c'est-à-dire qu'ils présentent sur leur diagramme des pics ainsi qu'un signal large correspondant au matériau amorphe. Le rapport d'intensité entre ces deux signaux permet de remonter au taux de cristallinité du polymère.

❖ Étude des paramètres de maille

La position des pics observés est uniquement reliée aux paramètres de maille de la phase cristalline. Il est alors possible de suivre l'évolution de la phase en fonction de divers paramètres tels que la pression ou la température ou encore de caractériser une transition de phase.

❖ Taille des cristallites et micro-déformations

La largeur d'une raie de diffraction provient de facteurs instrumentaux et de caractéristiques physiques de la poudre. On peut ainsi remonter à la taille moyenne des cristallites et à leurs micro-contraintes.

❖ Résolution et affinement de structure

La résolution et l'affinement structural *ab initio* est également possible à partir d'une poudre mais beaucoup plus délicate et limitée que pour un monocristal à cause du recouvrement des pics de diffraction.

❖ Autres applications

Parmi les autres techniques utilisant la diffraction des rayons X on peut citer la réflectométrie pour l'étude des épaisseurs de couches, les mesures de texture pour mesurer l'orientation préférentielle d'un échantillon ou encore la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) qui permet des études sur les nano et micro-composés.

En conclusion, la diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet de déterminer les positions des atomes dans un cristal, mais elle nécessite l'obtention de monocristaux. À l'heure actuelle, la technique Riedvelt se développe pour résoudre des structures à partir de poudres cristallines. Elle n'est pas encore utilisable pour la résolution de grosses structures (plus de dix atomes). Toutefois, tout cela ne s'applique qu'aux composés cristallins. Aussi, des techniques de résolution à partir de poudre amorphe par résonance magnétique nucléaire (RMN) sont l'objet de recherches mais nécessitent encore l'utilisation des paramètres mesurés par diffraction des rayons X.

I.5.2. La spectroscopie

I.5.2.1. Définition

La spectroscopie est l'étude des rayonnements électromagnétiques émis, absorbés ou diffusés par la matière. L'analyse des rayonnements en leurs différentes fréquences s'effectue à l'aide de spectrographes ou de spectromètres: elle permet d'obtenir leurs spectres électromagnétiques [13].

I.5.2.2. Principe

Lorsqu'un atome est chauffé où qu'il subit une décharge électrique, un de ses électrons de sa couche périphérique (ou plus rarement des couches internes) passe du niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur appelé niveau d'état excité. Ce phénomène s'appelle l'absorption. Lorsque l'électron redescend, il réémet de l'énergie sous forme lumineuse (photon) : c'est l'émission.

❖ Spectre

Un spectre constitue l'ensemble des raies résultant de la décomposition d'une lumière complexe et, plus généralement, il montre également la répartition de l'intensité d'une onde électromagnétique en fonction de la fréquence de l'énergie.

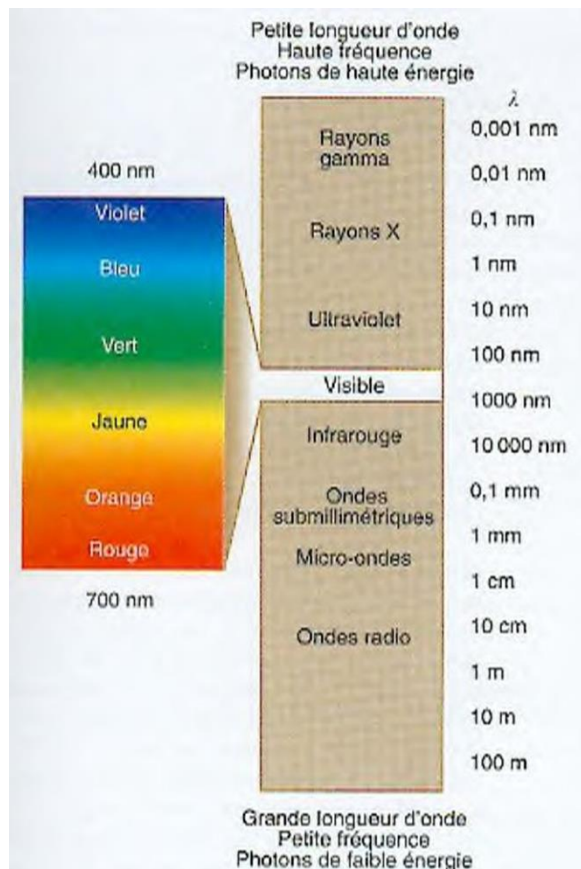


Figure I.14 : le spectre électromagnétique de la lumière

Il existe deux types de spectres:

❖ Spectre d'absorption

Les spectres d'absorption sont obtenus en intercalant l'élément absorbant avant le système dispersif du spectroscope, muni d'une source de lumière blanche. On observe alors un spectre continu strié de fines raies noires.

❖ Spectre d'émission

On utilise les spectres atomiques d'émission pour caractériser un élément chimique. Ils se composent de fines raies colorées qui correspondent à des rayonnements monochromatiques particuliers. On les obtient à l'aide de spectroscopes à prisme ou à réseau.

La résolution de l'ordinateur n'a malheureusement pas permis la conservation des raies d'absorptions sur le spectre, que l'on aurait dû observer et qui auraient principalement été caractéristiques de la présence d'hydrogène. On voit cependant que le soleil émet dans toutes les longueurs d'onde.

Un spectroscope est essentiellement composé de:

- un collecteur de lumière (O1) fournissant une image réelle (S) de l'objet à étudier, en l'occurrence le Soleil
- une fente d'entrée (Fe) destinée à sélectionner une portion quasi-linéaire de l'image
- une optique collimatrice (O2) permettant de rendre parallèle le faisceau issu de la fente d'entrée
- un disperser (R)
- un objectif de chambre (O3) dont le but est de former l'image réelle du faisceau dispersé (le spectre)
- un système d'observation (spectroscopie) ou d'enregistrement (spectrographie) placé au foyer de l'objectif de chambre.

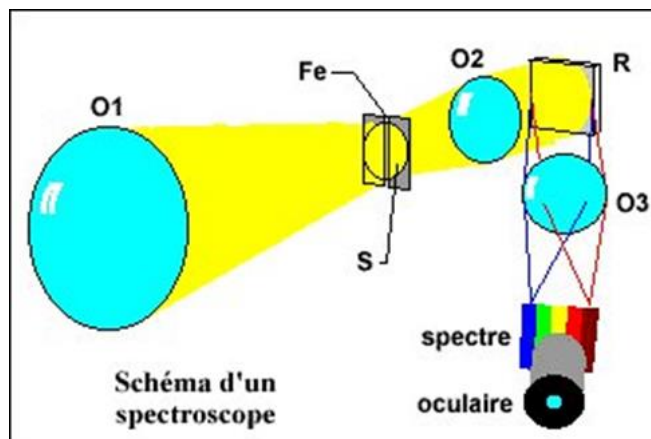


Figure I.15:Schéma d'un spectroscope

I.5.2.3.Applications de la spectroscopie

La spectroscopie a beaucoup d'applications différentes, en ce qui nous concerne, elle nous permet de trouver des informations importantes sur les étoiles.

❖ Analyse chimique

À chaque élément chimique correspond un spectre caractéristique, même si des éléments différents peuvent donner naissance à des raies qui sont très proches. La raie Fraunhofer C par exemple, de longueur d'onde 430,8 nm peut avoir ainsi deux origines : elle peut correspondre à une raie du calcium de longueur d'onde 430,7749 nm ou à une raie du fer de longueur d'onde 430,7914 nm. Avec un spectroscope ordinaire, la distinction entre ces deux longueurs d'onde serait difficile. Les autres raies du calcium, cependant, sont très différentes de celles du fer, si bien qu'en comparant l'intégralité des deux spectres aucune confusion n'est possible. C'est pourquoi on utilise couramment la spectroscopie en analyse chimique pour déterminer la présence ou l'absence d'un élément chimique particulier. La spectroscopie permet ainsi de déterminer exactement les différents atomes qui constituent les différentes étoiles.

I.5.2.4.Types de spectrophotométrie

I.5.2.4.1.Spectrophotométrie UV-Visible

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie [14,15].

Un spectre UV-visible ressemble à ceci : une courbe d'absorbance A en fonction de la longueur d'onde.

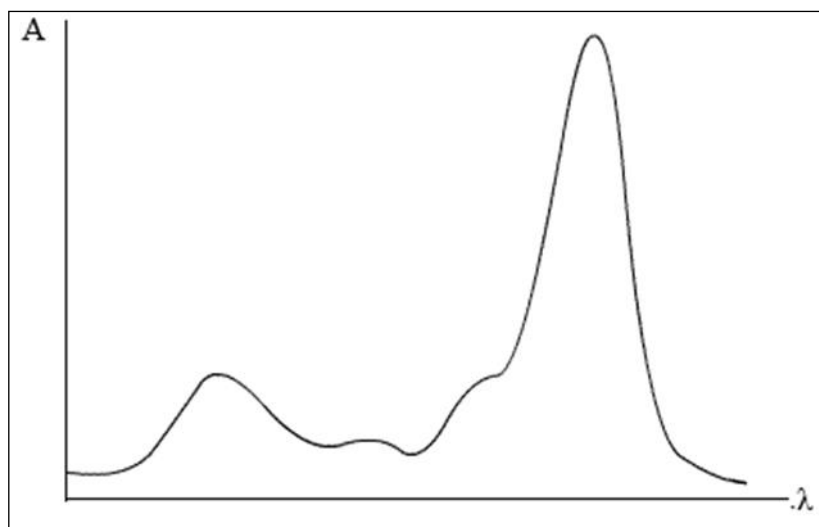


Figure I. 16:une courbe d'absorbance A en fonction de la longueur d'onde.

Le domaine UV s'étale entre 10 et 400 nm mais la plupart des spectroscopes ont comme limites 190 à 400 nm. De plus, ces appareils permettent aussi d'accéder aux longueurs d'ondes visibles, entre 400 et 750 nm[16].

Avant de rentrer dans les détails, commençons en disant que les deux grandeurs caractéristiques d'une molécule en spectroscopie UV-visible seront sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) et son coefficient d'absorption (ϵ_{\max}) à λ_{\max} donné [17].

Précisons que la λ_{\max} correspond à la longueur d'onde la mieux absorbée par la molécule, et ϵ_{\max} l'aptitude plus ou moins importante à absorber les photons à cette longueur d'onde.

Ces deux valeurs caractérisent un site de la molécule, site dont la structure possède l'aptitude à absorber les électrons UV ou visible. Ce site s'appelle un chromophore [18].

❖ Influence du solvant

La molécule dont on réalise le spectre est susceptible d'interagir avec le solvant. Il s'agit généralement de stabilisation par liaison hydrogène. Qui dit stabilisation dit énergie de transition plus faible, donc longueur d'onde plus grande. Des molécules possédant des atomes susceptibles d'interagir par liaison hydrogène verront la longueur d'onde d'absorption augmenter si le solvant est de plus en plus polaire.

I.5.2.4.2.Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie d'infra-rouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples.

La spectroscopie IR est une méthode d'emploi courant, laissée un peu de côté ces dernières années au profit de la RMN, qui permet de déterminer avec une grande précision les structures moléculaires. Un spectre IR est représenté sur un graphe qui reporte la transmission (T, l'inverse de l'absorption : $T = -\ln I/A$) en fonction du nombre d'onde, l'inverse de la longueur d'onde [19].

❖ Principes de la spectroscopie infra-rouge

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison[20].

Il existe différents types de vibrations :

- Les vibrations d'élongation, généralement intenses
- Les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

Exemple du spectre de l'éthanol. On constate différentes bandes de transmission minimale (d'absorption maximale) à certains nombres d'onde.

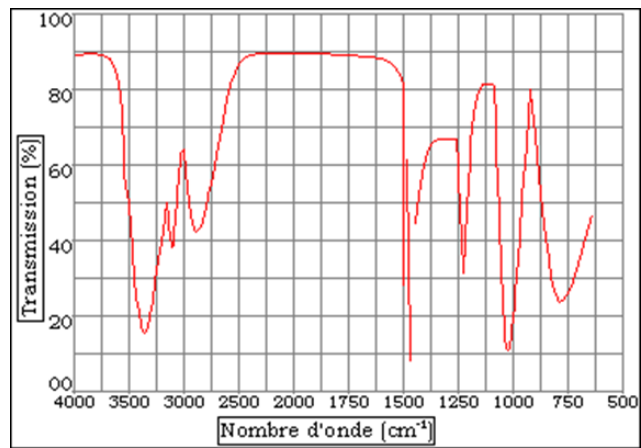


Figure I. 17 : Exemple du spectre de l'éthanol

Références bibliographiques

- [1] P. Maron, le soleil et ses perspectives, les reflets de la physique, n° : 34-35, P :12-13
- [2] L. L. Kazmerski, " Polycrystalline and Amorphous Thin films and Devices" Academic Press, New York (1980).
- [3] S.O. Pillai, "Solid state physics", Revised and Enlarged Edition New age international (P) Limited Publishers (1997).
- [4] M.H. Brodsky, "Topics in Applied Physics Amorphous Semiconductors", p. 36, New York (1979) .
- [5] William, D. Callister, Jr, "Materials Science and Engineering An Introduction ", (2003).
- [6] C. Kittel, Introduction to solid state physics, (5th) edition, John Wiley & sons Inc. (1976).
- [7] J.I. Pankove, " Optical Process in Semiconductors ", Dover Publishing, Inc., New York. (1971).
- [8] N. A. Donald, "Semiconductor Physics and Devices", University of New Mexico, (1992).
- [9] Méthodes de synthèse de matériaux, [en ligne] consulté le : 08-05-2019 (<http://neel.cnrs.fr>)
- [10] C. Aroneca, E. Jeanneau, Diffraction des rayons X : Techniques et études des structures cristallines, culture sciences physique, 28/10/2009 [en ligne] consulté le : (<http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr>)
- [11] Spectroscopie, le soleil une étoile particulière, [en ligne] consulté le : 09/05/2019, (<http://tpesoleil.free.fr>)
- [12] B. Tan et D.N. Soderstrom, Qualitative aspects of UV-Vis Spectrophotometry of β -Carotene and Lycopene - J. Chem. Ed., 66, p. 258-260 (1989).
- [13] R. Meyer et C. Denier, Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet - Bull. Un. Phys., 784, p. 895-908 (1996).
- [14] Michel de SAINT SIMON, « SPECTROSCOPIE », Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 10 mai 2019. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/spectroscopie/>
- [15] M. Bianco, H. Iturriaga, S. Maspoch et P. Tarin, A Simple Method for Spectrophotometric Determination of Two-Components with Overlapped Spectra - J. Chem. Ed., 66, p. 178-180 (1989).

Références bibliographiques du chapitre I

- [16] S.M. Diehl-Jones, Chlorophyll Separation and Spectral Identification - J. Chem. Ed., 61, p. 454-456. Chromato-colonneetspectrouv-vis. (1984).
- [17] R. C. Erd: "Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry ", Longman, New York, (1980), vol.5, Part A, section A1, p.7.
- [18][13]. I. M. Kolthoff, P. J. Elving, "Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds", Part II, John Wiley & Sons, New York, (1978), vol.10.
- [19] H.H.R. Schoret E.L. Teixeira, The Fundamental Rotational-Vibrational Band of CO and NO - J. Chem. Ed., 71, p. 771-774. (1994).
- [20] B.A. Walte, An Aufbau Methodology for the Modeling of Rotational Fine Structure of Infrared Spectral Bands - J. Chem. Ed., 66, p. 805-809 (1989).



**Chapitre II :
Les matériaux
optiques**

II.1. Introduction :

La lumière est une onde électromagnétique, représentée par deux champs orthogonaux électrique et magnétique[1] dont la propagation est décrite par les équations de Maxwell[2,3]. Cette onde se propage suivant l'axe perpendiculaire aux deux vecteurs champs associés (onde transverse) .dans notre description de l'interaction d'une onde lumineuse avec un matériau[4],seul l'effet du champ électrique sera abordé, celui du champ magnétique est considéré comme négligeable dans les milieux diélectriques .

Afin de décrire simplement et de comprendre les interactions de la lumière avec la matière[5]. Les matériaux auxquels on s'intéresse en optique sont souvent modélisés en les considérant comme un ensemble de particules chargées : des électrons et des ions (noyaux des atomes).

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à cette matière, les charges se déplacent dans la direction la direction du champ, les charges positives dans un sens, les charges négatives dans l'autre sens.

Dans les matériaux conducteurs, les électrons peuvent se déplacer librement aussi longtemps que le champ électrique est présent donnant naissance à un courant électrique. Dans les matériaux diélectriques, les charges sont liées fortement les unes aux autres, bien que leurs liens possèdent une certaine « élasticité ».En présence d'un champ électrique, ces charges ont un mouvement uniquement transitoire et s'éloignent de leur position d'origine[6]. Ainsi la susceptibilité diélectrique linéaire ne permet pas de coupler les ondes traversant le milieu. Les ondes électromagnétiques traversent le milieu sans changement de fréquence et sans influence mutuelle. C'est le domaine de l'optique linéaire. Le mouvement des ions(charges positives) est négligé en raison de leur masse beaucoup plus importante que celle d'électrons[7].

En présence d'une onde plus intense, un signal non linéaire, qui n'est plus négligeable, se superpose amenant ainsi une distorsion du signal. Après excitation par un champ E de fréquence ω , une réponse non linéaire oscillant à ω mais aussi à $2\omega, 3\omega \dots$ va alors apparaître. Il s'agit d'un phénomène de génération d'harmoniques deux, troisetc[8].

II.2. Les matériaux optiques non-linéaires :

II.2.1. Historique

En 1961 Franken et al.[9] mettaient en évidence le phénomène de doublement de fréquence (ou génération de deuxième harmonique) dans un cristal de quartz. L'optique non linéaire s'est alors rapidement développée caractérisation d'autres cristaux minéraux non centrosymétriques comme, par exemple, KH_2PO_4 , LiNbO_3 et KTiOPO_4 . Leur grande stabilité (thermique, chimique et mécanique), leur fenêtre de transparence étendue en longueurs d'onde ainsi que des cristallogènes bien maîtrisées à des échantillons de très bonne qualité optique.

Les cristaux organiques utilisés sont constitués de molécules dites conjuguées à transfert de charge. Ce sont des molécules qui laissent la possibilité aux charges partielles de se déplacer le long des doubles liaisons. Ces chromophores dipolaires sont constitués d'un ensemble d'électrons déplacés le long des doubles liaisons. Ces chromophores dipolaires sont constitués d'un π délocalisés (cycles aromatique, doubles liaisons éthyléniques.....) relié à un groupement électro-donneur (D) et à un électro-accepteur (A) (molécules 'push-pull' (figure II.1).

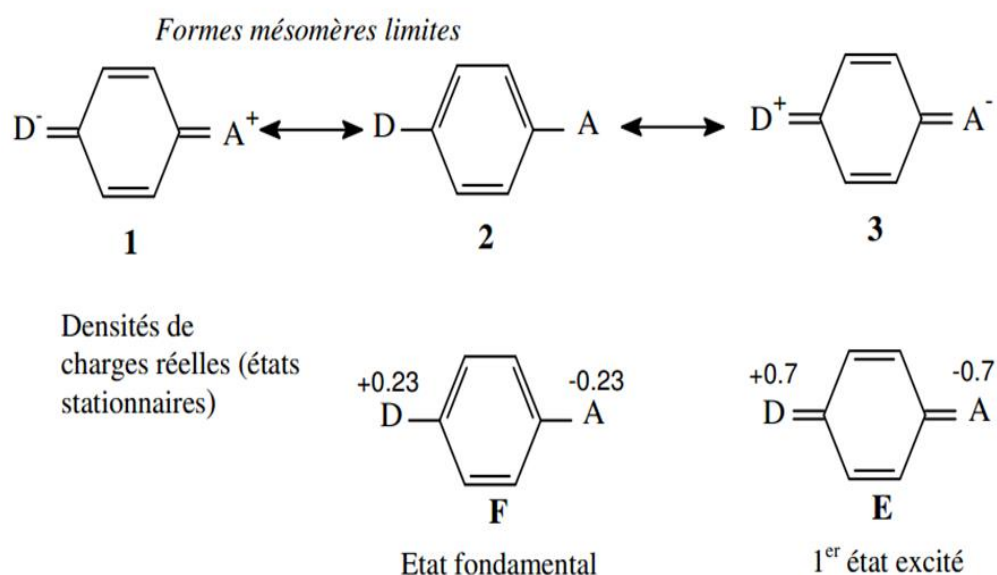


Figure II. 1:représentation schématique d'une molécule du type « pousser-tirer »

L'activité de ces molécules s'est trouvée améliorée par des systèmes délocalisés plus long. Lorsque ces molécules interagissent avec le champ électromagnétique

Chapitre II : Les matériaux optiques

incident, la mobilité des électrons est favorisée dans le sens $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{A}$ et atténuée dans le sens inverse (diode moléculaire).

Les coefficients non linéaires de certains matériaux sont présentés dans le tableau (II.1). Les cristaux organiques ont ainsi suscité l'intérêt de nombreuses équipes de recherche [10,11]. Cependant, aucun dispositif optique basé sur des cristaux organiques n'a jusqu'à présent été utilisé au niveau industriel. Ceci est dû à leurs stabilités (thermique, chimique, photochimique et mécanique) insuffisantes. Par ailleurs, la vibration de la liaison $\mathbf{C-H}$ limite le domaine de transparence dans l'infrarouge vers $2\mu\text{m}$.

Tableau II.1 : comparaison de quelques propriétés optiques de cristaux minéraux et de cristaux organiques. [12]

Matériaux	Coefficients $ d_{ij} $ (pm /V)	Domaine de transparence(nm)	Seuil de dommage(GW /cm ²)	Références
LiNbO₃	$d_{15}=5,4$ $d_{22}=2,8$	400-5000	0,1 (1064nm, 12ns)	[15]
KTiOPOP₄	$d_{11}=1,4$	350-4500	0,16 (1064nm, 12ns)	[12]
	$d_{24}=2,65$			[16]
	$d_{33}=10,7$			[17]
$\beta\text{BaB}_2\text{O}_4$(BBO)	$d_{11}=1,7$	190-3000	10 (1064nm)	[18]
				[19]
Urée	$d_{36}=0,96$	210-1400	5 (1064nm)	[20]
MNA	$d_{11}=251$	480-2000	0,2 (1064nm)	[21]
	$d_{12}=38$			
NNP	$d_{11}=82,5$	480-2000	0,05 (1064nm)	[22]
	$d_{22}=30,6$			[13]
MAP	$d_{21}=16,8$	500-2500	3 (1064nm)	[23]
	$d_{22}=18,4$			
	$d_{23}=3,7$			
POM	$d_{14}=d_{25}=d_{36}=9,63$	500-1700	2(1064nm)	[24]
		0,15(532nm)		
MMONS	$d_{24}=71$	510-2100		[25]
	$d_{33}=184$			
MNBA	$d_{11}=452$	500-2000		[26]

❖ Abréviations utilisées :

MNA : 2-méthyl-4-nitroaniline.

NNP : N-(4-nitrophényl)-L-prolinol.

MAP : méthyl-2-(2-4-dinitrophényl)aminopropanoate.

POM : 3-méthyl-4-nitropyridine-N-oxyde.

MMONS : 3-méthyl-4-méthoxy-4-nitrostilbène.

MNBA : N-(4-nitrobenzylidène)-3-acétamino-4méthoxyalinine.

L'ingénierie cristalline de nouveaux matériaux hybrides, développée dès le début des années 90 au laboratoire de cristallographie du CNRS à Grenoble, est une alternative qui tend à cumuler les avantages des cristaux minéraux (stabilité, transparence) et organiques (hyper polarisabilité élevée). Les matériaux hybrides organo-minéraux contiennent des entités moléculaires organiques dérivées des nitroanilines ou nitropyridines très efficaces en ONL qui sont accrochées solidement dans des matrices hôtes minérales. Ces matériaux ont fait l'objet d'étude structurale et de tests d'efficacité ONL, mais leurs faibles stabilités thermiques mettent un frein à leurs utilisations [13-21].

II.2. Les matériaux pour l'optique non linéaire quadratique :

Depuis Franken, de nombreux matériaux non linéaires ont été synthétisés et largement explorés dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Il s'agit essentiellement de cristaux minéraux : oxyde et sels inorganiques. En particulier des monocristaux de niobates de tantalates qui possèdent d'excellents coefficients électro-optiques. Dans le cas des cristaux minéraux, les électrons de valence qui interviennent dans les processus ONL sont mis en jeu dans des liaisons iono-covalentes. Ces électrons fortement impliqués dans les liaisons chimiques sont peu polarisables. Ils ne limitent donc pas la fenêtre de transparence mais sont responsables des faibles coefficients d_{ij} du tenseur fortement impliqué dans les liaisons chimiques sont peu polarisables. Ils ne limitent donc de susceptibilité quadratique obtenus pour les cristaux minéraux (tableau I.1). Les propriétés physiques de ces matériaux permettent d'avoir un large domaine d'application dans les systèmes optiques utilisés pour la modulation, la déflexion et la conversion de fréquence de sources lasers ainsi que pour le stockage holographique des informations.

Par contre, ces matériaux ont de nombreux inconvénients : le cout d'élaboration, la fragilité et surtout la difficulté de développer ces matériaux sous forme de couche mince

et de guide d'onde en vue de l'application recherchée. Le cristal actuellement le plus largement utilisé dans les dispositifs électro-optiques est le niobates de lithium (LiNbO_3). Passons rapidement en revue les grandes familles de composés étudiés et, pour certains, commercialisés.

- **Les niobates**

Dans la famille des niobates une série de cristaux présente d'excellentes propriétés : il s'agit en particulier de LiNbO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN).

LiNbO_3 a fait l'objet d'intenses recherches depuis une quarantaine d'années. Ce matériau a été synthétisé par Fedulov et al [22], ainsi que Ballman et al en 1965[23]. LiNbO_3 présente un large domaine de transparence pour des longueurs d'onde comprises entre 0,4 et $4\mu\text{m}$ [24]. Ses coefficients électro-optique et optique non linéaire sont très élevés et varient avec la composition en lithium. A la température ambiante, le niobates de lithium possède une structure ferroélectrique de symétrie rhomboédrique [25]. Bien que ce composé possède des coefficients d_{ijk} élevés, les premiers résultats expérimentaux ont montré qu'il souffre de deux défauts majeurs limitant son utilisation pratique : faible résistance à l'endommagement optique (inférieur à $100\text{MW}/\text{cm}^2$) et mauvaise homogénéité des paramètres optiques [26, 27]. Afin de remédier à ces défauts intrinsèques du matériau introduits dans la structure au cours de l'obtention du cristal à partir du liquide, plusieurs études ont été entreprises. Dans un premier en compensant les pertes de lithium par l'ajout de cations $2+$ ou $3+$ comme Mg^{+2} [28,29] ou Sc^{+3} [30], qui vont occuper les sites de lithium vacants et ainsi stabiliser de l'empilement des cations. Les ions Nb^{+5} se replacent alors dans leurs propres sites et les lacunes sont ajustées de façon à conserver l'électro-neutralité. Du point de vue des propriétés optiques, il a été montré que l'addition d'un dopant tel que MgO limitait de manière significative les effets indésirables [31].

Les coefficients d'optique non linéaire de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ sont deux fois supérieurs à ceux du LiNbO_3 et 20 fois supérieurs à ceux de KH_2PO_4 [32]. L'obtention de seconde harmonique peut être réalisée à la température ambiante ainsi qu'à des températures élevées. Le niobates de baryum et sodium possédant des coefficients non linéaires très élevés (de l'ordre de $-13\text{pm}/\text{V}$ pour le d_{31} [33]), des effets de génération du second de phase ont été observés aux de 1060 nm . Ces deux caractéristiques extrêmement intéressantes font du BNN dopé Nd^{+3} un excellent candidat pour devenir un matériau laser auto-doubleur de fréquence. La série des niobates de strontium baryum de composition $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ est connue pour x variant de 0,2 à 0,8 [34]. Ce matériau

possédant de très bonnes propriétés électro-optique et non linéaires, son utilisation en tant que matrice laser semble donc être un excellent moyen d'obtenir un laser tout solide doublé en fréquence. Le doublage ayant déjà été observé par accord de phase et par quasi-accord de phase dans le SBN périodiquement polarisé, ce type de matériau permettrait en effet d'obtenir une émission laser dans le visible sans pour autant ajouter un autre matériau doubleur de fréquences. Dans cette optique [35], la spectroscopie et les propriétés laser de l'ion Nd^{+3} dans une matrice SBN ont été étudiées.

- **Les phosphates :**

Le KDP (KH_2PO_4) : Le KDP est un cristal très utilisé bien que ses non-linéarités ne soient pas très forte. Il est facile de produire des cristaux de grandes dimensions, comme le prouve le cristal de 300Kg de la (figure II.2). Ce cristal est par exemple utilisé dans le projet de laser Méga-Joule. Le cristal de KDP y est utilisé comme cristal doubleur ou tripleur de fréquence. A l'entrée de la chaîne, la source laser produit une impulsion à la fréquence ω . Les ondes utilisées dans le laser Méga-Joule ne sont pas particulièrement courtes puisque qu'elles sont de l'ordre de la nanoseconde.

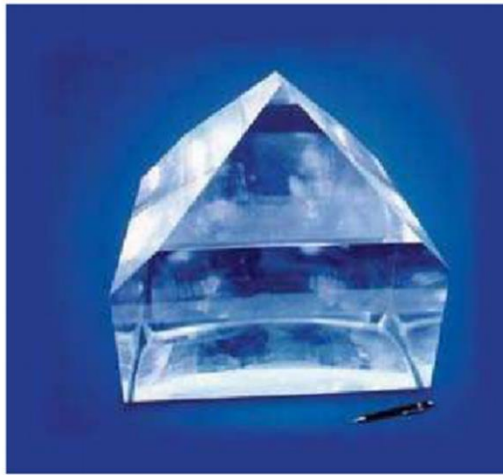


Figure II. 2 : monocristal KDP(KH_2PO_4)

KTP(KTiOPO_4) : La découverte et la caractérisation cristallographique de KTiOPO_4 (KTP) a été réalisée au laboratoire de Cristallographie CNRS de Grenoble par Tordjman, Masse et Geitel [36]. Cette étude a montré que la structure du KTP est formée de deux types de polyèdres TiO_6 et PO_4 remplissant l'espace sans vide interstitiel. En effet, il n'existe qu'un seul site interstitiel occupé par l'atome du potassium. Les octaèdres TiO_6 sont extrêmement distordus et des calculs théoriques

détaillés ont montré que ce sont ces derniers qui sont les responsables majeurs de l'activité optique du KTP [37,38]. Le KTP possède des propriétés thermiques relativement bonne. Le domaine de transmission total du KTP s'étend de 350nm à 4,5 μ m. En fait, la transmission est supérieure à 90% entre 700nm et 2,7 μ m. Mais après 3 μ m, elle chute et ne permet pas générer efficacement des longueurs d'onde au-dessus de cette valeur. Ce cristal mécaniquement robuste, chimiquement inerte et n'est pas hygroscopique. Il peut donc être utilisé en atmosphère ambiante et ne nécessite pas de protection particulière. Parmi les cristaux susceptibles de produire de l'infrarouge moyen de façon efficace, on trouve KTiOPO₄ (KTP) qui sont utilisés dans les techniques lidar (Light Détection And Ranging) de mesure des aérosols [39].

Ce cristal a des propriétés physiques et mécaniques proches de celles du KTP, il est aussi chimiquement stable et non hygroscopique et peut donc être utilisé sans problème en atmosphère ambiante. Le domaine de transmission du KTA dans l'infrarouge est un des grands avantages de ce cristal par rapport au KTP. Ce domaine de transmission s'étend à plus de 5 μ m alors que celui du KTP s'arrête à 4,5 μ m.

Les iodates : Parmi tous les iodates connus, α -LiIO₃ est le seul matériau activement étudié et utilisé. La possibilité de synthèse, en solution aqueuse à basse température, a permis la synthèse de monocristaux volumineux (plusieurs cm³) de bonne qualité et une caractérisation optique complète. Il cristallise dans le groupe spatial P6₃, et possède les caractéristiques physiques remarquables suivantes :

- Un domaine de transparence assez large du proche UV 0,3 μ m jusqu'à l'IR moyen 6,0 μ m.
- Une large biréfringence dans le domaine de transparence. En effet $\Delta n = n_o - n_e$ varie entre 0,174 à 0,347 μ m et 0,099 à 5,5 μ m.
- Un coefficient non linéaire élevé d_{31} (1,064 μ m) = -7,11pm/V, dix fois supérieur à celui du KDP. L'autre coefficient est d_{33} (1,064 μ m) = -7,02pm/V.
- Un faible coefficient d'absorption linéaire α (1,064 μ m) compris entre 0,03 et 0,08cm⁻¹.
- Une bonne résistance à l'endommagement optique (50MW/cm²) jusqu'à 20GW/cm² à 1,064 μ m avec couche antiréfléchissante.
- Une biréfringence très peu sensible à la température.

LiIO₃ est particulièrement utile dans GSH moyenne et basse puissances du laser Nd : YAG et dans la génération de rayonnement laser ultraviolet.

Chapitre II : Les matériaux optiques

Bien que LiIO_3 possède un coefficient non linéaire élevé et accordable sur tout son domaine de transparence, son faible angle d'accord de phase dans le proche infra rouge ($\theta=19^\circ$ pour $\lambda > 2 \mu\text{m}$) réduit sensiblement son d_{eff} . Ceci le rend pratiquement inutilisable dans le domaine du proche infrarouge.

L'iodate de lithium présente aussi les inconvénients suivants :

- Grande hygroscopicité.
- Faible stabilité thermique : il est stable jusqu'à 227°C seulement, température à laquelle il se transforme pour donner la phase $\gamma\text{-Li}(\text{IO}_3)$ [40].
- Insertion de protons. En effet, les études menées sur ce matériau ont montré qu'il est particulièrement difficile d'obtenir LiIO_3 pur et que les synthèses, en particulier en milieu acide, conduisent souvent à la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x(\text{IO}_3)$ [41,42].

LiIO_3 peut exister sous plusieurs formes cristallines dont au moins trois sont parfaitement connues : α et β sont les phases stables à température ambiante et γ est une phase intermédiaire métastable, apparaissant dans certaines conditions autour de 247°C lors de la séquence de transitions $\alpha \Leftrightarrow \gamma \Rightarrow \beta$ [40,43,44].

Deux autres iodates sont connus et bien caractérisés. Il s'agit de HIO_3 et $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$. HIO_3 cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_12_12_1$ [45], il est biaxe et possède un seul coefficient non linéaire : $d_{14} = 6,0\text{pm/V}$ [46, 47]. $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$ cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pca}2_1$ [46]. Il est aussi biaxe et possède trois coefficients non linéaires dont le plus grand est $5,40\text{pm/V}$ [47]. Ces deux matériaux n'ont pas trouvé d'application, en particulier du fait de leur bande de transparence beaucoup plus étroite que celle de LiIO_3 .

II.3. Le BORE :

Le bore, élément n° 5 de la classification périodique, de masse atomique 10,811, est un solide brun très dur, de densité 2,3 qui ne fond qu'au delà de 2000°C . Seul métalloïde de la troisième colonne du tableau périodique, il s'apparente au carbone ou au silicium, ou encore à certains métaux comme l'aluminium. Il brûle dans l'air avec une flamme verte en donnant de l'anhydride borique B_2O_3 , se combine aux halogènes, au soufre, au carbone et à beaucoup de métaux en formant des borures. Il est particulièrement réducteur. Le bore pur ne connaît pas beaucoup d'usages, mais ses alliages avec certains métaux (fer, cuivre ...) servent de désoxydants en métallurgie. Les nombreux composés du bore sont largement utilisés dans des applications

industrielles et domestiques. De manière générale, les composés du bore sont appréciés pour leur caractère réducteur ou abrasif.

Les composés du bore sont des éléments naturels nutritifs du sol, essentiels pour la croissance des plantes, importants chez l'homme mais toxiques à forte dose. Le bore est un élément présent dans les eaux naturelles dont il altère la qualité pour la consommation humaine et l'irrigation. Malheureusement, cette forme de pollution n'a été identifiée en tant que problème écologique sérieux qu'assez récemment (vers 1980).

II.3.1. Etat naturel :

Le bore n'existe pas dans la nature à l'état élémentaire, mais associé sous différentes formes dans les dépôts minéraux et les eaux. Il existe naturellement dans plus de cent cinquante composés minéraux différents [48,49]. C'est un élément dont la mobilité géochimique est relativement élevée. Il se trouve un peu partout dans la nature et constitue 0,001% de la croûte terrestre. C'est l'un des éléments présents dans l'eau de mer ; sa teneur est relativement constante par rapport à celle d'autres constituants [50]. Il se trouve dans la nature à basses concentrations. Il a une affinité élevée pour l'oxygène, et par conséquent ne se trouve dans la nature que lié à cet élément [51, 52].

Le bore se trouve également dans la nature sous forme de borates ou d'anions dérivés. Les minerais de bore les plus économiquement rentables et les plus facilement extractibles sont de la série du borax: borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; kernite, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; tincalconite, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ces minerais ont été découverts en 1925 dans la région de Kern (Californie U.S.A.). Le dépôt en question a été formé probablement par évaporation des eaux d'un lac d'origine volcanique. C'est un composé presque pur de borax. Les eaux salées du lac Searle (Californie) constituent une autre source importante de bore. Mais, la Turquie avec plus de 50% des réserves connues reste le premier producteur mondial de bore.

Des dépôts moins rentables, tels que les borates de calcium et de magnésium, la colemanite, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, l'ulexite, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et la kurnakovite, $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, sont répartis un peu partout dans le monde. Ils ont été utilisés en grande partie avant la découverte de gisements plus importants. En conséquence de sa nature chimique, le bore est trouvé associé, outre l'oxygène, avec le sodium, le calcium, le magnésium, l'aluminium, le silicium, le manganèse et le fer.

Après la Turquie, les Etats-Unis, avec environ 40% des réserves mondiales arrivent au deuxième rang des pays producteurs de bore [53,54].

II.3.2. Propriétés physiques et chimiques :

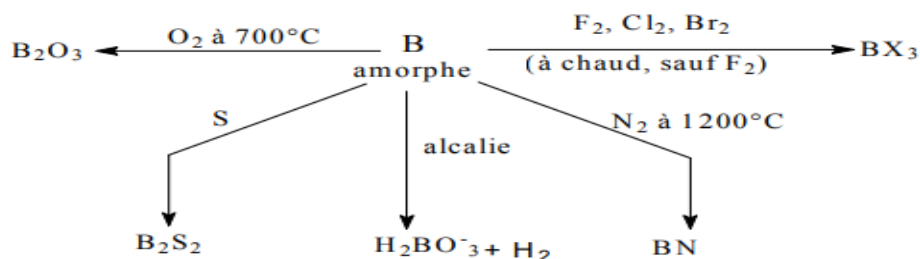
Les principales caractéristiques physico-chimiques du bore sont reportées ci-dessous :

- Symbole chimique B
- Numéro atomique 5
- Poids atomique 10,811
- Configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^1$
- Point de fusion 2079°C
- Température de sublimation 2550°C
- Densité à 20°C 2,3 (état amorphe) 2,31 - 2,5 (état cristallin)

Le bore, de par sa position dans le tableau périodique présente simultanément des propriétés de métal et de métalloïde. C'est le seul élément léger possédant deux isotopes abondants, ^{10}B (18,8%) et ^{11}B (81,2%) [55,56]. Le bore élémentaire, rarement produit industriellement, se présente habituellement sous forme de poudre amorphe. Il est relativement peu réactif aux températures usuelles, mais réagit aux températures élevées, avec l'oxygène, le soufre, beaucoup de métaux et les halogènes (sauf le fluor à température ambiante). Il réagit avec l'ammoniac à chaud pour former le nitrure de bore [50]. Le bore cristallin est moins réactif que le bore amorphe, mais subit les mêmes réactions. A température ambiante, le bore est un mauvais conducteur électrique mais devient un bon conducteur aux températures élevées.

Réactions générales du bore [57]:

(Ces réactions sont relatives au bore amorphe ; le bore cristallin est plus inerte)



II.4. Les Borates :

II.4.1. Introduction :

Borate a une très longue histoire. Dérivé du persan burah (boorak), le borax était connu des Babyloniens, qui a apporté de l'Himalaya certains Il y a 4000 ans pour la fabrication de bagues, amulettes et bracelets[58]. Les Egyptiens ont utilisé le borax dans momifiant, et vers 300 ad les Chinois étaient familiariser avec les glaçures au borax, tout comme les trois Arabes des siècles plus tard. Borax a été introduit pour la première fois en Europe le treizième siècle, probablement par Marco Polo, et il a été fourni depuis par des commerçants du Tibet et le Cachemire. Dans les années 1770, les Français avaient développé une source de tincal, l'ancien nom du borax brut dans la province de Purbet, Inde, et à peu près au même moment naturel borique acide (sassolite) a été découvert dans les sources thermales de la région de Maremma en Toscane, en Italie. Le milieu de XIXe siècle fut une période particulièrement active pour la découverte et le développement commercial de dépôts de borate. En particulier, le Chili a commencé à exploiter les ressources de borate du Salar de Ascotan en 1852, et dans quelques années, la production représentait un quart l'offre annuelle mondiale de 16 000 tonnes. Dans 1856 John Veatch découvre le borax à Clear Lake, Lake County, en Californie, et cela a finalement conduit à la formation de la California Borax Company à 1864 et à la domination de la Californie par le borate industrie. En Turquie, l'extraction moderne du borate a débuté 1865 quand la Compagnie Industrielle des Mazures borates extraits de la mine Aziziye près de Susurluket expédié le minerai en France pour traitement. Demande encouragé l'exploitation de gisements à grande échelle dans La Turquie et les USA et débordés plus modestes producteurs. Les borates sont parmi les plus intéressants des les minéraux industriels du monde entier ; ils ont été utilisés d'abord dans le travail des métaux précieux et plus tard dans la céramique. Ils sont un groupe exceptionnellement important de minéraux, mais le nombre de borates d'importance commerciale est limité, et leur chimie et la structure cristalline sont à la fois inhabituel et complexe. Il n'y a que quelques grands dépôts, bien qu'il existe de nombreux non comme rciaux occurrences dans d'autres roches et saumures. Les comptes des premières explorations, mines, et traitement de

510 MINÉRAUX / Borates sont fascinants, parce que les endroits éloignés des dépôts a souvent entraîné des difficultés inhabituelles et difficultés dans la récupération des produits désirés. Celles-civariaient des ouvriers qui pataugeaient dans les lacs himalayens récolter le « plancher» puis

Chapitre II : Les matériaux optiques

transporter le borax dans sacoches sur moutons à travers l'Himalaya à la marchés, au «enfer de Dante» de Larderello des fumerolles d'acide borique et le mulet colorééquipes de l'ouest des Etats-Unis. De telles opérations ont transformé borates de minéraux mineurs coûteux dans les grands produits industriels qu'ils sont au jour d'hui. La chimie et la réactivité de Boron sont également fascinantes. Car il forme des composés d'oxygène dans un essentiellement variété infinie de simple à excessivement molécules complexes. Déterminer les structures cristallines de ces composés a donné lieu à une séparation séparée sous-domaine de la cristallographie. Les isotopes du bore ^{10}B et ^{11}B ont des réactivités très différentes au cours de sa la fois les changements physiques et chimiques, ce qui a leur a permis d'être utilisé pour comprendre de nombreux géologiques sets d'autres événements, formant à nouveau un domaine en géologie. Un borate est défini comme tout composé qui contient ou fournit de l'oxyde borique (B_2O_3). Un grand nombre de minéraux contiennent de l'oxyde borique, mais les trois qui sont le plus important d'un point de vue commercial mondial sont borax, ulexite et colémanite. Ceux-ci sont produites dans un nombre limité de pays, et la production est dominée par les Etats-Unis et la Turquie, qui fournissent ensemble environ 90% des ressources mondiales fournitures de borate. La production aux USA est concentrée dans le désert Mojave de Californie : borax et les kernites sont extraits du grand gisement de Boron. Les saumures contenant du borate sont pompées de Sear les Lake, et une quantité limitée de colémanite est extraite dans la vallée de la mort. La production turque est contrôlée par EtiMaden (mine d'Eti), l'entreprise minière nationale, qui fournit la plupart des produits commercialisés Ulexite et colémanite des mines du Bigadic, et les districts d'Emet, ainsi que le borax de l'énorme gisement à Kyrka. Les minéraux borates ont été utilisés à bien des égards depuis au moins le huitième siècle, quand ils ont été utilisés principalement comme un flux pour le dosage et le raffinage de l'or et argent. Leurs précieuses propriétés et leur relative rareté bientôt stimulé un commerce international de borates. Les borates étaient échangés à des prix relativement élevés pour des prix très élevés. Applications spécialisées jusqu'à la fin du XIX^e siècle. A cette époque, ils étaient utilisés dans des médicaments, conservateurs alimentaires, glaçures céramiquesetc. Les borates sont souvent définis et vendus selon leur teneur en oxyde borique ou en B_2O_3 , et la plupart des statistiques et les données sont exprimées en tonnes de B_2O_3 . Borax pentahydratéet l'acide borique sont les plus courants produits commercialisés. Les usines d'acide borique sont exploitées par tous les principaux producteurs de borate. Isolation en fibre de verre est l'utilisation finale majeure aux

Chapitre II : Les matériaux optiques

États-Unis, suivie de fibre de verre textile et verre borosilicaté, détergents, et de la céramique. Les détergents continuent d'être une fin majeure utilisée en Europe [59].

Tableau II.2 : Exemples des borates à origine minérale

<i>Mineral</i>	<i>Empirical formula</i>	<i>B₂O₃ Content (Weight %)</i>
Sassolite	B(OH) ₃ or B ₂ O ₃ · 3H ₂ O	56.4
Borax (tincal)	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	36.5
Tincalconite	Na ₂ B ₄ O ₇ · 5H ₂ O	48.8
Kernite	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4H ₂ O	51.0
Ulexite	NaCaB ₅ O ₉ · 8H ₂ O	43.0
Probertite	NaCaB ₅ O ₉ · 5H ₂ O	49.6
Priceite (Pandermitte)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ · 7H ₂ O	49.8
Inyoite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ · 13H ₂ O	37.6
Meyerhofferite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ · 7H ₂ O	46.7
Colemanite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ · 5H ₂ O	50.8
Hydroboracite	CaMgB ₆ O ₁₁ · 6H ₂ O	50.5
Inderborite	CaMgB ₆ O ₁₁ · 11H ₂ O	41.5
Kurnakovite	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ · 15H ₂ O	37.3
Inderite	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ · 15H ₂ O	37.3
Szaibelyite (ascharite)	Mg ₂ B ₂ O ₅ · H ₂ O	41.4
Suanite	Mg ₂ B ₂ O ₅	46.3
Kotoite	Mg ₃ B ₂ O ₆	36.5
Pinnoite	MgB ₂ O ₄ · 3H ₂ O	42.5
Boracite (strassfurite)	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2
Datolite	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ · H ₂ O	21.8
Cahnite	Ca ₂ AsBO ₆ · 2H ₂ O	11.7
Danburite	CaB ₂ Si ₂ A ₈	28.3
Howlite	Ca ₄ Si ₂ B ₁₀ O ₂₃ · 5H ₂ O	44.5
Vonsenite (paigeite)	(Fe, Mg) ₂ FeBO ₅	10.3
Ludwigite	(FeMg) ₄ Fe ₂ B ₂ O ₇	17.8
Tunnellite	SrB ₆ O ₁₀ · 4H ₂ O	52.9

Tableau II.3: Exemples des borates commerciales

<i>Minerals</i>	<i>Empirical formula</i>	<i>B₂O₃ content (weight %)</i>
Colemanite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ · 5H ₂ O	50.8
Ulexite	NaCaB ₅ O ₉ · 8H ₂ O	43.0
Borax	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	35.5
Kernite	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4H ₂ O	51.0
Pandermitte	Ca ₄ B ₁₀ O ₉ · 7H ₂ O	49.8
Hydroboracite	CaMgB ₆ O ₁₁ · 6H ₂ O	50.5

II.4.2. Chimie des Borates :

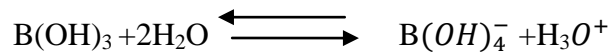
Le bore est le cinquième élément du tableau périodique. Le seul élément non métallique déficient en électrons. Ainsi, le bore a une grande affinité pour l'oxygène, formant fortes liaisons bore-oxygène covalentes dans les composés connu sous le nom de borates. Le bore est aussi le seul élément léger avec deux isotopes abondants, B_{10} et B_{11} ; l'ancien a une grande section transversale de capture, ce qui en fait un excellent absorbeur de neutrons [60]. Au sein du groupe borate minéraux, les unités BO_3 peuvent polymériser (de manière similaire) vers les groupes tétraédriques SiO_4 (dans les silicates) pour former des chaînes, des feuilles et des groupes multiples isolés. Ceci est possible parce que le petit ion B^{3+} , qui coordonne généralement trois oxygènes dans un triangle groupe, a des forces de liaison à chaque ion oxygène avec un e.v. de 1 ; c'est exactement la moitié de l'énergie de liaison de l'ion oxygène. Cela permet à un seul oxygène d'être partagé entre deux ions de bore, reliant le BO_3 triangles en unités structurelles étendues (doubles triangles, anneaux triples, feuilles et chaînes). En raison de la coordination triangulaire, le bore se trouve également dans des groupes tétraédriques. En plus des BO_3 et BO_4 , les borates naturels peuvent contenir des complexes ioniques groupes tels que $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$, qui consiste en un triangle et deux tétraèdres. Dans la structure de colémanite, $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$, complexe fini des chaînes de tétraèdres et de triangles apparaissent et borax, $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$, un ion complexe, $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$, Consistant en deux tétraèdres et on trouve deux triangles. Les borates peuvent être classés sur la base de la liaison anionique structurelle en insulaire (groupes simples ou doubles indépendants BO_3 ou BO_4), structures de chaîne, feuille et cadre. Bien qu'il soit possible de préparer une analyse tridimensionnelle cadre composé de triangles BO_3 seulement et ayant la composition B_2O_3 , une telle configuration a une très faible stabilité et des troubles facilement, donnant un verre. A cause de sa tendance à se former réseaux quelque peu désordonnés de triangles BO_3 , le bore est considéré comme un « ancien réseau » dans le verre et est utilisé dans la préparation de lunettes légères et très transparentes et dans la fabrication du rayonnement énergétique.

La chimie des borates est quelque peu analogue plus complexe que celle des silicates. L'atome de bore dans les borates peut être soit trois ou quatre coordonnées liées à l'oxygène, formant soit un plan unités BO_3 trigonales ou des tétraèdres chargé négativement d'unités BO_4^- unités ; sassolite cristalline ou acide borique, $B(OH)_3$, a seulement des unités BO_3 . Les autres minéraux de borate sont généralement sels contenant un mélange d'unités BO_3 et BO_4 . La nomenclature des borates peut être

Chapitre II : Les matériaux optiques

déroutante car trois systèmes de formule différents sont en utilisation commun. Par exemple, Ulexite peut être décrit par une formule empirique, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, une formule oxyde, $\text{Na}_2\text{O}_2\text{CaO}_5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ et une structure cristalline de formule, $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Seulement la formule de la structure cristalline transmet des informations sur la façon dont les atomes sont organisés dans le cristal. Beaucoup de minéraux boratés contiennent des eaux d'hydratation, à l'exception du borax, sont stables à l'air ambiant. Le borax se déshydrate en tincalconite dans des conditions ambiantes sauf si l'humidité relative est haut. En chauffant, les borates perdent leur attachement aux molécules d'eau avant de fusionner pour former un fondu. Les sels de borate courants fondent à basse température ; Les matières fondues sont d'excellents fondants ou solvants pour la dissolution d'autres oxydes plus réfractaires.

Seuls les borates de métaux alcalins, les borates d'ammonium et l'acide borique ont une solubilité appréciable dans l'eau. Dans solutions aqueuses diluées, les borates existent en équilibre mélange de deux espèces : molécule non ionisée les molécules d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ et les ions méta borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$, Par exemple, le borax se dissout dans l'eau pour donner un mélange 1:1 de $\text{B}(\text{OH})_3$ et $\text{B}(\text{OH})_4^-$ c'est un bon système tampon à pH 9,4.



La plupart des minéraux borates se dissolvent dans les minéraux forts des acides pour libérer l'acide borique plus faible ; par exemple, l'acide borique peut être produit en mélangeant de l'ulexite avec acide sulfurique. L'acide borique est un acide de Lewis faible et accepteur de paires d'électrons, avec une solution pH d'environ 5. Les minéraux de borate cristallins sont constitués de deux unités de borate trigonales et tétraédriques. Ces unités borate peuvent se lier par des liaisons bore –oxygène – bore Composés non borés contenant du bore (ceux ne contenant pas de liaison bore-oxygène) ne se trouve pas dans la nature. Ces composés comprennent le bore élémentaire, borures, halogénures de bore, boranes et organobore composés. En général, ces matériaux synthétiques peuvent être des solides inertes stables ou peuvent s'hydrolyser en présence d'humidité ou s'oxyder en présence d'oxygène pour former les borates les plus stables. Les borates sont largement répandus dans la nature à de faibles concentration sen tant que borate de métal alcalin et alcalino-terreux et minéraux borosilicatés et moins communément que borique acide. Ils se trouvent généralement dans le sol et la roche dans des concentrations allant jusqu'à environ 450 ppm de bore total, distribué dans plus

Chapitre II : Les matériaux optiques

de 150 minéraux, principalement sous forme de sels de sodium, calcium et magnésium. La concentration moyenne de bore dissous dans les eaux superficielles est environ 0,1 ppm, et dans l'eau de mer, la concentration est d'environ 4,6 ppm. À faible teneur, le bore-hydrosoluble est un élément essentiel micronutriments pour la croissance et la viabilité des plantes ; la gamme entre bore insuffisant et excès de bore est étroite (0,25-15,0 ppm de bore), mais la plupart des sols tombent dans cette gamme. Le borate se trouve dans les tissus animaux à environ 1 ppm en raison de l'ingestion de fruits et légumes ; il n'est pas connu d'avoir une fonction biochimique essentielle, bien qu'elle puisse jouer un rôle dans la capacité du corps à utiliser le calcium. Borate transporté chez les plantes et les animaux est généralement complexé avec des polyalcools en phase aqueuse. Former des poly-borates de chaîne, ou ils peuvent se joindre à des cycles pouvant contenir trois ou quatre atomes de bore (c'est-à-dire tri-borates et tétra-borates). Ces unités peuvent en outre se lier ensemble pour former des penta-borates, hexa-borates, et des borates supérieurs [61].

Références bibliographiques

- [1] H. Gié, J.P. Sarmant, Électromagnétisme, Lavoisier (1993).
- [2] A.Castellanos, Electrohydrodynamics, Springer-Verlag Series, (1998).
- [3] T.B. Jones, Electromechanics of particles, Cambridge University Press, (1995).
- [4] J. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P.S. Pershan, "Interactions between light waves in a nonlinear dielectric Phys.Rev. 127 :1918 (1962).
- [5]. Interaction Rayonnement-Matière I.S.T.G. (Polytech'Grenoble) Laboratoire de Spectrométrie Physique (2002).
- [6] M. May, A.M. Cazabat, Optique, Licence de Physique, Editeur Dunod, Paris, (1996).
- [7] FABRICE RAINERI thèse doctorat DE L'UNIVERSITE DE PARIS XI ORSAY(2004).
- [8] R.W. Boyd, Nonlinear Optics, Editeur Academic Press, Londres, (1992).
- [9] Franken et al. Phys. Rev. Lett., 7, 118, 1961.
- [10] B.Boulangier, J.P.Fève, G.Marnier, X.Cabirol, P.Villeval, C.Bonnin, J.Opt.Soc.Am. B,11, 5, 750, 1994.
- [11] J.J.Zyss, J.F.Nicoud and M.coquillay, J.Chem.Phys., 81, 4160, 1984.
- [12] J. Zaccaro,; thèse de l'Université Joseph Fourier Grenoble I (1998).
- [13] J.Pécaut, Y. Le fur, J. P. Levy R. Masse, J.Mat. Chem., 3(4), 333-338 (1993).
- [14] J.Pécaut, R. Masse, Acta. Cryst., C49, 834-837, (1993).
- [15] J.Pécaut, R. Masse, ZeitschriftfürKristallographie, 208, 235-237, (1993).
- [16] R. Masse, M.Bagieu-Beucher, J.P. Levy, J. Zyss, NonlinearOpt. 5 : 413 (1993).
- [17] J.Pécaut, Y.Le fur, R.Masse, Acta Crystallogr. B 49 : 535-541 (1993).
- [18] R. Masse, J. Zyss, Molec. Eng. 1 : 141 (1991).

Références bibliographiques du chapitre II

- [19] J.F.Nicoud, R. Masse, C. Bourogne, C. Evans, J. Matter. Chem., 7(1), 35-37, (1997)
- [20] Z.Kotler, R. Hierle, J. Zyss, R. Masse, J. Opt. Soc. Am. B,9(4), 534-547, (1992).
- [21] A.S.Fedulov, I.Z.Shapiro ,B.P.Ladyzhinsky, Kristallogr. 10, 268, 1965.
- [22] A.A.Ballman, J. Am. Ceram. Soc. 48, 112, 1965
- [23] K.Nassau, H.J.Levinstein, J.Loiancano ,Phys. Chem. Solids 27, 983, 1966.
- [24] S.C.Abrahams,J.M. Reddy, J.L.Bernstein, J. of Chem. Phys. Solid 27, 997, 1966.
- [25] K. Nassau, M. E. Lines, J. Appl. Phys. 41, 533, 1970.
- [26] L.G.VanUitert, H.J.Levinstein, J.J.Rubin, C.D.Capio, E.F.Dearborn, W.A.Bonner , Mater. Res. Bull. 3, 147, 1968.
- [27] Y.Furukawa, M.Sato, F.Nitenda, Ito K. J. Cryst. Growth 99, 832, 1990.
- [28] J.R.Carruthers, M.Crasso , Solid State Sci 117, 1426, 1970.
- [29] P.A.Thomas, Inst. Phys. Conf. Ser. 103 Part 1, 159, 1989.
- [30] B.Boulangier, J.P. Fève ,P.Delarue, I.Rouseau , G.Marnié , J. Phys. B, Atomic, Molecular& Optical Physics, 32, 475, 1999.
- [31] Mondelain, thèse de l'université Claude Bernard – Lyon I 2001.
- [32] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, S. Lin, J. Opt. Soc. Am. B 6, 616, 1989.
- [33] M. Ghotbi, M. Ebrahim-Zadeh, A. Majchrowski, E. Michalski, I. V. Kityk, Opt. Lett. 29, 2530, 2004.
- [34] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, S. Nakai, Appl. Phys. Lett. 67 , 818, 1995.

Références bibliographiques du chapitre II

- [35] Y. Wu, J. Liu, P.Fu, J. Wang, F. Guo, G.Zhao, J. Qin, C. Chen, SPIE 3556, 8, 1998.
- [36] X.W. Xu*, T.C. Chong, G.Y. Zhang, S.D. Cheng, M.H. Li, C.C. Phua, Journal of Crystal Growth 237–239, 649, 2002.
- [37] Q.Tan, J. Crystal Growth 209, 861, 2000.
- [38] J.M. Crettez ,E.Coquet, J.Pannetier, J.Bouillot, Durand-Le Foch M., J. Solid State Chem.,56, 133, 1985.
- [39] J.Le Roy, J.M.Crettez, E.Coquet, J.Bouillot, Solid State Commun. 75(7), 539, 1990.
- [40] J.S.Chae, K.Lee, M.S.Jang, Ro J. H., J. Korean Phys. Soc. 35, 1367, 1999.
- [41] J.M.Crettez, E.Coquet, B.Michaux, J.Pannetier, J.Bouillot, et al. Physica, 144-B, 277,1987.
- [42] J.K.Liang, G.H.Rao, Y.M.Zhang. Phys. Rev. B, 39,459, 1989.
- [43] S.K.Kurts, T.TPerry, J. Apply. Phys. 39, 3798, 1968.
- [44] J.E.Bjorkholm, J.IEEE. Quantum Electron.QE-4, 970, 1968.
- [45] D.A.Roberts: J.IEEE, Quantum Electron. QE-28, 2057, 1992.
- [46] A.M.M. Lanfredi, M. M., A.M.Pellinghelli , A.Tiripicchio, ActaCrystallogr. B28 ,1822,1972.
- [47] C. B.Tofield, G. R.Crane, J. G.Bergman, Trans. Faraday Soc. 270, 1488 , 1974.
- [48] R. C. Erd: "Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry ", Longman, New York, (1980), vol.5, Part A, section A1, p.7.
- [49] M. S. Celik, M. Hancer, J. D. Miller, Journal of colloid and interface science, (2002), 256, 121.

Références bibliographiques du chapitre II

- [51] C. Neal, K. K. Fox, M. L. Harrow, M. Neal, *The science of the total environment*, (1998), 210,41.
- [52] A. J. Wyness, R. H. Parkman, C. Neal, *The science of the total environment*, (2003), 314,255.
- [53] " Boron Mineral Commodity Summaries 1994 ", Bureau of Mines, U. S. Department of interior, Washington, DC, (1994).
- [54] P.W. Harben, "Borates: the industrial Minerals Handybook", 2nd ed., Metal Bulletin PLC,London, (1995).
- [55]M. Col, C. Col, *Food and chemical toxicology*, (2003), 41, 1417.
- [56]W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rounsaville, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry ", Fifth ed., (1985), Vol. A4.
- [57]H. Wahl, " Eléments de Chimie Minérale", Masson et Cie éditeurs. Paris,(1973).
- [58]S.Trofimenko. (1993). Recent advances in poly (pyrazolyl) borate (scorpionate) chemistry. *Chemical reviews*, 93(3), 943-980.
- [59]J.P.Laperches&P.Tarte. (1966). Spectres d'absorption infrarouge de borates de terres rares. *Spectrochimica Acta*, 22(7), 1201-1210.
- [60] H.Dumas, J.Levisalles&H.Rudler. (1980). Chimie organometallique XIV. Homologation du methanol par des catalyseurs homogenes derives de cobalt. *Journal of Organometallic Chemistry*, 187(3), 405-412.
- [61] F.Castellanos, J.Cavezzan, J.P.Fouassier&C.Priou. (1995). U.S. Patent No. 5,468,902. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.



**Chapitre III :
Expérimentation et
caractérisation**

III.1. Introduction

Les matériaux d'optique non linéaire (NLO) appliqués dans le domaine spectral de l'ultraviolette (UV) aux spectres infrarouges sont les composants essentiels des futures technologies photoélectriques [1–4]. En conséquence, des efforts considérables et soutenus ont été déployés pour concevoir et synthétiser de nouveaux matériaux NLO potentiels [5–9]. De manière générale, un matériau UV NLO pratique doit simultanément satisfaire aux critères suivants :

- Une structure non centrosymétrique ;
- Une large gamme spectrale transparente jusqu'à la région UV ($\lambda < 400$ nm);
- Un coefficient non linéaire de second ordre relativement important ($d_{ij} > 0,39$ pm/V);
- Une biréfringence modérée pour satisfaire la condition de correspondance de phase,
- La stabilité chimique (non déliquescents) et la résistance au laser (seuil de dommage laser élevé, LDT important);
- Et la facilité de croissance de grands monocristaux avec une qualité optique élevée [10].

Jusqu'à présent, le système au borate joue un rôle dominant dans les matériaux UV NLO (UltraViolet, Non LinearOptics), car les borates possèdent une grande fenêtre de transparence optique, types de structure acentriques variés et polarisabilités importantes [11–18]. Par conséquent, une variété des matériaux NLO à base de borate ont été largement utilisés étudiés et développés. Parmi eux, les borates à surface plane, les groupes anioniques $[\text{BO}_3]^{3-}$ ont toujours été au centre de la recherche des matériaux NLO. Basé à ce sujet, plusieurs borates avec des unités $[\text{BO}_3]^{3-}$ ont été continuellement signalées avec de bonnes propriétés optiques, y compris $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF), $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$, $\text{NaSr}_3\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_4$, $\text{LiSr}(\text{BO})$, [19-22] etc.

Dans l'intérêt de trouver de nouveaux UV, une tactique de conception efficace consiste à introduire le chlore dans la charpente structurelle du système borate basé sur les considérations suivantes. Tout d'abord, le chlore avec une grande électronégativité ($\chi = 3,16$) peut nous guider à un nouveau matériau de bonnes propriétés physico- chimiques. Pour nous, outre le choix du système approprié (borate) et introduction d'un anion (Chlore). Les idées suivantes ont été considérées pour concevoir les molécules cibles : d'abord, pour manipuler les blocs de construction fondamentaux B – O en configurations plans isolés $[\text{BO}_3]^{3-}$, nous avons ajusté le rapport des cations et du bore

à > 1,0 sur la base des règles proposées par Becker [23]. Deuxièmement, nous utilisons la stratégie de co-substitution chimique pour apporter des modifications structurales basé sur les matériaux NLO classiques dans le but de l'obtention de nouvelles structures moléculaires contient des NLO favorables aux structures en couches. Motivés par ceux-ci, considérant que les éléments s-block Mg et Na apparaissent étroitement regroupés dans le tableau périodique avec les configurations électroniques similaires, partageant de nombreuses propriétés physico-chimiques, ce qui nous amène à découvrir un nouveau matériau $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)\text{Cl}$.

Dans ce chapitre nous allons reporter :

- La méthode de synthèse de ce matériau en utilisant la méthode dite Freeze - drying.
- Les méthodes de caractérisation : DRX, spectroscopie infra rouge et UV-visible.

III.2. Synthèse du matériau $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{BO}_3] \text{Cl}$

III. 2.1. Réactifs

Tableau III. 2 :réactifs de Synthèse du matériau $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{BO}_3] \text{Cl}$

Produits	Propriétés
carbonate de Sodium (Na_2CO_3)	M=105.99 g/mol, Production par BIOCHEM Chemopharma.
Acide de Boric (H_3BO_3)	M=61.84 g /mol, Production par BIOCHEM Chemopharma.
Oxide de Magnésium (MgO)	M=40.30 g/mol, BIOCHEM Chemopharma.
Chloride de Sodium (NaCl)	M=58.44 g/mol, Production par CL CHEM-LAB.
Acide citric anhydrous ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	M=192.12 g/mol, Production par BIOCHEM Chemopharma.
Eau distillée.(H_2O)	M=18g/mol, Production par Watania Scientific Products W.S.P.

III.2.2. Matériels utilisés

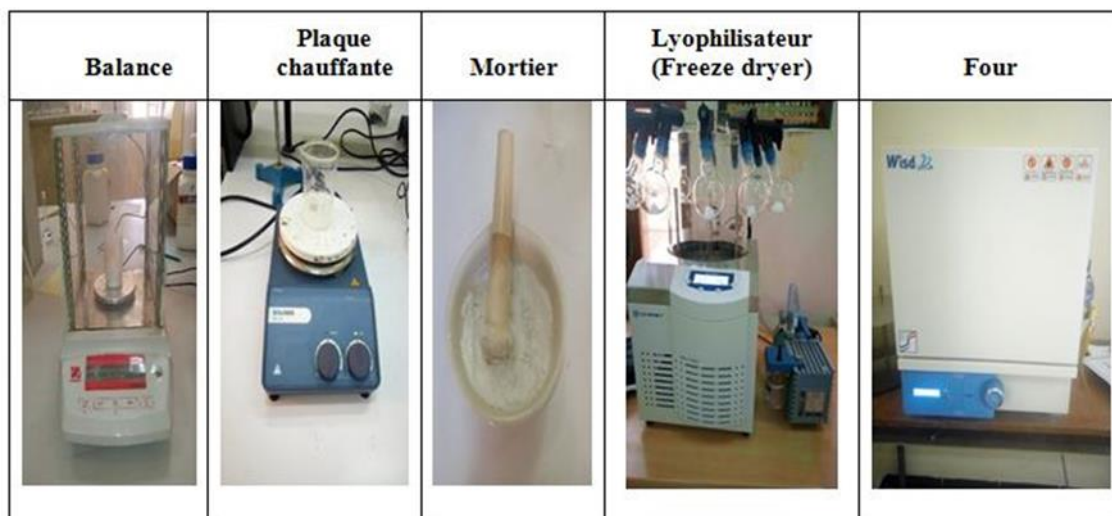
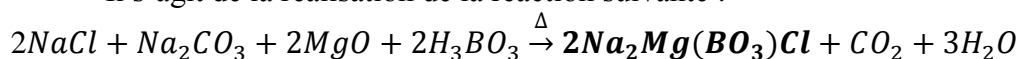


Figure III. 1: Les Matériels utilisés

III .2.3. Etapes expérimentaux

Il s'agit de la réalisation de la réaction suivante :



III .2.3.1. Pour une synthèse par voie solide

Les compositions sont Na_2CO_3 (1 mol), $NaCl$ (2 mol), MgO (2 mol) et H_3BO_3 (2 mol). Tous les réactifs ont été mélangés de manière homogène et broyés jusqu'à l'obtention d'une poudre fine dans un creuset en platine. Les échantillons ont été chauffés à $880\text{ }^\circ\text{C}$ en 24 h et maintenu à cette température pendant 72 h, puis refroidi à $700\text{ }^\circ\text{C}$ à taux de $1,0\text{ }^\circ\text{C/h}$, après cela, refroidi à la température ambiante à un taux de $15\text{ }^\circ\text{C/h}$.

La synthèse par voie solide a pour avantage une bonne homogénéité et un bon matériau surtout dans les propriétés structurales mais l'inconvénient ici est que le four disponible ne supporte pas des grandes températures et ne résiste pas des périodes élevées de calcination.

III .2.3.2. Pour une synthèse par voie hydrothermale (Lyophilisation)

❖ Définition

Le procédé de lyophilisation est un procédé qui a été utilisé depuis des années dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire. Implique l'élimination du solvant

(habituellement de l'eau) à partir d'un solide préalablement congelé par un procédé de sublimation à basse pression.

Cette technique est une méthode qui maintient l'homogénéité et la stœchiométrie des cations dans la solution initiale du produit final séché (précurseur). Calciner le précurseur à une température relativement basse à la phase cristalline ayant une taille de cristaux de dimensions réduites est obtenu.

Procédé de précurseur lyophilisé a un certain nombre d'avantages par rapport à d'autres méthodes telles que sol-gel et la co-précipitation. Le procédé de co-précipitation peut être appliqué seulement lorsque tous les cations précipitent simultanément pour éviter des défauts d'homogénéité dans le produit final. Dans le procédé sol-gel de grandes quantités d'agent complexant et un agent de gélification est nécessaire pour éviter la précipitation des cations pendant le séchage et la formation du gel, de sorte que généralement avoir des traces de matière organique même à très haute température. Cette méthode nécessite un contrôle très précis de divers paramètres tels que la concentration des cations en solution, et le rapport de l'agent de complexation des cations, le taux d'évaporation du solvant et le pH de la solution à différentes étapes du processus. Tous ces paramètres influents sur le degré ou le précurseur et le produit final obtenu qui rend le procédé n'est pas facilement reproductible. Cependant, dans le procédé de lyophilisation les seuls paramètres à contrôler sont la concentration de cations et le pH de la solution [24].

❖ Principes de lyophilisation

Le procédé de lyophilisation est effectué en trois étapes : précongélation, de séchage primaire et de séchage secondaire.

✓ La précongélation

La solution aqueuse contenant les cations métalliques sont dans les proportions stœchiométriques goutte à goutte congelés à l'aide d'un entonnoir d'addition sur un bécher rempli d'azote liquide ($T_b = 196^\circ \text{C}$). L'azote liquide est continuellement agité avec une baguette de verre pour empêcher l'agglomération et de la fusion des gouttelettes de l'autre. Congélation de la solution est instantanée maintenir l'homogénéité et la stœchiométrie pour chaque gouttelette congelée (Figure III.3).

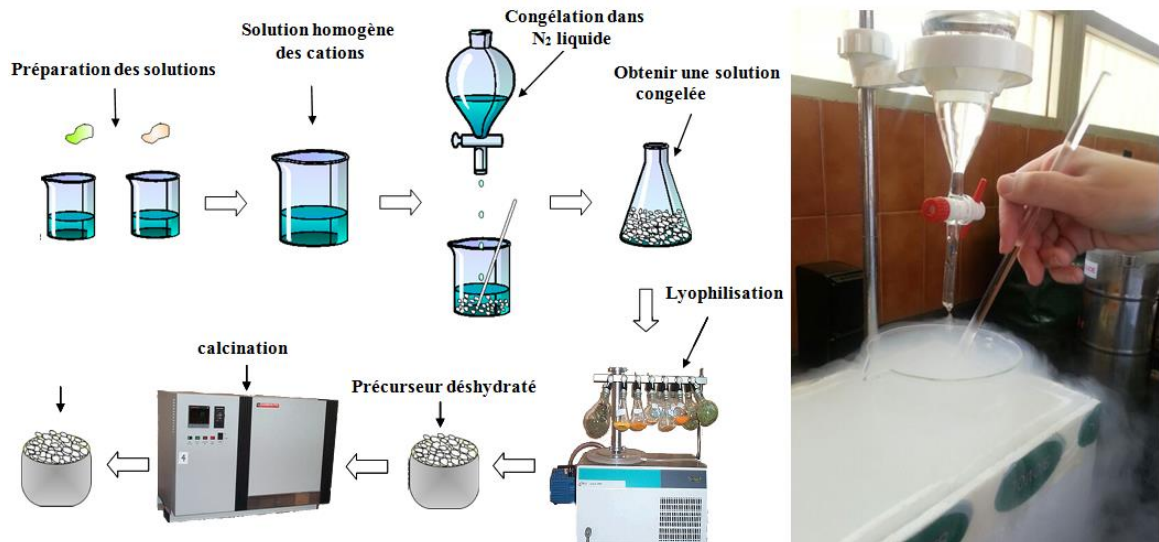


Figure III. 2 :Etapes du procédé de lyophilisation

✓ Le séchage primaire et secondaire

Dans le séchage primaire, le produit congelé doit être maintenu pendant environ 2 jours dans un ballon à moins que le point eutectique ($\approx -40^{\circ}\text{C}$) et supérieure à la température du condenseur ($\approx -55^{\circ}\text{C}$) température à laquelle tous les gaz condensables sont capturés. Le condensateur est placé entre l'échantillon congelé et la pompe pour empêcher que la vapeur d'eau atteigne la pompe à vide et l'endommager.

Dans le séchage secondaire de l'humidité résiduelle dans le produit sont éliminés, pour que la température du matériau soit élevée lentement à la température ambiante tandis que le processus de déshydratation est réalisé par lyophilisation. Dans le lyophilisateur utilisé ne fait pas de distinction entre le séchage primaire et secondaire parce que l'échantillon absorbe la chaleur de l'extérieur jusqu'à la température ambiante lentement. La (figure II.4) montre un diagramme de phase pour le procédé de lyophilisation pression-température. Gelé, puis la pression de l'échantillon est réduite en dessous du point triple de la ligne d'eau et la sublimation, de commencer le processus de séchage de sublimation. Le condensateur doit être à une température inférieure (20°C) à l'échantillon pour agir comme un piège pour les molécules d'eau [25].

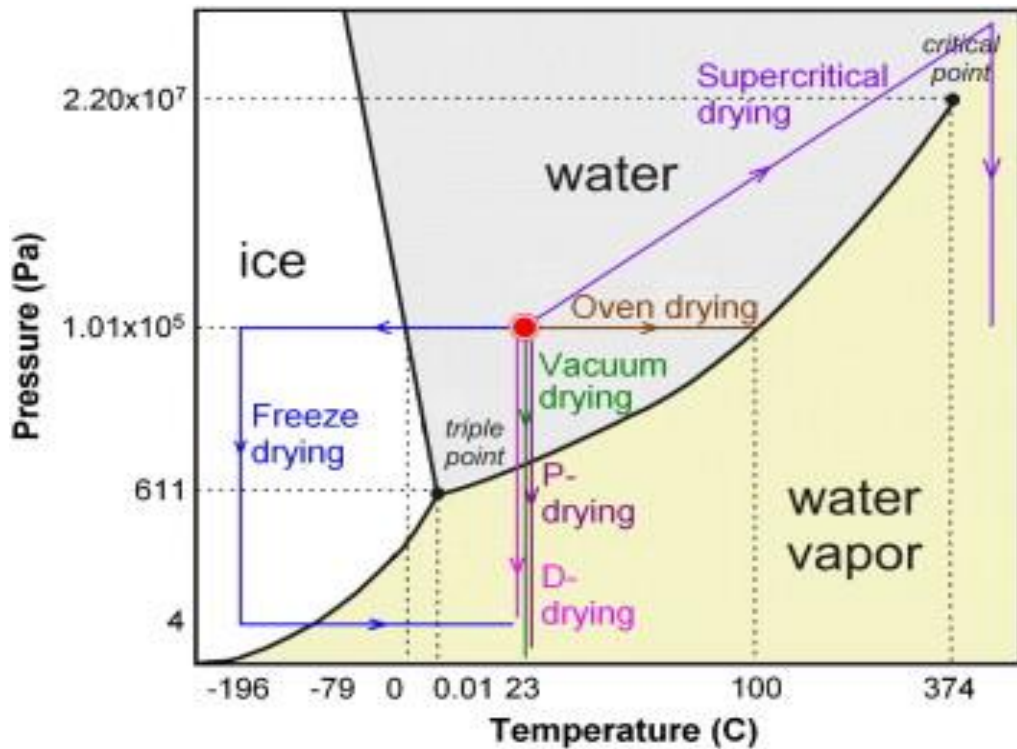


Figure III. 3 :Diagramme de phase géant la lyophilisation

❖ Procédés

✓ Broyage

Chaque précurseur est broyé seul à l'aide d'un mortier est mis dans un bécher



Figure III. 4: Processus de broyage

✓ Dissolution

Des quantités bien définies (selon la réaction) ont été pesées et des quantités du solvant (eau ici) ont été ajoutés à chaque bécher tout en agitant jusqu'à l'homogénéité

✓ Mélangeage

Toutes les solutions ont été mélangées avec une quantité d'acide citrique (comme agent complexant), le tout est agité jusqu'à l'homogénéité.

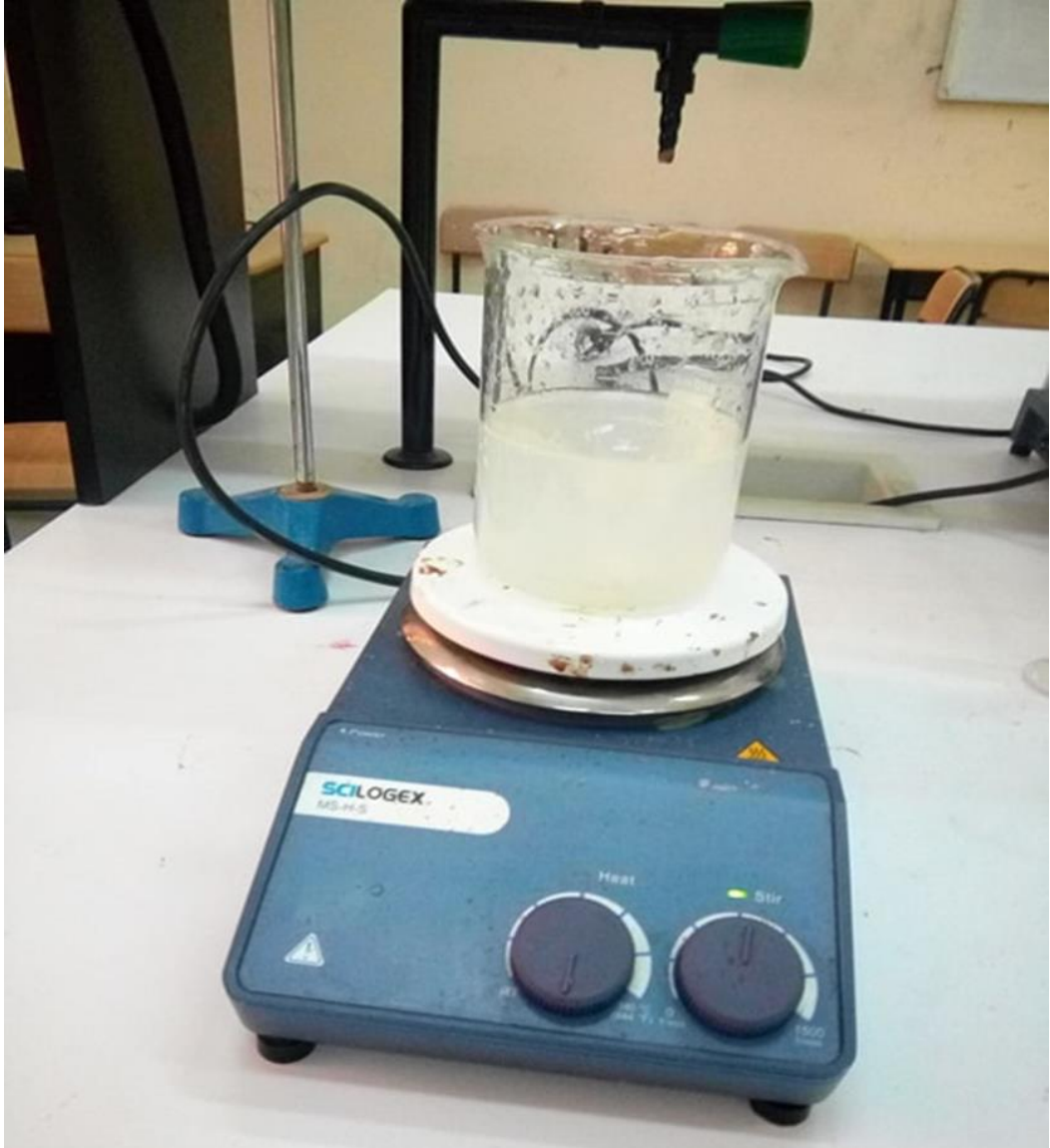


Figure III. 5 : Mélangeage

✓ Réfrigération

Tant qu'on n'a pas de l'azote liquide, on a substitué la réfrigération azotée par une réfrigération traditionnelle



Figure III. 6:Phase de réfrigération

✓ Lyophilisation

La solution dans sa phase solide (congelée) est placée dans le dispositif de lyophilisation à -50°C pendant au moins 48 heures pour que le solvant soit complètement sublimé et que les composants solides s'homogénéisent. Le figure ci-dessous montre le produit final après lyophilisation.



Figure III.7: l'aspect du produit final

❖ L'appareil

Le lyophilisateur ALPHA 1-4 LDplus est une unité de laboratoire et de préproduction universelle à haute performance pour la congélation de produits solides ou liquides en ampoules, flacons, flacons en verre, flacons de plasma ou assiettes. Toutes les opérations nécessaires à la lyophilisation peuvent être réalisées dans une seule et même unité :

- Congélation des produits (température non contrôlée de la surface de l'écran)
- Lyophilisation (sublimation) des produits aux valeurs limites de température et à la pression définies par l'utilisateur valeurs
- Séchage final des produits à des valeurs limites de température définies par l'utilisateur et à un vide final poussé pour éliminer l'eau liée de manière capillaire ou moléculaire.

Il convient pour le séchage de cultures de bactéries et de virus, plasma sanguin, fractions sériques, anticorps, sérums, vaccins et produits pharmaceutiques tels que le chloramphénicol, la streptomycine, les vitamines, les ferments ainsi que des extraits de plantes destinés à des tests biochimiques [26].

✓ Le processus calcination

Après le processus de lyophilisation, nous brûlons une partie de l'échantillon obtenu, éliminant ainsi l'agent complexant (acide citric) par calcination.



Figure III.8 : l'échantillon avec calcination à 800 /°C pendant 4 h

III.3. Caractérisation du matériau $\text{Na}_2\text{Mg} [\text{BO}_3] \text{Cl}$

III .3.1. Par DRX

Dans cet exposé nous avons balayé les échantillons de poudres non-calcinées et calcinées à 800°C pendant 4 h, sous les conditions opératoires suivantes :

2θ : 10.00-70.00° avec un pas de : 0.050, $K_{\text{Alpha1}} = 1.540593$

❖ L'appareil

L'appareil est un diffractomètre de type : Proto Benchtop il est facile à utiliser et fournit précis et fiable résultats de mesure avec comparable taille normale. Equipé d'un puissant hybride détecteur de comptage de photons, le AXRD Benchtop a extrêmement rapide et des capacités de collecte de données. Recueillir des numérisations haute résolution en 15 à 30 minutes.

Le système de diffraction des poudres Benchtop PROTO AXRD constitue une alternative économique pour la diffraction des poudres. Avec une FWHM réalisable résolution maximale $<0,05^\circ$ 2θ et précision angulaire $<\pm 0,02^\circ$, $\Delta 2\theta$ sur toute la plage angulaire, l'AXRD Benchtop fournit le niveau de performance nécessaire, même pour les rayons X les plus exigeants, il fournit [27] :

- Identification de phase
- Analyse de phase quantitative
- Raffinement Rietveld
- Pourcentage de cristallinité
- Taille et contrainte des cristallites
- Analyse de structure
- couches minces et revêtements
- courbes à bascule
- Incidence apparente

III.3.2. Par spectroscopie infra rouge

Quand on irradie une substance avec un faisceau infrarouge large bande, cette substance transmet un faisceau dont l'intensité est généralement plus faible que l'intensité du faisceau incident. Cette diminution d'intensité traduit le fait que la substance absorbe certaines fréquences infrarouges caractéristiques de sa composition moléculaire. Le graphe qui représente l'intensité transmise en fonction de la fréquence

(exprimée en cm^{-1}) constitue le spectre d'absorption infrarouge caractéristique de la substance étudiée.

Donc, la spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes [28.] :

• **Qualitative :**

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

• **Quantitatives:**

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption. L'interprétation des spectres infrarouges des pérovskites ABO_3 cubiques a été faite en tenant compte des résultats d'un calcul théorique de vibrations normales effectué par Nakagawa et col. sur des pérovskites fluorées KNiF_3 , KMgF_3 , KZnF_3 . Les trois modes optiques Fu_1 ; n_1 , n_2 et n_3 sont actifs en infrarouge. Selon ces auteurs, le mode n_1 correspond à la vibration d'élongation BO, n_2 à une déformation de l'angle OBO mais entraînant également un déplacement du cation A et n_3 à une translation de l'ensemble des octaèdres BO_3 par rapport au réseau des cations A. Quant au mode n_4 inactif en infrarouge pour une pérovskite cubique, il correspond à une déformation des angles OBO et traduit donc le degré de distorsion de cette structure.

Dans ce travail nous avons utilisé un spectrophotomètre infra rouge de type : SHIMADZU 8400s, dont l'étendue est entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Références bibliographiques

- [1] C. T. Chen, et al. Design and synthesis of an ultraviolet-transparent nonlinear optical crystal. $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$. *Nature* 373, 322–324 (1995).
- [2] D. Puggioni, & James, M. R. Designing a robustly metallic centrosymmetric ruthenate oxide with large thermopower anisotropy. *Nat. Commun.* 5, 3432 (2014).
- [3] Chung, I. & Mercuri, G. K. Metal chalcogenides: a rich source of nonlinear optical materials. *Chem. Mater.* 26, 849–869 (2014).
- [4] Wu, K., Yang, Z. H. & Pan, S. L. The first quaternary diamond-like semiconductor with 10-membered LiS_4 rings exhibiting excellent nonlinear optical performances. *Chem. Commun.* 53, 3010–3013 (2017).
- [5] T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, Y. K. Yap, & T. Kamimura, Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light. *Mater. Sci. Eng. R.* 30, 1–54 (2000).
- [6] X. X. Jiang, et al. First-principles evaluation of the alkali and/or alkaline earth beryllium borates in deep ultraviolet nonlinear optical applications. *ACS Photonics* 2, 1183–1191 (2015).
- [7] K. M. Ok, Toward the rational design of novel non-centrosymmetric materials: factors influencing the framework structures. *Acc. Chem. Res.* 49, 2774–2785 (2016).
- [8] G. H. Zou, et al. $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{Cl}$: a tailor-made polar lead borate chloride with very strong second harmonic generation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 12078–12082 (2016).
- [9] G. Aka, et al. Linear- and nonlinear-optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal, $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$. *J. Opt. Soc. Am. B* 14, 2238–2247 (1997).
- [10] C. T. Chen, et al. *Nonlinear Optical Borate Crystals: Principles and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2012).
- [11] L. Y. Li, G. B. Li, Y. X. Wang, F. H. Liao, & J. H. Lin, Bismuth borates: one-dimensional borate chains and nonlinear optical properties. *Chem. Mater.* 17, 4174–4180 (2005).
- [12] Q. Wei, J. J. Wang, C. He, J. W. Cheng, & G. Y. Yang, Deep-ultraviolet nonlinear optics in a borate framework with 21-ring channels. *Chem. Eur. J.* 31, 10759–10762 (2016).
- [13] F. Kong, S. P. Huang, Z. M. Sun, J. G. Mao, & W. D. Cheng, A new type of second-order NLO material. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 7750–7751 (2006).
- [14] J. L. Song, C. L. Hu, X. Xu, F. Kong, & J. G. Mao, A facile synthetic route to a new SHG material with two types of parallel π -conjugated planar triangular units. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 3679–3682 (2015).

Références bibliographique du chapitre III

- [15] H. Huppertz, & B. von der Eltz, Multianvil high-pressure synthesis of Dy₄B₆O₁₅: the first oxoborate with edge-sharing BO₄ tetrahedra. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 9376–9377 (2002).
- [16] G. Sohr, et al. High-pressure synthesis of Cd(NH₃)₂[B₃O₅(NH₃)₂] way to the substance class of ammine borates. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 6360–6363 (2015).
- [17] M. S. Dadachov, K. Sun, T. Conradsson, & X. D. Zou, The first templated borogermanate (C₂N₂H₁₀)₂[(BO_{2.5})₂(GeO₂)₃]: linkage of tetrahedra of significantly different sizes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 3674–3676 (2000).
- [18] P. Guo, et al. Accurate structure determination of a borosilicate zeolite EMM-26 with two-dimensional 10 × 10 ring channels using rotation electron diffraction. *Inorg. Chem. Front.* 3, 1444–1448 (2016).
- [19] C. T. Chen, G. L. Wang, X. Y. Wang., & Z. Y. Xu, Deep-UV nonlinear optical crystal KBe₂BO₃F₂-discovery, growth, optical properties and applications. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 97, 9–25 (2009).
- [20] Z. G. Hu, Yoshimura, M., Mori, Y. & Sasaki, T. Growth of a new nonlinear optical crystal BaAlBO₃F₂. *J. Cryst. Growth* 260, 287–290 (2004).
- [21] H. W. Huang, et al. NaSr₃Be₃B₃O₉F₄: A promising deep-ultraviolet nonlinear optical material resulting from the cooperative alignment of the [Be₃B₃O₁₂F]₁₀- anionic group. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 9141–9144 (2011).
- [22] S. G. Zhao, et al. Beryllium-free Li₄Sr(BO₃)₂ for deep-ultraviolet nonlinear optical applications. *Nat. Commun.* 5, 4019 (2014).
- [23] P. Becker, Borate materials in nonlinear optics. *Adv. Mater.* 10, 979–992 (1998).
- [24] C. N. R. Rao et J. Gopalakrishnam, *New directions in Solid State Chemistry*, Cambridge: Cambridge University Press, (1986).
- [25] B. C. H. Steele, «Materials for electrochemical energy conversion and storage systems,» *Ceramics International*, n° 119(4), pp. 269-277, (1993)
- [26] Operating Manual Freeze Dryer ALPHA 1-4 LDplus.
- [27] Fiche descriptive et publicitaire de l'appareil (en anglais).
- [28] Brian C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press, 2011.



**Chapitre IV:
Résultats et
discussions**

IV. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons rapporter les différents résultats issus de l'étude par diffractométrie de RX et par Spectroscopie IR, en se basant sur l'étude par les logiciels : X' Pert High score, Match3!, incluant les bases des données ICDD et COD et le logiciel VESTA pour visualiser notre matériau en 3D en déterminant ses paramètres structuraux.

IV. 1. Diffractométrie de RX :

La figure ci-dessous présente les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur poudre pour les deux composés sans et avec calcination sont rapportés dans la figure ci-dessous :

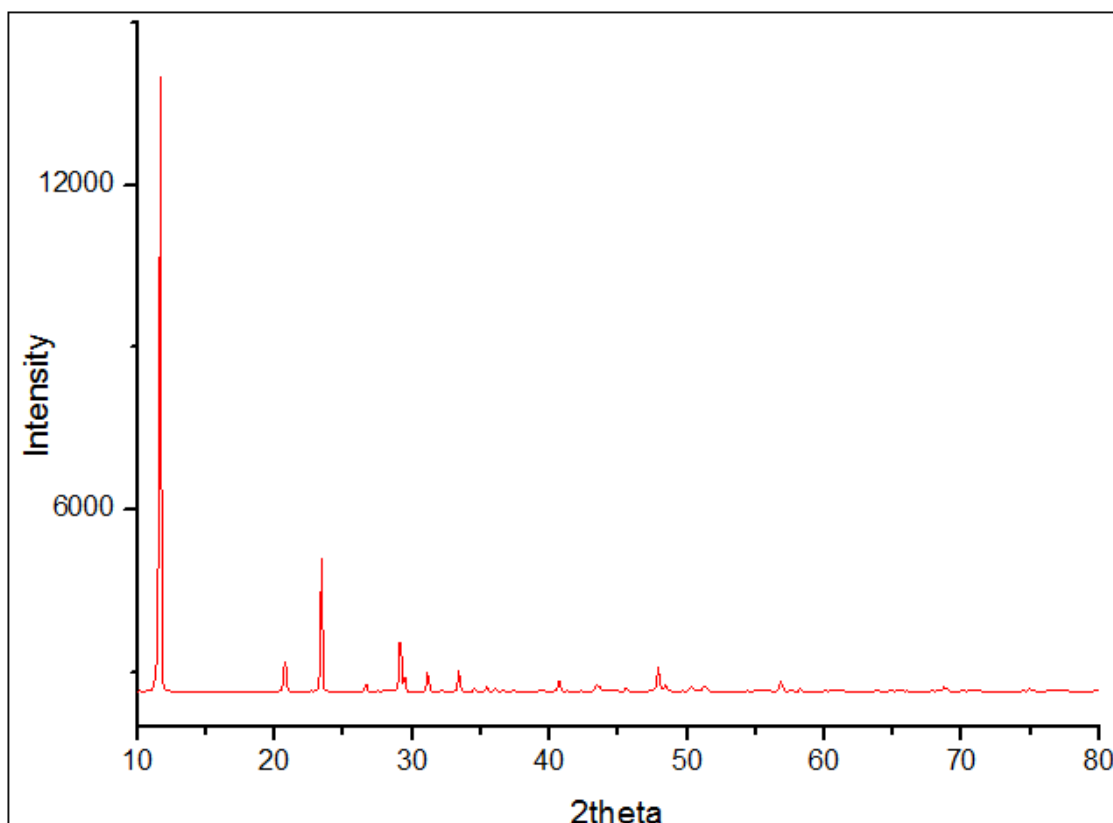


Figure IV. 1:DRX de l'échantillon sans et avec calcination à 800/°C pendant 4 h

Des poudres ont été sélectionnés pour le composé et ont été effectuées sur un diffractomètre Benchtop équipé d'un détecteur et utilisant un rayonnement monochromatique de cuivre ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) dans la gamme $2\theta = 10-70^\circ$ avec un pas de 0.03° . La structure est résolue et affinée par le logiciel Match3! (version : 3.8.0.137)(Figure IV.2)[1]

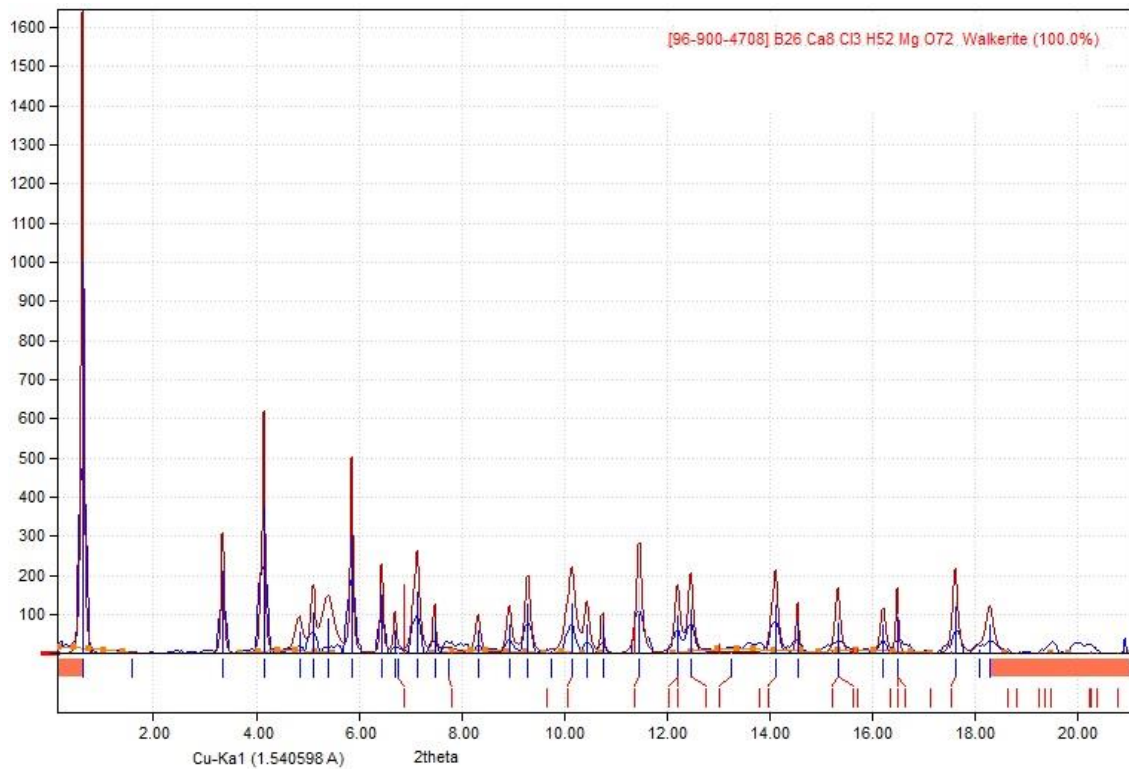


Figure IV. 2 : DRX de l'échantillon sans et avec calcination à 800°C pendant 4 h étudié par Match3 !

L'étude montre que ce diagramme est similaire à celle du composé du borate ($B_{26} Ca_8 C_{13} H_{52} Mg O_{72}$) ou **Walkerite** [2]. Les différentes caractéristiques cristallographiques sont englobées dans le tableau suivant:

Tableau IV. 1 : les différentes caractéristiques cristallographiques

Formule chimique	$B_{26} Ca_8 C_{13} H_{52} Mg O_{72}$
Masse moléculaire	1936.35 g/mol
Numéro d'inscription dans la data base : COD-Inorg REV214414 2019.03.29	96-900-4708
Type du réseau	P
Grouped'espace	Pba2
Nombre de grouped'espace	32
Nombre d'ordre	1
Paramètres de réseau	a b c alpha beta gamma 15.54840/ 22.67200/8.77220 909090
Système cristallin	Orthorhombique
Volume de cellule unitaire	$3092.317363 \text{ \AA}^3$

Chapitre IV: Résultats et discussions

Dans la suite une récapitulation sur la relation structurale entre la Walkarite et notre matériau de structure $\text{Na}_2\text{Mg}_2(\text{BO})_3\text{Cl}$

Taux de cristallinité de ce matériau est : **80.95 %** face à **19.05 %** de la masse amorphe, ce qui signifie que le matériau est **très bien synthétisé**.

Tableau IV. 2 : Quelques espèces candidates selon Match3 !

Nom	Formule	N°. d'inscription
Hydrochlorborite	$\text{B}_4 \text{Ca}_2 \text{Cl} \text{H}_{21} \text{O}_{18}$	96-900-0671
Solongoite	$\text{B}_3 \text{Ca}_2 \text{Cl} \text{H}_4 \text{O}_8$	96-901-1871
Pringleite	$\text{B}_{26} \text{Ca}_9 \text{Cl}_4 \text{H}_{35} \text{O}_{71}$	96-900-4269
Olenite	$\text{Al}_{8.217} \text{B}_{3.402} \text{Ca}_{0.023}$ $\text{Cl}_{0.001} \text{F}_{0.161} \text{Fe}_{0.042}$ $\text{H}_{3.832} \text{Li}_{0.63} \text{Mn}_{0.087}$ $\text{Na}_{0.541} \text{O}_{30.838} \text{Si}_{5.454}$	96-901-5457
Heidornite	$\text{B}_5 \text{Ca}_3 \text{Cl} \text{H}_2 \text{Na}_2 \text{O}_{18} \text{S}_2$	96-900-9268
Walkerite	$\text{B}_{26} \text{Ca}_8 \text{Cl}_3 \text{H}_{52} \text{Mg} \text{O}_{72}$	96-900-4708
Penobsquisite	$\text{B}_9 \text{Ca}_2 \text{Cl} \text{Fe} \text{H}_{15} \text{O}_{23}$	96-900-4427
Brianroulstonite	$\text{B}_5 \text{Ca}_3 \text{Cl}_2 \text{H}_{23} \text{O}_{21}$	96-900-4452
Ruitenbergitte	$\text{B}_{26} \text{Ca}_9 \text{Cl}_4 \text{H}_{50} \text{O}_{71}$	96-900-4270
Hilgardite-1A	$\text{B}_5 \text{Ca}_2 \text{Cl} \text{H}_2 \text{O}_{10}$	96-901-1378
Hilgardite-1A	$\text{B}_5 \text{Ca}_2 \text{Cl} \text{H}_2 \text{O}_{10}$	96-901-1897

Après une étude par le logiciel VESTA, et en se basant sur les informations précédentes, on peut prédire la structure de notre nouveau matériau comme suit :

Tableau IV. 3 : la structure de notre nouveau matériau

Formule chimique	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)\text{Cl}$					
Masse moléculaire	164.54 g/mol					
Numéro d'inscription dans lesdatabases :	Selon notre recherche pas encore étudié					
Type du réseau	P					
Grouped'espace	P222					
Nombre de grouped'espace	16					
Nombre d'ordre	1					
Paramètres de réseau	a	B	c	Alpha	Beta	Gamma
	5.94840	7.69200	6.30200	90°	90°	90°
Système cristallin	Orthorhombique					
Volume de cellule unitaire	288.3486Å^3					

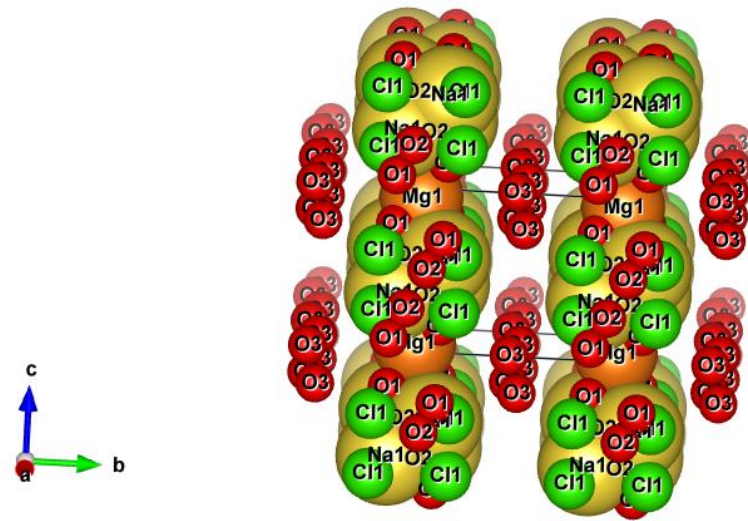


Figure IV. 3 :Identification des atomes dans le cristal

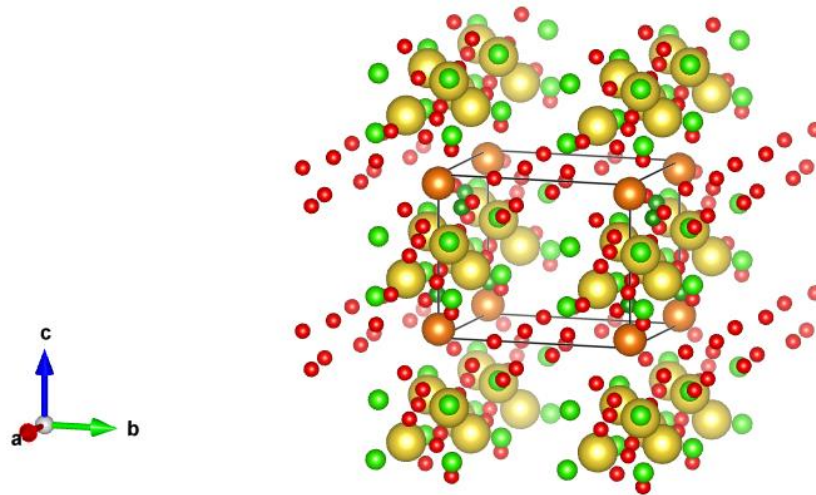


Figure IV. 4:Projection selon les 3 dimensions

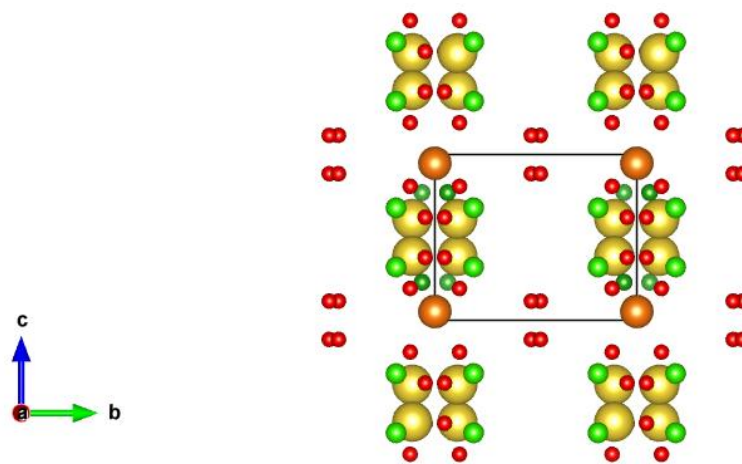


Figure IV. 5:Projection selon a

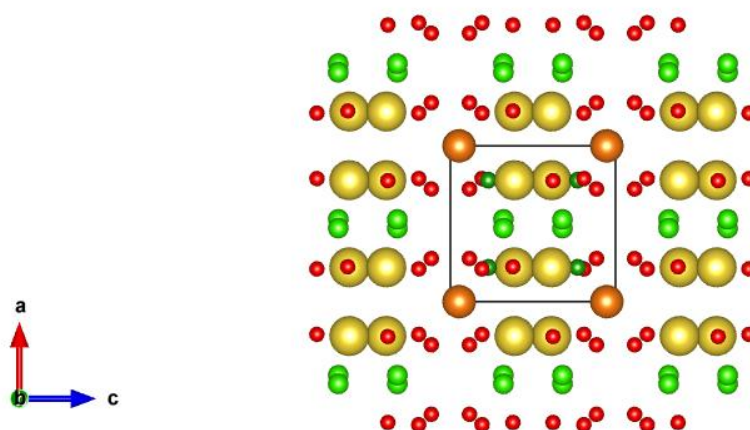


Figure IV. 6 :Projection selon b

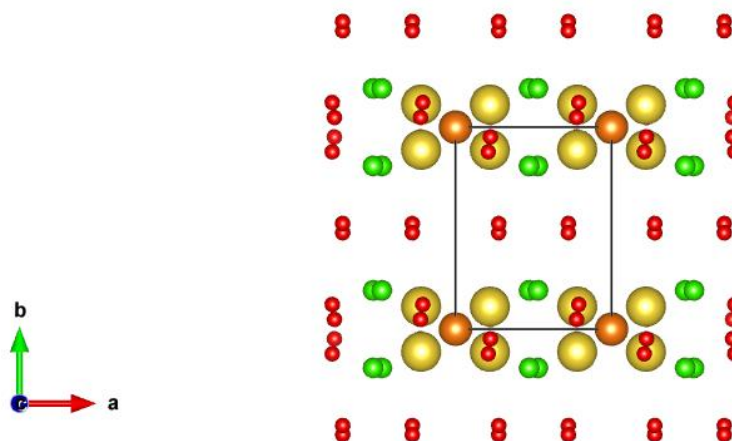


Figure IV. 7:Projection selon c

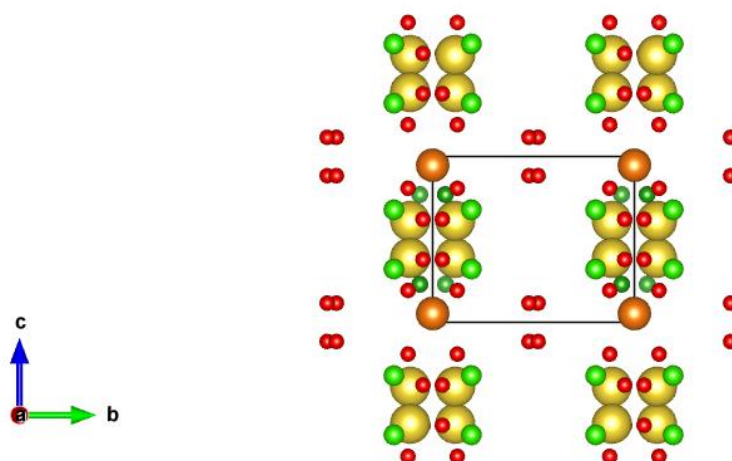


Figure IV. 8 :Projection selon a*

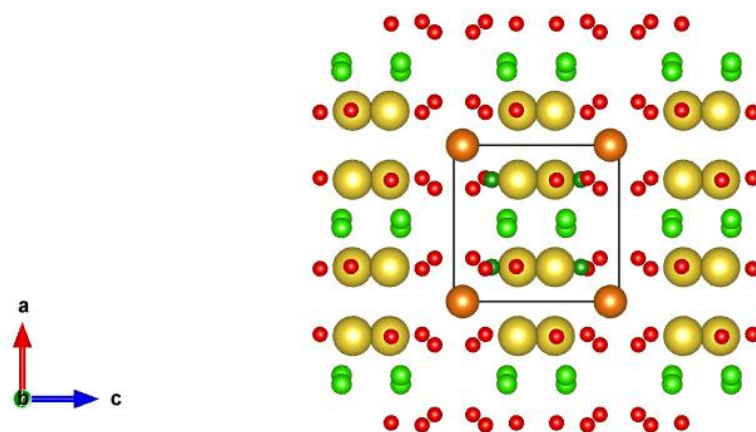


Figure IV. 9: Projection selon b^*

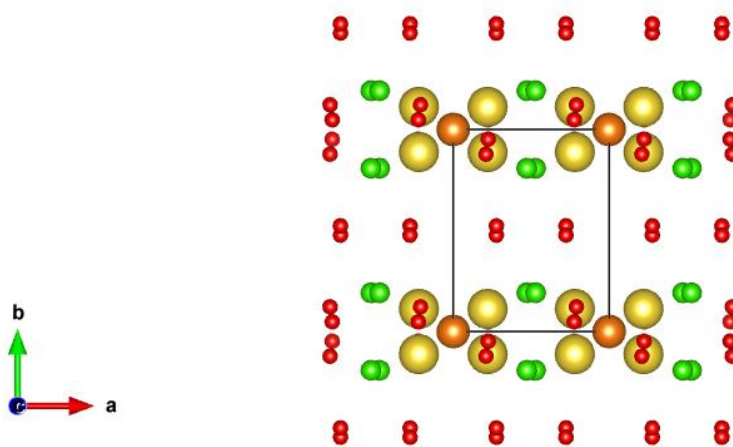


Figure IV. 10: Projection selon c^*

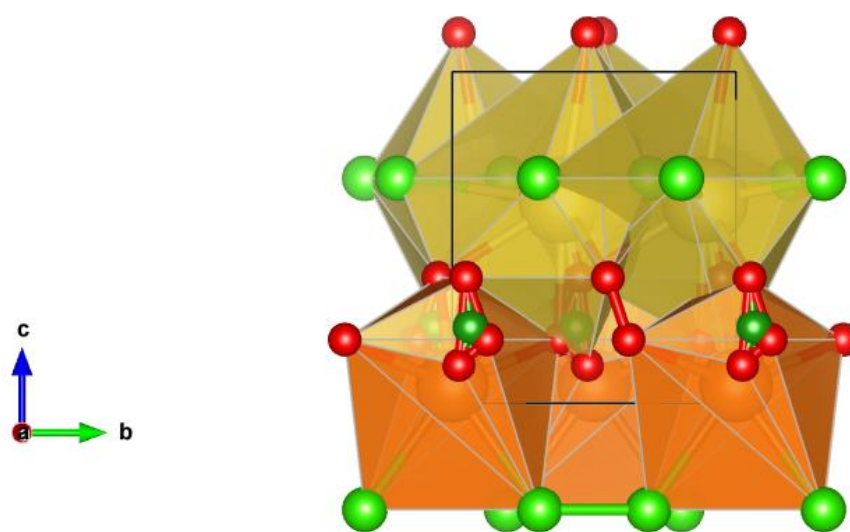


Figure IV. 11: Projection des polyèdres du cristal selon a

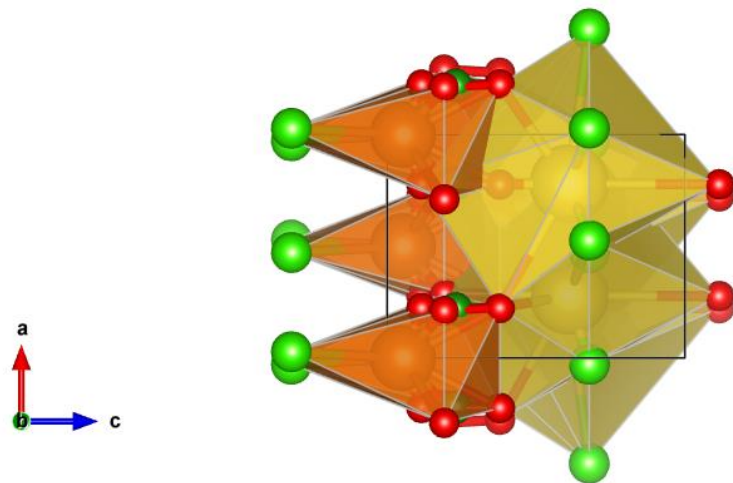


Figure IV. 12: Projection des polyèdres du cristal selon a

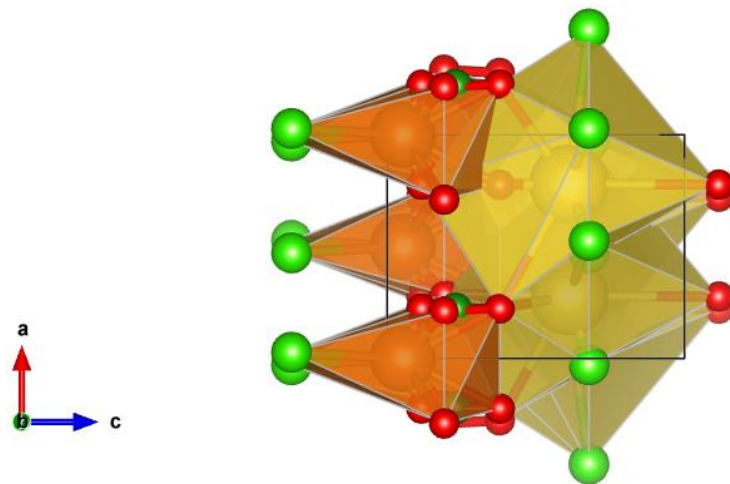


Figure IV. 13 : Projection des polyèdres du cristal selon b

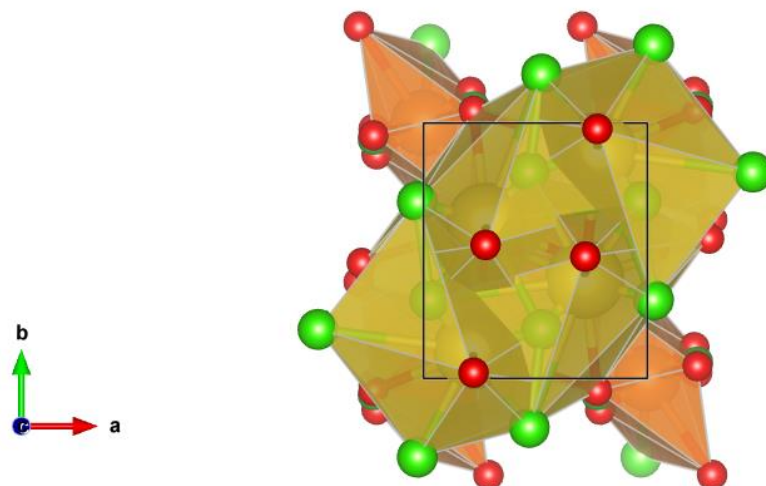


Figure IV. 14 : Projection des polyèdres du cristal selon c

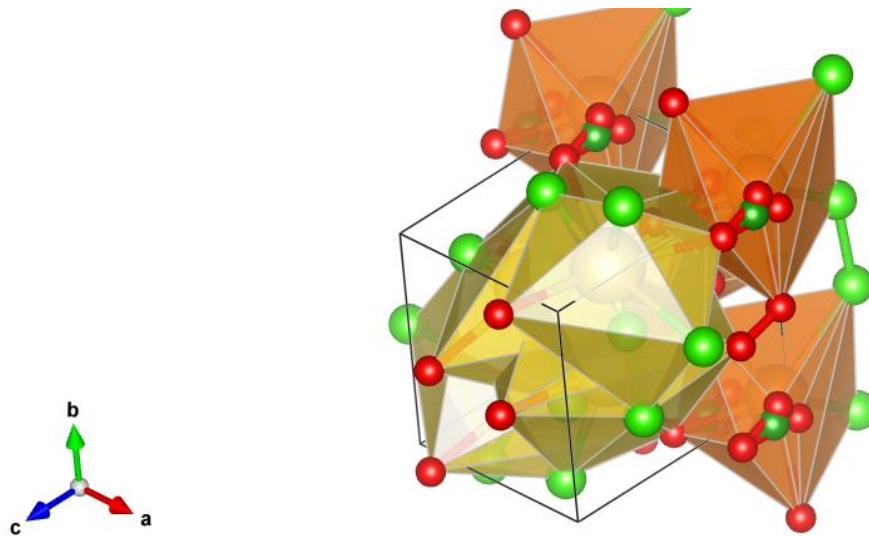


Figure IV. 15 : Projection des polyèdres du cristal selon les 3 dimensions

IV.3. Spectroscopie infra rouge :

Les orthoborates de type $X_m(BO_3)_n$ sont formé des borates du métaux mono, bi et trivalents Les spectres d'IR sont facilement et rapidement obtenus sur de très petites quantités de matériau et contiennent des informations directes sur la nature de l'anion borate, la coordination du bore, la force des liaisons B-O, etc.[3] Les spectres peuvent être divisés en régions suivantes:

- (1) $[600 - 800 \text{ cm}^{-1}]$ est liée aux vibrations de flexion de divers arrangements de borate B - O - B,
- (2) $[800 \text{ à } 1200 \text{ cm}^{-1}]$ était attribuée à la B - O étirement des vibrations de tétraèdre $[BO_4]$ et
- (3) $[1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}]$ les pics de cette région étaient liés à des vibrations d'étirement B - O de $[BO_3]$.

Chaque borate dont on sait qu'il contient des groupes trigonal borate $[BO_3]^-$, seuls ou dans des anions polymères complexes présente de manière variable une forte absorption dans la région de 1200 cm^{-1} ou plus. La position nominale pour ce triangle est 1263.23 cm^{-1} (Figure 16), 930.59 cm^{-1} , correspond à la liaison Na- BO_3 , considérons les études menées sur les composés Alkaliorthoborates[4]. Les bandes centrées autour de $[1600 \text{ et } 3450 \text{ cm}^{-1}]$ sont des bandes typiques de H_2O [5], $[2159.74 \text{ et } 2031.34 \text{ cm}^{-1}]$ correspondes aux liaisons Na-Cl et Mg-Cl [6]

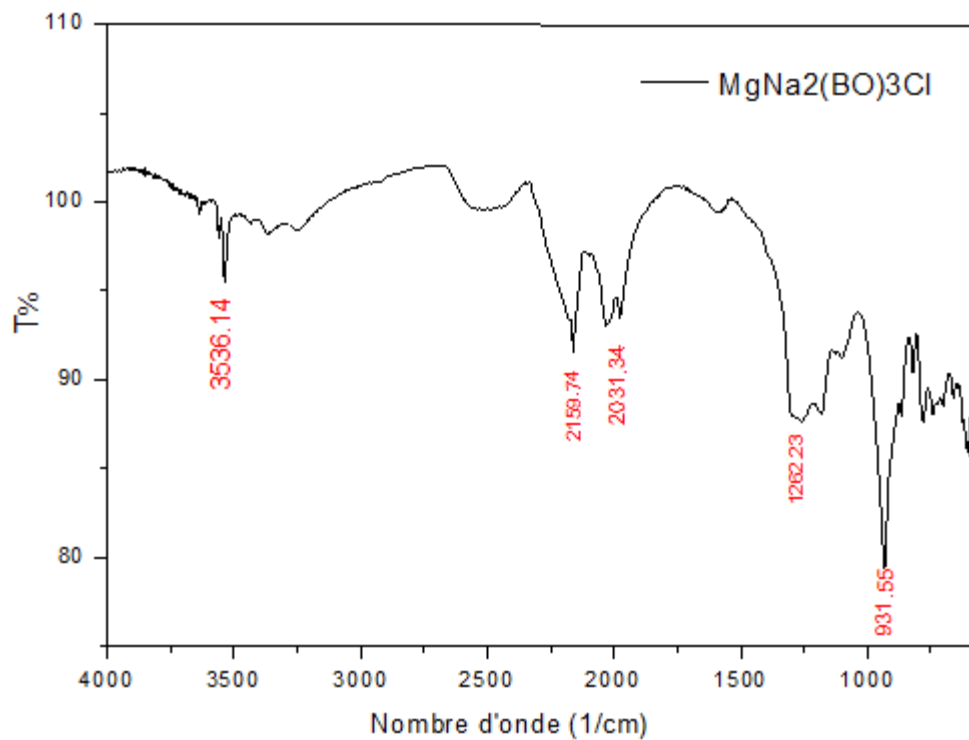


Figure IV. 16: Spectroscopie infra rouge de Na₂Mg(Bo₃)Cl

IV. 4. Conclusion

A l'aide du diffractogramme de rayon x et la spectroscopie infrarouge nous avons pu confirmer que le matériau synthétisé est le chlorure borates de magnésium et sodium qui est similaire dans son cristallographie au matériau dit : Walkarite, les liaisons : B-O et du triangle BO₃, Mg-O, Na -O, Mg-Cl et Na-Cl sont confirmés par TF-IR, et à l'aide du logiciel Vesta nous avons pu déterminer que ce nouveau matériau est asymétrique, appartient au groupe d'espace P222 et au système orthorhombique d'où : a= 5.94840, b=7.69200, c= 6.30200 Å et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

Références bibliographiques

[1] Holger Putz & Klaus Brandenburg, Crystal Impact - Software for Chemists and Material Scientists, <https://www.crystalimpact.com/company.htm>

[2] J. D. Grice, R.A. Gault, J. Van Velthuisen, A. Pratt, *The Canadian Mineralogist*, 40, 1675-1686 (2002).

[3] C. E. Weir, & R. A. Schroeder, Infrared spectra of the crystalline inorganic borates. *Journal of Research of the National Bureau of Standards A*, (1964) 68, 465-487

[4] C. E. Weir, & R. A. Schroeder. Infrared spectra of the crystalline inorganic borates. *Journal of Research of the National Bureau of Standards A*, (1964) 68, 465-487.

[5] G. Barone, V. Crupi, S. Galli, D. Majolino, P. Migliardo and V. Venuti, *J. Mol. Struct.*, 651–653 (2003) 449.

[6] T. V. Serebryanskaya, A. S., Novikov, P. V., Gushchin, M., Haukka, R. E., Asfin, P. M., Tolstoy, & V. Y. Kukushkin, Identification and H (D)-bond energies of C–H (D)···Cl interactions in chloride–haloalkane clusters: a combined X-ray crystallographic, spectroscopic, and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2016). 18(20), 14104-14112.

Conclusion Générale

Ce travail a porté sur la recherche de nouvelles structures non centrosymétriques. Les propriétés visées en optique non linéaire (ONL) concernent plus particulièrement des applications en optique intégrée, domaine qui aura besoin au cours des prochaines années de nouveaux dispositifs comme des convertisseurs de fréquence optiques, des modulateurs électro-optiques assurant l'interface entre la microélectronique et la photonique.

Le but de notre travail est donc d'étudier les propriétés visuelles des matériaux de base du borate et d'étudier l'interaction des matériaux suivants (NaCl, Na₂CO₃, H₃BO₃, MgO) pour obtenir le nouveau composé chimique Na₂Mg(BO₃)Cl.

En utilisant la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge, nous avons pu confirmer la cristallinité du matériau chlorure borates de magnésium et sodium, dont les cristaux sont similaires aux matériaux qui ont été appelés Walkerite et qui ont été rencontrés avec certaines conditions dans les programmes (VESTA et Match3 !), obtenant enfin un matériau asymétrique, appartient au groupe d'espace P₂₂₂ et au système orthorhombique d'où : $a= 5.94840$, $b=7.69200$, $c= 6.30200$ Å et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

Résumé

La présente étude a porté sur la recherche d'un nouveau matériau $[MgNa_2(BO_3)Cl]$ à base des borates, qui ont des propriétés optiques énormes, dont les plus connus : comme des convertisseurs de fréquences optiques (production de laser par exemples). Ce matériau est synthétisé par la méthode de lyophilisation (pour la première fois chez dans l'université d'El-Oued) en utilisant les réactifs suivants : $NaCl$, Na_2CO_3 , MgO , H_3BO_3 pour savoir l'effet de l'ajout du chlore. La caractérisation par DRX et TF IR a conduit à un matériau asymétrique, cristallisé dans la phase orthorhombique dont les paramètres cristallins sont : $a=5.94840$, $b=7.69200$, $c=6.30200 \text{ \AA}$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

Mot clés : cristallographie ; lyophilisation ; chlore Borate, caractérisation

المخلص

ركزت الدراسة الحالية على البحث عن مادة جديدة $[MgNa_2(BO_3)Cl]$ من عائلة البورات، والتي لها خصائص بصرية هائلة، ومنها الأكثر شهرة: محولات التردد البصري (لإنتاج الليزر على سبيل المثال). يتم تصنيع هذه المادة بطريقة التجفيد (لأول مرة في جامعة الوادي) باستخدام المواد التالية $NaCl$ ، Na_2CO_3 ، MgO ، H_3BO_3 لمعرفة تأثير إضافة الكلور. أدت دراسة الخصائص باستخدام حيود الأشعة السينية ومطيافية تحت الحمراء DRX و TF IR إلى وجود مادة غير متناظرة، متبلورة في طور الأرطورومبيك التي تكون خصائص بلورتها كالتالي:

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ. \quad c = 6.30200 \text{ \AA} , \quad b = 7.69200 , \quad a = 5.94840$$

الكلمات المفتاحية: علم البلورات. تجفيد. الكلور بورات، دراسة خصائص

Abstract

The present study focused on the search for a new material based on borates, $[MgNa_2(BO_3)Cl]$ which have enormous optical properties, of which the most known: as optical frequency converters (laser production for example). This material is synthesized by the lyophilization method (for the first time at the University of El-Oued) using the following reagents: $NaCl$, Na_2CO_3 , MgO , H_3BO_3 to know the effect of the addition of chlorine. Characterization by DRX and TF IR led to an asymmetric material, crystallized in the orthorhombic phase whose crystalline parameters are: $a = 5.94840$, $b = 7.69200$, $c = 6.30200 \text{ \AA}$ and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Key words: crystallography; lyophilization; Borate chlorine, characterization