



Synthèse et caractérisation de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$

M. B. TAOUTI^a, A. GACEMI^a, D. BENBERTAL^a, I. GAUTIER-LUNEAU^b

a - Laboratoire des Sciences Fondamentales, Université de Laghouat, BP 37G 03000, Algérie

b - Institut Néel, Département MCMF, CNRS, 38042 Grenoble Cedex 9, France

**Corresponding author: mb.taouti@mail.lagh-univ.dz

DOI:10.34118/rssi.v1i1.1801

Résumé - L'analogie structurale qui existe entre les iodates des métaux (II) (Zn, Mn, Mg, Co et Ni) et l'iodate du cuivre nous a permis de synthétiser des iodates bimétalliques. Cette analogie provient du réseau anionique IO_3^- constituant un empilement hexagonal pseudo compact dans lequel les cations occupent les sites octaédriques. L'étude du cas de $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ confirme l'existence de solution solide qui suit la loi de Vegard sur l'ensemble du domaine de composition. Malheureusement, la qualité des cristaux de ces composés bimétalliques était fortement altérée, d'où leur développement comme matériau pour l'optique non linéaire quadratique, apparaît compromis.

Mots clés - GSH, iodates, loi de Vegard, optique non linéaire, solution solide.

I. Introduction

L'étude structurale des iodates métalliques $M(\text{IO}_3)_2$ ($M=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Zn) révèle qu'ils sont isotypes. Ils cristallisent dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1$, avec une métrique proche du système hexagonal ($a \approx c$ et $\beta \approx 120^\circ$), conduisant à la formation de macles par pseudo mériédrie [1]. L'analogie structurale de tous ces composés permet l'obtention de solutions solides qui sont elles-mêmes maclées [2].

Dans la première série des métaux de transition de degré d'oxydation +II, l'iodate de cuivre II est un cas intéressant. En effet le composé $\square\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1$, avec les paramètres de maille suivants : $a=5,569(1)\text{\AA}$, $b=5,111(1)\text{\AA}$, $c=9,269(1)\text{\AA}$, $\beta=95,82(2)^\circ$ et $V=264,88(2)\text{\AA}^3$ [3]. Le volume de sa maille est deux fois plus petit que celui des autres composés $M(\text{IO}_3)_2$ étudiés. Il présente une analogie structurale évidente avec les composés précédents mais les cristaux ne sont pas maclés. Il nous est donc apparu intéressant d'essayer d'obtenir des composés mixtes du type $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{IO}_3)_2$, et d'observer l'effet de l'insertion du cuivre dans la maille du zinc.

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

II. Synthèse et analyse élémentaire

La composition de l'iodate mixte $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{IO}_3)_2$ dépend étroitement des conditions opératoires, en particulier de la source d'iodate utilisée et de la vitesse d'évaporation. La synthèse peut se faire aussi bien en partant des nitrates que des chlorures métalliques. La source d'iodate doit être l'iodate de lithium. L'utilisation de l'acide iodique conduit, en première cristallisation, à la formation d'un hydrate de cuivre $3\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et en deuxième cristallisation à l'iodate de zinc. Par contre, l'iodate de sodium ou de potassium, à $\text{pH} > 2$, conduit à la formation de l'iodate hydroxy de cuivre $\text{Cu}(\text{IO}_3)(\text{OH})$ [4-6] et l'iodate de zinc bihydraté [7]. A $\text{pH} < 2$, l'utilisation de l'iodate de potassium conduit au composé $\text{K}_2\text{Zn}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8].

Le tableau 1 rassemble les différents résultats issus des analyses élémentaires. A noter

que ces analyses ont été effectuées au centre national d'analyse CNRS-Lyon-France

Tableau 1 - Résultats des analyses élémentaires

i	f	f/i	$\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{IO}_3)_2$
0,2	0	0	$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$
0,25	0,19	0,76	$\text{Zn}_{0,84}\text{Cu}_{0,16}(\text{IO}_3)_2$
0,5	0,41	0,82	$\text{Zn}_{0,71}\text{Cu}_{0,29}(\text{IO}_3)_2$
1	0,92	0,92	$\text{Zn}_{0,52}\text{Cu}_{0,48}(\text{IO}_3)_2$
2	1,63	0,81	$\text{Zn}_{0,38}\text{Cu}_{0,62}(\text{IO}_3)_2$
4	4	1	$\text{Zn}_{0,20}\text{Cu}_{0,80}(\text{IO}_3)_2$
6	5,25	0,87	$\text{Zn}_{0,16}\text{Cu}_{0,84}(\text{IO}_3)_2$
8	7,33	0,91	$\text{Zn}_{0,12}\text{Cu}_{0,88}(\text{IO}_3)_2$
10	11,5	1,15	$\text{Zn}_{0,08}\text{Cu}_{0,92}(\text{IO}_3)_2$
15	15,66	1,04	$\text{Zn}_{0,06}\text{Cu}_{0,94}(\text{IO}_3)_2$

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

La figure 1 montre un exemple de la morphologie des cristaux des iodates bimétalliques. Pour des taux d'insertion supérieurs ou égaux à 84% en cuivre les cristaux possèdent la morphologie des cristaux de $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$ (sous forme de plaquettes), alors qu'à des taux inférieurs ou égaux à 80% le faciès des cristaux évolue et ressemble plus à des aiguilles qu'à des plaquettes.

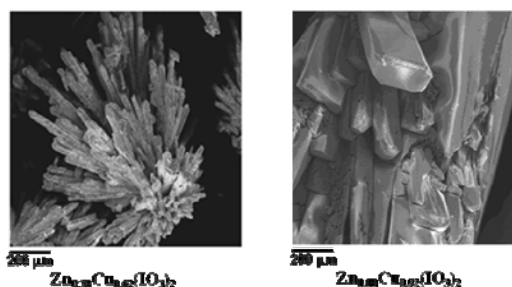


Fig. 1. Morphologie des cristaux des iodates bimétalliques $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{IO}_3)_2$

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

La figure 2 montre l'évolution de ces diffractogrammes sur poudre des solutions solides $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{IO}_3)_2$ en fonction de la fraction molaire x en cuivre. Cette évolution permet de penser qu'il a bien été obtenu des solutions solides et non un mélange de plusieurs composés.

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

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

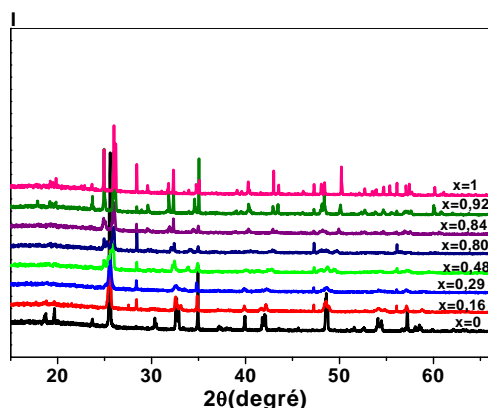


Fig.2. Diffractogrammes sur poudre des solutions solides $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ enregistrés à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$)

Afin de suivre l'effet de l'insertion du cuivre dans la maille de l'iodate de zinc, les paramètres de maille des différentes solutions solides $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ obtenues ont été affinés à l'aide du programme CELREF [9]. Pour cela des enregistrements ont été réalisés pendant trois jours, sur diffractomètre haute résolution D8. Tout comme l'iodate de zinc et de cuivre, les composés bimétalliques $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1$.

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

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

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

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

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

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

transformation : $\begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$. Les résultats sont

présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 - Paramètres de maille des solutions solides $Zn_{1-x}Cu_x (IO_3)_2$ définis dans la grande maille.

x	a(\AA)	b(\AA)	c(\AA)	β ($^\circ$)
0	10,946	5,131	10,883	119,62
0,16	11,003	5,128	10,794	119,45
0,29	11,032	5,123	10,735	119,26
0,48	11,100	5,121	10,624	118,91
0,62	11,162	5,118	10,547	118,71
0,80	11,217	5,117	10,431	118,41
0,84*	11,242	5,115	10,403	118,36
0,88*	11,259	5,116	10,373	118,29
0,92*	11,266	5,115	10,357	118,24
0,94*	11,277	5,114	10,341	118,22
1*	11,288	5,111	10,319	118,13

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

La figure 3 montre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la fraction molaire x des composés bimétalliques. Les paramètres de maille, suivent la loi de Vegard et montrent ainsi l'existence d'une solution solide sur le domaine $0 \leq x \leq 1$. Les paramètres de maille sont les suivants :

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

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

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

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

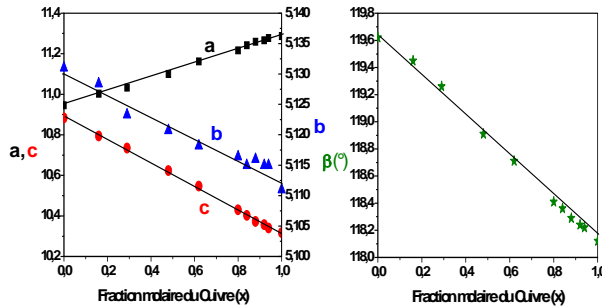


Fig.3. Affinement des paramètres de maille (■ (a) ; ▲ (b) ; ● (c) en Å) de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$.

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

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

La mesure de l'efficacité en doublement de fréquence de nos matériaux s'est fait d'une manière qualitative par le biais des comparaisons visuelles, en utilisant la méthode de Kurtz et Perry [10]. Cette méthode consiste à comparer l'intensité du second harmonique généré par un laser pulsé sur une faible épaisseur du produit, avec l'intensité produite par une poudre de référence.

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

$$\text{KDP} \approx \alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2 < \text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{IO}_3)_2 < \alpha\text{-LiIO}_3 < \text{Zn}(\text{IO}_3)_2$$

Pour déterminer les seuils de dommage optique des composés étudiés, nous avons effectué l'expérience suivante : nos échantillons (les mêmes que pour le test GSH) ont été placés sur la trajectoire d'un laser YAG dopé Nd^{3+} ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$), qui émettait des impulsions de 150 ps toutes les 200ms. Le rayon du faisceau laser, mesuré grâce à un papier thermique, était de 1,5 mm. Nous avons augmenté progressivement la puissance de ce laser jusqu'à observer des taches brunes à la surface des échantillons étudiés. Ainsi, nous avons pu déterminer la puissance (en

mJ) du laser, à partir de laquelle les composés s'altèrent sous l'effet du laser, et l'intensité en GW/cm^2 du laser selon la formule :

$$I = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} \cdot \frac{U}{(\tau \cdot r^2)} \quad (1)$$

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

Les résultats ainsi obtenus, pour les différents composés de la solution solide, sont montrés sur le tableau 3.

Tableau 3. Seuil de dommage optique de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_x(\text{IO}_3)_2$ comparé à ceux de LiIO_3 et du KDP.

Composé	U (mJ)	I ($\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$)
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	17,08	2,57
$\text{Zn}_{0,71}\text{Cu}_{0,29}(\text{IO}_3)_2$	15,36	2,31
$\text{Zn}_{0,52}\text{Cu}_{0,48}(\text{IO}_3)_2$	15,62	2,35
$\text{Zn}_{0,38}\text{Cu}_{0,62}(\text{IO}_3)_2$	13,02	1,96
$\text{Zn}_{0,20}\text{Cu}_{0,80}(\text{IO}_3)_2$	12,38	1,86
$\text{Zn}_{0,12}\text{Cu}_{0,88}(\text{IO}_3)_2$	10,89	1,64
$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	10,22	1,54
LiIO_3	12,4	1,87
KDP	46,5	7,0

Les résultats montrent que le seuil de dommage optique de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_x(\text{IO}_3)_2$ est inversement proportionnel à la fraction ou au taux d'insertion du cuivre.

Les valeurs ainsi trouvées pour les seuils sont du même ordre de grandeur que pour d'autres iodates métalliques [11] et d'autres composés commerciaux.

V. Fenêtre de transparence

Les études de l'absorption, des différents composés de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_x(\text{IO}_3)_2$, ont été effectuées dans le domaine infrarouge allant de 4000 à 600 cm^{-1} . Aucun effet du taux d'insertion du cuivre n'a été observé. Quelque soit la valeur de x , les différents composés sont transparents jusqu'à 890 cm^{-1} ($11,2 \mu\text{m}$) (Fig.4).

Après cette valeur, d'autres bandes d'absorption ont été observées. Ces bandes sont dues essentiellement aux vibrations des liaisons

I-O du groupement IO_3^- . Il s'agit essentiellement des vibrations ν_1 (élongation symétrique O- IO_2) à 630-780 cm^{-1} , ν_3 (ν_{3a} élongation antisymétrique de I- O_2 et ν_{3b} élongation symétrique de I- O_2) à 730-820 cm^{-1} , ν_2 (déformation angulaire symétrique O IO_2) à 350-400 cm^{-1} , ν_1 (déformation asymétrique) à 330 cm^{-1} [12]. Compte-tenu du domaine infrarouge utilisé, ces deux dernières vibrations ne peuvent être observées. Les bandes d'absorptions dues aux vibrations des liaisons M-O (Cu-O et Zn-O) dans les structures iodates se situent généralement entre 500 et 400 cm^{-1} .

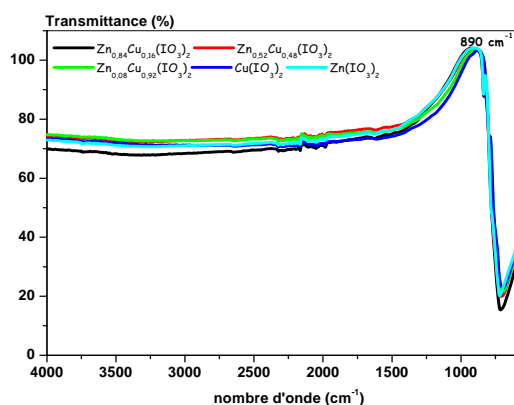


Fig.4. Domaine de transparence de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$

VI. Conclusion

Les analogies structurales qui existent entre les iodates des métaux (II) (Zn, Mn, Mg, Co, Ni et Cu) nous a permis de synthétiser des iodates bimétalliques. L'analogie provient du réseau anionique IO_3^- constituant un empilement hexagonal pseudo compact dans lequel les cations occupent les sites octaédriques. L'étude du cas de $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ confirme l'existence de solution solide qui suit la loi de Vegard sur l'ensemble du domaine de composition.

Cette étude a été menée dans le but de connaître l'effet de l'insertion du cuivre dans la maille du zinc, pour éventuellement éliminer la macule observée dans les iodates de métaux (II) comme Zn, Mn, Mg, Co, Ni. Le taux minimum d'insertion de cuivre nécessaire pour retrouver la symétrie de la maille de l'iodate de cuivre est de 0,84. Malheureusement, nous avons pu constater que la qualité de ces cristaux était fortement altérée, et qu'elle compromet tout développement possible comme matériau pour l'optique non linéaire quadratique.

VII. Références bibliographiques

- [1] D. Phanon, B. Bentría, E. Jeanneau, D. Benbental, A. Mosset and I. Gautier-Luneau, *Z. Kristallogr.*, 221, (2006), 635-642.
- [2] D. Phanon, B. Bentría, D. Benbental, A. Mosset and I. Gautier-Luneau, *Sol. State. Sci.*, 8, (2006), 1466-1472.
- [3] R. Liminga, S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 62, (1975), 4388-4399.
- [4] C. Palache and O. W. Jarrell, *Amer. Mineral*, 24, (1939), 388.
- [5] S. Ghose, *Acta Cryst.*, 15, (1962), 1105-1109.
- [6] S. Ghose and S. Wan, *Acta Cryst.*, B30, (1974), 965-974.
- [7] S. Peter, G. Pracht, N. Lange and H. D. Lutz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626, (2000), 208.
- [8] I. Lepeshkov, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Trans.*, 22, (1977), 1232.
- [9] J. Laugier and B. Bochu ; *CELREF V3*, Laboratoire de Matériaux Génie Physique, (2003).
- [10] S. K. Kurtz and T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, 39, (1968), 3798-3813.
- [11] D. Phanon, *Thèse de doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble, (2006).
- [12] W. E. Dasent and T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.*, (1960), 2429-2432.