



HAL
open science

Synthèse, étude de la ferroélectricité, de la superconductivité et de l'optique non linéaire des nouveaux composés issus de la famille de KDP

Ennaceur Nasreddine

► **To cite this version:**

Ennaceur Nasreddine. Synthèse, étude de la ferroélectricité, de la superconductivité et de l'optique non linéaire des nouveaux composés issus de la famille de KDP. Chimie inorganique. Université de sfax; École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2012. Français. NNT: . tel-00816547

HAL Id: tel-00816547

<https://theses.hal.science/tel-00816547>

Submitted on 23 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

REPUBLIQUE TUNISIENNE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR, ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE SFAX

Faculté des Sciences de Sfax

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

par

Nasreddine ENNACEUR

**Synthèse, étude de la ferroélectricité,
de la superconductivité et de l'optique non linéaire des
nouveaux composés issus de la famille de KDP**

Soutenue le : 28 Mars 2012 devant la commission d'examen composée de

Mohamed DAMMAK	Maître de conférences F.S.Sfax	Président
Mohamed Faouzi ZID	Professeur F.S.Tunis	Rapporteur
Slah Eddine KAMMOUN	Professeur E.N.I.Sfax	Rapporteur
Isabelle LEDOUX-RAK	Professeur E.N.S-Cachan	Examineur
Tahar MHIRI	Professeur F.S.Sfax	Examineur
Khaled JARRAYA	Maître assistant habilité F.S.Sfax	Invité

Année Universitaire 2011-2012



Dedicace

Je dédie ce travail

*À la mémoire de ma très chère mère **Zina**,*

*À la mémoire de mon très cher père **Abderrahman***

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Physico-chimie de l'Etat Solide de l'Université de Sfax, dirigé par monsieur le Professeur **Tahar Mhiri**, avec la collaboration du Laboratoire de Photonique Quantique Moléculaire de l'Institut Alembert à l'École Normale Supérieure de Cachan à Paris, dirigé par Madame le Professeur **Isabelle Ledoux-Rak**.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Tahar Mhiri** mon directeur de thèse, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour sa qualité humaine. Il a su me faire bénéficier de son savoir-faire expérimental inestimable et il a réellement constitué pour moi une source d'idées inépuisable.

Egalement, j'exprime ma profonde reconnaissance à Madame **Isabelle Ledoux-Rak**, Directrice du Laboratoire de Photonique Quantique Moléculaire à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, pour avoir participer à ce travail et de m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour son encouragement de point de vue scientifique et personnel. Elle m'a apporté sa connaissance scientifique à propos de l'optique non linéaire et participer à la correction du manuscrit. Elle m'a fait, également, l'honneur d'être dans le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Khaled Jarraya**, Maître assistant habilité à la Faculté des Sciences de Sfax, qui m'a donné beaucoup de liberté dans mon travail. Il était toujours à l'écoute pour discuter de nouvelles idées et m'aider à résoudre les problèmes rencontrés de ce travail.

Il m'est agréable, d'exprimer à Monsieur **Mohamed Dammak**, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Sfax, mes plus vifs remerciements pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury de thèse.

Que Monsieur **Mohamed Faouzi Zid**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait en

acceptant de participer au Jury de cette thèse et d'exprimer son jugement en tant que rapporteur.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le professeur **Slah Eddine Kammoun** Professeur à l'ENIS, pour l'intérêt particulier qu'il a apporté à cette étude en acceptant de juger ce travail en qualité de rapporteur.

Je remercie tous les chercheurs qui m'ont aidé tant sur le plan théorique qu'expérimental, surtout Mme **Anu Sigh** (ENS Cachan), elle m'a aidé pour faire les mesures de l'ONL, **Mimoun Elmarssi** et **Jean-Luc Dellis** (professeurs à l'Université de Picardie Jules Verne), **Xavier Le-Goff** (Ecole Polytechnique de Paris), **Nicolas Guiblin** (Ecole Centrale de Paris), **M^{ed} Belhouchet**, **Houcine Naili** et **M^{ed} Boujilben** (Université de Sfax), **David Watkin** (professeur à l'Université d'Oxford), **Agnès Elmaleh** (professeur à l'Université Pierre et Marie Curie), **Arnaud Brosseau** (ENS Cachan), **Badreddine Hamma** (professeur à l'université d'Orléans) et **Maria Z.Frączek** (professeur à l'Académie Polonaise des sciences).

Je tiens à remercier les autres thésards, **Adel Mahroug** (qui m'a supporté pendant plus de dix années), **Walid, Fadhel, Mahdi, Ikram, Sondra** et **Asma; Fabio** (avec qui j'ai eu des discussions très intéressantes sur la physique nucléaire et l'histoire de Carthage et Roma), **Anais** (qui a su défendre la Bretagne à toutes les attaques), **Isa** (qui nous a montré la beauté de l'Allemagne), **Ui** « who taught me a lot about China and who impressed me with his patience », sans oublier **Marie-Pierre, Cléman, Katia, Margarita, David et Khouloud**.

Également, je tiens à remercier monsieur **Mouhammed Belgaçem**, et Mlle **Etsuko Inaba** pour leurs chaleureux accueils chez eux, et leurs soutien moral durant mon séjour à Paris et à Amiens.

Si ma mémoire est défaillante, que ceux que j'ai oublié me pardonnent. Je garderai un très bon souvenir de mon passage à Paris grâce à vous tous.

Mes dernieres pensées et qui ne sont pas les moindres vont à mes parents et mes proches pour m'avoir toujours fait confiance et laissé libre de mes choix. Merci pour votre soutien pendant ces longues études...



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-Introduction	5
II- Les matériaux diélectriques	5
II-1- Les matériaux paraélectriques.....	5
II-2- Les matériaux piézoélectriques.....	6
II-3- Les matériaux pyroélectriques.....	6
II-4- Les matériaux ferroélectriques.....	7
III- Propriétés d'optique non linéaire	8
III-1-Introduction.....	8
III-2-Polarisation induite par un champ électromagnétique : approximation linéaire.....	9
III-3-Origine physique des non-linéarités : Non-linéarités quadratiques.....	9
III-3-1-Différents types d'interactions non linéaires quadratiques.....	10
Doublement de fréquence.....	10
Somme de fréquences.....	10
Effet électro-optique.....	12
III-3-2-Propriétés du tenseur $\chi^{(2)}$	13
IV-Généralités sur l'étude structurale des composés dérivant de la famille de KDP	15
IV-1-Les dihydrogénophosphate de métaux alcalins.....	15
IV-2-Les dihydrogénophosphates de potassuim (KDP).....	16
IV-2-1- Synthèse et propriété cristallographique.....	16
IV-2-2- Les propriétés physiques de KDP.....	18
La ferroélectricité.....	18
L'optique non linéaire	20
IV-3-Les dihydrogénophosphates de sodium (NDP).....	21
IV-3-1-NaH ₂ PO ₄	21

IV-3-2-NaH ₂ PO ₄ H ₂ O.....	22
Environnement du phosphore.....	23
Environnement du sodium.....	23
Molécule d'eau.....	24
Liaisons hydrogène.....	24
IV-3-3-NaH ₂ PO ₄ 2H ₂ O	25
Environnement du phosphore.....	25
Géométrie et propriétés des liaisons hydrogène.....	26
IV-3-4-Conclusion.....	26
IV-3-Exemple d'une substitution partielle de phosphate par arséniate dans la famille de KDP : CsH ₂ (PO ₄) _{0.72} (AsO ₄) _{0.28}	26
V- Conclusion	27
Références bibliographiques.....	28

CHAPITRE II : LES TECHNIQUES D'ANALYSES

II-1- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	31
II-2- Analyse spectrale par infra rouge	32
II-3- Les analyses spectrales par Raman	34
II-4- Les analyses par spectroscopie de luminescence (ONL-SHG).....	35
II-5- Diffraction des rayons X sur monocristal.....	37
II-6- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	39
II-6-Analyse enthalpique différentielle DSC.....	40
II-7- Programmation de mesures diélectriques développées par <i>Quickbasic</i> [®]	41

CHAPITRE II : METHODE DE PREPARATION, ETUDES STRUCTURALE ET THERMIQUE

III-1-METHODE DE PREPARATION ET RESULTATS D'ANALYSES	43
III-1-1- Méthodes de préparation	43
Produits de départ.....	43

Préparation du $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: (NDAP).....	43
III-1-2- Méthodes et résultats d’analyses préliminaires	44
III-1-2-1-Analyse qualitative par microscopie électronique à balayage (MEB).....	45
III-1-2-2- Analyse par absorption atomique.....	45
III-1-2-3- Analyse spectroscopique par infra rouge et Raman.....	46
Description des vibrations du groupement H_2O	48
Tentative attribution des différentes bandes observées dans les spectres IR et Raman du composé NDAP à l’ambiante	48
III-1-3 – Conclusion.....	52
III-2-ETUDE STRUCTURALE	53
III-2-1- Etude structurale du composé $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	53
III-2-1-1- Collecte	53
III-2-1-2- Résolution structurale	53
III-2-1-3- Description de la structure.....	54
III-2-1-3-1- Environnement du phosphore et de l’arsenic.....	58
III-2-1-3-2- Environnement du cation Na^+	60
III-2-1-3-3- Liaisons hydrogène.....	62
III-2-1-4- Conclusion	64
III-2-2-Etude structurale du composé $\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_4)_{0,52}(\text{AsO}_4)_{0,48} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	65
III-2-2-1-Méthode de préparation	65
III-2-2-2-Etude structurale.....	65
III-2-2-3- Description et discussion de la structure	68
Environnement du Sodium.....	69
III-2-2-4-Conclusion	73
III-3 : COMPORTEMENT THERMIQUE DU COMPOSE $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	74
III-3-1- Etude par analyse ATG - ATD couplée.....	74
III-3-2- Analyse enthalpique différentielle DSC (échauffement/refroidissement).....	75
III-3-3- Caractérisation des transitions de phase.....	76

III-3-4- Conclusion.....	79
Conclusion du Chapitre II	80
Références bibliographiques.....	82

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES

IV-1 : ETUDE DU COMPORTEMENT CRISTAL-LIQUIDE.....	84
IV-1- 1-Comportements des composés issus de la famille de KDP à haute température	84
IV-1-2-Préparation, études de diffusion Raman et de rayons X sur poudre.....	84
en fonction de la température	
IV-1-2-1-Résultats et discussion.....	85
IV-1-2-2- Conclusion	90
IV-2- ETUDE DE LA CONDUCTIVITÉ DU COMPOSÉ $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	91
IV-2-1- Mesure de l'impédance complexe.....	92
IV-2-2- Evolution de la conductivité en fonction de la température.....	93
IV-2-3- Formalisme du modulus complexe.....	94
IV-2-4- Conclusion.....	98
IV-3- ETUDE DIELECTRIQUE DU COMPOSE $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100
TRANSITION PARA-FERROELECTRIQUE	
IV-3-1- Préparation et mesures	100
IV-3- 2-Etude diélectrique et discussion	100
IV-3- 3-Conclusion.....	104
IV-4- ETUDE DE L'OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE.....	106
IV-4-1- Objectif de l'étude.....	106
IV-4-2 - Préparation et mesures	107
IV-4-3- Etude d'optique non linéaire quadratique	109
IV-4-3-1-Réponse d'ONL par un test direct	109
IV-4-3-2-Réponse SHG par un test approfondi à l'ambiante.....	110
IV-4-3-3- Test approfondi en fonction des transitions de phase	110
IV-4-4-Conclusion.....	112

Conclusion du Chapitre III.....	113
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	118

INTRODUCTION GENERALE

Plusieurs travaux de recherches ont été particulièrement orientés vers des sels acides du type MX_2AO_4 ($M= K, Rb, Cs$ et NH_4 ; $X= H$; $A=P$ et As) [1-3]. Tous ces composés sont constitués de tétraèdres, de type (AB_4) , ces groupements sont stables grâce à la formation d'orbitales hybrides sp^3 entre l'atome central A et les quatre ligands B. cette stabilité est expliquée par la théorie de valence dirigée de Pauling qui montre que les maxima de densité électronique sont dirigés vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier [4].

Il faudrait cependant noter que l'intérêt de la famille de KDP (KH_2PO_4) provient, entre autres, de leurs meilleures propriétés physiques et le bas coût des leurs réactifs qui encourage leurs applications, la famille de KDP qui ont fait, en particulier, l'objet de nombreux travaux sans arrêt depuis environ l'année 1950 jusqu'au nos jours [3, 5, 6].

✓ La ferroélectricité se présente dans les matériaux KH_2PO_4 , $NH_4H_2PO_4$ et CsH_2PO_4 ... etc. Plusieurs de ces cristaux sont isostructuraux à la phase paraélectrique (PE), par refroidissement ils présentent une transition de la phase (PE) à une phase ferroélectrique (FE), généralement cette transition para-ferroélectrique se fait à basse température.

✓ La superconductivité se présente dans le composé CsH_2PO_4 et ses dérivés, en fait, ces composés montrent plusieurs transitions de phases. La transition vers un état de superconduction protonique se fait à une température voisine de la température de fusion. La superconductivité est assurée par la mobilité des protons H^+ , qui est une conséquence de l'augmentation de l'agitation thermique dans cette structure.

✓ L'optique non linéaire : Le composé KH_2PO_4 est un modèle pour les phénomènes d'optiques non linéaires quadratiques. Le doublage de la fréquence est fait par passage de la longueur d'onde 1064 nm à 532 nm. Toutefois, le KH_2PO_4 est le seul composé qui possède cette propriété dans cette famille.

Le but de ce travail est de développer de nouveaux matériaux qui réunissent des propriétés physiques intéressantes telles que la ferroélectricité, la superconductivité et l'optique non linéaire à température ambiante. L'importance de ces propriétés physiques rend ces matériaux utiles dans diverses applications, en particulier dans les applications fondamentales et militaires (accumulateur, composantes d'électro-optique et de télécommunications) [8]. Dans l'étape de synthèse de ces matériaux, et en s'appuyant sur des approches antérieures, nous avons exploré de nouvelles voies de synthèse permettant le contrôle des proportions d'éléments chimiques substitués.

Les travaux présentés dans ce mémoire s'articulent autour de trois chapitres.

Le premier chapitre donne un rappel sur la ferroélectricité et l'optique non linéaire quadratique suivi des propriétés physiques des composés issus de la famille de KDP.

Le chapitre II récapitule l'ensemble des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Dans le chapitre III, nous avons décrit la méthode de préparation des composés synthétisés $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (abrégé NDAP) ainsi que le $\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Puis en deuxième lieu nous avons donné une approche sur la caractérisation physico-chimique de ces matériaux. Cette étude a été réalisée par analyses chimiques, spectroscopiques (Infra rouge et Raman) et diffraction par des rayons X. Ensuite, dans le but de montrer les caractérisations exhaustives des transitions de phases réversibles rencontrées, ainsi que leurs ordres et types, nous avons présenté une étude thermique complète.

L'étude des propriétés physiques du composé NDAP présente l'originalité de ce travail et fera l'objet du chapitre IV. Ces propriétés pourraient être prometteuses dans les applications des dispositifs électrochimiques (pile à combustible) et dans les dispositifs de lasers de très haute puissance de l'ordre du mégajoule. Notre intérêt est porté, particulièrement, sur les propriétés physiques liées aux transitions des phases réversibles détectées par l'étude thermique. Une étude diélectrique a été réalisée par

mesure de la permittivité et de la perte diélectrique en fonction de la température. Cette étude nous a montré des anomalies correspondant à des transitions de phases.

Nous avons également déduis à partir de la conductivité $\log_{10}(\sigma T) = f(1000/T)$ et $\log(fp) = f(1000/T)$ la nature de la conduction protonique que présente le matériau NDAP élaboré.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons présenté de mesure d'optique non linéaire quadratique grâce à un laser nanoseconde en utilisant la technique de *Kurtz et Perry*. Nous avons comparé la réponse non linéaire en SHG (*Second Harmonic Generation*) de ce composé par rapport à celui de KDP. La transition para-ferroélectrique a été confirmée par l'évolution de la réponse SHG en fonction de la température. Nous avons suivi, également, la variation de l'intensité de la réponse non linéaire pour des températures supérieures à celle de la transition.

Ce mémoire a été clôturé par une conclusion générale et quelques perspectives.

Références bibliographiques

- [1] G. Delabouglisse, **Thèse de Doctorat d'état**, Université de Grenoble, (1981).
- [2] F. Eric, J. Vicat et D. Tranqui, **Acta cryst.** C 43, 102, (1987).
- [3] H.Ratajczak, R.J.Nelmes, **J.Chem.Phys.Lett**, 78, 102,(1981).
- [4] E. Courtens, **ferroelectrics**, vol 72, 229,(1987).
- [5] C.Falah, T.Matsubayashi, E,Nakamura ,H.Motegi, **J.Phys.Soc.Jpn** 39, 813,(1975).
- [6] S. Ikeda, Y. Tominago, **J. Phys. Soc. Jpn**, 26,959, (1993).
- [7] A. Boudjada, **Thèse de doctorat d'état**, Université de Grenoble, (1983).
- [8] Julien Leroudier, **Thèse de doctorat**, Université de Grenoble, (2011).

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I- Introduction

Dans cette optique, il nous a semblé nécessaire de faire une mise au point bibliographique et de s'intéresser aux composés similaires à notre matériau et plus précisément ceux qui dérivent de la famille de KDP (KH_2PO_4).

Ce chapitre donne un aperçu de l'état de l'art sur les matériaux qui présentent des propriétés ferroélectriques et d'optique non linéaire.

La première partie traite les caractéristiques générales des matériaux diélectriques, suivis d'un aperçu sur les caractéristiques générales de l'optique non linéaire quadratique tout en définissant l'origine physique de cette non-linéarité. Nous avons donné une bibliographie du matériau prototype KH_2PO_4 et évoqué ses différentes propriétés physiques.

La seconde partie énumère les propriétés cristallographiques du matériau NaH_2PO_4 et ses dérivés. Nous avons également porté notre intérêt sur les propriétés physiques de composés issus de la famille de KDP, récemment étudiées, qui ont été obtenus en produisant des désordres dans le matériau par substitution.

II- Les matériaux diélectriques

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques possèdent des charges électriques localisées (d'où leur propriété d'isolant électrique) qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre.

II-1- Les matériaux paraélectriques

Parmi les diélectriques, certains matériaux sont dits polarisables : sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives se déplacent selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques plus ou moins orientés parallèlement au champ. Une fois le champ

électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît. Ce sont des matériaux paraélectriques.

D'autres propriétés peuvent être observées pour des matériaux polarisables ayant une symétrie particulière. En effet l'agencement des charges, qui est régi par la symétrie du matériau, influe sur les possibilités de mouvement de ces charges. Ainsi les caractères piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique ne sont observés que pour certaines symétries de cristaux (Tableau I-1) [1-2].

II-2- Les matériaux piézoélectriques

Certains matériaux cristallins se chargent électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique et, inversement, se déforment lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique, ils sont dits piézoélectriques. La contrainte extérieure déforme les mailles du réseau cristallin, dissociant ainsi le barycentre des charges positives et négatives ce qui fait apparaître une polarisation électrique [3].

Cet effet ne peut être observé que pour des cristaux dont le motif ne présente pas de centre de symétrie. Parmi les 32 classes cristallines, 21 sont non centro-symétriques dont 20 sont piézoélectriques (Tableau I-1).

II-3- Les matériaux pyroélectriques

Certains cristaux piézoélectriques possèdent une polarisation électrique même en l'absence de contrainte ou de champ électrique extérieur: ils sont dits pyroélectriques, leur moment dipolaire permanent (ou polarisation spontanée) dépend de la température.

Parmi les 20 classes piézoélectriques, seules les 10 présentant rigoureusement un axe polaire sont pyroélectriques (l'existence d'un axe polaire unique empêche d'avoir une combinaison d'éléments de symétrie pouvant inverser le sens d'un dipôle) (Tableau I-1).

Tableau (I-1) : Classement des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques en fonction du groupe de symétrie ponctuel, d'après [1].

Eléments de symétrie	Centré	Plan-Axial	Primitif	Plan	Axial	Inversion Primitive	Inversion Planaire
Systèmes cristallins	<hr/>						
Triclinique	$\bar{1}$		1				
Monoclinique		$2/m$		m	2		
Orthorhombique		mmm		$2mm$	222		
Rhomboédrique	$\bar{3}$	$\bar{3}m$	3	$3m$	32		
Quadratique	$4/m$	$4/mmm$	4	$4mm$	422	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$
Hexagonal	$6/m$	$6/mmm$	6	$6mm$	622	$\bar{6}$	$\bar{6}m2$
Cubique	$m\bar{3}$	$m\bar{3}m$	23	$\bar{4}3m$	432		
Légende :	Non centrosymétrique	Non centrosymétrique et piézoélectrique		Non centrosym, piézoélec. et pyroélec.			

II-4- Les matériaux ferroélectriques

La direction de polarisation spontanée de certains cristaux pyroélectriques peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe. Leur polarisation n'est pas une fonction linéaire du champ électrique appliqué et une polarisation spontanée subsiste même en l'absence de champ. Leur polarisation décrit une hystérèse en fonction du champ électrique appliqué (Figure I-1). Par analogie avec le comportement des ferromagnétiques sous champ magnétique.

Les ferroélectriques appartiennent donc à la classe de matériaux présentant la symétrie d'un des 10 groupes ponctuels: 1, m, 2, 2mm, 3, 3m, 4, 4mm, 6 et 6mm. Comme tous les diélectriques, ils sont caractérisés par leur constante diélectrique (ou permittivité) qui figure parmi les plus élevées parmi les matériaux à polarisabilité de réseau.

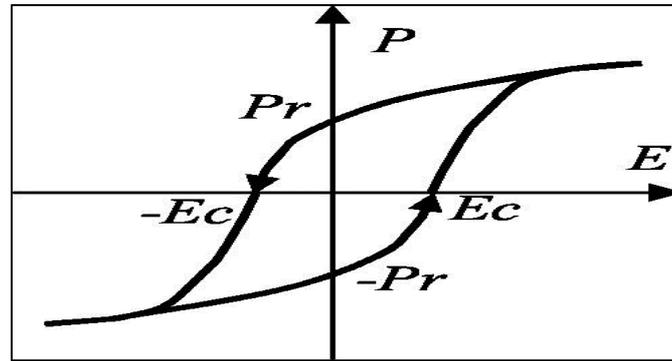


Fig. (I-1) : Cycle d'hystérésis caractéristique d'un ferroélectrique: la polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E . Pr est la polarisation rémanente et Ec le champ coercitif nécessaire pour annuler la polarisation spontanée.

III- Propriétés d'optique non linéaire

III-1-Introduction

D'après *I. Ledoux* [4] la notion de non-linéarité dépasse largement le domaine de l'optique ; de fait, pour la plupart des phénomènes physiques, la réponse linéaire n'est qu'une approximation de processus non linéaires, qui seuls peuvent rendre compte des effets dans toute leur généralité. En réalité, une grande part des réponses non linéaires sont observées dans des conditions que l'on pourrait qualifier d'« extrêmes », dans le sens où les milieux concernés sont soumis à des contraintes particulièrement importantes.

Dans le cas de l'optique, la notion de non-linéarité n'a été mise en évidence qu'après la mise au point des premiers lasers, qui seuls pouvaient imposer à la matière des champs électromagnétiques suffisamment importants pour que l'approximation linéaire ne soit plus valable. Dans ces conditions, le rayonnement laser ne fait que révéler des propriétés optiques non linéaires inaccessibles jusque-là avec les sources lumineuses incohérentes classiques. L'interaction de la lumière avec un matériau

optiquement non linéaire modifie les propriétés de ce matériau même, ce qui permet l'interaction de plusieurs champs électriques, et par là modifie la fréquence, la phase ou la polarisation de la lumière incidente. En particulier, dans le cas de l'optique non linéaire quadratique, l'illumination d'un milieu non linéaire par une onde laser à la fréquence ω fait apparaître une onde à fréquence double : c'est le cas de la génération de seconde harmonique, qui servira de modèle pour les développements ultérieurs.

III-2-Polarisation induite par un champ électromagnétique : approximation linéaire

La propagation de la lumière dans un milieu transparent est gouvernée par ses propriétés diélectriques et la réponse au champ électromagnétique, au niveau microscopique, est exprimée par la polarisation :

$$p = \alpha E$$

(où α est la polarisabilité linéaire et E le champ électrique appliqué) qui caractérise le déplacement des charges. Il s'agit d'une fonction linéaire du champ : si ce dernier oscille à une fréquence donnée, la polarisation induite oscille à la même fréquence.

À l'échelle macroscopique, la polarisation P du milieu s'écrit :

$$P = -Nex = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \quad \text{avec :}$$

- N : densité d'unités polarisables dans le milieu (ici les électrons)
- e : charge de l'électron
- x : déplacement de la charge induit par le champ
- $\chi^{(1)}$: susceptibilité linéaire (ou du premier ordre) du matériau.

III-3-Origine physique des non-linéarités : Non-linéarités quadratiques

L'approximation linéaire n'est plus valable lorsque le champ électromagnétique devient élevé au point de modifier la force de rappel exercée par l'électron sur le

noyau ; en fait, le champ laser n'est plus négligeable vis-à-vis des champs internes assurant la cohésion des charges dans la matière. Typiquement, le champ optique est, environ, pour des intensités lumineuses de quelques MW.cm^{-2} , de 10^3 à 10^4 V.cm^{-1} , alors que les champs internes sont de l'ordre de 10^8 à 10^9 V.cm^{-1} . Pour ce type d'interactions lumineuses, le rapport champ optique sur champ interne, bien que faible (10^{-4}), permet d'observer des effets non linéaires.

III-3-1-Différents types d'interactions non linéaires quadratiques

Doublement de fréquence

Le processus de génération de seconde harmonique est lié à l'apparition d'un terme en 2ω dans la décomposition de Fourier de la polarisation non linéaire quadratique $P^{2\omega}$. L'utilisation la plus courante du phénomène est la conversion d'une fréquence laser infrarouge ou visible en fréquences visibles ou ultraviolettes. Par doublements de fréquences successives, on peut obtenir du rayonnement cohérent jusqu'à environ 200 nm, longueur d'onde non accessible par des sources lasers primaires.

Somme de fréquences

Le doublement de fréquence n'est qu'un cas particulier d'un processus plus général, la somme de fréquences, dans laquelle deux ondes de fréquences respectives ω_1 et ω_2 interagissent dans le milieu non linéaire pour donner lieu à une onde dont la fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ satisfait à la relation de conservation de l'énergie (figure I-2). La polarisation résultante s'exprime sous la forme :

$$P^{\omega_3} = \epsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E^{\omega_1} E^{\omega_2}$$

Le processus est donc d'autant plus efficace que les intensités incidentes sont plus élevées. Cependant, le rendement de conversion ne peut atteindre 100 %, car l'intensité de l'onde somme devient alors suffisamment élevée pour induire le processus de dissociation d'un photon de haute fréquence en deux photons de plus

basse fréquence. La somme de fréquences peut être utilisée pour produire un rayonnement laser accordable dans le visible et l'ultraviolet, en maintenant une des fréquences incidentes (par exemple ω_1) fixe et en faisant varier l'autre (ω_2) en utilisant une source accordable du type laser à colorant ou laser titane-saphir.

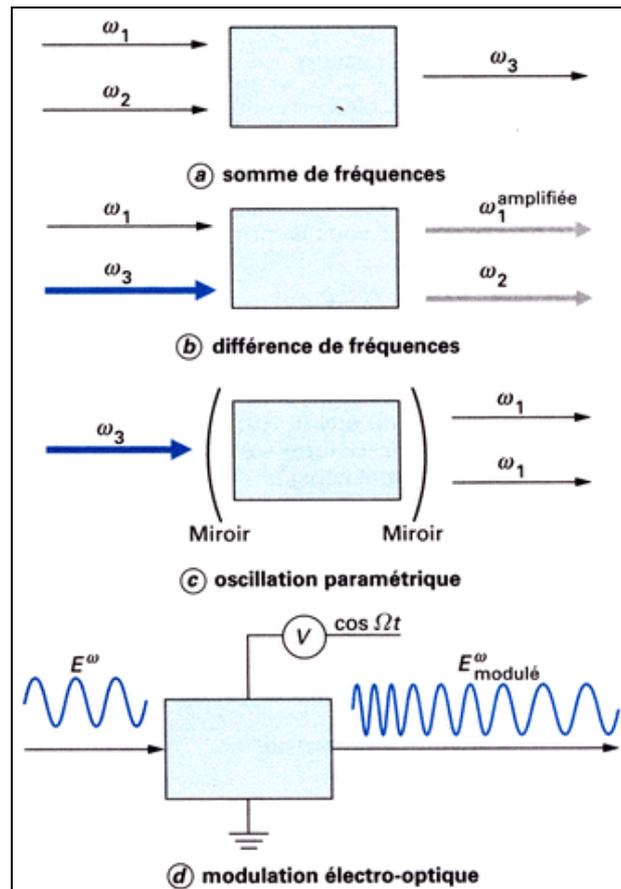


Fig. (I-2) : Différents types d'interactions optiques non linéaires quadratiques [4].

Effet électro-optique

Il est possible de changer l'amplitude, la phase ou le trajet de la lumière à une longueur d'onde donnée en utilisant un champ électrique statique (ou de basse fréquence comparée aux fréquences optiques) pour polariser le matériau et modifier ses indices de réfraction.

Si l'on reprend le cas de l'addition de fréquence, mais avec $\omega_1 = 0$, la polarisation induite s'écrit :

$$P^{\omega_1} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^0 E^{\omega_1}$$

où E^0 est le champ statique appliqué au matériau non linéaire.

La polarisation totale à ω peut alors s'exprimer sous la forme :

$$P^\omega = [\varepsilon_0 \chi^{(1)} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^0] E^\omega$$

Typiquement, l'effet électro-optique est observé pour des fréquences relativement faibles au regard des fréquences optiques (de l'ordre du gigahertz), de sorte que des mécanismes de polarisation plus lents, comme les effets vibrationnels, peuvent contribuer aux coefficients r , contrairement aux $\chi^{(2)}$ qui caractérisent des effets non linéaires purement optiques. Une éventuelle conversion de $\chi^{(2)}$ à r doit prendre en compte cette possibilité de résonance à basse fréquence, ce qui nécessite une connaissance approfondie de la dépendance en fréquence des permittivités. En pratique, c'est surtout dans les matériaux inorganiques, tels le niobate de lithium, que ces composantes vibrationnelles jouent un rôle dans l'expression des coefficients r , qui deviennent nettement plus élevés que les $\chi^{(2)}$ correspondants ; en revanche, dans les matériaux organiques, dont la polarisation est d'origine essentiellement électronique, l'efficacité est similaire pour l'électro-optique et les mélanges de fréquences optiques.

III-3-2-Propriétés du tenseur $\chi^{(2)}$

D'une manière générale, le tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3 ; \omega_1, \omega_2)$ possède $3^3 = 27$ composantes. Cependant, ce nombre peut être fortement réduit par des considérations de symétrie. Ainsi, dans le cas de la génération de seconde harmonique ou de l'effet électro-optique, où deux fréquences sont identiques, le tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$ est invariant par permutation de deux indices. C'est également le cas si ω_1 et ω_2 sont très

différents de la fréquence de résonance ω_0 . Le tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$ se réduit alors à 18 composantes. Une autre simplification intervient lorsque toutes les fréquences ω_i sont très différentes de ω_0 ; dans ce cas, le tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$ est entièrement indépendant des fréquences optiques et reste invariant par permutation circulaire des indices i, j, k . C'est ce qu'on appelle les relations de Kleinman.

Il s'ensuit l'expression générale de la polarisation non linéaire :

$$\begin{pmatrix} P_x^{\omega_3} \\ P_y^{\omega_3} \\ P_z^{\omega_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^{\omega_1} E_x^{\omega_2} \\ E_y^{\omega_1} E_y^{\omega_2} \\ E_z^{\omega_1} E_z^{\omega_2} \\ E_y^{\omega_1} E_z^{\omega_2} + E_z^{\omega_1} E_y^{\omega_2} \\ E_x^{\omega_1} E_z^{\omega_2} + E_z^{\omega_1} E_x^{\omega_2} \\ E_x^{\omega_1} E_y^{\omega_2} + E_y^{\omega_1} E_x^{\omega_2} \end{pmatrix}$$

Qui est l'expression à utiliser en pratique pour calculer ce qu'on appelle le coefficient non linéaire effectif d_{eff} donné par la relation scalaire :

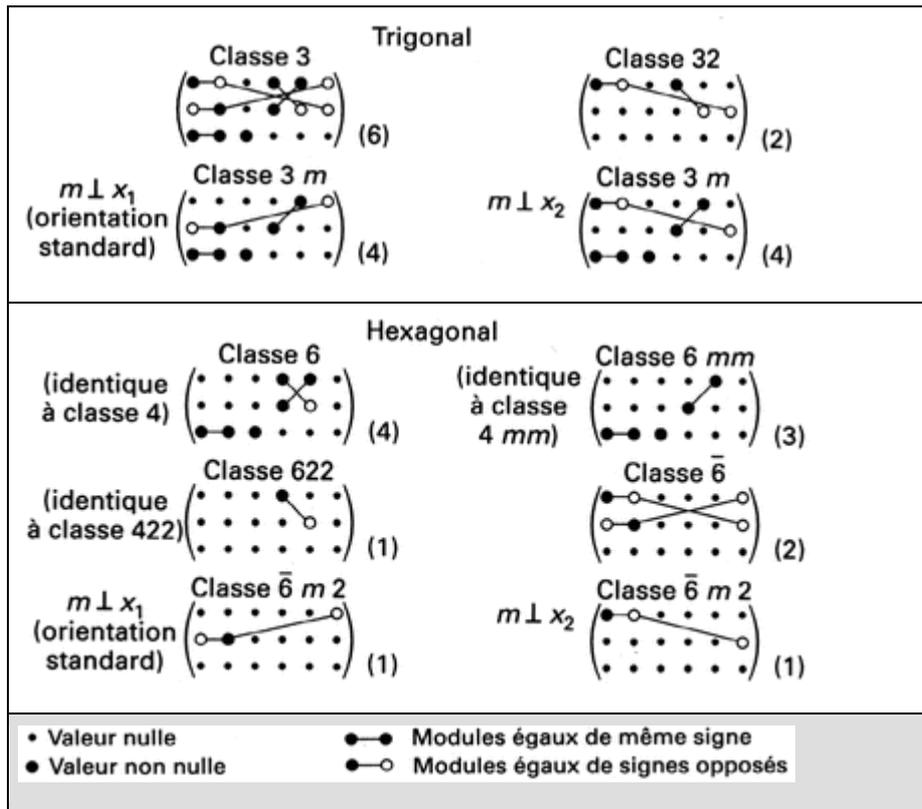
$$P^{\omega_3} = d_{\text{eff}} E^{\omega_1} E^{\omega_2}$$

où d_{eff} s'exprime en fonction des d_{ij} pondérés par les facteurs de projection de E^{ω_1} et E^{ω_2} sur les axes principaux du matériau non linéaire. Enfin, la forme du tenseur de susceptibilité non linéaire dépend de la symétrie du milieu. Tous les cristaux ont été classés dans ce qu'on appelle des groupes ponctuels cristallographiques (32 en tout), chacun d'entre eux étant défini par un certain nombre d'éléments de symétrie (axe de rotation, plan de symétrie). Ainsi, pour la classe 1, qui ne possède aucun élément de symétrie, le tenseur de susceptibilité comprend 18 composantes indépendantes (10 dans le cas où les relations de Kleinman sont vérifiées). Pour la classe 2, qui ne possède qu'un axe de symétrie de rotation d'ordre 2 (invariance par rotation de 180° autour de l'axe de symétrie), ce nombre se réduit à 8 (4 si Kleinman est valide). Le

tableau ci-dessous donne les éléments du tenseur $\chi^{(2)}$ pour les 21 classes cristallographiques non centrosymétriques (Tableau I-2) [4].

Tableau (I-2) : Éléments du tenseur de la susceptibilité quadratique pour les 21 classes cristallographiques non centrosymétriques [4].

Classes centrosymétriques (toutes les valeurs sont nulles)	
Triclinique Classe 1 $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$ (18)	
Classes non centrosymétriques	
Monoclinique	
$2 \parallel x_2$ (orientation standard)	Classe 2 $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$ (8)
$m \perp x_2$ (orientation standard)	Classe m $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$ (10)
$2 \parallel x_3$	Classe 2 $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$ (8)
$m \perp x_3$	Classe m $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$ (10)
Orthorhombique	
Classe 222 $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$ (3)	Classe mm2 $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$ (5)
Tétragonal	
Classe 4 $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$ (4)	Classe $\bar{4}$ $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$ (4)
Classe 422 $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$ (1)	Classe 4mm $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$ (3)
$2 \parallel x_1$	
Classe $\bar{4}2m$ $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$ (2)	
Cubique	
(toutes les valeurs sont nulles) Classe 432 $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$ (0)	Classes $\bar{4}3m$ et 23 $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$ (1)



IV-Généralités sur l'étude structurale des composés dérivant de la famille de KDP

IV-1-Les dihydrogéné phosphates de métaux alcalins :

Les diagrammes suivants récapitulent l'évolution du composé KDP et ses dérivés en fonction de la température.

KH ₂ PO ₄	Paraélectrique	Ferroélectrique		
	Orthorhombique Fdd2	Tétragonal $I\bar{4}2d$	Monoclinique P2 ₁	liquide
	122K (Tc)	360K (Tp)	506K (Tp)'	532K (Tf)

RbH ₂ PO ₄	Paraélectrique	Ferroélectrique			
	Orthorhombique	Tétragonal	Monoclinique		
	Fdd2	$\bar{I}42d$	P2 ₁	-	liquide
	147K	359K	554K	565K	
	(Tc)	(Tp)	(Tp)'	(Tf)	
CsH ₂ PO ₄	Ferroélectrique	Paraélectrique		Superionique	
	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Orthorhombique	
	P2 ₁	P2 _{1/m}	P2 ₁	-	liquide
	153K	422K	503K	618K	
	(Tc)	(Tp)	(Tp)'	(Tf)	

(Tc) : Température de transition ferro-paraélectrique.

(Tp) : Température de début de la polymérisation partielle superficielle.

(Tp)' : Température de fin de la polymérisation superficielle.

(Tf) : Température de la fusion.

Tous les composés LiH₂PO₄, KH₂PO₄, RbH₂AsO₄, CsH₂PO₄ et NH₄H₂PO₄ [5-10] sont isotypes et présentent des transitions de phase allant de basse à haute température. Cependant, on insiste de détailler l'étude du composé KDP vu que celui-ci présente un modèle pour cette famille des composés.

IV-2-Les dihydrogénophosphates de potassium (KDP)

IV-2-1- Synthèse et propriétés cristallographiques

Le KH₂PO₄ (KDP) et le KD₂PO₄ (DKDP) sont deux composés isomorphes, ils ont été l'objet de plusieurs études par diffraction des rayons X et de neutrons, et ils

ont été étudiés aussi en fonction de la température et la pression [11-16]. A la température ambiante, le KDP et le DKDP sont à la fois paraélectriques et appartiennent au groupe d'espace tétragonal $I\bar{4}2d$. Pratiquement, il n'y a aucune différence entre ces structures sauf au niveau des liaisons O...O. En effet, ces distances sont plus longues dans le DKDP (2,519 Å) que celles dans le KDP (2,496 Å).

Par ailleurs, le KDP cristallise sous deux formes cristallines selon le mode de préparation : la vaporisation lente d'un mélange équimolaire de carbonate de potassium et de l'acide phosphorique donne des cristaux de forme tétragonales avec un groupe d'espace $I\bar{4}2d$ et un volume de maille égal à 100,1 Å³. Par contre la préparation par voie thermique et à pH ajusté, donne des cristaux de forme monoclinique avec un groupe d'espace P2/c et un volume de maille égal à 96,8 Å³ [17].

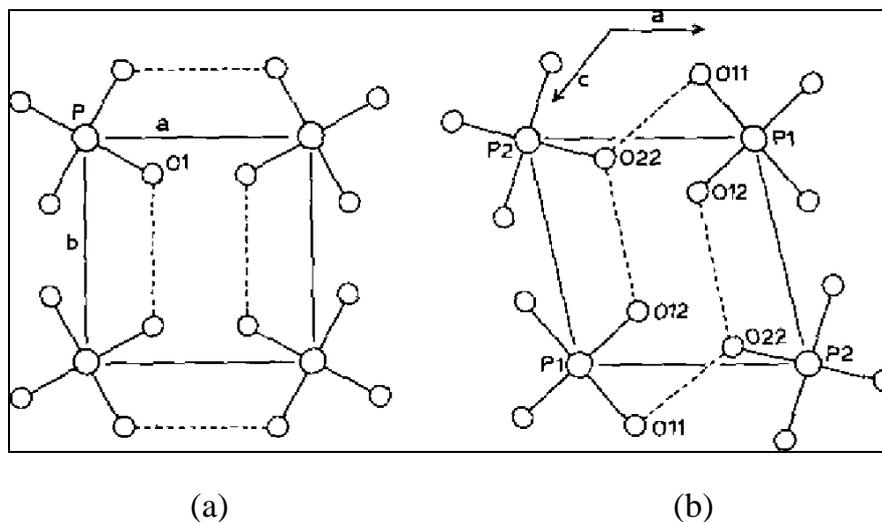


Fig. (I- 3) : (a) *Projection de la structure du KDP tétragonale dans le plan (a,c).*

(b) *Projection de la structure du KDP monoclinique, dans le plan (a,c).*

IV-2-2- Les propriétés physiques de KDP

La ferroélectricité :

Le composé de KDP est un modèle type pour étudier les problèmes de base de la ferroélectricité. En effet grâce à cette propriété, les cristaux de KDP possèdent un grand intérêt en raison de leurs utilisations pratiques dans la construction de filtres à quartz et des stabilisateurs de fréquence dans les circuits électroniques. La figure (1-4) montre les variations de la constante diélectrique ϵ' et la perte diélectrique $\tan\delta$ en fonction de la température. La température de transition para-ferroélectrique correspond à un maximum de la constante diélectrique et qui coïncide à son tour avec un minimum de perte diélectrique. Cependant l'évolution de la grandeur $1/\epsilon'$ en fonction de la température montre un point de Curie égal à 121,8 K [18] (Fig.I- 5-a).

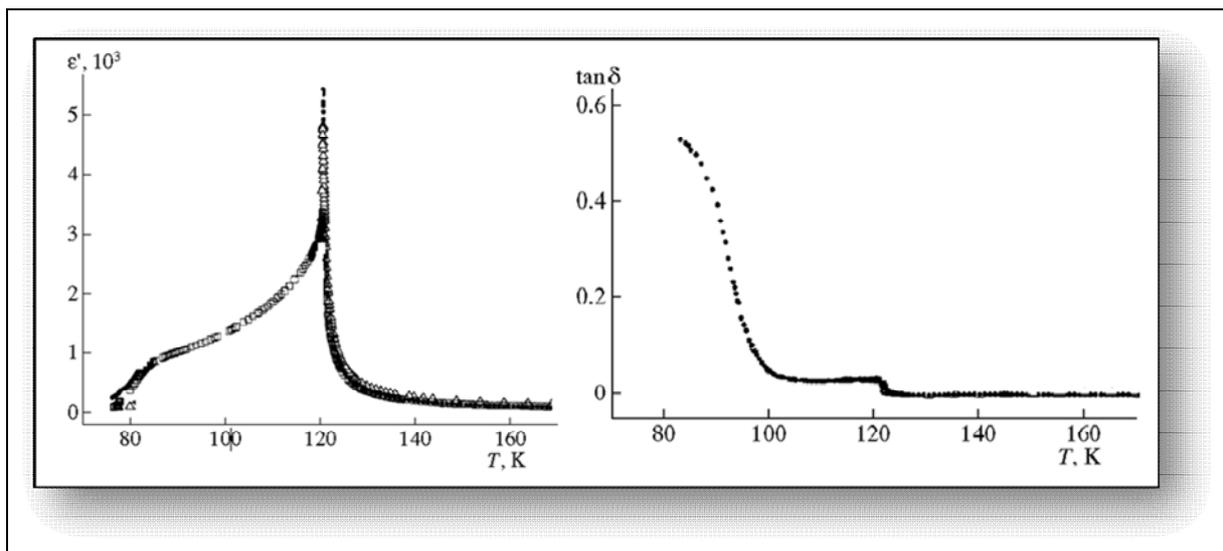


Fig. (I- 4) : Variation de la constante diélectrique ϵ' et de la perte diélectrique $\tan\delta$ en fonction de la température du KDP[18].

La figure (I-5-(b)) montre que les tétraèdres de PO_4 sont liés par des liaisons hydrogènes. En effet, la ferroélectricité semble être liée au comportement des protons H^+ localisés entre les liaisons $\text{O-H}\dots\text{O}$.

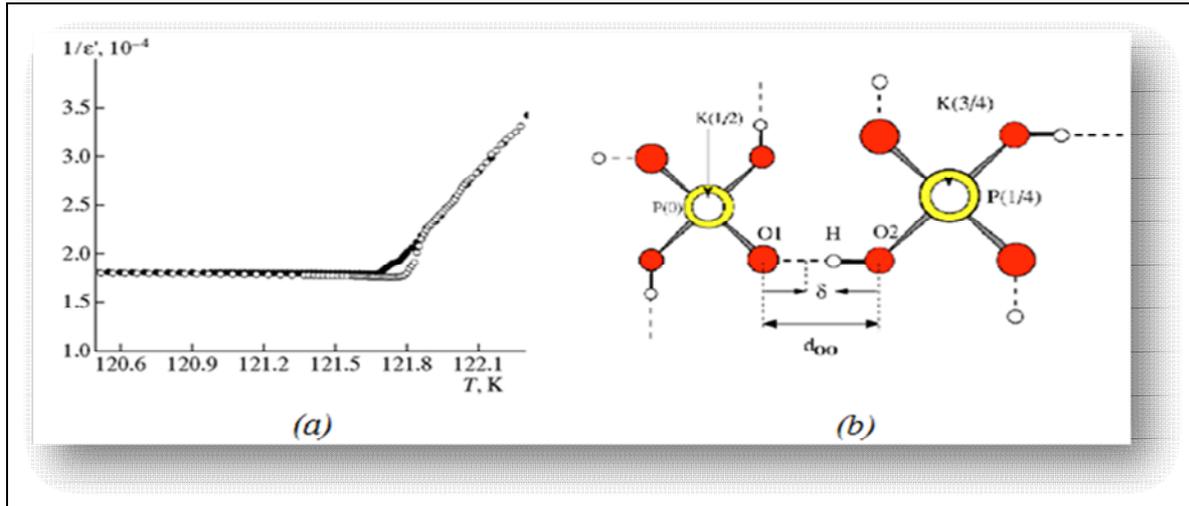


Fig. (I-5) : (a) Evolution de la grandeur $1/\epsilon'$ en fonction de la température
(b) position des atomes d'hydrogène [19,20].

L'emplacement des protons dans un tunnel de double potentiel facilite l'apparition d'un phénomène de « transfert collectif » par des migrations des protons H^+ d'un site à un autre voisin dans les liaisons $O-H\cdots O$. L'inversion de polarité peut être liée à la transformation coopérative des liaisons $O-H\cdots O$ à $O\cdots H-O$ et vice versa [Fig (I-5-b) et Fig(I-6)]. La déformation displacive de PO_4 contribue à l'apparition du phénomène de polarisation spontanée [19,20].

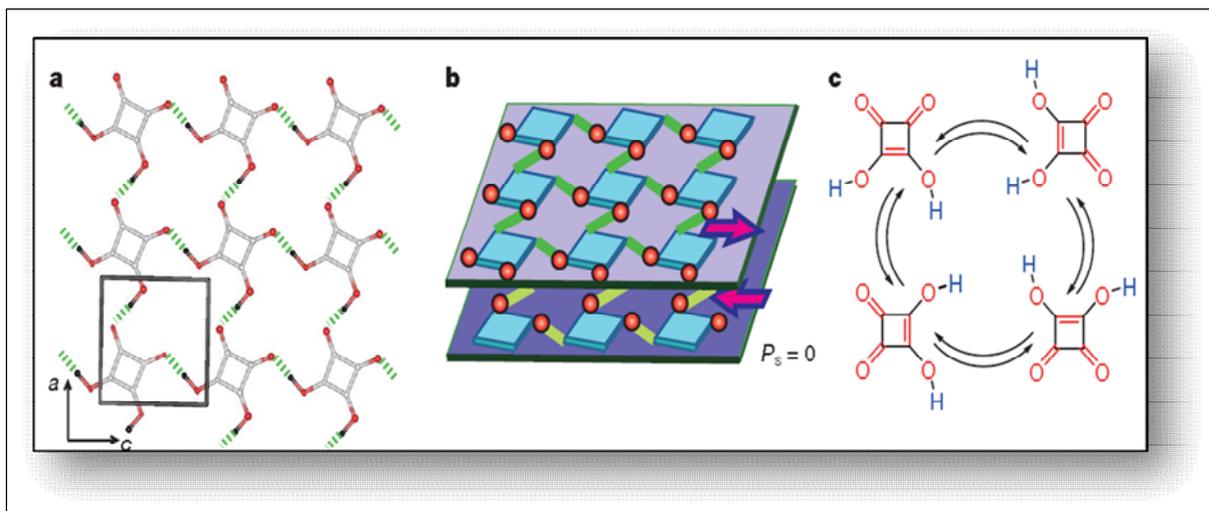


Fig. (I-6) : Transformation coopérative des liaisons $O-H\cdots O$ à $O\cdots H-O$ [21].

L'optique non linéaire :

Les cristaux de KDP sont largement utilisés dans le domaine de l'optique non linéaire [21]. Ces cristaux sont caractérisés par une performance élevée de non-linéarité, ayant une transparence parfaite dans la gamme spectrale 0,2 -1,7 μm [22,23]. Ils pourraient être utilisés pour générer la deuxième, troisième, quatrième et cinquième génération harmonique dans les lasers comme (*Nd: YAG* et *Nd: YLF*). En raison de la grande transparence dans une large gamme de fréquence, à côté de l'optique de haute - seuil de dommage, les cristaux de KDP ont été utilisés avec succès pour générer d'impulsions picoseconde et nanoseconde en UV [24]. Pour des expériences de fusion nucléaire, les cristaux de KDP se disposent d'une résistance de seuil de dommages très grande, en plus de la propriété d'optique non linéaire. Ces propriétés sont nécessaires pour que la conversion de fréquence ôte le laser de courte longueur d'onde [25]. Récemment, beaucoup de travaux de recherches [26-28] ont été réalisés pour améliorer l'efficacité de la réponse non linéaire de KDP par l'ajout d'acides aminés et des ions métalliques en faible dose (comme impuretés).

Ces impuretés favorisent l'apparition des défauts et des désordres dans les structures de KDP et ses homologues [29-34].

Conclusion

Le composé de KDP est très connu par ses propriétés physiques intéressantes, en particulier, la ferroélectricité et l'optique non linéaire. De ce fait, ces composés sont utilisés dans l'application de technologie d'appareillage d'électro-optique. L'inconvénient majeur de KDP provient de sa faible conductivité protonique.

Tous les composés qui dérivent du dihydrogénophosphate des alcalins sont étudiés, ils présentent des transitions de phase et des propriétés physiques semblables, à l'exception de composé NaH_2PO_4 (NDP) qui ne présente aucune transition de phase. Cette particularité de composé NDP était à l'origine de ce travail, en effet ceci nous a incité à faire une étude bibliographique très poussée et détaillée tout en essayant d'introduire des modifications dans sa structure afin d'induire de nouvelles propriétés physicochimiques.

IV-3-Les dihydrogénophosphates de sodium (NDP)

Les composés des dihydrogéné-phosphates de sodium et les dihydrogéné-arséniates de sodium sont isotopes. Dans leurs diagrammes binaires avec l'eau ($\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{NaH}_2\text{AsO}_4\text{-H}_2\text{O}$), il y a existence de phases mixtes anhydre, monohydrate et dihydrate situées entre 100 et 0°C.

IV-3-1- NaH_2PO_4

Le matériau NaH_2PO_4 cristallise dans le système monoclinique, son groupe d'espace est $\text{P2}_1/\text{c}$, possédant les paramètres de maille suivants $a = 6,808 \text{ \AA}$, $b = 13,491 \text{ \AA}$, $c = 7,331 \text{ \AA}$ et $\beta = 92,88^\circ$.

Le produit NaH_2PO_4 est préparé à partir d'une solution commerciale de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ laquelle portée à 90 °C. Au bout de quelques jours apparaissent des cristaux vitreux et transparents [35].

Le dihydrogénophosphate de sodium (NDP) présente une structure formée par des plans de tétraèdres PO_4 légèrement déformés possédant des distances P-O variant de 1,562 à 1,597 Å. Les angles O-P-O sont compris entre 104 et 118,5°. Les plans de ces tétraèdres sont perpendiculaires à la direction [010] avec une périodicité voisine de $b/4$.

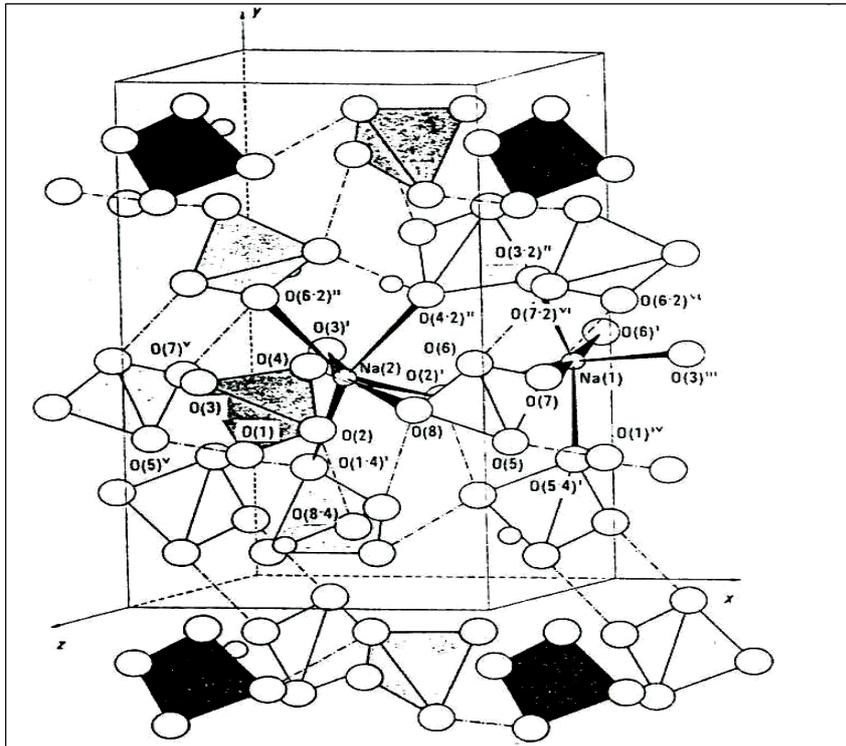


Fig. (I- 7) : *Vue en perspective de la structure du composé NaH_2PO_4*

Dans un même plan les tétraèdres sont liés par des liaisons hydrogène aboutissant à des chaînes le long de l'axe x, qui à leurs tours, chaque plan se lie à son adjacent par des liaisons hydrogène fortes et asymétriques dont la distance O...O varie entre 2,5 et 2,56 Å, donnant lieu à une organisation tridimensionnelle comme le montre la figure (I-7). La force des liaisons hydrogène affecte la structure de NDP, ce qui explique la déformation de l'environnement octaédrique des atomes de sodium qui logent dans les cavités formées par les tétraèdres PO_4 [36,37].

IV-3-2- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ce matériau cristallise dans le système orthorhombique. Son groupe d'espace est $\text{Pna}2_1$, les paramètres de maille sont $a = 7,616 \text{ \AA}$, $b = 7,899 \text{ \AA}$, $c = 7,382 \text{ \AA}$, $Z=4$ [38].

La structure de NDP est construite par des chaînes infinies d'octaèdres NaO_6 qui sont reliées entre eux par des groupements PO_4 le long de la direction [001] formant ainsi un réseau tridimensionnel.

En effet, les groupements H_2PO_4^- sont liés entre eux par des liaisons hydrogène fortes formant une chaîne en zig-zag dont l'axe moyen est parallèle à l'axe [100] assurant un réseau bidimensionnel (Fig.I-8).

La liaison inter-chaîne est assurée par de faibles liaisons hydrogène conduisant à un réseau tridimensionnel [39].

Environnement du phosphore

L'élément phosphore se trouve coordonné à quatre atomes d'oxygène constituant un environnement tétraédrique, légèrement déformé. Les distances P-O, varient entre 1,507 et 1,589 Å, faisant des angles P-O-P, compris entre 102,3 et 115,4°. Les plus courtes distances sont dues à la localisation de deux atomes hydrogènes sur deux atomes d'oxygènes des groupements PO_4 .

Environnement du sodium

La structure cristalline contient ; suivant la direction [001] ; des chaînes accumulées par des octaèdres distordus de Na.

En effet, le cation Na^+ occupe la position spéciale. L'environnement le plus proche est un octaèdre déformé constitué par six atomes d'oxygène (Fig.I-2) ; quatre de ces atomes appartiennent à quatre tétraèdres de PO_4 différents avec des distances $\text{Na-O}(1,3)=2,506$ Å , $\text{Na-O}(1,4)=2,474$ Å , $\text{Na-O}(3)=2,373$ Å , et $\text{Na-O}(4,2)=2,366$ Å ; et les deux autres proviennent de deux molécules de H_2O , se trouvant à deux distances $\text{Na-O}(W_1)=2,591$ Å et $\text{Na-O}(W_2)=2,474$ Å. Le sodium forme ainsi un environnement octaédrique [13].

Molécule d'eau

La stabilité de la structure à l'ambiante est assurée par des liaisons hydrogène faibles, reliant les molécules d'eau avec les tétraèdres de PO_4 . Les distances $\text{O}(W)\text{-O}$,

varient de 2,994 à 2,923 Å, et faisant des angles O-O(W)-O, compris entre et 170 et 152°.

Les deux distances $[O(W_1)^{II} \dots O(1,4)^I]$ et $[O(W_{1,2})^{III} \dots O(1,3)^{II} = 3,180 \text{ \AA}]$ sont beaucoup plus courtes que les distances $[O(W_1)^{II} \dots O(1,3)^{II}]$ et $[O(W_{1,2})^{III} \dots O(1,4)^I = 4,059 \text{ \AA}]$, et ce en raison de la répulsion entre les ions Na^+ , provoquant une légère augmentation de l'angle O-O(W)-O.

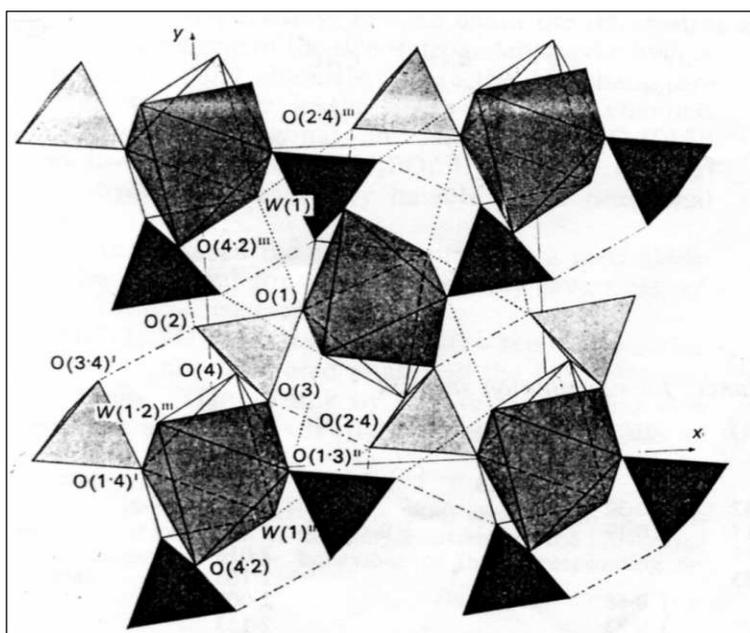


Fig. (I-8) : Vue en perspective de la structure du composé $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$

Liaisons hydrogène

Dans le composé $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ il existe deux types des liaisons hydrogènes intermoléculaires, deux sont fortes mesurant respectivement 2,583 et 2,585 Å qui sont provenant de groupements H_2PO_4 , deux autres sont faibles mesurant respectivement 2,923 et 2,994 Å provenant de molécule H_2O .

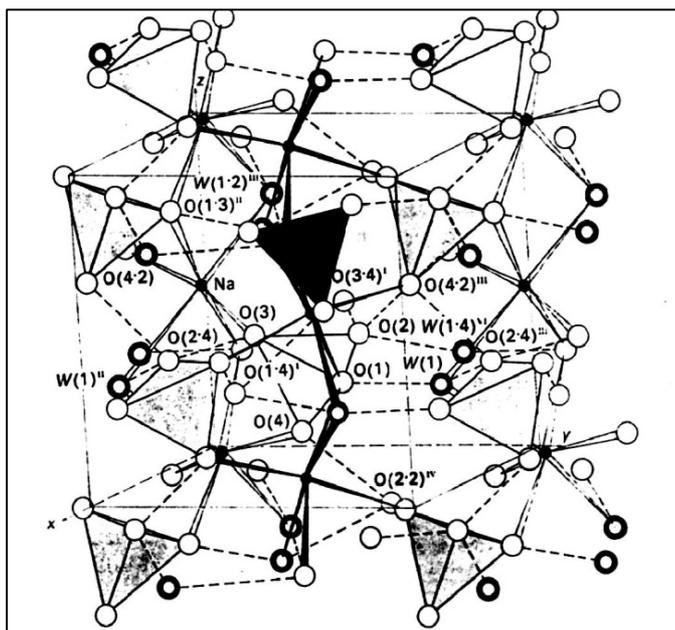


Fig. (I-9) : *Vue en perspective de la structure du composé $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (liaisons hydrogène sont représentées par des lignes interrompues).*

IV-3-3- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ce matériau cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$, les paramètres de maille sont $a = 7,275 \text{ \AA}$, $b = 11,384 \text{ \AA}$, $c = 6,606 \text{ \AA}$, $Z = 4$ [38]. Sa préparation est réalisée par recristallisation de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ commercial (Prolabo), laquelle abandonnée quelques jours à la température ambiante, donne par évaporation lente des cristaux transparents et vitreux. Cependant il faut signaler que ces cristaux ne sont stables qu'en vase clos, puisqu'ils perdent facilement une molécule d'eau à l'air libre pour donner $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ce composé présente un arrangement tridimensionnel (Fig. I-9).

Environnement du phosphore

Comme dans le matériau $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ l'élément phosphore se trouve coordonné à quatre atomes d'oxygène constituant un environnement tétraédrique, avec des distances P-O et des angles P-O-P très proches de ceux de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tous les atomes oxygènes du tétraèdre PO_4 se trouvent dans l'environnement du sodium à l'exception d'un seul atome d'oxygène.

Géométrie et propriétés des liaisons hydrogène

Comme dans le composé $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, il existe deux types de liaisons hydrogène i) des liaisons d'hydrogène fortes et asymétriques dont les distances O...O sont égales à 2,577 et 2,537 Å. ii) et d'autres faibles provenant de molécule d'eau dont les distances W(O)...O variant de 2,790 à 3,109 Å [40]. Les angles P-O-H et H...O-P sont voisins de 120° suite à la répulsion maximale entre Na et P [38].

IV-3-4-Conclusion

↳ Les structures de NDP et NDA anhydre, contiennent un seul type de liaisons hydrogène acide fortes et asymétriques, qui sont responsables d'un arrangement structurale assez stable à l'ambiante. Tandis que les phases hydratées possèdent deux types de liaisons hydrogène aboutissant à une structure peu stable à l'ambiante.

↳ Les composés les plus hydratés ont une symétrie plus basse, causée par la présence de l'eau qui provoque la dilatation de la maille. Cette symétrie peut, probablement, augmenter le passage vers une symétrie supérieure en fonction de la variation de la température, pouvant ainsi déclencher des transitions de phases structurales.

↳ La compatibilité structurale entre le NDA et le NDP augmente la possibilité de substitution partielle du phosphore par l'arsenic dans le composé NDP et inversement.

IV-4-Exemple d'une substitution partielle de phosphate par arséniate dans la famille de KDP : $\text{CsH}_2(\text{P}_{0,72}\text{As}_{0,28})\text{O}_4$

Ce matériau cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1$, les paramètres de maille sont $a = 4,9250(4)$ Å, $b = 6,4370(3)$ Å, $c = 7,9280(6)$ Å, $\beta = 107,316(3)^\circ$ et $Z=2$ [39].

L'arrangement moléculaire dans cette structure est mis en évidence par la figure (I-10). Il est décrit comme étant des chaînes résultantes de l'association des tétraèdres $P(\text{As})\text{O}_4^{3-}$ légèrement déformés, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène asymétriques et fortes. Les cations de Cs^+ sont localisés entre les chaînes formées par le groupement $P(\text{As})\text{O}_4^{3-}$ tout en assurant la stabilité de l'édifice cristallin.

L'atome de césium est de coordinence 12, dont la distance Cs-O varie de 3,105 (3) à 3,690(4) Å.

Le tétraèdre $P(\text{As})\text{O}_4^{3-}$ possède trois types de liaisons P-O, une courte, égale à 1,524(3) Å, une moyenne de 1,565(9) Å et deux autres longues variant de 1,585(3) à 1,587(3) Å, qui sont liées à deux protons acides.

La cohésion de la structure est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires dont les distances O-H...O sont comprises entre 2,452(4) et 2,531(6) Å, formant un angle voisin de 170°. Ces liaisons sont considérées comme étant fortes et ordonnées [38].

Par comparaison avec le composé mère (CsH_2PO_4), le matériau $\text{CsH}_2(\text{P}_{0,72}\text{As}_{0,28})\text{O}_4$ présente, d'une part, une augmentation de T_c de 153 à 293 K, et d'autre part, la diminution de la température de transition superconductrice de 503 K à 490 K [40].

V- Conclusion

A travers cette étude bibliographique nous avons essayé de voir l'importance de cette famille de KDP, ainsi que l'impact de la substitution partielle des cations P et As sur l'augmentation du désordre dans ces composés. Ceci pourrait être l'origine de nouvelles propriétés physiques.

Références bibliographiques

- [1] R. Von der Mühl "Les matériaux piézoélectriques, caractéristiques et mesure, *Formation interne ICMCB*, (2003).
- [2] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, Edition CRC Press, (2001).
- [3] P. Curie et J. Curie "Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées", *C.R. Acad. Sci. Paris*, vol. 91, 294,(1880).
- [4] I. Ledoux, Optique non linéaire quadratique, *Techniques de l'Ingénieur* E1, 965 , 1-17, (1997).
- [5] K. S. Lee, *J. Phy.Chm. Solids* 57, 3, 333-342, (1996).
- [6] I. R. J. Nelmes, *Ferroelectrics* 53, 207, (1984).
- [7] R. J. Nelmes, G. M. Meyer, J. E. Tibballs, *J. Phys.C: Solid State Phys.* 15, 59, (1982).
- [8] B. C. Frazer and R. Pepinsky, *Acta Crystallogr.* 6, 273, (1953).
- [9] G. E. Bacon and R. S. Pease, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 220, 397, (1953).
- [11] Nakano, Y. Shiozaki, and E. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 34, 1423, (1973).
- [12] J. Nakano, Y. Shiozaki, and E. Nakamura, *Ferroelectrics*, 8, 483, (1974).
- [13] T. Fukami, *Phys. Status Solidi A* 117, K93, (1990).
- [14] J. E. Tibballs, R. J. Nelmes, G.J. McIntyre, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 15, 37, (1982).
- [15] R. J. Nelmes, *Phys. Status Solidi B* 52, K89, (1972).
- [16] K. Itoh, T. Matsubayashi, E. Nakamura, and H. Motegi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 39, 843 , (1975).
- [17] A. Tomas, J. L. Benoit, P. Herpin, D. Mercier, C.R. Seances *Acad. Sei. Fr* B 278, 779, (1974).
- [18] M. Mathew, W. Wong-Ng, *J. Solid State Chem.* 114, 219-223, (1995).

- [19] S. V. Grabovski, I. V. Shnidshtein, and B. A. Strukov, *Cry. Reports*, 48-2, 322 ,(2003).
- [20] S. Koval, J. Kohanoff, J. Lasave, G. Colizzi, R. L. Migoni *Phy. Review B* 71, 184102, (2005).
- [21] S. Horiuchi and Y. Tokura *Nature Materials*, 7, 367, (2008).
- [22] A. Chatak and K. Thiyagarajan *Optical Electronics* (New Delhi : Cambridge University Press), (1996).
- [23] D. Eimerl *Ferroelectrics* 72, 95, (1987).
- [24] V. T. Kuanyshe, T. A. Belykh and I. N. Ogorodnikov *Surface Investigations* 15, 773, (2000).
- [25] A E. Siegman, V G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan and D. N. Nikogosyan *Handbook of Non-linear Optical Crystals* (New York : Springer Verlag) (1991).
- [26] T. Sasaki and A. Yokotani *J. Cryst. Growth* 99, 520, (1990).
- [27] H. Koga, K. Hukuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* 25, 630, (1968).
- [28] A. Otani, S. Makhisima, *J. Phys. Soc. Jpn.* 26, 85, (1969).
- [29] T.A. Eremina, N.N. Eremin, V.A. Kuznetsov, T.M. Okhrimenko, N.G. Furmanova, E.P. Efremova, V.S. Urusov, *Crystallogr. Rep.* 47 (Suppl. 1) 76, (2002).
- [30] N.Y. Garces, K.T. Stevens, L.E. Halliburton, M. Yan, N.P. Zaitseva, J.J. DeYoreo, *J. Cryst. Growth* 225, 435, (2001).
- [31] J. Podder, *J. Cryst. Growth* 237,70, (2002).
- [32] S. Seif, K. Bhat, A.K. Bata, M.D. Aggarwal, R.B. Lal, *Mater. Lett.* 58, 991, (2004).
- [33] K.D. Parikh, D. J. Dave, B. B. Parikh and M. J. Joshi, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 30, No. 2 , 105–112,(2007).
- [34] K.D. Parikh, D. J. Dave, B. B. Parikh and M. J. Joshi, *Modern Physics Letters B*, Vol. 23, No. 12, 1589-1602, (2009).

- [35] M. Catti, G. Ferraris, *Acta cryst.* **B32**, 987, (1976).
- [36] M. Catti, G. Ferraris, *Acta cryst.* **B32**, 359, (1976).
- [37] R.N.P Choudhary, R.J.Nelmes, *J. Chem.Phys.Lett.* **78**,102, (1981).
- [38] I.D. Brown and R.D.Shannon, *Acta cryst.* **A29** 266-282, (1973).
- [39] H. Naïli, L. Vendier, J. Jaud and T. Mhiri *solid state sciences*, **3**, 677, (2000).
- [40] H. Naïli, N. Zouari, T. Mhiri and A. Daoud *J. of Molecular Structure*, **1-3**, 143, (2000).

CHAPITRE II

LES TECHNIQUES D'ANALYSES

II- LES TECHNIQUES D'ANALYSES

En vue de déterminer la composition des cristaux formés et leurs propriétés physico-chimiques nous avons fait les analyses suivantes :

II-1- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin de recueillir des informations concernant la morphologie de l'échantillon et les différents éléments chimiques qui le constituent, on fait appel au microscope électronique à balayage (MEB). L'appareil utilisé est de type *PHILIPS 30* (figure II-1). Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'image lumineuse, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des électrons qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

En pénétrant dans l'échantillon, ce pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction, dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, dont la résolution spatiale, dépend de l'énergie de rayonnement.



Figure(II-1) Microscope électronique à balayage (MEB)

II-2- Analyse spectrale par infra rouge

Cette technique est parmi les outils les plus puissants, dont disposent les chimistes, pour identifier les composés organiques et inorganiques.

II-2-1- Principe

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre le champ électrique de la radiation incidente et le dipôle électrique permanent lié à la molécule qui se traduit par l'absorption de la radiation par la molécule et sa transformation en énergie de vibration ou de rotation. En effet, l'onde électromagnétique arrivant sur le milieu matériel provoque une variation du moment dipolaire permanent de composante Δp_i ($i=1,2,3$). Cette variation est modulée par les vibrations moléculaires définies par leurs coordonnées normales Q_j ($j=1, \dots, N$)

$$\Delta p_i = \Delta p_i(0) + \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial \Delta p_i}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^N \left(\frac{\partial^2 \Delta p_i}{\partial Q_j \partial Q_k} \right)_0 Q_j Q_k$$

$\Delta p_i(0)$ est la variation du moment dipolaire du milieu lorsque les noyaux de tous les atomes sont dans leurs états d'équilibre.

Les termes du second ordre étant négligeables devant ceux du premier ordre.

L'équation devient :

$$\Delta p_i = \Delta p_i(0) + \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial \Delta p_i}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j$$

L'absorption IR n'aura lieu que lorsque $\left(\frac{\partial \Delta p_i}{\partial Q_j} \right)_0 \neq 0$. La fréquence absorbée n'est autre que la fréquence ν_j de la vibration moléculaire Q_j .

Les différents types de vibration d'une molécule

Le nombre de mole de vibration d'une molécule dépend du nombre d'atomes et donc du nombre de liaisons qu'elle contient. On appelle vibration de valence ou d'élongation, les vibrations dans l'axe du dipôle. Ces vibrations, dès qu'elles intéressent trois atomes peuvent être symétriques ou asymétriques. Dans ces conditions on observe toujours deux bandes. Celles qui présentent le plus grand nombre d'ondes et donc qui nécessitent l'absorption de l'énergie la plus forte, se trouvent dans la zone du spectre IR entre $4000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Par contre les vibrations de déformations sont plus faibles que celles de valence. Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin, pour se produire, d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Elles peuvent se produire dans le plan ou hors du plan. Ces vibrations constituent la région du spectre dite "empreinte digitale" ($1600 \text{ à } 600 \text{ cm}^{-1}$). Elles sont souvent difficiles à attribuer.

Les différents types de vibrations moléculaires observées sont les suivants :

↳ Vibrations de valence "stretching" symbolisé par ν . On rencontre les vibrations ν_s (symétrique) et ν_{as} (asymétrique).

↳ Vibrations de déformation dans le plan "in plane bending ordéformation" symbolisé par δ . On observe les vibrations δ_s , δ_{as} et δ_d (diagonale).

↳ Vibrations de déformation en dehors du plan " out of plane bending " symbolisée par π . On rencontre les vibrations π_s , π_{as} et π_d .

II-3- Les analyses spectrales par Raman

II-3-1- Principe

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

Le spectromètre Raman est constitué suivant la figure II-2: les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement. Les informations accessibles par spectrométrie Raman

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

- identification de phases ou de composés chimiques
- caractérisation des matériaux
- détermination de la structure moléculaire
- étude des systèmes amorphes et cristallins

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman d'un composé indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline. Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée.

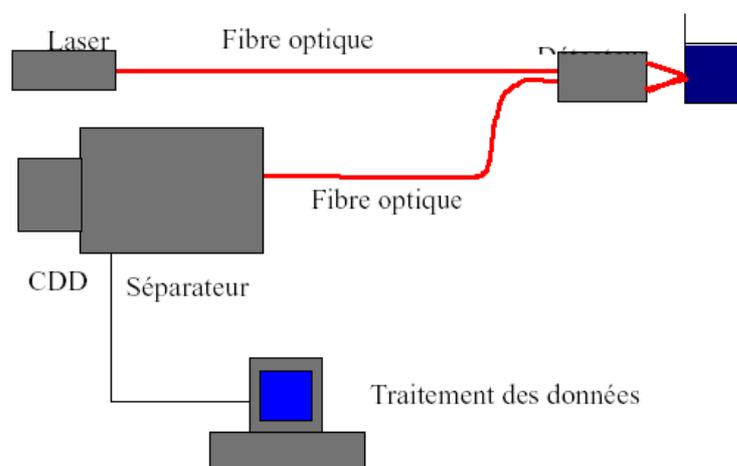


Figure II-2 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

II-4- Les analyses par généralisation de second harmonique (ONL-SHG)

Un faisceau laser d'une longueur d'onde $\lambda=1,064 \mu\text{m}$ est émis par un laser Nd^{3+} : YAG laser nanoseconde déclenché (*SAGA de Thales Laser*)(figures II-3 et II-4) avec un taux de répétition de 10 Hz des impulsions émises par cette source (durée des impulsions 10 ns). Un filtre de type *Schott RG 1000* est utilisé pour éliminer toute lumière visible provenant de la source laser ou de l'environnement du laboratoire. L'intensité fondamentale du faisceau entrant est rendue variable en utilisant la rotation d'une lame demi-onde placée entre deux polariseurs croisés. Puis le faisceau incident de source laser est divisé en deux ; la plus grande partie étant envoyée sur l'échantillon à analyser, et l'autre sur un échantillon de référence poudre de NPP ((N-4-nitrophényl-prolinol)). L'échantillon à analyser est placé dans une cellule thermostatée, dont la

température peut être contrôlée avec une bonne précision ($\pm 10^{-1}$ K), entre 250 et 350 K. La détection est assurée par un tube photomultiplicateur connecté à un ordinateur synchronisé avec le laser. L'ensemble four et photomultiplicateur sont placés dans une chambre noire.

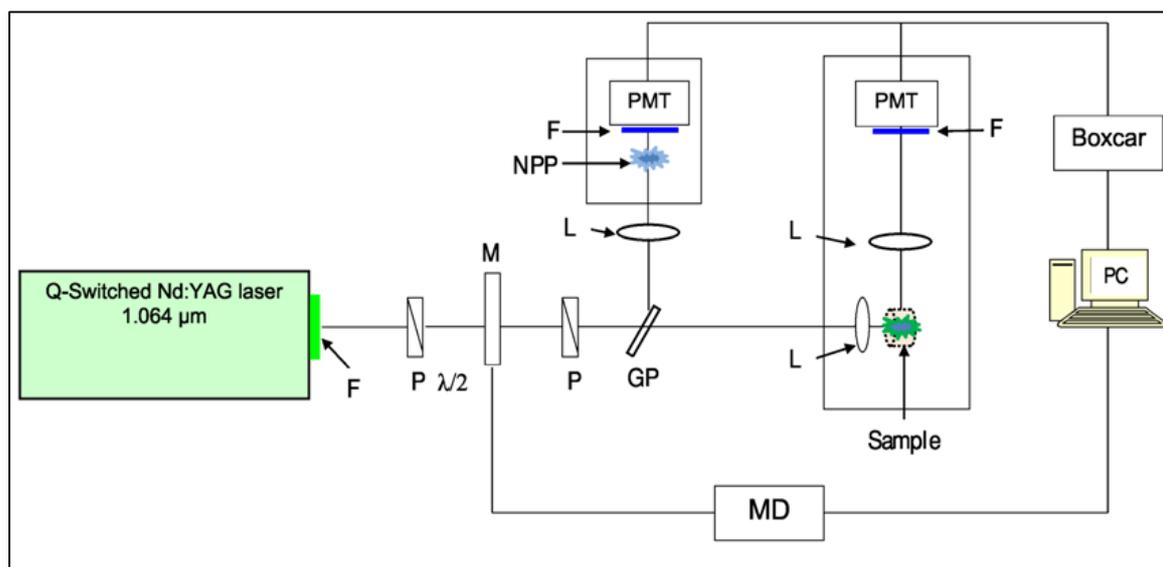


Fig. (II-3) : Représentation schématique de l'expérience de SHG

F = Filtres

M = Support rotatif motorisé de la lame demi-onde

GP = lame de verre

L = Lentille

P = polariseurs

PMT : Tube photomultiplicateur

MD : alimentation du moteur rotatif



Fig.(II-4) : Photo d'un laser nanoseconde (SAGA de Thales Laser).*

II-5- Diffraction des rayons X sur monocristal

La diffraction des rayons X sur monocristal est utilisée comme une technique principale pour identifier les composés et déterminer leurs caractéristiques cristallographiques ainsi que leur arrangement atomique. Pour obtenir un grand nombre de rayons diffractés et mesurer leurs intensités, les monocristaux choisis doivent satisfaire des critères de dimensions, de forme et de Monocristallinité.

II-5-1- Dimensions et taille du cristal

C'est le monocristal qui constitue l'élément de base pour la résolution des structures. Il permet, en effet, d'obtenir un grand nombre de rayons diffractés et de mesurer leurs intensités. Soumis à un faisceau irradiant de rayons X, le monocristal absorbe une partie de l'intensité incidente I_0 et réfléchit une autre partie I_r . Théoriquement, l'intensité réfléchie I_r est reliée à l'intensité I_0 , au coefficient d'absorption « μ » et l'épaisseur « e » du cristal.

$$I_r = KI_0 e^2 \exp(-\mu e)$$

La valeur de l'épaisseur qui optimise le mieux la diffraction des rayons X est :

$$e_{op} = 2/\mu$$

Elle est déduite de la relation précédente : $dI_r/de = 0$

Le coefficient d'absorption linéaire μ est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\mu = d \left[\sum (\mu/\rho_i) m_i/M \right]$$

Avec : d : densité de l'échantillon ; m_i : masse de l'élément

M : masse molaire du composé

μ/ρ_i : coefficient d'absorption massique de l'élément i , il est donné par les tables internationales de cristallographie.

Forme

Pour que l'atténuation de l'intensité du faisceau de rayon X traversant l'échantillon soit minimale, celui-ci ne doit pas être gros. Une certaine épaisseur optimale doit exister pour que l'intensité du rayonnement réfléchi soit maximale. De même une forme sphérique est nécessaire pour faciliter la correction d'absorption.

Monocristallinité

L'échantillon étudié doit être monocristallin. Il faut donc choisir des cristaux présentant des contours nets à l'examen au microscope polarisant et transmettant uniformément la lumière polarisée.

Le monocristal est isolé de l'échantillon à l'aide d'une aiguille dont la pointe est plongée dans la colle au préalable, il est ensuite collé à l'extrémité d'une tige de verre en pyrex.

II-5-2- Résolution Structurale

II-5-2-1-Diffractomètre à quatre cercles

La détermination des paramètres de maille, de la symétrie et du groupe d'espace ont été effectués à l'aide des données de diffraction acquises avec le diffractomètre Kappa CCD (CCD : Charge Coupled Device) à détecteur bidimensionnel.

Cet appareil de géométrie Kappa (Fig. II-5) est caractérisé par quatre éléments principaux :

- ↳ Une source de rayons X (anticathode de molybdène)
- ↳ Un monochromateur à lame de graphite, permettant de sélectionner la radiation $K\alpha$ du Molybdène [$\lambda (K\alpha)=0,71073\text{Å}$].
- ↳ Un goniomètre permettant la rotation du cristal autour des trois axes (ω, χ, Φ) et le positionnement des plans réticulaires en position de diffraction dans le plan horizontal (plan du détecteur).
- ↳ Un détecteur bidimensionnel, de type CCD, dont la grande sensibilité permet de mesurer la diffraction des cristaux de faible dimension possédant un faible pouvoir diffractant.



Fig.(II-5) : Photo d'un diffractomètre de type Kappa CCD (Siemens).

II-6- Analyse thermogravimétrique (ATG)

On réalise l'analyse thermogravimétrique du matériau étudié à l'aide d'une thermobalance de type *SETERAM TG- DTA92* qui dispose d'un système de pesée continue (balance) relié à une enceinte (four). On peut réaliser une variation linéaire de température à l'aide d'un programmeur tout en maintenant une atmosphère de flux

de gaz bien contrôlée et dans laquelle baigne l'échantillon dans un creuset. Une courbe thermogravimétrique est enregistrée en fonction de la température où sont représentées des variations de masse du composé qui pourraient se produire au cours du programme thermique de chauffage ou de refroidissement. Ces courbes thermogravimétriques sont relatives à des réactions de décomposition produisant des phases hétérogènes (solide et gaz). L'analyse thermogravimétrique permet de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon au cours de son échauffement et de déterminer le contenu en oxygène par différence de masse après réduction et décomposition totale du produit initial.

II-6-Analyse enthalpique différentielle DSC

Le principe de la technique DSC (Differential Scanning Colorimetry) : permet de suivre le comportement thermodynamique de l'échantillon en faisant varier sa température, tout changement de phase dans cet échantillon est lié à une modification de son enthalpie. Il sera donc détecté par DSC grâce à une variation de l'enthalpie qui l'accompagne. Le but de cette technique est d'enregistrer le changement enthalpique que subissent l'échantillon à analyser et un corps pris pour référence quand ils sont chauffés en même temps. La vitesse de chauffe (en degré/min) est fixée par l'opérateur en fonction de la précision recherchée. Elle représente la vitesse d'augmentation de la température qui apparaît sur le thermogramme. La vitesse de chauffe est donnée par l'expression :
$$V = \frac{dT_{mes}}{dt}$$

Lorsqu'une transformation endothermique ou exothermique aura lieu dans l'échantillon, une différence de température apparaît entre l'échantillon et la référence. Cette différence sera compensée au moyen des résistances additionnelles situées dans chacun des fours. Le rôle de ses résistances est d'ajuster la puissance d'entrée de manière à compenser cette différence de température et à respecter ainsi la vitesse de chauffe prédéterminée. La puissance fournie est alors égale à la puissance calorifique absorbée ou dégagée par l'échantillon. Tant que cette compensation n'est pas réalisée, la température T_E de l'échantillon est différente de la température mesurée T_{mes} observée sur le thermogramme.

II-7- Programmation de mesures diélectriques développées par Quickbasic[®]

Le but de ces programmes est d'automatiser les mesures diélectriques en fonction de la température, de la fréquence, du champ électrique et du temps et d'assurer les communications via une carte GPIB et une interface RS 232 entre les différents périphériques que sont les analyseurs de réseau ou ponts d'impédance (*Solartron* ou *Novocontrol*) et les lecteurs de température (multimètre *Keithley* et *Eurotherm*). Ils ont été développés en double pour deux éditeurs *Quickbasic*, l'un fonctionnant en langage interprété, l'autre n'exécutant que des programmes compilés.

B.1. Le programme *Acquisi. Bas*

L'abréviation « *Acquisi* » correspond à "acquisition de données". Ce programme, le plus simple de ceux développés, effectue les opérations de base :

- Configuration des communications entre les périphériques, récupération des données via les interfaces et les sauvegardes dans des fichiers.

Ces fonctions étant reprises sous des formes très similaires dans les autres programmes, seul le code d'*Acquisi.bas* est donné ici à titre d'exemple et on se contentera des algorithmes et de la description des menus pour les autres programmes.

Acquisi.bas permet la récupération des points de mesures stockés dans la mémoire de l'analyseur *Solartron* ou *Novocontrol* suite au dernier balayage effectué, en même temps que la température lue sur l'un des multimètres *Keithley* ou *Eurotherm*[®]. Les valeurs mesurées sont ensuite sauvées dans un fichier d'extension (.mat) avec les commentaires de l'utilisateur. Ce fichier est directement exploitable avec un tableur (*Matlab*[®] ou *Origin*[®]).

Pour les commandes et fonctions de base, le lecteur se référera à un manuel de Basic ou à l'aide en ligne d'un éditeur *Quickbasic*[®]. Description des principales commandes de communications entre les périphériques : *IBFIND* et *IBPAD* servent à trouver et à assigner une adresse à un périphérique connecté à la carte *GPIB*.

IBWRT (*périph%*, *com\$*) permet d'envoyer un ordre au périphérique passé en argument. *IBRD* (*périph%*, *chaîne\$*) permet de lire une chaîne de caractères affichée sur le périphérique. *IBLOC* (*périph%*) suspend la communication avec le périphérique et réactive les touches du clavier de façade.

Le code présenté ci-dessous est commenté sommairement et un index explicatif des variables utilisées est donné à la fin de ce paragraphe.

Compilation sous *Quick Basic*® avec l'utilisation de système d'exploitation (*Windows- Microsoft*® 2006-2010).

Syntaxe d'exécution après compilation et lien :

c : \dataq \qbacquisi.bas ;

c : \dataq \acquisi.exe ;

c : \dataq \linkacquisi + qbib4



Fig.(II-6) : Photo d'un montage d'analyse diélectrique.

 *source de la photo : <http://www.lpqm.ens-cachan.fr/>

CHAPITRE III

METHODE DE PREPARATION, ETUDES STRUCTURALE ET THERMIQUE

Dans ce chapitre nous décrivons les méthodes de préparation des solutions solides $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, les résultats des études structurales, spectroscopiques et thermiques.

III- 1-METHODE DE PREPARATION ET RESULTATS D'ANALYSES

III-1-1- Méthodes de préparation

Produits de départ :

Les caractéristiques des réactifs commercialisés utilisés pour la synthèse du composé sont rassemblées dans le tableau (III-1) ci-dessous :

Tableau (III-1) : Réactifs commerciaux utilisés.

Réactifs	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)
$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	312	>98,5
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	177,96	>95

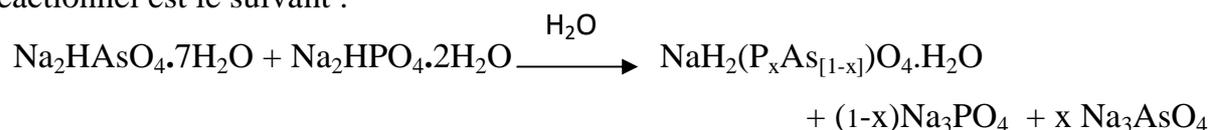
Dans ce chapitre, nous décrivons les méthodes de préparation et d'analyse ainsi que la caractérisation du nouveau composé de formule générale :

$$\text{tel que } 0 < x < 1 \text{ et } y \geq 0.$$

Préparation du $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: (NDAP):

La synthèse de la solution solide $\text{NaH}_2(\text{P}_x\text{As}_{[1-x]})\text{O}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, a été réalisée en mélangeant l'hydrogénophosphate de sodium et l'hydrogéoarséniate de sodium, dans l'eau. Le mélange est ensuite chauffé à une température aux alentours de 100°C. Pour augmenter la solubilité des réactifs, nous avons effectué une agitation pendant 10 minutes. Le schéma

réactionnel est le suivant :



Le mélange final, abandonné à lui-même pendant trois jours à la température ambiante, donne par évaporation lente des cristaux transparents de formes parallélépipédiques qui baignent dans le liquide du mélange réactionnel Fig.(III-1).

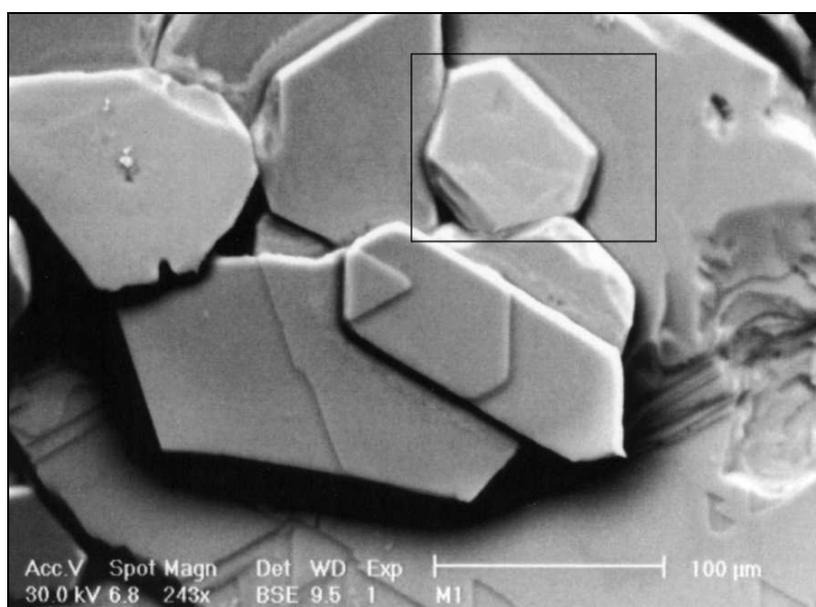


Fig. (III-1) : Morphologie des cristaux de $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

III-1-2- Méthodes et résultats d'analyses préliminaires

Avant de passer à la caractérisation structurale et aux études des propriétés physiques associées, il est nécessaire de vérifier que le matériau synthétisé répond à la formule chimique visée.

Dans le but de déterminer la composition chimique des composés formés, nous avons réalisé les analyses suivantes :

III-1-2-1-Analyse qualitative par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse qualitative au microscope électronique à balayage réalisée sur ce composé a révélé l'existence des éléments chimiques suivants : P, As, Na et O. Le résultat de cette analyse est représenté dans la figure (III-2).

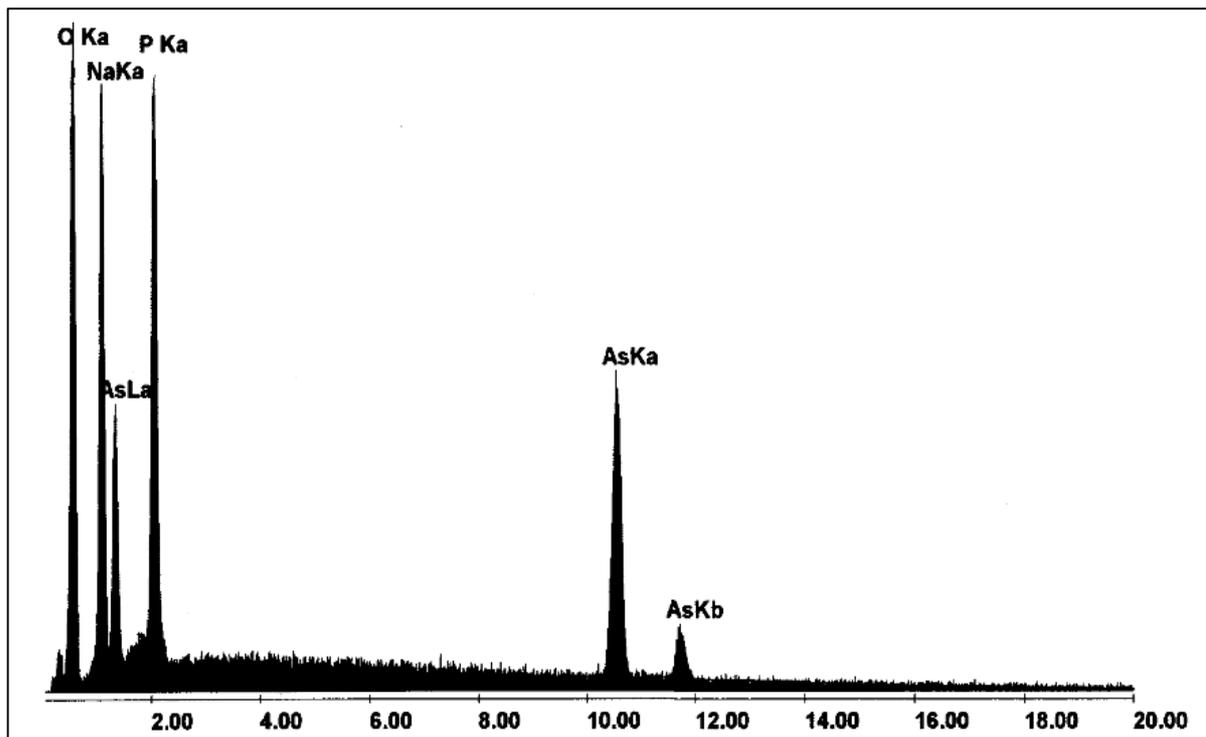


Fig. (III-2) : Spectre d'analyse par microscopie électronique à balayage du composé $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

III-1-2-2- Analyse par absorption atomique

Les analyses du sodium et du phosphore ont été effectuées par absorption atomique. La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative. L'énergie, qui provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse, est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d'excitation. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse.

Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité de l'élément dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée.

Le tableau (III-2) regroupe les pourcentages massiques mesurés et calculés des éléments chimiques présents dans le matériau.

Tableau (III-2) : Résultats d'analyses chimiques du composé $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

% (P)		% (As)		% (Na)	
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
9,74(7)	9,11	23,55(8)	24,62	14,45(6)	12,55

III-1-2-3- Analyse spectroscopique par infra rouge et Raman

La technique infra rouge a permis d'identifier les composés organiques et inorganiques.

Selon Herzberg [1], les groupements PO_4 et AsO_4 (groupe ponctuel T_d) ; supposés idéals ; présentent quatre modes de vibrations internes de symétrie $A_1(\nu_1)$, $E(\nu_2)$ et $F_2(\nu_3$ et $\nu_4)$ dont les modes ν_1 et ν_3 correspondent aux élongations des liaisons P-O et As-O alors que les modes ν_2 et ν_4 sont associés aux déformations O-P-O et O-As-O.

D'après une étude vibrationnelle effectuée par Nakamoto [2], on remarque que dans la majorité des composés contenant des groupements tétraédriques PO_4 , AsO_4 , SO_4 Les fréquences de vibration attribuées aux différents modes de vibration du tétraèdre, apparaissent généralement dans un ordre croissant : $\nu_3 > \nu_1 > \nu_4 > \nu_2$. Le tableau (III-3) récapitule une partie de ces résultats.

Tableau (III-3) : Modes de vibrations des tétraèdres rencontrés dans la littérature.

Tétraèdre	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Réf.
$[\text{PO}_4]^{3-}$	980	431	800	496	[3,4]
$[\text{AsO}_4]^{3-}$	837	349	878	463	[4-6]
$[\text{SO}_4]^{2-}$	983	450	1105	611	[7]
$[\text{SeO}_4]^{2-}$	833	335	875	423	[7]
$[\text{FeO}_4]^{4-}$	762	257	857	314	[7]
$[\text{FeO}_4]^{3-}$	776	265	805	335	[7]

Description des vibrations des molécules H_2O

La présence de l'eau dans un échantillon qui se trouve dans la sphère de coordination externe d'un complexe (c'est le cas des hydrates) est caractérisée par une bande d'absorption large entre $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (vibration de valence $\nu(\text{OH})$ symétrique et antisymétrique) et une autre bande vers $1680\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ (déformation de HOH). En plus de ces deux bandes, une troisième bande située entre 600 et 300 cm^{-1} est détectée. Si l'eau est coordonnée directement à l'ion métallique (sphère de coordination interne du complexe), on observe alors une bande supplémentaire entre 880 et 650 cm^{-1} . Les vibrations de déformation $\delta(\text{M-OH})$ apparaissent entre $1200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Les vibrations $\nu(\text{OH})$ des composés soufrés sont situées dans la bande $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Dans la région $600\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, l'eau présente des modes de vibration dus à la rotation des molécules d'eau.

Tentative d'attribution des différentes bandes observées dans les spectres IR et Raman du composé $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à l'ambiante :

En se basant sur les études IR faites sur des composés similaires à notre matériau $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ainsi que les travaux de Nakamoto [2], nous avons pu

attribuer les bandes observées à la température ambiante sur le spectre IR. Ce spectre a été enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} . Il est représenté sur la figure (III-3) :

- La bande large qui apparaît vers 3680 cm^{-1} est attribuée à ν_1 ou ν_3 de H_2O .
- Une information précieuse peut être retenue à partir des spectres vibratoires concernant la force et le type des liaisons hydrogène O–H. En effet, ces liaisons qui sont de types hydrogène fortes sont pratiquement les mêmes dans les cristaux de KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , CsHSO_4 et CsH_2PO_4 . Le composé $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4$ [6] présente trois bandes caractéristiques de type ABC situées respectivement à (2900, 2375 et 1637 cm^{-1}). Par analogie avec ces composés on peut attribuer les bandes, situées à 3467, 2367 et 1637 cm^{-1} , à des liaisons hydrogène fortes. Elles sont de type ABC.
- Le pic situé à 1194 cm^{-1} est relatif à la vibration de déformation de As–O–H dans le plan.
- Deux domaines distincts caractérisant les modes de vibrations existants dans le tétraèdre de PO_4 (deux modes de valence et deux modes de déformation) sont à signaler :
 - Un premier domaine (1081-984 cm^{-1}) : caractérisé par la présence de bandes symétrique du tétraèdre PO_4 (ν_1 et ν_3) existant dans le spectre du composé étudié.
 - Un deuxième domaine (526-465 cm^{-1}) : Cette région est caractérisée par la présence de bandes de déformation asymétrique (ν_2 et ν_4) du tétraèdre PO_4 .
- Un autre domaine (727-864 cm^{-1}) caractérisant la présence de bandes de valence symétrique (ν_1 et ν_3) du tétraèdre AsO_4 figure dans le spectre du matériau étudié.

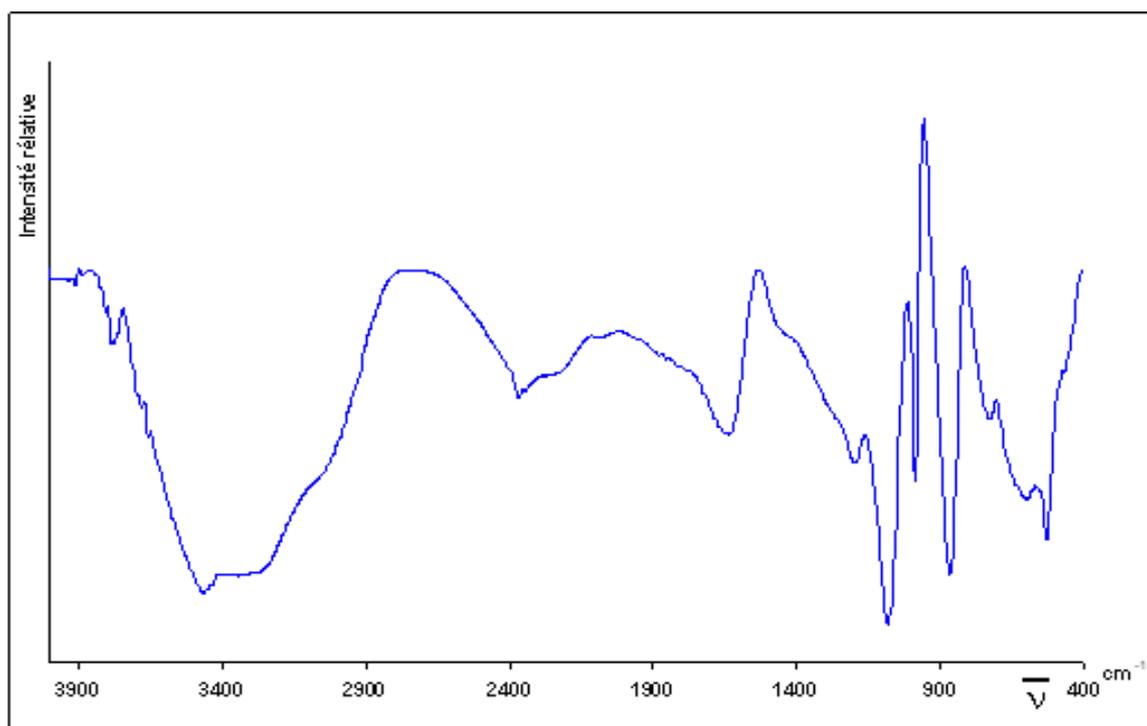
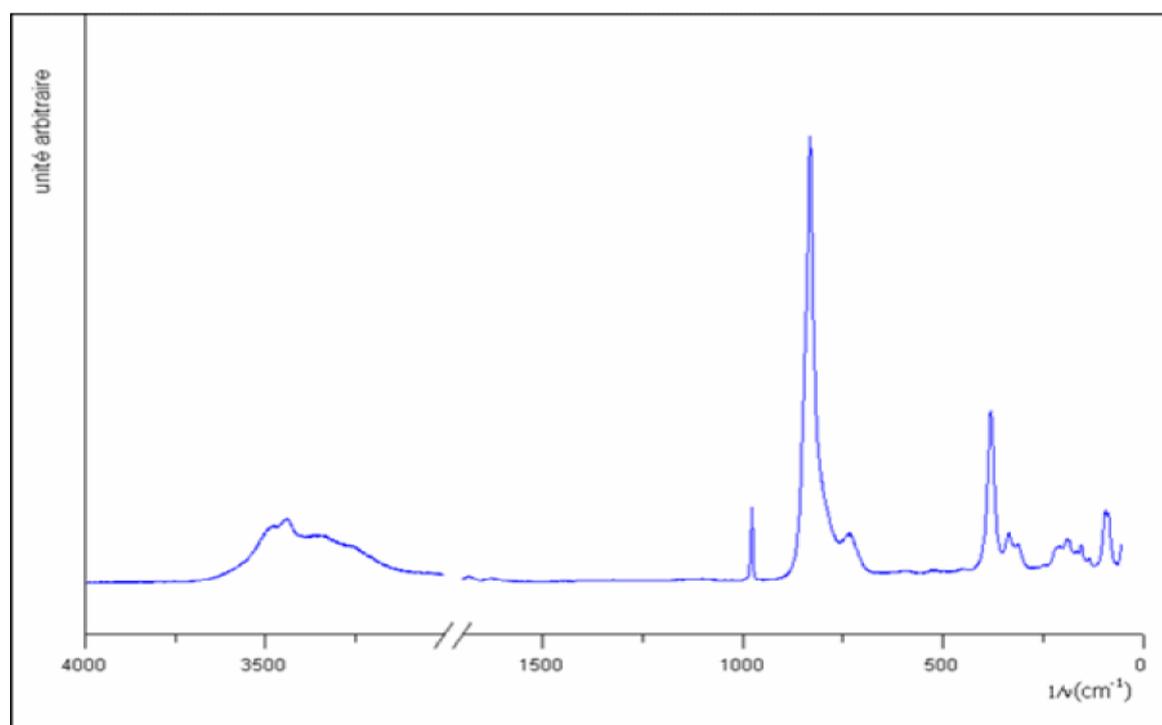


Fig. (III-3) : Spectre d'absorption infrarouge du composé $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



(Fig. III-4): Spectre d'absorption Raman du composé $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Le tableau (III-3) récapitule les résultats recueillis du spectre IR (figure (III-3)) et Raman ((Figure (III-4)) relatif au matériau $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tableau (III-3): Tentative d'attribution des bandes de vibration IR et Raman du matériau $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Fréquences (cm^{-1})		Attribution
IR	Raman	
3936-3910 b	3337-3354 b	ν_1 ou ν_3 de H_2O
3680 b	3491 b	
3467 Tb (A) 2367 Tb (B) 1637 Tb (C)	209 tf 220 f	ν (O-H)
1194 b		δ (As-O-H)
1081 F		ν_3 (PO_4)
984 TF	985 F	ν_1 (PO_4)
864 F	824 tF	ν_3 (AsO_4)
727 b	745 mb	ν_1 (AsO_4)
526 F	862 F	ν (P-OH)
465 f	382 tf	ν_2 (PO_4)

*F: forte ; m: moyenne ; f: faible ; t : très ; b: épaulement
 δ : vibration de déformation ; ν : vibration d'élongation*

III-1-3 - Conclusion

La méthode de préparation que nous avons adoptée a permis d'isoler des cristaux homogènes, de morphologie et de taille convenable pour une étude structurale. Nous nous sommes assurés par des analyses rigoureuses de la composition et de la pureté du matériau synthétisé. L'étude par spectroscopie IR et Raman a révélé d'une part l'existence des groupements phosphates, arséniate et des molécules d'eau et d'autre part la nature des liaisons hydrogène fortes.

III-2-ETUDE STRUCTURALE

III-2-1- Etude structurale du composé $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

III-2-1-1- Collecte

La détermination des paramètres de maille et la symétrie du groupe d'espace ont été effectuées à l'aide des données de diffraction acquises avec le diffractomètre Bruker AXS (*Kappa Apex II*) à détecteur bidimensionnel.

L'acquisition des données a été réalisée par l'intermédiaire du programme COLLECT [8]. Le programme DENZO/SCALEPACK [9] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction. Ensuite la mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont été effectuées à l'aide du même programme [9]. Le fichier final contient la liste des intensités des réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), les écarts-types et les cosinus directeurs des faisceaux incidents et diffractés par rapport au repère cristallographique. Lors de l'intégration des réflexions, une correction de Lorentz-polarisation a été appliquée. La majorité des corrections d'absorption, fondées sur le faciès du cristal a été réalisée par le programme NUMBAS [10]. Cette méthode exige une description exacte de la morphologie du cristal.

III-2-1-2- Résolution structurale

La structure cristalline du composé a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme SHELXS-97 [11]. Les différents paramètres structuraux [positions atomiques x, y, z, paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou anisotropes (U_{aniso}) et occupation statistique des sites cristallographiques] ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure $|F^2|$, à l'aide du programme SHELXL-97 [12]. La méthode directe, a permis de localiser les atomes de phosphore (arsenic) et du sodium. En fait, les atomes de P et de As se répartissent alternées avec des cycles d'affinement (SHELXL-97) [12], ont permis de localiser les

atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène. Les affinements basés sur F^2 ont été effectués avec les paramètres anisotropes pour les atomes autres que les hydrogènes. Ces derniers ont été localisés sur les séries de Fourier différence et affinés avec des paramètres thermiques isotropes. Une restrainte standard 'SUMP' a été employée pour déterminer le taux d'occupation des atomes désordonnés de phosphore et d'arsenic. Le paramètre de Flack est largement acceptable égale à 0,043(6) ce qui montre bien que la structure absolue est déterminée.

L'affinement final des paramètres a conduit aux facteurs de reliabilité satisfaisant $R_1 = 0,019$ et $wR_2 = 0,045$ avec une densité résiduelle de -0,494 à 0,544 e.Å⁻³. Ces indications montrent l'accord entre la structure proposée et la structure réelle.

Le modèle structural obtenu a été validé suivant les deux principaux facteurs d'accord :

$$R_1 = \frac{\sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}||}{\sum |F_{\text{obs}}|},$$

$$wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2}{\sum w(F_{\text{obs}}^2)^2} \right]^{1/2},$$

$$\text{ou } w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + (bp)] \text{ avec } p = [\text{Max}(F_0^2, 0) + 2F_c^2] / 3.$$

Tous ces programmes ont été utilisés par l'intermédiaire de l'interface WINGX [13]. La représentation structurale a été réalisée à l'aide du programme Diamond2.1^e [14]. Les données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau (III-5). Les valeurs des coordonnées atomiques sont regroupées dans le tableau (III-6).

III-2-1-3- Description de la structure

Le matériau mixte élaboré de formule $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (symbolisé par NDAP) [15] cristallise dans le système orthorhombique. Il est similaire à tous les composés dérivant des composés mères de NaH_2PO_4 et NaH_2AsO_4 . Cependant il présente une augmentation considérable des paramètres de la maille, qui est une conséquence directe des variations des rayons ioniques des deux ions pentavalents substitués P^{5+} et As^{5+} . Le matériau NDAP adopte le groupe d'espace $\text{P}2_12_12_1$.

Tableau (III-5) : Conditions d'enregistrement de la collecte du composé NDAP.

Données cristallographiques	
Formule	NaH₂(P_{0,48}As_{0,52})O₄.H₂O
Masse molaire (g/mol)	158,96
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a (Å)	5,1383 (5)
b (Å)	8,3301 (8)
c (Å)	10,249 (1)
F(000)	156,0
V (Å ³)	438,69 (7)
Z	4
Dimension du cristal (mm)	0,25 × 0,22 × 0,15
Couleur	Transparent
Conditions de la collecte des intensités	
Diffractomètre	Kappa Apex II
Radiation	λ (Kα)=0,71073 Å
Correction d'absorption	Analytique
Température (K)	298(2)
Domaine de θ (°)	3,58 ≤ θ ≤ 50,08
Domaine de mesure (h,k,l)	-6 ≤ h ≤ 10 ; -17 ≤ k ≤ 17 ; -21 ≤ l ≤ 19
Réflexions mesurées	9940
Réflexions [I>2σ (I)]	3448
Affinement structural	
Résolution de la structure	Shelxs et Shelxl [11,12]
Affinement	basé sur F ²
Nombre de paramètres variables	84
Nombre de Restreinte	1
Densité résiduelle (e. Å ⁻³)	-0,494 < Δρ < 0,544
Paramètre de Flack	0,043(6)
GooF	1,062
wR ₂ (%)	4,5
R ₁ (%)	1,9
Numéro d'enregistrement (CSD)	422479

Tableau (III-6) : Coordonnées atomiques et facteurs**d'agitation thermique équivalents $U_{\text{éq}}$ (\AA^2).**

	x/a	y/b	z/c	U_{eq} et U_{iso}^*	Taux occ.
As	0,41842 (9)	0,19118 (1)	0,157502 (10)	0,01114 (2)	0,5206 (18)
P	0,41842 (9)	0,19118 (1)	0,157502 (10)	0,01114 (2)	0,4794 (19)
Na	0,57764 (9)	-0,08784 (5)	-0,09584 (4)	0,02321 (8)	1
O(1)	0,32722 (13)	0,07764 (9)	0,28101 (7)	0,02123 (12)	1
O(2)	0,33489 (13)	0,11123 (8)	0,02381 (7)	0,02092 (11)	1
O(3)	0,73986 (13)	0,19234 (10)	0,17521 (7)	0,02207 (12)	1
O(4)	0,31039 (12)	0,36681 (8)	0,18486 (6)	0,01877 (11)	1
O(W)	0,42803 (16)	-0,35996 (8)	-0,06001 (7)	0,02305 (12)	1
H(1)	0,405 (3)	-0,005 (3)	0,2904 (18)	0,037 (4)*	1
H(2)	0,790 (5)	0,244 (3)	0,117 (3)	0,056 (7)*	1
H(1W)	0,351 (5)	-0,367 (3)	-0,119 (2)	0,056 (7)*	1
H(2W)	0,529 (4)	-0,444 (3)	-0,050 (2)	0,040 (5)*	1

$$[U_{\text{éq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j]$$

Les valeurs des facteurs d'agitation thermique anisotropes sont données par la relation suivante : $e^{(-2\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*)}$ et sont regroupées dans le tableau (III-7).

Tableau (III-7) : Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
As	0,01264(3)	0,00922(3)	0,01153(4)	0,00024(3)	-0,00031(4)	0,00046(3)
P	0,01264(3)	0,00922(3)	0,01153(4)	0,00024(3)	-0,00031(4)	0,00046(3)
Na	0,0228(1)	0,0198(2)	0,0271(2)	0,0010(1)	-0,0012(2)	-0,0017(1)
O(1)	0,0215(2)	0,0200(2)	0,0224(3)	0,0058(2)	0,0031(2)	0,0044(2)
O(2)	0,0231(2)	0,0196(2)	0,0202(2)	-0,0003(2)	-0,0020(2)	0,0005(2)
O(3)	0,0191(2)	0,0219(2)	0,0254(3)	0,0036(2)	0,0022(2)	-0,0023(3)
O(4)	0,0200(2)	0,0155(2)	0,0209(2)	-0,0005(2)	-0,0010(2)	0,0020(2)
O(W)	0,0266(3)	0,0208(2)	0,0219(3)	0,0006(2)	-0,0031(3)	0,0000(3)

L'arrangement moléculaire suivant les plans (a, b) et (b, c) dans ce composé est mis en évidence par les figures (III-6) et (III-7). Les groupements $\text{H}_2\text{P}(\text{As})\text{O}_4^-$ sont liées entre eux par de fortes liaisons par pont hydrogène de types O(1)-H(1)...O(4) et O(3)-H(2)...O(2) donnant naissance à une chaîne infinie bidimensionnelle qui se développe selon le plan (a,b). Les principales caractéristiques de ces chaînes sont données dans les tableaux. Les valeurs de P(As)-O varient respectivement entre 1,5828 et 1,6482(7)Å. Les plus longues distances sont 1,6616(7) et 1,6482(7) Å correspondants aux liaisons (P/As)-O(1) et (P/As)-O(3) respectivement. Cela dû à la localisation de deux protons sur les atomes d'oxygène O(1) et O(4).

Les valeurs moyennes calculées des indices de distorsion des différents liaisons et angles de tétraèdre P(As)O₄, selon la méthode décrite par Bauer [28] sont :

$$\text{ID (P/As)-O} = 0,021; \quad \text{ID [OP(As)O]} = 0,031; \quad \text{ID (O-O)} = 0,0129.$$

Tableau (III-8) : Distances interatomiques (Å) et angles (°) du tétraèdre P(As)O₄³⁻

Tétraèdre P(As)O ₄ ³⁻			
Distance (P/As)-O (Å)		Angle O-(P/As)-O (°)	
(P/As)-O(1)	1,6482(7)	O(1)-(P/As)-O(3)	101,66(4)
(P/As)-O(2)	1,5828(7)	O(2)-(P/As)-O(1)	110,26(4)
(P/As)-O(3)	1,6616(7)	O(2)-(P/As)-O(4)	116,44(3)
(P/As)-O(4)	1,5897(7)	O(2)-(P/As)-O(3)	111,50(4)
Moyenne (P/As)-O	1,6205(7)	O(4)-(P/As)-O(1)	107,06(4)
Moyenne O-(P/As)-O(°)	109,28 (4)	O(4)-(P/As)-O(3)	108,81(4)

On note une forte distorsion des distances P(As)-O par rapport à celles O-O: on pourra admettre en première approximation que le tétraèdre (P/As)O₄ du groupement H₂P(As)O₄⁻ peut-être décrit comme un arrangement régulier d'atomes d'oxygène avec un atome de (phosphore/ arsenic) déplacé du centre de gravité du tétraèdre (P/As)O₄. Ce dernier aurait pour symétrie locale C₁ au lieu de la symétrie idéale $\bar{4}3m$.

III-2-1-3-1- Environnement du phosphore et de l'arsenic

Les atomes de phosphore et d'arsenic se répartissent statistiquement en proportion quasi-égale dans le même site, constituant chacun un environnement tétraédrique. Ces tétraèdres sont légèrement déformés dû à l'écart entre les distances P(As)-O. En effet, dans un tétraèdre P(As)O₄³⁻, il existe d'une part deux courtes distances P(As)-O, presque égales et mesurent (1,5897(7) et 1,5828(7)Å), et d'autre part deux autres longues

distances ayant des valeurs de $1,6616(7)$ et $1,6482(7)$ Å). La valeur moyenne des quatre distances est de $1,6205(7)$ Å. Les valeurs des angles O-P(As)-O, sont comprises entre $101,66(4)$ et $116,44(3)^\circ$, dont la moyenne est de $109,28(4)^\circ$ (tableau (III-8)), ces observations sont différentes de celles observées dans un tétraèdre régulier de symétrie $\bar{4}3m$.

Il est important de signaler, que la valeur moyenne des distances P(As)-O avisée précédemment est assez longue par rapport à la moyenne trouvée dans d'autres composés similaires appartenant à la famille de KDP [16-18]. Cet écart peut trouver probablement une explication dans le sens où il y a répulsion entre les atomes de sodium, sans négliger aussi la variation des rayons atomiques du phosphore et de l'arsenic substitués qui font sans doute que cette distance P(As)-O devient plus longue.

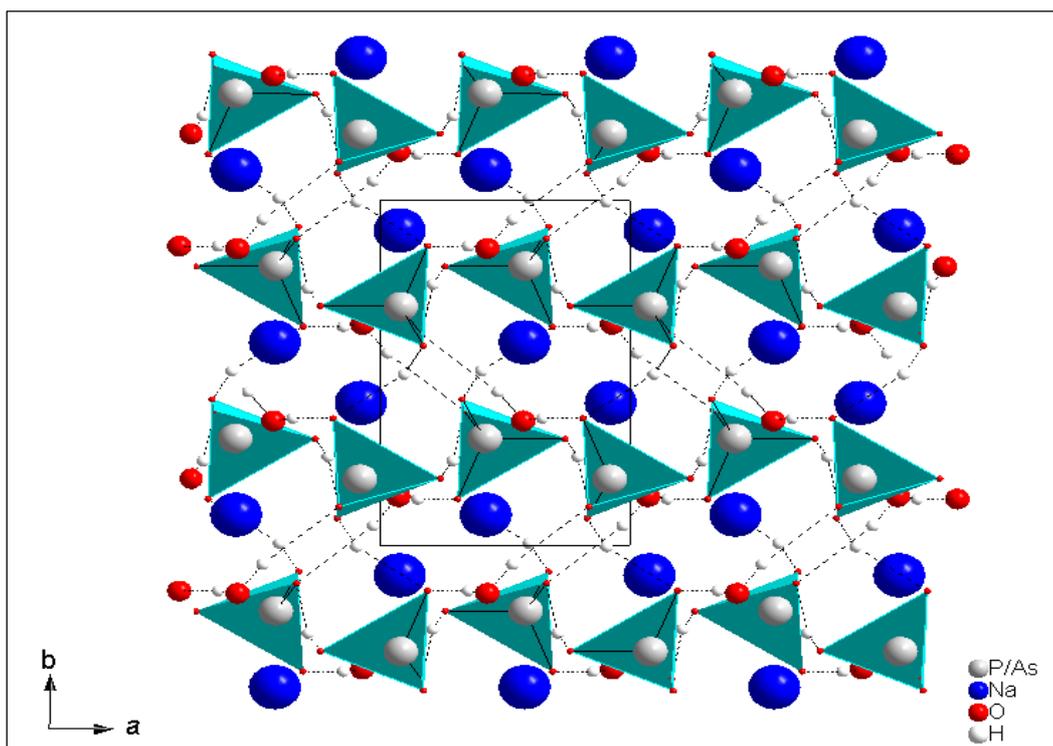


Fig. (III-6) : Projection de la structure du composé NDAP dans le plan (a, b)

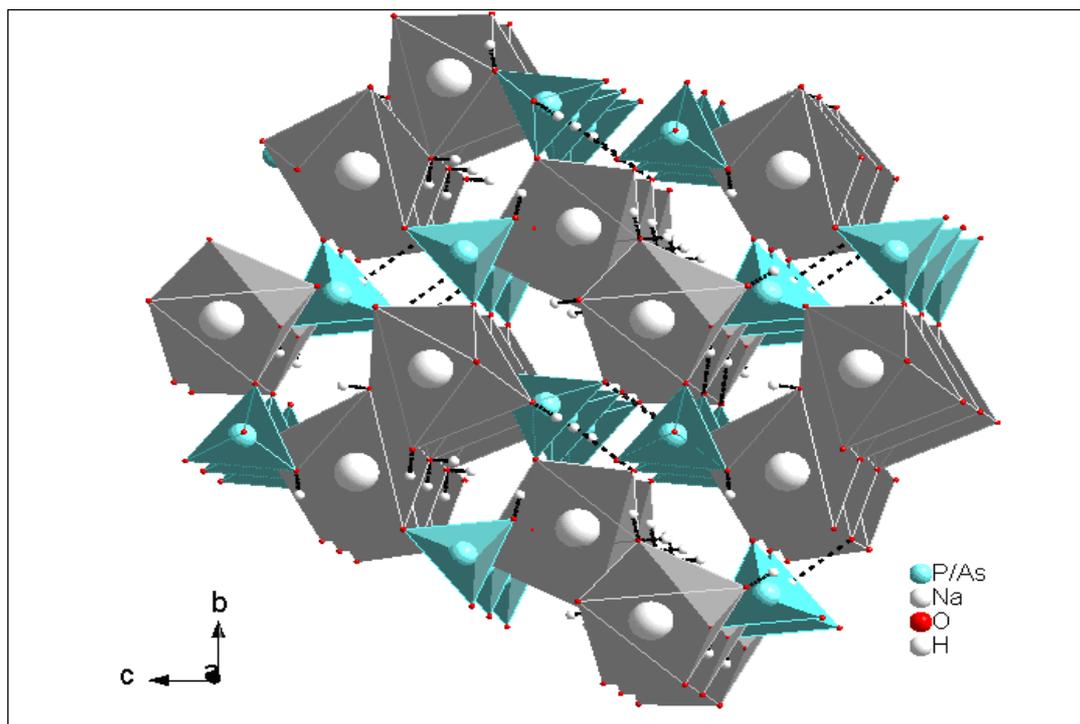


Fig. (III-7) : Projection de la structure du composé NDAP dans le plan (b, c)

III-2-1-3-2- Environnement du cation Na^+

Les atomes de sodium placés en position générale présentent un environnement octaédrique, (Fig.(III-8)) chaque atome de sodium est entouré de quatre atomes d'oxygènes issus de groupements $\text{H}_2\text{P}(\text{As})\text{O}_4^-$ et deux atomes d'oxygènes proviennent des molécules d'eau, dont les distances sont respectivement $\text{Na-O}(1)=2,4347(8)\text{\AA}$, $\text{Na-O}(2^I)=2,4103(8)\text{\AA}$, $\text{Na-O}(3^I)=2,6727(9)\text{\AA}$, $\text{Na-O}(4^{III})=2,3776(8)\text{\AA}$, $\text{Na-O}(w)=2,4459(9)\text{\AA}$ et $\text{Na-O}(w_1)=2,4216(8)\text{\AA}$ (tableau (III-9)). L'octaèdre NaO_6 est déformé, l'indice de déformation relevé sur les distances Na-O est de 0,028. Comme dans la structure mère $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [19], la solution solide NDAP contient suivant la direction [001] ; des chaînes accumulées par des octaèdres NaO_6 distordus.

En effet, chaque octaèdre de sodium est lié d'une part, à quatre groupements $\text{H}_2\text{P}(\text{As})\text{O}_4^-$ par des ponts mixtes Na-O-P(As) et d'autre part, à deux autres octaèdres de

sodium par mise en commun d'atomes d'oxygène voisin $O(w)$, formant ainsi des unités hexamériques Fig.(III-8).

Tableau (III-9) : Distances interatomiques (Å) et angles (°) de l'octaèdre NaO_6 dans le matériau NDAP.

Distance Na-O (Å)		Angle O-Na-O (°)	
Na-O(1)	2,4347(8)	O(1) -Na-O(w)	166,84(3)
Na-O(2 ^I)	2,4103(8)	O(1) -Na-O(3 ^{II})	81,72(3)
Na-O(3 ^{II})	2,6727(9)	O(2) ^I -Na-O(w _I)	113,74(3)
Na-O(4 ^{III})	2,3776(8)	O(2 ^I)- Na-O(1)	78,32(3)
Na-O(w)	2,4459(9)	O(2 ^I)-Na-O(3 ^{II})	148,47(3)
Na-O(w _I)	2,4216(8)	O(2 ^I)-Na-O(w)	99,84(3)
		O(w _I)-Na-O(1)	80,80(3)
		O(w _I)-Na-O(3)	86,54(3)
		O(w)-Na-O(3)	104,91(3)
		O(w) -Na-O(w _I)	88,18(2)
		O(4 ^{III})-Na-O(1)	101,76(3)
		O(4 ^{III}) -Na-O(2 ^{II})	85,57(3)
		O(4 ^{III}) -Na-O(3 ^{II})	74,86(3)
		O(4 ^{III}) -Na-O(w)	91,03(3)
		O(4 ^{III}) -Na-O(w _I)	160,52(3)

codes de symétrie : (I) $x+1/2, -y+1/2, -z$; (II) $-x+1/2, -y, z-1/2$; (III) $x+1/2, -y-1/2, -z$; (iv) $-x+3/2, -y, z-1/2$; (V) $x-1/2, -y-1/2, -z$; (VI) $-x+1/2, -y, z+1/2$; (VII) $-x+3/2, -y, z+1/2$; (VIII) $x-1/2, -y+1/2, -z$.

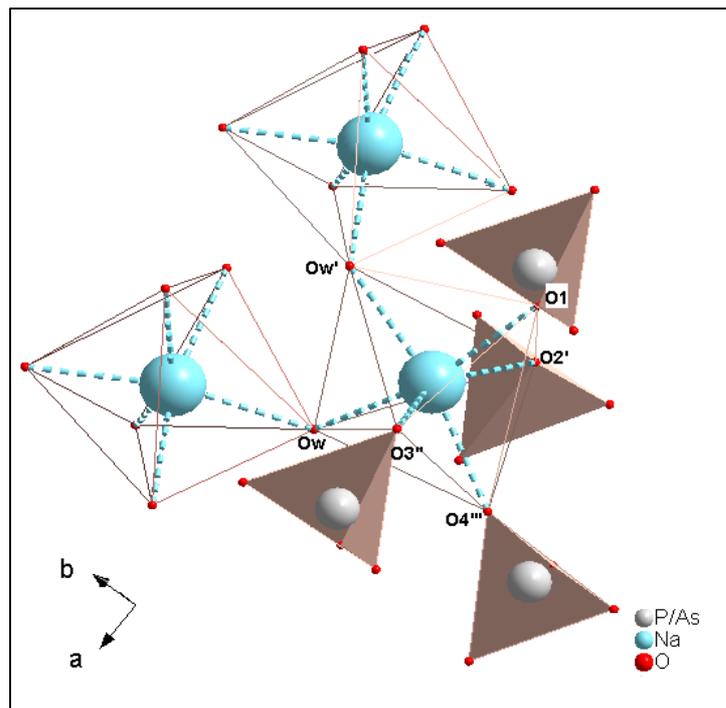


Fig. (III-8) : Unité hexamérique $\text{Na}[\text{P}(\text{As})\text{O}_4]_4[\text{NaO}_6]_2$.

III-2-1-3-3- Liaisons hydrogène

La structure du composé NDAP est stabilisée grâce à des liaisons hydrogène de différents types (fortes, et faibles ; intramoléculaires et intermoléculaires). Elles sont déterminées suite à l'examen des distances $\text{O}\dots\text{O}$ et $\text{O}(\text{w})\dots\text{O}$. Les groupements $\text{H}_2\text{P}(\text{As})\text{O}_4^-$ sont liés entre eux par de liaisons hydrogène fortes, formant un réseau bidimensionnel, et par des liaisons faibles avec les molécules de H_2O engendrant une structure tridimensionnelle.

Selon Brown [20], une liaison hydrogène forte est située entre deux oxygènes appartenant à deux tétraèdres $\text{P}(\text{As})\text{O}_4^{3-}$ voisins ; sur le présent matériau ces distances $\text{O}\dots\text{O}$ valent 2,583(1) et 2,660(1) Å, sont convenables à la formation de liaison hydrogène $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ dont les positions sont reliées par l'opération de symétrie 2_1 figure (III-9). En effet, une série de Fourier différence permet de mettre en évidence les positions des atomes d'hydrogène H(1) et H(2) liés respectivement aux oxygènes O(1) et O3.

Du fait que les deux atomes d'hydrogène sont plus proches aux atomes d'oxygène donneurs ; ceci nous amène à affirmer, du point de vue cristallographique, l'hypothèse que la liaison hydrogène est asymétrique et forte [20]. En outre, ceci est différent de celui rencontré dans le composé KDP, où les deux hydrogènes sont symétriques, qui sont localisés dans un double puits de potentiel (P-O-H...H-O-P). En revanche, les positions des protons H(1) et H(2) sont en accord avec les longueurs des liaisons P(As)-O identifiées dans les tétraèdres P(As)O₄³⁻, qui sont les deux distances P(As)-O(1) et P(As)-O(3) les plus longues Fig.(III-9).

Par comparaison à des structures similaires [6, 21, 22], on est conduit à attribuer aux deux atomes d'hydrogène H(1) et H(2) un modèle ordonné dans un seul minimum de potentiel.

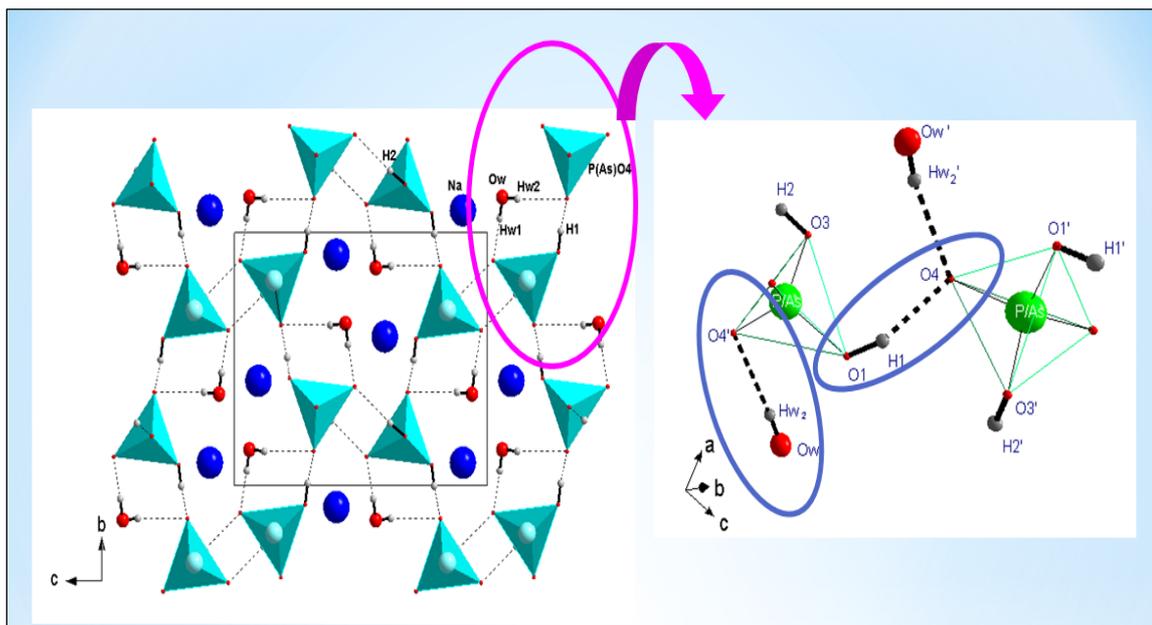


Fig. (III-9) : Liaisons hydrogène O-H...O et O(w)-H...O du matériau NDAP.

Le deuxième type de liaison hydrogène, formé par la molécule d'eau, est responsable d'un arrangement tridimensionnel, jouant un rôle important dans la cohésion et la stabilité de la structure à l'ambiante. La molécule d'eau forme deux liaisons hydrogène faibles (selon Brown [20]) avec les tétraèdres de P(As)O₄³⁻. Les distances

O_(w)-O, variant de 2,888(1) à 2,981(1) Å, et faisant des angles O-W-O, égale à 168(3)°, (tableau (III-10)). Selon *Ferraris et F. Angela* [23], O_(w) appartient à la classe 2 type A.

Tableau (III-10) : Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) relatifs à la géométrie des liaisons hydrogène

	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	∠ DH...A(°)
O(1)-H(1)...O(4) ^a	0,80(2)	1,83(2)	2,583(1)	157(2)
O(3)-H(2)...O(2) ^b	0,79(3)	1,89(3)	2,660(1)	167(3)
O _(w) -H _(w2) ...O(4) ^c	0,72(3)	2,18(3)	2,888(1)	168(3)
O _(w) -H _(w1) ...O(2) ^d	0,88(2)	2,12(2)	2,981(1)	168(2)

Codes de symétrie : (a) $-x+1, y+0.5, -z+ 1.5$; (b) $x-0.5, -y+1.5, -z+2$;

(c) $-x+1.5, -y+2, z+0.5$; (d) $x -0.5, -y+ 2.5, -z+2$

III-2-1- 4-Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en relief quatre caractéristiques majeures pour ce composé :

- ✓ L'appartenance à un groupe d'espace, non centro-symétrique (P2₁2₁2₁) à T=298 K.
- ✓ La présence de deux groupements différents PO₄³⁻ et AsO₄³⁻ en proportion environ égale dans le même cristal.
- ✓ La présence de deux types de liaisons hydrogène.

A l'issue de l'affinement structural que nous venons de faire, nous remarquons que la substitution cationique du phosphore par l'arsenic en proportion très proche dans le composé mère NaH₂PO₄.H₂O, a donné lieu à une nouvelle solution solide NaH₂(P_{0,48}As_{0,52})O₄.H₂O, dont les propriétés structurales sont différentes du composé mère .

III-2-2-Etude structurale du composé $\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

III-2-2-1-Méthode de préparation

Le composé $\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a été préparé dans une solution aqueuse et stoechiométrique de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La solution résultante a été maintenue dans les conditions ambiantes (évaporation lente). Quelques jours plus tard, nous avons obtenu des cristaux transparents sous forme lamellaire avec une taille d'environ $(0,16 \times 0,20 \times 0,25)$ mm³. La formule empirique $\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a été obtenue par une analyse par absorption atomique. Par ailleurs le rapport P/As (0,524/0,476) a été confirmé par chromatographie ionique couplée avec la conductivité et il a été retrouvé par l'affinement de la structure cristalline (0,517/0,477).

III-2-2-2-Etude structurale

Les intensités des données de diffraction ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre *Kappa Apex II* de graphite monochromatique $\text{MoK}\alpha$ rayonnement ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Ensuite, les paramètres de maille ont été affinés par la méthode de moindre carré en utilisant l'indexation des intensités recueillies. Un total de 8483 réflexions ont été recueillies dans toute la sphère Ewald pour $2,7 < \theta < 30^\circ$. La structure a été déterminé dans le groupe spatial centrosymétrique $\text{P}2_1/\text{n}$. la vérification des structures a montré également la possibilité de résoudre la structure dans un autre groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$. Mais dans ce cas les résultats ont conduit à un facteur de fiabilité et une agitation thermique plus élevée, c'est ainsi que le groupe qui a été adopté pour ce matériau est le $\text{P}2_1/\text{n}$. La méthode directe, a permis de localiser les atomes de phosphore (arsenic) et du sodium. En fait, les atomes de P et de As se répartissent alternées avec des cycles d'affinement (SHELXL-97) [12], qui ont permis de localiser les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène. Les affinements basés sur F^2 ont été effectués avec les paramètres anisotropes pour les atomes autres que les hydrogènes. Ces derniers ont été localisés sur les séries de Fourier différence et affinés avec des paramètres thermiques isotropes. Une restrainte standard 'SUMP' a été employée pour déterminer le taux d'occupation des atomes désordonnés de phosphore

et d'arsenic 0,5177 (17) et 0,4770 (17). Les résultats sont représentés dans les tableaux (III-11), (III-12) et (III-13).

Tableau (III-11) : Conditions d'enregistrement du composé $\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Données cristallographiques	
Formule	$\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire (g/mol)	288,87
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P2}_1/\text{n}$
a (Å)	9,3250(7) (Å)
b (Å)	11,0063(8) (Å)
c (Å)	10,5602(7) (Å)
β (°)	95,530(2)
F(000)	594
V (Å ³)	1078,79(13)
Z	4
Dimension du cristal (mm)	0,16 × 0,20 × 0,25
Couleur	Transparent
Conditions de la collecte des intensités	
Diffractomètre	Kappa Apex II
Radiation	λ (K α)=0,71073Å
Correction d'absorption	Analytique
Température (K)	298(2)
Domaine de θ (°)	2,7 – 30
Réflexions mesurées	8483
Réflexions [$I > 2\sigma$ (I)]	6310
Affinement structural	
Résolution de la structure	Shelxs et Shelxl [11,12]
Affinement	basé sur F^2
Nombre de paramètres variables	122
Nombre de Restreinte	1
Densité résiduelle (e. Å ⁻³)	-2,88/+ 1,56
GooF	1,0918
wR ₂ (%)	8,7
R ₁ (%)	5,4
Numéro d'enregistrement CSD	422682

Tableau (III-12) : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope du composé $\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

	x/a	y/b	z/c	U_{eq} et U_{iso}^*	Taux d'occ.(<1)
As	0,10240 (4)	0,26479 (3)	0,39579 (3)	0,01508 (13)	0,477 (7)
P	0,10240 (4)	0,26479 (3)	0,39579 (3)	0,01508 (13)	0,517 (7)
Na(1)	0,13478 (11)	0,39531 (9)	0,97848 (9)	0,0277 (3)	
Na(2)	0,14369 (12)	0,10276 (9)	0,97719 (10)	0,0302 (3)	
O(1)	0,0622 (3)	0,40938 (19)	0,36215 (19)	0,0320 (5)	
O(2)	0,26076 (19)	0,25267 (15)	0,35252 (16)	0,0266 (5)	
O(3)	-0,0123 (2)	0,18033 (17)	0,31608 (16)	0,0286 (5)	
O(4)	0,0988 (2)	0,24836 (15)	0,54603 (16)	0,0283 (5)	
O(w ₁)	0,3179 (2)	0,5055 (2)	0,8898 (2)	0,0325 (5)	
O(w ₂)	-0,0200 (2)	0,24616 (18)	1,0561 (2)	0,0310 (5)	
O(w ₃)	0,0894 (3)	0,5364 (2)	1,1355 (2)	0,0324 (5)	
O(w ₄)	0,3029 (2)	-0,0131 (2)	0,8688 (2)	0,0304 (5)	
O(w ₅)	0,9263 (3)	0,0226 (2)	0,8525 (2)	0,0352 (5)	
O(w ₆)	0,8038 (2)	0,24954 (19)	0,5940 (2)	0,0347 (5)	
O(w ₇)	0,6933 (3)	0,25023 (18)	0,3147 (2)	0,0299 (5)	
H(1)	-0,011 (3)	0,429 (3)	0,368 (3)	0,036 (11)*	
H(w ₁) ^a	0,348 (4)	0,564 (3)	0,912 (3)	0,051 (12)*	
H(w ₁) ^b	0,391 (4)	0,453 (4)	0,879 (4)	0,079 (14)*	
H(w ₂) ^a	-0,093 (4)	0,238 (3)	1,013 (4)	0,052 (12)*	
H(w ₂) ^b	-0,029 (4)	0,232 (3)	1,132 (4)	0,082 (15)*	
H(w ₃) ^a	0,131 (4)	0,591 (3)	1,152 (3)	0,048 (12)*	
H(w ₃) ^b	0,092 (3)	0,501 (3)	1,205 (3)	0,046 (10)*	
H(w ₄) ^a	0,272 (4)	-0,012 (3)	0,792 (4)	0,073 (14)*	
H(w ₄) ^b	0,329 (4)	-0,078 (4)	0,890 (3)	0,058 (13)*	
H(w ₅) ^a	0,871 (4)	0,073 (3)	0,833 (3)	0,039 (11)*	
H(w ₅) ^b	0,926 (4)	-0,018 (4)	0,787 (4)	0,077 (15)*	
H(w ₆) ^a	0,891 (5)	0,249 (3)	0,587 (4)	0,091 (17)*	
H(w ₆) ^b	0,790 (4)	0,248 (3)	0,666 (3)	0,039 (10)*	
H(w ₇) ^a	0,767 (4)	0,236 (3)	0,311 (3)	0,042 (12)*	
H(w ₇) ^b	0,652 (5)	0,259 (3)	0,236 (4)	0,079 (14)*	

Tableau (III-13) : Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As	0,01511(4)	0,01621 (4)	0,01388 (4)	0,00024 (4)	0,00067 (4)	0,00130 (4)
P	0,01511 (4)	0,01621(4)	0,01388 (4)	0,00024 (4)	0,00067 (4)	0,00130 (4)
Na(1)	0,0307 (6)	0,0247 (5)	0,0312 (5)	0,0001 (4)	0,0056 (4)	0,0009 (3)
Na(2)	0,0342 (6)	0,0257 (5)	0,0345 (5)	0,0024 (4)	0,0100 (4)	0,0016 (3)
O(1)	0,0290 (10)	0,0323 (9)	0,0367 (8)	0,0051 (7)	0,0064 (7)	0,0086 (6)
O(2)	0,0242 (8)	0,0301 (9)	0,0282 (7)	0,0018 (6)	0,0035 (6)	-0,0011 (6)
O(3)	0,0264 (9)	0,0344 (9)	0,0267 (7)	-0,0069 (7)	0,0014 (7)	0,0015 (6)
O(4)	0,0333 (9)	0,0296 (9)	0,0238 (7)	0,0009 (7)	0,0015 (6)	0,0014 (6)
O(w ₁)	0,0346 (10)	0,0228 (8)	0,0435 (9)	0,0027 (7)	0,0065 (8)	0,0052 (7)
O(w ₂)	0,0286 (8)	0,0390 (9)	0,0275 (7)	0,0037 (7)	-0,0001 (6)	-0,0033 (7)
O(w ₃)	0,0429 (10)	0,0287 (9)	0,0279 (8)	0,0049 (7)	0,0026 (7)	-0,0016 (6)
O(w ₄)	0,0384 (10)	0,0255 (8)	0,0280 (8)	-0,0039 (7)	-0,0007 (7)	-0,0001 (6)
O(w ₅)	0,0374 (10)	0,0378 (9)	0,0331 (8)	-0,0048 (7)	0,0028 (8)	-0,0004 (7)
O(w ₆)	0,0289 (9)	0,0494 (11)	0,0277 (7)	0,0003 (8)	0,0034 (6)	-0,0003 (7)
O(w ₇)	0,0347 (9)	0,0311 (9)	0,0253 (7)	0,0040 (7)	0,0001 (6)	0,0008 (6)

III-2-2-3- Description et discussion de la structure

Les figures (III-10) et (III-11) représentent respectivement les projections de l'arrangement atomique de $\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans les plans (100) et (010). La structure cristalline de ce composé [15] est formée de tétraèdres $\text{As}(\text{P})\text{O}_4$ désordonnés et reliés entre eux par des liaisons hydrogène en formant des chaînes de tétraèdres $(\text{As}/\text{P})\text{O}_4$ disposées en zigzag dont l'axe moyen est l'axe \vec{a} du cristal. Ces chaînes sont connectées entre elles par d'autres liaisons hydrogène $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ donnant à la structure la forme d'une charpente tridimensionnelle.

Environnement du Sodium

Dans cette structure, les cations de Na^+ s'intercalent entre les charpentes formées par des groupements HP(As)O_4^{2-} qui sont liés entre eux grâce à des liaisons hydrogène, contribuant à la cohésion de l'édifice cristallin. Le polyèdre de coordination de l'atome de sodium est formé par six atomes d'oxygènes. Les valeurs des distances Na-O sont rassemblées dans le tableau (III-14). Ces distances allant de 2,3389(16) à 2,4771(16) Å avec une moyenne de 2,408(1) Å. les octaèdres de NaO_6 partagent alternativement des arêtes et des faces communes pour former des chaînes accumulées le long de direction b (Fig. (III-10)).

Tableau (III-14) : distances Na-O (Å)

Na(1) (Å)		Na(2) (Å)	
Na(1)—O(w3) ⁱ	2.4300 (17)	Na(2)—O(w5) ⁱⁱ	2.4717 (17)
Na(1)—O(w2)	2.3827 (16)	Na(2)—O(w2)	2.3980 (16)
Na(1)—O(w3)	2.3396 (16)	Na(2)—O(w4)	2.3389 (16)
Na(1)—O(w7)	2.4563 (15)	Na(2)—O(w7)	2.4366 (15)
Na(1)—O(w6)	2.4771 (16)	Na(2)—O(w6)	2.4564 (16)
Na(1)—O(w1)	2.3604 (16)	Na(2)—O(w5)	2.4033 (16)

Codes de symétrie: (i) $-x+1, -y+2, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Le tableau (III-16) montre les différences des paramètres de mailles et des longueurs des liaisons Na-Na. A partir de cette description de la structure, on peut noter que l'arrangement atomique dans $\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est similaire à celui des deux structures mères $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [23], avec un volume de maille intermédiaire. Bien que l'effet de la substitution partielle de l'arsenic favorise l'élargissement du réseau dans la direction (a, c) par rapport à celui du composé mère, on note qu'aucun changement dans la direction (b, c) est observé.; entre ce composé et les composés mère. Le tétraèdre (P/As) O_4 présente deux longues distances (1,6000(12) et 1,6668(12) Å) et deux courtes (1,5906(13) et 1,5937(11) Å). La valeur

moyenne est de 1,6128(11) Å. En effet, ces valeurs sont intermédiaires entre celles des distances P-O (1.551Å) dans $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et As-O (1.678Å) dans $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

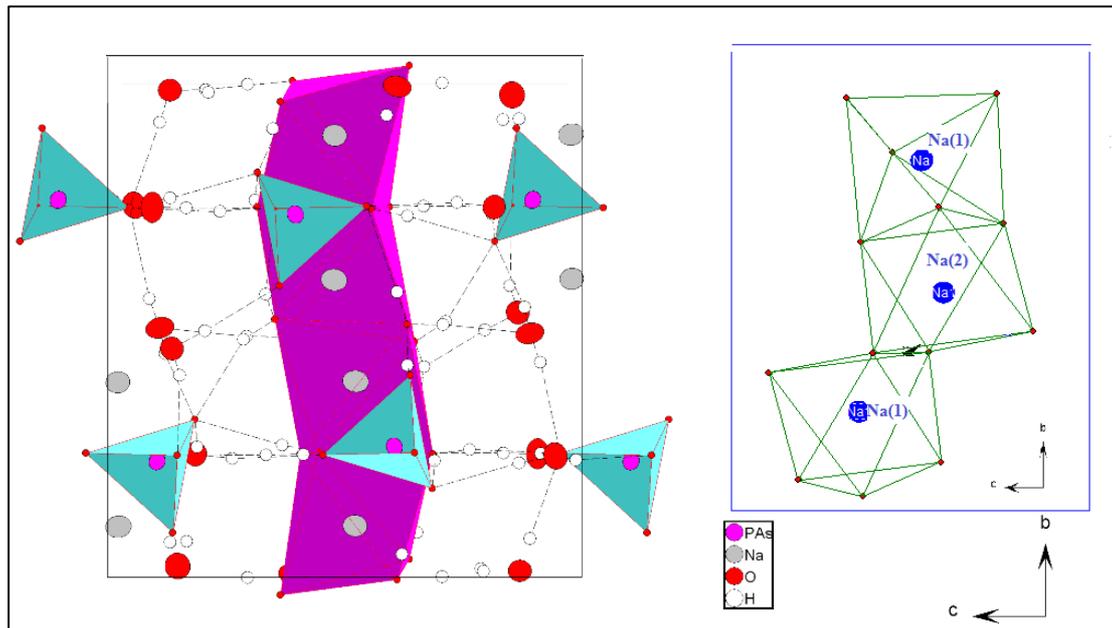


Fig. (III-10) : Projection de la structure du composé $\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ selon l'axe (a,c).

Les valeurs moyennes calculées des indices de distorsion des différents liaisons et angles de tétraèdre $\text{P}(\text{As})\text{O}_4$, (tableau (III-15)) selon la méthode décrite par Bauer [28] sont :

$$\text{ID (P/As)-O} = 0,016$$

$$\text{ID } [\text{OP}(\hat{\text{As}})\text{O}] = 0,029$$

$$\text{ID (O-O)} = 0,011$$

Tableau (III-15) : Distances interatomiques (Å) et angles (°) du tétraèdre P(As)O₄³⁻.

(P/As)-O4	1,6000 (12)
(P/As)-O1	1,6660 (14)
(P/As)-O2	1,5906 (13)
(P/As)-O3	1,5932 (14)
Moyenne	1,62595 (13)
O4-(P/As)-O1	107,00 (7)
O4-(P/As)-O2	112,53 (7)
O1-(P/As)-O2	102,37 (7)
O4-(P/As)-O3	112,39 (7)
O1-(P/As)-O3	108,59 (7)
O2-(P/As)-O3	113,20 (7)
Moyenne	109,34 (7)
O1-O2	2,538(2)
O1-O3	2,647(2)
O2-O4	2,653(3)
O4-O3	2,653(3)
O2-O3	2,658(2)
O4-O1	2,626(2)
Moyenne	2,629(2)

On note une forte distorsion des distances P(As)-O par rapport à celles O-O: on pourra admettre en première approximation que le tétraèdre (P/As)O₄ du groupement HP(As)O₄²⁻ peut-être décrit comme un arrangement régulier d'atomes d'oxygène avec un atome de (phosphore/ arsenic) déplacé du centre de gravité du tétraèdre (P/As)O₄. Ce dernier aurait pour symétrie locale C₁ au lieu de la symétrie idéale $\bar{4}3m$.

Tableau (III-16) : Différence entre Na₂H(P_{0,52}As_{0,48})O₄.7H₂O et les composés isomorphes.

	Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	Na ₂ H(P _{0,52} As _{0,48})O ₄ .7H ₂ O	Na ₂ HAsO ₄ .7H ₂ O
a (Å)	9,258	9,3250(7)	9,401
b (Å)	11,007	11,0063(8)	11,025
c (Å)	10,437	10,562(7)	10,674
V (Å)	1058,6	1078,79(13)	1101,3
Moyenne P(As)-O(Å)	1,551	1,613(1)	1,678
Moyenne Na-O(Å)	2,416	2,408(1)	2,433
Na(1)-Na(1) (Å)	3,543	3,472(1)	3,608
Na(1)-Na(2) (Å)	3,197	3,221(1)	3,249

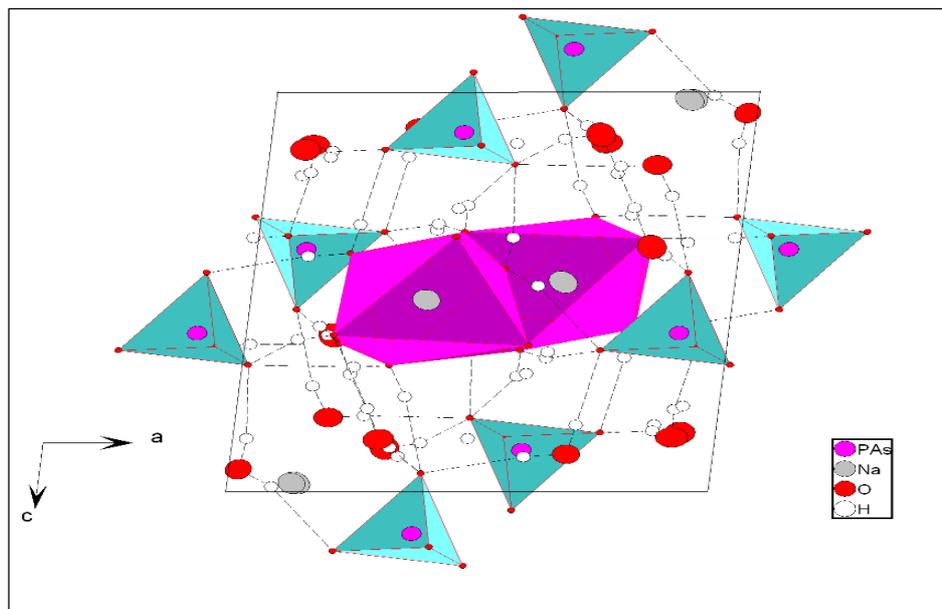


Fig. (III-11) : Projection de la structure du composé $\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans le plan (010).

La géométrie de ces liaisons hydrogène et de leurs distances interatomiques sont répertoriées dans le tableau (III-17). Toutes les liaisons hydrogène résultant des molécules d'eau sont considérées comme faibles [20] à l'exception de liaison $\text{O}(1)\text{-H}(1)\cdots\text{O}(w_4)$. Ces liaisons hydrogène jouent un rôle important dans la cohésion et la stabilité de la structure à température ambiante. Ces distances varient de 2,75 à 3,07 Å dans les composés $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Elles sont plus grandes que celles trouvées dans notre composé (2,72 à 3,05 Å).

La nouveauté qu'il faut noter dans cette structure est la distance Na-O. En effet cette distance est différente de celle trouvée dans $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2,416) et $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2,433 Å). Cette différence s'explique par l'effet de la substitution partielle de l'arsenic qui affecte l'arrangement moléculaire d'où l'augmentation du désordre dans la structure. Toutefois, ce point de vue nécessite une étude ultérieure de modélisation quantique pour bien comprendre ce phénomène.

Tableau (III-17) : Distances interatomiques (\AA) et angles de liaisons ($^\circ$) relatifs à la géométrie des liaisons hydrogène.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$O(1)-H(1)\cdots O(w_4)$	0.7961 (14)	1.8974 (15)	2.678 (14)	166.58 (11)
$O(w_1)-H(w_1^a)\cdots O(4)^{vii}$	0.7930 (13)	2.0668 (13)	2.844 (13)	166.75 (11)
$O(w_1)-H(w_1^b)\cdots O(3)$	0.8402 (14)	1.9412 (13)	2.749 (14)	160.87 (10)
$O(w_2)-H(w_2^a)\cdots O(2)^{iii}$	0.8190 (13)	2.0438 (13)	2.819 (13)	157.67 (10)
$O(w_7)-H(w_2^b)\cdots O(3)$	0.8026 (14)	2.0442 (14)	2.846 (14)	176.61 (10)
$O(w_3)-H(w_3^a)\cdots O(1)^{vi}$	0.8042 (13)	2.0137 (13)	2.806 (13)	168.16 (11)
$O(w_3)-H(w_3^b)\cdots O(3)^{vi}$	0.8219 (13)	2.0292 (13)	2.838 (13)	167.80 (11)
$O(w_4)-H(w_4^a)\cdots O(5)^{viii}$	0.8279 (13)	2.0355 (14)	2.861 (14)	174.60 (10)
$O(w_4)-H(w_4^b)\cdots O(4)^v$	0.8051 (13)	2.0901 (13)	2.895 (13)	177.58 (11)
$O(w_5)-H(w_5^a)\cdots O(3)^{vi}$	0.8138 (14)	2.2832 (14)	3.017 (14)	150.24 (10)
$O(w_5)-H(w_5^b)\cdots O(2)^v$	0.8037 (14)	2.1753 (13)	2.914 (14)	152.89 (10)
$O(w_6)-H(w_6^a)\cdots O(2)^{vi}$	0.8206 (13)	1.9777 (12)	2.796 (13)	175.32 (10)
$O(w_6)-H(w_6^b)\cdots O(4)$	0.8140 (14)	2.0410 (14)	2.849 (14)	171.91 (10)
$O(w_7)-H(w_7^a)\cdots O(4)^{iv}$	0.8022 (13)	2.1161 (12)	2.891 (13)	162.46 (11)
$O(w_7)-H(w_7^b)\cdots O(2)^{vii}$	0.7816 (14)	1.9973 (13)	2.758 (14)	164.46 (10)

Symmetry codes: (iii) $x+1, y, z$; (iv) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; (v) $-x, -y+1, -z+1$; (vi) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (vii) $-x, -y+2, -z+1$; (viii) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$,

III-2-2-4-Conclusion

Le principal intérêt de ces structures est la présence de deux anions AsO_4^{3-} et PO_4^{3-} dans le même cristal, conduisant à la formation de défauts de substitution, qui peut être à l'origine des propriétés intéressantes telle que la conduction protonique, la ferroélectricité, etc.

III-3-COMPORTEMENT THERMIQUE DU COMPOSE

$\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

III-3-1- Etude par analyse ATG - ATD couplée

Les mesures de ATG et de ATD ont été effectuées au moyen d'un appareil "Setaram SETSYS 16/18" sous atmosphère d'azote. La masse de l'échantillon étant égale à 10 mg. Le domaine de balayage de température est 293 – 420 K avec une vitesse de chauffage de 5 K/min. La figure (III-12) représente les courbes couplées ATD /ATG mesurées au cours de la décomposition de $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans le domaine décrit.

Les mesures relatives à l'analyse par ATD font apparaître quatre pics endothermiques situés respectivement aux températures 297, 306, 324 et 391 K.

Nous signalons que seulement le dernier pic n'est pas réversible correspondant ainsi à la fusion du matériau.

On note que la décomposition de notre matériau peut être décrite comme une succession de trois étapes :

- Le précurseur reste stable jusqu'à une température voisine de 333 K, avec une légère perte de masse qui vaut 1,1% et qui correspond au départ d'une faible quantité d'eau adhérente à la surface du matériau.
- Par la suite, deux pertes de masse deviennent visibles :
 - ◆ À partir de 333 K et jusqu'à 360 K, le pourcentage de masse perdue est de 12,42%. Il coïncide au départ d'une molécule d'eau de cristallisation. La perte de masse calculée est de 11,32%.
 - ◆ Ensuite, une deuxième perte notable apparaît entre 360 et 406 K, égale à 22,16%, correspondant au départ d'une deuxième molécule d'eau avec une perte de masse calculée qui vaut 22,64%.
- La dernière perte est assez importante entre 406 et 421 K qui est de l'ordre de 37,96 % peut être attribuée à la décomposition du produit.

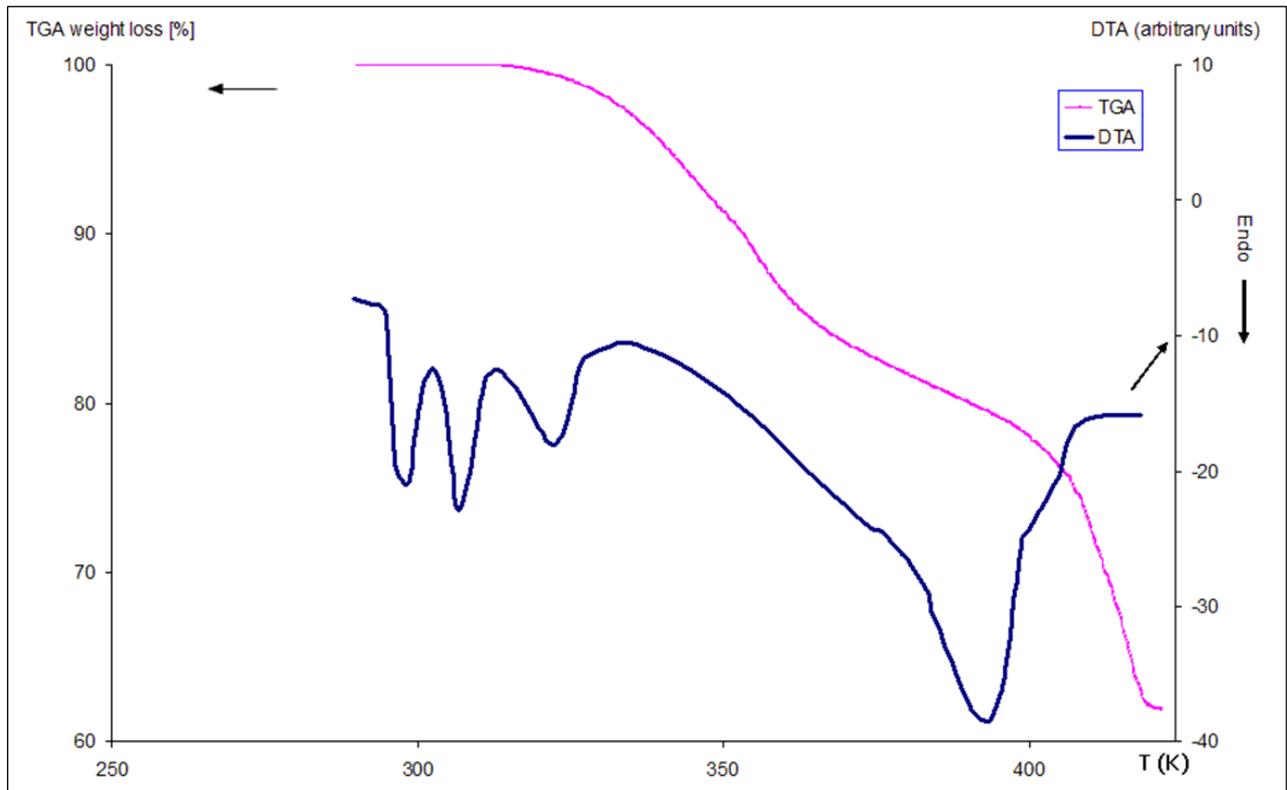


Fig. (III-12) : Analyse ATD-ATG de $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

III-3-2- Analyse enthalpique différentielle DSC (échauffement/refroidissement)

Tout changement de phase dans cet échantillon est lié à une modification de son enthalpie. Il sera donc détecté par DSC grâce à une variation de l'enthalpie qui l'accompagne. Le but de cette technique est donc d'enregistrer les changements d'enthalpies que subit l'échantillon à analyser pendant l'échauffement suivi d'un refroidissement du matériau. Ces mesures de (DSC) ont été effectuées en utilisant un appareil *DSC NETZSCH 204-F1*, dans le domaine de température 220 - 420 K, sous les conditions suivantes : la vitesse de chauffage a été fixée à 2 K/min. La masse du matériau étant de 18,29 mg. La sensibilité de balayage vaut $10 \mu\text{V/mW}$ sous flux de gaz argon utilisé avec un débit de $1 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$. Le thermogramme obtenu est rapporté sur la figure (III-13).

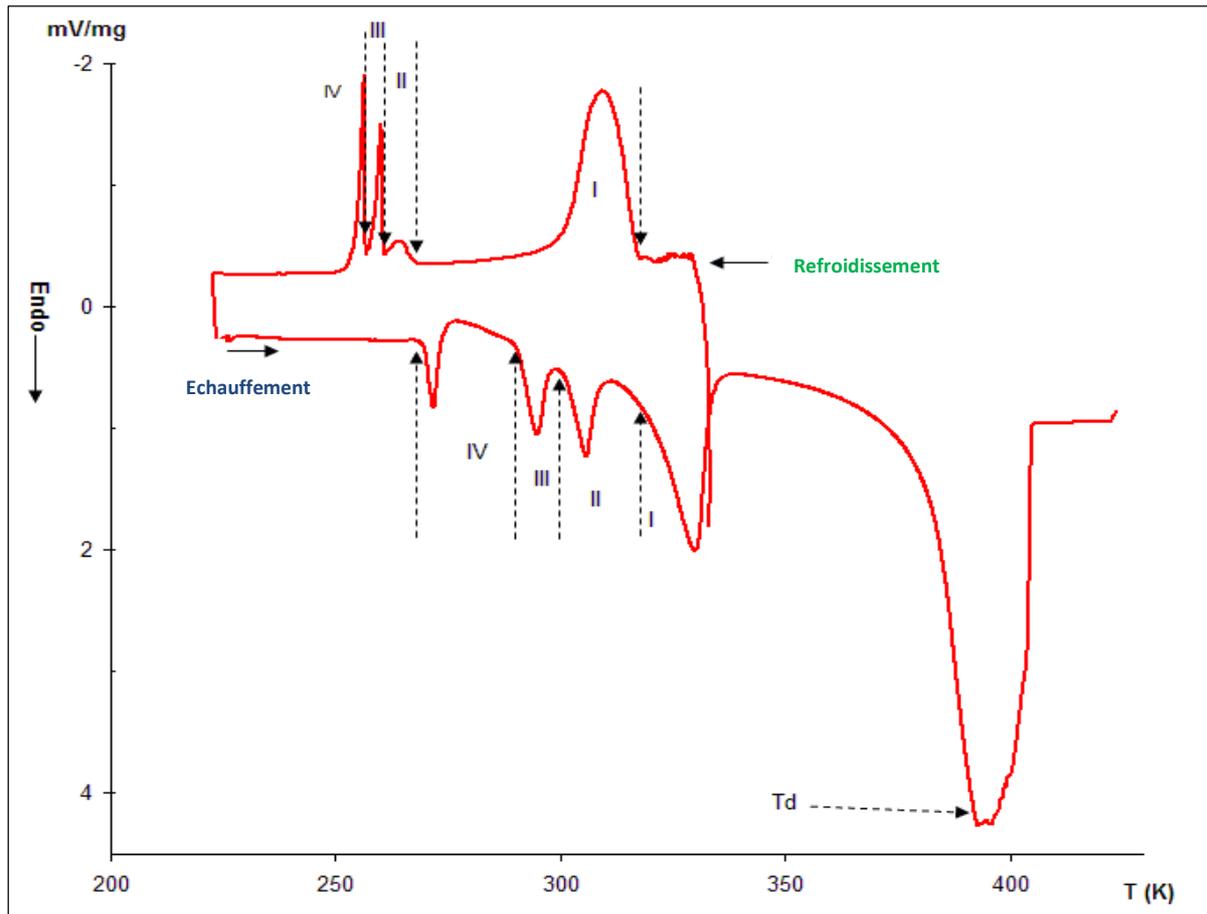


Fig. (III-13) : Thermogramme DSC indiquant les différentes transitions (échauffement/refroidissement).

III-3-3- Caractérisation des transitions de phase

L'ordre de la transition de phase peut être déterminé en analysant le thermogramme de DSC. Les valeurs de l'hystérésis thermique dans notre expérience ont été estimées à partir de mi-hauteur de chaque pic. D'autre part, le caractère de la transition de phase (ordre-désordre ou displacive) est basé sur la valeur expérimentale de l'entropie ΔS . Si cette valeur est inférieure ou égale à $5,76 \text{ J/mole.K}$ ($\Delta S = R \ln \Omega \geq 5,76 \leftrightarrow \Omega \geq 2$), il s'agit d'une transition de phase de type ordre-désordre [24]. Les paramètres caractérisant les transitions de phase dans NDAP sont rassemblés dans le tableau (III-18).

Tableau (III-18) : Caractérisation des différentes transitions de phase dans $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (échauffement/refroidissement).

Phase	T. max. pic (K)	T. debut réfr. (K)	T. debut chauff. (K)	ΔT (K)	ΔH (kJmol^{-1})	ΔS ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Ordre T.Ph	Caractère T.Ph
I	328	313	317,5	4.5	2,02	6,16 (R In 2,09)	2 ^{ème}	Ord.
II	306	267	301	34	1,51	4,93 (R In 1,80)	Proche 2 ^{ème}	Ord.
III	296	261	290	29	1,04	3,51 (R In 1,52)	1 ^{er}	Ord.& Dis.
IV	272	257	270	13	0,55	2,02 (R In 1,27)	1 ^{er}	Ord.& Dis.

1^{er} : premier ordre
2^{ème} : second ordre

Ord : ordre-désordre
Dis : displacive

T.Ph : sont les initiales de **T**ransition de **P**hase

Les thermogrammes de DSC des cristaux de NDAP (Fig.III-13) montrent l'existence de trois transitions de phase réversibles solide-solide et une autre transition réversible solide-liquide avant la décomposition du produit à $T_d = 391$ K. En outre, la forme des anomalies observées confirme clairement la nature discontinue et la valeur de la température de l'hystérésis des pics observés à 257 et à 261 K (au cours du refroidissement) qui sont associées respectivement à (T.Ph, IV) et (T.Ph, III) et qui indique que les transitions de phase sont de premier ordre. Toutefois le caractère discontinu de ces transitions a été confirmé par l'observation d'un échantillon sous microscope polarisant (*OLYMPUS, BX60 SYSTEM*). L'hystérésis du pic observé à 317 K (au cours du refroidissement) est associée à (T.Ph, I) qui indique que cette transition de phase est du second ordre, par contre le pic retenu à 267 K correspondant à (T.Ph, II) est proche du second ordre.

Concernant les caractères des transitions (T.Ph, I) et (II) elles sont de types "ordre-désordre". Les valeurs faibles de l'entropie ΔS respectivement 3,51 et 2,02 $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ des (T.Ph, III) et (IV) les classent de nature "ordre-désordre" et "displacive" [17,24]. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau (III-17).

La transition de phase (T.Ph, I) à 313/317,5 K (échauffement/refroidissement) accompagnée d'une enthalpie assez élevée, est due à la fusion de NDAP sans aucune perte d'eau de cristallisation en comparaison avec le composé mère $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [25] donc il s'agit d'un équilibre solide \rightleftharpoons liquide. L'enthalpie relative à la transition de phase (T.Ph, II) à 267/301 K (échauffement/refroidissement) peut être expliquée par l'augmentation du mouvement de réorientation des anions $\text{H}_2\text{P}(\text{As})\text{O}_4^-$.

Par ailleurs, la transition de phase (T.Ph, III) à 261/290 K (échauffement/refroidissement) est une transition de phase super ionique–protonique (SPT) [26], qui est confirmée par des mesures de la conductivité en utilisant la spectroscopie d'impédance complexe. Enfin la plus basse transition de phase (T.Ph, IV) détectée à 257/270 K (échauffement/ refroidissement) correspond probablement à une transition de phase para–ferroélectrique qui est confirmée par une étude diélectrique. Le dernier pic le plus intense situé à 391 K est irréversible, il est accompagné d'une enthalpie ΔH très élevée et d'une perte de masse très importante, ce pic correspond à la décomposition du sel. La confirmation par le changement de couleur à cette température est observée par le passage du transparent vers le jaunâtre.

Le tableau (III-19) rassemble les différentes transitions de phase observées avec différentes techniques.

Tableau (III-19) : différentes transitions de phase observées.

Technique	Phase IV	Phase III	Phase II	Phase I	Td
DSC	272	296	306	328	391
ATD	-	297	306	324	391

III-3-4- Conclusion

A partir des analyses thermiques (ATD-ATG) couplées et DSC (échauffement /refroidissement) effectuées sur le matériau NDAP entre 293 et 420 K. La courbe de l'analyse ATD montre quatre pics endothermiques situés à 297, 306, 324 et 391 K [26]. Ces pics sont également détectés par des mesures de DSC avec un léger décalage qui pourrait être due à la différence de la vitesse de chauffage. Toutefois, les anomalies observées sont réversibles et ne sont pas accompagnées d'une perte de masse, excepté le dernier pic à 391 K, qui est irréversible et qui s'accompagne d'une perte de masse importante correspondant à la décomposition du sel.

Une caractérisation physique et diélectrique de ces transitions de phase sera nécessaire par la suite à fin de mettre en évidence les relations entre les changements structuraux et les transitions de phases.

CONCLUSION DU CHAPITRE II

Les méthodes de préparation que nous avons adoptées ont permis d'isoler des cristaux homogènes, de morphologie et de taille convenable pour une étude structurale. La spectroscopie infrarouge a révélé d'une part l'existence des groupements phosphates, arséniates et des molécules d'eau.

Deux nouvelles solutions solides $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ont été synthétisées dont les propriétés structurales sont différentes du composé mère tant au niveau de la dilatation de la maille, que du changement du groupe d'espace.

A partir des analyses thermiques (ATD-ATG) couplées et DSC (échauffement /refroidissement) effectuées sur $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entre 253 et 420 K. Des pics endothermiques ont été détectés à 272, 296, 306, 324 et 391 K. Les anomalies observées correspondent à des transitions de phases réversibles, excepté le dernier pic à 391 K, qui est irréversible et correspond à la décomposition du composé. Les transitions situées à 272, 296 K sont classées de premier ordre de type "ordre-désordre". Les valeurs d'entropies ΔS associées sont faibles et mesurent respectivement 2,02 et 3,51 $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Les transitions situées à 306 et 324 K sont classées de second ordre de type "ordre-désordre et displacive". Les valeurs d'entropies ΔS associées sont respectivement 4,93 et 6,16 $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Ces anomalies sont également observées dans les études de variation de la permittivité diélectrique ϵ'_r , des pertes diélectrique $\text{tg}\delta$, de la conductivité $\log_{10}(\sigma T) = f(1000/T)$ et de l'étude de SHG (*Second Harmonic Generation*) qui sont toutes représentées en fonction de la température et seront développées dans le chapitre IV.

La transition située à 324 K correspond aussi à un changement d'état (fusion), cette transition est réversible et du second ordre, de ce fait elle s'étale sur un domaine de la température allant de 313K jusqu'au 328 K.

L'étude cristallographique du $\text{NaH}_2(\text{As}_{0,52}\text{P}_{0,48})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a permis de mettre en relief :

- ✓ Son appartenance à un groupe d'espace, non centro-symétrique ($\text{P}2_12_12_1$) à $T=298 \text{ K}$.
- ✓ L'aspect condensé de sa structure.
- ✓ La présence de deux groupements différents PO_4^{3-} et AsO_4^{3-} en proportion environ égale.
- ✓ La présence de deux types de liaisons hydrogène.

Pour le deuxième composé de formule $\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Nous avons essayé, dans une première étude, de comprendre la structure. En effet cette nouvelle solution solide cristallise avec le groupe d'espace $\text{P}2_1/n$. La distance Na-O est différente de celle trouvée dans les composés isomorphes $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Cette différence est sûrement due à l'effet de la substitution partielle de l'arsenic qui affecte l'arrangement moléculaire d'où l'augmentation du désordre dans la structure.

Toutes ces constatations pour cette famille d'hydrogéo-phosphate-arséniate sont probablement liées à ces propriétés structurales qui sont à l'origine de :

- la présence de sodium.
- la substitution partielle du phosphore par l'arsenic
- et la présence d'eau de cristallisation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. *Van Nostrand*, New York, (1975).
- [2] K. Nakamoto, Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds, 3th ed., *Wiley-Inter-Science*, New York, (1978).
- [3] E. Steger , W. Schmidt et Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.*, 68, 102,(1964).
- [4] E. Steger, K. Herzog et Z. Anorg. *Allg. Chem* 331, 169,(1964).
- [5] H. Naïli, T. Mhiri et J. Jaud, *J. of Solid State chem.*, Vol.161,19, (2001).
- [6] H. Naïli, T. Mhiri et A. Daoud , *Inter. J. of Inorganic Materials*, 4, 393(2001).
- [7] Landolt-Bornstein , *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Vol.2 (1951).
- [8] Nonius, kappa CCD *Program Software*, N.BV, Delft, The Netherlands,(1998).
- [9] Z. Otwinowski, W. Minor, «Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode Vol 276, *Macromolecular Crystallography, part A* Academic Press, New York, 307, (1997).
- [10] J. de Meulenaer et H. Tompa, *Acta Crystallographica*, 19, 1014, (1965).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-97: *Program of Crystal Solution*,(1997).
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXL-97:*Program for Crystal Structure Refinement*, (1997).
- [13] *WinGX-Version 1.80.05*. Dept. Of Chemistry Uni. of Glasgow (1997-2009).
- [14] K. Brandenburg, *DIAMOND* Visual Crystal Structure Info. System (1997).
- [15] Kh. Jarraya, N. Ennaceur et T. Mhiri, X-ray Structure Analysis Online, *Japan Soc. of Anal. Chem.*, 26, 19,(2010).
- [16] M. Catti et G. Ferraris, *Acta Cryst. B*32, 360 (1976) .
- [17] I. D. Brown et R. D. Shannon, *Acta Cryst. A*29, 266 (1973).
- [18] K. Jaouadi, N. Zouari, T. Mhiri, A. Daoud et M. Jannin, *J. of Alloys and Comp.*413, 46, (2006).
- [19] M. Catti et G. Ferraris, *Acta Cryst. B*32, 987,(1976).
- [20] I. D. Brown, *Acta Cryst.*, A32, 24, (1976).

- [21] H. Naïli, L. Vendier, J. Jaud et T. Mhiri *Solid State Sciences* 3, 677, (2000).
- [22] H. Naïli, N. Zouari, T. Mhiri et A. Daoud , *J. of Mol. Structure*, 1-3, 143, (2000).
- [23] W. H. Baur et A. A. Khan, *Acta Cryst*, B26, 1584, (1970).
- [24] B. Bednarska-Bolek, Z.Ciunik, R.Jakubas, G.Bator et P.Ciapala *J. of Physics and Chemistry of Solids* 63, 507, (2002).
- [25] B. Vaidhyanathan et K. J. Rao, *J. of Solid State Chemistry* 132, 349, (1997).
- [26] Kh. Jarraya, N. Ennaceur, M. Elmarssi et T. Mhiri, *Physica B Condensed Matter*, 406,1546, (2011).
- [27] E. Ortiza, R. A.Vargas et B. E. Mellander, *Solid State Ionics*.125, 177, (1999).
- [28] W. H. Bauer, *Acta Ctystallogr.* B30, 1195 (1974).

CHAPITRE IV

ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES

Dans ce chapitre nous rassemblons les résultats des études spectroscopiques, diélectriques, diffraction RX sur poudre et SHG, faites sur le composé $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dont le but de caractériser les transitions de phase détectées.

IV-1- ETUDE DU COMPORTEMENT CRISTAL- LIQUIDE

IV-1- 1-Comportements des composés issus de la famille de KDP à haute température

Les composés de formules générales MH_2XO_4 ont été étudiés en excluant ceux où M est le sodium car celui-ci n'est pas stable à température ambiante, sauf dans l'état hydraté. Dans ce processus, les études de déshydratation des composés similaires KDP (KH_2PO_4), RDP (RbH_2PO_4) et CDP (CsH_2PO_4) sont situées à haute température, respectivement à 453, 359 et 503,8 K. La déshydratation thermique a eu lieu à la surface des sels [1], par la formation de $\text{K}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, $\text{RbH}_2\text{PO}_4 + \text{Rb}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ respectivement [1-3].

Une étude de comportement de la déshydratation du composé $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été entreprise dans un domaine de température allant de 253 K à 333 K. La température de début de déshydratation ($T= 333$ K) a été déterminée à partir de changements de la conductivité (voir chap.IV-2) et des différents spectres de rayons X sur poudre à différentes températures. Ensuite elle a été confirmée par une étude par spectroscopie Raman.

IV-1-2-Préparation, études de diffusion Raman et de rayons X sur poudre en fonction de la température

Ce travail consiste à comprendre et expliquer les mécanismes de la transition située à haute température et de la déshydratation du composé NDAP en s'appuyant sur des études de diffusion Raman et de rayons X sur poudre. Ainsi, il est important d'étudier cette transition qui consiste au passage d'un état solide vers un

état intermédiaire décrit par des cristaux liquides qui sont présents juste avant le début de la décomposition.

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés sur un échantillon sous forme de poudre entre 253 K et 333 K par un micro spectromètre-Raman HR800 (Jobin Yvon Horiba, Longjumeau, France), équipé d'un laser He-Ne émettant à 633 nm avec une puissance de 20 mW dans la gamme 50-4000 cm^{-1} . L'instrument est contrôlé directement par un PC équipé du logiciel "LabSpec". Les mesures se font dans un four ouvert (sous l'air, à une pression ambiante). La vitesse de chauffage est de 5 K / min. Après stabilisation de la température les collectes se font pour chaque spectre pendant 10 min.

IV-1-2-1-Résultats et discussion

L'évolution des spectres Raman de NDAP à différentes températures est représentée dans la figure (IV-1), une tentative d'attribution des pics de vibration Raman, observés entre 253 et 333 K, sont regroupés dans le tableau (IV-1).

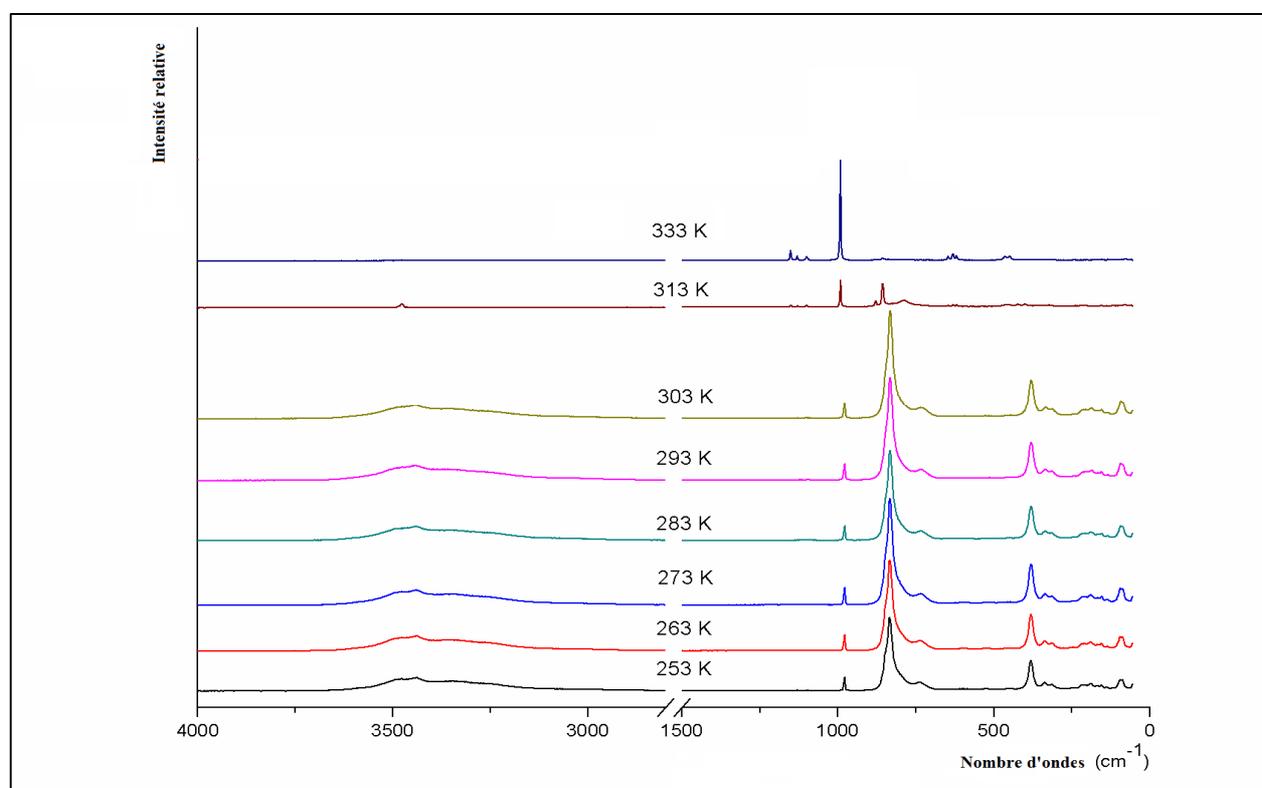


Fig. (IV-1) : L'évolution des spectres Raman de NDAP à différentes températures.

Tableau (IV-1) : Nombres d'ondes (cm^{-1}) et intensités relatives des bandes dans les spectres Raman de $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

T= 293 K	T= 313 K	T= 333 K	Attributions
95 F 135 m 156 tf 195 f		-	$\delta \text{O} \dots \text{O}$
209 tf 220 f		-	$\text{O} \dots \text{H}-\text{O}$ vibrations
324 f 338 f	324 f	-	$\nu_2(\text{AsO}_4)$
382 tF	382 tf		$\nu_2(\text{PO}_4)$
-	-	455 f 469 f 629 m 640 m 658 m	$\delta(\text{PO}_3)$ et $\rho(\text{PO}_3)$
745 mb	-		$\nu_1(\text{AsO}_4)$
824 tF	794 F		$\nu_3(\text{AsO}_4)$
848 tF	862 F		$\nu(\text{P}-\text{OH})$
		862 f	$\nu(\text{As}_2\text{O}_7)^+$
985 F	985 F		$\nu_1(\text{PO}_4)$
-		991 F	$\nu_1(\text{PO}_3)$
-	-	1116 f 1145 f 1167 f	$\nu_3(\text{PO}_3)$ et $(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
1637 b 3354 tb 3459 tb 3491 tb	1637 b 3459 m	-	$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$

*F: forte ; m: moyenne ; f: faible ; t : très ; b: épaulement
 δ : vibration de déformation ; ν : vibration d'élongation*

Avant 313 K: forme de NDAP : état solide:

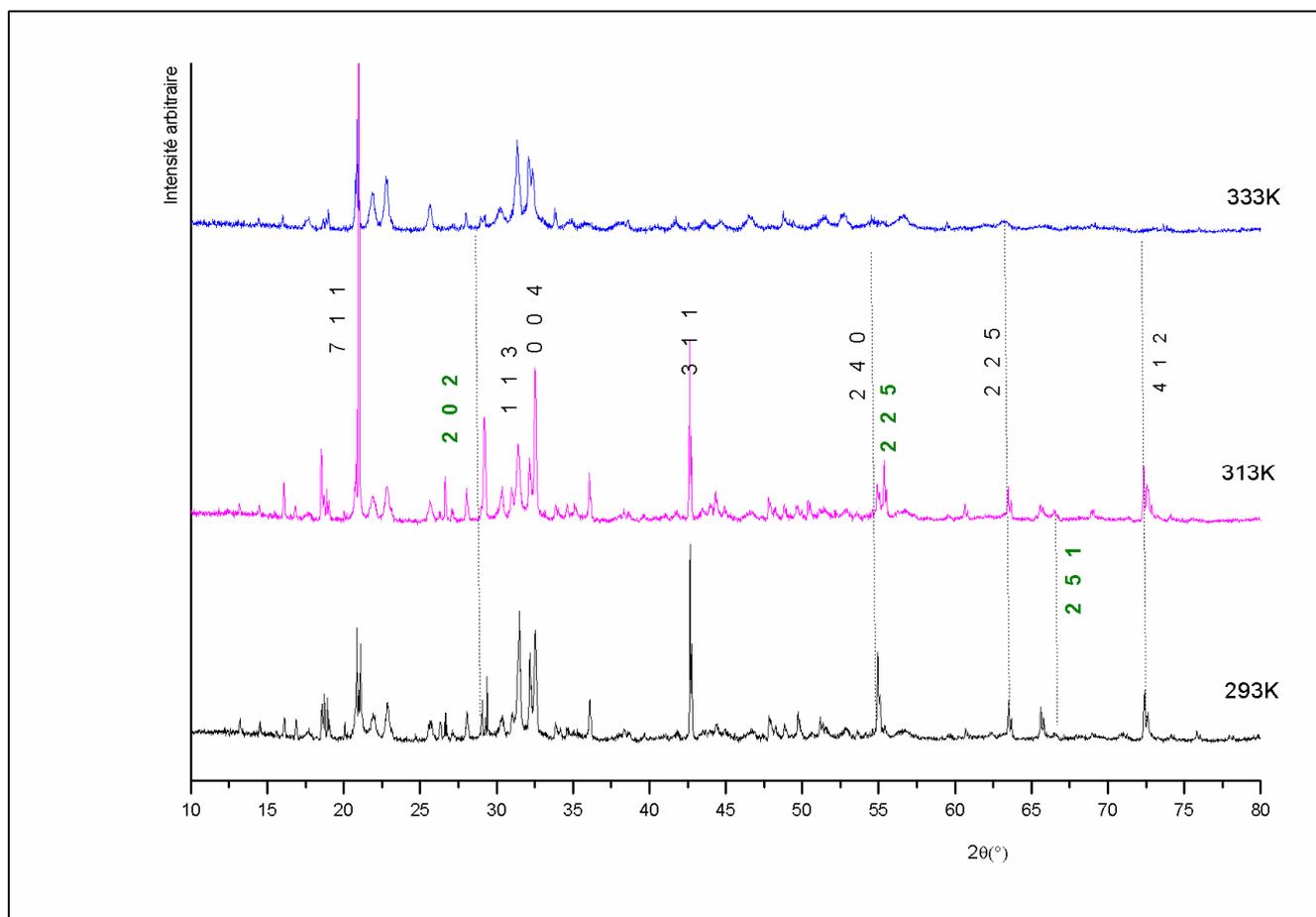
Les vibrations internes dans le spectre Raman des tétraèdres PO_4 sont représentées sur la figure (IV-1). L'élongation symétrique ν_1 à 985 cm^{-1} est très marquée par un pic intense et qui est une caractéristique de ce groupement. A 382 cm^{-1} il apparaît un pic important attribué à $\nu_2(\text{PO}_4)$. Dans la même veine, un pic intense apparaît à 848 cm^{-1} qui correspond à une vibration typique de (P-OH). Nous avons également détecté une vibration large à 745 cm^{-1} qui correspond à $\nu_1(\text{AsO}_4)$ et une vibration à 824 cm^{-1} attribuée à $\nu_3(\text{AsO}_4)$. Toutefois, $\nu_3(\text{PO}_4)$ qui devrait apparaître vers 838 cm^{-1} [4] est invisible car elle est incorporée dans le pic intense mesuré à 848 cm^{-1} .

On peut observer deux faibles pics à 324 et 338 cm^{-1} qui sont associés à $\nu_2(\text{AsO}_4)$. La présence de pics larges détectés à 3354 , 3459 et 3491 cm^{-1} correspond respectivement à ν_1 et ν_3 de l'eau. A partir de spectres Raman réalisés sur KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , CsHSO_4 et CsH_2PO_4 [5-8]. On note que le type et la force des liaisons hydrogène O-H...O restent pratiquement les mêmes dans tous ces solides. Ainsi la vibration d'élongation OH correspondante donne lieu à des bandes larges caractéristiques à 3467 et 1637 cm^{-1} , qui sont associées à des liaisons hydrogène fortes [9]. Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre correspond à celle du composé NDAP monohydrate à 293 K sera utilisé comme étalon figure (IV-2).

À $T=313 \text{ K}$: Forme de NDAP : cristaux liquides

Comme on peut le voir sur la figure (IV-1), l'élévation de la température à 313 K montre des modifications dans le spectre de diffusion Raman de ce composé. Ces changements sont détectés soit par la diminution ou l'augmentation de l'intensité de certains pics, ou bien par leur déplacement vers d'autres fréquences. En fait, la diminution de l'intensité du pic à 382 cm^{-1} est attribuée à $\nu_2(\text{PO}_4)$ et l'augmentation de l'intensité du pic détecté à 985 cm^{-1} est affectée à $\nu_1(\text{PO}_4)$ [10]. Par ailleurs, le déplacement du pic de 848 à 862 cm^{-1} et la diminution de l'intensité du pic à 794 cm^{-1} sont attribuées respectivement à $\nu(\text{P-OH})$ et $\nu_3(\text{AsO}_4)$. En outre, le pic caractéristique

de la vibration $\nu_2(\text{AsO}_4)$ à 324 cm^{-1} reste au même endroit. Nous signalons l'apparition d'un nouveau pic à 3460 cm^{-1} à la place des trois pics larges détectés à (3354 , 3459 et 3491 cm^{-1}). Cette apparition est liée à l'élongation symétrique ν_1 et $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$. La disparition des pics à 209 et 220 cm^{-1} caractérise le changement des vibrations $\text{O}\cdots\text{H}$.



O.

Fig. (IV-2) : Diffractogramme de poudre de NDAP à 293, 313 et 333 K

D'autre part, la figure (IV-6) (chap. IV-2) montre qu'après cette température 313 K la conductivité diminue rapidement et passe de $13,6 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à $7,5 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (à 323 K). Cette variation rapide de la conductivité peut être due à un changement dans l'arrangement atomique de composé. En effet, cette famille de composés est caractérisée par une grande conduction protonique en raison de la présence d'hydrogène situé entre les tétraèdres et les vides interstitiels lui facilitant la

migration des protons de manière à assurer une haute conduction près de la température de décomposition [11]. Cette transformation est donc peut être due au changement des liaisons hydrogène. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse des spectres de diffraction de Rayon X sur poudre à températures 293 et 313 K (figure (IV-3)) qui montre un changement au niveau des quelques pics de diffraction [13,22].

Il est important que le composé NDAP se transforme d'un état solide à un état liquide lors de son chauffage au moyen d'un Banc Koffler à une température au voisinage de 313 K.

A partir des études thermiques (DSC, ATD-TG) [14], aucune perte de masse n'a été détectée à la température de transition de phase à 313K. En effet, le composé NDAP a été transformé à partir d'un cristal solide, avant 313 K, à un cristal liquide à 313 K [12].

A 333 K: déshydratation -décomposition:

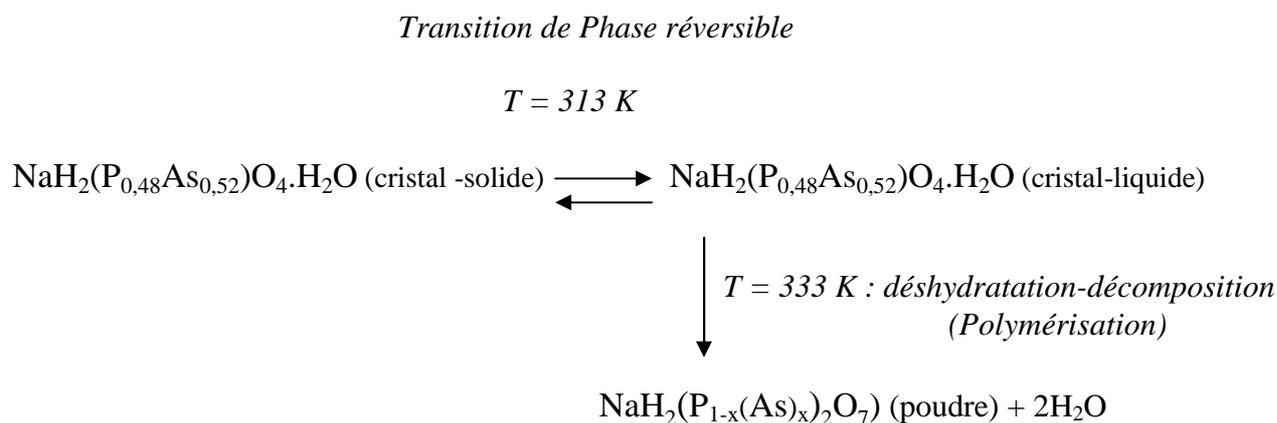
La perte d'eau est très observée face à la disparition des vibrations près de 3400 cm^{-1} . Il y a aussi des changements significatifs des positions et des intensités de certains pics correspondant aux vibrations internes $\nu(\text{PO}_4)$ et $\nu(\text{AsO}_4)$. Il est intéressant de noter la disparition du pic à 985 cm^{-1} attribuée à $\nu_1(\text{PO}_4)$ et son remplacement par un nouveau pic important à 991 cm^{-1} attribué aux vibrations d'étirement $\nu_1(\text{PO}_3)$ [15]. Nous signalons également l'apparition de trois autres pics faibles à 1116, 1145 et 1167 cm^{-1} . Ces pics sont attribués respectivement aux vibrations $\nu_3(\text{PO}_3)$ et (P-O-P) [16]. L'apparition de faibles pics à 455, 469 cm^{-1} et trois bandes moyennes à 629, 640 et 658 cm^{-1} correspondent respectivement à $\delta(\text{PO}_3)$ et $\rho(\text{PO}_3)$.

Les importantes modifications spectrales observées à 333 K correspondent à la transformation chimique de P(As)O_4^3- en P_2O_7^4- et As_2O_7^4- , comme dans le composé similaire CsH_2PO_4 [17]. Ainsi, lorsque le matériau $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est chauffé, il a tendance à perdre son eau, conduisant à une déshydratation à partir de 333 K. En effet, le composé se transforme en une chaîne infinie de polyphosphate-arséniate reliés par des ponts P(As)-O-P(As) .

Par conséquent, il perd deux molécules d'eau de composition, et constitue un polymère de phosphate-arséniate condensé, avec la formule : $\text{NaH}_2(\text{P}_{1-x}(\text{As})_x)_2\text{O}_7$. Cette réaction de décomposition est en parfait accord avec le modèle proposé par K.-S. Lee [1]. La diffraction des rayons X sur poudre du composé NDAP effectué à 333K représentée par la figure (IV-2), montre des changements au niveau des positions et des intensités des quelques pics de diffraction par rapport au diffractogramme réalisé à température $T = 313 \text{ K}$ [12].

IV-1-2-2- Conclusion

Les études faites par spectroscopie Raman, DRX sur poudre et des mesures de conductivité ont montré que la transformation du composé NDAP d'une forme "solide - cristallin" avant 313 K à un "cristal-liquide" à 313 K est pertinente. Nous concluons que la déshydratation-décomposition de $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ commence à 333 K donnant un polymère de formule $\text{NaH}_2(\text{P}_{1-x}(\text{As})_x)_2\text{O}_7$. La réaction proposée est la suivante :



Dans cette étude, nous avons remarqué que ce composé a une particularité par rapport aux autres composés similaires issus de la famille de KDP, cette spécificité se

manifeste par son passage à un état de cristal liquide avant la température de décomposition. Cet avantage est fortement lié à ses propriétés structurales telles que :

- la présence de sodium.
- le désordre structural par substitution partielle du phosphore par l'arsenic.
- la présence d'une molécule d'eau de cristallisation.

IV-2- ETUDE DE LA CONDUCTIVITÉ DU COMPOSÉ

$\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Le matériau mixte élaboré de formule $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ désigné par NDAP appartient à un groupe de composés dont les propriétés sont intermédiaires entre celles d'un sel normal et d'un acide.

IV-2-1- Mesure de l'impédance complexe

La mesure de la conductivité du composé a été déterminée par la méthode d'impédance complexe. Nous avons représenté sur la figure (IV-3) la variation de la partie imaginaire $-Z''$ en fonction de la partie réelle Z' , pour une fréquence, dans un domaine de température allant de 289 K jusqu'à 317 K. Comme le montre cette figure, les points expérimentaux forment des arcs de cercles passant au voisinage de l'origine et centrés au-dessous de l'axe des réels. Un tel comportement montre l'équivalence de ce composé avec le circuit comportant deux paires d'une résistance et une capacité montés en parallèle. La résistance est déterminée par extrapolation à fréquence nulle de l'arc de cercle centré en bas de l'axe Z' . Le tracé des diagrammes met en évidence l'écart à la loi de Debye [18]. Le paramètre α caractérisant cet écart vaut 0,11 à $T = 297$ K, et montre que le matériau suit la loi de Cole-Cole [19].

L'évolution des courbes $-Z''$ en fonction de Z' représente un comportement thermique de la résistance d'un matériau superconducteur. En effet, pour des températures inférieures à celle de la transition, les valeurs de la résistance sont trop élevées. En s'approchant de la transition autour de $T = 296$ K, la résistance diminue de façon significative attribuant au matériau un caractère résistif, ensuite elle continue à diminuer jusqu'à un maximum situé à 313 K.

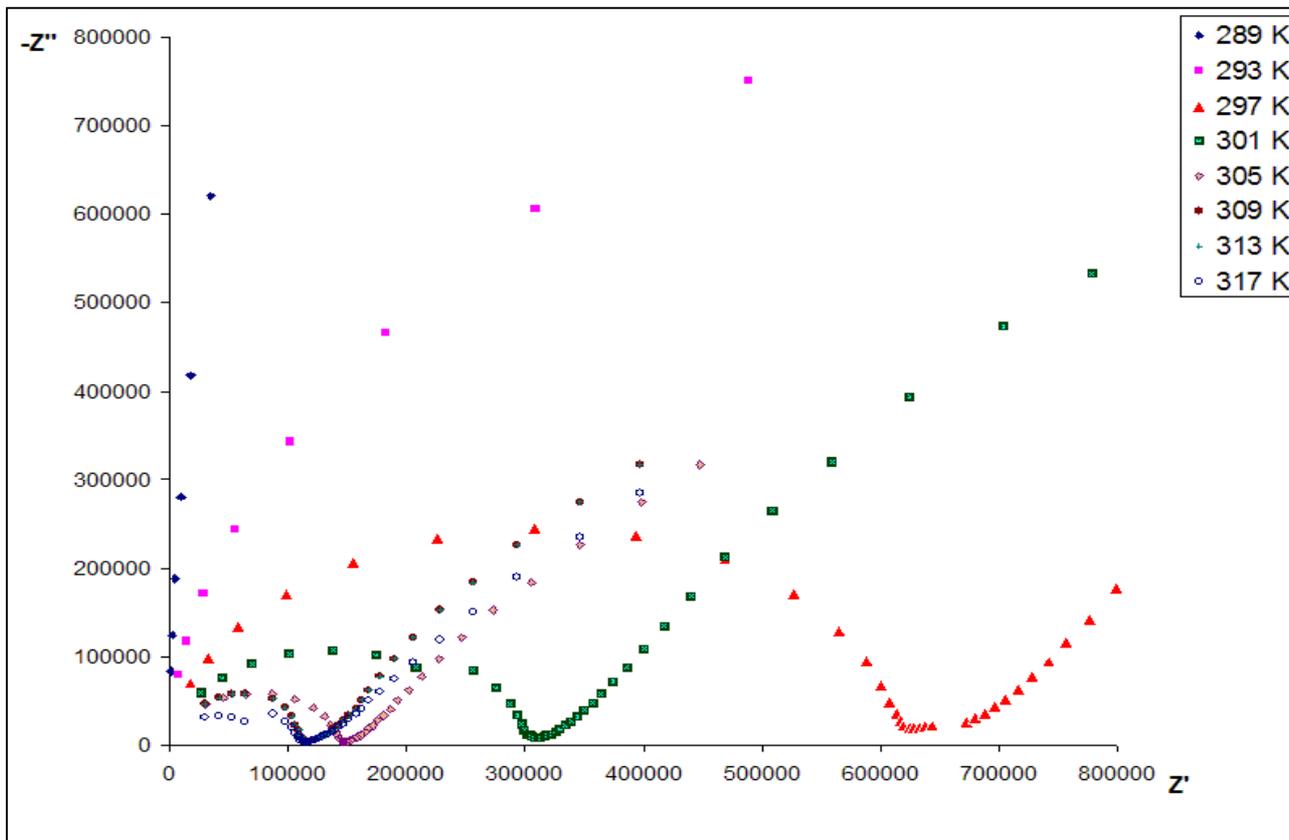


Fig. (IV-3) : Variation de $-Z''$ en fonction de Z' à différentes températures.

IV-2-2- Evolution de la conductivité en fonction de la température

La figure (IV-4) montre l'évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température $\log_{10}(\sigma T) = f(1000/T)$, pour le composé NDAP. Deux parties de la courbe, situées de part et d'autre de la gamme de température 296-313 K dans lesquelles la conductivité varie linéairement. La droite comprise entre ces deux températures suit la loi d'Arrhenius $\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta E_0/k_B T)$. Les deux discontinuités qui apparaissent respectivement à $T = 296$ K et à $T = 313$ K sont en bon accord avec les températures déjà obtenues dans les tracés des analyses ATD-ATG et DSC (refr./echauf.).

La discontinuité observée sur cette courbe à 296 K est accompagnée d'une augmentation notable de la conductivité, en effet cette conductivité passe de $\sigma = 8,52 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (à 293 K) à $\sigma = 1,07 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (juste après 296 K), ensuite elle continue à augmenter pour atteindre la valeur $3,6 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 313 K. Quant à l'énergie d'activation, elle atteint la valeur 0,39 eV dans le domaine des basses températures.

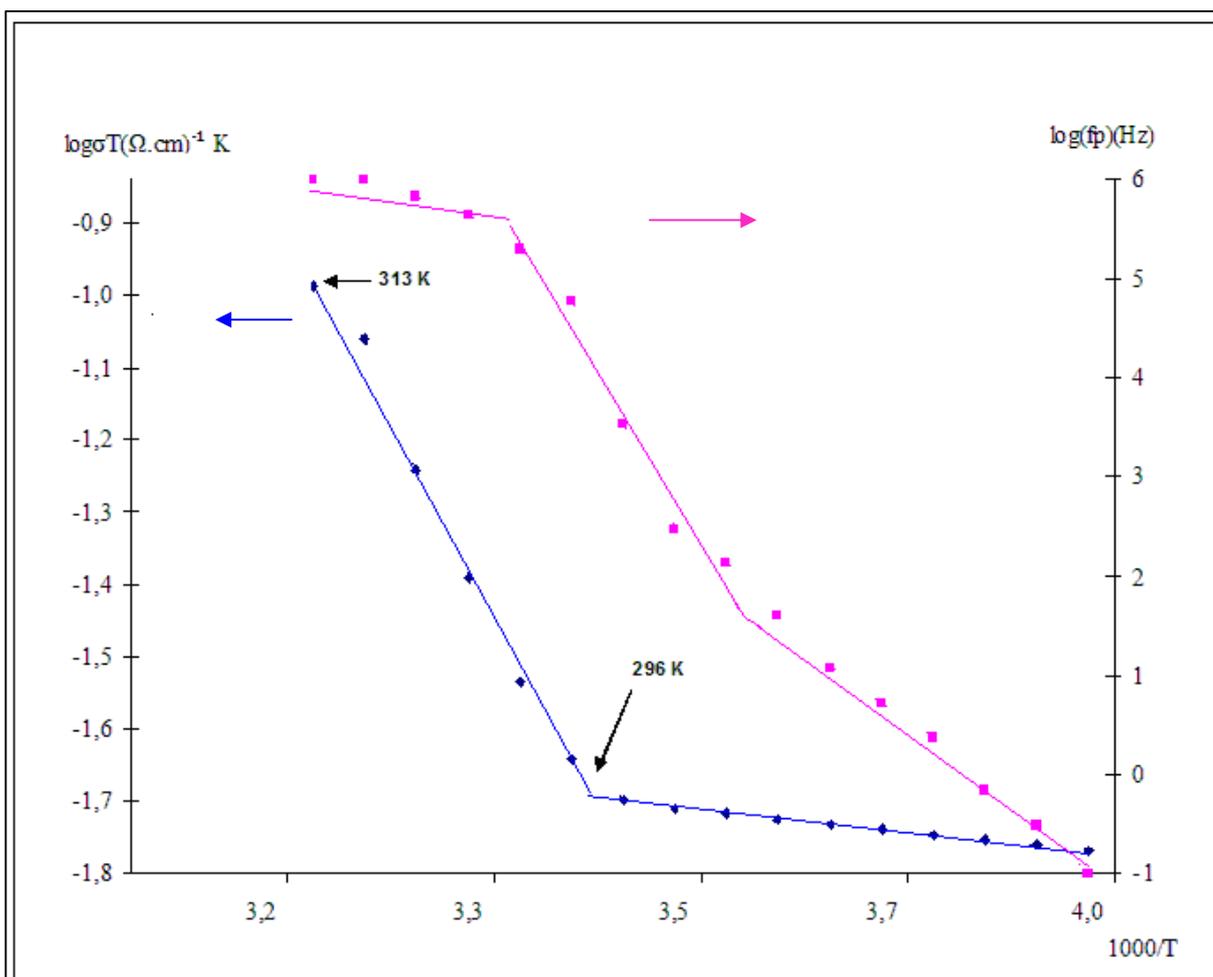


Fig. (IV-4) : Evolution de la conductivité et $\log(fp)$ en fonction de l'inverse de la température $\log_{10}(\sigma T)$ et $\log(fp) = f(1000/T)$, pour le composé NDAP.

En fait, pour les conducteurs ioniques (IC) la conductivité peut atteindre $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ alors que pour les conducteurs superioniques (SIC) cette conductivité est au moins égale à $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. La principale différence entre ces deux groupes de matériaux dérive de l'énergie d'activation (ΔE_{σ}), en effet, dans le cas des (SIC), ΔE_{σ}

est inférieure à 0,4 eV, alors que pour les (IC), les valeurs habituellement observées varient entre 0,6 et 1,2 eV [20]. En se basant sur la conductivité anormalement élevée et le comportement de l'énergie d'activation précédemment observés (DSC et ATD), la transition de phase détectée à $T = 296$ K indique bien une transition de phase super conductrice protonique [21].

Enfin, au-delà de la température 313 K, la conductivité commence à diminuer et peut être interprétée par une modification importante de la structure [12]. Le mécanisme structural de la conductivité des protons du composé NDAP est similaire à celui rencontré dans la famille des KDP. Une caractéristique essentielle de ce produit est la présence probable de défauts statiques, liés au processus de substitution qui contribue à l'augmentation du désordre dynamique et statique dans ce matériau [11]. Ce désordre conduit à une augmentation du nombre de positions équivalentes pour les protons facilitant ainsi leur migration à travers le cristal. Par conséquent, l'occupation d'un proton d'un site interstitiel devrait être possible et sa migration d'un atome d'oxygène de $P(As)O_4^{3-}$ à un autre est accompagnée par la formation d'une liaison hydrogène. Ainsi, la transition de phase super-protonique pourrait correspondre à une réorientation rapide du groupement $H_2P(As)O_4$ de la phase à haute température. Le désordre des ions contribue alors à cette conductivité anormalement élevée comme dans le cas de $NH_4H_2(P_{0,52}As_{0,48})O_4$ [11].

IV-2-3- Formalisme du modulus complexe

Nous avons introduit le formalisme du modulus complexe qui présente l'avantage par rapport à celui de l'impédance complexe de réduire ou même supprimer les effets des joints de grains, la polarisation des électrodes ou autres effets interfaciaux dans les électrolytes solides [23].

L'analyse de la réponse en fréquence des données de conductivité dans le cadre du formalisme du modulus complexe $M^* = 1/\varepsilon^* = j\omega C_0 Z^*$, permet d'avoir accès aux paramètres des porteurs de charge tel que la concentration des porteurs, leur fréquence de saut ou leur temps de relaxation [24-27]. Elle permet également de déterminer un autre paramètre, le coefficient de couplage β . Ce paramètre traduit l'écart entre la

fonction de relaxation électrique relative à un électrolyte solide réel et la fonction de relaxation de type Debye relative à électrolyte solide idéal.

La variation de la partie imaginaire du modulus M'' avec la fréquence relative à un électrolyte solide idéal donne un pic de Debye symétrique dont la largeur à mi-hauteur est égale à 1,14 décade. Par contre pour un électrolyte solide réel, le pic de M'' correspondant s'élargit et présente une dissymétrie du côté des hautes fréquences avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) tel que $\beta = (1,14) / (\text{FWHM})$ [28]. Le paramètre β a fait l'objet de différentes interprétations. K.L.Ngai [29, 30] décrivent ce paramètre comme étant une caractéristique de coopération entre porteurs de charges. Il traduit alors l'importance du couplage entre ions mobiles au cours des processus de conduction. La variation de $\log(M')$ en fonction de $\log f(\text{Hz})$ à différentes températures est représentée dans la figure (IV-5) pour l'échantillon de NDAP (M' étant la partie réelle du modulus complexe).

M' atteint une valeur constante à haute fréquence et basse température ($M'_\infty = 1 / \epsilon'_\infty$) confirmant ainsi que la polarisation des électrodes est négligeable dans le domaine de température étudié [31, 32].

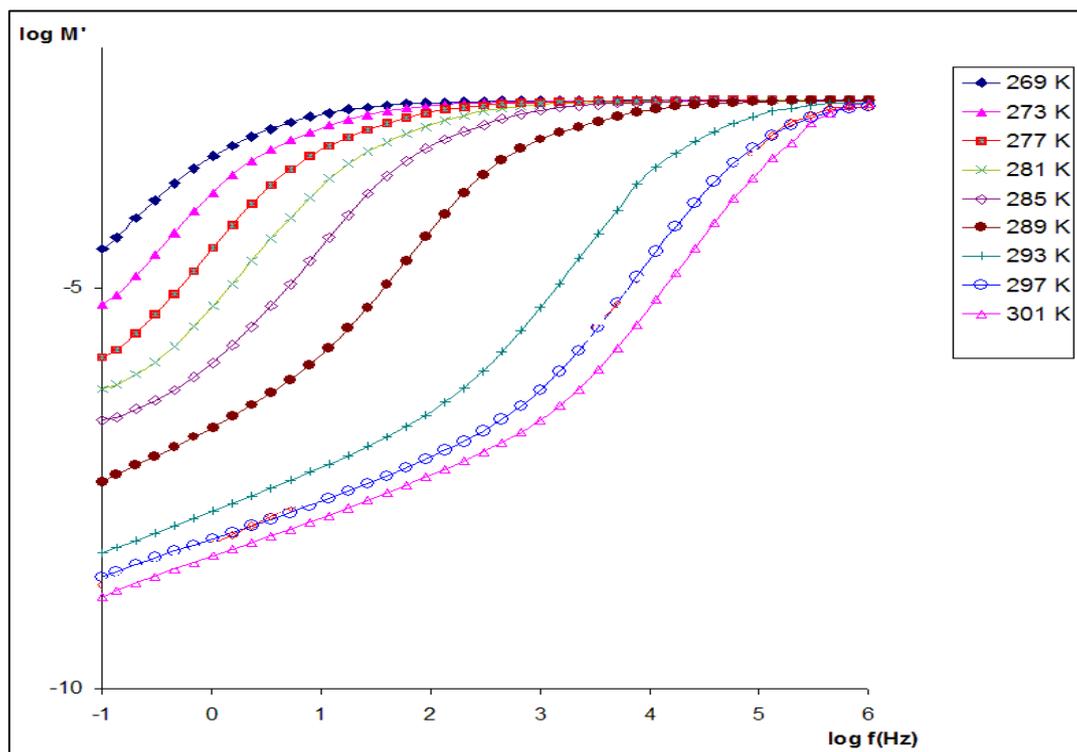


Fig. (IV-5) : Variation de $\log M'$ en fonction de $\log f(\text{Hz})$ à différentes températures

Nous avons également représenté la partie imaginaire normalisée M''/M''_{max} en fonction de $\log(fp)$ (fp : représente la fréquence seuil) dans la figure (IV-6). Toutes les courbes montrent des pics asymétriques centrés approximativement dans la région de dispersion de M^* pour une température donnée. Lorsque la température augmente, les maxima des pics asymétriques de M'' se déplacent vers les hautes fréquences [33].

Le domaine de fréquence situé à gauche du pic correspond à des mouvements à longue distance des ions H^+ mobiles et le domaine situé à droite du pic correspond à des ions plus confinés dans leur puits de potentiel. Le petit domaine de fréquence où le pic est observé correspond au passage à fréquence décroissante d'une mobilité à courte distance à une mobilité à longue distance [32]. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de la M''/M''_{max} à 297 K, est nettement plus large (2,25 décade) que celle d'un pic de Debye (1,14 décade) [34] et il en résulte une valeur du paramètre de Kohlrausch $\beta = 0,5$. La valeur du paramètre β , nettement plus petite que 1, peut être attribuée à l'existence d'une distribution des temps de relaxation dans le matériau. Une telle

interprétation a été adoptée pour de nombreux électrolytes solides [35,36] et confirme la validité de ce modèle pour un conducteur protonique dans cette famille.

Sur la figure (IV-4) où nous avons représenté simultanément les courbes $\log_{10}(\sigma T)$ et $\log(fp)$ en fonction de $(1000/T)$, les droites quasi-parallèles observées avant et après la transition de phase superconductrice indiquent que les énergies d'activation déterminées à partir de la conductivité et de la fréquence seuil ($\Delta E_{\sigma} = 0,39$ eV; $\Delta E_f = 0,4$ eV) sont très voisines. Ce résultat suggère qu'un mécanisme de type "hopping" [32,37] est responsable de la conduction protonique au sein du matériau $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

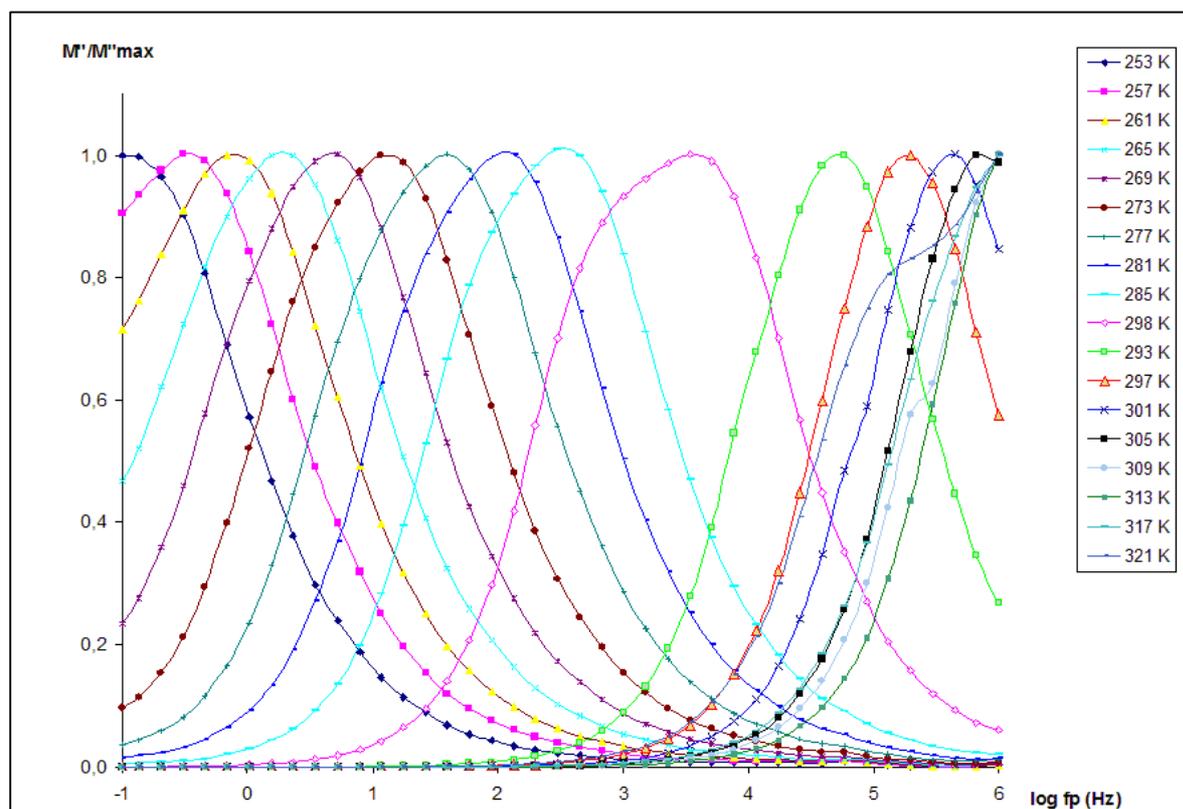


Fig. (IV-6) : Variation de M''/M''_{\max} en fonction de $\log(fp)$.

IV-2-4 - Conclusion

La courbe de la conductivité de NDAP $\log_{10}(\sigma T) = f(1000/T)$ montre d'une part une augmentation de la conductivité à température ambiante et d'autre part une faible

énergie d'activation (0,39 eV). Ce comportement est fortement couplé avec la modification structurale provoquée par la transition de phase super-protonique.

Cette superconductivité est due essentiellement à la migration des protons d'hydrogène par saut d'un site à un autre voisin, par un mécanisme analogue de celui de type "hopping".

L'intérêt est double pour le présent composé. En effet, i) il présente d'une part, une conductivité plus élevée que celle de solides KH_2PO_4 ($\sigma = 10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) et NaH_2PO_4 ($\sigma = 8,52 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), ii) et d'autre part, il montre une superconductivité à l'ambiante. Ceci constitue une originalité pour cette famille de composés et donne des perspectives pour leur utilisation dans des applications technologiques (piles à combustible...). Nous réalisons actuellement une collaboration avec une société polonaise pour l'application de ce composé en tant que électrolyte ou membre pour la pile à combustible, les expériences sont encore à l'échelle pilote.

IV-3- ETUDE DIELECTRIQUE DU COMPOSE NDAP : TRANSITION PARA-FERROELECTRIQUE

Le composé présente une transition de phase structurale intéressante (T.Ph, IV) détectée à 272 K. Ainsi, le but de cette étude est de rapporter les résultats des analyses faites à partir de la spectroscopie d'impédance afin d'élucider la ferroélectricité de cette transition.

IV-3-1- Préparation et mesures

Les mesures de la permittivité diélectrique complexe ($\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$) ont été réalisées dans un intervalle de fréquence allant de 1 à 10^6 Hz et dans une plage de température variant de 233 à 323 K. Pour couvrir la gamme de fréquences ci-dessus, un spectromètre *ALPHA NOVOCONTROL* intégrant une interface diélectrique a été employé avec une précision de $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon' = 10^{-5}$. Dans ces expériences, la température a été contrôlée par un jet d'azote (*QUATRO de Novocontrol*) avec une erreur de température de $\pm 0,1$ K lors de chaque balayage unique de la fréquence. Les cristaux de NDAP ont été broyés et pressés sous forme de pastilles de 10 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur sous une pression de 200 MPa à température ambiante. Des électrodes en or circulaire ont été déposées pour réaliser ces expériences.

IV-3-2- Etude diélectrique et discussion

La figure (IV-7) représente la variation de la permittivité diélectrique ϵ'_r de NDAP en fonction de la température pour quatre fréquences sélectionnées. Trois pics sont détectés dans l'intervalle de température étudié de 233-333 K, qui correspondaient aux températures des transitions de phases observées par DSC au cours du chauffage. La première anomalie, observée à 272 K, correspond à une transition de phase para-ferroélectrique [14]. Le second pic à 296 K indique une transition de phase super

conductrice protonique [21]. Enfin Le pic le plus intense à 324 K (par ATD et 328 K par DSC) correspond à la transition solide \rightleftharpoons liquide du composé [12].

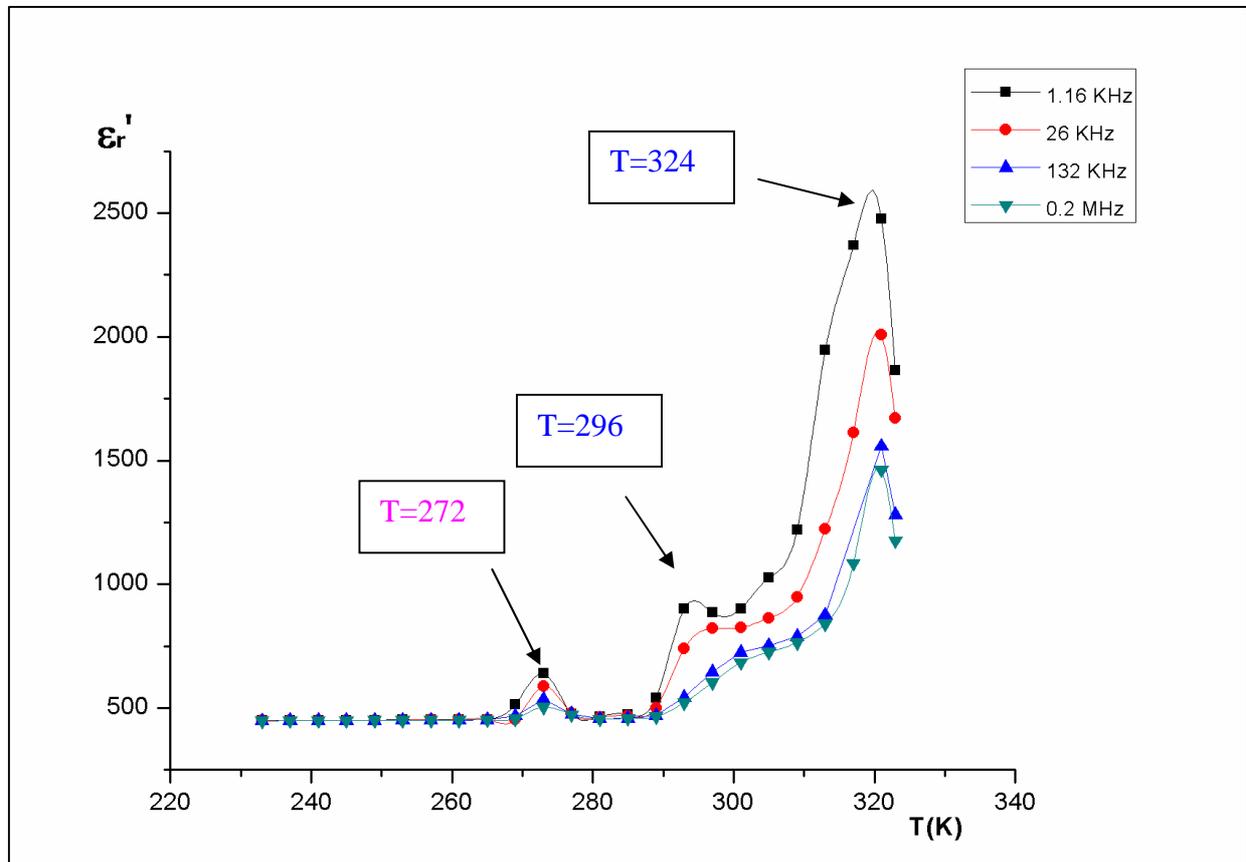


Fig. (IV-7) : Variation de la Permittivité de NDAP en fonction de la Température.

La figure (IV-8) montre l'évolution des pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ en fonction de la température pour différentes fréquences. Les valeurs de $\text{tg}\delta$ sont relativement importantes, et indiquent la présence d'une importante contribution de la conductivité dans ce matériau. Les valeurs des pertes diélectriques restent faibles au moment de la transition (à 272 K). Ensuite nous signalons une augmentation brusque de cette perte. La position du maximum $\text{tg}\delta$ se déplace vers les températures les plus élevées quand la fréquence augmente.

On remarque qu'à la température de transition à 272 K, le maximum de la constante diélectrique dans la variation de $\epsilon' = f(T)$ coïncide avec un minimum dans la

perte diélectrique $\tan \delta = f(T)$, ce comportement est probablement lié à l'existence d'une transition para-ferroélectrique à cette température [40-42].

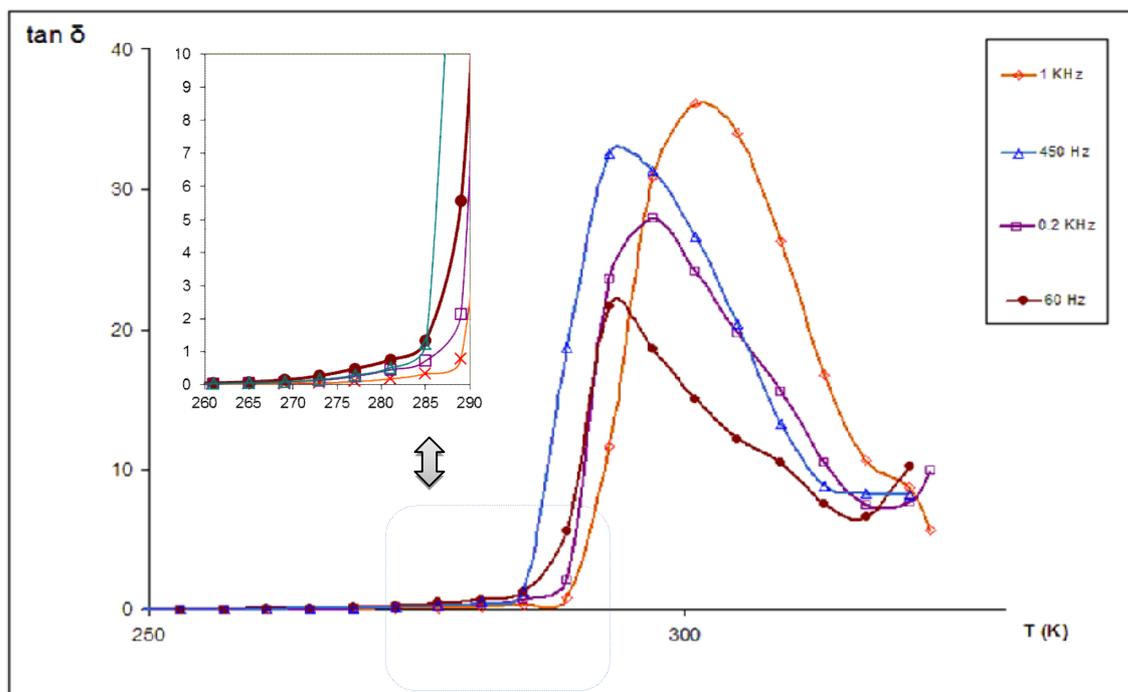


Fig. (IV-8) : Evolution de la perte diélectrique $\tan \delta$ en fonction de la température pour différentes fréquences de NDAP.

D'autre part, l'évolution de l'inverse de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ'_r , au voisinage de la température de transition est montrée dans la figure (IV-9). Cette transition à 272 K se manifeste par un minimum dans l'inverse de ϵ'_r , cela montre que ϵ'_r suit la loi de Curie –Weiss dans un faible domaine de la température allant de 260 à 278 K. La loi de Curie –Weiss s'écrit sous la forme :

$$\epsilon'_r = \frac{C}{T - T_c}$$

C : constante de Curie.

T_c : température de Curie ou moment de transition.

T : température absolue.

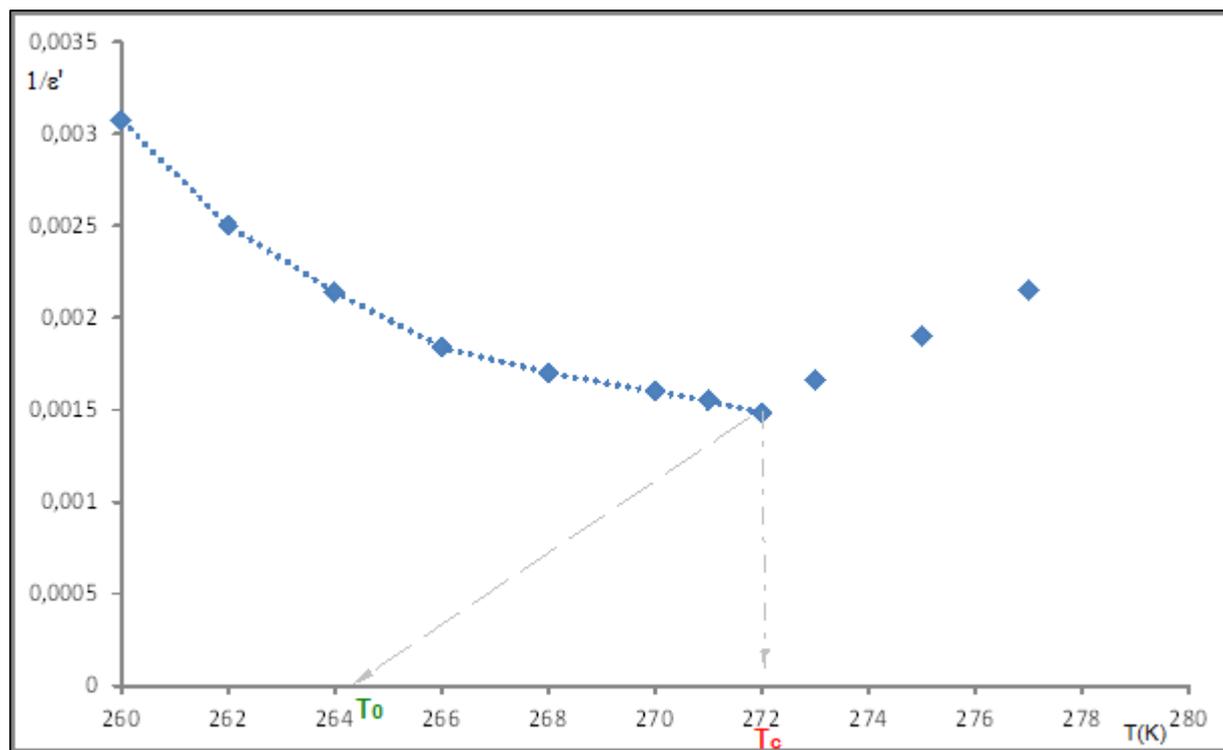


Fig. (IV-9) : Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température du NDAP.

On remarque que la température de Curie-Weiss (T_0) est différente du point de Curie T_c (température pour laquelle ϵ'_r est maximale) T_0 (264K) < T_c (272K), cela montre que cette transition de phase est de premier ordre. Notant que cette évolution est en bon accord avec les résultats de l'étude thermique (chap. III). La valeur de la constante de Curie est de l'ordre de $C \approx 5,3 \times 10^3$ ce qui est en accord avec celles trouvées pour les composés : KH_2PO_4 et $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [38].

L'évolution thermique de la constante diélectrique ϵ'_r présente à T_c une discontinuité qui se traduit pratiquement par un maximum dans la variation de $\epsilon'_r = f(T)$. Ce qui est probable que le composé NDAP passe d'un état paraferroélectrique à un état ferroélectrique à $T = 272$ K [38,41].

Cette hypothèse est confirmée par une étude de l'évolution de la réponse non linéaire (SHG) (figure (IV-10)), faite avant et après la température de transition à 272 K. On remarque qu'une réponse presque nulle à 258 K puis un saut brutal de la

réponse de SHG à 273K, cela implique que ce matériau possède un groupe d'espace centrosymétrique avant la transition puis un groupe d'espace non centrosymétrique à la température de la transition à 272 K [14]. Plus précisément, l'affinement du paramètre de la maille à T=275 K avec la méthode de poudre "Pattern Matching" a montré que le composé NDAP cristallise dans un système monoclinique $P2_1$ avec les paramètres de la maille suivantes : $a=8,7046(5) \text{ \AA}$

$$b=5,8595(1) \text{ \AA}$$

$$c= 6,47848(7) \text{ \AA}$$

$$\text{et } \beta= 101,075(12)^\circ.$$

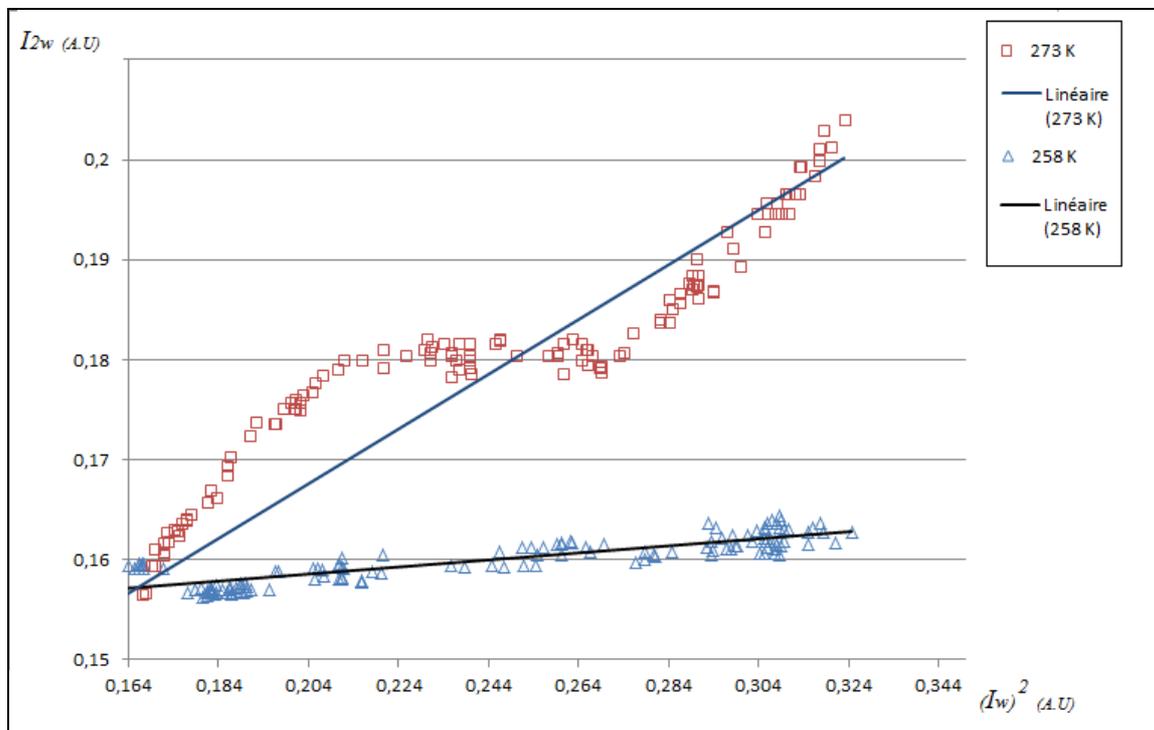


Fig. (IV-10) : Evolution de la réponse SHG (Second Harmonic Generation) avant et après la température de transition à 272K.

IV-3-3- Conclusion

● Les comportements de la permittivité diélectrique ϵ'_r , son inverse $1/\epsilon'_r$ et de la perte diélectrique $\text{tg}\delta$ au cours de la transition de phase réversible à 272 K confirment que cette transition est de type para-ferroélectrique. Cette dernière est confirmée aussi par les mesures de SHG.

● La particularité de ce composé c'est que cette transition est détectée à température beaucoup plus proche de l'ambiante que celles détectées dans les composés similaires, en effet les températures de transition para-ferroélectrique augmentent en passant de KH_2PO_4 (122K) à RbH_2PO_4 (147K) à CsH_2PO_4 (153K) à $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (272K).

IV-4- ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES NON LINEAIRES QUADRATIQUES

IV-4-1- Objectif de l'étude

Le KDP est un matériau de référence pour l'optique non linéaire élevée, du fait de sa susceptibilité quadratique appréciable, et de sa très bonne transparence dans le domaine spectral de 0,2 – 1,7 μm . En particulier, des travaux de recherche aux Etats-Unis (*National Ignition Facility*), ont permis d'obtenir, par croissance de cristaux de KDP, de grande taille, des doubleurs de fréquences adaptés à des faisceaux laser de grande section (plusieurs dizaines de centimètres). Compte tenu des puissances laser mises en jeu, il est alors nécessaire de substituer partiellement l'hydrogène par le deutérium pour empêcher l'effet Raman. L'objectif de ces travaux [42,43] est d'obtenir des lasers de très haute puissance (de l'ordre du mégajoule), afin de simuler au laboratoire, la fusion thermonucléaire par confinement inertiel pour des applications militaires et fondamentales. Ces sources comprennent des chaînes laser, (environ 200), avec des faisceaux de (40 x 40) cm^2 de section, à une longueur d'onde autour de 1,06 μm . L'énergie du faisceau est ensuite amplifiée. Il est ensuite nécessaire de convertir cette longueur d'onde infrarouge vers le visible (532 nm) et l'ultraviolet (355 nm) [43,44]. Les cristaux géants de KDP sont parfaitement adaptés pour réaliser ce type de conversion.

Le composé NDAP semble prometteur en termes de propriétés ONL quadratiques [14], puisqu'il appartient à une famille de composés (dérivés du KDP) ayant de bonnes propriétés d'optique non linéaire quadratique et pouvant également présenter un grand intérêt pour des applications dans le domaine de l'électro-optique [45,46]. Par ailleurs, ce composé cristallise dans un groupe d'espace non-centrosymétrique à l'ambiante. Le but de cette étude est de mettre en évidence les propriétés ONL de ce matériau, de les quantifier et de présenter les résultats des mesures effectuées à partir d'une source laser nanoseconde (*SAGA de Thales Laser*) dans le proche infrarouge, afin d'évaluer l'efficacité de ce produit vis-à-vis à la réponse

de SHG ainsi que suivre l'évolution de cette réponse en fonction des transitions de phase. Ce dernier point constitue une étude originale, très peu représentée dans la littérature [47].

IV-4-2 - Préparation et mesures

La réponse quadratique ONL du composé $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été évaluée en effectuant une étude de SHG (*Second Harmonic Generation*) sur un échantillon de poudre. Cet échantillon est finement broyé (taille moyenne des particules $\leq 50\mu\text{m}$) à partir de cristaux massifs (Figure (IV-11)) préalablement sélectionnés au moyen d'un microscope polarisant. La taille des particules joue un rôle important pour permettre de comparer divers échantillons de différents matériaux entre eux, ici nous avons choisi une taille moyenne de particules de l'ordre de $50\mu\text{m}$ [48]. Une représentation schématique de la configuration du montage de SHG est montrée dans la figure (IV-12). Les mesures ont été effectuées en adaptant et perfectionnant la technique de *Kurtz et Perry* [49] en utilisant un montage où le signal de second harmonique est collecté à 90° du faisceau incident, et en faisant varier l'intensité du faisceau incident fondamental, ce qui permet d'améliorer considérablement la précision des mesures ONL.

Le porte-échantillon est constitué de deux lames de pyrex de dimensions $(25 \times 75 \times 1) \text{ mm}^3$ (*Can-Lab*). La poudre est placée en sandwich entre ces deux lames, qui sont séparées par une épaisseur de 0,3 mm.

Un faisceau laser d'une longueur d'onde $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ est émis par un laser Nd^{3+} : YAG laser nanoseconde déclenché (*SAGA de Thales Laser*) avec un taux de répétition de 10 Hz des impulsions émises par cette source (durée des impulsions 10 ns). Un filtre de type *Schott RG 1000* est utilisé pour éliminer toute lumière visible provenant de la source laser ou de l'environnement du laboratoire. L'intensité fondamentale du faisceau entrant est rendue variable en utilisant la rotation d'une lame demi-onde placée entre deux polariseurs croisés. Puis le faisceau incident de source laser est divisé en deux ; la plus grande partie étant envoyée sur l'échantillon de NDAP, et l'autre sur un échantillon de référence (poudre de NPP). L'échantillon de

NDAP est placé dans une cellule thermostatée, dont la température peut être contrôlée avec une bonne précision ($\pm 10^{-1}K$), entre 250 et 350 K. La détection est assurée par un tube photomultiplicateur connecté à un ordinateur synchronisé avec le laser. L'ensemble four et photomultiplicateur sont placés dans une chambre noire.

Le faisceau laser harmonique ($\lambda = 532 \text{ nm}$) émis par les échantillons (NDAP et KDP) est orienté selon un angle d'incidence de 45° par rapport au faisceau laser fondamental à $1,064 \mu\text{m}$. Le signal SHG à 532 nm est focalisé sur un photomultiplicateur à l'aide de deux lentilles de collection. Des filtres appropriés sont utilisés pour éliminer les photons IR à $1,064 \mu\text{m}$ à l'entrée du photodétecteur. Ensuite le signal détecté est traité par un échantillonneur-intégrateur ou « boxcar » (*Stanford research System*) pour éliminer le bruit entre les impulsions laser et pour moyenner le signal sur plusieurs tirs du laser. Une faible intensité de faisceau IR de référence est extraite par une lame de verre placée à un angle d'incidence 45° , pour être envoyé sur un composé de référence fortement non linéaire le NPP (N-4-nitrophényl-prolinol) [50]. Cet échantillon de NPP émet un fort signal de SHG qui est proportionnel au carré de l'intensité du faisceau laser incident. La variation du signal de SHG émis par les échantillons de KDP ou de NDAP est enregistrée sur l'ordinateur en fonction du signal de SHG de la référence fournie par la poudre de (NPP).

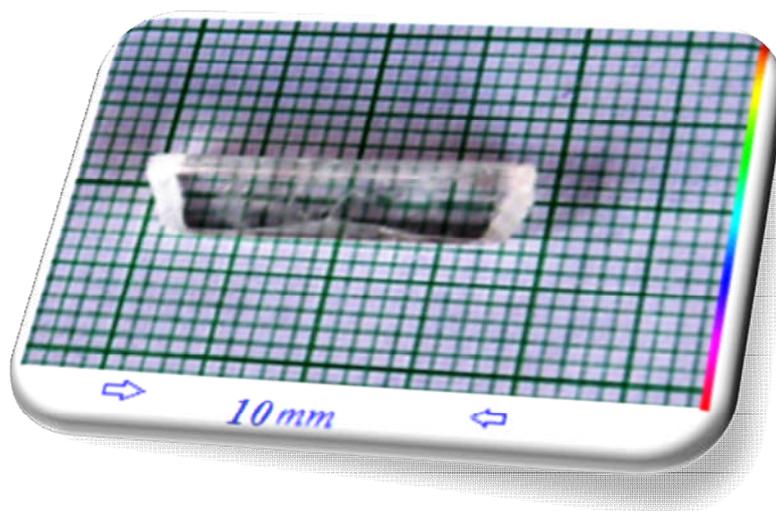


Fig. (IV-11) : Photo d'un cristal de NDAP.

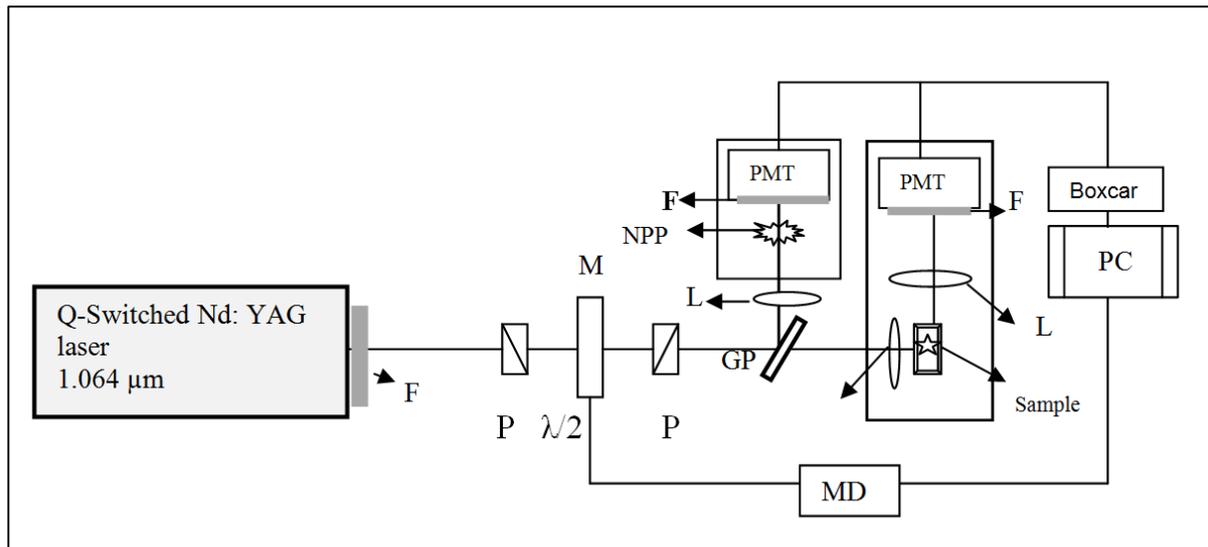


Fig. (IV-12) : Représentation schématique de l'expérience de SHG

F = Filtres

M = Support rotatif motorisé de la lame demi-onde

GP = lame de verre

L = Lentille

P = polariseurs

PMT : Tube photomultiplicateur

MD : alimentation du moteur rotatif

IV-4-3- Etude d'optique non linéaire quadratique

IV-4-3-1-Réponse d'ONL par un test direct

Un test primaire est nécessaire avant d'installer tous les dispositifs expérimentaux; les deux poudres des deux composés (KDP et NDAP) sont exposées directement à un faisceau du laser nanoseconde, le résultat étant l'émission d'une lumière verte qui est clairement observable à l'œil nu, ce qui montre que ces deux composés présentent une réponse ONL à $\lambda_0=532$ nm, et garantit donc la possibilité d'utiliser l'expérience de la figure (IV-14) pour étudier la réponse ONL du NDAP de manière plus quantitative.

IV-4-3-2-Réponse SHG par un test approfondi à l'ambiante

La variation de l'intensité des signaux de second harmonique émis par les échantillons KDP et NDAP est enregistrée sur l'ordinateur en fonction du signal de référence. La dépendance du signal ($I_{2\omega}$) en fonction du carré de l'intensité laser incidente (I_{ω})² est indiquée dans la figure (IV-13). Cette variation est linéaire pour les deux composés KDP et NDAP, ce qui confirme bien que notre composé possède une réponse non linéaire à 532 nm par doublement de fréquence. Par ailleurs, les deux courbes présentent successivement deux pentes X très proches et égales à ($X_{\text{KDP}}=0,36$ et $X_{\text{NDAP}}=0,33$).

Cette proximité des deux valeurs de X montre que le NDAP présente une efficacité de conversion presque identique à celle du KDP, plus précisément dans un rapport d'environ 0,9 fois par rapport au KDP.

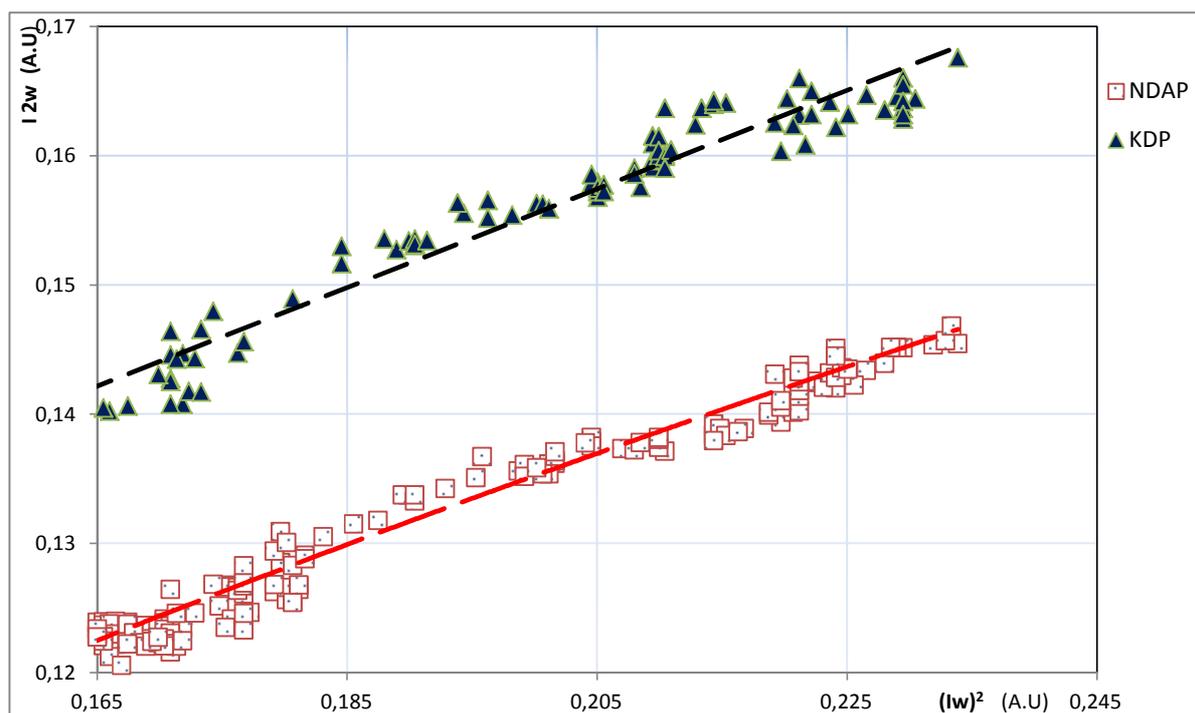


Fig. (IV-13) : Evolution de la réponse non linéaire (SHG)

pour les deux composés KDP et NDAP.

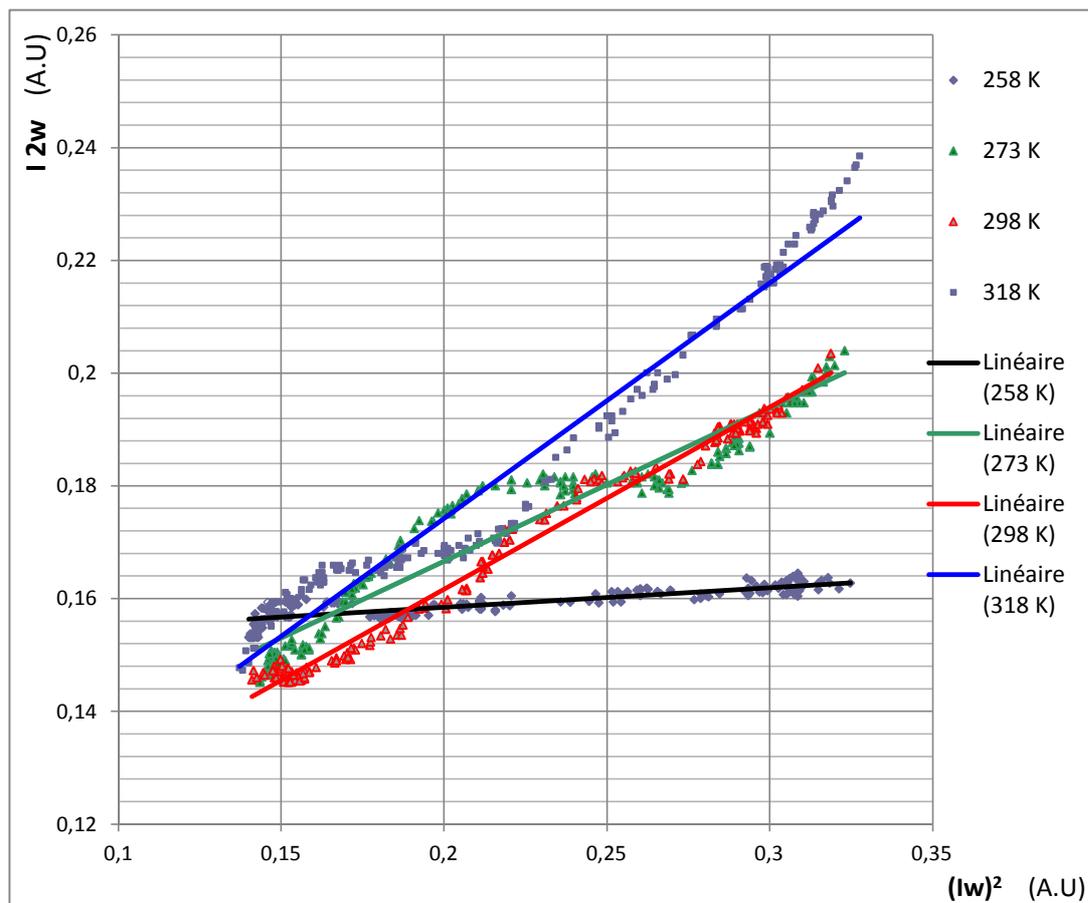


Fig. (IV-14) : Evolution de la réponse SHG en fonction de la température.

IV-4-3-3- Test approfondi en fonction des transitions de phase

La figure (IV-14) montre l'évolution de la réponse non linéaire en fonction des transitions de phase. On observe tout d'abord une réponse presque nulle à 258 K, ce qui confirme bien que notre matériau se trouve dans un groupe d'espace centrosymétrique ; puis on remarque un saut brusque de la réponse de SHG à 273 K, en corrélation avec l'étude thermique. Cette température présente une transition de phase réversible para-ferroélectrique [14] (chap. IV-3) ; ce qui confirme bien le changement structural du composé NDAP. En effet il passe d'un groupe d'espace centrosymétrique à un groupe d'espace non centrosymétrique. Par ailleurs, ce phénomène est accompagné d'une enthalpie assez faible déterminée par DSC ($\Delta H = 0,55 \text{ kJmol}^{-1}$).

Par contre, l'intensité de la réponse non linéaire n'a pas changé à 298 K, ce qui correspond à la transition de phase vers une phase superconductrice. Cela montre que l'accroissement de l'agitation thermique, qui a pour conséquence d'augmenter la rotation des groupements $H_2(P/As)O_4$, n'a pas d'effet sur la réponse non linéaire.

A 318 K, on constate une légère augmentation de la réponse non linéaire ; en considérant l'étude thermique, cette température se trouve dans un domaine de la transition de phase solide-cristal liquide. Il convient de noter que, malgré le caractère apparemment plus désordonné d'une phase liquide par rapport à une phase solide, la réponse ONL ne diminue pas, elle a même tendance à augmenter. Ce phénomène indique donc que la phase cristal-liquide possède un ordre polaire, non centrosymétrique, peut-être induit par un champ électrique interne résiduel. On voit ici en quoi l'utilisation de techniques d'optique non linéaire quadratique est importante pour obtenir des informations structurales sur certaines phases du matériau, car les méthodes classiques d'analyse thermique ne permettent pas de savoir si, dans une phase donnée, l'ordre est centro-symétrique ou non.

IV-4-4-Conclusion

Une étude expérimentale approfondie des propriétés non-linéaires a été entreprise avec succès par des mesures de SHG. Ce résultat montre, pour le NDAP, une efficacité proche de celle de KDP, ce qui paraît encourageant pour l'application de ce composé dans des dispositifs de dédoublement de fréquence. Le comportement de la réponse non linéaire au cours des différentes transitions de phase confirme bien les changements de symétrie associés à ces transitions, notamment l'existence d'une transition para-ferroélectrique à 272 K. Ensuite, au cours de la transition superconductrice, on constate que l'augmentation de l'agitation thermique n'a pas d'effet sur la réponse non linéaire. Enfin on conclut à une possibilité d'accroissement de la réponse non linéaire pour ce composé lorsqu'il se trouve dans un état cristal-liquide (voir chap. IV-1). Ce dernier point mériterait une étude plus approfondie, notamment en ce qui concerne la possibilité de l'existence d'un champ électrique résiduel dans la structure, qui conduirait à orienter la phase cristal-liquide selon une symétrie polaire.

CONCLUSION DU CHAPITRE IV

A partir de l'étude des propriétés physiques du matériau on a détecté des transitions de phases à 272, 296 et 324 K.

La transition située à 324 K correspond à un changement d'état solide \rightleftharpoons liquide, cette transition réversible est de second ordre, de ce fait elle s'étale sur un domaine de température allant de 313 jusqu'au 328 K. En s'appuyant sur l'étude spectroscopique de diffusion Raman et l'étude de DRX poudre, nous avons pu montrer que la transformation du composé NDAP d'un état « solide-cristallin » à un état « cristal-liquide » à 313 K est pertinente. Cette confirmation ouvre l'horizon pour d'autres études sur ce composé à cette température (notamment son application aux modulateurs spatiaux de lumière) en effet les cristaux liquides ferroélectriques sont très rares*.

De même, on a aussi montré, à partir de cette même étude, que le composé se transforme à partir de $T=333$ K en une chaîne infinie de polyphosphate-arséniate relié par des ponts (P/As)-O-(P/As) et que la déshydratation-décomposition de $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ donne un polymère de formule: $\text{NaH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_x(\text{As}_2\text{O}_7)_{(1-x)}$.

La courbe de la conductivité $\log_{10}(\sigma T) = f(1000/T)$ montre un saut de la conductivité à température ambiante accompagné d'une énergie d'activation égale à 0,39 eV. Ce comportement est fortement couplé avec la modification structurale provoquée par une transition de phase superprotonique.

Cette conductivité protonique est due essentiellement à la migration des protons d'hydrogène par saut d'un site à un autre voisin. Cette conduction est assurée par un mécanisme de type "hopping". Le présent composé manifeste une conductivité à l'ambiante plus élevée que celle des composés mères KH_2PO_4 ($\sigma = 10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) et NaH_2PO_4 ($\sigma = 8,52 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ce résultat est très important dans l'application de ce

matériau dans divers domaines technologiques et notamment dans la fabrication des membranes de très haute conductivité pour les piles à combustible.

L'étude diélectrique a montré que le comportement de la permittivité diélectrique ϵ_r et les pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ au cours de la transition de phase réversible à 272 K confirment bien que cette transition est de type para-ferroélectrique. Le saut brutal de la réponse non linéaire sous la même température est en accord avec cette hypothèse. Cependant l'existence de la transition para-ferroélectrique s'effectuant à une température proche de l'ambiante marque l'originalité de ce composé (NDAP) par rapport aux composés de la famille de KDP.

Nous avons réalisé des études approfondies sur les propriétés optiques non-linéaires par des mesures de SHG. Les résultats montrent une forte réponse non linéaire proche de celle de KDP.

Le comportement de la réponse non linéaire au cours des transitions de phases confirme la perte de la symétrie lors de la transition para-ferroélectrique à 272 K. Par contre, au cours de la transition superconductrice, on constate que l'augmentation de l'agitation thermique n'a pas d'effet sur la réponse non linéaire. Enfin on conclue que la possibilité d'accroissement de la réponse non linéaire pour ce composé se trouve dans un état cristal-liquide. Ce dernier point mériterait une étude plus approfondie, notamment en ce qui concerne la possibilité de l'existence d'un champ électrique résiduel dans la structure, qui conduirait à orienter la phase cristal-liquide selon une symétrie polaire.

* Sonia Marrec, livre '*Cristal liquide ferroélectrique et silicium amorphe hydrogène : applications spatiaux de lumière*', INIST-CNRS, T -103820 (1995).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. K. Lee et *J. Phys. Chem. Solids*, 333, 57 (1996).
- [2] E. Ortiz, R. A. Vargas et B. E. Mellander, *J. Phys. Chem. Solids*, 59, 305 (1998).
- [3] E. Ortiz, R. A. Vargas et B. E. Mellander, *J. Chem. Phys.*, 110, 4847 (1999).
- [4] H. Naïli et T. Mhiri, *Solid State Ionics* 144,371 (2001).
- [5] B. Marchon et A. Novak, *J. Chem. Phys.*, 78, 2105 (1985).
- [6] N. Ohno et D. J. Lockwood, *J. Chem. Phys.*, 83, 4374 (1985).
- [7] B. K. Choi et J. J. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, 914 (1985).
- [8] J. Baran, *J. Mol. Struct.*, 162, 211 (1987).
- [9] H. Naïli, T. Mhiri et A. Daoud. *Phase Transit.* 71, 271 (1999).
- [10] E. J. Baran, M. B. Vassallo et K. H. Lii, *Vibrational Spectroscopy*, 10,331 (1996).
- [11] H. Naïli, L. Vendier, J. Jaud et T. Mhiri, *Solid State Sciences*, 3, 677 (2001).
- [12] Kh. Jarraya, N. Gublin, N. Guermani et T. Mhiri, *Materials Science and Engineering*, 28, 012046 (2012).
- [13] M. Abdelhedi, L. Ktari, M. Dammak, A. Cousson et A. W. Kolsi, *Journal of Alloys and Comp.*, 460(1-2), 147 (2008).
- [14] N. Ennaceur, Kh. Jarraya, A. Singh, I. Ledoux-Rak, T. Mhiri, *J. Phy. and Chem. of Solids*, 73, 418 (2012).
- [15] Y. Taninouch, T. Uda, Y. Awakura, A. Ikeda et S. M. Hhaile, *J. Mater. Chem.*, 17, 3182 (2007).
- [16] A. Hadrich, A. Lautié, T. Mhiri et F. Romain, *Vib. Spectroscopy*, 26, 51 (2001).
- [17] Y. Taninouchi, T. Uda, Y. A. wakura, A. I keda et S. M. Haile, *J. Mater. Chem.*, 17, 3182 (2007).

- [18] P. Debye, *Polar Mol.* (Dower, New York) (1945).
- [19] K. S. Cole et R. H. Cole, *Chem.Phys.*,9,341, (1941).
- [20] P. Colomban, Proton Conductors: Solids, Membranes, and Gels Materials and Devices; *Chemistry of Solid State Materials*, Cambridge University Press, 1992.
- [21] Kh. Jarraya, N. Ennaceur, M. Elmarssi et T. Mhiri, *Physica B*, 406 ,1546,(2011).
- [22] M. Dammak, A. Hadrich et T. Mhiri, *J. of Alloys and Comp.* 428, 8, (2007).
- [23] I. M. Hodge, M.D.Ingram et A.R.West, *J.Electrical Chem.*74,125,(1976).
- [24] B.V. R. Chowdari et K. Radhakrishnann. *Non-Cryst Solids*.108 ,323,(1989).
- [25] B.V. R. Chowdari et K. Radhakrishnann. *Non-Cryst Solids*.110,101,(1989).
- [26] B.V. R.Chowdari et K. Radhakrishnann. *Non-Cryst Solids*.116, 16, (1990).
- [27] S. W. Martin et C. A. Angell, *J. Non-Cryst.Solids*. 83,185, (1986).
- [28] G. Williams et D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*67 1323, (1971).
- [29] K. L. Ngai, N. Mundy, H. Ain, G. Balzer-Jollenbeck et O. Kanert, *Phys Rev.B* 39,6169, (1989).
- [30] K. L. Ngai et H. Jain, *Solid State Ionics*, 18/19,362, (1986).
- [31] N. Zouari, K. Jaouadi et T. Mhiri, *Journal of Solid State Ionics*, 177, 237,(2006).
- [32] F. S. Howell et R. A. Bose, P. B. Macedo et C. T. Moynihan, *J.Phys.Chem.*78,639, (1974).
- [33] G. Williams et D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc* ,23, 625,(1970).
- [34] G. Williams et D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*65,1003,(1972).
- [35] C. Lin et H. G. K. Sundar et C. A. Angel, *Solid State Ionics* 18–19 ,442,(1986).
- [36] J. Kawamura et M. Shimoji, *Mater. Chem.-Phys.* 23, 72,(1989).

- [37] B.V. R. Chowdari et R. Gopalakrishnan, *Solid State Ionics*, 23, 225,(1987).
- [38] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, London: Academic Press, (1971).
- [39] J. C. Badot, A. Fourier-Lamer, T. Mhiri et Ph. Colomban, *Solid State Ionics* 46 151, (1991).
- [40] J. Ravez et A. Simon, *Solid.Stat.Scienc.*,125, (1999).
- [41] H. Khemakhem, R. Von der Mühl, J. Ravez et A. Daoud, *Ferroelectrics* 188, 96 ,(1996).
- [42] Projet militaire Français (*La fusion thermonucléaire de demain*), http://fr.wikipedia.org/wiki/Laser_Mégajoule.
- [43] Julien Leroudier, *Thèse de doctorat, Université de Grenoble* (2011).
- [44] J. H. Campbell, R. T. Maney, L. J. Atherton, R. C. Montesanti, J. J. DeYoreo L. M.Sheehan. *Solid State Phy.* 20, 565 (1987).
- [45] U. Straube, H. Bige, *J. Alloys Compd.* 310, 181, (2000).
- [46] Pour l'application de KDP : <http://clevelandcrystals.com>.
- [47] M. Zgonik, M. Copic, H. Arend, *J. Solid State Phy.* 20, 23, 565 (1987).
- [48] Rie Ihara, Yasuhiko Benino, Takumi Fujiwara, Takayuki Komatsu, *Science and Technology of Advanced Materials* 6, 138, (2005).
- [49] S.K. Kurtz, T.T. Perry, *J. Appl. Phys.* 39, 3798,(1968).
- [50] Miroslawa Rak, N.N. Eremin, V.A. Kuznetsov, T.M. Okhrimenko,N.G. Furmanova, F.P. Efremova, *J. Cryst. Growth* 273, 586,(2005).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration de nouveaux matériaux ayant des propriétés physiques comparables avec celles de la famille de KDP et susceptibles d'avoir des applications dans les domaines d'électro-optique et d'électrochimie.

Dans le travail que nous venons de présenter, nous avons étudié les hydrogénophosphates arséniate de sodium. La méthode de préparation que nous avons adoptée a permis d'isoler des cristaux de $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NDAP) homogènes et de taille convenable pour une étude structurale. La spectroscopie infrarouge et Raman a révélé d'une part l'existence des groupements phosphates, arséniate et des molécules d'eau et d'autre part la nature des liaisons hydrogène fortes.

L'étude de la diffraction de rayon X sur monocristal a permis de mettre en relief des caractéristiques majeures pour ce composé :

- ✓ L'appartenance à un groupe d'espace, non centro-symétrique ($P2_12_12_1$) à 297 K.
- ✓ La présence de deux groupements différents PO_4^{3-} et AsO_4^{3-} en proportion environ égale dans le même cristal.
- ✓ La présence de deux types de liaisons hydrogène.

Des analyses thermiques (ATD-ATG) couplées et DSC (échauffement /refroidissement) effectuées sur le matériau NDAP entre 253 et 420 K, ont montré des pics endothermiques situés à 272, 297, 306, 324 et 391 K. Les anomalies observées correspondent à des transitions de phases, excepté le dernier pic à 391 K, qui est irréversible et correspond à la décomposition du sel.

Ces anomalies sont ensuite confirmées par des études de variation de la conductivité $\log_{10}(\sigma T)$, de la permittivité diélectriques ϵ'_r , et des pertes diélectriques $\tan\delta$ en fonction de la température. Les comportements de la permittivité diélectrique

ϵ'_r , son inverse $1/\epsilon'_r$ et de la perte diélectrique $\text{tg}\delta$ au cours de la transition de phase réversible à 272 K confirment que cette transition est de type para-ferroélectrique.

La particularité de ce composé c'est que cette transition est détectée à température beaucoup plus proche de l'ambiante que celles détectées dans les composés similaires, en effet les températures de transition para-ferroélectrique augmentent en passant de KH_2PO_4 (122K) à RbH_2PO_4 (147K) à CsH_2PO_4 (153K) à $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (272K).

La courbe de la conductivité $\log_{10}(\sigma T) = f(1000/T)$ montre d'une part une augmentation de la conductivité à température ambiante et d'autre part une énergie d'activation égale à 0,39 eV. Ce comportement peut être provoqué par la transition de phase super-protonique.

La présente étude a montré aussi que la transformation du composé NDAP d'une forme solide cristallin à un cristal liquide à partir de 313 K est réalisée. Un autre changement important a été observé à 333 K correspondant à la transformation chimique des ions. Ces résultats ont montré que le composé se transforme en une chaîne infinie de polyphosphate-arséniate reliés par des ponts (P/As)-O-(P/As) en perdant l'eau de cristallisation et que la déshydratation-décomposition de $\text{NaH}_2(\text{P}_{0,48}\text{As}_{0,52}\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ commence à 333 K donnant un polymère de formule $\text{NaH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_x(\text{As}_2\text{O}_7)_{(1-x)}$.

Le matériau NDAP présente une efficacité de conversion non linéaire presque identique à celle du KDP, plus précisément dans un rapport d'environ 0,9 fois par rapport au KDP. L'évolution de la réponse non linéaire SHG en fonction des transitions de phase montre la possibilité d'accroissement de cette réponse dans l'état cristal-liquide. Ce dernier point mériterait une étude plus approfondie, notamment en ce qui concerne la possibilité de l'existence d'un champ électrique résiduel dans la structure, qui conduirait à orienter la phase cristal-liquide selon une symétrie polaire.

La présence des propriétés physiques intéressantes à la température ambiante fournit des résultats inédits pour le composé synthétisé NDAP en comparaison avec

les composés étudiés dans la famille de KDP (ces résultats sont récapitulés dans le diagramme ci-dessous).

Un deuxième composé de formule $\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_{0,52}\text{As}_{0,48})\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé. Nous avons essayé par une première étude de comprendre la structure. En effet cette nouvelle solution solide appartient à un groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$. La distance Na-O est différente de celle trouvée dans les composés isomorphes $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Cette différence est sûrement due à l'augmentation du désordre dans la structure.

Bien que les cristaux de NDAP puissent atteindre des tailles importantes par le phénomène de croissance, et l'effet éventuel de la substitution partielle sur l'effet Raman, l'instabilité de ce matériau à haute température limite son utilisation dans les dispositifs de lasers de très haute puissance. Cela nous permet de synthétiser d'autres composés isotypes et stables à haute température. Actuellement, on a réussi à synthétiser un autre composé isotype $\text{K}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{H}_2(\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5})\text{O}_4$ abrégé (KNDAP), il est stable jusqu'au 530 K et possède une efficacité de conversion non linéaire supérieure à celle du KDP de (+2%). Une étude approfondie sur ce composé fera l'objet de recherches ultérieures.

Des résultats intéressants pour l'application de ce matériau dans divers domaines technologiques et notamment dans la fabrication des membranes de très haute conductivité pour les piles à combustible. Par ailleurs, une collaboration avec l'Académie Polonaise des Sciences sur ces utilisations est actuellement en cours.

