



HAL
open science

Corrélation structure - propriétés d'absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite

Anne Le Nestour

► **To cite this version:**

Anne Le Nestour. Corrélation structure - propriétés d'absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006. Français. NNT : 2006BOR13156 . tel-00128089

HAL Id: tel-00128089

<https://theses.hal.science/tel-00128089>

Submitted on 30 Jan 2007

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License

N° d'ordre : 3156

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Anne LE NESTOUR**
Ingénieur ENSCT

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Corrélation structure – propriétés d'absorption UV-Vis-IR
associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc
de type spinelle et würtzite**

Soutenue le : 28 avril 2006

Après avis de :

M. D. GOURIER, Professeur - ENSCP, Paris

Rapporteur

M. P. STROBEL, Directeur de Recherches CNRS – LC, Grenoble

Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. D. GOURIER, Professeur - ENSCP, Paris

Président

M. G. VILLENEUVE, Professeur – ENSCPB, Bordeaux 1

Rapporteur

M. R. ANDRIESSEN, Research Manager Agfa-Gevaert

Examineur

M. M. POUCHARD, Professeur Emérite, Bordeaux 1

Directeur de thèse

M. A. DEMOURGUES, Chargé de Recherches CNRS, Bordeaux

Co-directeur de thèse

Membres invités :

Mme M. TREGUER, Maître de Conférences, Bordeaux 1

M. F. GRASSET, Maître de Conférences, Rennes 1

'Ich weiß nicht was soll es bedeuten, daß ich so traurig bin...'

A la mémoire de Jean-Yves, mon père

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dirigé successivement par Messieurs **Jean Etourneau** et **Claude Delmas**. Je tiens à les remercier sincèrement de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et m'avoir permis de travailler dans d'aussi bonnes conditions.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur **Didier Gourier**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, et Monsieur **Pierre Strobel**, Directeur de Recherches au Laboratoire de Cristallographie CNRS à Grenoble, qui ont accepté la lourde tâche d'être rapporteurs de ce mémoire. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour le temps et l'énergie qu'ils y ont consacrés, et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement Madame **Mona Tréguer**, qui m'a proposé cette bourse de thèse à l'issue de mon stage de recherche qu'elle avait alors encadré. Je la remercie pour sa confiance, son amitié et son soutien en toutes circonstances.

Je remercie également chaleureusement Monsieur **Ronn Andriessen**, de la Société Agfa-Gevaert, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans le cadre du projet européen Ezplate. Je le remercie pour sa grande disponibilité, pour les nombreuses discussions scientifiques, et bien sûr pour tous les bons souvenirs accumulés au cours des nombreux voyages à Anvers.

Je tiens à remercier également Monsieur **Michel Pouchard**, Professeur Emérite de l'Université de Bordeaux I d'avoir accepté la direction de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide et la forte implication de Monsieur **Alain Demourgues**, Chargé de Recherches, qui a encadré cette thèse avec toute la passion et tout l'enthousiasme qui le caractérisent. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité constante et mon admiration pour sa vivacité et sa connaissance si pointue de

la chimie du solide. Je le remercie de m'avoir fait partager sa bonne humeur, sa joie de vivre, son humour, et ... son sens de l'orientation ! Je n'oublierai jamais son soutien dans les moments difficiles, et je lui assure mon amitié fidèle.

Je tiens également à remercier toutes les personnes du laboratoire avec lesquelles j'ai pu collaborer. En particulier, je remercie chaleureusement Monsieur **Manuel Gaudon** pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours de ce travail, tant d'un point de vue pratique que théorique. Je le remercie aussi pour son esprit critique et ses nombreux conseils qui m'ont permis d'avancer dans la bonne direction. Je tiens à exprimer également mes remerciements sincères au groupe Diffraction des rayons X formé par Messieurs **Pierre Gravereau**, **Eric Lebraud** et **Stanislas Péchev**, pour la formation aux affinements des structures. J'adresse aussi mes remerciements sincères à Monsieur **Jean-Marc Bassat**, pour la formation aux mesures RPE, Monsieur **François Guillen** pour la formation aux mesures de réflexion diffuse, Monsieur **Thierry Cardinal** pour les mesures de réflexion diffuse en température, Messieurs **Jacques Darriet** et **Olivier Nguyen** pour la formation aux mesures magnétiques, Madame **Lydia Raison** pour les analyses par microsonde de Castaing, enfin Monsieur **Stéphane Toulon** pour son aide à la recherche bibliographique.

Je souhaite exprimer aussi tous mes remerciements envers les collaborateurs extérieurs au laboratoire. En particulier à Monsieur **Xavier Rocquefelte** Maître de Conférences à l'Université de Nantes, pour l'ensemble des calculs et optimisation de géométrie qu'il a réalisés. Je le remercie très sincèrement pour son aide efficace et sa grande disponibilité. Je remercie également Monsieur **Marco Daturi**, Professeur à l'I.S.M.R.A. de Caen, pour les mesures IR de suivi d'adsorption de molécules sondes. Je souhaite aussi remercier chaleureusement Monsieur **Gérard Villeneuve**, Professeur à l'E.N.S.C.P.B. de Bordeaux, pour ses nombreux et précieux conseils concernant la résonance paramagnétique électronique. Ce fut un plaisir et une chance de pouvoir profiter de ses connaissances et de son expérience. Enfin, j'aimerais remercier Monsieur **Fabien Grasset**, Maître de Conférences à l'université de Rennes I, d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse, et d'avoir porté intérêt à ce travail.

Evidemment ces années passées à l'I.C.M.C.B. n'auraient pas été ce qu'elles ont été sans la bonne humeur et l'extrême gentillesse de l'ensemble des permanents et non permanents des équipes Matériaux Hybrides et Matériaux Fluorés qui m'ont accueillie et que

je remercie sincèrement. Il m'est impossible de dresser la liste exhaustive de tous mes collègues et amis d'équipe, présents ou déjà partis sans risquer d'en oublier. Qu'ils sachent simplement que je les associe à ce travail et que je n'oublierai pas ces années passées en leur compagnie. Mes remerciements s'étendent à l'ensemble du personnel du laboratoire : étudiants, doctorants, post-doctorants, ITA, enseignants, chercheurs que j'ai pu côtoyer au cours de ces années de thèse.

Merci également à mes fidèles acolytes : Carine, Emilie, Isa, Mit...et leurs chéris pour avoir partagé ces années...et bien d'autres encore !

Un grand merci à ma famille, en particulier à mes parents, toujours à mes côtés...

Et évidemment merci à Marc, mon compagnon sur la longue route du bonheur...

Introduction générale _____ - 1 -

Chapitre I Généralités : couleur et effet thermochrome associés aux cations de transition dans les oxydes _____ - 3 -

I.1 Introduction _____ - 4 -

I.2 Les états de valence du cuivre I et II dans les oxydes et leurs environnements _____ - 5 -

I.3 Propriétés optoélectroniques de ces oxydes _____ - 9 -

I.3.a Propriétés électroniques : Diagrammes de bandes _____ - 10 -

I.3.b Propriétés optiques _____ - 11 -

I.3.b.1 Les règles de sélection de Laporte _____ - 11 -

I.3.b.2 Transfert de charge interatomique : (cation-cation/ cation-oxygène) _____ - 12 -

I.3.b.3 Transfert de charge intra-atomique (transitions d - d) _____ - 13 -

I.3.b.4 Effet Jahn-Teller du cuivre _____ - 16 -

I.3.b.5 Cas particulier des centres colorés _____ - 17 -

I.4 Thermochromisme _____ - 18 -

I.4.a Thermochromisme réversible _____ - 18 -

I.4.b Thermochromisme irréversible _____ - 19 -

I.4.c Illustration expérimentale : effet thermochrome irréversible associé à une transition structurale partielle pour des composés de type $R^1R^2BaCuO_5$ _____ - 20 -

I.4.d Choix des structures spinelles et dérivées _____ - 24 -

I.5 Description de la structure spinelle et filiation structurale _____ - 24 -

I.5.a Taux d'inversion des spinelles _____ - 30 -

I.5.b Stœchiométrie des spinelles _____ - 31 -

I.5.c Transitions de phase pour les structures de type spinelle _____ - 31 -

I.5.d La structure würrzite _____ - 32 -

I.5.e La structure NaCl _____ - 33 -

I.6 Conclusion _____ - 34 -

Chapitre II La solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: structure, distribution cationique, et absorption UV-Visible-NIR _____ - 37 -

II.1 Introduction _____ - 38 -

II.2 Synthèse _____ - 39 -

II.3 Diffraction des rayons X : affinements structuraux par la méthode de Rietveld _____ - 39 -

II.3.a Evolution des paramètres structuraux : paramètre de maille, taux d'inversion et distances interatomiques _____ - 44 -

II.3.b Remarque sur la précision de la détermination du taux d'inversion global _____ - 46 -

Sommaire

| | | |
|---|---|----------------|
| II.3.c | Effet de la distribution cationique sur les paramètres structuraux _____ | - 51 - |
| II.4 | Signal de Résonance paramagnétique du cuivre II en site octaédrique _____ | - 55 - |
| II.4.a | Dans le réseau spinelle $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$. _____ | - 55 - |
| II.4.b | Cas de MgO:Cu : Cu^{2+} en site octaédrique non distordu _____ | - 60 - |
| II.5 | Absorption UV-Visible-IR _____ | - 62 - |
| II.5.a | Principe de la mesure _____ | - 62 - |
| II.5.b | Allure des spectres _____ | - 63 - |
| II.5.c | Attribution des différentes bandes et fronts d'absorption : transitions intra-atomiques d-d - transferts de charge _____ | - 66 - |
| II.5.c.1 | Transitions à faible énergie : transitions intra-atomiques d-d _____ | - 66 - |
| II.5.c.2 | Transitions à plus haute énergie : bandes de transfert de charge (BTC) _____ | - 69 - |
| II.5.c.3 | Hypothèse de l'existence de transitions intra-atomiques de type d-s(p) associées au cuivre : importance du point critique de composition $x=1/6$ _____ | - 75 - |
| II.6 | Corrélation structure – distribution cationique - absorption UV-Visible-NIR ____ | - 75 - |
| II.7 | Conclusion _____ | - 77 - |
| | | |
| Chapitre III Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle _____ - 79 - | | |
| III.1 | Introduction _____ | - 80 - |
| III.2 | Méthode des complexes polymérisés _____ | - 81 - |
| III.2.a | Principe _____ | - 81 - |
| III.2.b | Intérêts de la méthode _____ | - 82 - |
| III.3 | Diffraction des rayons X : affinements structuraux par la méthode de Rietveld__ | - 82 - |
| III.3.a | Pureté phasique _____ | - 88 - |
| III.3.b | Identification de la phase parasite _____ | - 90 - |
| III.3.c | Domaines de cohérence calculés par diffraction des rayons X _____ | - 92 - |
| III.4 | Comparaison avec la synthèse par voie solide _____ | - 93 - |
| III.4.a | Composition Chimique _____ | - 94 - |
| III.4.b | Taille des particules estimée par microscopie électronique à transmission _____ | - 95 - |
| III.5 | Absorption UV-Visible-IR des spinelles issus de la voie d'estérification _____ | - 96 - |
| III.6 | Evolution du taux d'inversion en fonction de la voie de synthèse pour une composition donnée _____ | - 99 - |
| III.7 | Résonance paramagnétique électronique et mesures magnétiques : distribution des ions Cu^{2+}/Cu^+ en site octaédrique et tétraédrique _____ | - 101 - |
| III.7.a | Signal RPE des cations Cu^{2+} en site octaédrique du réseau spinelle synthétisé par voie d'estérification _____ | - 101 - |
| III.7.b | Mesures magnétiques _____ | - 108 - |

Sommaire

| | | | |
|---|---|---------|----------------|
| III.7.c | Dosage des ions Cu^{2+} pour la composition à $x = 0,15$ synthétisée par les deux voies de synthèse. | - 112 - | |
| III.8 | Co-adsorption de NO-CO : sondes locales pour les cations Cu^+ et Cu^{2+} en surface | - 113 - | |
| III.9 | Effet de la présence d'une valence mixte sur la stoechiométrie des spinelles et l'organisation du réseau : cas de la composition $x = 0,15$ | - 117 - | |
| III.10 | Conclusion | - 121 - | |
| | | | |
| Chapitre IV Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice oxyde à base de zinc et effets thermochromes associés | | | - 123 - |
| | | | |
| IV.1 | Introduction | - 124 - | |
| IV.2 | Méthodologie : tests thermochromes | - 125 - | |
| IV.3 | Cas des spinelles $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ synthétisés par voie solide classique | - 125 - | |
| IV.3.a | Evolution du taux d'inversion avec la température | - 126 - | |
| IV.3.b | Conclusion | - 127 - | |
| | | | |
| IV.4 | Cas des spinelles $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ synthétisés par voie d'estérification | - 128 - | |
| IV.4.a | Effet de la température sur la structure spinelle | - 129 - | |
| IV.4.b | Effet de taille sur la coloration | - 130 - | |
| IV.4.c | Évolution de la valence mixte avec la température | - 132 - | |
| IV.4.d | Évolution des propriétés d'absorption | - 133 - | |
| IV.4.e | Evolution du signal RPE des cations Cu^{2+} après recuit | - 135 - | |
| IV.4.f | Variation du taux d'inversion | - 138 - | |
| | | | |
| IV.5 | Cas de ZnO : Cu : mise en évidence d'un effet thermochrome réversible | - 139 - | |
| IV.5.a | Rappel du contexte de l'étude | - 139 - | |
| IV.5.b | Etude par résonance paramagnétique électronique | - 144 - | |
| IV.5.c | Calculs théoriques : optimisation de géométrie, valence et degré de covalence du cuivre dans ZnO. | - 148 - | |
| IV.5.c.1 | Hypothèse 1 : le cation cuivre est en substitution du zinc dans un site Td | - 148 - | |
| IV.5.c.2 | Hypothèse 2: le cation cuivre est en site Oh interstitiel, proche de la lacune de zinc | - 149 - | |
| IV.5.c.3 | Hypothèse 3: le cation cuivre est en site Td interstitiel, proche de la lacune de zinc | - 150 - | |
| IV.5.c.4 | Hypothèse 4 : le cation cuivre est en site Oh interstitiel, loin de la lacune de zinc | - 150 - | |
| IV.5.c.5 | Hypothèse 5: le cuivre non chargé est en site Oh interstitiel, sans lacune de zinc | - 151 - | |
| IV.5.c.6 | Hypothèse 6: le cation cuivre est en site Td interstitiel, loin de la lacune de zinc | - 152 - | |
| IV.5.c.7 | Confrontation des hypothèses : proposition d'un modèle cluster moléculaire | - 152 - | |
| IV.5.d | Effet thermochrome du composé ZnO:Cu | - 155 - | |
| IV.5.e | Diffraction des rayons X en température : évolution des distances inter atomiques $\text{M}^{2+}\text{-O}$ en site Td avec la température | - 158 - | |
| IV.5.f | Voie d'estérification appliquée au cas de ZnO :Cu | - 161 - | |
| IV.5.g | Conclusion partielle | - 161 - | |
| IV.6 | Conclusion | - 162 - | |

Sommaire

Conclusion générale _____ - 163 -

Bibliographie _____ - 167 -

Annexes _____ - 175 -

Introduction générale

L'élément cuivre $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ présente une variété de degrés d'oxydation et de coordinences, pouvant donner lieu à de nombreuses transitions électroniques dans le visible. Ce sont ces propriétés exceptionnelles qui sont à l'origine de l'exploitation du cuivre comme agent chromophore dans de nombreux pigments colorés, dont la maîtrise et l'utilisation sont connues pour certains depuis l'Antiquité.

Cet élément de transition a été l'objet d'une étude détaillée au cours de ce travail, notamment dans l'optique de corrélérer les propriétés structurales de certains oxydes contenant du cuivre à leurs propriétés d'absorption, en particulier dans la région du visible.

Ce travail de thèse a été en partie financé par la société Agfa-Gevaert, basée à Mortsel en Belgique, et impliquée dans différents projets de recherche axés sur les pigments et colorants. Une alternative inorganique aux colorants d'origine organique est en effet particulièrement attendue, notamment en raison de la durabilité limitée des composés organiques, sensibles à la décomposition radicalaire. Les chromophores organiques contiennent en effet généralement des doubles liaisons, très souvent dans des systèmes conjugués alternant des liaisons simples et doubles carbonées $\text{C}=\text{C}$, mais aussi azotées $\text{N}=\text{N}$ et carbo-sulfatées $\text{C}=\text{S}$. Les colorants organiques exhibent des couleurs éclatantes, et pour certains chromophores naturels comme la chlorophylle, il n'existe pas encore d'équivalent synthétique. Une approche de chimie du solide a donc été envisagée pour proposer une corrélation structure - propriétés, focalisée sur l'élément cuivre pour lequel d'autres projets parallèles de recherche impliquaient déjà la société Agfa-Gevaert. Enfin, outre les propriétés d'absorption spécifiques à l'élément cuivre, une attention particulière a également été portée sur la possibilité d'effets thermochromes relatifs à certains composés qui seront présentés par la suite. La variation de la position et/ou de l'intensité des bandes d'absorption avec la température – ou thermochromisme- constitue en effet également une propriété hautement recherchée pour certaines applications dans l'impression offset.

Le cuivre est un élément de base intervenant dans de nombreux processus métaboliques naturels que sont la photosynthèse, la production de collagène, ou encore dans les mécanismes de la neurotransmission. C'est un oligoélément au même titre que le zinc, et il

est essentiel au bon fonctionnement de l'organisme. Finalement fréquemment impliqué dans des réactions et des processus biochimiques, c'est toutefois avec une philosophie de chimie du solide que l'élément cuivre sera considéré au cours de cette étude.

Les mécanismes à l'origine de la couleur dans les matériaux inorganiques seront détaillés dans une première partie, au cours de laquelle quelques exemples d'effets thermochromes, tant réversibles qu'irréversibles, seront également illustrés. Au cours de ce premier chapitre, les matrices sélectionnées pour l'étude, les oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite, seront aussi présentées.

Dans une seconde partie, l'évolution des paramètres structuraux de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ préparée par voie solide classique sera confrontée à celle de ses propriétés d'absorption dans l'UV, le visible et l'infrarouge, lorsque la teneur en cuivre dans la formulation du spinelle augmente. Cette étude approfondie amènera à envisager dans un troisième temps une voie de synthèse alternative à la voie solide pour la préparation de ces mêmes compositions.

Dans ces nouvelles conditions, la stabilisation d'une valence mixte pour le cuivre dans une certaine gamme de composition permettra d'envisager de nouvelles possibilités de transitions électroniques, notamment dans le visible. Nous verrons donc particulièrement l'effet de la valence du cuivre sur la couleur des oxydes préparés.

Enfin, et sur la base des conclusions tirées des deux parties précédentes, deux effets thermochromes irréversibles et réversibles, dans une structure de type spinelle et dans un réseau würtzite respectivement, seront présentés et corrélés à l'évolution de la valence et de la covalence de l'élément cuivre au sein de ces réseaux.

**Chapitre I Généralités : couleur et effet thermochrome
associés aux cations de transition dans les oxydes**

| | | |
|------------|---|---------------|
| I.1 | Introduction _____ | - 4 - |
| I.2 | Les états de valence du cuivre I et II dans les oxydes et leurs environnements _____ | - 5 - |
| I.3 | Propriétés optoélectroniques de ces oxydes _____ | - 9 - |
| I.3.a | Propriétés électroniques : Diagrammes de bandes _____ | - 10 - |
| I.3.b | Propriétés optiques _____ | - 11 - |
| I.3.b.1 | Les règles de sélection de Laporte _____ | - 11 - |
| I.3.b.2 | Transfert de charge interatomique : (cation-cation/ cation-oxygène) _____ | - 12 - |
| I.3.b.3 | Transfert de charge intra-atomique (transitions d - d) _____ | - 13 - |
| I.3.b.4 | Effet Jahn-Teller du cuivre _____ | - 16 - |
| I.3.b.5 | Cas particulier des centres colorés _____ | - 17 - |
| I.4 | Thermochromisme _____ | - 18 - |
| I.4.a | Thermochromisme réversible _____ | - 18 - |
| I.4.b | Thermochromisme irréversible _____ | - 19 - |
| I.4.c | Illustration expérimentale : effet thermochrome irréversible associé à une transition structurale partielle pour des composés de type $R^1R^2BaCuO_5$ _____ | - 20 - |
| I.4.d | Choix des structures spinelles et dérivées _____ | - 24 - |
| I.5 | Description de la structure spinelle et filiation structurale _____ | - 24 - |
| I.5.a | Taux d'inversion des spinelles _____ | - 30 - |
| I.5.b | Stœchiométrie des spinelles _____ | - 31 - |
| I.5.c | Transitions de phase pour les structures de type spinelle _____ | - 31 - |
| I.5.d | La structure würtzite _____ | - 32 - |
| I.5.e | La structure NaCl _____ | - 33 - |
| I.6 | Conclusion _____ | - 34 - |

I.1 Introduction

L'origine de la couleur des minéraux naturels a longtemps été un mystère pour le simple mortel. Pourtant dès l'Antiquité, la maîtrise de la synthèse de pigments bleus ou verts était déjà acquise. Et l'alchimiste savait combiner les minéraux pour trouver la teinte désirée. La gemmologie et l'étude des cristaux ont permis de révéler l'importance de l'organisation de la matière dans l'obtention de propriétés d'absorption dans le visible. Dès lors un travail acharné de synthèse a suivi pour tenter de reproduire les couleurs si intenses des pierres précieuses et semi-précieuses.

Les techniques actuelles ne permettent plus le doute quant à l'origine des colorations des pigments minéraux naturels ou de synthèse. Les transitions électroniques à l'origine de la couleur sont clairement définies, la composition du matériau et sa structure cristalline étant les paramètres clés de la couleur brute. La mise en forme du matériau peut encore affiner la couleur, par effet de diffusion par exemple.

Les oxydes de métaux de transition sont souvent joliment colorés, et en particulier les oxydes à base de cuivre proposent une gamme variée de coloris. Dans ce chapitre, on se propose de présenter de façon générale quelques oxydes à base de cuivre, en insistant sur la valence et l'environnement du cuivre. Puis les différents mécanismes électroniques à l'origine de la couleur de tels matériaux seront définis. Les possibilités d'effet thermochrome pour certains composés inorganiques seront ensuite présentées, et les matrices référence étudiées au cours de ce travail seront détaillées.

I.2 Les états de valence du cuivre I et II dans les oxydes et leurs environnements

Le cuivre sous forme d'oxyde est utilisé pour colorer des céramiques. Employé dans les glaçures, il donne le fameux bleu de chine, et les turquoises turcs en milieu alcalin oxydant. En milieu réducteur, il peut développer la teinte rouge vif 'Sang de bœuf'. Utilisé en grande quantité dans les glaçures, il donne des surfaces métallisées très décoratives. Il entre dans la composition de nombreux pigments minéraux comme la malachite (carbonate de cuivre hydraté de couleur verte) ou l'azurite (carbonate de cuivre hydraté de couleur bleue) et son utilisation est maîtrisée depuis l'Antiquité¹.



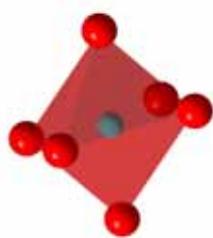
Figure I-1 : Un échantillon de malachite (couleur idiochromatique verte due au cuivre)

L'élément cuivre est le métal de transition de structure électronique $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Il peut exister sous différents degrés d'oxydation, à savoir $\text{Cu}^0(3d^{10}4s^1)$, $\text{Cu}^+(3d^{10}4s^0)$, $\text{Cu}^{2+}(3d^94s^0)$ ou encore $\text{Cu}^{3+}(3d^84s^0)$. A l'état métallique, c'est un solide rouge brunâtre, malléable et ductile, et qui possède d'excellentes conductivités thermique et électrique. Le cuivre est aussi un oligo-élément essentiel impliqué dans la respiration cellulaire, la défense contre les radicaux libres, la synthèse de tissu conjonctif (collagène), le métabolisme du fer ou encore la neurotransmission.

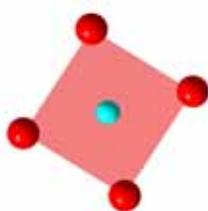
Le cuivre forme principalement deux séries de composés : les composés cuivreux (cuivre à l'état d'oxydation I) et les composés cuivriques (cuivre à l'état d'oxydation +II). La variété de ses degrés d'oxydation permet de le retrouver dans de nombreux oxydes. De plus, le cuivre peut être stabilisé dans un grand nombre de coordinations, ce qui augmente les possibilités d'arrangement.

Généralités

Dans la figure I-2 sont recensées les coordinations les plus fréquentes du cuivre dans des composés de type oxyde.



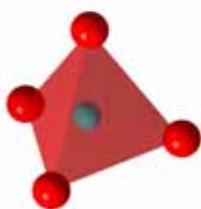
Octaèdre (Oh)



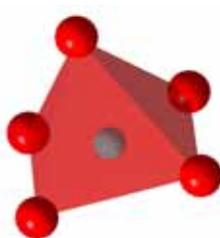
Plan carré (D_{4h})



Coordination linéaire (D_{∞h})



Tétraèdre (Td)



Pyramide à base carrée (C_{4v})

Figure I-2 : Les différentes coordinations du cuivre

De nombreux minéraux colorés (oxydes, hydroxycarbonates, ...) sont à base de cuivre. Ils peuvent développer une large gamme de coloris, selon le degré d'oxydation du cuivre et la structure cristalline du composé. Quelques exemples sont reportés dans le tableau I-1.

Tableau I-1: Quelques exemples d'oxydes à base de cuivre

| Formule composé | Nom du minéral | Degré d'oxydation du cuivre | Coordination du cuivre et groupe ponctuel | Enchaînement du cuivre | dCu-O (Å) | Couleur du matériau | Réf |
|-------------------|----------------|-----------------------------|---|-------------------------------|------------------------|---------------------|--------------|
| CuO | Tenorite | + II | 4 (D _{4h}) | Plans carrés liés par sommets | 2 x 1,951 2 x 1,961 | noir | ² |
| Cu ₂ O | Cuprite | + I | 2 (D _{∞h}) | 1 O commun à 4 haltères | 2 x 1,840 | rouge | ³ |

Généralités

| | | | | | | | |
|------------------------------------|-------------|-------|---|---|---|------------|-----|
| CuAlO_2 | Delafossite | + I | 2 ($D_{\infty h}$) | Haltères isolées | 2 x 1,868 | blanc | 3,4 |
| CuLaO_2 | | +I | 2 ($D_{\infty h}$) | Haltères isolées | 2 * 1,847 | | 5 |
| CuLa_2O_4 | | + II | 6 (C_{3v}) | Alternance de plans d'Oh distordus liés par sommets | 4 x 1,907 2 x 2,465 | noir | 6 |
| CuLaO_3 | | + III | 6 (Oh) | Réseaux 3D d'Oh liés par sommets | 6 x 1,952 | | 7 |
| $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ | | + II | 5 (C_{4v}) | Enchaînement 3D par sommets des pyramides à base carrée | 2x 1,9408 1,908 1,965 2,279 | | 8 |
| $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ | Blossite | + II | 5 (bipyramide à base triangulaire distordue) | Bipyramides liées par arêtes. Chaînes en zig-zag // à [011] et [011] | 1,880 1,943 1,955 1,971 2,542 | Rouge-Brun | 9 |
| CuVO_3 | | + II | 6 (Oh distordus) | Oh liés par sommets et/ou arêtes | 3 x 1,80 3 x 2,08 | | 10 |
| CuV_2O_6 | | + II | 6 (Oh) | Oh liés par arêtes | 2 x 1,871 2 x 2,365 2 x 2,382 | | 11 |
| $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ | | + II | 4 (plan carré déformé) et 5 (bipyramide à base triangulaire déformée) | Bipyramides liées par arête Une paire de bipyramides partage deux sommets avec deux plans carrés | 2 x 1,921 2 x 1,968 1,911 1,923 2,019 2,097 2,124 | | 12 |
| Y_2BaCuO_5 | | + II | 5 (C_{4v}) | Pyramides isolées | 2 x 2,01 2 x 2,18 2,29 | Vert | 13 |

Généralités

| | | | | | | | |
|---|-----------|------|--|---|---|---|----|
| $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ | | + II | 5 (C_{4v}) | Pyramides isolées | 2 x 2,014 2 x 2,052 2,252 | Vert | 14 |
| $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ | | + II | 5 (C_{4v}) | Pyramides isolées | 2 x 1,98 2 x 2,34 2,49 | Vert | 13 |
| $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ | | + II | 4 (D_{4h}) | Plans carrés isolés | 4 x 1,947 | Marron | 15 |
| $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ | Atacamite | + II | 2 x 6 (Oh distordus : C_{3v}) | Oh liés par arête | 2 x 1,940 2 x 2,017 2 x 2,776 2 x 1,993 2 x 2,010 2,358 2,750 | Vert émeraude | 16 |
| HClCuO | | +II | 4 (D_{4h}) | Dimères de plans carré liés par sommet | 1,984 2,011 2,019 2,292 | Blanc translucide à l'état de monocristal | 17 |
| $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ | Malachite | +II | 4 (D_{4h}) et 6 (Oh) | Plan carré lié par un côté à l'octaèdre, lié par un sommet à un autre plan carré. | 1,900 1,915 1,987 2,07 1,922 1,925 2,043 2,115 2,353 2,362 | Vert | 18 |
| $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ | Azurite | +II | 4 (D_{4h}) et 5 (C_{4v}) | Pyramides liés par les sommets à deux plans carrés, et présence de plans carrés isolés, et de | 1,938 1,943 1,965 1,989 2 x 1,930 1,947 2 x 2,93 | Bleu | 19 |

Généralités

| | | | | | | | |
|--|--|--|--|---|--|--|--|
| | | | | pyramides deux à deux liées par arête | | | |
|--|--|--|--|---|--|--|--|

La compilation des différents types d'oxydes à base de cuivre permet de dégager quelques tendances quant à la coordination préférentielle observée pour certains degrés d'oxydation.

Tout d'abord, le cation cuivre à l'état monovalent est systématiquement stabilisé en coordinence [2], du type linéaire ($D_{\infty h}$). Pour le cation Cu^{2+} , trois coordinations sont fréquemment observées : l'octaèdre avec mise en commun d'au moins un oxygène, la pyramide à base carrée ou bipyramide à base triangulaire (généralement isolées) et enfin le plan carré (isolé ou lié par les sommets). Enfin le cuivre est beaucoup plus rarement stabilisé sous le degré d'oxydation +III mais lorsque cela est le cas, l'octaèdre constitue son environnement préférentiel.

Enfin, des distorsions parfois importantes sont observées pour certains polyèdres de coordination. En particulier, pour l'environnement octaédrique, on observe généralement deux distances plus longues ou plus courtes indiquant une dilatation, ou une compression de l'octaèdre suivant une des trois directions de l'espace. Ces distorsions se comprennent aisément par l'effet Jahn-Teller observé pour le cation Cu^{2+} en site octaédrique, détaillé par la suite à la page 16 de ce chapitre.

I.3 Propriétés optoélectroniques de ces oxydes

La connaissance des structures des différents oxydes à base de cuivre permet d'établir une corrélation entre l'arrangement des atomes dans la structure et les propriétés physiques, en particulier optoélectroniques de ces composés.

Généralités

I.3.a Propriétés électroniques : Diagrammes de bandes

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bandes qui leur confèrent leurs propriétés électroniques (conducteur, isolant...). Ces diagrammes sont caractérisés par les positions relatives de la bande de valence (BV) formée par les orbitales moléculaires pleines (principalement les orbitales $2p^6$ de l'oxygène) et de la bande de conduction (BC) composée par les orbitales moléculaires vides (généralement associées au cation métallique) comme le montre la figure I-3.

A chaque composé de type oxyde à base de cuivre correspond donc un diagramme mono-électronique. Sur la base de la structure cristalline des solides, l'établissement des courbes de dispersion $E = f(k)$ permet un calcul de densité d'états ($E = f(N(E))$). Ces calculs associés également à des résultats expérimentaux (luminescence, absorption, Raman, conductivité, pouvoir thermoélectrique..) permettent alors d'établir en toute rigueur ce type de diagramme.

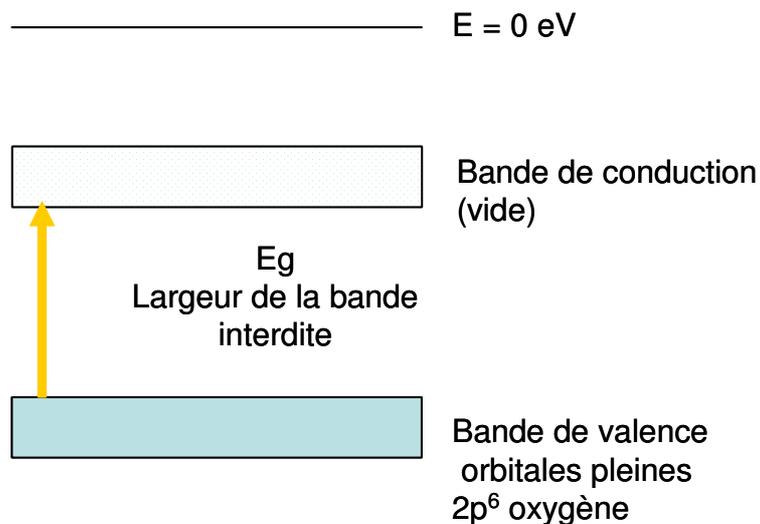


Figure I-3 : Structure électronique des solides

Selon les valeurs des bandes interdites, l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur plus ou moins marqué. Généralement, les oxydes de métaux de transition se comportent comme des semiconducteurs à gap modulé et dans le cas des oxydes à base de cuivre la conduction est généralement de type p^{20} .

Généralités

I.3.b Propriétés optiques

Les cations de métaux de transition (sous-couche d incomplète) forment des oxydes stables, souvent colorés. Pour la pierre précieuse tout comme le simple pigment, ce sont principalement des transitions électroniques qui sont responsables des propriétés d'absorption de ces oxydes. Deux grandes classes de transitions électroniques sont à distinguer. Les transitions inter-atomiques qui donnent généralement naissance à de larges fronts d'absorption et les transitions intra-atomiques autorisées pour certaines, et pour d'autres non permises pour l'ion libre mais qui le deviennent sous l'effet du champ des ligands. Ces dernières sont à l'origine de transitions souvent moins intenses que les précédentes car la probabilité de transition ou la force d'oscillateur associée à la transition demeure plus faible. Dans le paragraphe suivant, on se propose de rappeler les règles de sélection qui régissent la probabilité des transitions électroniques pour l'ion libre dans le solide.

I.3.b.1 Les règles de sélection de Laporte

Un électron dans un système est caractérisé par ses nombres quantiques n (nombre quantique principal), l (nombre quantique secondaire associé au moment orbital) et m (nombre quantique magnétique) avec $0 \leq l \leq n-1$ et $-l \leq m \leq l$. Chaque électron est également caractérisé par son nombre quantique de spin s (valeur $1/2$) auquel est associé le nombre quantique magnétique de spin m_s pouvant prendre les valeurs $1/2$ ou $-1/2$. En cas de couplage spin-orbite, il convient de considérer en plus le nombre quantique de couplage spin-orbite j défini par $j = l + s$, auquel est alors associé le nombre quantique magnétique de couplage spin-orbite m_j défini par $m_j = m + m_s$. Pour l'entité moléculaire, les contributions de tous les électrons sont prises en compte et on définit alors pour le système entier les nombres quantiques L , S , M et M_s tels que $L = \sum l_i$ et $S = \sum s_i$, $M = \sum m_i$ et $M_s = \sum m_{si}$, avec $-L \leq M \leq L$ et $-S \leq M_s \leq S$, $J = L \pm S$ (+ si la couche est remplie plus qu'à moitié et - dans le cas contraire), et $M_J = M + M_s$.

Les règles de sélection sont déterminées par le moment dipolaire de transition μ_t ($\mu_t = e \langle \psi_f | r | \psi_i \rangle$) qui doit être non nul. ψ_f et ψ_i sont les fonctions d'onde correspondant à l'état initial (avant la transition électronique) et final du système. Et les règles de sélection sont déterminées par la résolution des cas de nullité de l'équation. La transition ne peut être subie que par un seul électron. La règle de parité stipule qu'une transition ne peut pas avoir lieu

Généralités

entre deux états de même symétrie. La symétrie d'un état est donnée par $L = \sum l_i$. Si la somme est paire, l'état est symétrique et noté g (gerade), dans le cas contraire, l'état est asymétrique et noté u (ungerade). Seules les transitions $g \rightarrow u$ et $u \rightarrow g$ sont autorisées.

Les règles sur les nombres quantiques sont alors les suivantes :

- 1) $\Delta S = 0$ car la variation dipolaire se produit avec un état de spin identique entre l'état initial et final
- 2) $\Delta L = 0$ si $\Delta l_i = \pm 1$, ou alors $\Delta L = \pm 1$
- 3) $\Delta J = 0$ ou ± 1 mais les transitions de $J = 0$ à $J = 0$ sont interdites

Pour chaque situation, il convient de déterminer les termes spectraux de l'état fondamental et des différents états excités, et d'appliquer alors les règles de sélection pour déterminer quelles transitions sont autorisées par les règles de Laporte.

I.3.b.2 Transfert de charge interatomique : (cation - oxygène / cation - cation)

Lorsque la valeur en énergie de la bande interdite d'un composé de type oxyde est comprise dans le domaine d'énergie des ondes du visible, alors le solide apparaît coloré. C'est le cas par exemple de l'oxyde de vanadium V_2O_5 dont la largeur de la bande interdite est de 2,65 eV : le solide est orange. En effet l'absorption de photons d'énergie supérieure ou égale à la valeur du gap permet à un électron de la bande de valence d'être excité et de peupler les orbitales vides de la bande de conduction ($3d^0$ dans le cas de V^{5+}). L'absorption de photons visibles est à l'origine de la couleur du solide. La bande d'absorption qui peut être caractérisée par une technique de réflexion diffuse sur poudres est alors attribuée à un phénomène de transfert de charge entre l'entité qui constitue majoritairement la bande de valence (dans le cas des oxydes les orbitales $2p^6$ de l'oxygène) et celle constituant majoritairement la bande de conduction (les orbitales $3d^n$ vides, 4s et 4p du cation métallique).

Lorsque la valeur de la bande interdite ne permet aucun effet de coloration par ce type de transfert de charge ($BV \rightarrow BC$), comme cela est le cas pour les semi-conducteurs à large gap optique, la présence d'impuretés dans la bande interdite peut suffire à produire des effets de coloration. Suivant la configuration électronique de l'impureté présente, cette dernière peut agir comme accepteur ou donneur d'électrons, et des transitions de type $BV \rightarrow$ accepteur (h^+ , p) ou donneur (e^- , n) $\rightarrow BC$ peuvent avoir lieu par absorption de radiations du visible. Ces effets sont responsables de la couleur jaune du diamant présentant des impuretés telles que l'

Généralités

azote ou le bore par exemple²¹. Ces atomes occupent alors les positions de l'atome de carbone dans la structure. Le diamant présente une bande interdite de 5,4 eV, et est donc incolore. La présence de traces d'éléments tels que l'azote implique la présence de niveaux d'impuretés placés à 4 eV en dessous de la bande de conduction. Quatre des électrons de l'azote sont impliqués dans les liaisons covalentes dans le réseau, et l'électron restant constitue un niveau donneur dans la bande interdite.

Les phénomènes de transfert d'intervalence entre deux cations de transition sont également un exemple de transitions inter-atomiques pouvant donner lieu à des colorations dans des matrices d'oxydes. Par exemple, et parmi les nombreuses explications proposées, la couleur bleue du saphir (Al_2O_3 corindon dopé Fe^{2+} et Ti^{4+}) peut être attribuée à un transfert $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ qui a lieu de façon continue dans la matrice hôte d'alumine, du fait de l'absorption d'une radiation $h\nu = 700 \text{ nm}$ du spectre solaire²². Ce transfert d'intervalence est possible quand la distance séparant les deux cations en substitution de l'aluminium est suffisamment faible : il ne concerne en effet que des cations situés au centre de deux octaèdres partageant une face dans la structure corindon (distance typique pour ce type de transfert d'intervalence : $d_{\text{Fe-Ti}} = 2,65 \text{ à } 2,75 \text{ \AA}$).

La couleur du matériau dans ce cas peut être qualifiée d'allochromatique car elle est due à la présence de certains éléments à l'état de traces dans le matériau (en opposition au terme de couleur idiochromatique).

1.3.b.3 Transfert de charge intra-atomique (transitions d - d)

Dans le cas où le solide contient des éléments de transition, il existe également une autre possibilité d'absorption conférant de la couleur au matériau. Il s'agit des transitions d - d interdites par les règles de Laporte dans le cas de l'ion isolé, mais dont la probabilité est exacerbée dans le solide. Les orbitales d des métaux de transition subissent en effet dans le solide une levée de dégénérescence liée à la symétrie particulière formée par les ligands autour du cation métallique. Dans le cas des complexes octaédriques et tétraédriques, deux groupes d'orbitales d sont alors formés (les orbitales équatoriales t_2 : d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , et les orbitales axiales e : $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) dont l'écart en énergie est directement lié à la symétrie du champ de ligands, ainsi qu'à la nature des ces derniers (figure I-4).

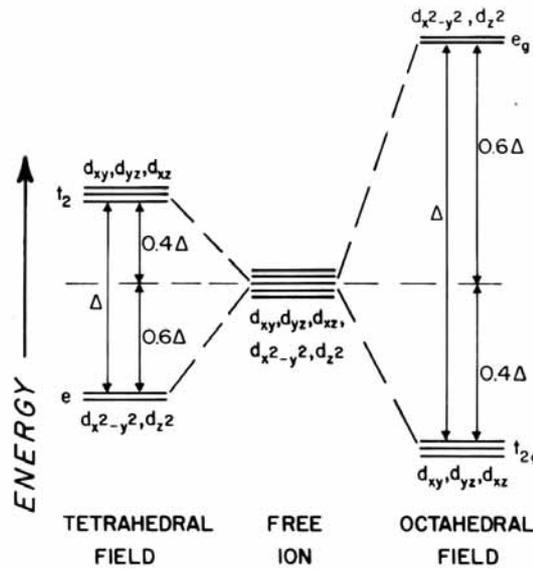


Figure I-4: Effet du champ de ligands sur la dégénérescence des orbitales d.

Dans une coordination octaédrique, centrosymétrique, les orbitales d ont toutes la même symétrie, or la règle de Laporte n'autorise que les transitions impliquant un changement de parité (g à u ou u à g). En réalité dans le solide, divers mécanismes permettent de modérer les règles de sélection valables pour l'ion isolé. Par exemple, les vibrations asymétriques d'un complexe octaédrique peuvent détruire temporairement son centre de symétrie et permettre des transitions normalement interdites, avec cependant des probabilités limitées.

Dans une coordination tétraédrique, il n'y a pas de centre de symétrie. Les orbitales atomiques qui ont servi à construire les orbitales e et t_2 possèdent des propriétés de parité qui ont une influence sur les orbitales moléculaires. Les orbitales non liantes e sont des orbitales d pures du métal et conservent leur caractère g (pas de changement de signe de la fonction d'onde par rapport à l'inversion) dans le tétraèdre. Les orbitales moléculaires t_2 , d'autre part, sont construites à partir des orbitales atomiques d (paires) et p (impaires). A cause de ce mélange d-p, qui donne un certain caractère u (la fonction d'onde changeant de signe par rapport à l'inversion), la règle de sélection de Laporte est alors fortement perturbée. Il en résulte d'ailleurs que les bandes d'absorption relatives aux transitions d-d d'un cation en coordination tétraédrique ont des valeurs de coefficient d'extinction ϵ 10^2 fois plus élevées que dans le cas d'une coordination octaédrique²³.

Généralités

Les transitions d-d qui s'opèrent dans les oxydes métalliques malgré l'interdiction de Laporte, concernent donc le passage d'un électron issu d'orbitales stabilisées (t_2 dans le cas de l'environnement octaédrique, e dans le cas de l'environnement tétraédrique) vers celui des orbitales déstabilisées (sous réserve qu'il y ait une orbitale vide ou à moitié remplie). Les valeurs d'énergie de dégénérescence sont fréquemment dans le domaine du visible, et les niveaux d'énergie des orbitales d se placent dans la bande interdite, c'est pourquoi ces transitions d-d peuvent conférer de la couleur aux oxydes.

Citons le cas de la substitution d'ions aluminium par des ions chrome au sein d'une matrice d'alumine de type corindon (rubis). L'alumine (Al_2O_3) est un oxyde dont la valeur de bande interdite est élevée, de l'ordre de 8 eV. Cet oxyde n'est donc pas coloré par des effets de transferts de charge inter-atomiques. Lorsque des traces d'ion chrome III (cation de transition de structure électronique $[Ar] 3d^3$), sont introduites dans une telle matrice, la position des niveaux discrets des orbitales d et la valeur du champ cristallin dans la matrice d'alumine permettent l'excitation des électrons des orbitales d pleines vers celles vides (Figure I-5).

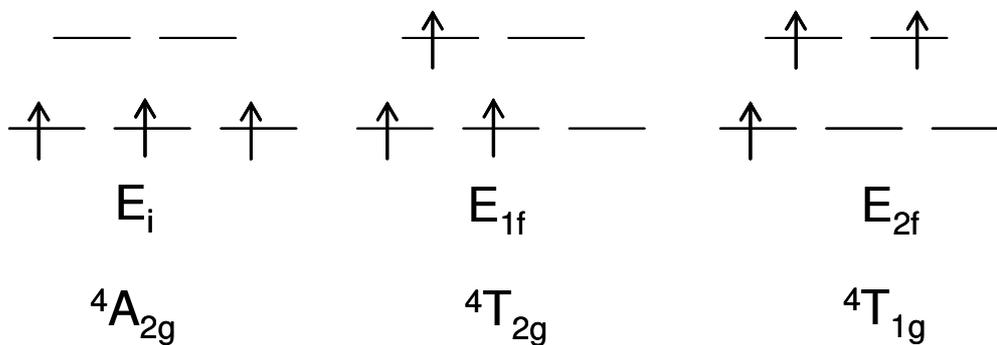


Figure I-5: Configurations de l'état fondamental et des deux états excités pour les électrons d de l'ion Cr^{3+} ($3d^3$) en champ octaédrique.

Le terme spectroscopique correspondant à l'état fondamental est $4A_{2g}$, celui du premier état excité est $4T_{2g}$, celui du second état excité $4T_{1g}$. Les transitions $4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}$ et $4T_{2g} \rightarrow 4T_{1g}$ sont autorisées quant au spin ($\Delta S = 0$) et sont prévues par le diagramme de Tanabe-Sugano (figure I-6) permettant de déduire à partir de la valeur du champ cristallin considéré les valeurs énergétiques des transitions autorisées pour les cations de transition (ici cation $3d^3$).

Pour un champ cristallin d'une valeur proche de 2 eV (cas de l'alumine), deux absorptions avec une énergie de 2,1 eV et 2,9 eV (590 et 428 nm respectivement) dans le vert

Généralités

et le violet, résultent finalement à deux couleurs transmises : le bleu (faiblement) et le rouge (fortement). S'ajoute à ces deux transmissions un forte fluorescence dans le rouge, et la combinaison de ces transferts électroniques confère au rubis sa couleur si particulière²⁴.

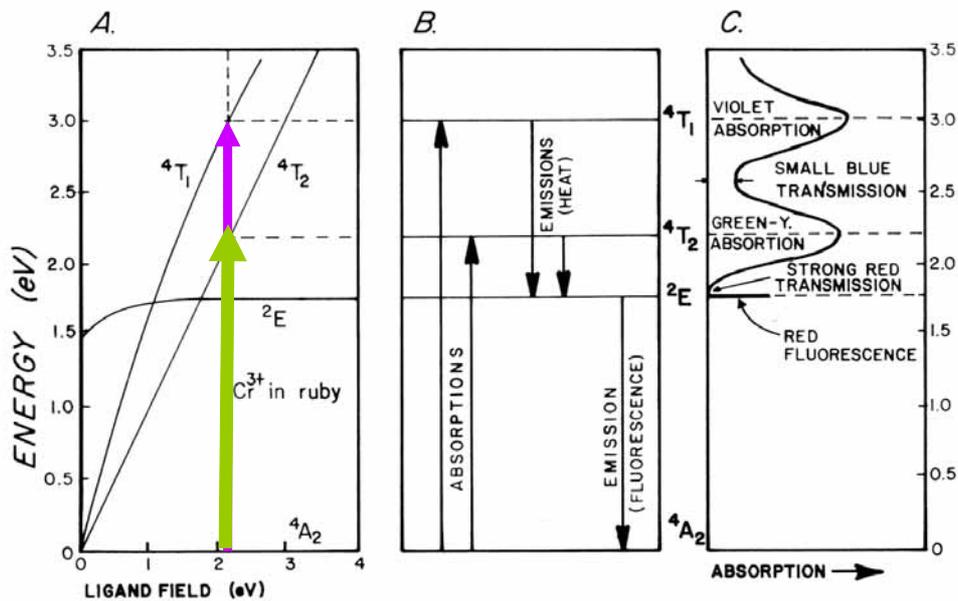


Figure I-6: Diagramme de Tanabe-Sugano pour les éléments d^3

I.3.b.4 Effet Jahn-Teller du cuivre

Des distorsions des polyèdres de coordination dans les structures cristallines de certains composés de métaux de transition sont attendues pour des raisons théoriques connues sous le nom d'effet Jahn-Teller. Jahn et Teller en 1937²⁵ ont montré que lorsque l'état fondamental d'un système est dégénéré avec une occupation inégale des orbitales d, le polyèdre de coordination a tendance à se distordre afin de limiter au maximum cette situation instable et à créer un niveau d'énergie plus stable avec des levées de dégénérescence.

Par exemple, si l'on considère les orbitales d du cation cuivre Cu^{2+} ($3d^9$) en coordination octaédrique, les orbitales e dégénérées sont inégalement occupées. L'octaèdre du cuivre présente généralement une distorsion : il est soit allongé, soit comprimé suivant l'axe z, de sorte que les deux orbitales e (déstabilisées) ne soient plus équivalentes en énergie. L'orbitale totalement remplie sera stabilisée (ce sera la d_{z^2} dans le cas de l'octaèdre allongé ou la $d_{x^2-y^2}$ dans le cas de l'octaèdre comprimé cf figure I-7).

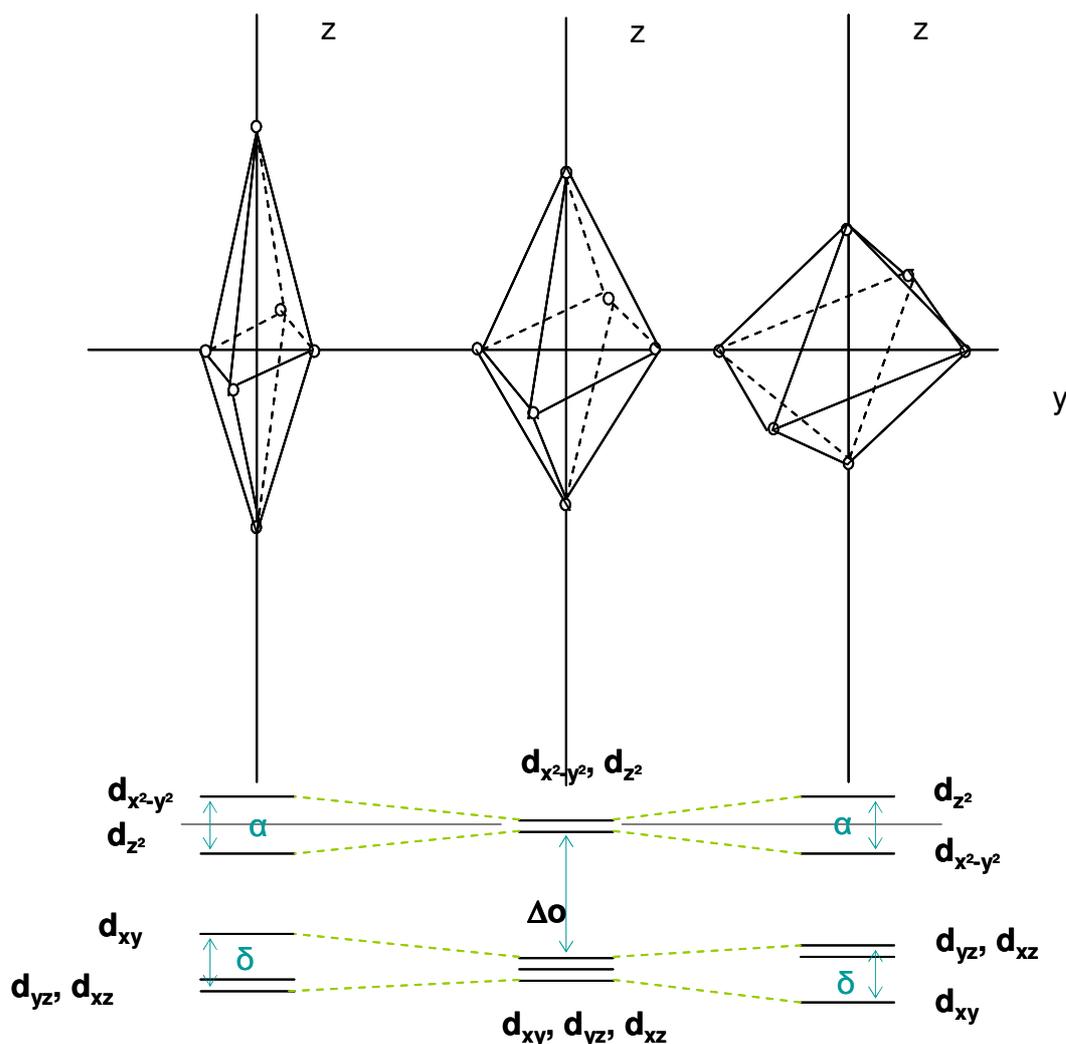


Figure I-7 : Effet Jahn-Teller : évolution des positions en énergie des orbitales d

L'effet Jahn-Teller implique donc généralement des coordinations quadratiques [4+2], orthorhombiques [2+2+2] ou à la limite plan carré pour le cuivre plutôt qu'un octaèdre régulier. La compilation d'un certain nombre d'oxydes à base de cuivre (tableau I-1) a d'ailleurs largement démontré cette tendance.

1.3.b.5 Cas particulier des centres colorés

L'électron célibataire produisant de la couleur par absorption de photons et donc par occupation d'états excités peut ne pas être localisé sur un élément de transition. En effet, dans

Généralités

certaines conditions il est possible que la coloration d'un matériau soit due à un électron célibataire piégé dans un défaut du cristal comme des lacunes cationiques. Dans ces conditions, les centres colorés sont à l'origine d'une coloration allotropique du matériau.

I.4 Thermochromisme

Le terme thermochromisme définit un changement de couleur continu ou discontinu pour une substance, ou un système de substances, lorsque ce dernier est chauffé au-delà d'une certaine température ou dans une gamme de température plus ou moins bien définie²⁶. Le changement peut être réversible, i.e. la couleur revient à son état initial par refroidissement, ou irréversible. De nombreux oxydes présentent des propriétés thermochromes et on se propose dans cette partie de présenter quelques exemples de la littérature illustrant les phénomènes thermochromes dits réversibles dans un premier temps, puis irréversibles dans un second temps, de certains composés inorganiques.

I.4.a Thermochromisme réversible

Dans ce cas, le changement de couleur du solide est visible à haute (ou basse) température mais ne persiste pas à température ambiante. Dans certains cas, c'est une dilatation ou une contraction de la maille cristalline sous l'effet de la température qui est responsable de ce changement de couleur. C'est le cas par exemple de l'alumine dopée chrome citée précédemment qui est rouge à température ambiante (pour les raisons expliquées à la page 20). A haute température, le système devient vert. En effet, la maille hexagonale de l'alumine est dilatée sous l'effet de la chaleur (cf figure I-8), diminuant sensiblement l'influence des ligands sur le cation métallique (la distance moyenne ligand-cation est augmentée : $d_{Al-O}(T_{amb}) = 1.917 \text{ \AA}(6)$, $d_{Al-O}(600^{\circ}C) = 1.926 \text{ \AA}(6)$). La valeur du champ cristallin se trouve donc réduite et les transitions d-d autorisées dans le solide se font à des énergies légèrement plus faibles. La transmission passe donc du rouge au vert, et ce de façon graduelle avec la température.

Généralités

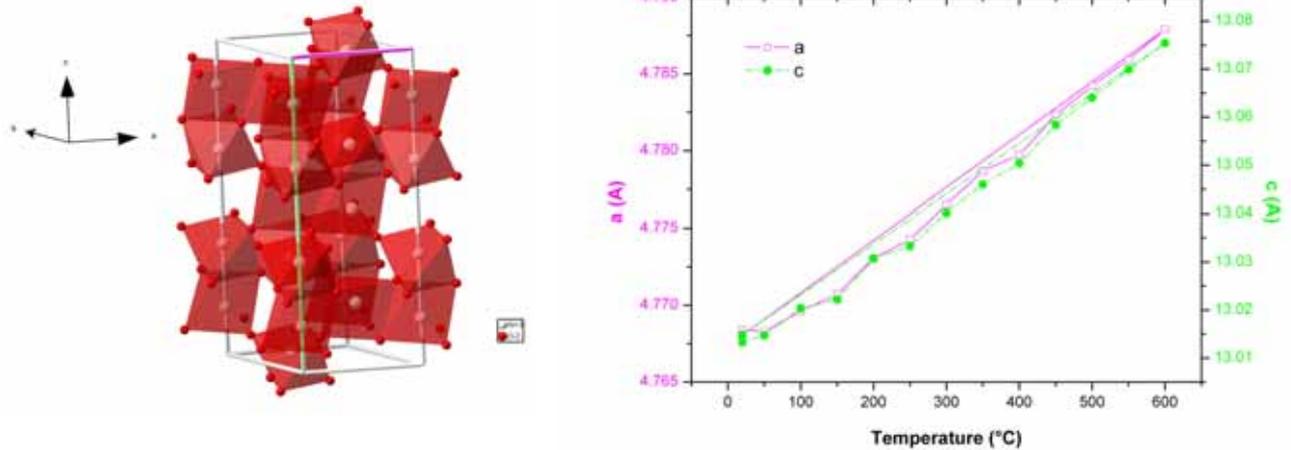


Figure I-8 : à gauche maille élémentaire de l'alumine, à droite, évolution avec la température des paramètres de maille a et c du système Al₂O₃ : Cr³⁺

I.4.b Thermochromisme irréversible

Une modification irréversible de la structure cristalline est nécessaire pour que le changement de couleur à haute ou basse température soit persistant une fois le système revenu à température ambiante. Des transitions structurales de phase sont généralement à l'origine de tels effets thermochromes: citons l'exemple de CuMoO₄²⁷ dont la transition structurale de la variété α à la variété γ s'accompagne d'un effet thermochrome (couleur verte à marron-rouge). Cette transition de phase peut s'obtenir, à partir des conditions standard de pression et de température, par application d'une pression de 2,5 KBar ou par un refroidissement à T = 200K. Le spectre d'absorption montre dans le visible que la transition de phase s'accompagne d'un net élargissement de la première bande de transfert de charge O²⁻ → (Cu²⁺, Mo⁶⁺), et de la disparition d'une bande d'absorption centrée à 1,49 eV, attribuée aux transitions d-d intra-atomiques du cuivre en coordinence [5] (pyramide à base carrée). Une étude des propriétés d'absorption corrélée à une étude structurale montre qu'un tiers des cations Cu²⁺ de la variété α de CuMoO₄ passe suite à la transition structurale d'une configuration C_{4v} (CuO₅) à une configuration octaédrique CuO₆. L'effet thermochrome perdure s'il est possible de stabiliser la phase basse température métastable.

Ce même type de transition structurale associée à un effet thermochrome a également été décrit pour des tetrachlorocuprates de diéthylamine²⁸ jaunes à T = 314K et verts foncés à T = 293K. Une étude spectroscopique couplée à des méthodes de résonance (résonance paramagnétique électronique) et à une caractérisation structurale a permis de mettre en évidence dans ce cas précis une évolution de l'environnement du cuivre entre les phases

Généralités

'haute' et 'basse' température. Alors que le cation Cu^{2+} occupe le centre d'un tétraèdre distordu dans la structure 'haute température', deux environnements (tétraèdre distordu et plan carré) sont observés à basse température.

Pour d'autres cas reportés dans la littérature, le changement du degré d'hydratation d'un cation métallique présent dans un gel sous l'effet de la température peut aussi être responsable d'un effet thermochrome irréversible. C'est notamment l'observation faite par Duan et coll.²⁹ lors de la préparation par voie sol-gel de verres céramiques de composition globale $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{: Co}^{2+}$. Les gels obtenus avant traitement thermique sont de couleur rose et ces derniers passent au bleu lorsqu'ils subissent un traitement à des températures supérieures à 500°C. Le changement de couleur rose à bleu s'explique par la modification du degré de coordination des cations Co^{2+} par les molécules d'eau présentes dans le gel sec amorphe. Avant recuit, les ions Co^{2+} sont entourés par six molécules d'eau. Le chauffage entraîne la déshydratation partielle du gel, et pour des températures supérieures à 500°C, l'environnement des ions Co^{2+} se réduit à quatre molécules d'eau caractéristiques d'un tétraèdre dans le réseau. Dans ce cas précis, un changement de coordination du cation métallique dans un gel amorphe est encore à l'origine d'un effet thermochrome.

I.4.c Illustration expérimentale : effet thermochrome irréversible associé à une transition structurale partielle pour des composés de type $\text{R}^1\text{R}^2\text{BaCuO}_5$

La variation de la coordinence d'un cation de transition au sein d'une matrice oxyde sous l'effet de la température est généralement à l'origine d'un effet thermochrome. Cette observation peut d'ailleurs être confirmée par une série d'expériences réalisées au cours de cette étude. Les oxydes de type $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ (RE pour terre rare) présentés au premier paragraphe de ce chapitre (tableau I-1), peuvent cristalliser dans deux symétries : symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace Pbnm, et symétrie quadratique avec le groupe d'espace P4/mbm. Le système cristallise dans l'une ou l'autre des symétries en fonction de la taille de la terre rare. Les terres rares les plus volumineuses (ex : Nd^{3+}) donnent en principe des composés marron, de symétrie quadratique, alors que les terres rares de plus faible taille (ex : Sm^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+}) donnent des composés verts, de symétrie orthorhombique. Dans chacune de ces variétés, la couleur finale de la poudre est principalement gouvernée par la coordinence du cation Cu^{2+} présent dans la formulation. En effet, suivant la symétrie du composé, le cation cuivre est soit en coordinence [4] plan carré (symétrie quadratique) soit en

Généralités

coordination [5] pyramide à base carrée (symétrie orthorhombique), l'ion terre rare occupant alors des sites de coordination [8] dans $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ et [7] dans $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$. La figure I-9 représente une maille élémentaire pour deux des exemples cités, à savoir $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$

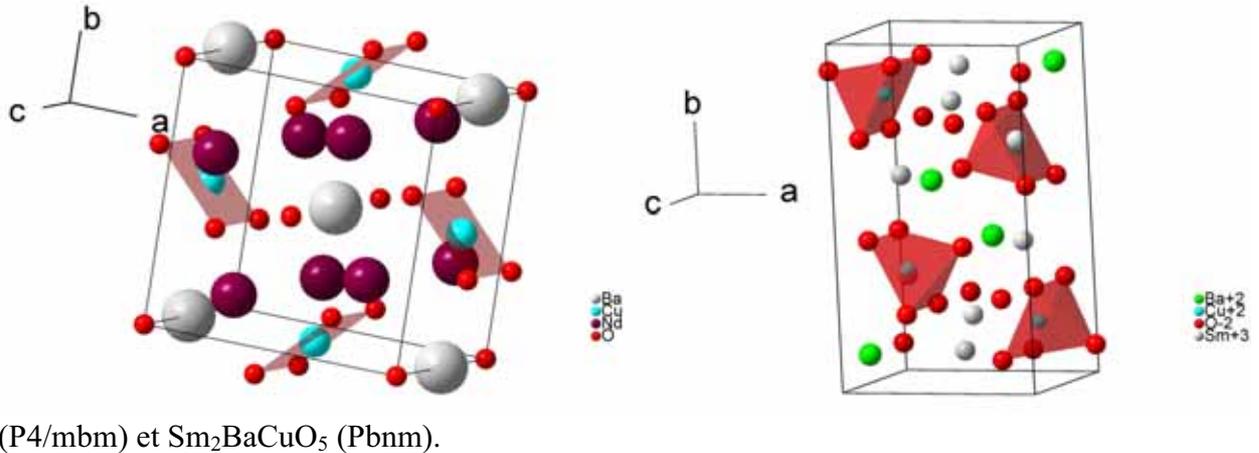


Figure I-9 : A gauche maille élémentaire de $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ et à droite maille élémentaire de $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$

La coordination du cuivre est donc dans un cas centro-symétrique (D_{4h} plan carré) et à l'origine de faibles bandes d'absorption relatives aux transitions d-d du cuivre en coordination [4]. Dans l'autre cas, le cuivre est dans une coordination non-centrosymétrique (C_{4v} pyramide à base carrée) responsable dans le visible d'une large et intense bande d'absorption relative aux transitions d-d du cuivre II, comme le montrent les spectres d'absorption de la figure I-10. Les raies fines aux plus grandes longueurs d'onde sont dues aux transitions f-f caractéristiques des terres rares (dans le visible dans le cas de $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ et dans l'infra-rouge dans le cas de $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$). Les fronts d'absorption observés à $\lambda < 700$ nm (1,77 eV) pour $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ et à $\lambda < 500$ nm (2,48 eV) pour $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ sont liés à des transferts de charge (bande de valence \rightarrow bande de conduction). Les distances cuivre oxygène étant beaucoup plus courtes dans $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ que dans $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ (voir tableau I-1), le transfert de charge est favorisé et a lieu à plus basse énergie pour le composé $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$.

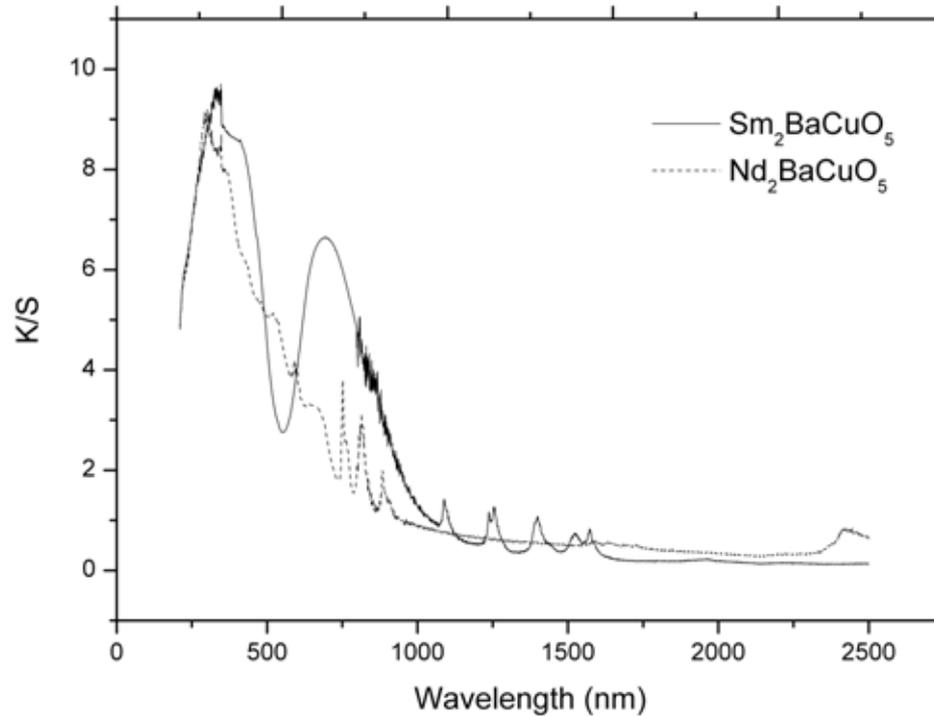


Figure I-10: Spectres d'absorption de $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ (poudre marron) et de $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ (poudre verte)

Nous avons tenté de réaliser une solution solide $\text{Nd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{BaCuO}_5$ par voie oxyde classique afin de voir, compte tenu de la proximité de taille des deux terres rares, laquelle des deux variétés structurales allait être stabilisée. Il s'est avéré très difficile d'obtenir des compositions pures. Dans le meilleur des cas pour la composition SmNdBaCuO_5 visée, nous avons pu obtenir un mélange de phases comportant une phase très majoritaire (61%) de type $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ riche en Nd^{3+} (l'évolution des paramètres de maille l'a confirmé cf tableau I-2), et une phase minoritaire (39%) de type $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$. Le composé est de couleur verte. Un recuit à haute température (1100°C) de ce mélange de phases a permis de faire basculer le système précédent vers un nouveau mélange de phases. Cette fois, la phase ultra majoritaire (70%) est de type $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ riche en Sm^{3+} coexistant avec une phase (30%) type $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ encore riche en Nd^{3+} . Après recuit, le composé est donc devenu marron. Le changement de rapport molaire des deux formes allotropiques avec la température a permis via le contrôle de la coordinence du cuivre d'obtenir un effet thermochrome. Ceci est illustré par la figure I-11, où la nette diminution de la bande d'absorption vers 690 nm relative aux transitions d-d du cuivre en coordinence [5] traduit l'évolution de la couleur.

Tableau I-2 : Evolution des paramètres de maille des deux variétés structurales avant et après recuit (les paramètres de référence des phases pures $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ et $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ sont également présentés)

| | Symétrie orthorhombique | | | Symétrie quadratique | |
|--------------------------------|-------------------------|-----------|-----------|----------------------|-----------|
| | a (Å) | b(Å) | c (Å) | a (Å) | c (Å) |
| $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ | 7,2834 | 12,4053 | 5,7436 | - | - |
| $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ | - | - | - | 6,7027 | 5,8194 |
| Mélange de phases avant recuit | 7,238 (4) | 12,310(6) | 5,723(4) | 6,686(4) | 5,792(5) |
| Mélange de phases après recuit | 7,237(2) | 12,311(4) | 5,709 (2) | 6,64 (2) | 5,800 (3) |

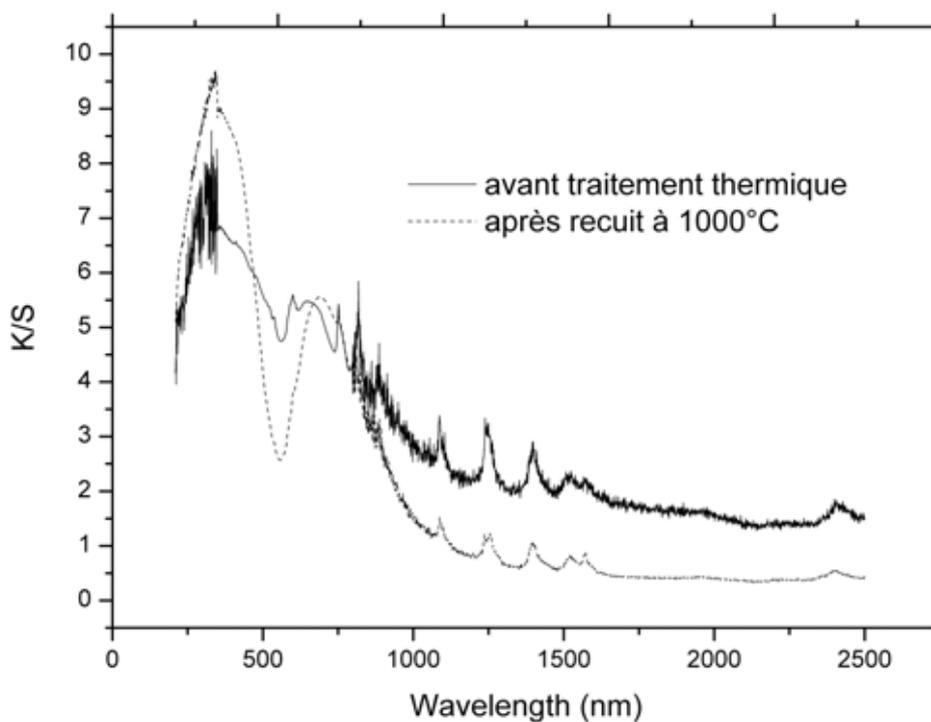


Figure I-11: Evolution des propriétés d'absorption du mélange de phases obtenu pour la synthèse du composé SmNdBaCuO_5

Généralités

Cette variation des compositions chimiques et types structuraux associés peut trouver une explication. En effet, la présence simultanée de samarium et de néodyme permet dans un premier temps de stabiliser majoritairement du cuivre dans une coordinence [5]. Cette configuration thermodynamiquement instable va évoluer du fait de la présence de néodyme vers une situation plus stable correspondant à un environnement plan carré. C'est d'ailleurs la raison majeure qui rend délicate l'obtention d'une phase pure.

I.4.d Choix des structures spinelles et dérivées

Pour la suite de l'étude, il était intéressant d'identifier des réseaux hôtes au sein desquels le cuivre puisse adopter différents états de valence et également des coordinations variables. C'est ainsi que la structure spinelle a été retenue.

En effet, la structure spinelle de type AB_2O_4 a été sélectionnée car elle offre deux possibilités de coordination au cation Cu^{2+} , pour lesquelles ce dernier est stable, et les probabilités de transitions intra-atomiques d-d diffèrent fortement d'un site à l'autre. Enfin des structures dérivant du spinelle ou plus généralement de la structure de base NaCl pourront être envisagées.

I.5 Description de la structure spinelle et filiation structurale

La structure spinelle désigne au départ la structure cristalline du minéral de formule brute $MgAl_2O_4$ et par analogie les composés de formule générale AB_2O_4 avec A représentant un cation divalent et B un cation trivalent. Ces composés ont une structure cubique et la plus petite maille du réseau est décrite par huit motifs unitaires AB_2O_4 . Les ions oxygène de rayon relativement élevés par rapport à celui des cations entrant dans la composition du spinelle forment un réseau cubique à faces centrées (cfc). Deux types de sites interstitiels sont disponibles dans ce type de réseau : des sites tétraédriques et octaédriques qui seront désignés dans la suite du texte par les abréviations Td et Oh respectivement (**ces abréviations ne devront toutefois pas être assimilées au formalisme de la théorie des groupes**). La maille

Généralités

primitive du réseau spinelle possède donc en propre 64 sites Td dont 8 seulement sont occupés par des cations métalliques, et 32 sites Oh dont 16 sont occupés.

Une description simple de la structure consiste à diviser en 8 cubes d'arête $a/2$ le cube primitif d'arête a (cf figure I-12).

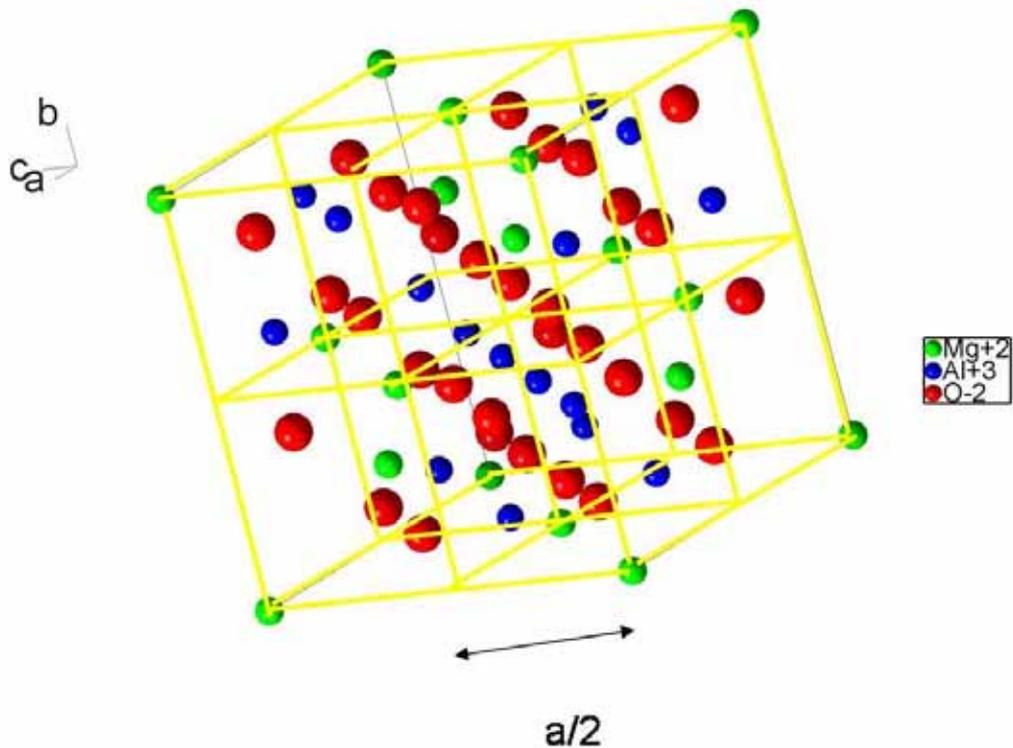


Figure I-12: Maille primitive d'arête a divisée en huit cubes

Chacun de ces huit cubes partiels contient 4 atomes d'oxygène, qui décrivent un tétraèdre. L'arête d'une maille cubique à face centrée du réseau constitué par les atomes d'oxygène est de longueur $a/2$ (figure I-13).

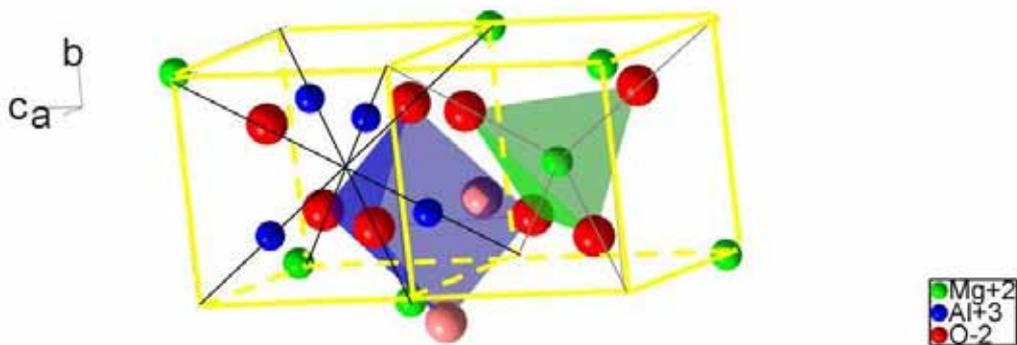


Figure I-13 : Zoom sur deux cubes adjacents

Généralités

Les sites tétraédriques occupés de chaque petit cube (site Td matérialisé par un tétraèdre vert) sont situés au centre et à 4 des 8 sommets de ce cube. Dans le petit cube voisin, le centre n'est pas occupé par un cation métallique. Ainsi les sites tétraédriques occupés décrivent à leur tour deux réseaux cfc d'arête a qui sont déplacés l'un par rapport à l'autre d'une distance $\frac{1}{4}a\sqrt{3}$ dans la direction d'une grande diagonale d'un cube.

Les sites octaédriques (matérialisés par un octaèdre bleu) constituent 4 réseaux cfc d'arête a qui sont déplacés les uns par rapport aux autres d'une distance $\frac{1}{4}a\sqrt{2}$ dans la direction d'une des diagonales des faces du cube (remarque : deux oxygènes décrivant l'octaèdre n'appartiennent pas aux cubes dessinés, mais à des cubes adjacents, ils sont matérialisés sur la figure I-13 par des sphères rouges plus pâles).

L'ensemble de la structure peut ensuite être décrite comme une succession de couches suivant l'axe c , se répétant à l'infini. Huit couches spécifiques se succèdent, et elles sont représentées schématiquement dans la figure I-14.

Généralités

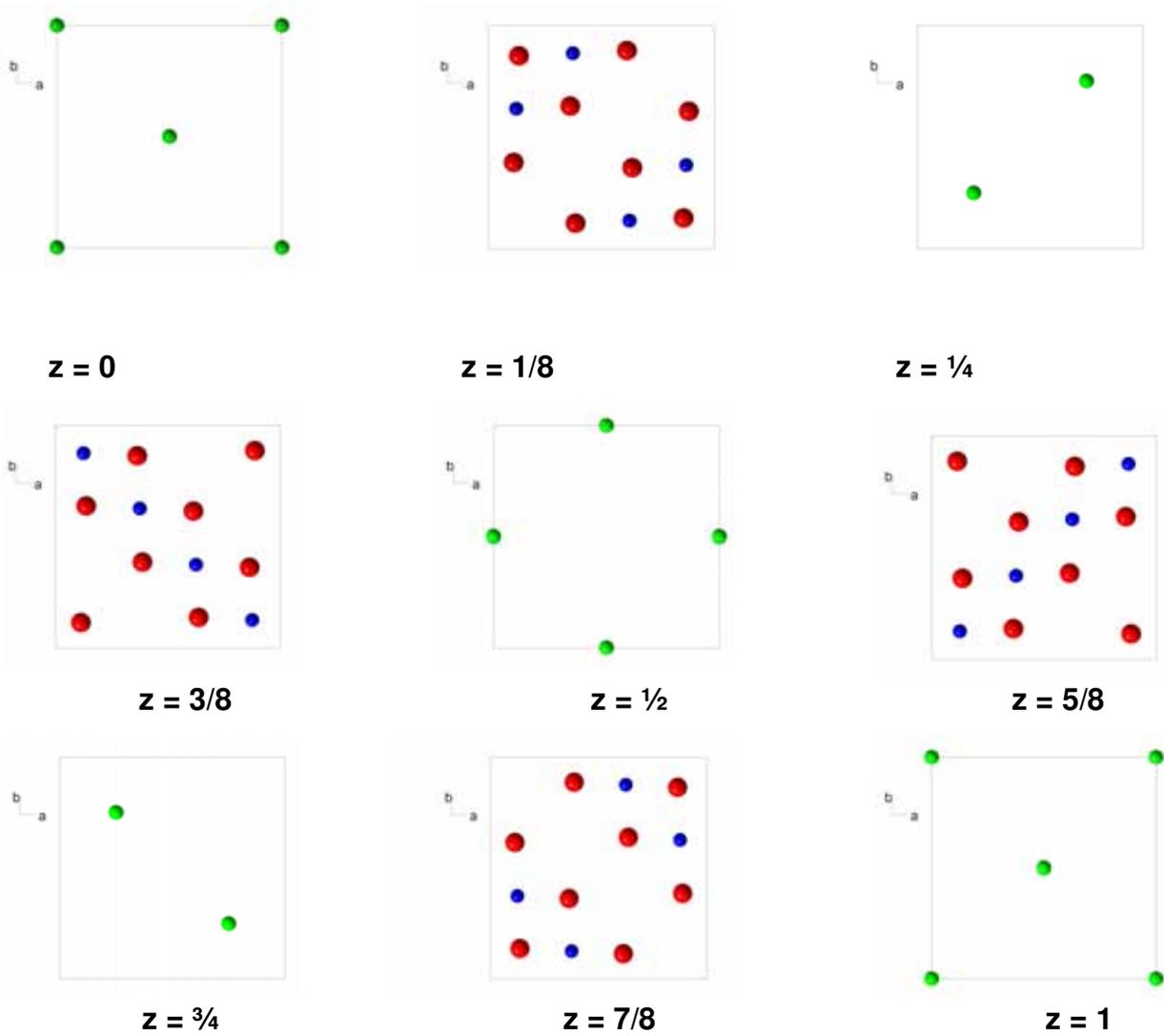
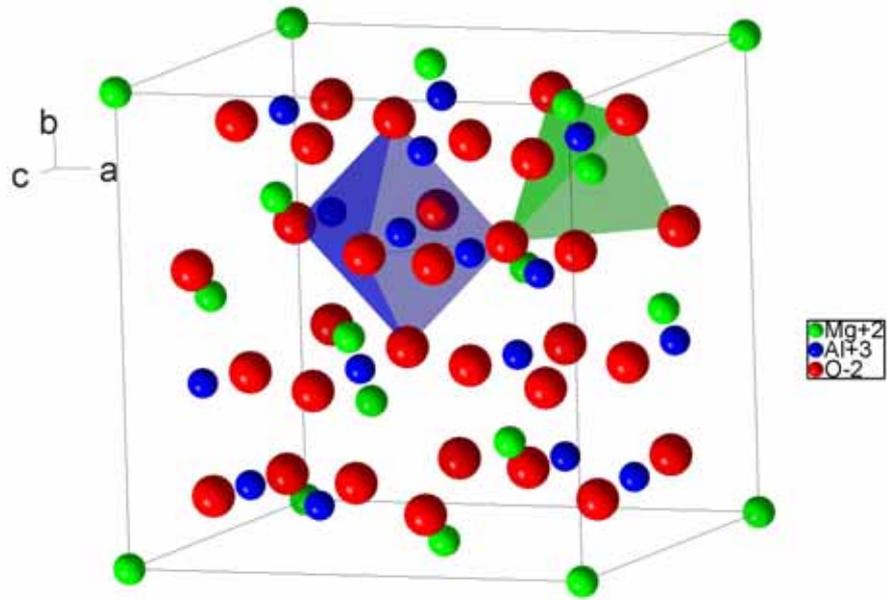


Figure I-14: Séquences de couches selon l'axe c de la structure spinelle

Généralités

Les octaèdres sont liés entre eux par des arêtes et forment des chaînes alors que les tétraèdres sont isolés les uns des autres. La brique unitaire du réseau spinelle peut alors se résumer à un ensemble de trois octaèdres et d'un tétraèdre ayant un atome d'oxygène en commun. Chaque oxygène de la structure est en effet commun à 3 octaèdres et 1 tétraèdre comme l'illustre la figure I-15. Finalement trois files d'octaèdres convergent vers un atome d'oxygène appartenant à un tétraèdre. Le réseau 3D d'octaèdres qui partagent des arêtes est alors constitué de tunnels qui se développent dans trois directions différentes (figure I-16). A l'intersection de ces trois tunnels se trouve le site tétraèdre.

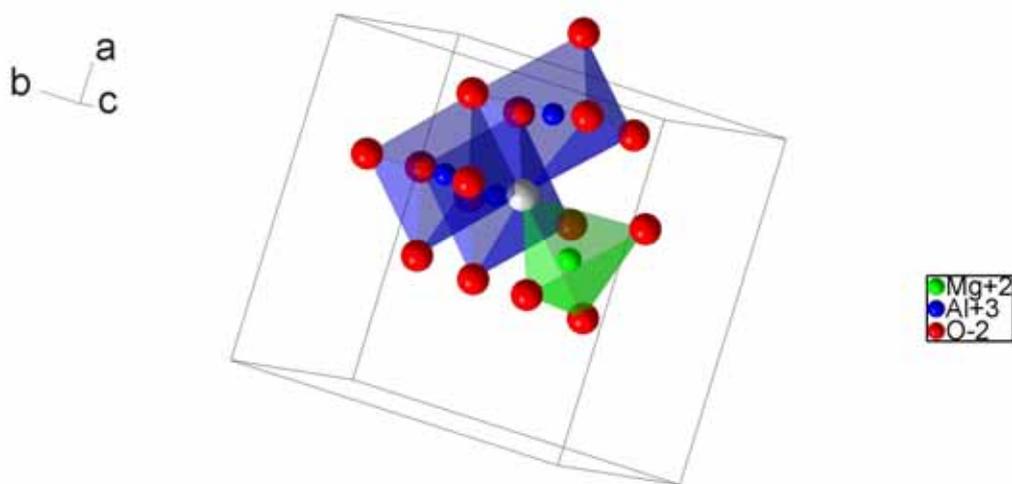


Figure I-15: Partage d'un oxygène (en blanc) entre les différents polyèdres dans la structure spinelle MgAl₂O₄

D'après la figure I-15, on en déduit que chaque tétraèdre est entouré directement par 12 octaèdres (3 octaèdres à chacun des quatre sommets).

Enfin, la figure I-17 montre l'environnement direct d'un site octaèdre dans le réseau spinelle : à chaque sommet de l'octaèdre, on retrouve un site tétraèdre. Puis six octaèdres sont répartis sur les six atomes d'oxygène. L'octaèdre est alors entouré de six octaèdres et de six tétraèdres.

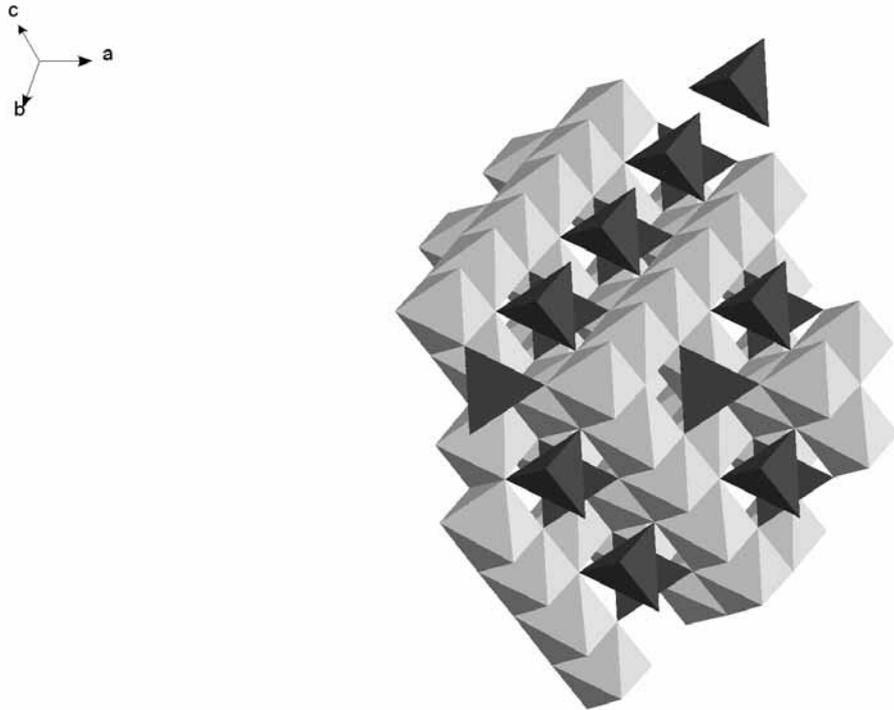


Figure I-16 : Représentation du réseau 3D des canaux d'octaèdres dans une structure spinelle

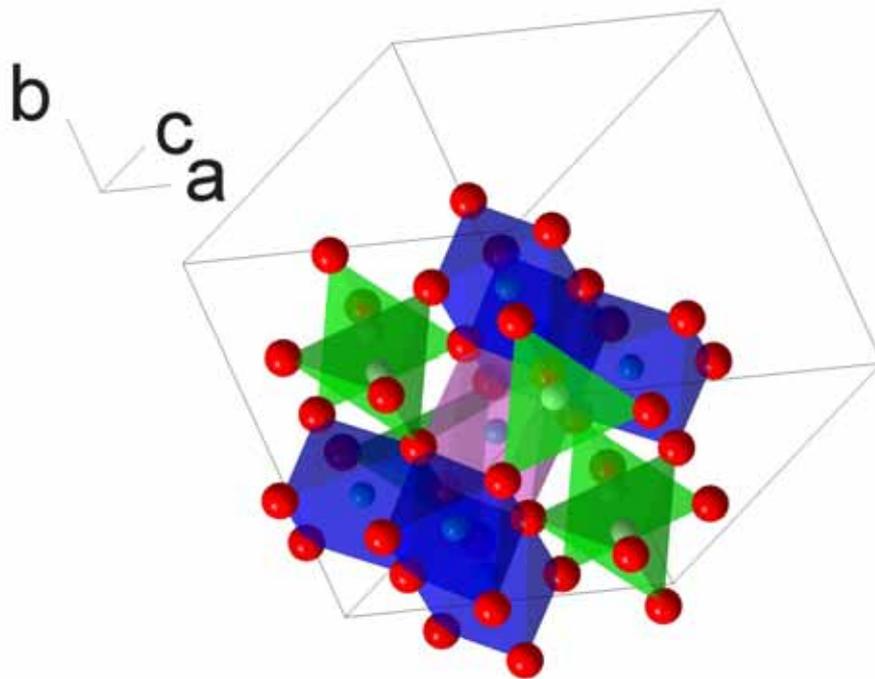


Figure I-17 : Environnement direct d'un site octaèdre dans le réseau spinelle (en violet, le site octaèdre central)

Généralités

I.5.a Taux d'inversion des spinelles

La structure spinelle décrite ci-dessus correspond au spinelle dit normal, à savoir un réseau dont les sites tétraédriques sont occupés par un seul type de cation A, et dont les sites octaédriques ne sont occupés que par des cations de type B. Néanmoins, pour de nombreux composés cristallisant dans ce type de structure, il est possible que les cations se distribuent sur les deux sites cristallographiques disponibles^{30,31,32}. Le réseau présente alors un taux d'inversion γ , qui correspond à la fraction de cations divalents occupant des sites octaédriques. Si A représente les cations divalents, B les cations trivalents, et si les sites tétraédriques sont symbolisés entre parenthèses et les sites octaédriques entre crochets, un composé de type spinelle peut donc s'écrire de manière générale $(A_{1-\gamma}B_\gamma)[A_\gamma B_{2-\gamma}]O_4$. Pour $\gamma = 0$, la structure spinelle est normale ou directe, pour $0 < \gamma < 1$, le réseau est partiellement inversé, et pour $\gamma = 1$, il est totalement inverse. Pour expliquer la répartition des cations sur les deux sites, seules des considérations électrostatiques et thermodynamiques doivent être prises en compte. L'inversion d'un spinelle est donc influencée par le rayon des ions entrant dans la composition, par leur configuration électronique³³. Certains ions ont une préférence marquée pour la coordinence [4], comme Zn^{2+} ou Cd^{2+} car leurs électrons 4s, 4p et 5s, 5p respectivement peuvent former des liaisons covalentes avec les électrons 2p de l'oxygène constituant ainsi une hybridation de type sp^3 . Avec les ions de transition, la distribution des cations divalents et trivalents dans les sites octaédriques et tétraédriques peut donc être variable. Les effets du champ cristallin permettent de rendre compte de l'occupation des différents sites, formant ce réseau. Le tableau suivant résume quelques exemples des valeurs de γ pour des spinelles avec différents métaux de transition³⁴ obtenus par voie solide.

Tableau I-3: Distribution des cations dans un réseau de type spinelle³⁴. : les valeurs indiquent la fraction de cations A^{2+} occupant des sites Oh dans $(A)[B_2]O_4$.

| B^{3+} | A^{2+} | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Mg^{2+} | Mn^{2+} | Fe^{2+} | Co^{2+} | Ni^{2+} | Cu^{2+} | Zn^{2+} |
| Al^{3+} | 0 | 0,3 | 0 | 0 | 0,75 | 0,4 | 0 |
| Cr^{3+} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe^{3+} | 0,9 | 0,2 | 0,2 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| Mn^{3+} | 0 | 0 | 0,67 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| Co^{3+} | - | - | - | 0 | - | - | - |

Généralités

L'inversion d'un spinelle peut-être déterminée par diffraction des rayons X. En effet, les facteurs de structure de certaines réflexions du groupe d'espace $Fd-3m$ sont sensibles à la distribution des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques du réseau. Lorsque les facteurs de forme atomiques des cations divalents et trivalents ont des valeurs bien différentes, le facteur de structure d'une réflexion donnée et par conséquent l'intensité de cette réflexion peut réellement être le premier indicateur d'une inversion du réseau (cf chapitre II pour un calcul précis). Par la suite, un affinement du diagramme de rayons X par une méthode de type Rietveld³⁵ (voir annexe 1) permet d'affiner et donc de proposer une valeur pour les taux d'occupation des différents sites cristallographiques par chacun des atomes. On en déduit alors le taux d'inversion au sein de ce réseau. D'autres cations comme Al^{3+} vont aussi posséder en fonction de leur environnement des déplacements chimiques en RMN du solide variables³⁶ (environ 70 et 0 ppm pour le cation Al^{3+} en site [4] et [6] respectivement), et le cas échéant, une quantification pourra être proposée^{25,37,38}.

I.5.b Stœchiométrie des spinelles

La structure spinelle peut également exister à l'état non stœchiométrique, ce qui permet par l'existence de défauts de stabiliser différents degrés d'oxydation³⁹ pour les cations par exemple ou encore d'introduire une surstœchiométrie cationique⁴⁰. Dans le domaine de l'électrochimie, en particulier pour la synthèse de nouveaux matériaux pour les batteries au lithium, les phases spinelles de type $LiMn_2O_4$ sont très prometteuses notamment par la possibilité d'existence de phases présentant une non-stœchiométrie en oxygène^{41,42,43,44,45}. Les distances cation-cation et oxygène-cation s'en trouvent alors affectées et par conséquent les transferts inter-atomiques également.

I.5.c Transitions de phase pour les structures de type spinelle

Les spinelles contenant des métaux de transition à effet Jahn-Teller (cuivre, manganèse, etc....) sont susceptibles de subir une transition structurale d'une phase cubique à une autre quadratique⁴⁶. C'est le cas par exemple pour l'insertion de lithium dans la solution solide $Li_{1+x}Mn_2O_4$ (transition du groupe d'espace $Fd-3m$ à $I4_1/amd$ pour $x > 0$)⁴⁷.

Généralités

Le spinelle stœchiométrique Mn_3O_4 subit cette même transition de phase quadratique-cubique vers $T = 1440K$ ⁴⁸ due à la distorsion coopérative de type Jahn-Teller autour des cations Mn^{3+} , comme cela est observé pour pratiquement tous les manganospinelles⁴⁹ ($ZnMn_2O_4$, $MgMn_2O_4$).

I.5.d La structure würtzite

Dans la suite de l'étude nous nous intéresserons également à des composés de type ZnO : Cu cristallisant dans la structure type würtzite et pour laquelle des sites tétraédriques sont identifiés pour les cations métalliques. Cette structure est basée sur un réseau hexagonal compact d'oxygène défini par un empilement de type ABAB, avec la moitié des sites tétraédriques occupée.

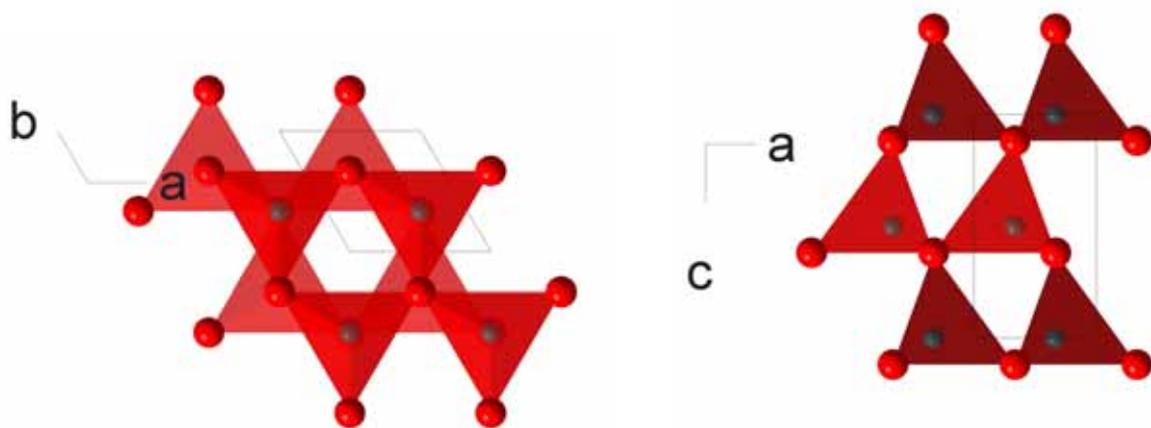


Figure I-18: Structure cristalline de ZnO (Wurtzite) : à gauche projection suivant c, à droite, projection suivant b. Les atomes d'oxygène sont représentés par les grandes sphères rouges, les atomes de zinc par les petites sphères bleues.

Les tétraèdres formés par les cations et les oxygènes sont reliés les uns aux autres par les sommets, ce qui favorise de fortes interactions cation-cation. On notera sur les courbes de dispersion de ZnO (voir figure I-19) la très forte dispersion des bandes à caractère métallique (d, s, p) traduisant la relativement forte covalence du réseau.

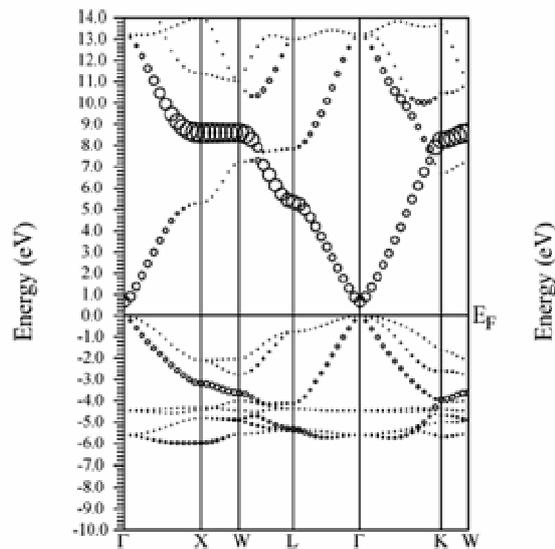


Figure I-19 : Courbe de dispersion⁵⁰ de la structure électronique en bandes de ZnO. Le degré de contribution des orbitales s est schématisé par la taille du cercle/ plus le cercle est grand , plus la contribution est importante.

L'oxyde de zinc stœchiométrique est isolant, il présente généralement des propriétés semiconductrices de type n⁵¹, avec une largeur de bande interdite de 3,3 eV⁵², qui s'expliquent par la présence de défauts systématiques de type donneur (défauts d'oxygène ou de zinc) dans la structure^{53,54}.

Cette structure type pourra être utilisée comme référence pour la coordination tétraédrique du cation Cu²⁺. Dans l'autre variété de type blende (ZnS), l'oxygène ou l'anion occupe un réseau cfc et le cation se trouve dans la moitié des sites tétraédriques.

I.5.e La structure NaCl

Enfin, un troisième type de composé sera rapidement abordé au cours de l'étude : il s'agit de composés comme MgO:Cu, qui cristallisent dans la structure-type NaCl. Cette structure est basée sur un agencement cfc des ions oxygène où tous les cations occupent les sites octaédriques⁵⁵. Les octaèdres partagent entre eux une arête (figure I-20). Cette structure type pourra être utilisée comme référence pour la coordination octaédrique du cation Cu²⁺. MgO est un oxyde isolant ($E_g = 7.7$ eV).

Généralités

Il convient de souligner que la structure spinelle dérive du réseau cfc de type NaCl avec une occupation partielle des sites tétraédriques et octaédriques. Enfin dans le peroxyde de zinc, ZnO_2 qui adopte la structure pyrite dérivant du réseau NaCl ($a = 4,04 \text{ \AA}$), les ions Zn^{2+} sont entourés de six groupements, O_2^{2-} à $2,09 \text{ \AA}$.

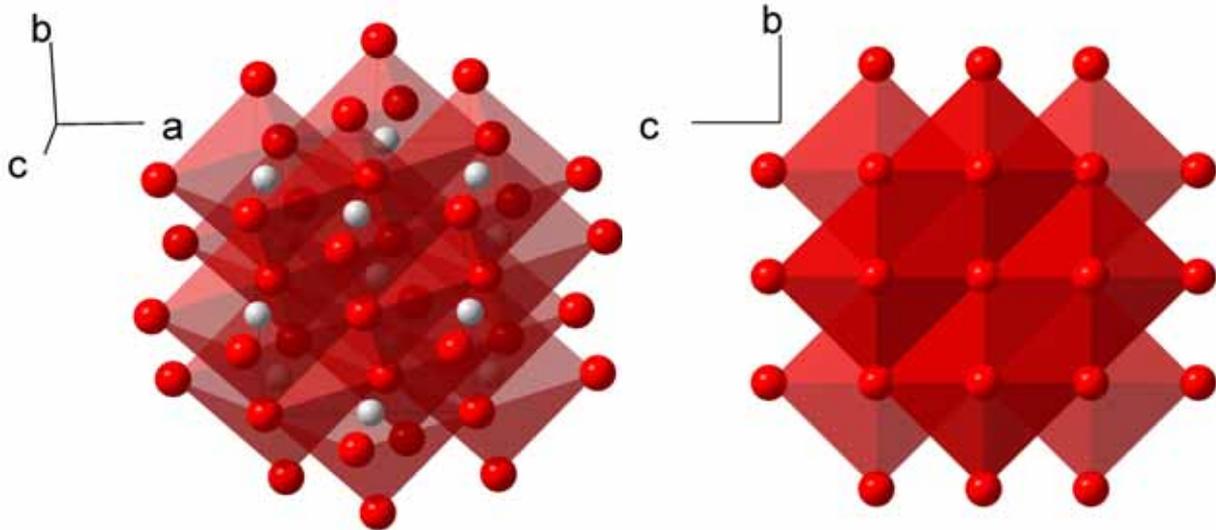


Figure I-20: Représentation de la structure MgO type NaCl (à gauche suivant une direction aléatoire, à droite suivant l'axe a. Les atomes d'oxygène sont représentés par les grandes sphères rouges, les atomes de magnésium par les petites sphères bleues.

I.6 Conclusion

Les oxydes à base de cuivre sont généralement des pigments colorés, et leurs propriétés d'absorption sont gouvernées par le degré d'oxydation du cuivre, et son environnement dans le réseau cristallin. L'obtention d'oxydes colorés à base de cuivre et présentant des propriétés thermochromes suppose la maîtrise de ces deux paramètres clés.

La structure spinelle constitue un réseau idéal pour l'investigation de l'évolution des propriétés optiques avec l'environnement du cuivre. Les deux possibilités de coordination offertes dans un tel réseau (environnement tétraédrique, ou octaédrique) permettent d'envisager différentes transitions inter-atomiques de type d-d (si le cuivre est au degré d'oxydation II) en fonction du champ cristallin. La disparition de ces dernières peut également être obtenue par réduction des cations cuivre au sein du réseau. De même les

Généralités

transitions de type transferts de charge peuvent être modulées avec l'évolution de la coordinence du cuivre.

Au cours du chapitre suivant, la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ va servir de matrice de référence pour la corrélation entre les propriétés structurales d'un réseau spinelle à taux variable de cuivre et les propriétés d'absorption dans l'UV, le visible et le proche infra-rouge de la série.

**Chapitre II La solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: structure,
distribution cationique, et absorption UV-Visible-NIR**

| | | |
|-------------|--|---------------|
| II.1 | Introduction | - 38 - |
| II.2 | Synthèse | - 39 - |
| II.3 | Diffraction des rayons X : affinements structuraux par la méthode de Rietveld | - 39 - |
| II.3.a | Evolution des paramètres structuraux : paramètre de maille, taux d'inversion et distances interatomiques | - 44 - |
| II.3.b | Remarque sur la précision de la détermination du taux d'inversion global | - 46 - |
| II.3.c | Effet de la distribution cationique sur les paramètres structuraux | - 51 - |
| II.4 | Signal de Résonance paramagnétique du cuivre II en site octaédrique | - 55 - |
| II.4.a | Dans le réseau spinelle $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$. | - 55 - |
| II.4.b | Cas de MgO:Cu : Cu^{2+} en site octaédrique non distordu | - 60 - |
| II.5 | Absorption UV-Visible-IR | - 62 - |
| II.5.a | Principe de la mesure | - 62 - |
| II.5.b | Allure des spectres | - 63 - |
| II.5.c | Attribution des différentes bandes et fronts d'absorption : transitions intra-atomiques d-d - transferts de charge | - 66 - |
| II.5.c.1 | Transitions à faible énergie : transitions intra-atomiques d-d | - 66 - |
| II.5.c.2 | Transitions à plus haute énergie : bandes de transfert de charge (BTC) | - 69 - |
| II.5.c.3 | Hypothèse de l'existence de transitions intra-atomiques de type d-s(p) associées au cuivre : importance du point critique de composition $x=1/6$ | - 75 - |
| II.6 | Corrélation structure – distribution cationique - absorption UV-Visible-NIR | - 75 - |
| II.7 | Conclusion | - 77 - |

II.1 Introduction

Le réseau spinelle est un réseau compact offrant deux possibilités de coordination pour les cations cuivre. Comme cela a été largement développé au cours du chapitre I, le cuivre de par son degré d'oxydation variable et ses nombreuses configurations stériques possibles constitue un agent chromophore idéal, et un candidat potentiel pour des applications thermochromes. Dans le réseau spinelle, il peut donc occuper les sites tétraédriques et octaédriques disponibles dans la structure.

Au cours de ce chapitre, nous nous proposons de corréler les propriétés d'absorption UV-Vis-NIR d'une solution solide cristallisant dans le groupe d'espace $Fd-3m$, et contenant un taux variable de cuivre. La solution solide envisagée est $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$. Cette gamme de composition a été sélectionnée notamment car les éléments zinc et cuivre sont voisins dans la classification périodique. D'autre part, le cation Zn^{2+} contrairement au cuivre ne s'illustre pas par sa variété de coordinations. Il présente généralement une affinité marquée pour la coordination tétraédrique si bien que la compétition pour l'occupation des sites octaédriques se fera entre le cation Cu^{2+} et le cation trivalent Al^{3+} . Enfin, le cuivre sera dans le réseau le seul élément de transition présentant des orbitales d partiellement vides. Il pourra donc donner lieu à des transitions intra-atomiques d-d dans l'un ou l'autre de ses environnements.

L'évolution de la distribution cationique et ses effets sur les propriétés d'absorption des aluminates de zinc et cuivre ont donc été analysés à partir des techniques de diffraction des rayons X, et de spectrophotométrie par réflexion diffuse.

II.2 Synthèse

Les composés $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$, $0 < x < 1$, et les composés références ZnO:Cu et MgO:Cu détaillés dans ce chapitre ont été préparés par voie classique. Les préparations sont effectuées à partir des oxydes binaires CuO, ZnO, MgO (Aldrich) et Al_2O_3 (Sumitomo) de grande pureté (99,9%) introduits en proportion stœchiométrique. Les mélanges sont broyés au mortier afin de mettre les oxydes en contact intime, et calcinés à $1000C^\circ$ pendant 12 heures. Des broyages intermédiaires et des recuits se sont avérés nécessaires pour l'obtention de phases pures. La formule brute de chaque composition a été vérifiée par analyse microsonde (EDX).

II.3 Diffraction des rayons X : affinements structuraux par la méthode de Rietveld

Les affinements de structure des différents composés $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ ont été réalisés à partir des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur poudre selon la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof[®] et de l'interface graphique Winplotr[®]. L'affinement sur poudre par la méthode de Rietveld est décrit en annexe 1. Le tableau II-1 résume les conditions d'acquisition des diagrammes de poudre.

Tableau II-1: Conditions d'acquisition des données.

| | |
|--------------------------|---|
| Diffractomètre | Philips X'Pert MPD |
| Source de rayons X | Anticathode de cuivre $\lambda_1 = 1,54051 \text{ \AA}$ $\lambda_2 = 1,5433 \text{ \AA}$ |
| Domaine angulaire | $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ |
| Pas et temps de comptage | 0,02 °- 30s |
| Programme d'affinement | Fullprof [®] |

Les composés $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ adoptent une symétrie cubique avec le groupe d'espace $Fd-3m$ relatif à la structure de type spinelle. Le réseau de $ZnAl_2O_4$ correspond à un spinelle normal où les cations Zn^{2+} occupent uniquement des sites tétraédriques⁵⁶. Il peut présenter une inversion qui reste toutefois très limitée et qui concerne généralement des composés

synthétisés dans des conditions différentes de la voie solide classique⁵⁷. Lorsque des cations Cu^{2+} sont introduits dans le réseau spinelle, ils occupent à la fois des sites tétraédriques (8a) et des sites octaédriques (16d). Dans le cas où des cations Cu^{2+} occupent des sites octaédriques, alors une quantité équivalente d'ions Al^{3+} occupe des sites tétraédriques.

Dans le cas des spinelles mixtes $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$, on s'attend à des structures partiellement inversées, puisque les cations Cu^{2+} ont une préférence pour la coordination octaédrique. La coordinence octaédrique est plus favorable que la coordinence tétraédrique⁵⁸ d'environ 60 KJ.mol^{-1} , soit $0,6 \text{ eV}$ pour ce cation. Cette valeur provient de la différence des énergies de stabilisation des champs Td et Oh qui ont été estimées par spectrophotométrie d'absorption d'oxydes, de verres et d'hydrates contenant du cuivre. Dans le cas du cation Zn^{2+} , des mesures analogues réalisées par Orgel⁵⁹ en 1957 de même que des calculs prédictifs d'énergie de stabilisation⁶⁰ montrent que ce dernier ne présente pas de préférence pour la coordination octaédrique. Il occupe les sites disponibles dans le réseau spinelle en fonction de l'affinité des autres ions éventuellement présents. Une étude récente par RMN ^{27}Al 3QMAS (M.Ménétrier et A. Flambard, ICMCB) et un affinement structural de la structure $ZnAl_2O_4$ par la méthode de Rietveld ont permis de montrer que les ions Al^{3+} occupaient quasiment tous les sites octaédriques, une très faible proportion étant identifiée en site tétraédrique. En conclusion, il est raisonnable de considérer que tous les ions Zn^{2+} occupent les sites de coordinence [4].

En admettant l'hypothèse que les cations Zn^{2+} occupent préférentiellement les sites tétraédriques dans les spinelles mixtes $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$, on peut donc définir un nouveau taux d'inversion relatif au cuivre uniquement, comme étant la fraction de cations Cu^{2+} occupant des sites octaédriques ($\gamma_{Cu} = nCu^{2+}$ en site Oh / x).

Sur la base de ces considérations, les affinements de structure par la méthode de Rietveld ont été réalisés sur les différentes compositions $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ avec les hypothèses suivantes :

- la symétrie des phases est cubique, groupe d'espace Fd-3m
- les facteurs de forme du zinc et du cuivre étant trop proches l'un de l'autre, la distinction entre les cations Zn^{2+} et Cu^{2+} n'a pas été possible par diffraction des rayons X. Les cations divalents ont été assimilés soit à des cations Zn^{2+} pour les valeurs de $x < 0,50$, soit à des cations Cu^{2+} pour les valeurs de $x \geq 0,50$.
- les cations divalents de même que les cations Al^{3+} sont distribués entre les sites 8a ($1/8$, $1/8$, $1/8$) et 16d ($1/2$, $1/2$, $1/2$). Les cations divalents affinés en site 16d seront alors assimilés à des cations Cu^{2+} . On suppose que le taux de zinc en site 8a est toujours fixé au taux

La solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: structure distribution cationique, et absorption UV-Vis-NIR

de zinc total. Par différence on en déduit la quantité de cations Cu^{2+} occupant les sites 8a (Td).

► les affinements sont conduits avec des facteurs d'agitation thermique isotrope B_{iso} .

Le site de l'oxygène (32e (u,u,u)) sera considéré comme totalement occupé par les anions O^{2-} , alors que les taux d'occupation des sites 8a et 16d seront affinés et seront couplés de sorte que pour un même cation, si le taux d'occupation dans un site augmente, le remplissage de l'autre site diminue de manière équivalente. De plus le taux d'occupation des ions Al^{3+} en site tétraédrique doit rigoureusement être identique aux taux d'occupation des cations divalents en site octaédrique.

Les données structurales de départ (valeur du paramètre de maille a , coordonnée u de l'oxygène en site 32 e (u,u,u)) ont été basées sur les travaux réalisés par Lévy⁶¹ (affinement Rietveld sur poudre de $ZnAl_2O_4$) pour les compositions avec $x < 0,50$. Pour les compositions avec $x \geq 0,50$, les données de départ ont été inspirées par les travaux d'Otéro⁶² : les paramètres structuraux de composés $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ ($x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$) préparés par voie solide classique avaient été alors estimés par extraction des intensités de 5 raies expérimentales (I_{hkl} et F^2_{hkl}) avec un modèle structural de type spinelle. Par ailleurs, sur la base de calculs thermodynamiques à partir d'une méthode Monte-Carlo, les auteurs ont estimé l'enthalpie de formation des réseaux spinelles avec des hypothèses du cuivre et/ou zinc en site 8a et 16d. Si au niveau du zinc, les calculs montrent que la majorité de ces ions occupent bien des sites tétraédriques, il n'en est pas de même pour les ions Cu^{2+} qui eux auraient plutôt tendance à occuper des sites octaédriques, en contredisant ainsi les affinements structuraux. Ces derniers indiquent par exemple pour le cas de $CuAl_2O_4$ un taux d'inversion de 35%.

Dans la méthode de Rietveld, les facteurs conventionnels de reliabilité CR_{wp} et CR_p , ainsi que le facteur de confiance de Bragg (R-Bragg) sont considérés comme les meilleurs critères pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural proposé. Par ailleurs, les deux premiers facteurs ne tiennent pas compte de l'intensité du bruit de fond, dont le niveau peut considérablement fausser les valeurs des facteurs de reliabilité (cf annexe 1 pour le détail des expressions définissant les différents facteurs de reliabilité).

L'ensemble des valeurs affinées des différents paramètres structuraux (paramètre de maille, position atomique de l'oxygène, taux d'occupation, coefficient d'agitation thermique), et les facteurs de reliabilité pour chacune des compositions affinées est consigné dans le tableau II-2. La figure II-1 montre les diffractogrammes théorique et calculé, ainsi que la fonction différence pour la composition $Zn_{0,70}Cu_{0,30}Al_2O_4$.

Tableau II-2: Positions atomiques, facteurs d'agitation thermique isotropes et facteurs de reliabilité des différents composés $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ (analyse Rietveld sur poudre)

| ZnAl ₂ O ₄ (Fd-3m) | | | | | | |
|--|------|--------------|------------|---------------|-----------|---------------|
| a = 8.0861(2) Å | | CRp = 10.6 % | | CRwp = 14.3 % | | RBragg = 4.44 |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Zn1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.79 (7) | 0.967 (3) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.79 (7) | 0.033 (3) |
| Zn2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.79 (10) | 0.016 (2) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.79 (10) | 0.984 (2) |
| O | 32e | 0.2649 (3) | 0.2649 (3) | 0.2649 (3) | 0.74 (14) | 1 |

| Zn _{0,90} Cu _{0,10} Al ₂ O ₄ (Fd-3m) | | | | | | |
|--|------|--------------|------------|---------------|------------|---------------|
| a = 8.0851 (3) Å | | CRp = 9.59 % | | CRwp = 11.5 % | | RBragg = 1.67 |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Zn1/Cu1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.691 (40) | 0.950 (2) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.691 (40) | 0.050 (2) |
| Cu2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.651 (67) | 0.025 (2) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.651 (67) | 0.975 (2) |
| O | 32e | 0.2639 (2) | 0.2639 (2) | 0.2639 (2) | 0.57 (9) | 1 |

| Zn _{0,85} Cu _{0,15} Al ₂ O ₄ (Fd-3m) | | | | | | |
|--|------|--------------|------------|---------------|------------|---------------|
| a = 8.0850 (3) Å | | CRp = 12.8 % | | CRwp = 13.2 % | | RBragg = 3.22 |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Zn1/Cu1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.104 (68) | 0.918 (9) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.104 (68) | 0.082 (9) |
| Cu2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 1.06 (11) | 0.040 (5) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 1.06 (11) | 0.960 (5) |
| O | 32e | 0.2636 (4) | 0.2636 (4) | 0.2636 (4) | 1.11 (15) | 1 |

| Zn _{0,70} Cu _{0,30} Al ₂ O ₄ (Fd-3m) | | | | | | |
|--|------|--------------|------------|---------------|------------|---------------|
| a = 8.0849 (2) Å | | CRp = 13.6 % | | CRwp = 12.0 % | | RBragg = 2.43 |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Zn1/Cu1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.761 (49) | 0.846 (8) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.761 (49) | 0.154 (8) |
| Cu2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.681 (73) | 0.077 (4) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.681 (73) | 0.923 (4) |
| O | 32e | 0.2634 (3) | 0.2634 (3) | 0.2634 (3) | 0.81 (10) | 1 |

| Zn _{0,60} Cu _{0,40} Al ₂ O ₄ (Fd-3m) | | | | | | |
|--|------|--------------|------------|---------------|------------|---------------|
| a = 8.0840 (2) Å | | CRp = 15.6 % | | CRwp = 12.3 % | | RBragg = 3.27 |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Zn1/Cu1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.087 (54) | 0.811 (9) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.087 (54) | 0.189 (9) |
| Cu2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 1.041 (81) | 0.094 (5) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 1.041 (81) | 0.906 (5) |
| O | 32e | 0.2629 (3) | 0.2629 (3) | 0.2629 (3) | 1.18 (11) | 1 |

La solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: structure distribution cationique, et absorption UV-Vis-NIR

| Zn _{0,40} Cu _{0,60} Al ₂ O ₄ (Fd-3m) | | | | | | |
|--|------|--------------|---------------|------------|----------------|------------|
| a = 8.0828 (2) Å | | CRp = 19.7 % | CRwp = 13.5 % | | RBragg g= 4.49 | |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Zn1/Cu1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.175 (71) | 0.723 (9) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.175 (71) | 0.277 (9) |
| Cu2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 1.077 (94) | 0.137 (4) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 1.077 (94) | 0.863 (4) |
| O | 32e | 0.2628 (4) | 0.2628 (4) | 0.2628 (4) | 1.39 (13) | 1 |

| Zn _{0,30} Cu _{0,70} Al ₂ O ₄ (Fd-3m) | | | | | | |
|--|------|--------------|---------------|------------|---------------|------------|
| a = 8.0818 (2) Å | | CRp = 16.3 % | CRwp = 11.6 % | | RBragg = 3.11 | |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Zn1/Cu1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.786 (50) | 0.723 (6) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.786 (50) | 0.277 (6) |
| Cu2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.945 (64) | 0.139 (3) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.945 (64) | 0.861 (3) |
| O | 32e | 0.2619 (3) | 0.2619 (3) | 0.2619 (3) | 1.251 (93) | 1 |

| CuAl ₂ O ₄ (Fd-3m) | | | | | | |
|--|------|--------------|---------------|------------|---------------|------------|
| a = 8.0784 (2) Å | | CRp = 19.9 % | CRwp = 13.2 % | | RBragg = 3.79 | |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Cu1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.030 (65) | 0.646 (6) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.030 (65) | 0.354 (6) |
| Cu2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.953 (72) | 0.178 (3) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.953 (72) | 0.822 (3) |
| O | 32e | 0.2608 (3) | 0.2608 (3) | 0.2608 (3) | 1.47 (11) | 1 |

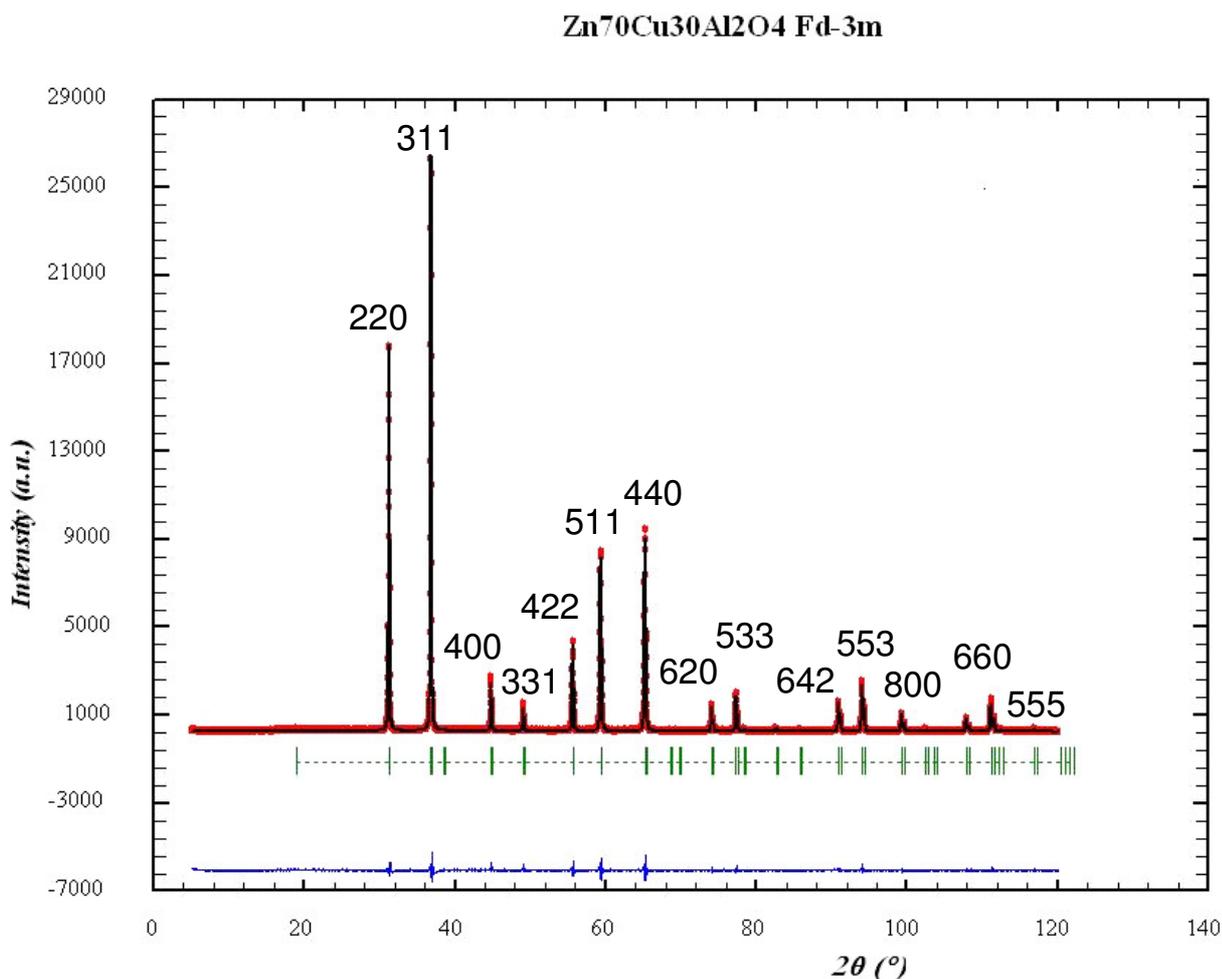


Figure II-1 : Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (rouge) et calculé (noir), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé $Zn_{0,70}Cu_{0,30}Al_2O_4$. Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

II.3.a Evolution des paramètres structuraux : paramètre de maille, taux d'inversion et distances interatomiques

Le paramètre de maille a décroît de façon continue lorsque le taux de cuivre x dans le spinelle $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ augmente (cf figure II-2). Ceci s'explique par le pouvoir polarisant du cation Cu^{2+} associé à l'effet Jahn-Teller qui est plus élevé que celui du cation Zn^{2+} . Néanmoins, on peut remarquer que la contraction de la maille élémentaire est accentuée pour les compositions avec $x > 0,60$.

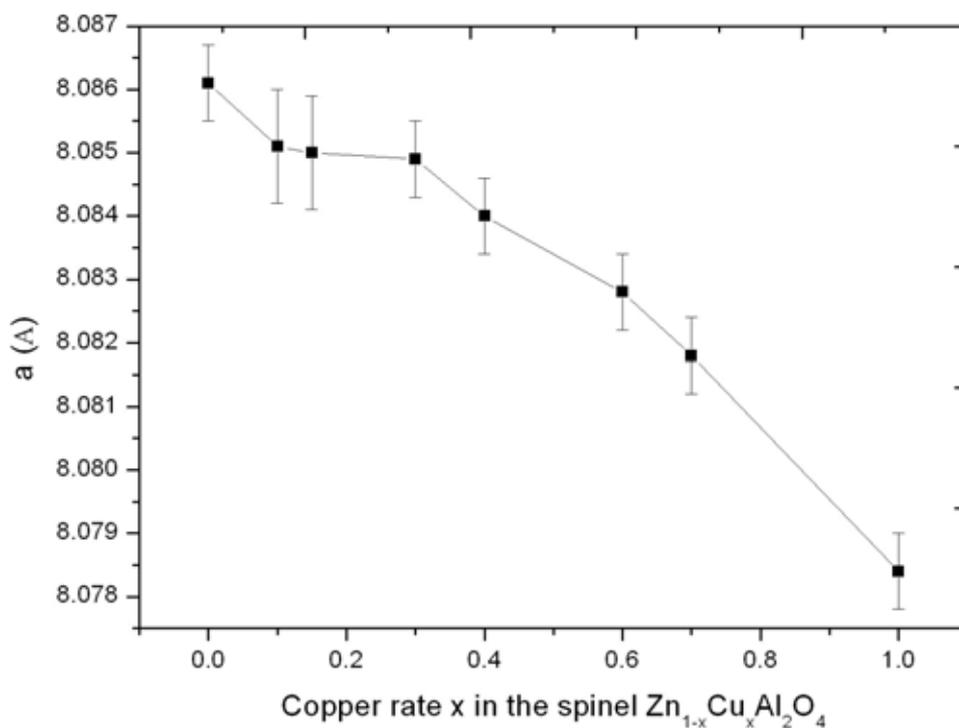


Figure II-2: Evolution du paramètre de maille dans la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$.

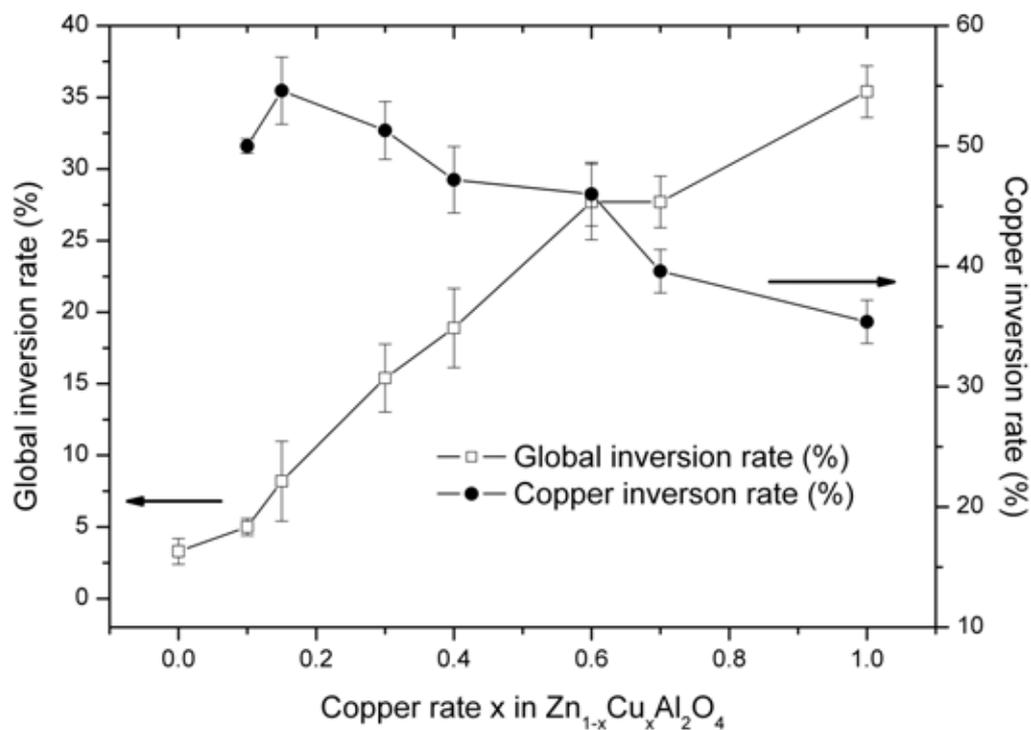


Figure II-3: Evolution du taux d'inversion global et du taux d'inversion ramené au cuivre pour la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$.

L'évolution du taux d'inversion global et du taux d'inversion ramené au cuivre (en faisant l'hypothèse que tous les ions Zn²⁺ sont en site tétraédrique) en fonction du taux de cuivre x dans le spinelle Zn_{1-x}Cu_xAl₂O₄ est décrite à la figure II-3. On remarque que comme attendu, le taux d'inversion global augmente lorsqu'on insère de plus en plus de cuivre, mais si on considère le taux d'inversion ramené au cuivre, en réalité il diminue lorsque le taux de cuivre augmente. Il est même particulièrement affecté pour les compositions à x > 0,60.

II.3.b Remarque sur la précision de la détermination du taux d'inversion global

Les valeurs de γ et γ_{Cu} s'obtiennent à partir des affinements Rietveld avec une bonne précision, notamment si on se focalise sur deux réflexions (400 et 331) dont les intensités sont très sensibles à l'inversion. (cf figure II-4). Les facteurs de structure liés à ces réflexions dépendent en effet fortement du taux d'inversion et donc de la distribution des cations Cu²⁺ dans le réseau. Les facteurs de diffusion atomique du zinc et du cuivre sont très proches car leur structure électronique à l'état fondamental ne diffère que d'un électron. Par contre, l'élément aluminium beaucoup plus léger possède un facteur de diffusion atomique plus faible. Aux faibles valeurs de 2θ , la distribution des cations Al³⁺ entre les sites tétraédriques et octaédriques peut donc avoir une influence non négligeable sur les intensités de certaines raies de diffraction.

Les expressions des facteurs de structure de ces deux réflexions sont données par :

$$\text{Équation II-1 : } F_{400}^2 = (4f_O + (2-2\gamma)f_{Al}^{3+} + (2\gamma-1) f_M^{2+})^2$$

$$\text{Équation II-2 : } F_{331}^2 = [-\sqrt{2}/2 ((1-\gamma)f_M^{2+} + \gamma f_{Al}^{3+}) + (2-\gamma) f_{Al}^{3+} + \gamma f_M^{2+}]^2$$

Dans le cas d'un spinelle normal ($\gamma = 0$) :

$$F_{400}^2 / F_{331}^2 = (4f_O + 2f_{Al}^{3+} - f_M^{2+})^2 / [-\sqrt{2}/2 f_M^{2+} + 2 f_{Al}^{3+}]^2$$

Dans le cas d'un spinelle inverse ($\gamma = 1$) :

$$F_{400}^2 / F_{331}^2 = (4f_O + f_M^{2+})^2 / [-\sqrt{2}/2 f_{Al}^{3+} + f_{Al}^{3+} + f_M^{2+}]^2$$

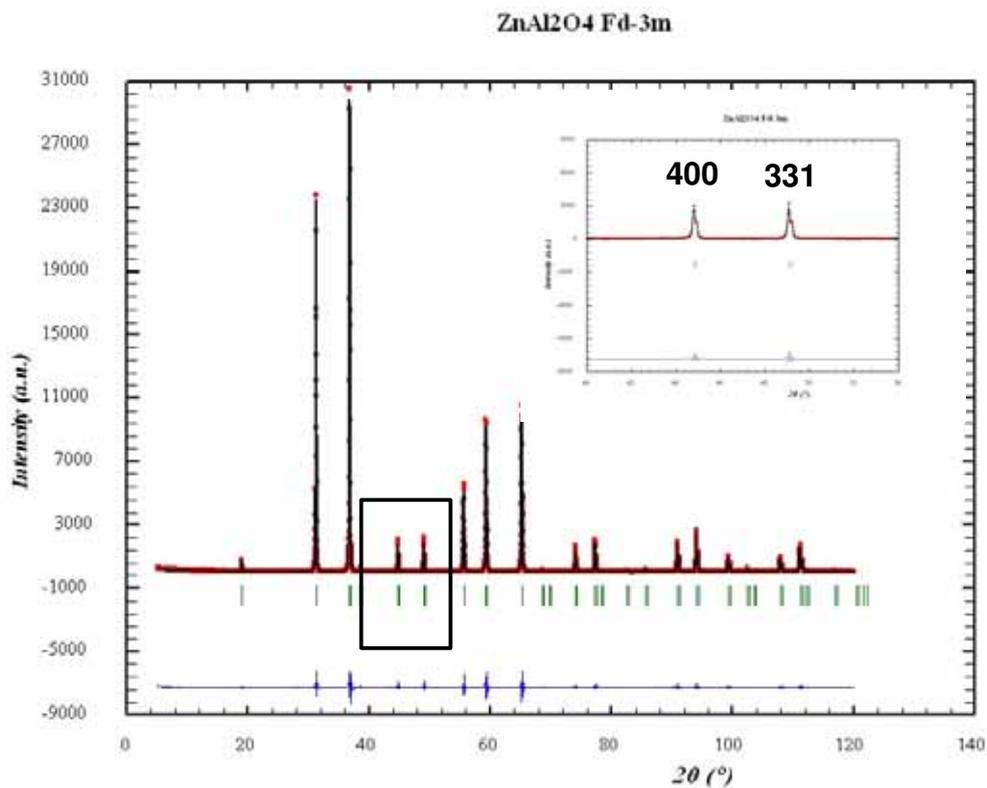
Le calcul du rapport de leur intensité relative ainsi que du rapport du carré des facteurs de structure pour différents taux d'inversion simulés donne une bonne indication du taux d'inversion expérimental. Par exemple dans le cas du spinelle de formulation Zn_{0,70}Cu_{0,30}Al₂O₄, l'affinement Rietveld indique un taux d'inversion global de 15,4% (8). Ce

La solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: structure distribution cationique, et absorption UV-Vis-NIR

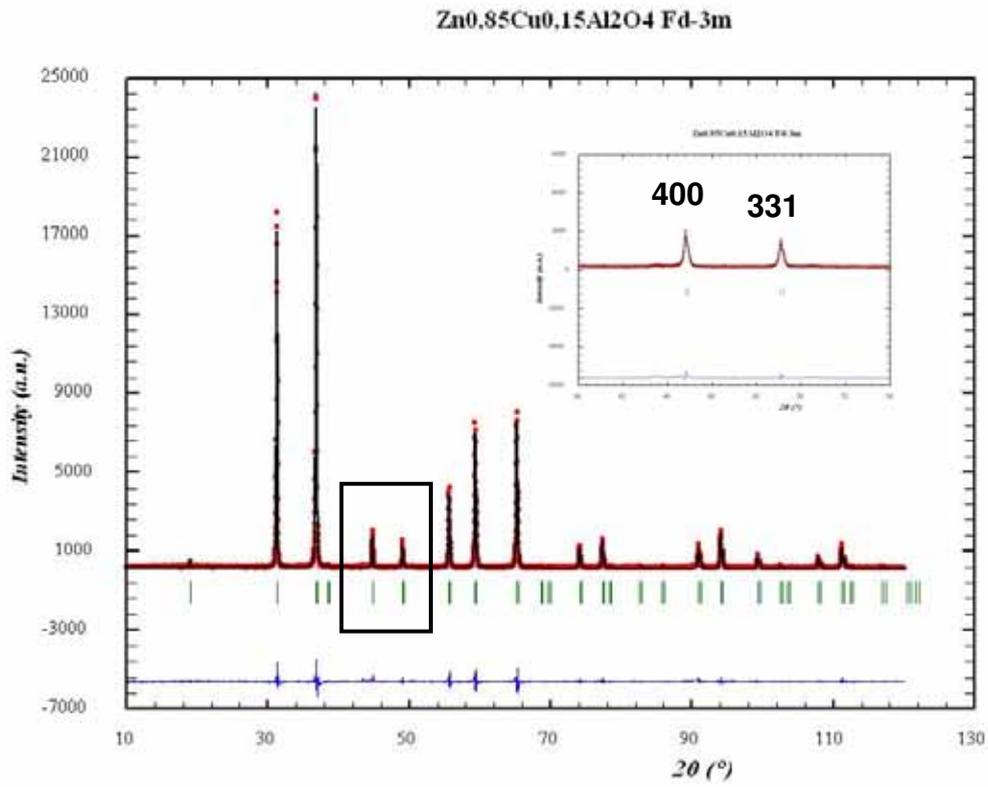
qui correspond à un taux d'inversion ramené au cuivre de 51,3% (8). On remarque (tableau II-3) que parmi les simulations à $\gamma_{Cu} = 0,40, 0,50, \text{ et } 0,60$, c'est celle à 0,50 qui se rapproche au mieux du diagramme expérimental. Dès que cette valeur est surestimée ou sous-estimée de 10%, l'accord avec le diagramme expérimental est totalement remis en cause. Concrètement cela implique que la prise en compte de ces deux seules raies permet d'apprécier la valeur du taux d'inversion expérimental alors que l'affinement Rietveld prend évidemment la globalité du diffractogramme en compte.

Tableau II-3: Rapports calculés et expérimentaux des intensités et carrés des facteurs de structure relatifs aux réflexions 400 et 331 pour le cas du spinelle $Zn_{0,70}Cu_{0,30}Al_2O_4$.

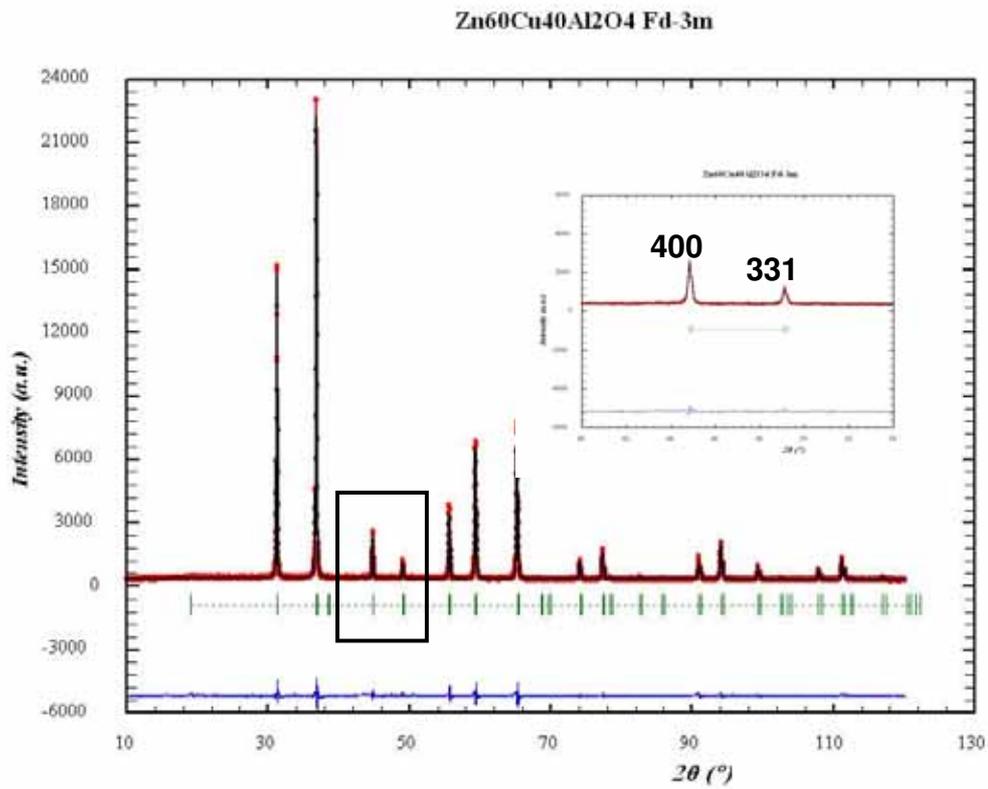
| | Experimental | Simulation $\gamma_{Cu} = 50\%$ | Simulation $\gamma_{Cu} = 40\%$ | Simulation $\gamma_{Cu} = 60\%$ |
|-----------------------|--------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| I_{400}/I_{331} | 2,10 | 1,91 | 1,68 | 2,23 |
| F^2_{400}/F^2_{331} | 6,52 | 6,27 | 5,52 | 7,33 |
| ΔF^2 | 0 | - 3,4% | - 15,3% | + 12,4% |



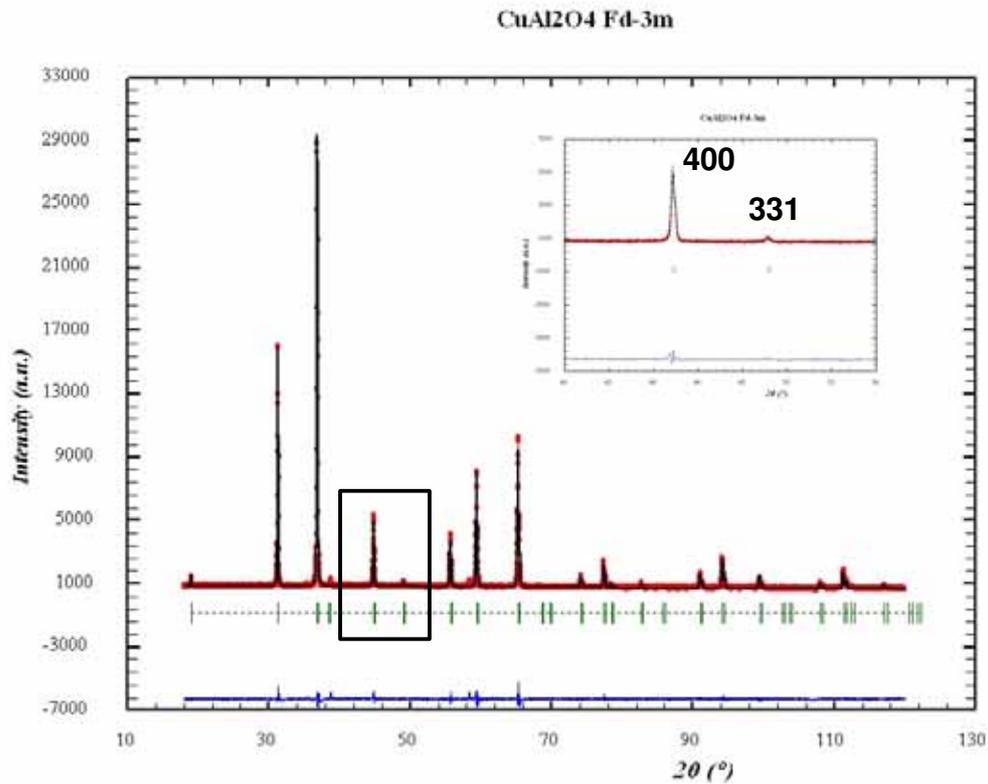
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure II-4: Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (rouge) et calculé (noir), ainsi que la fonction différence (bleu), et agrandissement autour des raies 400 et 331 pour :

- a) $ZnAl_2O_4$
- b) $Zn_{0,85}Cu_{0,15}Al_2O_4$
- c) $Zn_{0,60}Cu_{0,40}Al_2O_4$
- d) $CuAl_2O_4$

L'affinement Rietveld donne également accès à la position exacte des atomes d'oxygène et par conséquent aux distances moyennes cation-oxygène dans les deux sites cristallographiques (8a et 16d) (tableau II-4). La figure II-5 illustre l'évolution de la valeur moyenne de la distance O-cation dans le site tétraédrique et le site octaédrique. On remarque que lorsqu'on se rapproche de la composition $CuAl_2O_4$ dans la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$, une contraction du site tétraédrique s'opère alors que le site octaédrique est dilaté. De plus l'amplitude d'évolution de la distance moyenne oxygène-cation en site Td est beaucoup plus grande que celle observée pour la distance moyenne oxygène-cation en site octaédrique. Enfin

La solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: structure distribution cationique, et absorption UV-Vis-NIR

on peut noter l'existence de deux zones de composition critique : les compositions avec x proche de 0,15-0,20 pour lesquelles un premier pallier semble être atteint dans la contraction du site tétraédrique. Puis les compositions avec $x > 0,60$, à partir desquelles les distances cation-oxygène en site tétraédrique diminuent de façon plus accentuée.

Tableau II-4 : Distances cation –oxygène dans les sites 8a et 16d dans le réseau spinelle (les écarts-types corrigés par le facteur de Berar sont indiqués entre parenthèses)

| Distances interatomiques dans $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|
| x = 0 | | | |
| Zn1-O | 1.949 (3) | Al1-O | 1.914 (4) |
| x = 0.10 | | | |
| Zn1/Cu1/Al1-O | 1.946 (2) | Al2/Cu2-O | 1.915 (2) |
| x = 0.15 | | | |
| Zn1/Cu1/Al1-O | 1.942 (3) | Al2/Cu2-O | 1.917 (3) |
| x = 0.30 | | | |
| Zn1/Cu1/Al1-O | 1.938 (3) | Al2/Cu2-O | 1.919 (3) |
| x = 0.40 | | | |
| Zn1/Cu1/Al1-O | 1.932 (3) | Al2/Cu2-O | 1.922 (3) |
| x = 0.60 | | | |
| Zn1/Cu1/Al1-O | 1.929 (3) | Al2/Cu2-O | 1.923 (3) |
| x = 0.70 | | | |
| Zn1/Cu1/Al1-O | 1.917 (2) | Al2/Cu2-O | 1.929 (2) |
| x = 1.00 | | | |
| Zn1/Cu1/Al1-O | 1.901 (3) | Al2/Cu2-O | 1.936 (3) |

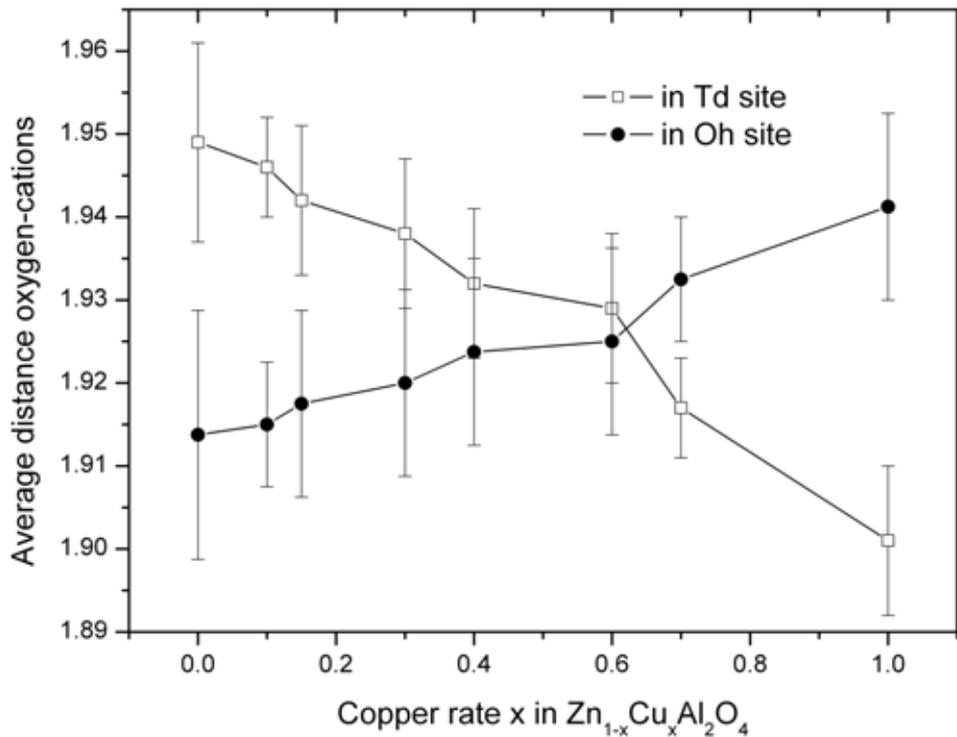


Figure II-5: Evolution des valeurs affinées des distances oxygène-cation dans le site tétraédrique (carrés blancs) et le site octaédrique (points noirs).

II.3.c Effet de la distribution cationique sur les paramètres structuraux

L'ensemble de ces observations est lié à la distribution des cations cuivre entre les sites tétraédrique (Td) et octaédrique (Oh) du spinelle. En effet d'après la figure II-3, pour les faibles taux ($x < 0,60$), le taux d'inversion ramené au cuivre reste proche de la valeur de 50%, ce qui signifie que le cuivre présent dans le réseau spinelle se distribue de manière équivalente entre les sites Td et les sites Oh. Au-delà de $x = 0,60$, le taux d'inversion ramené au cuivre chute alors que le taux d'inversion global augmente. Ce qui tend à montrer que la répartition des cations de cuivre continue à se faire entre les deux sites, mais au profit du site tétraédrique. Ceci peut paraître surprenant dans la mesure où la coordination octaédrique est connue pour être la plus stable pour le cation Cu^{2+} . Il faut alors tenir compte de l'effet Jahn-Teller (JT) du cuivre (voir chapitre I). L'octaèdre de coordination a tendance à se déformer pour adopter la distorsion orthorhombique, qui sera illustrée par la suite à partir des spectres RPE. Dans le cas du cuivre, l'effet Jahn-Teller est généralement ressenti en coordination octaédrique par un fort allongement des distances cation-oxygène suivant l'axe z, ce qui amène d'ailleurs au cas limite de la configuration plan carré.

La solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: structure distribution cationique, et absorption UV-Vis-NIR

La distorsion du site octaédrique est peu compatible avec la structure spinelle, qui est une structure compacte régulière. Il semble ainsi que le réseau spinelle accepte une distorsion limite. Au-delà la stabilité électrostatique du réseau est compromise. Il a d'ailleurs déjà été reporté dans la littérature l'existence de taux limites de cations à effet Jahn-Teller dans les sites octaédriques d'un réseau spinelle au-delà desquels la symétrie cubique du spinelle évolue spontanément vers une symétrie quadratique. C'est notamment le cas du spinelle $CuMn_2O_4$ ⁶³ pour lequel une fraction limite de 55% en cations à effet Jahn-Teller (Cu^{2+} et Mn^{3+}) est avancée.

Pour le cas de $CuAl_2O_4$, le taux d'inversion global se limite à 35%. Sur l'ensemble de la solution solide, le taux d'inversion ramené au cuivre diminue lorsque le taux de cuivre x dans le spinelle $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ augmente. Il reste globalement stable et proche de la valeur de 50% tant que la distorsion limite due à l'effet Jahn-Teller du cuivre n'a pas été atteinte. Dès lors que cette dernière est atteinte, la distribution des ions cuivre excédentaires se fait préférentiellement vers les sites tétraédriques. Finalement, pour $CuAl_2O_4$, seulement 1/3 des cations Cu^{2+} occupent des sites octaédriques du réseau.

D'un point de vue structural, on peut considérer que chaque octaèdre du réseau est directement lié à 6 octaèdres du réseau par arêtes communes (voir figure I-17). Dans ces conditions, il suffit qu'un octaèdre sur sept contienne un cation à effet Jahn-Teller pour que l'ensemble des autres octaèdres soit affecté par la distorsion du site. Pour la composition critique $x = 0,60$, soit proche de $4/7$, $2/7$ des cations cuivre occupent des sites tétraédriques, et $2/7$ des ions Cu^{2+} occupent des sites octaédriques, ce qui correspond à $1/7$ de l'ensemble des sites octaédriques du réseau. Pour les compositions avec un taux de cuivre dépassant $4/7$, les cations cuivre excédentaires occupent alors les sites tétraédriques où la distorsion est moindre à cause de l'occupation partielle des orbitales t_2 qui se déduisent l'une de l'autre par une simple opération de symétrie.

Si l'on considère à présent deux cations JT côte à côte en site octaédrique, ils vont alors affecter huit proches voisins octaédriques. Dès lors, si l'on poursuit le raisonnement, pour la composition $CuAl_2O_4$ un taux d'inversion de $2/5 = 0,40$ contribuerait à affecter la totalité des octaèdres si les ions Cu^{2+} sont organisés en paires d'octaèdres. En effet, la distribution des cations dans le spinelle $CuAl_2O_4$ serait alors : $(Cu_{3/5}Al_{2/5})_{Td}[Cu_{2/5}Al_{8/5}]_{Oh}O_4$ et alors $1/5$ (ou $2/10$) des sites octaédriques sont occupés par des cations Cu^{2+} .

D'après les résultats expérimentaux (paramètre de maille, taux d'inversion et distances inter-atomiques), on peut considérer que le point critique est plus proche de $x = 4/7 = 0,57$

La solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: structure distribution cationique, et absorption UV-Vis-NIR

correspondant à des ions Cu^{2+} en site octaédrique isolé que de celui correspondant à des paires octaédriques $Cu^{2+}-Cu^{2+}$.

Finalement en considérant une composition avec $x > 4/7$, par exemple $x = 0,70$, le taux d'inversion ramené au cuivre (dans ce cas $\gamma_{Cu} \approx 40\%$) indique que 0,28 ions Cu^{2+} occupent un site Oh. On notera alors que 0,14 sites Oh sur la totalité contiennent des ions JT.

De même l'évolution des distances inter-atomiques s'explique complètement par la distribution des cations Cu^{2+} entre les différents sites cristallographiques du spinelle. Lorsque le cuivre est introduit dans le réseau spinelle, comme vu précédemment, il occupe indifféremment les sites tétraédriques et octaédriques pour les taux inférieurs à 0,60. Une quantité γ_{Cu} de cuivre occupe donc des sites octaédriques à la place des cations Al^{3+} , qui ont un rayon ionique beaucoup plus faible ($r_{Al^{3+}} = 0.53 \text{ \AA}$, $r_{Cu^{2+}} = 0.73 \text{ \AA}$ ⁶⁴). Ces ions Al^{3+} sont forcés à occuper des sites tétraédriques à la place des ions Cu^{2+} . La distance inter-atomique moyenne oxygène-cation en site octaédrique s'accroît par conséquent lorsque la quantité de cuivre x dans le spinelle $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ augmente, en raison de la substitution des cations Al^{3+} par des cations Cu^{2+} en site octaédrique. De même, la distance inter-atomique oxygène-cation en site 8a diminue en raison de l'insertion de cations Al^{3+} en site tétraédrique. Graphiquement on constate que les distances inter-atomiques en sites 8a et 16d convergent pour $x \approx 0,60$ vers une valeur commune de 1,925 Å. Pour ce taux de cuivre (proche de $x = 4/7$), le réseau spinelle peut alors être considéré comme parfaitement compensé.

Une seconde composition critique peut-être dégagée de l'observation de l'évolution des distances cations-oxygène dans les deux sites. En effet pour $x < 0,15-0,20$, la contraction de volume du site tétraédrique (associée en même temps à la dilatation des sites octaédriques) se fait avec une plus large amplitude, puis l'évolution semble s'atténuer jusqu'à la composition critique $x = 4/7$. De plus, les autres paramètres structuraux que sont le paramètre de maille et les taux d'inversion (global et ramené au cuivre) présentent des variations singulières autour de cette valeur $x = 0,15-0,20$. Une première approche serait d'attribuer ce point critique proche de $1/6$ par analogie faite aux observations liées au point critique $x = 4/7$, à une première saturation des distorsions. On pourrait alors considérer que ces effets trouveraient une explication du point de vue électronique alors que la composition critique $x = 4/7$ provenait d'un phénomène stérique.

En effet, l'effet Jahn-Teller du cuivre s'exprime fortement en site octaédrique et a pour conséquence, outre la distorsion de l'octaèdre, la déstabilisation des orbitales $\sigma_{x^2-y^2}$ et la stabilisation des orbitales π_{xz} et π_{yz} . Comme le montre la figure I-15 du chapitre I, les sites tétraédriques du réseau spinelle sont isolés les uns des autres. Néanmoins, chaque tétraèdre est

directement entouré de 12 sites octaédriques. Les effets électroniques associées à la distorsion Jahn-Teller du cuivre en site octaédrique affectent donc également les sites tétraédriques. Ainsi lorsque 1/12 des sites octaédriques sont occupés par des cations Cu^{2+} , ils vont toucher chaque tétraèdre du réseau. Cette teneur correspond à $x = 1/6$ et en considérant que γ_{Cu} est proche de 50%. Dès lors, chaque site tétraédrique aura été statistiquement au moins une fois affecté par cette déformation octaédrique issue de l'effet Jahn-Teller.

Il est d'ailleurs important de constater que c'est pour cette gamme de composition ($x < 1/6$) que l'on observe la seule augmentation du taux d'inversion ramenée au cuivre (cf figure II-3), et que ce dernier peut alors prendre des valeurs supérieures à 50%. Cette évolution traduit la coordination préférentielle des cations Cu^{2+} pour le site octaédrique et démontre que la distribution des cations Cu^{2+} au profit de ce site est rapidement contrariée. C'est alors la seule zone où les effets électroniques l'emportent sur les effets stériques. La forte diminution des distances inter-atomiques en site tétraédrique pour la zone de composition $0 < x < 1/6$ s'explique d'ailleurs bien par cette distribution cationique, les cations Al^{3+} étant alors nombreux à occuper des sites tétraédriques. Cette légère augmentation du taux d'inversion ramené au cuivre (γ_{Cu}) suivi d'un plafonnement pour les compositions autour de $x = 1/6$ peut donc s'expliquer par le fait que le maximum des contraintes dues à l'effet électronique des ions Cu^{2+} JT, et absorbé par tous les sites tétraédriques, est alors atteint. Il est intéressant de constater que comme pour $CuMn_2O_4$ ⁶³, pour $x = 1/6$, un maximum de 55% d'ions JT en site octaédrique a été trouvé.

Au-delà de ce deuxième point critique $x = 1/6$, le taux d'ions Cu^{2+} en site tétraédrique et octaédrique augmente régulièrement mais pour ces raisons d'affectation ou d'interactions de la distorsion JT de l'octaèdre avec les sites voisins, il y aura toujours plus d'ions Cu^{2+} en site tétraédrique qu'en site octaédrique. Au-delà de ces effets électroniques qui n'affectent que le tétraèdre voisin des octaèdres JT, ce sont les effets stériques qui vont toucher tous les octaèdres et contraindre les ions Cu^{2+} à se stabiliser massivement en site tétraédrique à partir de $x = 4/7$.

La structure spinelle idéale est basée sur une ossature cfc d'oxygène. En réalité, les cations en position particulière restent fixes, et l'agencement des anions O^{2-} subit de légères modifications nécessaires à l'augmentation de la taille des sites octaédriques.

Pour un empilement cfc d'oxygènes quasi parfait, les sites tétraédriques sont plus petits que les sites octaédriques⁶⁰. Dès lors que la coordonnée u (site 32e (u,u,u)) de l'oxygène évolue vers les faibles valeurs, les sites tétraédriques subissent une contraction de

volume. Les sites tétraédriques et octaédriques ayant un atome d'oxygène en commun (cf figure I-15 chapitre I), il en résulte nécessairement une dilatation des sites octaédriques.

II.4 Signal de Résonance paramagnétique du cuivre II en site octaédrique

II.4.a Dans le réseau spinelle $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$.

Le cation Cu^{2+} de configuration électronique $[Ar] 3d^9$ est un cation de transition paramagnétique ($S = 1/2$) et est donc susceptible de donner un signal de résonance paramagnétique électronique (RPE) (voir annexe 2).

Dans la structure spinelle deux possibilités de coordination sont offertes au cation cuivre : un site octaédrique et un site tétraédrique. D'après les affinements Rietveld, tous les échantillons contenant du cuivre ont un taux d'inversion, même faible. Ce qui signifie que quelle que soit la composition analysée, les contributions des deux environnements sont à considérer.

Le signal RPE dépend fortement du site cristallographique occupé par le cation paramagnétique puisque l'effet du champ cristallin sur les configurations électroniques est très important. En effet, les configurations électroniques du cation Cu^{2+} en site tétraédrique et en site octaédrique varient fortement ($e^4t_2^5$ et $t_2^6e^3$ respectivement).

L'effet Jahn-Teller associé au cuivre en site octaédrique implique que l'électron célibataire se présente sous forme d'un spin isolé ($S = 1/2$, moment orbital bloqué $L = 0$) dans cet environnement. L'électron occupe l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ dans le cas d'un octaèdre allongé suivant l'axe z et il n'y a pas d'opération de symétrie pour passer de $d_{x^2-y^2}$ à d_{z^2} . Alors que dans le cas de l'environnement tétraédrique, un fort couplage spin-orbite ($J = L + S$) s'opère : en effet l'électron célibataire occupe une des trois orbitales t_2 dégénérées : d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} qui se déduisent l'une de l'autre par une simple opération de symétrie. Autrement dit, l'électron célibataire va être à l'origine d'un fort signal de résonance paramagnétique électronique associé à un spin isolé dans le cas de la coordination $[4+2]$ ou $[2+2+2]$, et très faible dans le cas de la coordination $[4]$ compte tenu du couplage spin-orbite (Russel-Sanders J) qui atténue fortement la résonance de l'électron isolé⁶⁵.

Le signal RPE d'un composé spinelle de type $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ va donc traduire la distorsion plus ou moins importante de l'environnement octaédrique du cuivre. La

détermination du tenseur g à partir de la relation de résonance $h\nu = \mu g B_{res} = \mu g B_0$ (cf annexe 2) nous renseignera sur le degré d'anisotropie du site octaédrique.

Les compositions à $x = 0,05$ et $x = 0,15$ ont donc été choisies pour illustrer l'effet Jahn-Teller du cuivre en site octaédrique. Leur teneur en cuivre est relativement faible et convient donc pour une telle étude. Les spectres RPE ont été enregistrés à température ambiante et à $T = 5K$ pour une meilleure résolution. Seuls les spectres obtenus à $T = 5K$ sont présentés par souci de clarté par les figures II-6 et II-7 respectivement pour $x = 0,05$ et $x = 0,15$.

Les paramètres caractéristiques g , les constantes de couplage hyperfin et la largeur de la raie dans les trois directions de l'espace ont été estimés par simulation des spectres RPE par le logiciel Simfonia®. Ces simulations sont présentées dans les figures II-8 et II-9, et l'ensemble des paramètres de simulation est résumé dans le tableau II-5.

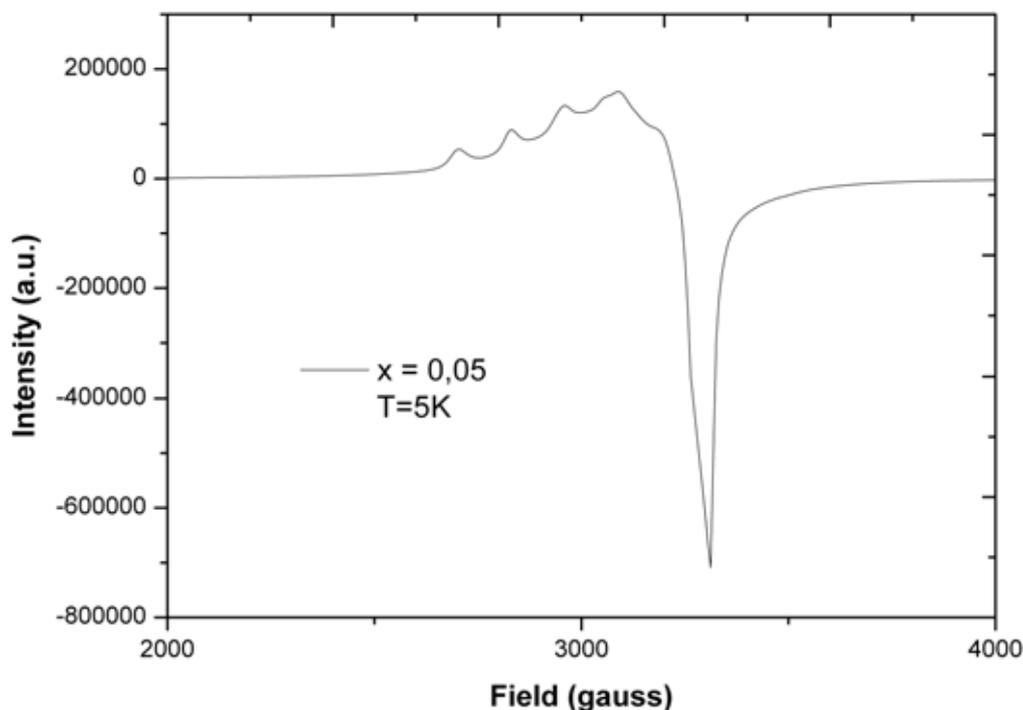


Figure II-6 : Signal RPE du cuivre dans la composition $Zn_{0,95}Cu_{0,05}Al_2O_4$ enregistré à $T = 5K$

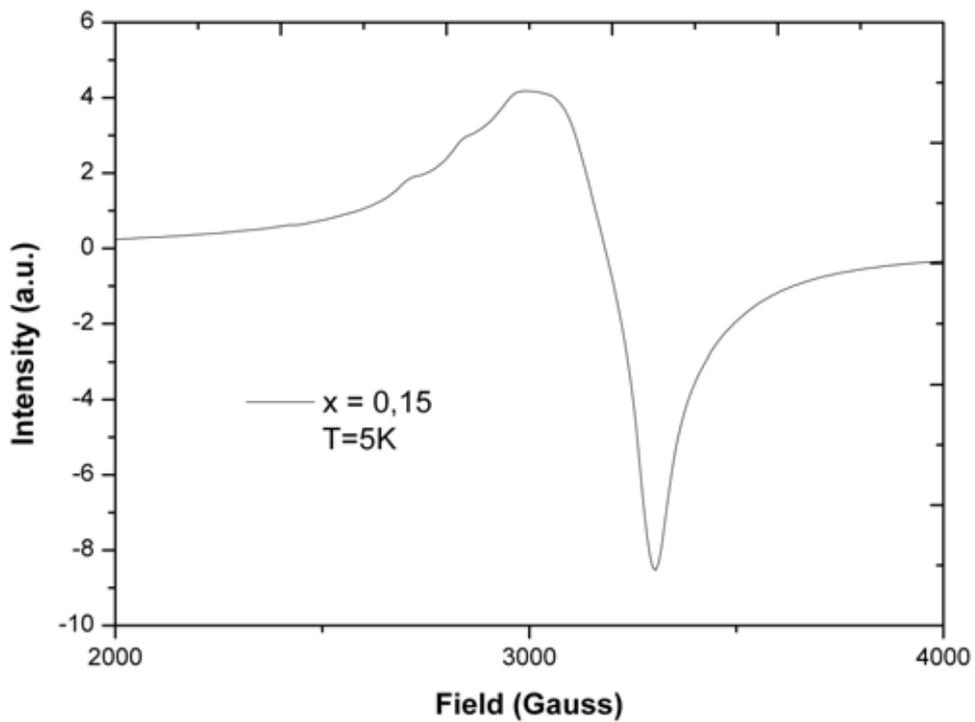


Figure II-7 : Signal RPE du cuivre dans la composition $Zn_{0,85}Cu_{0,15}Al_2O_4$ enregistré à $T = 5K$

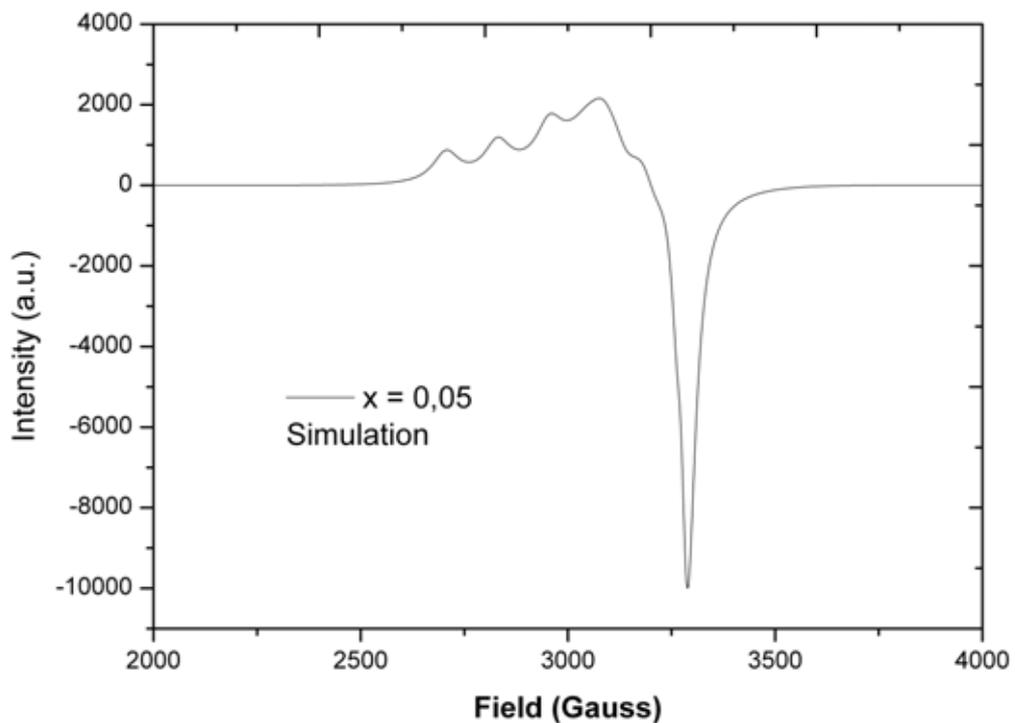


Figure II-8 : Signal RPE simulé du cuivre dans la composition $Zn_{0,95}Cu_{0,05}Al_2O_4$

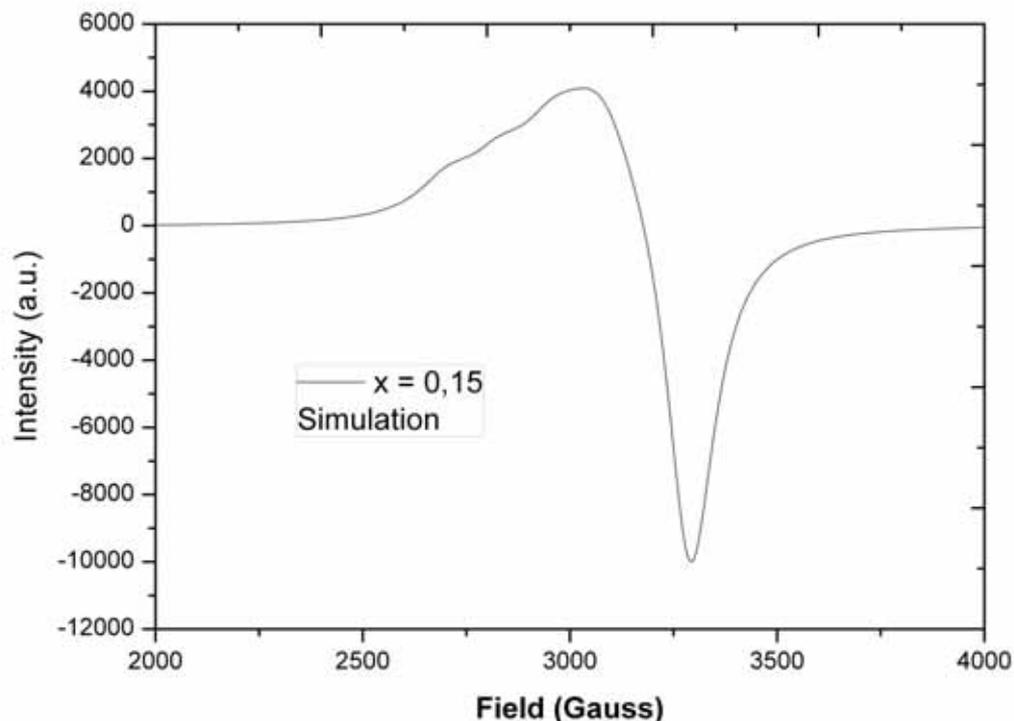


Figure II-9 : Signal RPE simulé du cuivre dans la composition $Zn_{0,85}Cu_{0,15}Al_2O_4$

Tableau II-5 : Compilation des paramètres de RPE obtenus par simulation

| | g | | | Constantes de couplage hyperfin (G) | | | Largeur du signal (G) | | |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------------------------------------|----------|----------|-----------------------|-------|-------|
| | g_x | g_y | g_z | A_{xx} | A_{yy} | A_{zz} | W_x | W_y | W_z |
| $Zn_{0,95}Cu_{0,05}Al_2O_4$ | 2,072 | 2,135 | 2,335 | 5 | 67 | 125 | 20 | 50 | 45 |
| $Zn_{0,85}Cu_{0,15}Al_2O_4$ | 2,072 | 2,135 | 2,335 | 20 | 70 | 130 | 70 | 110 | 105 |

Pour chacune de ces deux compositions, la RPE a mis en évidence un signal typique du cation Cu^{2+} en site octaédrique présentant une distorsion de type orthorhombique. Une structure hyperfine apparaît également pour les deux échantillons, et ces raies rendent compte de l'interaction entre l'électron célibataire et le noyau de cuivre qui possède un moment magnétique non nul ($I = 3/2$). L'apparition de telles raies hyperfines traduit l'existence d'une densité électronique non nulle à caractère s au noyau et en conséquence une hybridation plus

La solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: structure distribution cationique, et absorption UV-Vis-NIR

ou moins marquée de la liaison Cuivre-Oxygène. Huit raies de structure hyperfine sont observées car l'interaction entre le spin électronique et le spin magnétique donne naissance à $2I + 1$ raies, pour la contribution g_{\perp} (contribution plus faible) et aussi pour la contribution $g_{//}$

Cependant, on peut d'ores et déjà noter que les raies de couplage hyperfin sont moins visibles pour la composition à $x = 0,15$ que pour celle contenant moins de cuivre. De plus, l'asymétrie du signal se réduit lorsque la concentration en cuivre augmente. Les valeurs de g qui par contre traduisent l'asymétrie du site de coordination sont égales dans les deux cas.

De ces valeurs de g , des transitions optiques peuvent être déduites d'après les relations suivantes :

$$\text{Équation II-3 : } \Delta_{1,1} = 2\lambda(g_{\perp} - g_e)$$

$$\text{Équation II-4 : } \Delta_2 = 8\lambda(g_{//} - g_e)$$

- avec g_e , la valeur du facteur de Landé pour l'électron isolé ($g_e = 2$)
- λ : la constante de couplage spin-orbite pour le cuivre isolé (830 cm^{-1})

Avec les valeurs de g obtenues pour ces composés, soit $g_{//} = g_z = 2,335$ et $g_{\perp} = \frac{1}{2}(g_x + g_y) = 2,104$, les transitions optiques schématisées par la figure II-10 sont attendues à $\underline{\Delta_{1,1} = 15\,961 \text{ cm}^{-1}}$ (626 nm) et à $\underline{\Delta_2 = 19\,820 \text{ cm}^{-1}}$ (504 nm).

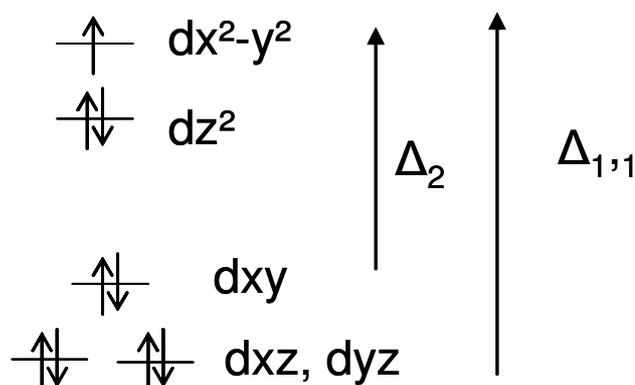


Figure II-10 : Transitions optiques attendues pour un cation d^9 en symétrie octaédrique déformée

La RPE a donc confirmé la distorsion locale des sites octaédriques dans le réseau spinelle alors que la diffraction des rayons X n'avait permis que l'obtention des distances

cation –oxygène en site 16d moyennée pour l'ensemble des sites. Ces derniers apparaissent alors totalement isotropes. Or seule cette forte distorsion permet d'expliquer l'évolution des distances inter-atomiques et des taux d'inversion, notamment au niveau des deux compositions critiques $x = 1/6$ et $x = 4/7$.

II.4.b Cas de MgO:Cu : Cu^{2+} en site octaédrique non distordu

Le composé MgO:Cu a été synthétisé par voie solide pour obtenir une référence optique du signal du Cu^{2+} en site octaédrique. C'est tout naturellement que le composé à faible teneur en cuivre (2%) a été caractérisé par RPE pour vérifier notre hypothèse. Le signal RPE obtenu à $T = 5K$ est présenté dans la figure II-11 et sa simulation par Simfonia est présentée par la figure II-12.

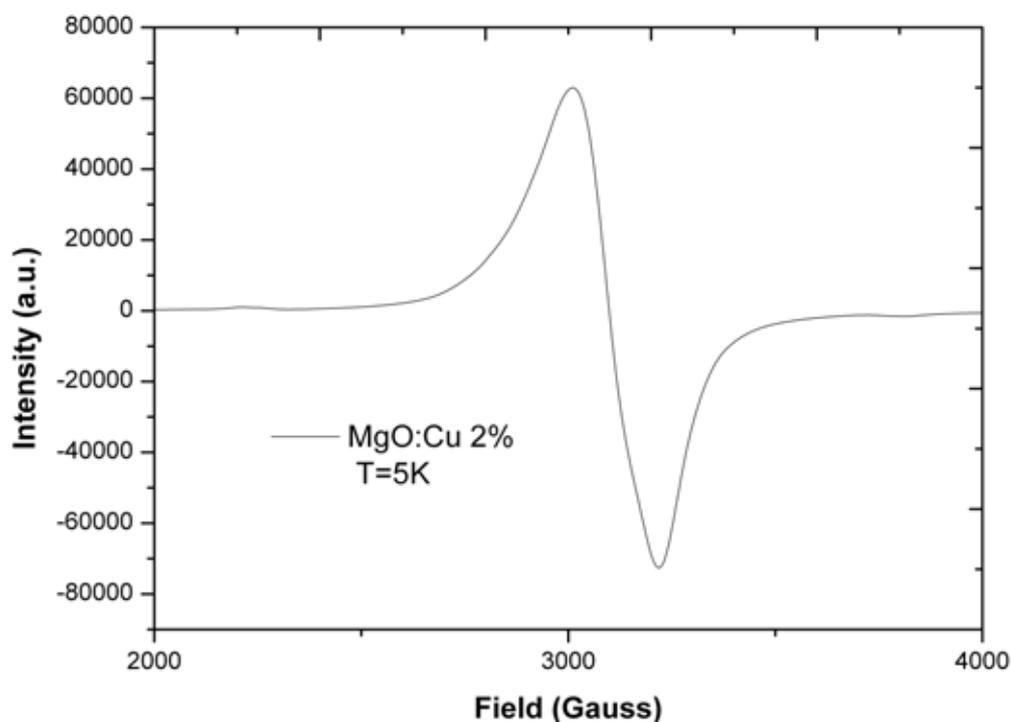


Figure II-11: Signal RPE du Cu^{2+} dans MgO à $T = 5K$

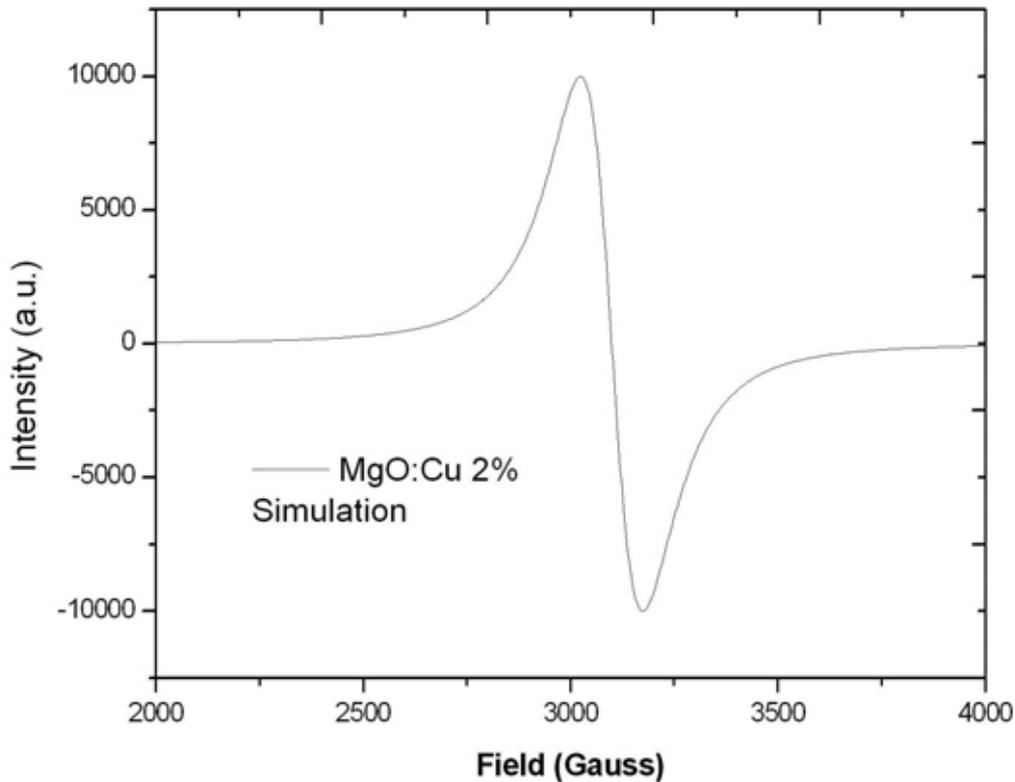


Figure II-12: Simulation du spectre RPE du Cu^{2+} dans MgO ($g_x = g_y = g_z = 2.175$, $W_x = W_y = W_z = 140G$)

Le signal RPE du cuivre dans MgO est bien compatible avec un cation d^9 en coordinence octaédrique. Cependant, le site en question présente une symétrie cubique et non orthorhombique comme cela est le cas pour les sites octaédriques occupés par des cations Cu^{2+} dans les spinelles $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$. L'effet Jahn-Teller ne s'exprime donc pas dans MgO à $T = 5K$, qui est une structure très compacte. Néanmoins, il a déjà été reporté dans la littérature que l'effet Jahn-Teller de l'ion Cu^{2+} dans MgO était de type dynamique⁶⁶, et apparaissait clairement à $T = 1,2K$ ⁶⁵.

De plus, le composé MgO:Cu a un caractère ionique très marqué comparé aux spinelles $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$. En effet, on n'observe pas de structure hyperfine dans le signal RPE de Cu^{2+} dans MgO, ce qui n'est pas le cas des ions Cu^{2+} en site octaédrique dans $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ qui présente un caractère covalent plus marqué (densité électronique à caractère s non nulle). Ce constat est bien en accord avec la valeur de bande interdite estimée à 7,7 eV pour MgO, traduisant le caractère ionique du composé.

Par la suite, nous allons tenter de corréliser les caractéristiques structurales de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ à leurs propriétés d'absorption dans l'UV, le visible et le proche IR.

II.5 Absorption UV-Visible-IR

Les propriétés d'absorption UV-Visible-NIR des différentes compositions $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ ont été évaluées par des mesures de réflexion diffuse sur poudre. Le principe de la méthode d'analyse et les grandeurs associées vont être présentés au cours de ce paragraphe.

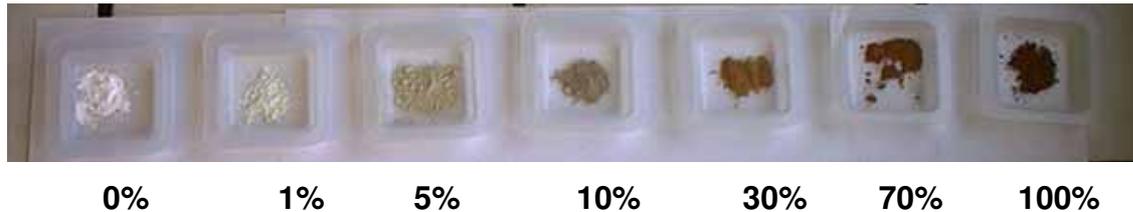


Figure II-13: Photographie de quelques compositions $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ issues de la voie solide

II.5.a Principe de la mesure

Les échantillons pulvérulents sont soumis à un rayonnement incident lumineux d'intensité I_0 . Une partie du rayonnement peut être partiellement absorbée et la partie réfléchi est alors recueillie et son intensité mesurée. La réflexion peut se faire de deux façons : réflexion diffuse dans toutes les directions de l'espace ou réflexion spéculaire dans une seule direction. Pour les composés sous forme de poudre, la composante diffuse est largement prépondérante.

Ces mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-visible-IR double faisceau Varian Cary 5E équipée d'une sphère d'intégration. La gamme de longueur d'onde accessible est de 210 à 2500 nm. La ligne de base est réalisée à partir du spectre de réflexion du halon, composé blanc qui réfléchit la quasi-totalité de la lumière incidente sur toute la gamme de travail. Les échantillons sont broyés et tamisés (ouverture du tamis de 50 μ m) afin d'obtenir une poudre la plus homogène possible pour l'analyse. La poudre est alors placée dans un porte-échantillon en quartz de diamètre interne de 20 mm, et plaquée contre la vitre de quartz.

II.5.b Allure des spectres

La composante diffuse est principalement la résultante de deux phénomènes physiques : l'absorption et la diffusion des particules. L'allure des spectres de réflexion diffuse dépend donc principalement de la structure électronique du matériau définissant les transitions électroniques autorisées mais dépend également de paramètres extrinsèques liés à la morphologie, la taille et la distribution en taille des particules constituant la poudre.

Dans le cas des échantillons obtenus par voie solide à haute température, les grains formant la poudre sont relativement importants (cf figure II-14), et leur taille moyenne est au minimum cinq fois supérieure aux longueurs d'onde utilisées pour l'analyse.

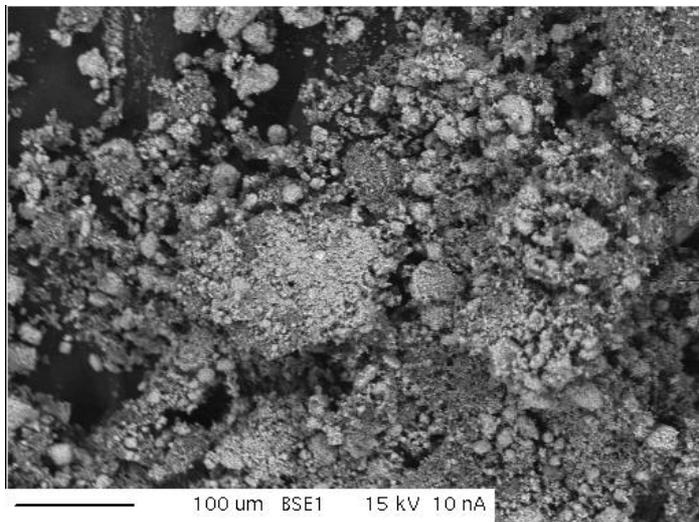


Figure II-14: Topographie de l'échantillon $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ avec $x = 0,05$ obtenu par microsonde de Castaing.

La diffusion est alors beaucoup plus faible que dans le cas des échantillons pulvérulents composés de particules de taille submicronique (taille voisine de 200 à 400 nm) pour lesquels ce phénomène devient prépondérant. Les spectres de réflexion diffuse peuvent alors être transformés mathématiquement par la relation de Kubelka-Munk^{67,68}, afin d'obtenir un spectre d'absorption qui va minimiser la diffusion et représenter ainsi les intensités relatives des différentes transitions. Dans ce cas, l'intensité d'absorption est exprimée en K/S ($A = K/S = (1-R)^2/2R$) où K et S sont respectivement les coefficients d'absorption et de diffusion macroscopiques. Dans le cas où les particules ont des tailles voisines de la valeur

La solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: structure distribution cationique, et absorption UV-Vis-NIR

critique $\lambda/2$ ou largement inférieures, l'absorption sera représentée à partir de la densité optique. La théorie de Kubelka-Munk est brièvement décrite en annexe 3.

Les différents spectres d'absorption ainsi obtenus pour les différentes compositions préparées de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ sont représentés par la figure II-15 pour les compositions avec $0 \leq x \leq 0,20$, et par la figure II-16 pour les compositions avec $0,30 \leq x \leq 1$.

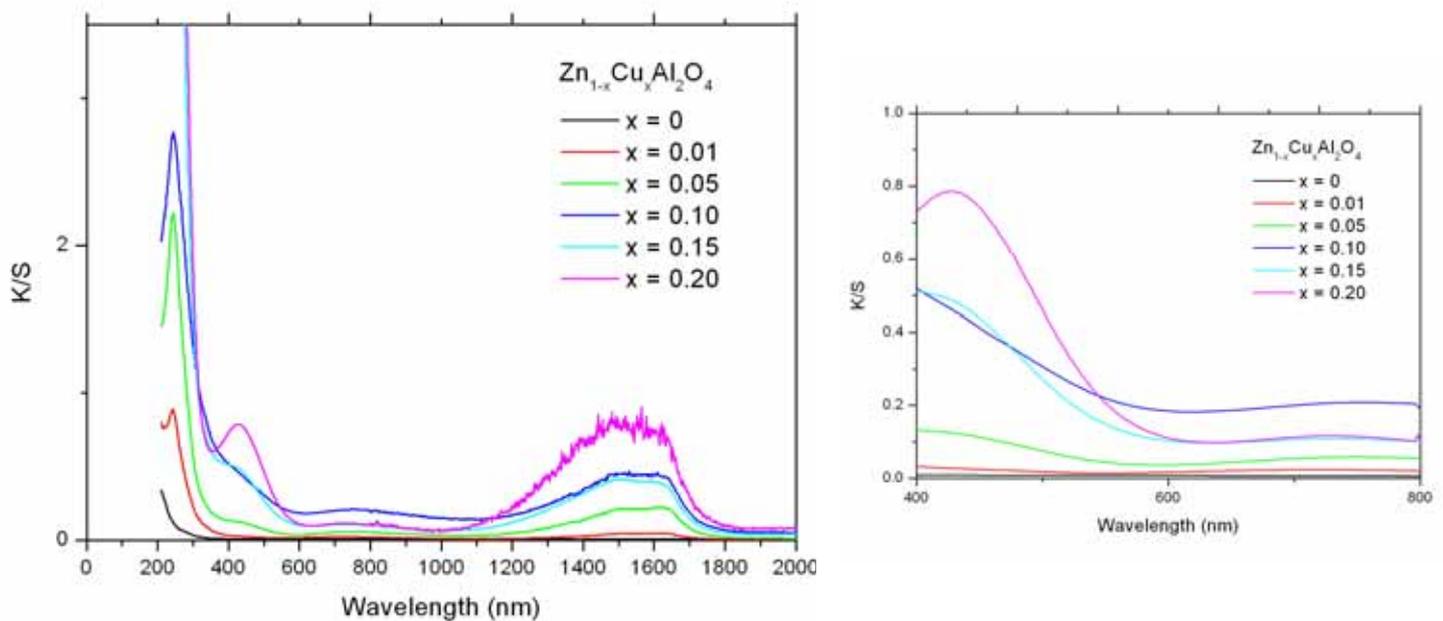


Figure II-15: Spectres de réflexion diffuse corrigés par la relation de Kubelka-Munk pour les différentes compositions de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ avec $0 \leq x \leq 0,20$, (en haut à droite restriction au domaine visible)

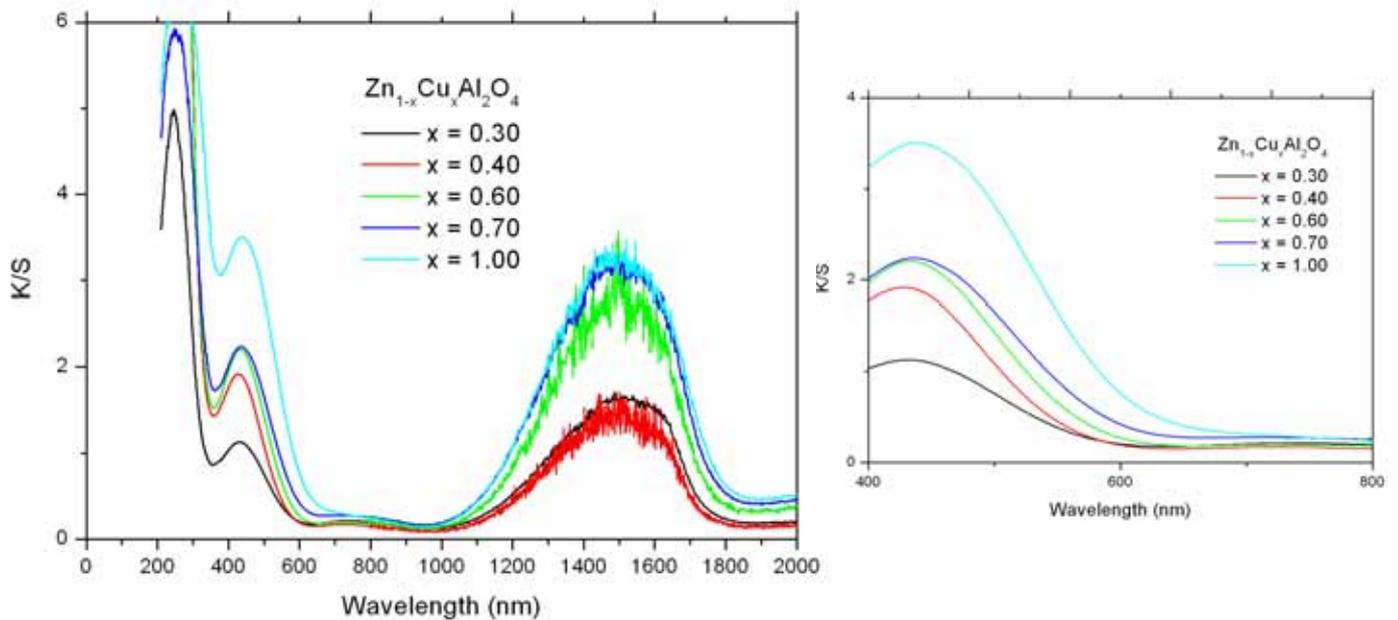


Figure II-16: Spectres de réflexion diffuse corrigés par la relation de Kubelka-Munk pour les différentes compositions de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ avec $0,30 \leq x \leq 1$, (en haut à droite restriction au domaine visible)

Le composé $ZnAl_2O_4$ ne comporte aucune bande d'absorption sur l'ensemble du spectre. Seule l'amorce d'un front d'absorption est visible à partir de $\lambda = 290$ nm, ce qui correspond à une énergie de 4,30 eV. Ce front d'absorption à haute énergie correspond au transfert de charge entre la bande de valence (O^{2-} , $2p^6$) et la bande de conduction (Zn^{2+} , $4s^0$ $4p^0$) pour le composé $ZnAl_2O_4$.

Pour les composés contenant du cuivre, on observe dans l'infrarouge une bande d'absorption large et intense couvrant les longueurs d'onde entre $\lambda = 1000$ nm et $\lambda = 1800$ nm, centrée autour de $\lambda = 1450$ nm, et dont l'intensité croît avec la teneur en cuivre. Puis, une bande large entre $\lambda = 600$ et $\lambda = 950$ nm mais peu intense est centrée autour de $\lambda = 750$ nm, et son intensité croît également avec la teneur en cuivre.

Enfin deux bandes d'absorption associées à du transfert de charges centrées autour de $\lambda = 300$ nm et $\lambda = 450$ nm apparaissent également quand on commence à introduire du cuivre dans la formulation du spinelle.

Il est intéressant de noter qu'au voisinage du point critique $x = 1/6$ ($x = 0,15-0,20$), les spectres d'absorption subissent une brutale évolution. En effet, une nette augmentation de

l'absorption vers 450 nm dans le domaine des transferts de charge et autour de 1350 nm pour les transitions intenses s'opérant dans l'infra-rouge est observée.

II.5.c Attribution des différentes bandes et fronts d'absorption : transitions intra-atomiques d-d - transferts de charge

II.5.c.1 *Transitions à faible énergie : transitions intra-atomiques d-d*

Les deux bandes d'absorption à faible énergie ($\lambda = 750$ et $\lambda = 1450$ nm, soit 1.65 eV et 0.85 eV respectivement) sont attribuées principalement à des transitions intra-atomiques d-d relatives aux cations Cu^{2+} en site octaédrique et tétraédrique respectivement. L'attribution de ces bandes est basée d'une part sur des données de la littérature^{28,69,70,71,72,73}. D'autre part, le signal RPE du cuivre en site octaédrique a permis de définir une large gamme grossière des transitions intra-atomiques de type d-d attendues pour cette coordination. Pour rappel, deux transitions sont attendues vers 504 et 626 nm. Enfin, la synthèse de composés de référence a permis d'évaluer les valeurs de champ cristallin exercé par des ions oxygènes O^{2-} sur le cation Cu^{2+} en site tétraédrique et octaédrique.

Les composés de référence choisis pour l'étude ont été l'oxyde de zinc dopé cuivre (ZnO:Cu) pour la détermination du champ tétraédrique, et l'oxyde de magnésium dopé cuivre (MgO:Cu) pour la détermination du champ cristallin octaédrique. Les structures cristallines modèles offrent en effet des sites de substitution uniques de coordination [4] (Td) pour ZnO et de coordination [6] (Oh) pour MgO.

Ces composés de référence ont été synthétisés par voie solide classique à partir des différents oxydes, et le cuivre a été amené en substitution à hauteur de 2% molaire. La pureté des échantillons synthétisés a été vérifiée par diffraction des rayons X qui a confirmé la conservation des structures cristallines hôtes (ZnO würtzite et MgO de type NaCl). Leurs propriétés d'absorption ont été vérifiées par une mesure de réflexion diffuse sur poudre (figure II-17).

L'échantillon ZnO:Cu présente une bande large intense s'étendant de $\lambda = 1000$ à $\lambda = 1900$ nm centrée autour de $\lambda = 1520$ nm et qui peut être due à une transition intra-atomique d-d du cuivre en site Td ($\Delta Td \approx 0,82$ eV). Elle peut également être associée à une transition intra-atomique $3d^9-4s^0(4p^0)$ propre au cuivre, dans la mesure où l'oxyde de zinc possède une structure très compacte, avec de fortes interactions cations-cations et des ions Cu^{2+} qui

contribuent à l'accroissement de l'hybridation cation-oxygène comme le montrera la suite de l'étude. Cette hypothèse sera d'ailleurs discutée plus en détails au cours du chapitre IV.

L'échantillon MgO:Cu présente quant à lui une bande large de faible intensité s'étendant de $\lambda = 650$ à $\lambda = 1100$ nm centrée vers $\lambda = 900$ nm, et qui ne peut être due qu'à une transition intra-atomique du cuivre en site Oh ($\Delta_{Oh} \approx 1.38$ eV). Par ailleurs, la valeur de $g = 2,175$ donne une valeur de champ cristallin de l'ordre de 1000 nm ($\Delta = 2\lambda / (g - g_e)$).

Par analogie, on en déduit que les bandes d'absorption observées pour les spinelles $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ et situées vers $\lambda = 750$ nm et $\lambda = 1450$ nm sont liées principalement à des transition intra-atomiques dues au cuivre en site octaédrique et tétraédrique respectivement.

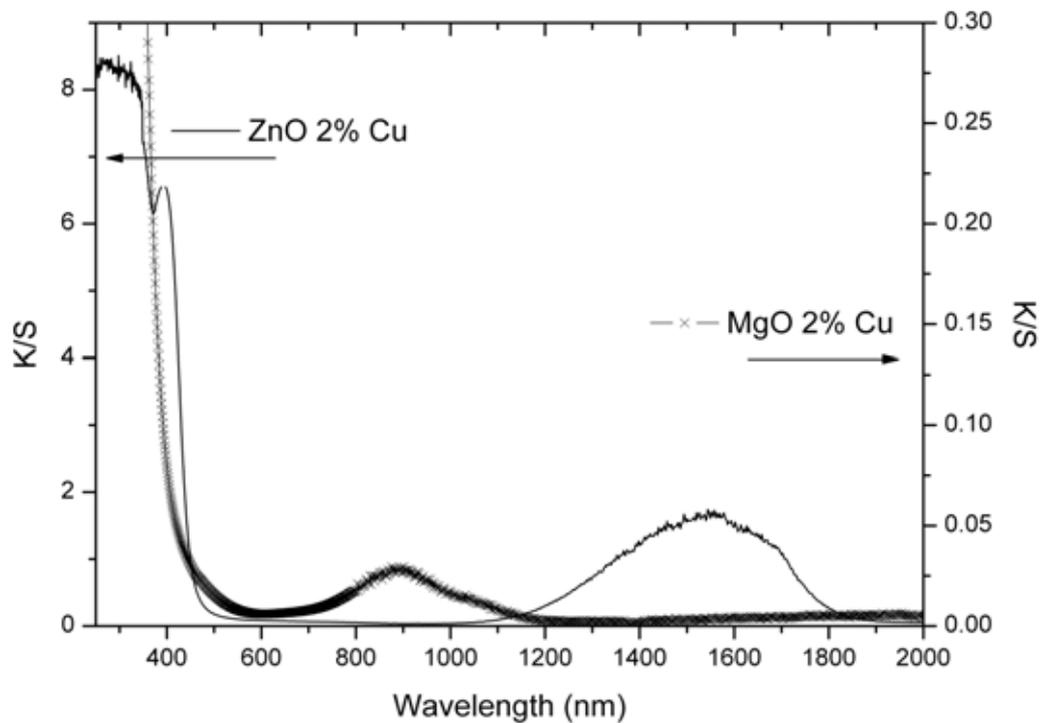


Figure II-17: Spectres d'absorption des composés étalons ZnO:Cu et MgO:Cu

D'après l'ensemble des spectres d'absorption, il est donc possible de proposer des valeurs de champ cristallin tétraédrique et octaédrique pour les différentes matrices (cf tableau II-6).

Tableau II-6 : Compilation des différents champs cristallins observés par réflexion diffuse

| | MgO:Cu | ZnO:Cu | $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ |
|------------------|--------|--------|-----------------------|
| ΔTd (eV) | - | 0,82 | 0,86 |
| ΔOh (eV) | 1,38 | - | 1,65 |

Les valeurs de champ cristallin retenues pour les coordinations tétraédriques et octaédriques des composés spinelles sont donc :

$$\Delta Td \approx 0,8 \text{ eV}$$

$$\Delta Oh \approx 1,6 \text{ eV}$$

La relation théorique existant entre les valeurs des champs de ligands d'une coordination octaédrique et d'une coordination tétraédrique $\Delta Td \approx 4/9 \Delta Oh$ est d'ailleurs plus ou moins respectée.

Si les valeurs de champ tétraédrique dans ZnO:Cu et dans $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ semblent comparables, ce n'est pas le cas pour les valeurs de champ octaédrique dans MgO:Cu et le réseau spinelle. En effet, la réduction du champ cristallin dans MgO:Cu s'explique par l'augmentation des distances interatomiques en site octaédrique ($d_{MgO} \approx 2,11 \text{ \AA}$ dans MgO, et $d_{CuO} \approx 1,92 \text{ \AA}$ dans le réseau spinelle). La pression exercée par les ligands oxygène dans MgO est donc moins prononcée que dans le réseau spinelle, bien que le réseau NaCl de MgO soit plus compact.

Un calcul théorique de type fonctionnel de densité (DFT) permettant de représenter des diagrammes monoélectroniques a été réalisé à l'Institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN) en collaboration avec X.Rocquefelte et confirme les attributions des bandes d'absorption relatives aux transitions d-d du cation Cu^{2+} en site tétraédrique et octaédrique. Pour cette simulation, des entités types $CuZn_7Al_{16}O_{32}$ ont été considérées pour représenter une maille type spinelle (sur la base de huit mailles unitaires AB_2O_4). Les cations B^{3+} représentent les cations trivalents Al^{3+} , et les cations A^{2+} représentent les cations divalents Cu ou Zn. Pour le calcul, une entité de base de type $Zn_8Al_{16}O_{32}$ constitue la maille de référence où tous les cations divalents occupent des sites tétraédriques, les cations Al^{3+} étant alors localisés dans des sites octaédriques. Une fois la maille définie, un cation Zn^{2+} a été substitué par un cation Cu^{2+} qui a été placé dans un site tétraédrique, et dans une autre hypothèse, un cation Zn^{2+} a été remplacé par un cation Cu^{2+} mais en site octaédrique, forçant ainsi un cation Al^{3+} à occuper un site tétraédrique. Les niveaux d'énergie des orbitales 3d du cuivre ont été alors estimées

La solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: structure distribution cationique, et absorption UV-Vis-NIR

dans les deux cas de figure (cf figure II-18). Les valeurs de champ cristallins estimés par le calcul ($\Delta_{Oh} = 1.56$ eV et $\Delta_{Td} = 0.72$ eV) sont en très bon accord avec l'expérience.

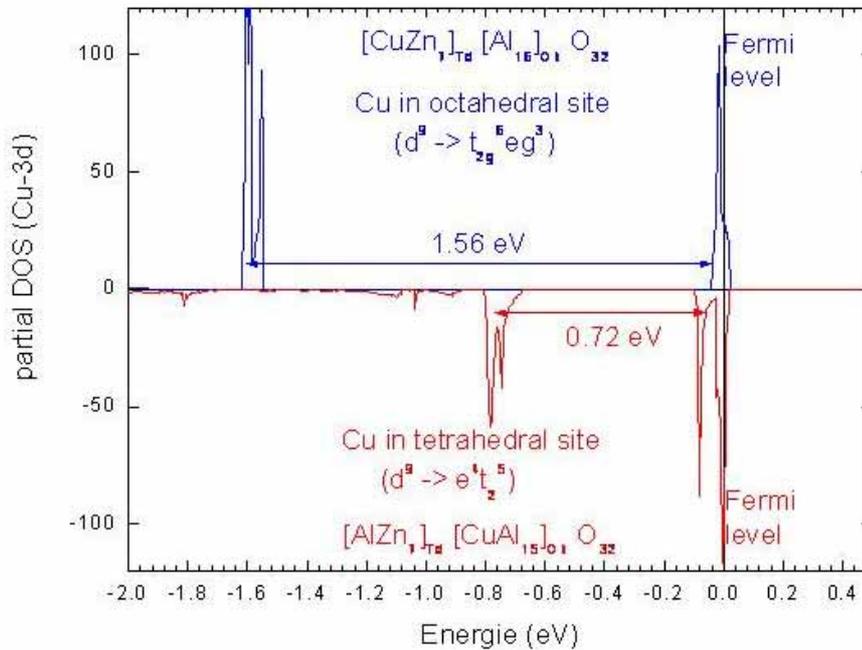


Figure II-18: Evaluation de la valeur des champs cristallins dans le cas d'un spinelle $Zn_7Cu_8Al_{16}O_{32}$ à partir d'un calcul DFT.

II.5.c.2 Transitions à plus haute énergie : bandes de transfert de charge (BTC)

Les deux bandes d'absorption à haute énergie ($\lambda = 300$ et $\lambda = 450$ nm, soit 4.13 eV et 2.75 eV respectivement) sont attribuées à des transitions de type transferts de charge (bande de valence \rightarrow bande de conduction) que l'on rencontre typiquement pour tout semi-conducteur.

Pour le spinelle $ZnAl_2O_4$, en l'absence donc de métal de transition susceptible de subir des transitions intra-atomiques d-d, une seule bande d'absorption est observée, et elle correspond au transfert de charge $O(2p^6) \rightarrow Zn(4s^0, 4p^0)$ (figure II-19). En effet, les niveaux énergétiques des orbitales vides de l'aluminium sont trop élevés pour être impliqués dans le transfert de charge ($E_g [ZnO] = 3.2$ eV, $E_g [Al_2O_3] = 7$ eV)⁷⁴.

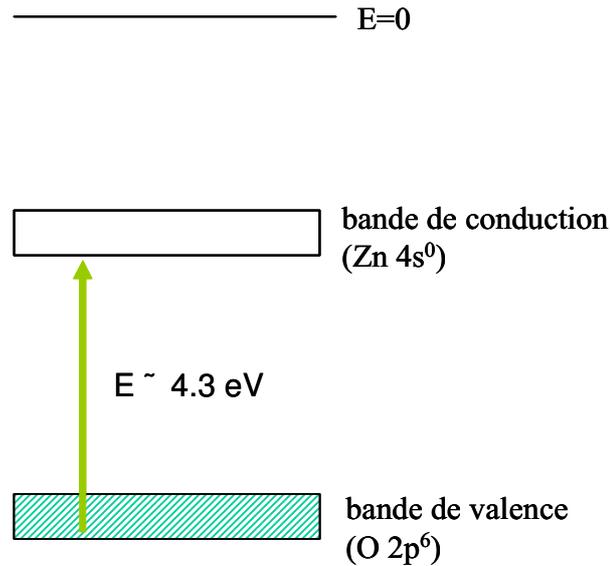


Figure II-19: Transfert de charge dans $ZnAl_2O_4$

Par la méthode des doubles tangentes, on détermine la valeur de la bande interdite pour $ZnAl_2O_4$ (figure II-20). On peut alors constater que deux transferts de charge peuvent être identifiés, un premier ayant lieu à partir de $E = 3,8 \text{ eV}$ (326 nm) et un second pour $E = 4,71 \text{ eV}$ (263 nm). Dans la mesure où l'affinement Rietveld a permis de mettre en évidence une faible mais possible inversion, on peut supposer dans un premier temps que les transferts de charge $O \rightarrow Zn$ (Td) et $O \rightarrow Zn$ (Oh) pourraient être différenciables.

En site octaédrique, le champ cristallin étant plus fort, la levée de dégénérescence des orbitales d est plus importante. Ainsi les orbitales d pleines vont se rapprocher davantage des orbitales 4s et 4p vides et traduire également un accroissement de la covalence pour les ions Zn^{2+} en site octaédrique par rapport au site tétraédrique. On peut donc en première approximation considérer que le transfert de charge $O \rightarrow Zn$ de plus basse énergie pourrait être associé à du Zn^{2+} en site octaédrique. Des calculs DFT réalisés par X.Rocquefelte à l'Institut des Matériaux de Nantes ont permis de confirmer que le transfert $O \rightarrow Zn$ (16d) intervenait à plus basse énergie que le transfert de charges $O \rightarrow Zn$ (8a). Le calcul donne des énergies de transfert de charges $O \rightarrow Zn$ (16d) de 4,1 eV et $O \rightarrow Zn$ (8a) de 3,5 eV, en très bon accord avec l'expérience.

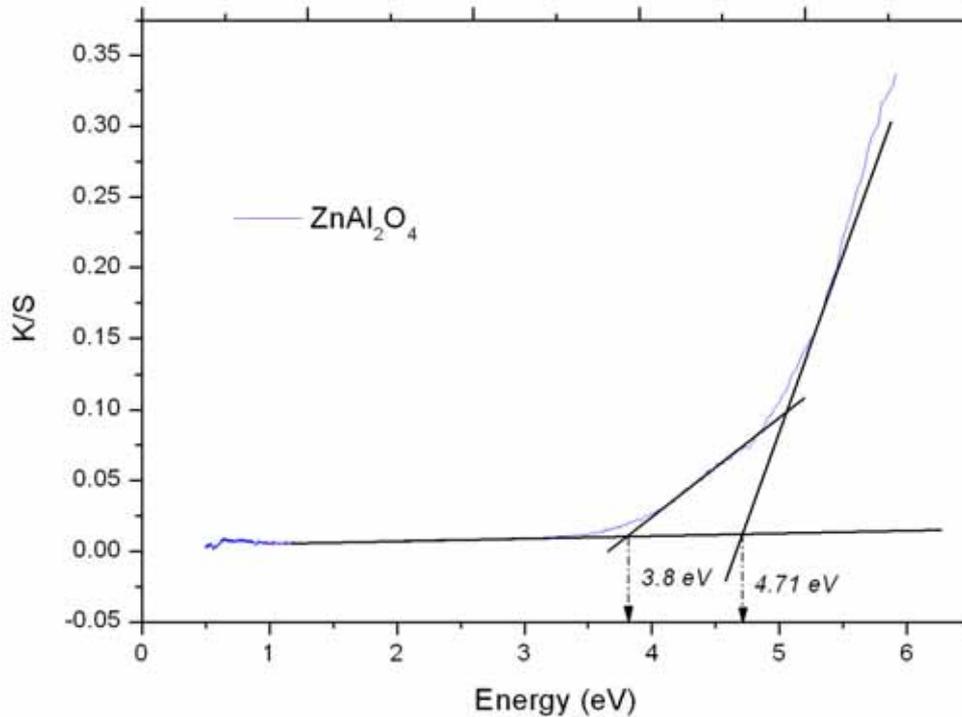


Figure II-20: Détail de la méthode des doubles tangentes pour la détermination de la position des bandes de transferts de charge (BTC) pour le cas de $ZnAl_2O_4$

Dès que l'on introduit du cuivre dans la formulation du spinelle, on crée deux nouvelles bandes d'absorption, et le front d'absorption attribuable au transfert de charge $O(2p^6) \rightarrow Zn(4s^0, 4p^0)$ semble se déplacer vers les grandes énergies. On peut encore le deviner pour le spinelle $Zn_{0,99}Cu_{0,01}Al_2O_4$, mais pour $x > 0,01$ le front d'absorption ne peut plus être détecté par le spectrophotomètre ($\lambda < 200$ nm).

Cette surprenante évolution pourrait être associée à un effet antagoniste ou inductif des ions Cu^{2+} qui contribuent à accroître la covalence de la liaison Cu-O et à rendre la liaison Zn-O plus ionique en stabilisant les niveaux $2p^6$ de l'oxygène et en déstabilisant les bandes vides 4s et 4p.

Les deux bandes d'absorption vers $\lambda = 300$ et $\lambda = 450$ nm sont donc liées à la présence de cuivre. Les valeurs des bandes interdites associées sont déduites des spectres d'absorption par la méthode des doubles tangentes (cf figure II-21 détail pour le cas de $CuAl_2O_4$), et l'ensemble des valeurs obtenues pour les différentes compositions avec $x \geq 0,05$ est rassemblé dans le tableau II-7 (les valeurs de bandes interdites pour $x < 0,05$ sont difficilement appréciables).

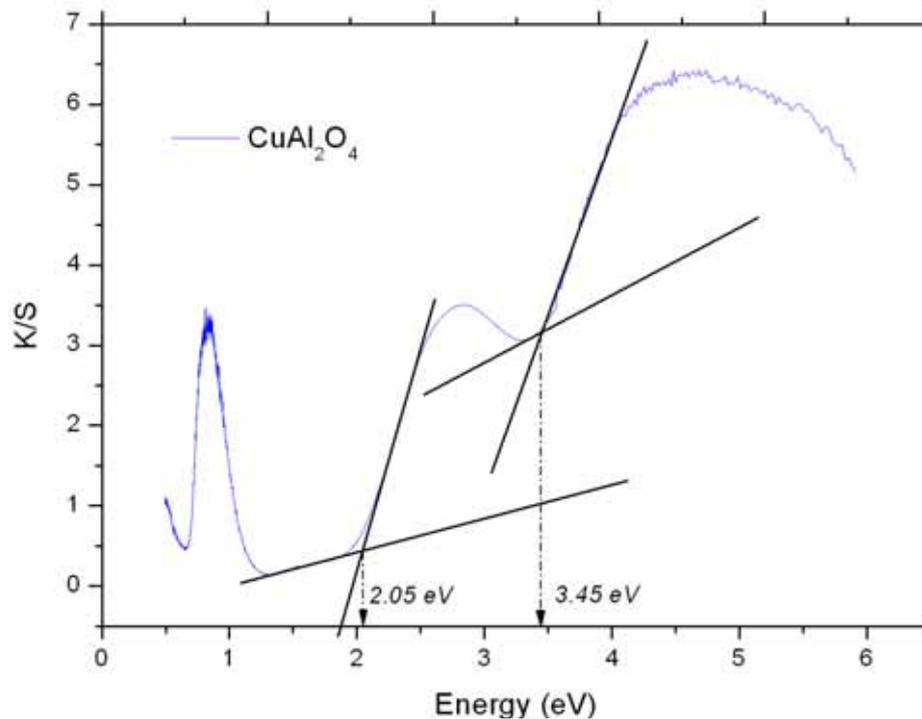


Figure II-21: Détail de la méthode des doubles tangentes pour la détermination des valeurs des BTC pour le cas de $CuAl_2O_4$

Vu les valeurs d'énergie qui leur sont associées et l'intensité des bandes, ce sont des absorptions liées à des phénomènes de transfert de charge. Dès lors que le cuivre entre dans la composition du spinelle, la bande de conduction qui était composée principalement des orbitales $4s^0$ du zinc dans le cas de $ZnAl_2O_4$, est désormais composée des orbitales $3d$ partiellement vides du cuivre. Or le niveau énergétique des orbitales d est fonction de l'environnement du cuivre. De sorte que deux transferts de charge peuvent s'opérer : $O(2p^6) \rightarrow Cu(e^0)$ et $O(2p^6) \rightarrow Cu(t_2^0)$ (figure II-22).

Tableau II-7: Compilation des valeurs des BTC pour les différentes compositions (pour $x \geq 0,05$)

| x (%) | λ_1 (nm) | E_1 (eV) | λ_2 (nm) | E_2 (eV) |
|-------|------------------|------------|------------------|------------|
| 5 | 321 | 3,87 | 556 | 2,23 |
| 10 | 341 | 3,95 | 600 | 2,16 |
| 15 | 307 | 4,04 | 572 | 2,17 |
| 20 | 311 | 3,99 | 575 | 2,16 |
| 30 | 326 | 3,81 | 580 | 2,14 |
| 40 | 315 | 3,94 | 572 | 2,17 |
| 60 | 325 | 3,82 | 586 | 2,12 |
| 70 | 341 | 3,64 | 600 | 2,07 |
| 100 | 360 | 3,45 | 605 | 2,05 |

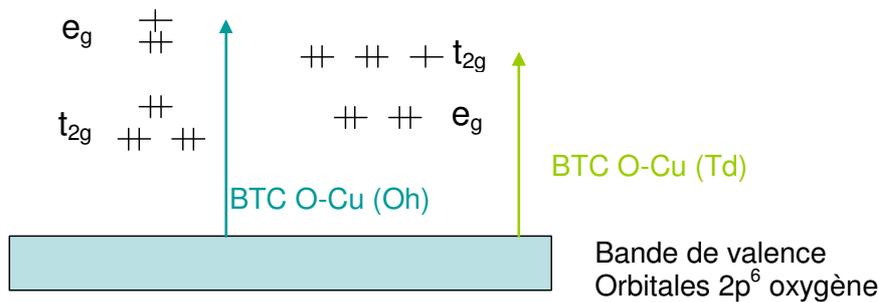


Figure II-22: Représentation qualitative des possibilités de transferts de charge en présence de cuivre (première hypothèse)

D'un point de vue purement qualitatif, le transfert de charge $O(2p^6) \rightarrow Cu(e^0)$ (Cu^{II} en site octaédrique) devrait s'opérer à plus haute énergie par rapport à un transfert de charge $O(2p^6) \rightarrow Cu(t_2^0)$ (Cu^{II} en site tétraédrique).

Les bandes d'absorption à $\lambda = 300$ nm (4,1 eV) et $\lambda = 500$ nm (2,5 eV) peuvent donc selon cette première hypothèse être attribuées à des phénomènes de transferts de charge Oxygène \rightarrow Cuivre en site 16d et Oxygène \rightarrow Cuivre en site 8a respectivement. D'après les données théoriques, on peut évaluer la différence d'énergie séparant les niveaux e et t_2 vides des coordinations octaédrique et tétraédrique du cuivre.

La solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: structure distribution cationique, et absorption UV-Vis-NIR

En effet, si l'on considère le niveau énergétique des orbitales 3d du cation Cu^{2+} libre comme niveau de référence E_0 , les orbitales e éclatées par un champ octaédrique se placent à un niveau d'énergie $E_{Oh} = E_0 + 3/5 \Delta_{Oh}$ et les orbitales t_2 éclatées par un champ tétraédrique se placent à un niveau $E_{Td} = E_0 + 2/5 \Delta_{Td}$. On en déduit donc que l'écart d'énergie ΔE existant entre les transferts de charge BTC Oh et BTC Td représentés dans la figure II-22 vaut :

$$\Delta E = E_{Oh} - E_{Td} = 3/5 \Delta_{Oh} - 2/5 \Delta_{Td} \text{ or } \Delta_{Td} = 4/9 \Delta_{Oh} \text{ d'où } \underline{\Delta E = 19/45 \Delta_{Oh}}$$

D'après la valeur Δ_{Oh} déterminée expérimentalement, on s'attend à $\underline{\Delta E = 0,69 \text{ eV}}$.

Or, les deux transferts de charge sont séparés d'une grandeur proche de 1,6 eV. Il est donc peu probable qu'ils puissent être tous deux liés à des transferts $O \rightarrow Cu$ en site tétraédrique et en site octaédrique respectivement.

Des calculs de densité d'état menés à l'Institut des Matériaux de Nantes par X. Rocquefelte indiquent également que les transferts de charge $O \rightarrow Cu$ (Td) et $O \rightarrow Cu$ (Oh) sont proches en terme d'énergie et pourraient être confondus dans un même front d'absorption.

Les deux transferts de charge sont directement ou indirectement liés à la présence de cuivre. Néanmoins d'après les calculs, il semble délicat d'expliquer un tel écart énergétique en considérant les transferts électroniques $O \rightarrow Cu$ (Td) et $O \rightarrow Cu$ (Oh). Une seconde hypothèse pourrait alors être avancée.

Les deux bandes de transfert de charge pourraient également être associées à deux états de spin des ions Cu^{2+} (spin-up et spin down). Un calcul DFT en spin polarisé effectué par X. Rocquefelte à l'IMN semble concorder avec cette seconde hypothèse.

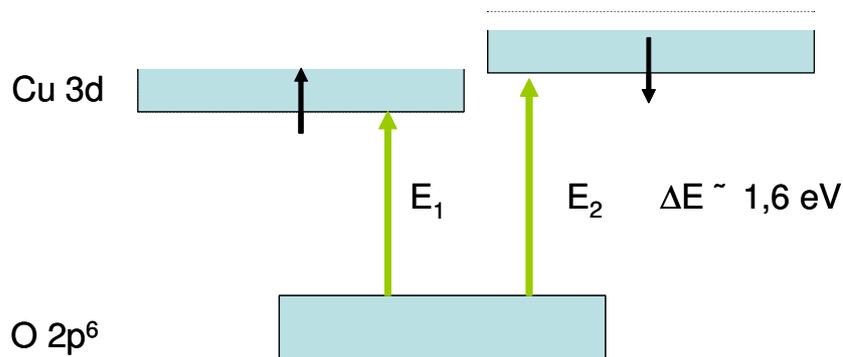


Figure II-23 : Evaluation de la différence d'énergie entre les états 'spin-up' et 'spin-down' de l'électron célibataire du cuivre obtenue par un calcul DFT en spin polarisé

La solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: structure distribution cationique, et absorption UV-Vis-NIR

Enfin, il n'est pas exclu compte tenu des résultats de RPE qui montrent l'existence d'une densité d'électron non-nulle à caractère s associée à une certaine covalence de la liaison Cu-O en site octaédrique (structure hyperfine), que les orbitales s voire p participent également aux transferts de charge.

II.5.c.3 Hypothèse de l'existence de transitions intra-atomiques de type d-s(p) associées au cuivre : importance du point critique de composition $x = 1/6$

Comme cela a été soulevé lors de l'analyse du spectre d'absorption de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$, une brutale évolution de l'absorption vers 450 nm (domaine de la seconde BTC) et autour de 1350 nm (domaine des transitions intra-atomiques d-d relatives au Cu^{2+} en site tétraédrique) a pu être mise en évidence pour les compositions proches de $x = 1/6$. Cette évolution n'est pas anodine et pourrait suggérer l'existence de transitions intra-atomiques pour le cuivre de type d-s(p). Cette évolution pourrait être associée à une brutale évolution des transferts électroniques associés à la covalence de la liaison Cu-O et aux interactions Cu-Cu au sein du réseau. Ce point sera discuté au cours du chapitre III.

II.6 Corrélation structure – distribution cationique - absorption UV-Visible-NIR

L'évolution de la position des deux bandes de transfert de charge (vers 300 nm et vers 500 nm) en fonction du taux de cuivre x dans le spinelle $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ est illustrée par la figure II-24.

On remarque que pour les deux fronts d'absorption, leur position en énergie diminue globalement quand le taux de cuivre x dans la composition du spinelle augmente. Dans les deux cas, le décalage vers les faibles énergies est accentué à partir de $x > 0,60$, c'est-à-dire vers la composition critique ($x = 4/7$) correspondant au maximum des contraintes stériques dans le réseau. De plus, l'amplitude d'évolution de la première bande de transfert de charge (vers 300 nm) est beaucoup plus grande que celle de la seconde.

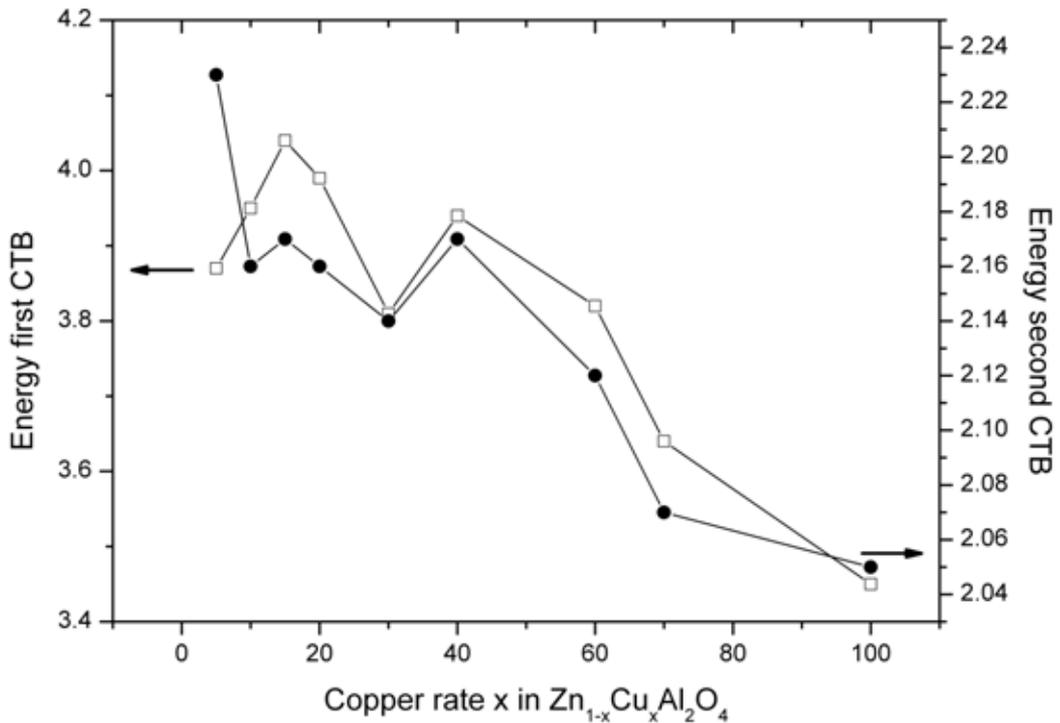


Figure II-24: Evolution de la position des deux bandes de transfert de charge avec la teneur en cuivre x

Il est important de remarquer que la diminution de l'énergie de la première bande de transfert de charge (tout comme celle de la seconde bande mais dont l'amplitude d'évolution reste beaucoup plus faible) suit à peu près l'évolution du taux d'inversion ramené au cuivre (γ_{Cu}) dans la série des spinelles $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$. On note également l'évolution autour du point critique ($x = 0,57 = 4/7$) comme mentionné au paragraphe précédent.

L'incorporation d'ions Cu^{2+} en site tétraédrique et octaédrique de façon équivalente pour les faibles taux de cuivre va se traduire par une augmentation des distances Cu-O dans les octaèdres, et par une réduction de ces mêmes liaisons en site tétraédrique. Ceci a pour conséquence globale d'accroître l'hybridation Cu-O en stabilisant les orbitales σ^* (3d vides), 4s, 4p, et en déstabilisant les orbitales $2p^6$ (O). Il en résulte une réduction du gap optique, et une diminution du ou des transferts de charge. Néanmoins, c'est lorsque les ions Cu^{2+} ne peuvent plus pour des raisons stériques et également électroniques occuper les sites octaédriques que la valeur du taux d'inversion γ_{Cu} chute (cf figure II-3). Lorsque le maximum des contraintes est atteint, autrement dit, lorsque la composition critique $x = 4/7$ est dépassée, les transferts de charge semblent d'ailleurs se décaler davantage vers les faibles énergies, compte tenu de l'accroissement du taux d'ions Cu^{2+} en site tétraédrique.

Comme pour l'autre point critique $x = 1/6 \approx 0,15-0,20$ mis en exergue au cours de la discussion concernant l'évolution des distances inter-atomiques dans les deux sites cristallographiques, les distances Cu-O varient considérablement autour de ces compositions critiques et il est normal de constater que les énergies des bandes de transfert de charge sont affectées de la même façon.

II.7 Conclusion

La caractérisation par diffraction des rayons X, par réflexion diffuse et par résonance paramagnétique électronique de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ préparée par voie solide classique a permis de corréler les propriétés structurales (en particulier la distribution cationique entre les différents sites cristallographiques et l'effet de cette distribution sur les distances inter-atomiques) et les propriétés d'absorption de la série.

Plus précisément, deux compositions critiques ($x = 1/6$ et $x = 4/7$) ont été mises en évidence, et c'est la structure du réseau spinelle associée aux effets électroniques et stériques imposées par la distorsion Jahn-Teller du cuivre qui impose ces limites de composition en deçà et au-delà desquelles les distances inter-atomiques cation-oxygène dans les sites tétraédriques et octaédriques évoluent fortement.

La distribution du cuivre entre les sites tétraédriques et octaédriques montre que la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ est de plus en plus inversée lorsque le taux de cuivre x augmente. Néanmoins, si l'on considère le taux d'inversion ramené au cuivre, on peut alors observer que la tendance naturelle du cation Cu^{2+} à occuper des sites de coordination octaédrique est contrariée par la tolérance limitée du réseau compact aux effets électroniques et stériques imposés par l'effet Jahn-Teller du cuivre. Aussi bien pour les premiers voisins tétraédriques que les premiers voisins octaédriques d'un octaèdre contenant un cation cuivre, une limite de distorsion correspondant au maximum des contraintes a été identifiée, définissant ainsi deux compositions critiques. Ces dernières agissent comme deux points d'articulation essentiels à la compréhension de l'évolution des propriétés d'absorption de la série spinelle.

Les transitions électroniques impliquées dans les phénomènes de coloration de l'ensemble des composés de la série sont fortement influencées par l'évolution structurale de la solution solide. L'hybridation et la covalence des liaisons cuivre-oxygène en particulier se renforcent lorsque la teneur en cuivre du spinelle augmente. Les transferts de charge inter-

La solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: structure distribution cationique, et absorption UV-Vis-NIR

atomiques sont alors favorisés et les bandes de transfert de charge sont naturellement déplacées vers les longueurs du visible.

Les transitions intra-atomiques d-d relatives au cuivre II en site octaédrique et tétraédrique ont peu d'influence sur les propriétés de coloration. D'une part car la probabilité des premières reste faible malgré la distorsion des sites octaédriques, d'autre part car les secondes n'interviennent pas dans le domaine du visible. Toutefois, leur évolution traduit aussi les effets de l'hybridation ou des interactions cuivre-oxygène.

Dans la suite de l'étude, une voie de synthèse alternative est mise en œuvre dans le but d'évaluer l'influence de ce nouveau mode opératoire sur les paramètres clés régissant l'évolution de la coloration de ces spinelles, à savoir la covalence et la valence du cuivre dans le réseau.

Chapitre III Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

| | | |
|---------------|---|----------------|
| III.1 | Introduction | - 80 - |
| III.2 | Méthode des complexes polymérisés | - 81 - |
| III.2.a | Principe | - 81 - |
| III.2.b | Intérêts de la méthode | - 82 - |
| III.3 | Diffraction des rayons X : affinements structuraux par la méthode de Rietveld | - 82 - |
| III.3.a | Pureté phasique | - 88 - |
| III.3.b | Identification de la phase parasite | - 90 - |
| III.3.c | Domaines de cohérence calculés par diffraction des rayons X | - 92 - |
| III.4 | Comparaison avec la synthèse par voie solide | - 93 - |
| III.4.a | Composition Chimique | - 94 - |
| III.4.b | Taille des particules estimée par microscopie électronique à transmission | - 95 - |
| III.5 | Absorption UV-Visible-IR des spinelles issus de la voie d'estérification | - 96 - |
| III.6 | Evolution du taux d'inversion en fonction de la voie de synthèse pour une composition donnée | - 99 - |
| III.7 | Résonance paramagnétique électronique et mesures magnétiques : distribution des ions $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ en site octaédrique et tétraédrique | - 101 - |
| III.7.a | Signal RPE des cations Cu^{2+} en site octaédrique du réseau spinelle synthétisé par voie d'estérification | - 101 - |
| III.7.b | Mesures magnétiques | - 108 - |
| III.7.c | Dosage des ions Cu^{2+} pour la composition à $x = 0,15$ synthétisée par les deux voies de synthèse. | - 112 - |
| III.8 | Co-adsorption de NO-CO : sondes locales pour les cations Cu^+ et Cu^{2+} en surface | - 113 - |
| III.9 | Effet de la présence d'une valence mixte sur la stoechiométrie des spinelles et l'organisation du réseau : cas de la composition $x = 0,15$ | - 117 - |
| III.10 | Conclusion | - 121 - |

III.1 Introduction

Une voie de synthèse alternative a été mise en œuvre pour la préparation de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$, dans l'optique d'évaluer l'effet de la voie de synthèse sur les propriétés structurales et par conséquent sur les propriétés d'absorption associées. La distribution cationique de la solution solide ainsi préparée a été suivie par diffraction des rayons X. Une évolution des propriétés structurales et d'absorption est spécialement attendue autour des deux compositions critiques $x = 1/6$ et $x = 4/7$, mises en évidence au cours du chapitre II.

III.2 Méthode des complexes polymérisés

III.2.a Principe

La synthèse dite par estérification complexante est basée sur la polyestérification entre un α -hydroxy-acide (avec au moins trois fonctions acides) jouant le rôle de complexant et un polyalcool, dans un milieu aqueux contenant des sels métalliques⁷⁵. L'acide citrique et l'éthylène glycol sont généralement utilisés pour ce type de réaction.

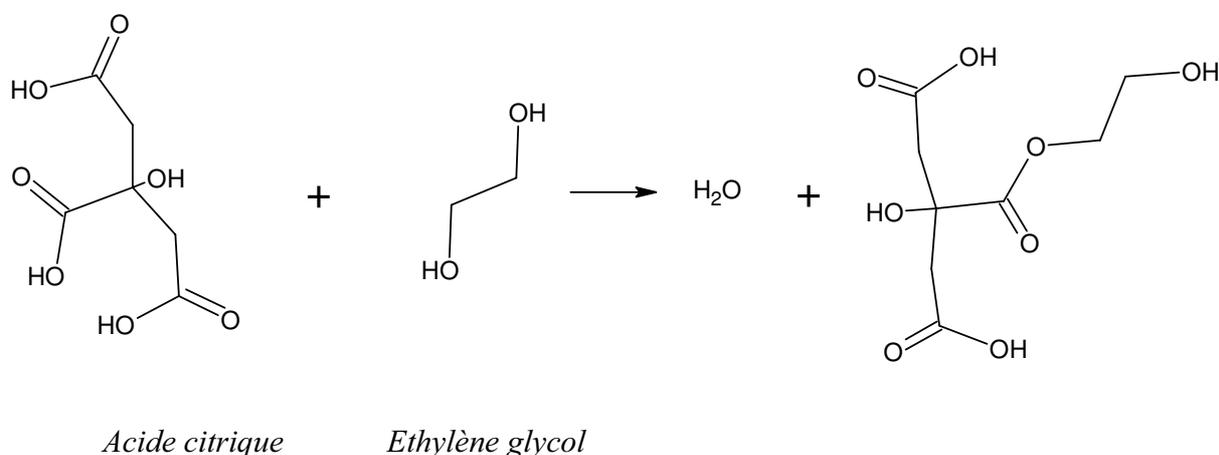


Figure III-1: Equation-bilan de la réaction d'estérification

Un grand nombre de cations métalliques forment des complexes stables avec l'acide citrique. Cet acide peut facilement former des chélates grâce à sa fonction α -hydroxy-acide. Une fois la complexation des ions métalliques par l'acide citrique réalisée, un chauffage à 100-150°C permet d'amorcer la réaction de polyestérification entre l'acide citrique et l'éthylène glycol. Le produit de l'estérification possédant deux fonctions carboxyliques et deux fonctions alcooliques, il peut de nouveau réagir avec d'autres molécules d'acide citrique ou d'éthylène glycol jusqu'à l'obtention d'un réseau polymérique tridimensionnel dans lequel sont emprisonnés les cations métalliques. Ce gel polymérique est alors calciné à une température proche de 500°C sur plaque ou au bec bunsen, jusqu'à l'obtention d'une poudre noire. Cette dernière est broyée puis calcinée dans un four tubulaire. Un premier palier à 400°C (4 heures) permet de s'affranchir des derniers résidus organiques, puis le traitement consiste à calciner la poudre à 700°C pendant 8 heures. On obtient alors une poudre

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

homogène et finement divisée dont la couleur dépend du taux de cuivre présent dans le réseau oxygéné.

Pour obtenir des poudres homogènes, la quantité d'acide citrique ou d'éthylène glycol introduite doit être au minimum quatre fois plus élevée que la quantité totale de cations métalliques entrant dans la composition du spinelle $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ désirée. Dans ces conditions, les cations métalliques chélatés sont suffisamment éloignés les uns des autres pour former des *nuclei* nombreux et isolés.

III.2.b Intérêts de la méthode

Les méthodes complexantes présentent de nombreux avantages par rapport à la voie solide classique. D'une part, les cations métalliques sont mis en contact les uns avec les autres à l'échelle moléculaire en solution, et les poudres obtenues sont donc beaucoup plus homogènes. De plus la stœchiométrie finale correspond exactement à la stœchiométrie des cations introduits dans la solution.

Les poudres d'oxyde mixte étant obtenues à des températures modérées, du moins plus basses que par voie solide, elles sont de plus faible granulométrie et révèlent une surface spécifique plus importante.

III.3 Diffraction des rayons X : affinements structuraux par la méthode de Rietveld

Les différentes compositions synthétisées ont été caractérisées par diffraction des rayons X, comme ce fut le cas pour la même série synthétisée par voie solide classique.

Les spinelles obtenus cristallisent encore dans la symétrie cubique avec le groupe d'espace $Fd-3m$. Les diagrammes de diffraction sont analogues à ceux obtenus pour la série issue de la voie solide, mise à part la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction, beaucoup plus importante dans ce cas précis.

Les premiers affinements réalisés sur la composition $ZnAl_2O_4$ ont toutefois montré que l'hypothèse appliquée dans le chapitre II concernant la coordination tétraédrique préférentielle des cations Zn^{2+} était à modérer. En effet dans le cas de $ZnAl_2O_4$ synthétisé par voie d'estérification, une inversion non négligeable (de l'ordre de 8%) sur les cations zinc permet d'améliorer sensiblement les facteurs de fiabilité de l'affinement ($CR_p = 9,55\%$ et $CR_{wp} = 10,8\%$ dans le cas du spinelle normal et $CR_p = 8,97\%$ et $CR_{wp} = 9,80\%$ dans le cas où

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

l'inversion est prise en compte) L'expérience montre donc que pour ce qui concerne le spinelle $ZnAl_2O_4$, le taux d'inversion dépend fortement de la voie de synthèse. Néanmoins, une étude ponctuelle de ce composé par RMN (^{27}Al 3QMAS) a démontré que l'inversion reste limitée, et comparable à celle observée pour le même échantillon préparé par voie solide.

Par conséquent, pour le reste des compositions, comme il est toujours impossible de faire la distinction entre les cations Cu^{2+} et Zn^{2+} par diffraction des rayons X, nous avons donc conservé l'hypothèse du chapitre II. Dès lors que des cations cuivre sont présents dans le réseau, nous supposons en première approximation que leur forte affinité pour le site octaédrique suffit à limiter la stabilisation des cations Zn^{2+} dans ce site⁷⁶.

Le tableau III-1 résume les différents paramètres affinés (paramètre de maille, position de l'oxygène, taux d'occupation des sites 8a et 16d, et facteurs d'agitation thermique isotrope Biso) ainsi que les facteurs de fiabilité pour les différentes compositions. Les distances interatomiques déduites des affinements sont consignées dans le tableau III-2. Enfin, la figure III-2 présente les affinements pour les compositions avec (a) $x = 0$, (b) $x = 0,15$, (c) $x = 0,30$, (d) $x = 0,50$ et (e) $x = 1$.

Tableau III-1 : Paramètre de maille, position de l'oxygène, taux d'occupation des sites 8a et 16d, et facteurs d'agitation thermique isotrope Biso et facteurs de fiabilité pour les différentes compositions $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ (Affinement de type Rietveld sur poudre)

| ZnAl ₂ O ₄ (Fd-3m) | | | | | | |
|--|------|-------------|------------|---------------|---------------------------|------------|
| a = 8.0799 (6) Å | | CRp = 8.97% | | CRwp = 9.81 % | R _{Bragg} = 3.65 | |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Zn1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.665 (66) | 0.920 (10) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.665 (66) | 0.080 (10) |
| Zn2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.66 (12) | 0.039 (6) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.66 (12) | 0.960 (6) |
| O | 32e | 0.2639 (5) | 0.2639 (5) | 0.2639 (5) | 0.46 (16) | 1 |

| Zn _{0,85} Cu _{0,15} Al ₂ O ₄ | | | | | | |
|--|------|-------------|------------|--------------|---------------------------|------------|
| a = 8.0825(4) Å | | CRp = 7.52% | | CRwp = 8.71% | R _{Bragg} = 2.40 | |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Zn1/Cu1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.91 (8) | 0.92 (1) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.91 (8) | 0.08 (1) |
| Cu2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 1.00 (15) | 0.040 (6) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 1.00 (15) | 0.960 (6) |
| O | 32e | 0.2636 (4) | 0.2636 (4) | 0.2636 (4) | 0.61 (17) | 1 |

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

| Zn _{0,80} Cu _{0,20} Al ₂ O ₄ (Fd-3m) | | | | | | |
|--|------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| a = 8.0800 (6) Å | | | | | | |
| CRp= 12.3% | | | | | | |
| CRwp = 12.3 % | | | | | | |
| RBragg = 3.37 | | | | | | |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Zn1/Cu1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.15 (12) | 0.88 (2) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.15 (12) | 0.12 (2) |
| Cu2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 1.27 (22) | 0.058 (8) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 1.27 (22) | 0.942 (8) |
| O | 32e | 0.2636 (7) | 0.2636 (7) | 0.2636 (7) | 0.74 (25) | 1 |

| Zn _{0,70} Cu _{0,30} Al ₂ O ₄ (Fd-3m) | | | | | | |
|--|------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| a = 8.0793 (5) Å | | | | | | |
| CRp = 10.6% | | | | | | |
| CRwp = 10.9 % | | | | | | |
| RBragg = 2.96 | | | | | | |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Zn1/Cu1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.20 (12) | 0.84 (2) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.20 (12) | 0.16 (2) |
| Cu2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 1.36 (20) | 0.082 (9) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 1.36 (20) | 0.918 (9) |
| O | 32e | 0.2631 (7) | 0.2631 (7) | 0.2631 (7) | 0.74 (23) | 1 |

| Zn _{0,60} Cu _{0,40} Al ₂ O ₄ (Fd-3m) | | | | | | |
|--|------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| a = 8.0748 (4) Å | | | | | | |
| CRp=12.9% | | | | | | |
| CRwp =11.4% | | | | | | |
| RBragg = 1.45 | | | | | | |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Zn1/Cu1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.68 (8) | 0.800 (9) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.68 (8) | 0.200 (9) |
| Cu2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.87 (12) | 0.100 (5) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.87 (12) | 0.900 (5) |
| O | 32e | 0.2623 (5) | 0.2623 (5) | 0.2623 (5) | 0.43 (11) | 1 |

| Zn _{0,50} Cu _{0,50} Al ₂ O ₄ (Fd-3m) | | | | | | |
|--|------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| a = 8.0735 (5) Å | | | | | | |
| CRp = 16.6% | | | | | | |
| CRwp = 13.8 % | | | | | | |
| RBragg = 1.51 | | | | | | |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Zn1/Cu1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.19 (9) | 0.76 (1) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.19 (9) | 0.24 (1) |
| Cu2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 1.50 (13) | 0.120 (6) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 1.50 (13) | 0.880 (6) |
| O | 32e | 0.2626 (7) | 0.2626 (7) | 0.2626 (7) | 0.86 (13) | 1 |

| CuAl ₂ O ₄ (Fd-3m), X-ray refinement | | | | | | |
|--|------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| a = 8.0399 (15) Å | | | | | | |
| CRp = 26.3 % | | | | | | |
| CRwp = 19.6% | | | | | | |
| RBragg = 1.40 | | | | | | |
| Atoms | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Cu1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.23 (16) | 0.47 (3) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1.23 (16) | 0.52 (3) |
| Cu2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 2.78 (25) | 0.74 (1) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 2.78 (25) | 0.26 (1) |
| O | 32e | 0.2580 (5) | 0.2580 (5) | 0.2580 (5) | 0.20 (19) | 1 |

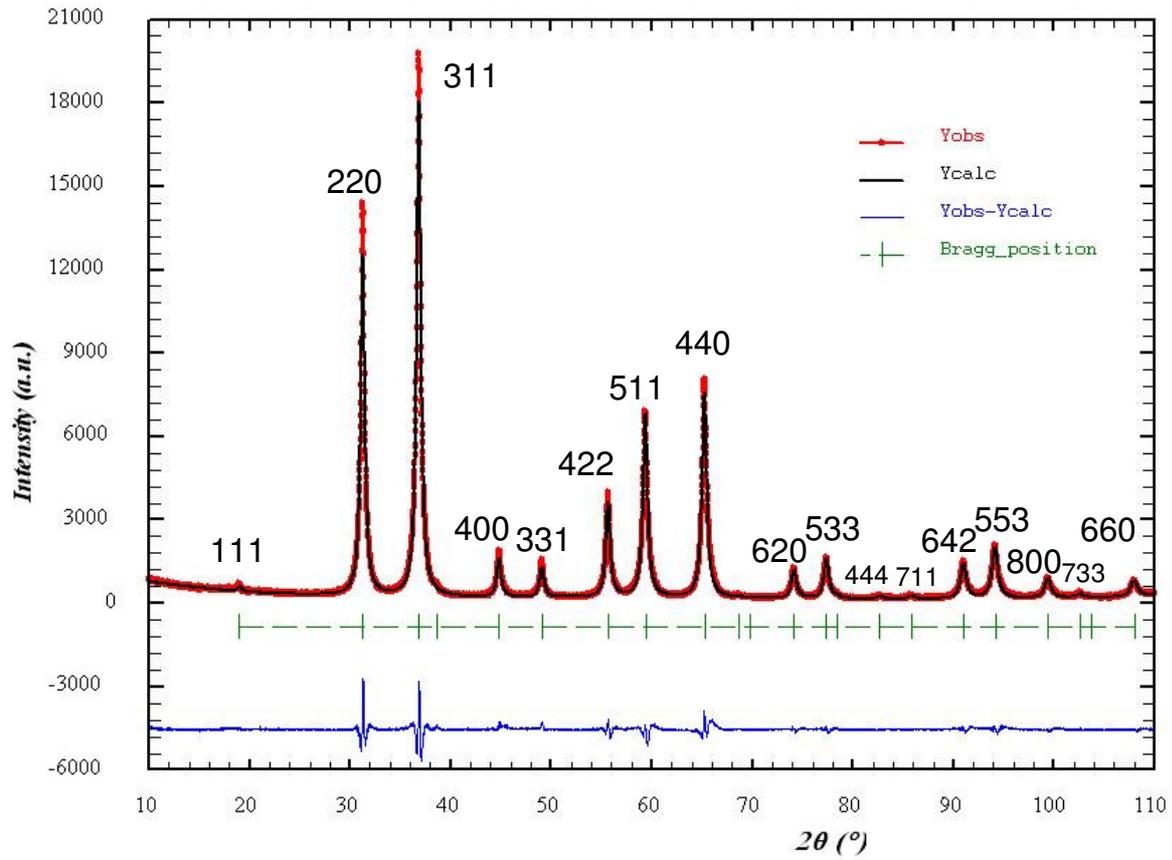
Tableau III-2 : Distances cations-oxygène dans les sites 8a et 16d du réseau spinelle

| Distances interatomiques dans $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ | | | |
|---|------------|-----------|------------|
| x = 0 | | | |
| Zn1-O | 1.944 (4) | Al1-O | 1.914 (4) |
| x = 0.15 | | | |
| Zn1/Cu1/Al1-O | 1.941 (7) | Al2/Cu2-O | 1.917 (7) |
| x = 0.2 | | | |
| Zn1/Cu1/Al1-O | 1.939 (5) | Al2/Cu2-O | 1.917 (5) |
| x = 0.30 | | | |
| Zn1/Cu1/Al1-O | 1.934 (5) | Al2/Cu2-O | 1.919 (5) |
| x = 0.40 | | | |
| Zn1/Cu1/Al1-O | 1.919 (4) | Al2/Cu2-O | 1.925 (4) |
| x = 0.50 | | | |
| Zn1/Cu1/Al1-O | 1.924 (5) | Al2/Cu2-O | 1.922 (5) |
| x = 1.00 | | | |
| Zn1/Cu1/Al1-O | 1.867 (10) | Al2/Cu2-O | 1.939 (10) |

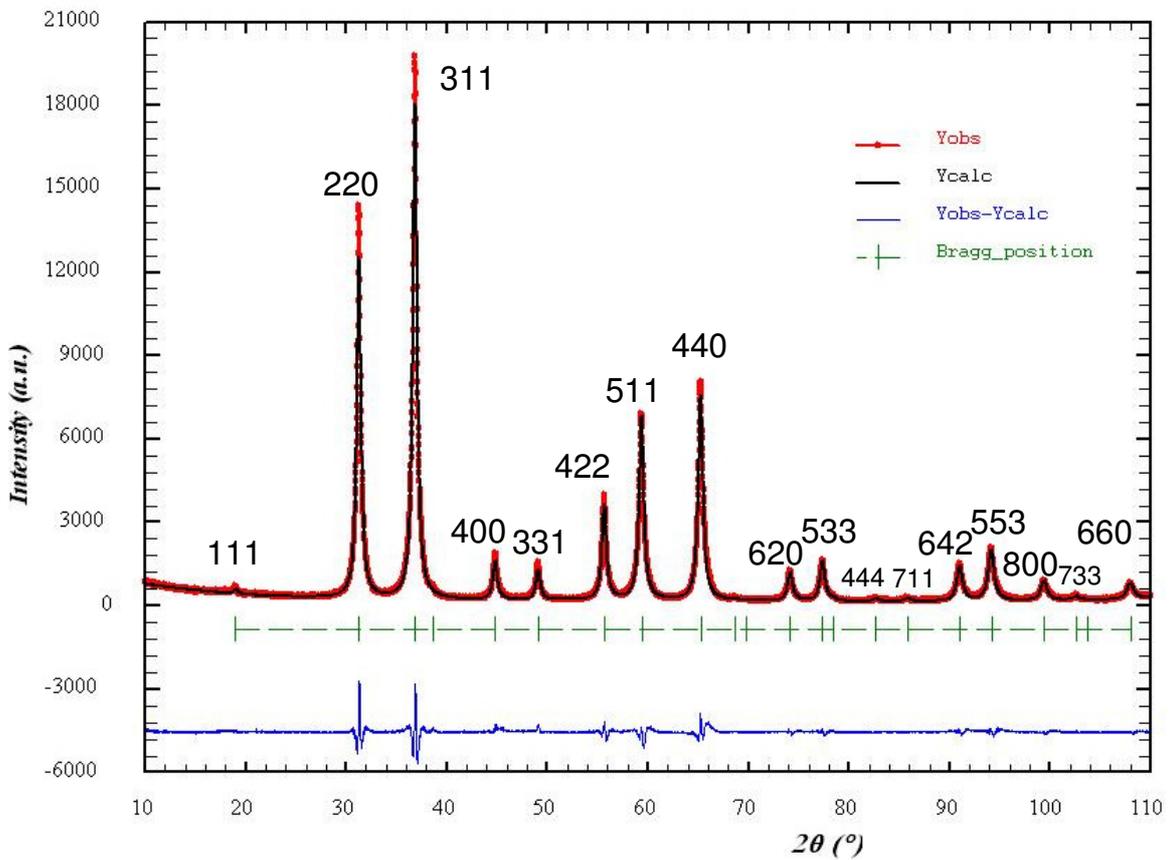
Les mêmes tendances sont observées que pour les échantillons obtenus par voie solide. On note en effet une diminution du paramètre de maille lorsque la teneur x en cuivre dans la formulation augmente, un décalage de la position de l'oxygène (u, u, u) vers les plus faibles valeurs.

Néanmoins, pour les forts taux de cuivre, notamment pour le cas de $CuAl_2O_4$, il est à noter que les facteurs de Debye-Waller tout comme les facteurs de reliabilité CR_p et CR_{wp} augmentent largement. Cet accroissement est associé à l'élargissement des raies et à la diminution du domaine de cohérence (voir tableau III-3 p.93). La substitution du zinc par le cuivre contribue à diminuer la taille des particules, la cristallinité et par conséquent à accentuer le désordre au sein du réseau.

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

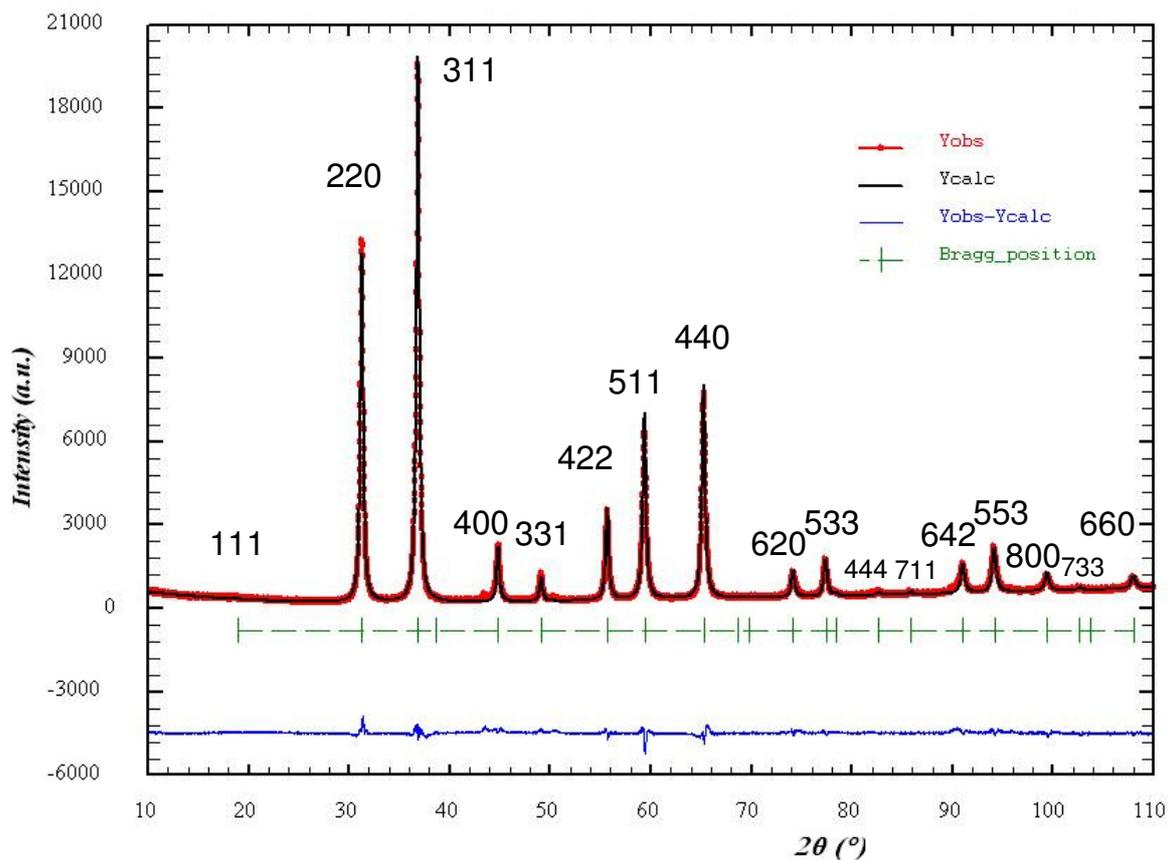


(a) $ZnAl_2O_4$

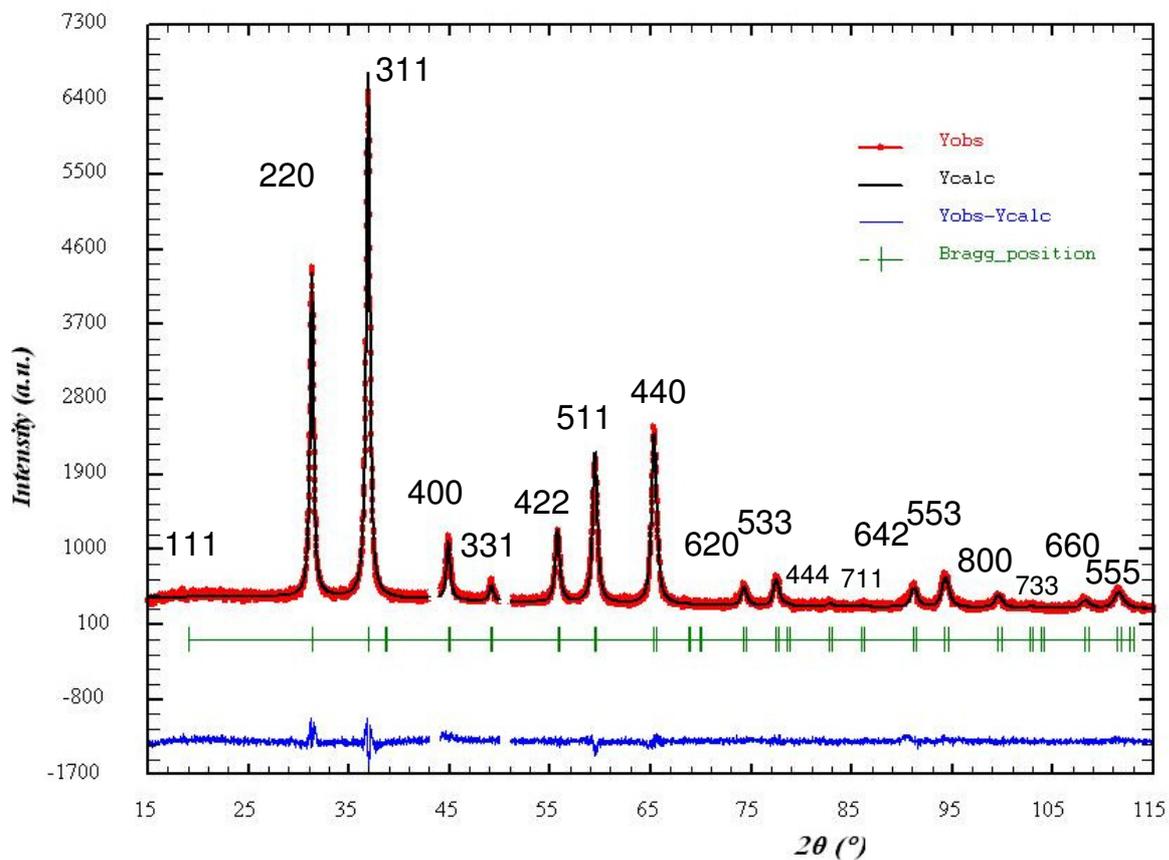


(b) $Zn_{0,85}Cu_{0,15}Al_2O_4$

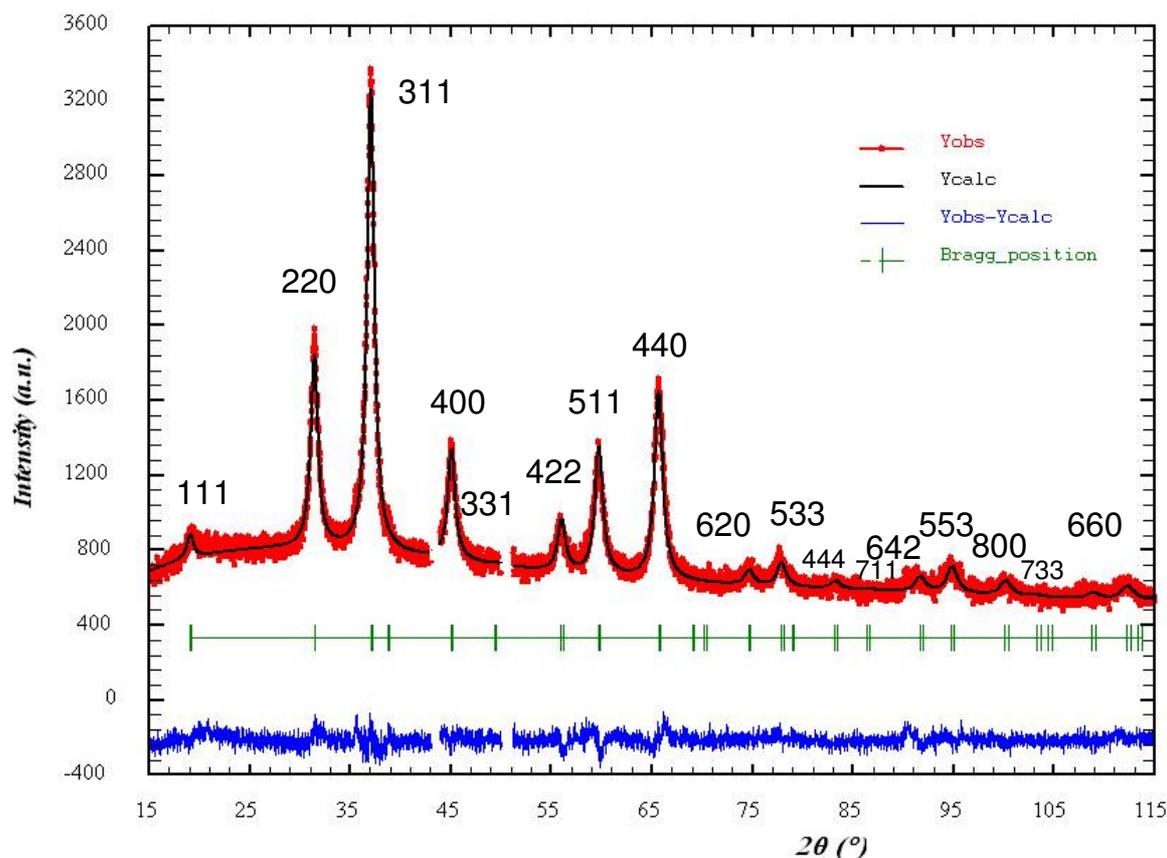
Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle



(c) $\text{Zn}_{0.70}\text{Cu}_{0.30}\text{Al}_2\text{O}_4$



(d) $\text{Zn}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{Al}_2\text{O}_4$ (affinement avec zones exclues)



(e) CuAl_2O_4 (affinement avec zones exclues)

Figure III-2 : Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (rouge) et calculé (noir), ainsi que la fonction différence (bleue) pour (a) ZnAl_2O_4 , (b) $\text{Zn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Zn}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}\text{Al}_2\text{O}_4$; (d) $\text{Zn}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Al}_2\text{O}_4$, (e) CuAl_2O_4

III.3.a Pureté phasique

L'ensemble des compositions synthétisées présente un diffractogramme de rayons X compatible avec la structure spinelle. Cependant, pour les plus forts taux de cuivre, ($x > 0,30$), deux raies supplémentaires vers $2\theta = 43,4^\circ$ et $2\theta = 50,5^\circ$ sont visibles, et indiquent donc la présence d'une ou plusieurs phases très mal cristallisées, probablement du cuivre métallique comme le montre la suite de l'étude (cf figures III-3, III-4 et III-5 pour le cas de la composition avec $x = 0,50$).

Pour les compositions avec $x > 0,30$, les résultats de l'affinement Rietveld présenté dans le tableau III-1 concerne la phase spinelle. L'affinement a été conduit avec une zone exclue.

Un recuit sous atmosphère réductrice conduit à la croissance de ces raies supplémentaires, et de deux raies annexes encadrant la raie 100 du réseau spinelle.

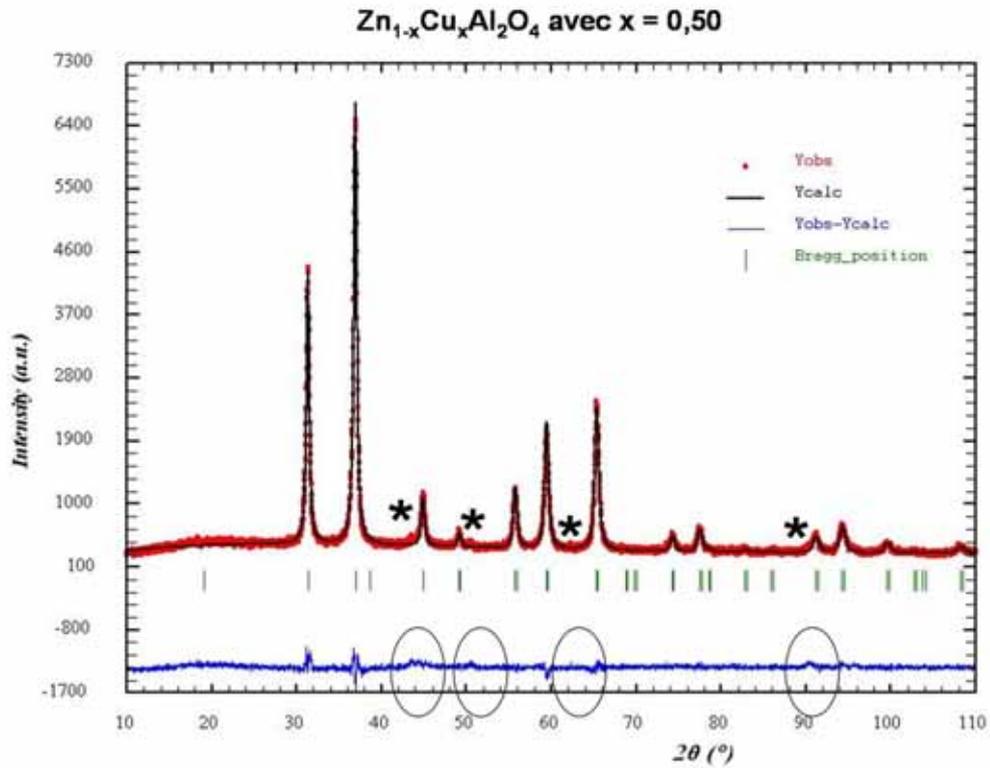


Figure III-3 : Diffractogramme des rayons X de la composition $Zn_{0,50}Cu_{0,50}Al_2O_4$: mise en évidence des raies d'impureté

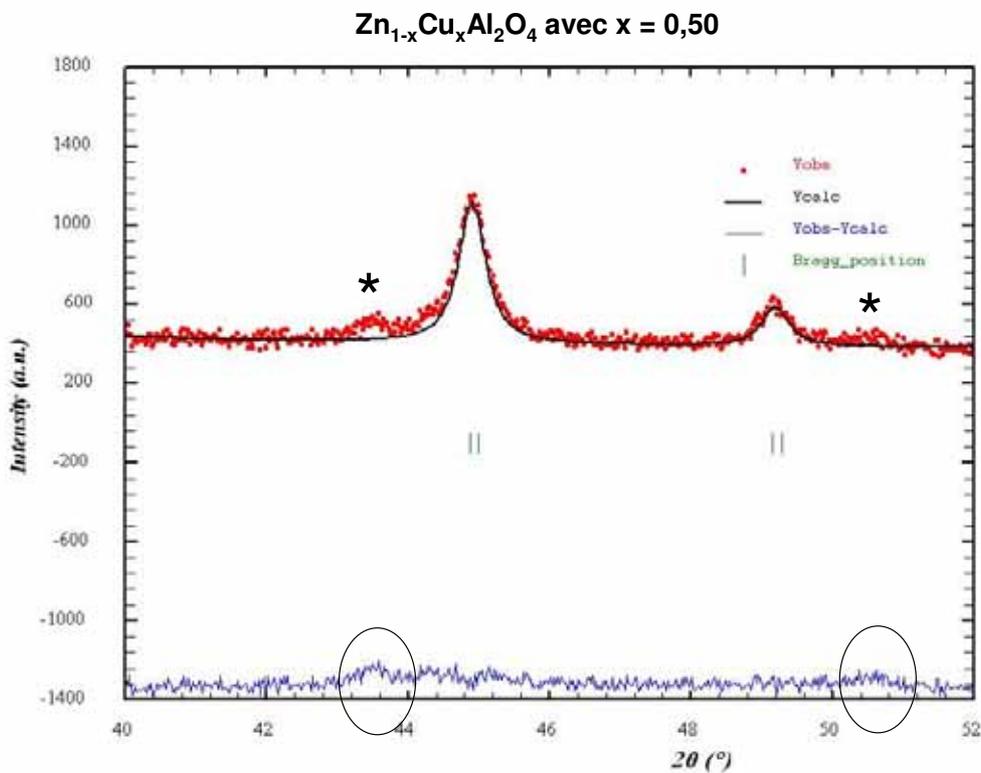


Figure III-4: Elargissement de la zone à 2θ compris entre 40 et 52°

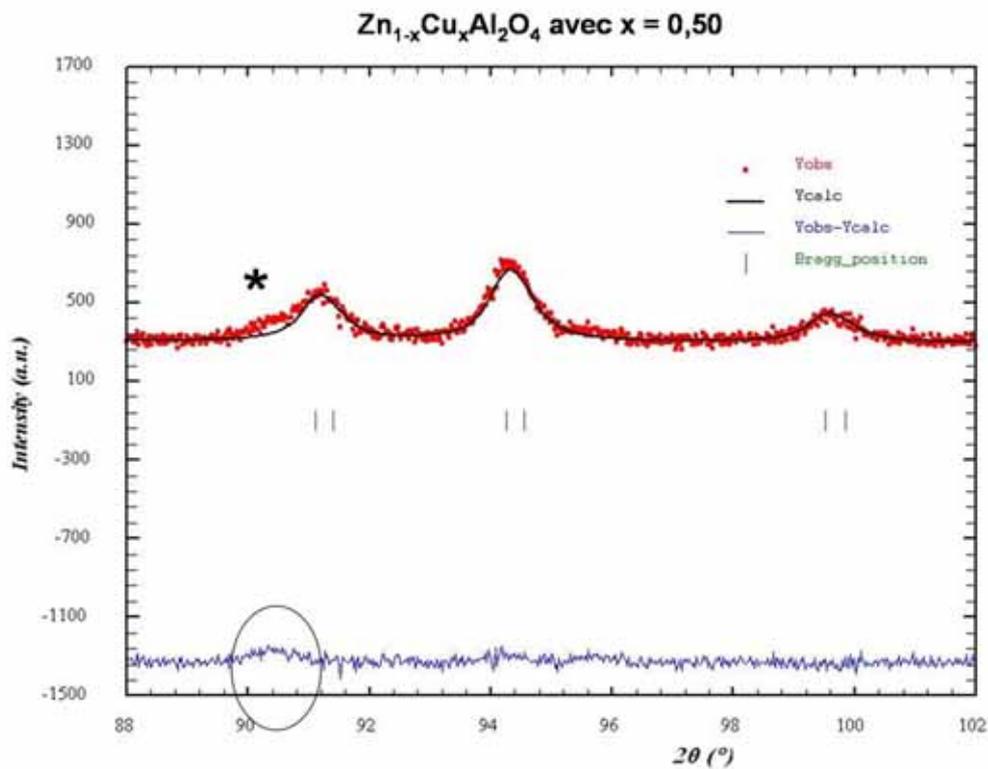


Figure III-5 : Elargissement de la zone à 2θ compris entre 88 et 102°

III.3.b Identification de la phase parasite

Une phase parasite est détectée par diffraction des rayons X sur la base des deux raies supplémentaires vers $2\theta = 43^\circ$ et $2\theta = 51^\circ$. Cependant, leur intensité reste très faible et ne permet pas d'inclure une seconde phase pour l'affinement. Par contre, le diffractogramme obtenu après recuit sous argon (figures III-6 et III-7) et montrant ces raies exaltées ainsi que des pics supplémentaires a permis l'identification des phases parasites : la phase Cu (Fm-3m) pour les raies à $2\theta = 43^\circ$ et $2\theta = 51^\circ$ et la phase CuO (C 2/c) pour les raies annexes encadrant la raie 100 de la phase spinelle.

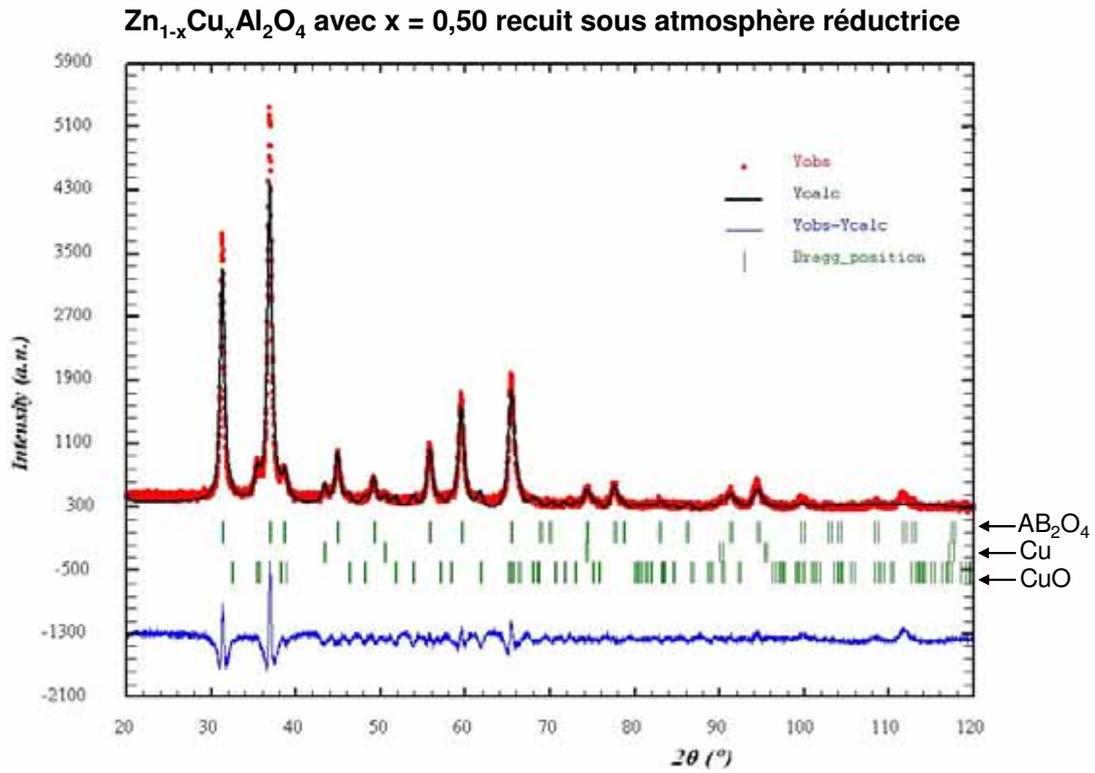


Figure III-6: Effet d'un recuit sous atmosphère réductrice sur le diffractogramme de la composition $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ avec $x = 0,50$ (affinement de LeBail)

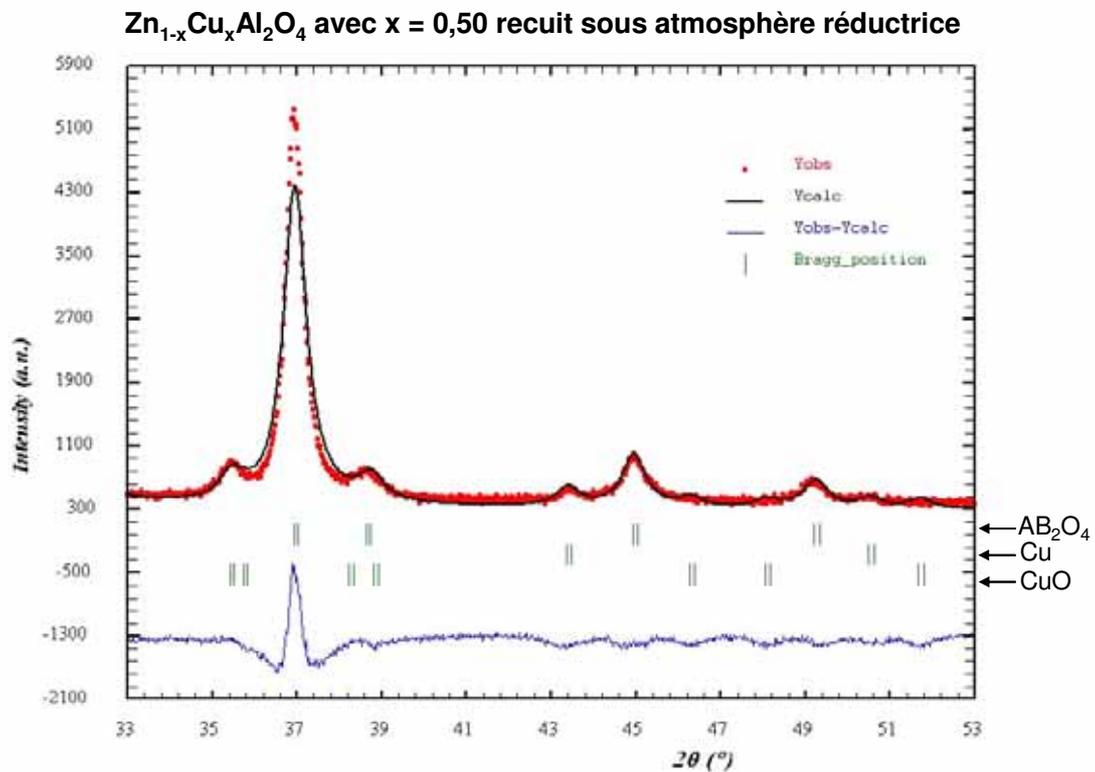


Figure III-7 : Elargissement de la zone à 2θ compris entre 33 et 53°

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

Ces résultats sont en accord avec les diagrammes d'Ellingham qui prévoient pour une pression partielle d'oxygène proche de 10^{-3} atm, et pour une température de 600°C la coexistence des deux phases Cu et CuO provenant d'un phénomène de dismutation de l'espèce Cu_2O qui aurait pu être stabilisée sous atmosphère réductrice.

Ces observations quant à la pureté des phases synthétisées par la voie d'estérification suggèrent que pour de forts taux de cuivre ($x > 0,30$), le cuivre doit être stabilisé en faible quantité au sein du réseau spinelle. Quant au degré d'oxydation, il va faire l'objet d'une étude détaillée dans la suite de ce chapitre.

III.3.c Domaines de cohérence calculés par diffraction des rayons X

Les diagrammes des rayons X des différents échantillons préparés par la voie d'estérification montrent pour toutes les compositions des raies de diffraction beaucoup plus larges que celles observées pour les échantillons obtenus par voie solide (cf figure III-3). Or la largeur à mi-hauteur H d'un pic de diffraction est la somme de trois contributions H_g , H_0 et H_t qui sont :

H_g : élargissement dû aux microcontraintes résiduelles (généralement négligée)

H_0 : élargissement dit instrumental, dû à la limite de résolution du diffractomètre (constant à θ donné pour un diffractomètre utilisé dans des conditions standards)

H_t : élargissement dû à la faible taille des cristallites

La largeur à mi-hauteur H d'un pic de diffraction permet donc d'accéder directement à l'estimation des tailles des cristallites. La formule de Scherrer donne en effet $H_t = K \lambda / \tau \cos \theta$ en radian avec :

$K = 0,9$ pour le cas de particules sphériques et 1 pour les autres cas.

λ = longueur d'onde de l'anticathode de travail (dans notre cas $K\alpha$ du Cuivre) en m

τ = longueur caractéristique des cristallites en m

θ = angle de diffraction

H_t est donné par la mesure de la largeur à mi-hauteur expérimentale à θ donné à laquelle on retranche la valeur dite de largeur instrumentale à cette même valeur θ . Cette opération peut être intégrée dans le logiciel d'affinement Fullprof®. Il suffit pour cela de fournir la fonction instrumentale $f(\theta)$ relative au diffractomètre utilisé (il s'agit des valeurs $H_0(\theta)$ issues de l'affinement d'un diffractogramme de référence en l'occurrence celui

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

correspondant à un monocristal de LaB_6). L'affinement donne alors en plus des données structurales habituelles une estimation de la taille des cristallites.

Le tableau III-3 suivant regroupe l'ensemble des estimations des tailles de cristallites des différentes compositions affinées par la méthode de Rietveld.

Tableau III-3 : Valeurs estimées par DRX des tailles de cristallites

| x dans $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ | 0 | 0,15 | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 0,50 | 1 |
|--|----------|----------|--------|--------|--------|--------|---------|
| τ (nm) | 12,4 (4) | 19,4 (4) | 21 (1) | 19 (1) | 22 (2) | 22 (2) | 7,2 (6) |

Il apparaît que pour les taux $x > 0,50$, le phénomène de dismutation précédemment décrit ($\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{CuO}$) contribue à la réduction des tailles des particules.

III.4 Comparaison avec la synthèse par voie solide

La voie de synthèse dite par estérification conduit à l'obtention d'une solution solide homogène, colorée graduellement du blanc au rouge (cf figure III-8) mais dont de nombreuses caractéristiques diffèrent de celles rencontrées pour les mêmes échantillons préparés par voie solide classique.



Figure III-8: Photographie de quelques compositions $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ obtenues par la voie d'estérification (de gauche à droite dans l'ordre $x = 0,15$, $x = 0,20$, $x = 0,30$, $x = 0,40$, $x = 0,50$, $x = 0,60$, $x = 1,00$)

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

III.4.a Composition Chimique

La composition chimique des diverses formulations n'a pas pu être vérifiée par des analyses par microsonde de Castaing (EDX) comme ce fut le cas pour les échantillons issus de la voie solide. En effet il a été difficile de mettre en œuvre un échantillonnage correct pour la mesure : la poudre trop fine n'a pu être analysée sous forme pulvérulente, le pastillage a présenté également certaines difficultés. La surface des pastilles n'était pas suffisamment plane. L'intensité du faisceau réfléchi restait bien inférieure à celle du faisceau incident, de sorte que l'analyse n'a pas pu être validée.

Pour ce type d'échantillons, une analyse élémentaire a donc été réalisée au service central d'analyses du CNRS à Vernaison, qui a confirmé les teneurs massiques (%) en zinc, cuivre et aluminium (cf tableau III-4 valeurs théoriques et expérimentales pour les formulations $x = 0,15$, $x = 0,30$).

Tableau III-4: Analyse élémentaire des échantillons $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_5$ synthétisés par la méthode d'estérification complexante ($x = 0,15$, $x = 0,30$)

| $x = 0,15$ | Zn | Cu | Al |
|-----------------------------------|------|------|------|
| Teneur massique théorique (%) * | 30,3 | 5,2 | 29,4 |
| Teneur massique expérimentale (%) | 30,2 | 4,4 | 30,7 |
| $x = 0,30$ | Zn | Cu | Al |
| Teneur massique théorique (%) * | 25 | 10,4 | 29,5 |
| Teneur massique expérimentale (%) | 24,1 | 9,6 | 30,2 |

*: sur la base d'un spinelle stœchiométrique $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

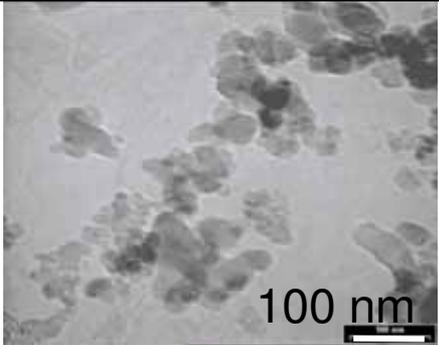
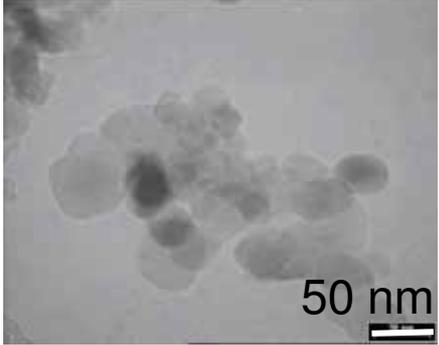
III.4.b Taille des particules estimée par microscopie électronique à transmission

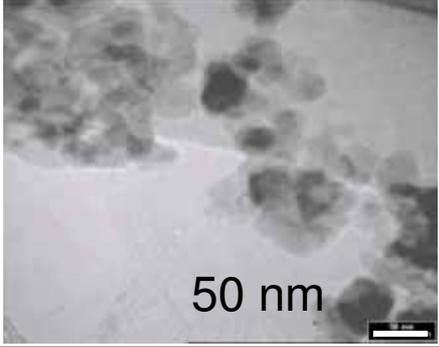
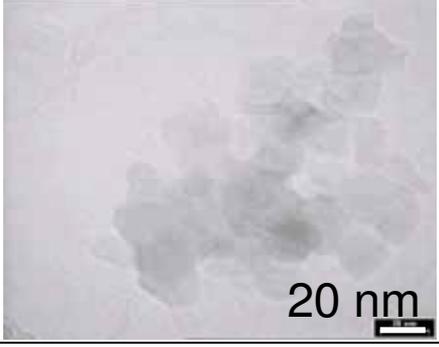
La taille des cristallites obtenue par diffraction des rayons X (tableau III-3) a permis d'estimer la taille des domaines de cohérence des particules. Néanmoins, elle ne peut pas être assimilée à la taille des particules, ces dernières étant composées de plusieurs cristallites, sauf dans le cas de particules monocristallines.

Une observation des particules au microscope électronique à transmission (MET) permet alors d'estimer leur taille moyenne. Ces dernières peuvent être considérées comme monocristallines dans la mesure où le diamètre observé par MET n'excède pas le double de la taille des cristallites déterminée par la formule de Scherrer. C'est généralement le cas pour l'ensemble de nos compositions (tableau III-5).

Par ailleurs, une étude par diffraction électronique a été réalisée pour la composition $x = 0,50$ pour la mise en évidence d'éventuelles surstructures par l'observation du réseau réciproque, et l'obtention d'images haute résolution. L'observation a été très délicate compte tenu de la taille des particules et elle a surtout été perturbée par l'apparition de rubans de cuivre sous l'effet du faisceau d'électrons, ce qui rend compte de la réduction ultra sensible de ce composé.

Tableau III-5: Clichés de microscopie électronique à transmission de différentes compositions $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ (microscope Jeol 200 KeV)

| x | Taille moyenne | Cliché |
|------|----------------|--|
| 0 | 40 nm |  |
| 0,15 | 35 nm |  |

| | | |
|------|-------|---|
| 0,20 | 30 nm |  |
| 0,50 | 40 nm |  |
| 1 | 20 nm |  |

III.5 Absorption UV-Visible-IR des spinelles issus de la voie d'estérification

Les différents échantillons sous forme pulvérulente ont été caractérisés par réflexion diffuse. Contrairement aux poudres synthétisées par voie solide classique et de granulométrie élevée, les oxydes préparés par la méthode d'estérification ont des tailles de grain faibles et largement inférieures à la dimension critique $\lambda/2$ ($200 \leq \lambda/2 \leq 400$ nm) loin du domaine de validité de la correction de Kubelka-Munk. Les phénomènes de diffusion étant pour ce type d'échantillons non négligeables, il a été choisi de transformer ces graphes en données d'absorbance via le calcul de la densité optique : $DO = -\log(R)$ (figures III-9 et III-10).

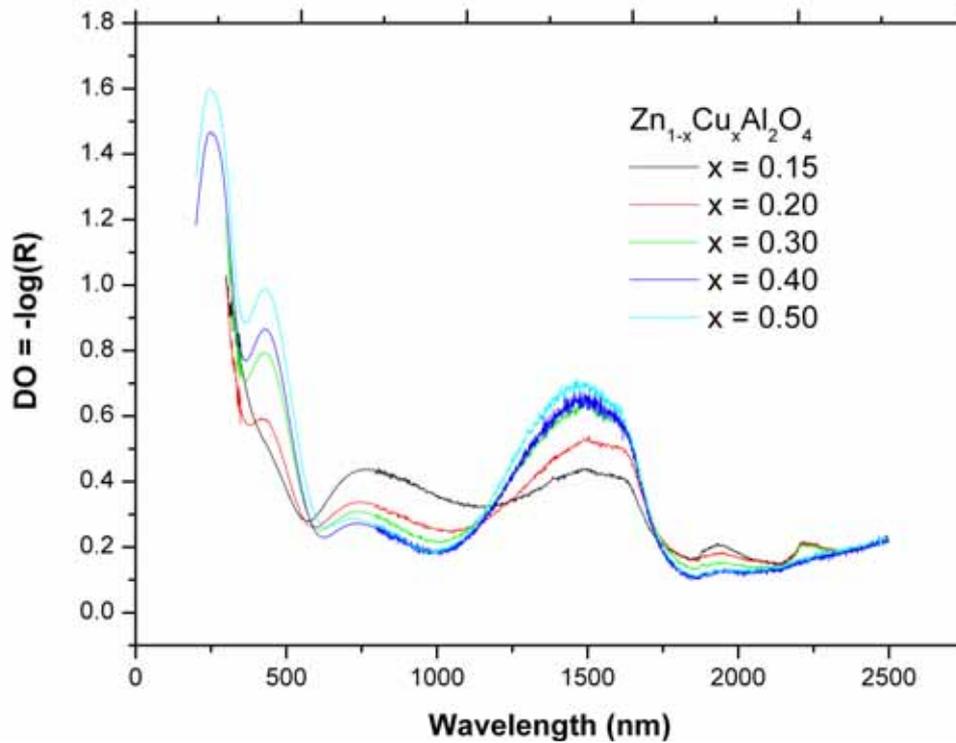


Figure III-9 : Spectres de réflexion diffuse ramenés en densité optique par la relation $DO = -\log(R)$ pour les différentes compositions de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$

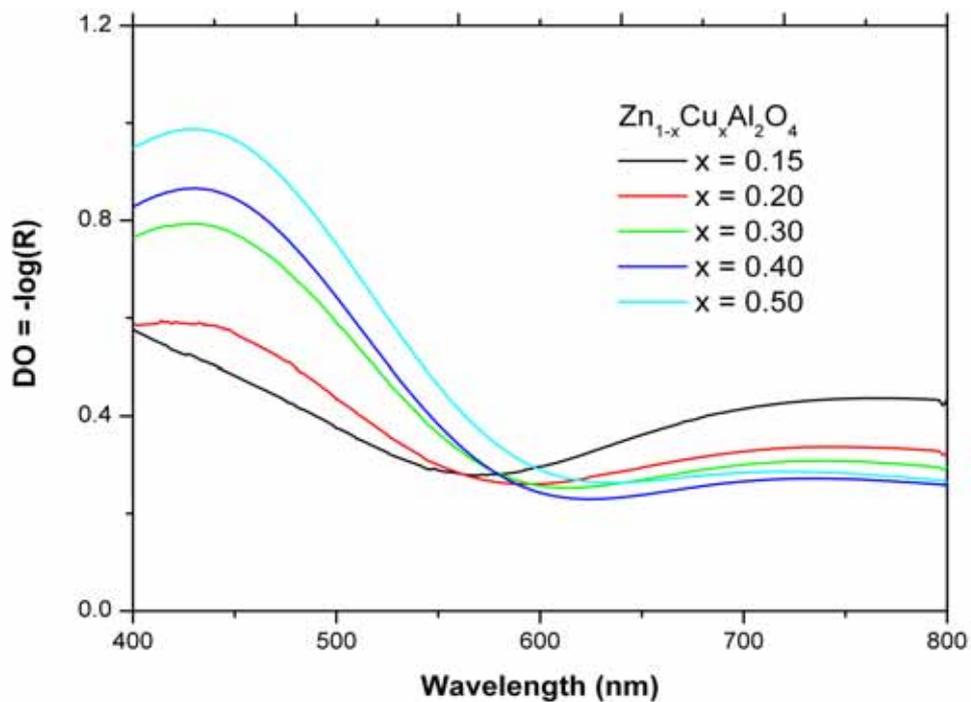


Figure III-10 : Spectres d'absorption pour les différentes compositions de la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$: Restriction au domaine du visible

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

Comme pour les échantillons obtenus par voie solide, les mêmes fronts et bandes d'absorption sont présents. A savoir, deux fronts d'absorption centrés vers 250 et 450 nm qui sont liés à des phénomènes de transferts de charge entre l'oxygène et les cations Zn^{2+}/Cu^{2+} (voir chapitre II). Puis deux bandes à plus basses énergies, centrée pour l'une à 800 nm et pour l'autre à 1500 nm et qui peuvent correspondre aux transitions intra-atomiques d-d (dues aux cations Cu^{2+} en coordination octaédrique et tétraédrique respectivement) déjà observées pour les échantillons préparés par voie solide. Cependant, une plus forte variation d'intensité et de largeur est observée pour la bande située vers 800 nm par rapport à celle équivalente pour les échantillons issus de la voie solide classique. Une telle différence ne peut s'expliquer que par trois hypothèses :

- a) une forte évolution du taux d'inversion des spinelles issus de la voie d'estérification par rapport aux compositions équivalentes issues de la voie solide
- b) la perte du centre d'inversion ou un plus grand écart à la centrosymétrie des sites octaédriques dans les spinelles obtenus par la voie d'estérification, de sorte que la probabilité des transitions d-d du Cu^{II} en site octaédrique soit exaltée
- c) l'existence dans ces composés d'une nouvelle espèce chimique donnant dans cette gamme du spectre visible des transitions intra-atomiques, ou interagissant avec les espèces présentes par des transferts de type inter-atomique (transfert d'intervalence). Le caractère nanométrique des particules formant la poudre obtenue par la voie d'estérification permet d'envisager la présence d'une valence mixte pour le cuivre dans de tels échantillons, puisque d'une manière générale, les degrés d'oxydation faibles sont stabilisés pour des particules de plus petite taille⁷⁷. D'autre part, les propriétés réductrices du traitement mettant en jeu l'acide citrique pourraient expliquer la présence d'une valence mixte Cu^I/Cu^{II} . Enfin, il est important de rappeler que pour les forts taux de cuivre $x > 0,30$, du cuivre métallique est détecté par DRX.

Ces différentes hypothèses (a,b et c) vont être discutées par la suite à partir des données de diffraction des rayons X (hypothèse a), des données de résonance paramagnétique couplées à des mesures magnétiques (hypothèses b et c).

De plus, on peut noter également pour les échantillons issus de la voie d'estérification la présence d'une bande dans l'infrarouge (vers 2000 nm) particulièrement nette pour les faibles taux de cuivre (cf le cas des compositions à $x = 0,15$ et $x = 0,20$ illustré par la figure III-11). Ces bandes ne sont pas présentes sur les spectres d'absorption des compositions obtenues par

voie solide classique. En première approximation, ces transitions dans l'IR sont attribuées à l'existence de niveaux d'impuretés de type donneurs (électron piégé dans une lacune par exemple) proches de la bande de conduction qui sont généralement stabilisés pour des compositions dont la surface spécifique reste élevée. En effet, la probabilité d'existence de ces défauts principalement localisés en surface est exacerbée pour les composés synthétisés par la voie d'estérification pour lesquels la taille de particules demeure faible et la surface développée élevée⁷⁸.

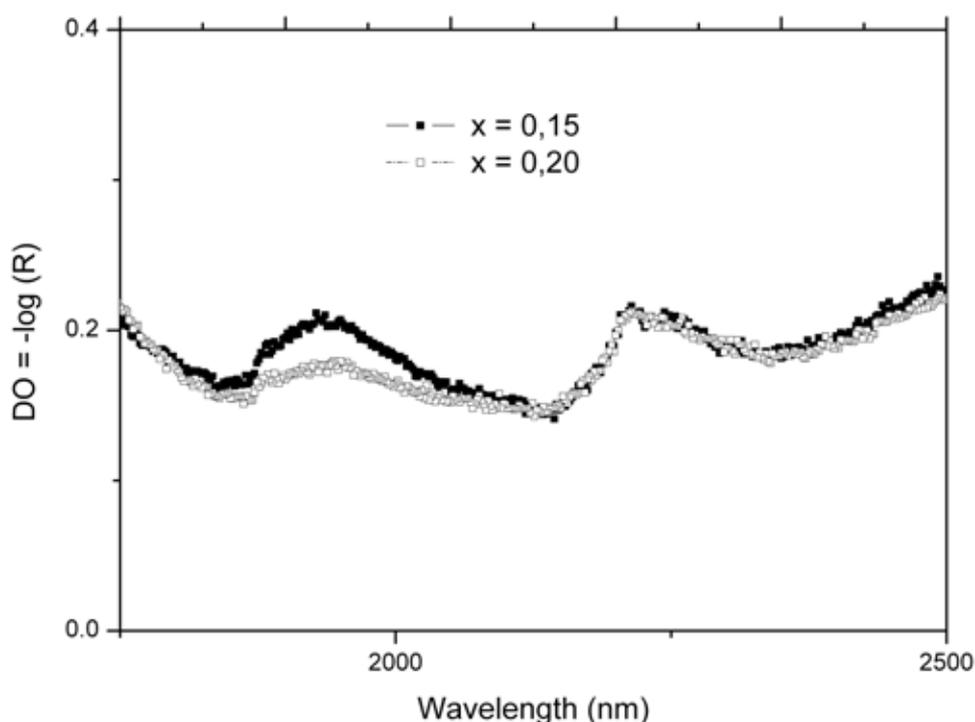


Figure III-11: Elargissement du spectre d'absorption à la zone $1750 \text{ nm} < \lambda < 2500 \text{ nm}$ des compositions $x = 0,15$ et $x = 0,20$ issues de l'estérification

III.6 Evolution du taux d'inversion en fonction de la voie de synthèse pour une composition donnée

Les affinements structuraux par la méthode de Rietveld sur les spinelles obtenus par cette voie de chimie douce n'ont pas montré de variation prononcée entre les valeurs des taux d'inversion obtenues et celles déterminées pour les mêmes compositions synthétisées par voie solide. Les variations faibles lorsqu'elles existent ne permettent en aucun cas d'expliquer une telle exaltation de la bande centrée à 800 nm. Ceci est d'autant plus net pour la composition à $x = 0,15$, dont les propriétés d'absorption dans le visible sont très affectées par la voie de

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

synthèse choisie (figure III-12). Il est à noter qu'il est incorrect de comparer les intensités des bandes d'absorption de ces deux échantillons n'ayant pas la même granulométrie. Cependant le rapport d'intensité des bandes centrées à 800 et 1500 nm peut quant à lui être comparé d'un échantillon à l'autre. L'exaltation des propriétés d'absorption dans cette gamme de longueur d'onde et dans cet intervalle de la solution solide ($x = 0,15$) sera discutée par la suite.

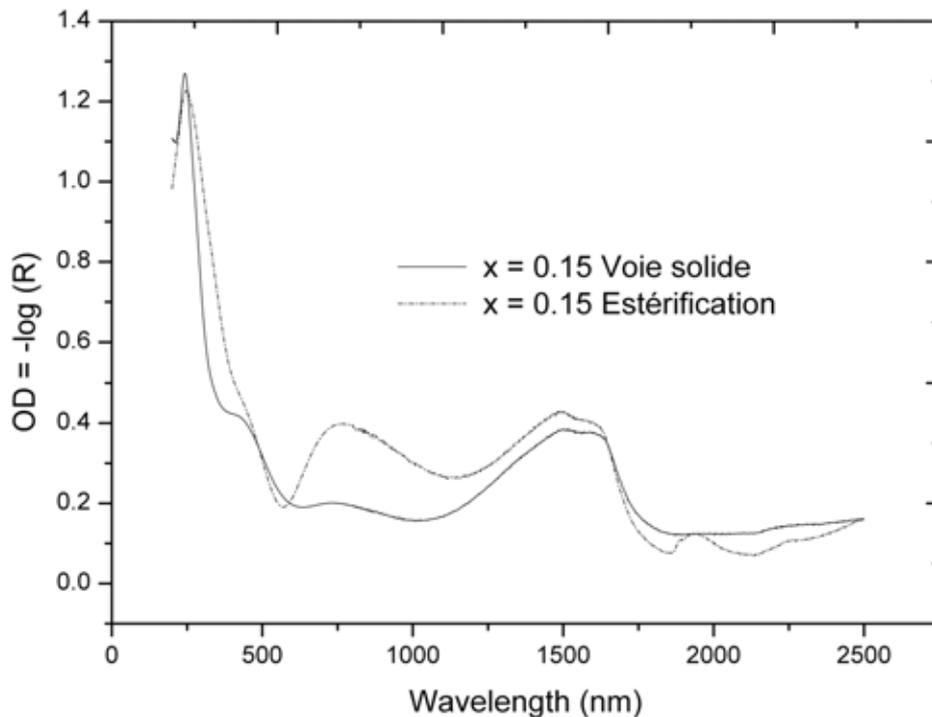


Figure III-12: Effet de la voie de synthèse sur les propriétés d'absorption pour la composition $x = 0,15$.

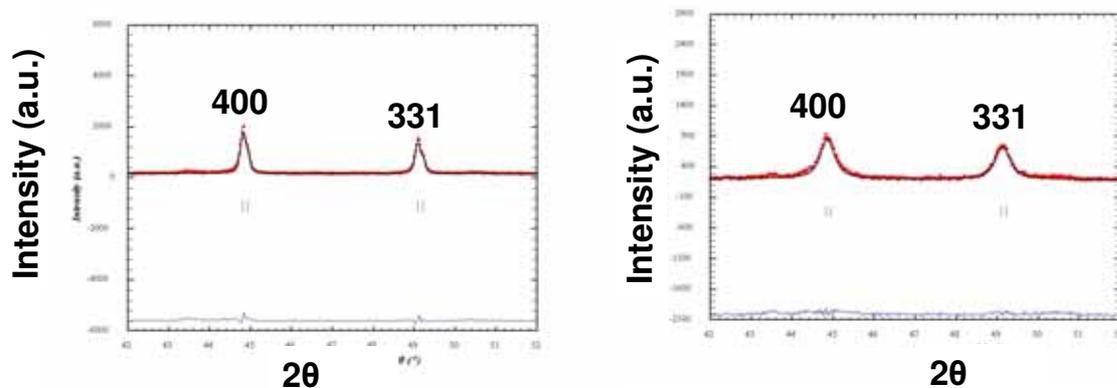


Figure III-13: Effet de la voie de synthèse sur le rapport d'intensité des réflexions 400 et 331 pour la composition $x = 0,15$ (à gauche, voie solide, à droite voie d'estérification)

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

Les taux d'inversion ont été affinés à 0,082 (9) pour la voie solide et à 0,08 (1) pour la voie d'estérification. Autrement dit, d'après les affinements, la voie de synthèse influence peu la distribution des cations divalents entre les sites octaédrique et tétraédrique du spinelle. Ceci est notamment illustré par la figure III-13 comparant les intensités relatives des réflexions 400 et 331 des spinelles, en fonction de la voie de synthèse utilisée. Même si les réflexions sont plus larges dans le cas de l'échantillon synthétisé par la voie d'estérification (tailles des cristallites plus faibles), les intensités relatives des raies 400 et 331 sont comparables à celles observées pour l'échantillon issu de la voie solide. Or les spectres d'absorption suggèrent un taux d'inversion beaucoup plus important dans le cas de l'échantillon obtenu par la voie d'estérification, si bien sûr la bande à 800 nm était uniquement attribuée aux transitions d-d du cuivre en site octaédrique. Cette dernière dépasse en effet presque en terme d'intensité la bande d'absorption centrée dans l'infrarouge et relative aux ions Cu^{2+} en site tétraédrique. Il convient de souligner que les bandes dans l'infra-rouge relatives aux transitions d-d du Cu^{2+} en site tétraédrique ne semblent guère évoluer avec cette voie de synthèse.

De même, ce résultat permet aussi de conforter notre choix concernant la coordination préférentielle des cations Zn^{2+} pour le site tétraédrique. En effet, si la voie de synthèse stabilisait systématiquement des cations zinc en site octaédrique, même en présence de cuivre, on pourrait s'attendre à un taux d'inversion plus élevé pour l'échantillon obtenu par estérification. Or ce n'est pas le cas.

Pour conclure sur la validité ou non de la seconde hypothèse, à savoir la perte du caractère centrosymétrique des sites octaédriques, des mesures de résonance paramagnétique électronique se sont avérées nécessaires.

III.7 Résonance paramagnétique électronique et mesures magnétiques : distribution des ions Cu^{2+} / Cu^+ en site octaédrique et tétraédrique

III.7.a Signal RPE des cations Cu^{2+} en site octaédrique du réseau spinelle synthétisé par voie d'estérification

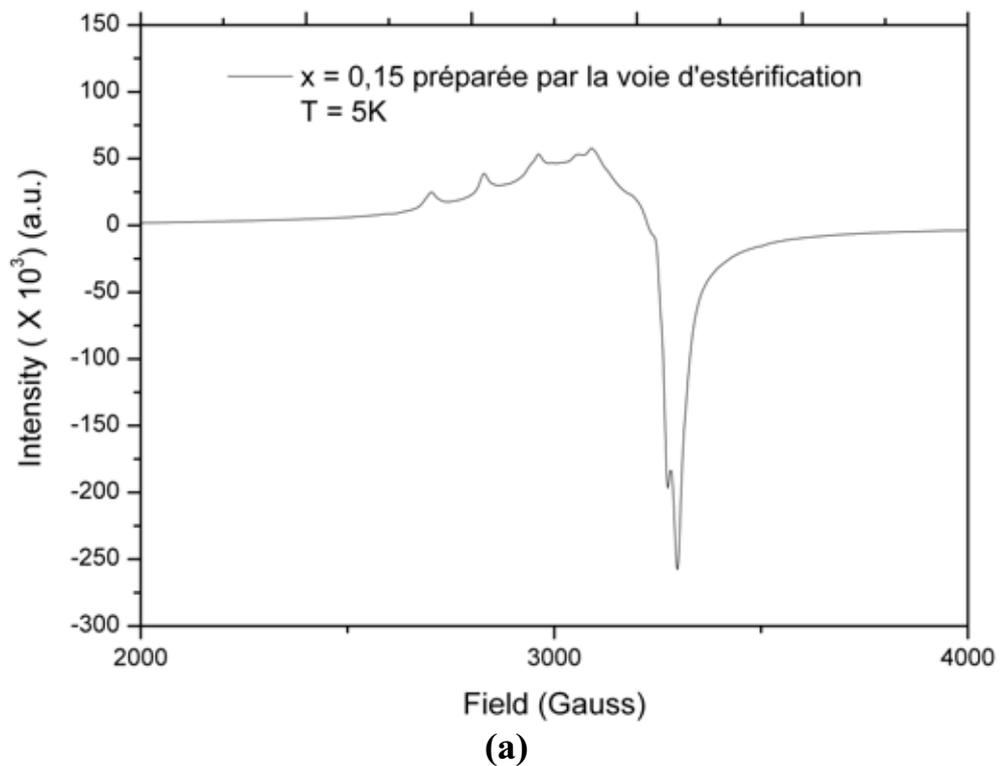
Comme cela a déjà été largement détaillé au cours du chapitre II, le signal RPE observé pour un composé spinelle de type $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ va traduire principalement la distorsion, plus ou moins importante, de l'environnement octaédrique du cuivre. La détermination du tenseur g à partir de la relation $h\nu = g\beta H$ avec β : magnéton de Bohr et H :

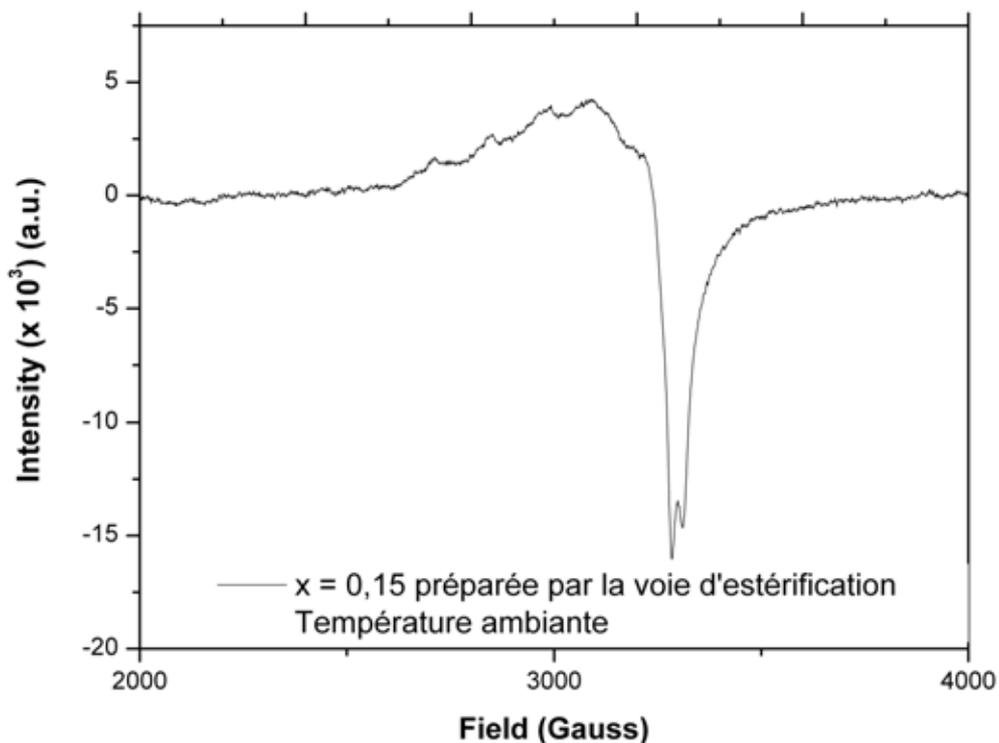
Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

champ magnétique à la résonance (cf annexe 2) nous renseignera sur le degré d'anisotropie du site octaédrique.

La composition à $x = 0,15$ est choisie pour l'étude par résonance paramagnétique électronique. C'est en effet la composition dont le spectre d'absorption diffère le plus de celui obtenu pour la même composition mais synthétisée par voie solide. De plus, la concentration en élément cuivre, et donc potentiellement de centres paramagnétiques, n'est pas trop élevée pour l'analyse.

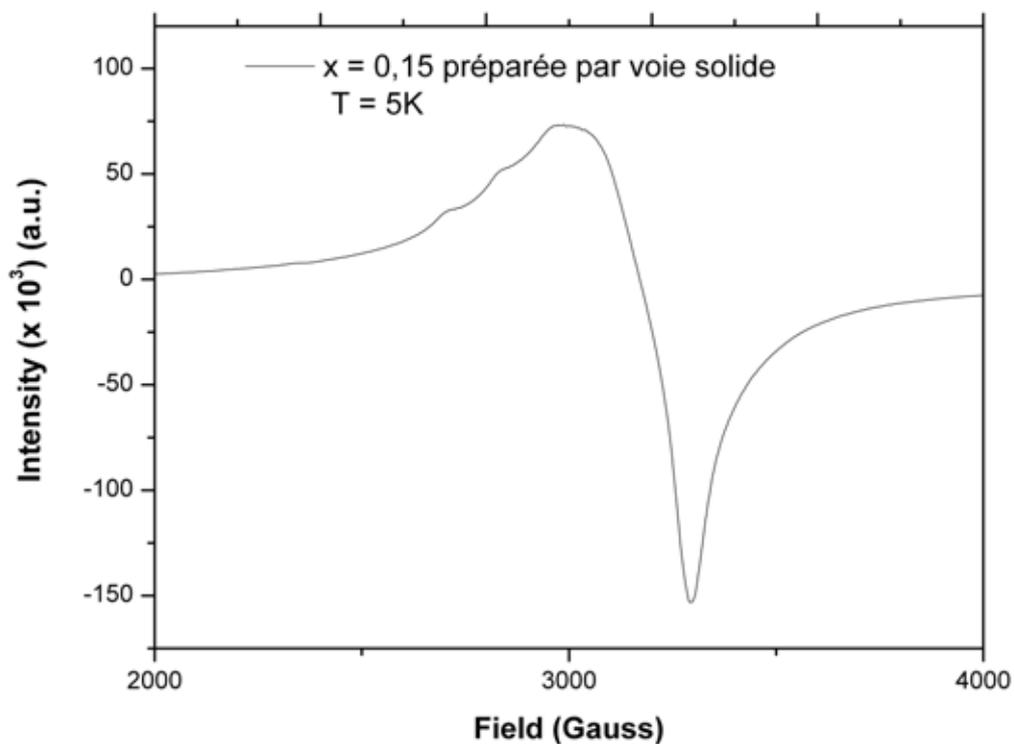
Les signaux RPE obtenus à température ambiante et à $T = 5\text{K}$ pour l'échantillon de composition $x = 0,15$ issue de la voie d'estérification et de la voie solide sont consignés dans les figures III-14(a,b) et III-15 (a,b).





(b)

Figure III-14 : Signal RPE de la composition à $x = 0,15$ synthétisée par voie d'estérification (a) à $T = 5K$ et (b) à température ambiante



(a)

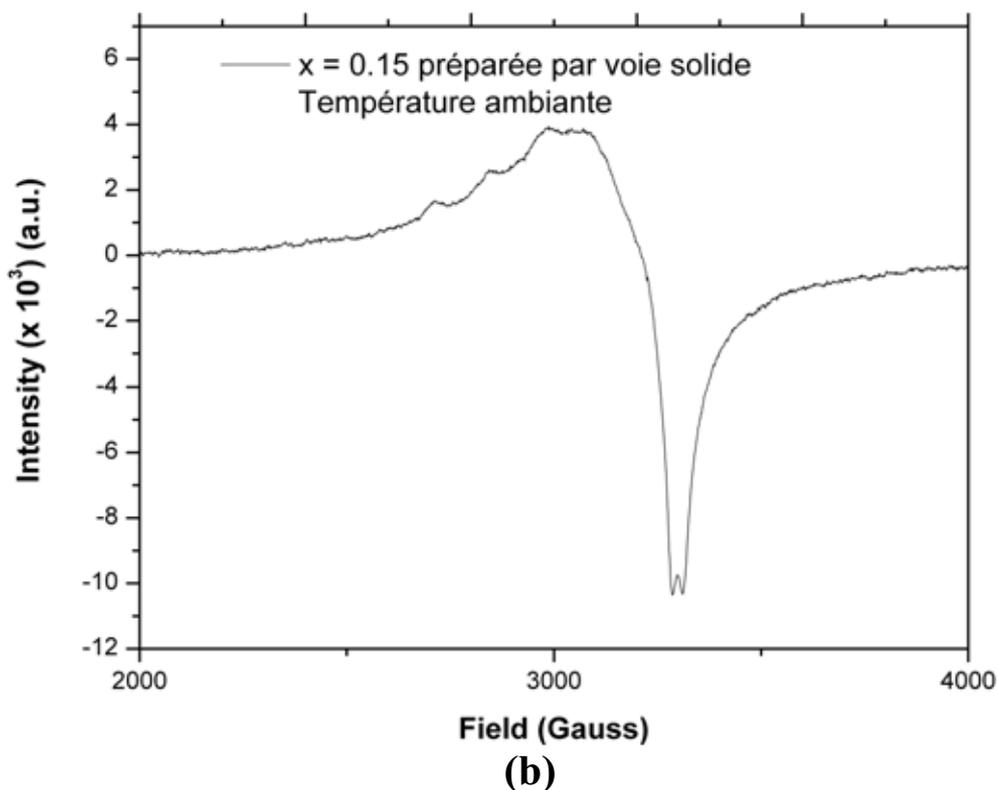


Figure III-15 : Signal RPE de la composition à $x = 0,15$ synthétisée par voie solide (a) à $T = 5K$ et (b) à température ambiante

Dans les deux cas (voie solide et voie d'estérification), la RPE a montré un signal typique d'un ion d^9 en coordination octaédrique, présentant une distorsion de type orthorhombique. Les mesures à température ambiante montrent des spectres analogues à ceux obtenus à $T = 5K$, mais légèrement moins résolus. Le système est en effet plus figé à basse température, ce qui permet d'obtenir un signal moins bruité.

Une simulation de chacun de ces spectres RPE par le logiciel Simfonia® a permis de proposer des valeurs de g_x , g_y et g_z , les constantes de structure hyperfine A_x , A_y et A_z , ainsi que la largeur du signal dans les trois directions de l'espace W_x , W_y , W_z (figures III-16 et III-17 ; tableau III-6). On notera ainsi que tous les raies ont parfaitement été simulées, et seule la largeur du signal permet d'atténuer les phénomènes de résonance pic à pic.

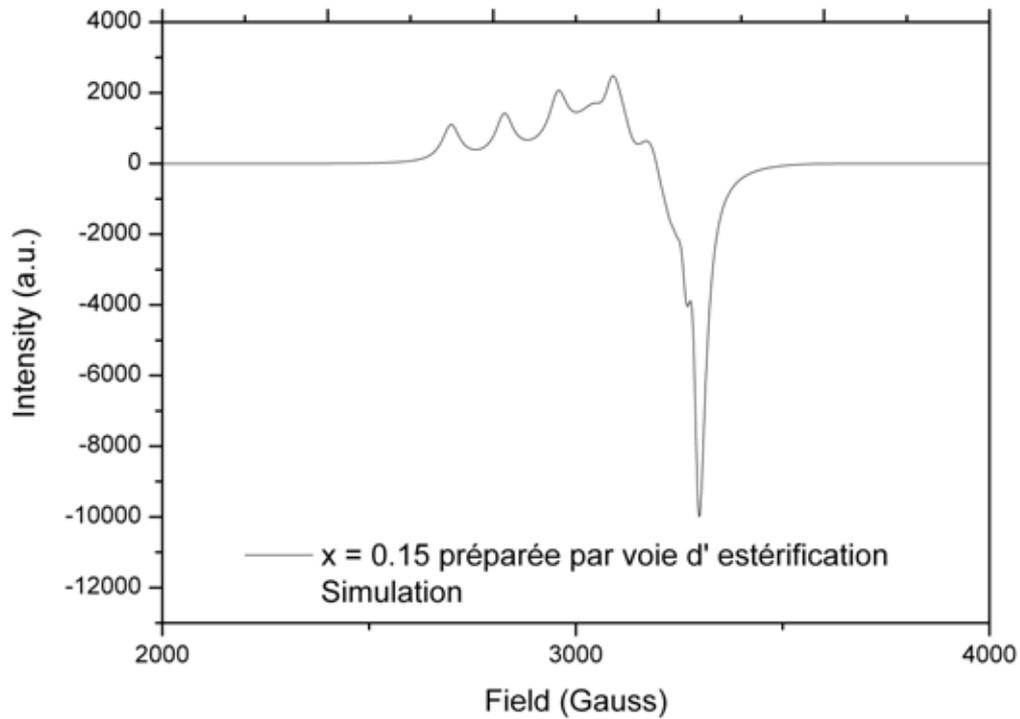


Figure III-16 : Simulation du spectre RPE pour la composition $x = 0,15$ préparée par voie d'estérification

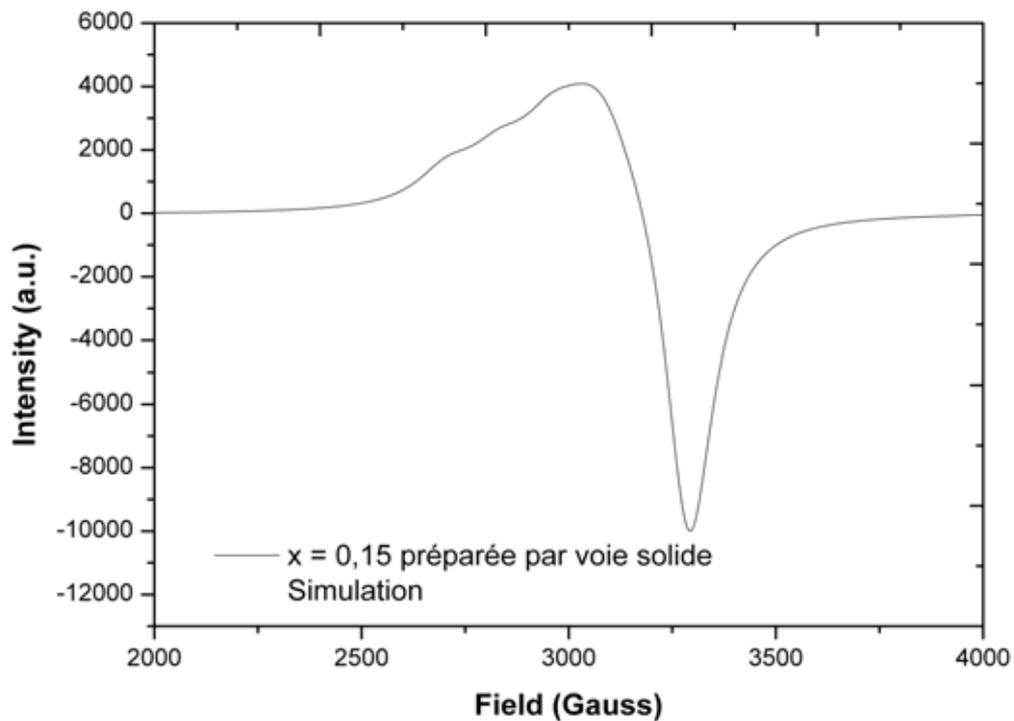


Figure III-17: Simulation du spectre RPE pour la composition $x = 0,15$ préparée par voie solide

Tableau III-6: Valeurs caractéristiques des signaux RPE obtenues par simulation

| | Valeurs de g | | | Constantes de structure hyperfine (G) | | | Largeur du signal(G) | | |
|-------------------------|--------------|-------|-------|---------------------------------------|----------|----------|----------------------|-------|-------|
| | g_x | g_y | g_z | A_{xx} | A_{yy} | A_{zz} | W_x | W_y | W_z |
| x = 0,15 solide | 2,072 | 2,135 | 2,335 | 20 | 70 | 130 | 80 | 120 | 100 |
| x = 0,15 estérification | 2,072 | 2,135 | 2,335 | 20 | 70 | 130 | 20 | 40 | 30 |

Les valeurs de g relevées pour les deux signaux sont égales et elles ont été estimées à $g_x = 2.072$, $g_y = 2.135$, $g_z = 2.335$. Les largeurs de raies quant à elles diffèrent fortement pour les deux signaux, avec pour le composé synthétisé par la voie d'estérification $W_x = 20G$, $W_y = 40G$, $W_z = 30G$ et pour le composé synthétisé par voie solide $W_x = 80G$, $W_y = 120G$ et $W_z = 100G$.

Ces premières observations permettent d'ores et déjà d'exclure l'éventualité d'une distorsion anormale des sites octaédrique dans les spinelles obtenus par chimie douce.

Les raies hyperfines se devinent sur le spectre RPE de l'échantillon préparé par voie solide. De plus, elles sont simulées avec les mêmes constantes. Toutefois la largeur totale du signal de résonance principal est tellement importante qu'elles ont tendance à disparaître. Ceci prouve que les interactions existent toujours mais elles concernent désormais des centres paramagnétiques moins isolés.

La largeur des raies étant proportionnelle à la concentration en cations paramagnétiques⁷⁹, on en déduit que l'échantillon préparé par voie solide classique comporte une concentration en cations Cu^{2+} plus élevée que l'échantillon issu de l'estérification. La disparition progressive de la structure hyperfine traduit également cette augmentation de concentration via l'élargissement du signal hyperfin.

Ces analyses RPE permettent donc d'une part d'écarter l'hypothèse d'une distorsion anormale des sites octaédriques pour les spinelles préparés par la voie d'estérification. D'autre part, elles permettent d'avancer l'hypothèse de la stabilisation d'une valence mixte pour les cations Cu^{2+} dans les composés synthétisés par la voie d'estérification. Cette alternative est fortement envisagée dans la mesure où des travaux publiés dans la littérature font état de possibilités de transitions intra-atomiques de type $3d^{10} \rightarrow 4s^0$ ($\lambda \approx 780$ nm) pour des cations Cu^+ présents dans des oxydes de structure delafossite^{80,81}. De plus, la possibilité d'une valence

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

mixte permet d'envisager des transferts d'intervallence $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ qui pourraient avoir lieu dans la même gamme d'énergie (entre 770 et 1000 nm) que les transitions intra-atomiques d-d du cuivre II en site Oh⁸².

Un argument corroborant l'hypothèse d'une valence mixte pour le cuivre dans les spinelles préparés par voie d'estérification peut d'ailleurs être avancée en comparant les spectres RPE de la composition $x = 0,10$ issue de la voie solide et celle $x = 0,15$ préparée par la voie d'estérification (figure III-18). On remarque en effet que les deux signaux sont similaires, tant du point de vue de la largeur du signal qu'au niveau de la visibilité de la structure hyperfine.

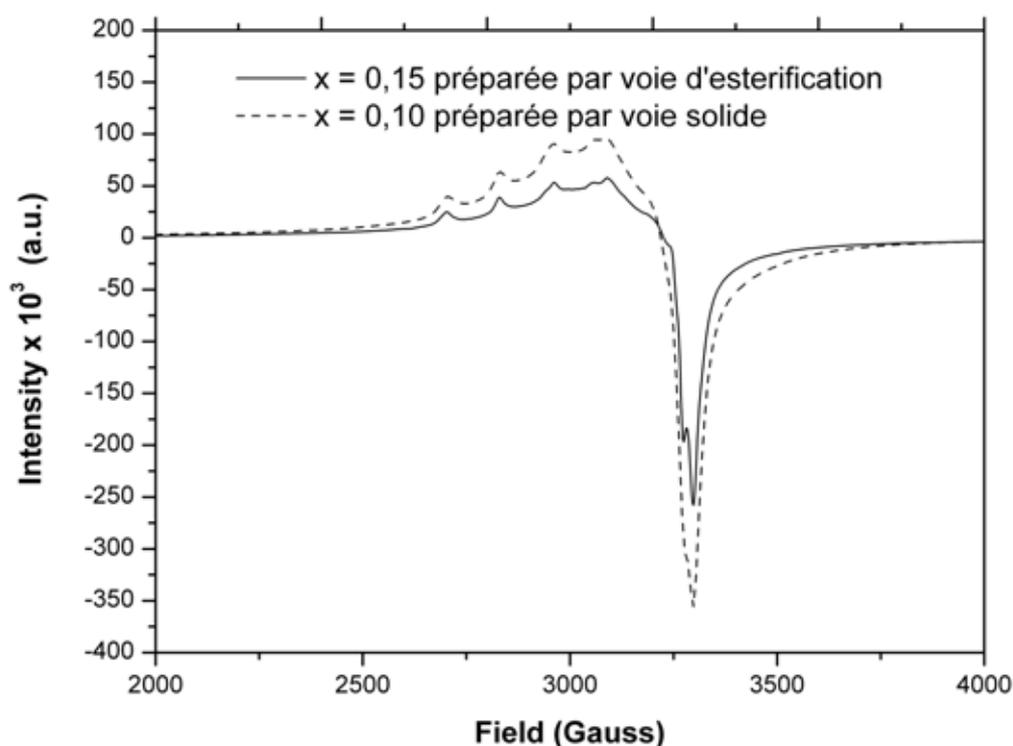


Figure III-18 : Comparaison des signaux RPE à basse température ($T = 5\text{K}$) des compositions $x = 0,10$ et $x = 0,15$ préparées par voie solide et par estérification respectivement

Sachant que la composition à $x = 0,10$ préparée par voie solide présente un taux d'inversion relatif au cuivre de l'ordre de 50% (voir p. 45 chapitre II), il en résulte que 0,05 Cu^{2+} par mole de spinelle sont en site octaédrique. Pour ce qui concerne la composition $x = 0,15$ issue de l'estérification, le taux d'inversion ramené au cuivre est également proche de 50% et on peut évaluer à 0,08 le nombre d'atomes de cuivre en site octaédrique. Or le signal RPE indique une proportion de cations Cu^{2+} en site octaédrique moindre, puisqu'on ne

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

retrouve pas un signal similaire à celui obtenu pour la même composition ($x = 0,15$) préparée par voie solide, et qui présente aussi un taux d'inversion comparable. A la lumière des comparaisons des différents spectres RPE, il en résulte donc naturellement qu'une partie des cations monovalents stabilisés dans le réseau spinelle par la voie d'estérification contribue à diluer davantage les ions Cu^{2+} . Si les cations Cu^+ ($3d^{10}$) adoptent préférentiellement les sites tétraédriques^{83,84}, il est fort probable que dans ces conditions ils interagissent avec des ions Cu^{2+} au sein des octaèdres en formant des paires⁸².

III.7.b Mesures magnétiques

Le dosage de l'espèce paramagnétique Cu^{2+} dans les différentes compositions de type spinelle $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ préparées par la méthode des complexes polymérisés a été effectué à partir de mesures magnétiques sur poudre.

L'aimantation σ d'une masse m de produit a été mesurée à température fixe en fonction d'un champ magnétique appliqué allant de 0 à 50 000 Oe (incrément 2500 Oe, aller et retour). Cette opération a été réalisée successivement pour des températures comprises entre 25 et 200 K (incrément 25 K). A chaque température, l'aimantation σ_{mol} (ramenée à une mole de composé) est une fonction linéaire du champ appliqué (voir figure III-19 cas de la composition $x = 0,15$), vérifiant l'équation $\sigma_{\text{mol}} = \chi^*H$, χ étant la susceptibilité magnétique du composé (en e.m.u), et H le champ appliqué (en Oe). La détermination de la pente de la droite expérimentale donne accès à la susceptibilité magnétique χ du composé.

Le comportement magnétique des composés étudiés suit une loi de type Curie-Weiss : $\chi = C/(T+\theta_p)$ avec :

- C la constante de Curie relative aux espèces paramagnétiques
- T la variable température en °K
- et θ_p la température de Curie paramagnétique en °K (valeur <0).

De plus nous avons également la relation suivante : $|\theta_p| = J/k_B$, J étant la constante de couplage antiferromagnétique (en Joule) et k la constante de Boltzmann ($k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ J/K).

La détermination de la susceptibilité magnétique du composé à chaque température permet de tracer la courbe $1/\chi = f(T)$. Une droite est alors obtenue, correspondant à l'équation $1/\chi = T/C + \theta_p/C$ (figure III-20). L'inverse du coefficient directeur de la droite expérimentale donne accès à la constante de Curie relative à une mole de composé.

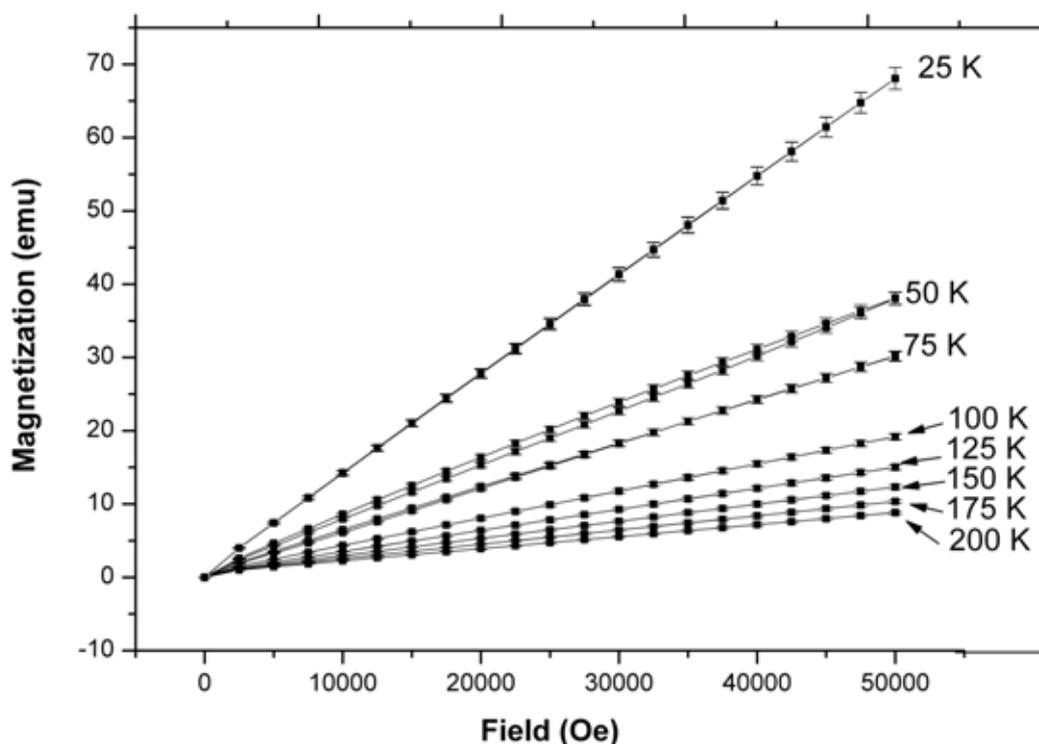


Figure III-19 : Evolution en fonction du champ magnétique de l'aimantation (ramenée à une mole de produit) du spinelle de composition $x = 0,15$ préparée par voie d'estérification, pour différentes températures.

Les spinelles mixtes $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ ne contiennent qu'un type d'ion paramagnétique, le cation Cu^{2+} en faisant abstraction d'autres espèces superoxydes comme O^- ou O_2^- . La constante de Curie ainsi déduite permet donc de déterminer le taux d'ions Cu^{2+} entrant dans la composition du spinelle étudié.

La valeur de la constante de Curie est spécifique à chaque espèce et se calcule à partir du facteur g moyen déterminé par l'étude RPE. D'après la littérature⁸³, le facteur g déterminé pour un cation Cu^{2+} en site tétraédrique est légèrement supérieur à celui relatif au même cation situé en site octaédrique. En effet, $g_{\perp} = 2 - 2\lambda/\Delta$ et $g_{\parallel} = 2 - 8\lambda/\Delta$ or Δ est plus faible dans le cas d'un environnement tétraédrique. On considèrera cependant en première approximation une valeur de g identique quelle que soit la coordination du cation.

La valeur de la constante de Curie s'obtient par la relation suivante :

$$C \approx (1/8) * g^2 * S(S+1) \text{ mol}^{-1} \text{ soit pour l'élément cuivre, } S = 1/2 \text{ et } g = (g_x^2 + g_y^2 + g_z^2)^{1/2} = 2.183$$

d'où $C \approx 0.4470 \text{ mol}^{-1}$

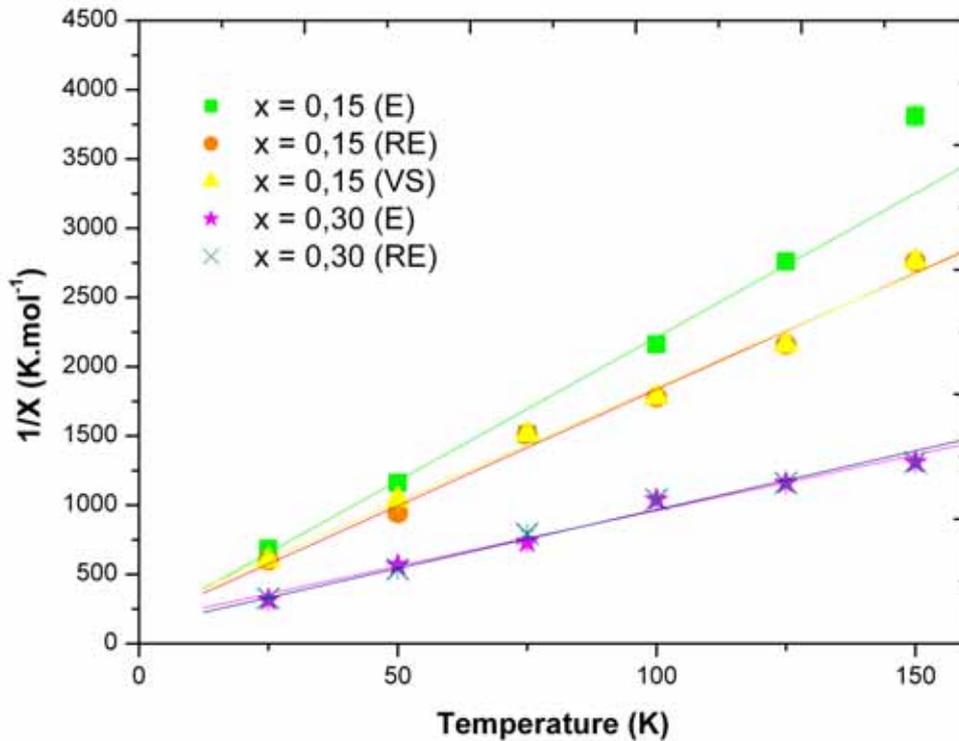


Figure III-20 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité (corrigée de la susceptibilité diamagnétique) en fonction de la température pour différentes compositions x (E : issue de l'estérification, RE : recuit après l'estérification, VS : préparée par voie solide)

Par ailleurs, il faut noter qu'au-dessus de $T > 200\text{K}$, la susceptibilité est faible et devient quasi indépendante de la température, en suivant la loi de Van-Vleck⁸⁵.

Les résultats des dosages réalisés sont consignés dans le tableau suivant (tableau III-7). Ils démontrent que les quantités d'ions Cu^{2+} dosées dans les échantillons issus de l'estérification sont inférieures à la quantité de Cu^{2+} supposée présente dans la formulation, de même qu'elles sont inférieures au dosage total de cuivre réalisé par analyse élémentaire (tableau III-3). Ce premier constat permet d'affirmer que l'élément cuivre présent dans la composition d'un oxyde de type spinelle préparé par la voie d'estérification existe donc sous plusieurs degrés d'oxydation dans ces composés.

De plus les oxydes préparés par la voie d'estérification et recuits à 1000°C (cf tableau III-7) présentent quant à eux un taux d'ions Cu^{2+} conforme à celui attendu dans la formulation.

Tableau III-7: Dosage du cuivre II dans différentes compositions obtenues par estérification

| x dans $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ | 0,150 | 0,200 | 0,300 | 0,500 |
|---|------------|------------|------------|-------------|
| Résultats des mesures magnétiques sur produit brut | | | | |
| C (mol^{-1}) | 0,0484 (4) | 0,0850 (6) | 0,1249 (9) | 0,1671 (12) |
| n Cu^{2+} sur la base de $C_{Cu}=0,4470 mol^{-1}$ | 0,108 (1) | 0,190 (3) | 0,279 (4) | 0,373 (5) |
| $ \theta_p $ (K) | 5,2 (2) | 11,9 (2) | 19,0 (3) | 28,8 (4) |
| Résultats des mesures magnétiques sur produit recuit sous air à 1000°C pendant 12h | | | | |
| C (mol^{-1}) | 0,0649 (4) | 0,0876 (6) | 0,1277 (9) | 0,1735 (12) |
| n Cu^{2+} sur la base de $C_{Cu}=0,4470 mol^{-1}$ | 0,145 (2) | 0,196 (3) | 0,286 (4) | 0,388 (6) |
| $ \theta_p $ (K) | 16,2 (2) | 15,6 (2) | 20,3 (3) | 31,1 (5) |

Plusieurs observations intéressantes peuvent être dégagées des résultats du dosage des cations Cu^{2+} par mesure magnétique. Tout d'abord, le dosage pour la composition $x = 0,50$ après recuit à 1000°C indique une concentration en Cu^{2+} nettement plus faible que celle attendue. Comme évoqué au cours de l'analyse des données de DRX, nous avons souligné le fait que les compositions à $x > 0,30$ ne pouvaient plus être assimilées à des phases pures. Une quantité non négligeable de cuivre métallique (Cu^0) avait été stabilisée. La faible concentration en cuivre divalent alors déterminée s'explique par la présence de cuivre métallique dont la susceptibilité reste faible et suit la loi du paramagnétisme de Pauli.

D'autre part, il est curieux de constater que la proportion maximale d'ions Cu^+ est observée pour la composition $x = 0,15$, c'est-à-dire pour la composition contenant le moins de cuivre. D'après les remarques précédemment faites au cours de l'étude structurale par DRX, il apparaît plus que probable qu'il existe un taux critique x dans la solution solide au-delà duquel le Cu^+ va se dismuter en Cu^0 et Cu^{2+} . Et il est intéressant de noter que ce taux critique x semble être proche de la première composition critique mise en lumière au cours du chapitre II. Ce point sera discuté par la suite.

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

Les compositions à $x > 0,15$ présentent avant et après recuit des courbes de la variation de l'inverse de susceptibilité avec la température proches. La détermination des constantes de Curie indique après recuit que la concentration en ions Cu^{2+} augmente toutefois, mais en faible proportion. Ceci suppose alors que pour ces compositions, on stabilise très peu de cations cuivre monovalents

III.7.c Dosage des ions Cu^{2+} pour la composition à $x = 0,15$ synthétisée par les deux voies de synthèse.

Un dosage par mesure magnétique des ions Cu^{2+} dans les compositions $x = 0,15$ (voie d'estérification brut et recuit à 1000°C , et voie solide) a été réalisé pour comparaison (tableau III-8). Les courbes $1/\chi = f(T)$ sont représentées à la figure III-20.

Tableau III-8: Comparaison dosage Cu^{2+} pour la composition $x = 0,15$ synthétisée par les deux voies.

| $x = 0,15$ | Estérification | Estérification recuit à 1000°C | Solide |
|---|----------------|--|------------|
| Constante de Curie mesurée (mol^{-1}) | 0,0484 (4) | 0,0649 (4) | 0,0661 (5) |
| n Cu^{2+} sur la base de $C_{\text{Cu}} = 0,4470 \text{ mol}^{-1}$ | 0,108 (1) | 0,145 (2) | 0,148 (2) |
| $ \theta_p $ (K) | 5,2 (2) | 16,2 (2) | 19,3 (3) |

Les mesures montrent bien que l'échantillon obtenu par voie solide ainsi que celui issu de la voie d'estérification et recuit sous air à 1000°C comportent une concentration plus élevée en espèces paramagnétiques que l'échantillon préparé par voie d'estérification. De plus, la comparaison des valeurs de θ_p (proportionnelles aux constantes de couplage antiferromagnétiques) pour les deux échantillons permet d'affirmer que les interactions de type antiferromagnétique sont beaucoup plus fortes dans l'échantillon obtenu par voie solide. Ceci permet de conclure définitivement sur l'élargissement du signal RPE observé pour l'échantillon préparé par voie solide. En effet une augmentation de la concentration en espèces paramagnétiques se traduit généralement par un élargissement du signal RPE⁷⁹.

III.8 Co-adsorption de NO-CO : sondes locales pour les cations Cu^+ et Cu^{2+} en surface

La présence d'une valence mixte pour le cuivre dans les spinelles issus de l'estérification est vraisemblablement liée à la fois au caractère réducteur de l'acide citrique entrant en jeu dans la synthèse, et à la faible taille des particules ainsi synthétisées. Comme précédemment évoqué, les particules de faible taille développent une surface spécifique plus élevée. La probabilité de présence d'ions Cu^{2+} ou Cu^+ en surface est par conséquent plus grande. Or le potentiel de Madelung d'un ion de surface est plus faible car une partie des oxygènes est manquante, et ceci s'accompagne généralement par la stabilisation en surface de cations aux degré d'oxydation plus faible qu'au cœur de la particule.

Pour vérifier l'hypothèse concernant la localisation préférentielle des cations Cu^+ en surface, un suivi par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de molécules sondes en surface d'un échantillon de composition $\text{Zn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_{4-\delta}$ a été réalisé à l'ISMRA à Caen par l'équipe du Professeur Marco Daturi.

Les cations Cu^+ et Cu^{2+} en surface peuvent en effet être mis en évidence par spectroscopie IR, par l'adsorption de deux molécules de gaz spécifiques. Le monoxyde d'azote d'une part qui peut s'adsorber sous différentes formes sur l'élément cuivre⁸⁶, mais dont les groupements nitrosyles (-NO) ne sont pas stables sur Cu^+ . Puis le monoxyde de carbone, dont les groupements carbonyles⁸⁷ à l'inverse ne sont pas détectables sur Cu^{2+} . En conséquence, la co-adsorption des ces deux molécules sondes permet de caractériser l'état d'oxydation de l'élément cuivre en surface d'un échantillon donné (figure III-21). L'identification des groupements adsorbés se fait par analyse de la fréquence de vibration de la liaison, et l'état d'oxydation du cuivre impliqué dans la liaison se déduit de ces informations. L'attribution des différentes bandes d'absorption est résumée dans le tableau III-9.

L'intensité de la bande relative au carbonyle sur Cu^+ est de loin la plus intense. De plus, lors de la co-adsorption du NO et CO sur la surface de l'échantillon $\text{Zn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_{4-\delta}$, on remarque qu'un seul site lié aux cations Cu^+ est détecté. Cela démontre que les cations cuivre monovalents n'occupent qu'un seul type de site en surface. En effet, selon l'environnement du cation Cu^+ , des fréquences de vibration différentes seraient alors observées.

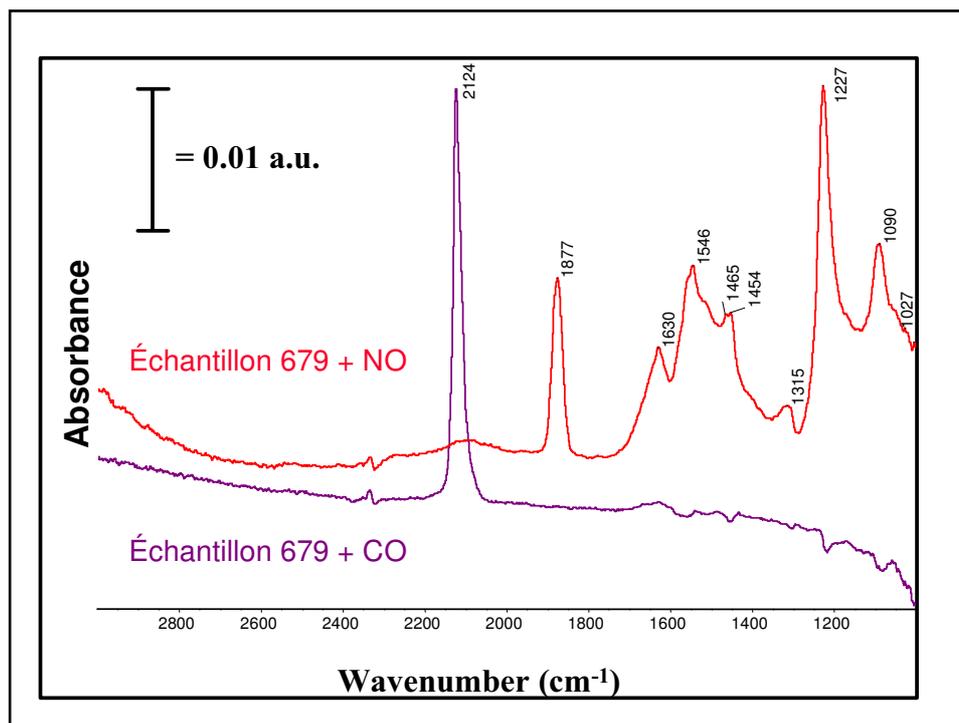


Figure III-21: Adsorption de NO et CO sur $Zn_{0,85}Cu_{0,15}Al_2O_4$

Toutefois, la surface du matériau ne représente pas l'ensemble des configurations possibles au cœur de la matière. Les sites de coordination plus basse étant stabilisés en surface, les sites de coordination du cuivre I mis en évidence par IR doivent majoritairement être des sites tétraédriques.

Une autre expérience a consisté à suivre par IR l'adsorption de CO sur le même échantillon ($x = 0,15$ préparée par voie d'estérification), à haute température (figure III-22). Dans ces conditions, avant l'envoi d'une pression de gaz CO, l'échantillon a été chauffé sous vide à $600^\circ C$, provoquant au moins partiellement une thermodésorption des espèces qui s'étaient formées au cours des deux premières expériences. Dans ce cas, on peut alors observer deux bandes proches situées à 2151 et 2136 cm^{-1} . Les deux pics étant peu écartés, il est difficile de les attribuer à deux monocarbonyles liés à des espèces Cu^+ . On peut néanmoins envisager que ces bandes soient dues à deux monocarbonyles liés à des sites différents, produits par la thermodésorption. Les nombres d'onde associés à ces deux vibrations sont plus élevés que dans le cas précédent qui correspond à une première adsorption de CO à température ambiante. L'expérience indique donc que les cations cuivre liés aux monocarbonyles ont désormais soit un degré d'oxydation plus élevé, probablement intermédiaire entre le degré I et II, soit deux environnements différents avec un nombre de voisins inférieur à 4, si on suppose

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

qu'au départ le cuivre monovalent est en site tétraédrique. Dans le cas de l'adsorption de NO, on note également la présence d'un seul site de surface attribuable à des ions Cu^{2+} , dans des sites faiblement coordonnés, soit tétraédriques.

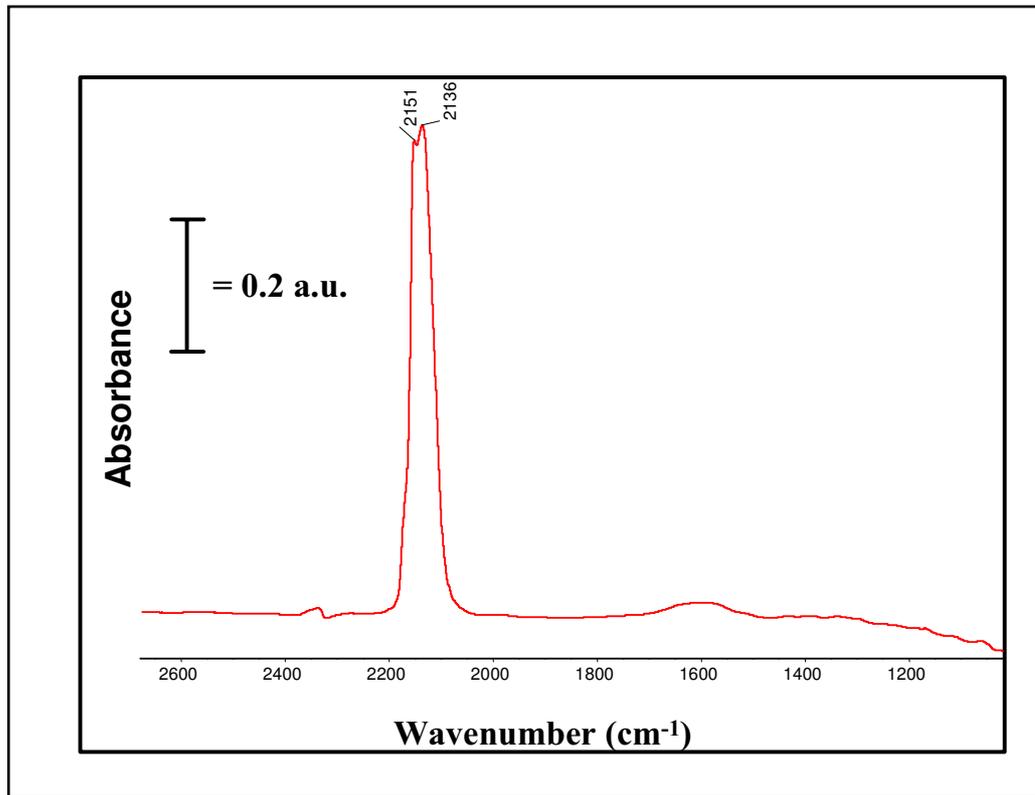


Figure III-22: Adsorption de CO sur $\text{Zn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_4$ à haute température

Tableau III-9 : Attribution des différentes bandes d'absorption

| | | Identification des groupements formés |
|--|----------------------------------|---|
| Adsorption de NO σ (cm ⁻¹) | 1877 | Groupements nitrosyles Cu ²⁺ -NO |
| | 1315 | Nitrites (NO ²⁻) sur Cu ²⁺ , Al ³⁺ et Zn ²⁺ |
| | 1227 | |
| | Massif : 1454, 1465, 1546 , 1630 | Nitrates NO ³⁻ ou groupement nitro NO ₂ sur Cu ²⁺ , Zn ²⁺ et Al ³⁺ |
| Adsorption de CO σ (cm ⁻¹) | 2151 | Groupements carbonyles Cu ⁺ -CO |
| | 2124 et 2136 | Groupements dicarbonyles sur Cu ⁿ⁺ avec 1<x<2 ou associés à deux environnements différents |

Les résultats marquants de ce suivi par IR de la co-adsorption des gaz NO et CO sur la surface de l'échantillon de composition $x = 0,15$ préparé par estérification sont les suivants:

- 1- Mise en évidence d'une valence mixte pour le cuivre en surface de l'échantillon avec la présence nette de cuivre monovalent
- 2- Mise en évidence d'un site de coordination unique en surface pour les cations Cu⁺
- 3- Evolution à haute température de la valence mixte vers un degré moyen plus élevé en surface ou des coordinences plus faibles

L'exaltation de la bande d'absorption centrée à 800 nm pour les spinelles préparés par voie d'estérification est donc provoquée par la présence d'une valence mixte pour le cuivre : des transitions intra-atomiques relatives aux cations Cu⁺, ou des transferts d'intervallence sont donc à l'origine de ces propriétés d'absorption originales.

III.9 Effet de la présence d'une valence mixte sur la stoechiométrie des spinelles et l'organisation du réseau : cas de la composition $x = 0,15$

La mise en évidence d'une valence mixte pour les spinelles synthétisés par voie d'estérification pose inévitablement la question de l'organisation des défauts liés à cette valence mixte dans le réseau spinelle. Les mesures de spectroscopie IR par molécules sondes semblent confirmer une coordinence unique pour les cations Cu^+ , et logiquement une faible coordinence devrait être privilégiée.

Par compensation de charge, des lacunes d'oxygène doivent être présentes dans le réseau cfc d'oxygène. Si ce réseau devait rester compact, il faudrait alors considérer l'existence de cations métalliques interstitiels pour assurer l'électroneutralité. Toutefois dans ce cas, de fortes interactions cations interstitiels-cations du réseau sont à prévoir.

A priori donc, la présence d'ions Cu^+ serait compensée par des lacunes d'oxygène. Un tel résultat a déjà été observé dans la littérature^{40,41,42,43,44,45}.

C'est pour le taux de cuivre proche de $x = 0,15$ que la bande d'absorption au voisinage de 750 nm semble la plus intense, et correspond au taux de Cu^+ le plus élevé ($x_{\text{Cu}^+} = 0,04$). Il est important de rappeler que cette valeur de $x = 0,15$ ($\approx 1/6$) est proche d'un des points critiques mis en exergue au cours du chapitre II lors de l'étude de l'évolution des propriétés structurales de la solution solide $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ synthétisée par voie solide classique.

Pour rappel, les compositions de la solution solide dont le taux de cuivre x était proche de cette valeur critique de $1/6$ se trouvent dans une configuration telle que les effets électroniques sont prépondérants puisque la distorsion Jahn-Teller subie par les sites octaédriques affectent statistiquement tous les sites tétraédriques.

La présence de paires $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^+$ dans le réseau spinelle doit alors être fortement supposée. En effet, le cuivre est connu pour favoriser ce type d'interactions⁸⁸. Cette première hypothèse est donc considérée en supposant que la bande intense d'absorption observée à 750 nm soit liée à un transfert d'intervalence au sein de cette paire.

Dans ces conditions et d'après le faisceau de résultats obtenus par DRX, RPE, magnétisme et suivi par IR de l'adsorption de molécules sondes, nous pouvons affirmer plusieurs points concernant la composition $x = 0,15$:

- 1) les ions Cu^+ sont présents à hauteur de 0,04 et sont supposés occuper des sites tétraédriques
- 2) les ions Cu^{2+} à hauteur de $x = 0,11$ sont distribués entre les sites tétraédriques (0,03) et les sites octaédriques (0,08), compte tenu du taux d'inversion ($\gamma \approx 0,08$)

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

3) des lacunes d'oxygène sont également présentes dans le réseau à hauteur de 0,02.

Comme détaillée au cours du chapitre I, la structure spinelle constitue la répétition dans les trois directions de l'espace d'un motif unitaire constitué de 3 sites octaédriques et d'un site tétraédrique liés entre eux par un oxygène commun.

La présence d'une lacune d'oxygène dans le réseau suppose donc la déstabilisation locale de quatre sites cristallographiques : 3 sites octaédriques et 1 site tétraédrique qui deviennent localement 3 sites de coordinence [5] et 1 site de coordinence [3].

En supposant que les cations Cu^+ présents dans le réseau sont localisés dans les sites tétraédriques en formant une paire avec un cation Cu^{2+} , ce dernier est systématiquement au centre d'un site octaédrique ou de un site de coordinence [5]. Pour deux cations Cu^+ stabilisés, il est nécessaire de créer une lacune pleine d'oxygène. Aussi pour des paires $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^+$ stabilisées dans le réseau, deux paires peuvent adopter un ensemble de trois sites de coordinence [5] et 1 site de coordinence [3], ou une paire peut occuper des sites non déformés (3 Oh et 1 Td voisins) (figure III-22 cas (a) et (b) respectivement).

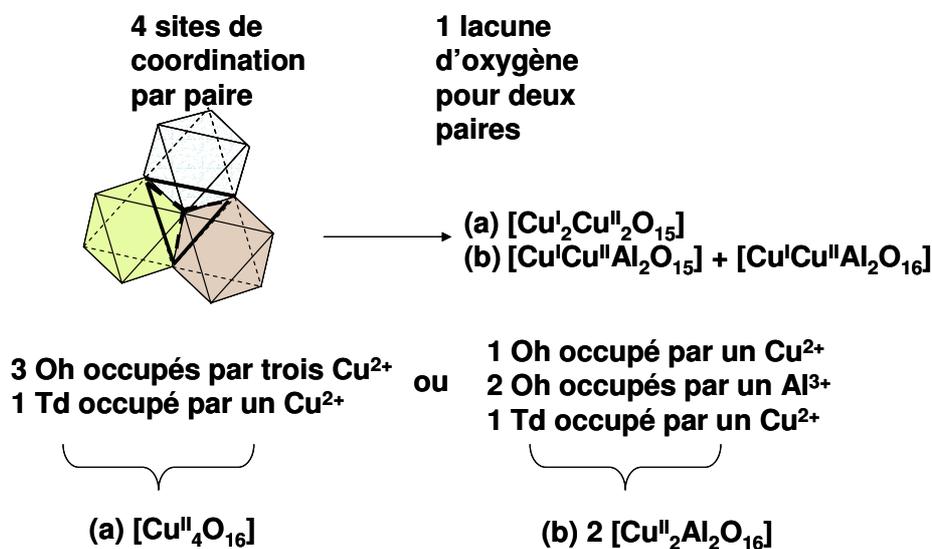


Figure III-23 : Evolution des coordinences locales au niveau des paires $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{I}}$.

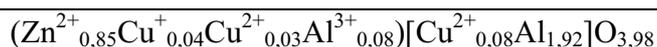
Finalement, localement, les trois sites octaédriques distordus dans le cas du spinelle stœchiométrique, deviennent des sites de coordinence [5], dont un constitue le polyèdre de coordination d'un cation Cu^{2+} pouvant donner lieu à des transitions intra-atomiques de type d-

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

d. Pour rappel, au cours du chapitre I, le spectre d'absorption du composé $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ a été présenté. Pour cet oxyde, les cations Cu^{2+} sont au centre d'une pyramide à base carrée (coordination [5]) et sont à l'origine d'une bande intense d'absorption relatives à des transitions d-d du cuivre placé dans un champ de 5 ligands. Cette bande d'absorption est centrée vers 700 nm. Cette hypothèse permet également de suggérer que la forte bande d'absorption à 750 nm observée pour la composition $x = 0,15$ préparée par la voie d'estérification pourrait également être associée, en plus des éventuelles transferts d'intervallence, à des transitions intra-atomiques d-d relatives à la présence d'ions Cu^{2+} en site [5].

Une réorganisation des coordinations intermédiaires ([5] et [3]) au niveau de la paire $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ peut également être envisagée. Le cation Cu^+ est généralement stabilisé dans une coordination linéaire de type haltère ou dans un tétraèdre voire un triangle, et par conséquent il n'est pas exclu que localement les trois sites [5] et le site [3] se réorganisent en un site [2] associé à un site [6], et deux sites [5]. La réorganisation peut aussi prendre la forme locale de deux sites [5] et de deux sites [4]. Ces configurations permettent d'interpréter les spectres optiques.

Finalement pour ce qui concerne la composition $\text{Zn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_{4-\delta}$, et sur la base des taux d'inversion proposés par les affinements structuraux, le dosage par mesures magnétiques et l'analyse élémentaire, il est raisonnable de proposer comme formule :



avec entre parenthèses les sites tétraédriques et entre crochets les sites octaédriques, tout en proposant que chaque cation Cu^+ est organisé en paire avec un cation Cu^{2+} .

Dans la première hypothèse où toutes les paires $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ se trouveraient autour de la lacune, on peut alors considérer le cluster $[\text{Cu}_4\text{O}_{15}]_{0,02}$ contenant autant d'ions Cu^+ que d'ions Cu^{2+} . Il reste alors autant d'ions isolés Cu^{2+} en site tétraédrique qu'en site octaédrique, soit 0,035. Cela nous amène à considérer que sur les 0,11 Cu^{2+} présents, 0,04 ont vu leur site de coordination octaédrique évoluer vers un site de coordination [5]. Restent alors 0,07 Cu^{2+} à distribuer de façon isolée entre les sites tétraédriques et octaédriques, conformément au taux d'inversion relatif au cuivre proche de 50%. De plus, les cations Cu^{2+} non impliqués dans les paires doivent être distribués loin de la lacune, pour éviter de trop fortes interactions Cu^{2+} [6]-

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

Cu^{2+} [5] qui auraient pour conséquence un fort élargissement du signal RPE. Dans ces conditions, le signal RPE provoqué par les 0,07/2 Cu^{2+} isolés en site Oh est bien comparable à celui observé pour la composition $x = 0,10$ issue de la voie solide et pour laquelle une proportion de 0,05 Cu^{2+} en site octaédrique est obtenue. Par ailleurs, le cluster $[\text{Cu}_4\text{O}_{15}]$ contenant autant d'ions Cu^+ que d'ions Cu^{2+} devrait donner un signal fortement élargi et atténué compte tenu des interactions Cu-Cu, masqué par le signal RPE provoqué par les cations Cu^{2+} isolés en site octaédrique.

Dans la seconde hypothèse, il y a une paire $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ autour d'une lacune, et une autre loin de celle-ci dans un ensemble de 3 sites octaédriques et 1 site tétraédrique non déformé. Les clusters $[\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{O}_{15}]$ et $[\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{O}_{16}]$ sont alors stabilisés. En terme de distribution, il y aura 0,02 paires $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ loin de lacune, et 0,02 paires $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ au niveau de la lacune, et autant de Cu^{2+} isolés en sites tétraédriques qu'en site octaédriques soit 0,035. Le taux de Cu^{2+} isolé en site octaédrique est toujours de 0,035, et les paires $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ correspondent à 0,02 Cu^{2+} en site [5] et 0,02 Cu^{2+} en site [6]. On peut donc considérer qu'un taux de cations Cu^{2+} voisin de 0,075 donne le signal RPE en question. Ceci ne semble pas en bon accord avec le spectre RPE du composé $\text{Zn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_4$ issue de la voie solide. Ainsi, il semblerait qu'il faille retenir plutôt l'hypothèse d'un cluster $[\text{Cu}_4\text{O}_{15}]$.

La présence de lacunes d'oxygène dans le réseau spinelle implique des distorsions locales importantes. Comme vu précédemment, un atome d'oxygène est lié à trois sites octaédriques et un site tétraédrique. La lacune d'oxygène provoque donc le réarrangement local de ces quatre sites.

Autour de la composition $x = 1/6$, on note que chaque tétraèdre peut être touché par un ion Cu^{2+} JT localisé au centre d'un octaèdre profondément distordu, suite à la stabilisation de l'orbitale d_z^2 . Dès lors ces effets électroniques optimum vont permettre la génération de paires site tétraédrique – site octaédrique conduisant à la stabilisation de cuivre monovalent au sein de ces paires.

L'expérience montre finalement que pour $x = 0,15$, on stabilise dans des proportions comparables autant de paires $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^+$ (0,04) que de Cu^{2+} isolé en site octaédrique (0,04) et en site tétraédrique (0,04).

L'étude structurale menée au cours du chapitre II a surtout démontré que les effets électroniques associés à la distorsion Jahn-Teller du cation Cu^{2+} en site Oh étaient prépondérants pour les compositions avec $x < 1/6$. Logiquement, la stabilisation d'une

Stabilisation d'une valence mixte dans des aluminates de cuivre et zinc de type spinelle

valence mixte constitue une expression nouvelle de ces effets électroniques, et il n'est pas surprenant de constater que les paires $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ soient stabilisées dans cette même gamme.

III.10 Conclusion

Le choix d'une voie de synthèse alternative pour l'obtention de spinelles mixtes de formulation $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ a permis d'obtenir d'une part une gamme de poudres dont les propriétés d'absorption diffèrent notablement de celles observées pour des poudres de composition identique mais synthétisées par voie classique. D'autre part, les investigations menées par RPE et mesures magnétiques ont permis de conclure pour les faibles taux de cuivre sur l'existence d'une valence mixte $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ dans les échantillons préparés par la méthode des complexes polymérisés.

C'est notamment pour la composition $x = 0,15$ que les propriétés d'absorption sont les plus affectées. C'est également pour cette composition que la proportion maximale d'ions cuivre monovalents est stabilisée. Une hypothèse a été avancée pour montrer comment la réorganisation de l'arrangement atomique autour de la lacune d'oxygène et la présence d'ions Cu^{2+} en site tétraédrique et octaédrique loin de la lacune pouvaient expliquer à la fois les spectres RPE et l'évolution des spectres d'absorption UV-Visible. Pour cette composition optimale, on considère l'existence de deux paires $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ autour d'une lacune d'oxygène et des ions Cu^{2+} isolés dans des sites tétraédrique et octaédrique loin de la lacune. Au-delà de cette composition, chaque tétraèdre étant déjà touché par un ion Cu^{2+} JT en site octaédrique, les ions Cu^+ ne peuvent plus alors s'organiser en paires $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$, le maximum des contraintes dues aux effets électroniques étant atteint. Ainsi, le cuivre monovalent ne peut plus être stabilisé en site tétraédrique dans le réseau et une réaction de dismutation $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{CuO}$.

Une stabilisation plus importante de cations Cu^+ dans ce type d'échantillons pourrait permettre l'obtention de composés présentant des propriétés d'absorption encore plus affectées. Des compositions riches en aluminium ont été récemment synthétisées par la voie d'estérification. Dans le composé $\text{Zn}_{0,47}\text{Al}_{2,35}\square_{0,18}\text{O}_4$, une étude RMN ^{27}Al 3QMAS a clairement montré l'existence de cations Al^{3+} en site octaédrique mais aussi avec autant de site de coordinence [4] que [5]. Par ailleurs, le composé $\text{Zn}_{0,48}\text{Cu}_{0,09}\text{Al}_{2,26}\square_{0,17}\text{O}_4$ montre un signal RPE présentant un élargissement important et une atténuation de la structure hyperfine malgré la présence d'un faible taux de cuivre II. Ce signal est probablement attribuable à des paires $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ et à du cuivre en coordinence [5].

Chapitre IV Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice oxyde à base de zinc et effets thermochromes associés

| | | |
|-------------|--|----------------|
| IV.1 | Introduction | - 124 - |
| IV.2 | Méthodologie : tests thermochromes | - 125 - |
| IV.3 | Cas des spinelles $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ synthétisés par voie solide classique | - 125 - |
| IV.3.a | Evolution du taux d'inversion avec la température | - 126 - |
| IV.3.b | Conclusion | - 127 - |
| IV.4 | Cas des spinelles $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ synthétisés par voie d'estérification | - 128 - |
| IV.4.a | Effet de la température sur la structure spinelle | - 129 - |
| IV.4.b | Effet de taille sur la coloration | - 130 - |
| IV.4.c | Évolution de la valence mixte avec la température | - 132 - |
| IV.4.d | Évolution des propriétés d'absorption | - 133 - |
| IV.4.e | Evolution du signal RPE des cations Cu^{2+} après recuit | - 135 - |
| IV.4.f | Variation du taux d'inversion | - 138 - |
| IV.5 | Cas de ZnO : Cu : mise en évidence d'un effet thermochrome réversible | - 139 - |
| IV.5.a | Rappel du contexte de l'étude | - 139 - |
| IV.5.b | Etude par résonance paramagnétique électronique | - 144 - |
| IV.5.c | Calculs théoriques : optimisation de géométrie, valence et degré de covalence du cuivre dans ZnO. | - 148 - |
| IV.5.c.1 | Hypothèse 1 : le cation cuivre est en substitution du zinc dans un site Td | - 148 - |
| IV.5.c.2 | Hypothèse 2: le cation cuivre est en site Oh interstitiel, proche de la lacune de zinc | - 149 - |
| IV.5.c.3 | Hypothèse 3: le cation cuivre est en site Td interstitiel, proche de la lacune de zinc | - 150 - |
| IV.5.c.4 | Hypothèse 4 : le cation cuivre est en site Oh interstitiel, loin de la lacune de zinc | - 150 - |
| IV.5.c.5 | Hypothèse 5: le cuivre non chargé est en site Oh interstitiel, sans lacune de zinc | - 151 - |
| IV.5.c.6 | Hypothèse 6: le cation cuivre est en site Td interstitiel, loin de la lacune de zinc | - 152 - |
| IV.5.c.7 | Confrontation des hypothèses : proposition d'un modèle cluster moléculaire | - 152 - |
| IV.5.d | Effet thermochrome du composé ZnO:Cu | - 155 - |
| IV.5.e | Diffraction des rayons X en température : évolution des distances inter atomiques M^{2+} -O en site Td avec la température | - 158 - |
| IV.5.f | Voie d'estérification appliquée au cas de ZnO:Cu | - 161 - |
| IV.5.g | Conclusion partielle | - 161 - |
| IV.6 | Conclusion | - 162 - |

IV.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, les effets thermochromes associés au type structural spinelle pour les deux voies de synthèse vont être évalués. De fortes présomptions existent d'ores et déjà selon lesquelles ces propriétés vont fortement dépendre de la voie de synthèse employée, et de l'état de valence du cuivre dans la série $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$.

Dans une dernière partie, le cas de ZnO:Cu sera détaillé. En particulier, l'état d'oxydation du cuivre, de même que l'hybridation de la liaison cuivre-oxygène sera évalué et corrélé à des effets thermochromes éventuels.

IV.2 Méthodologie : tests thermochromes

Le cahier des charges relatif aux effets thermochromes imposé par l'industriel Agfa-Gevaert fait état de deux exigences :

- L'effet thermochrome escompté doit être irréversible ou doit pouvoir perdurer au minimum quelques heures.
- La gamme de température pour laquelle l'effet thermochrome est souhaité correspond au balayage thermique imposé par un laser IR dont la longueur d'onde de travail est de 830 nm. En terme de température, localement une élévation de température comprise entre 400°C et 1200°C est possible.

Les tests thermochromes réalisés pour les échantillons $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ synthétisés par voie solide classique et par voie d'estérification ont été simulés par un recuit à 1000°C pendant 12h, suivi d'un refroidissement selon l'inertie du four.

IV.3 Cas des spinelles $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ synthétisés par voie solide classique

Au cours du chapitre II, nous avons largement détaillé le cas des spinelles $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ synthétisés par voie solide classique. Nous avons montré en particulier comment l'évolution de la distribution des cations Cu^{2+} entre les sites tétraédriques et octaédriques du réseau influait sur les propriétés d'absorption de la solution solide. De plus il est connu que le taux d'inversion d'un spinelle peut être influencé par la température⁸⁹. Il est notamment possible par trempe de stabiliser des taux d'inversion plus faibles^{32,90}.

D'après l'ensemble de ces données, il semble donc légitime qu'un effet thermochrome puisse être induit par une évolution du taux d'inversion γ pour une composition donnée par traitement thermique. Pour cela, des études systématiques ont été menées pour vérifier la dépendance de ce paramètre avec la température.

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

IV.3.a Evolution du taux d'inversion avec la température

Au cours des différents tests réalisés pour les différentes compositions, aucun effet thermochrome n'a pu être mis en évidence.

A titre d'exemple, un suivi par diffraction des rayons X en température n'a pas permis de mettre en évidence une évolution significative du taux d'inversion du spinelle sur la composition $Zn_{0,90}Cu_{0,10}Al_2O_4$ (cf figures IV-1 et IV-2 et tableau IV-1).

Le diffractomètre utilisé est un Philips X-Pert MPD (anticathode de cuivre) à géométrie Bragg-Brentano θ - θ , équipé d'un monochromateur arrière et d'une chambre Antonpaar HTK16. La poudre est supportée par un filament de platine chauffant qui transmet la chaleur au matériau.

Tableau IV-1 : Evolution des paramètres de maille et du taux d'inversion en fonction de la température pour la composition $Zn_{0,90}Cu_{0,10}Al_2O_4$.

| | T amb | 400°C | 800°C | T amb retour |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|
| a (Å) | 8.0837 (3) | 8.1016 (7) | 8.1320 (5) | 8.0838 (4) |
| $\Delta V/V$ | REF | 0,0066 (3) | 0.0180 (2) | REF |
| γ | 0.052 (6) | 0.053 (10) | 0.055 (8) | 0.057 (7) |

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

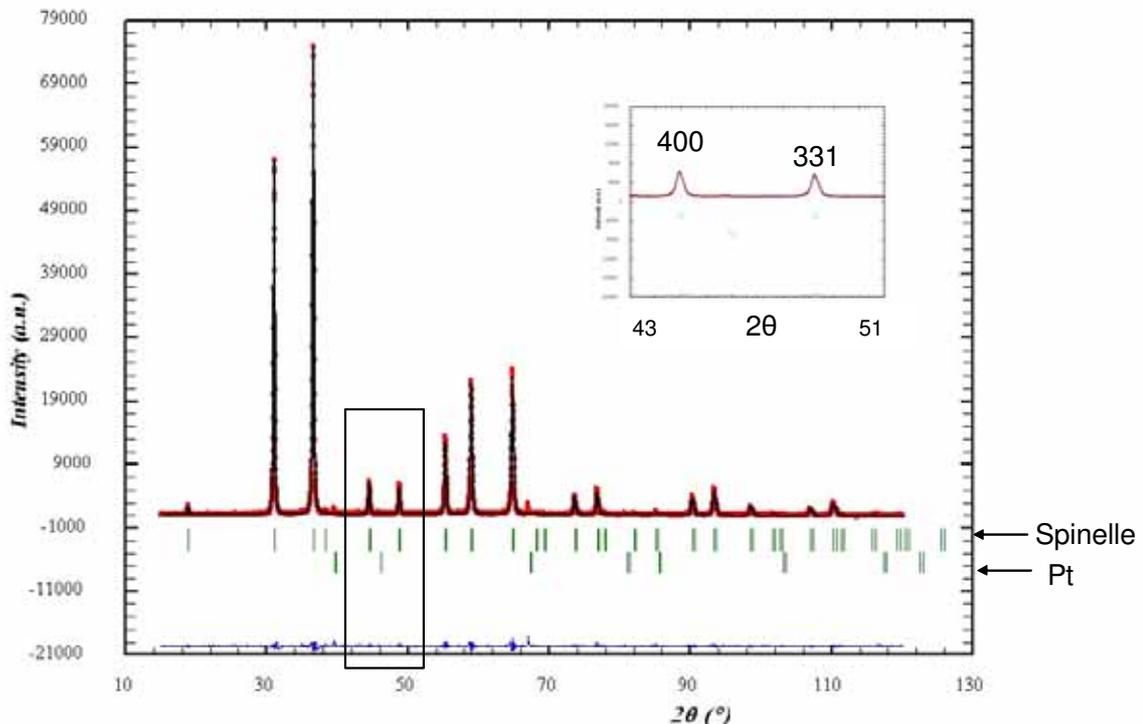


Figure IV-1: Affinement structural par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X pour la composition $Zn_{0,90}Cu_{0,10}Al_2O_4$ à température ambiante (25°C) (la seconde phase correspond au porte-objet)

Les données de diffraction démontrent bien que le taux d'inversion évolue peu avec la température. Ceci est en particulier illustré par le rapport constant des intensités des réflexions 400 et 331 très sensibles à l'inversion (cf chapitre II).

IV.3.b Conclusion

La synthèse par voie solide classique donne lieu à des composés stables, et la migration des espèces Cu^{2+} au sein du réseau n'est pas possible dans cette gamme de température et d'énergie.

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

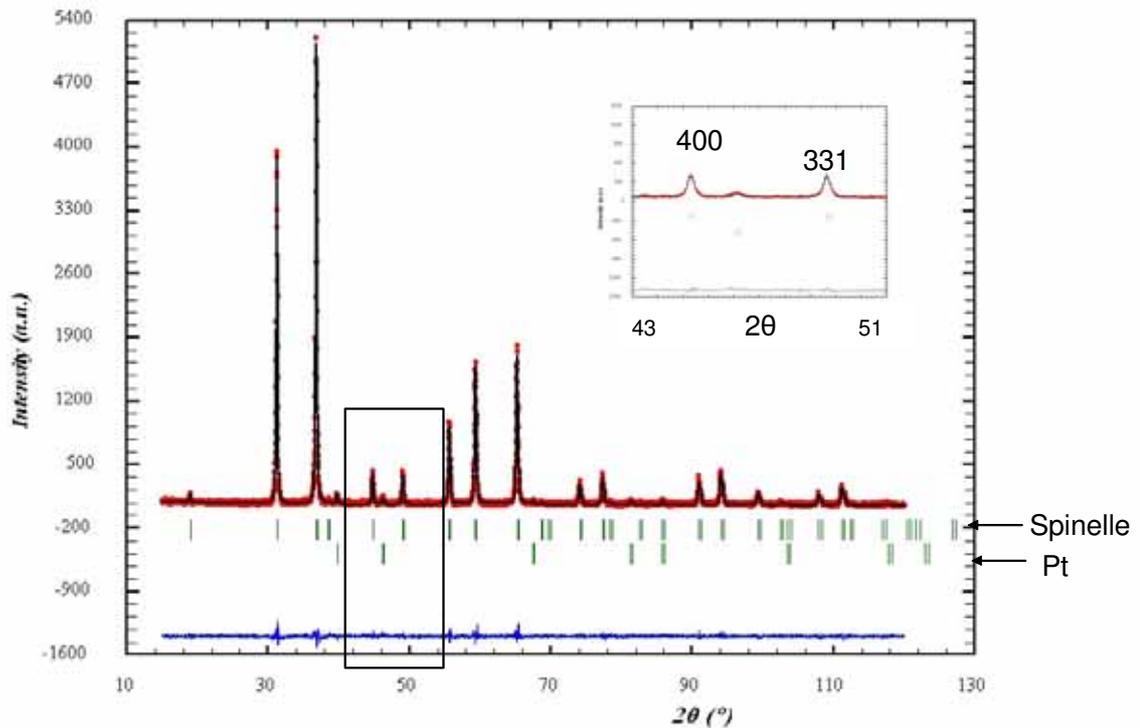


Figure IV-2: Affinement structural par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X pour la composition $Zn_{0,90}Cu_{0,10}Al_2O_4$ à haute température (800°C)

IV.4 Cas des spinelles $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ synthétisés par voie d'estérification

Comme cela a été montré au cours du chapitre III, il a été possible pour de relativement faibles taux de cuivre de stabiliser une valence mixte Cu^I/Cu^{II} dans des spinelles de type $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ par voie d'estérification. Dans ces conditions, la stœchiométrie des spinelles en question doit être révisée, et des lacunes d'oxygène doivent être considérées. Dans ce cas, la mobilité des espèces présentes peut éventuellement être améliorée : des processus redox peuvent également se produire et assister éventuellement la diffusion des espèces au sein du réseau.

Des tests thermochromes analogues à ceux présentés dans la partie précédente, à savoir un recuit à 1000°C pendant 12 heures, ont été réalisés pour les différentes compositions issues de la voie d'estérification. Dans le cas des faibles taux de cuivre ($x < 0,40$), un fort effet thermochrome a été observé, pour les autres teneurs en cuivre, l'effet est moins visible.

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

La photographie suivante présente le changement de teinte observé pour l'échantillon contenant 15% de cuivre.

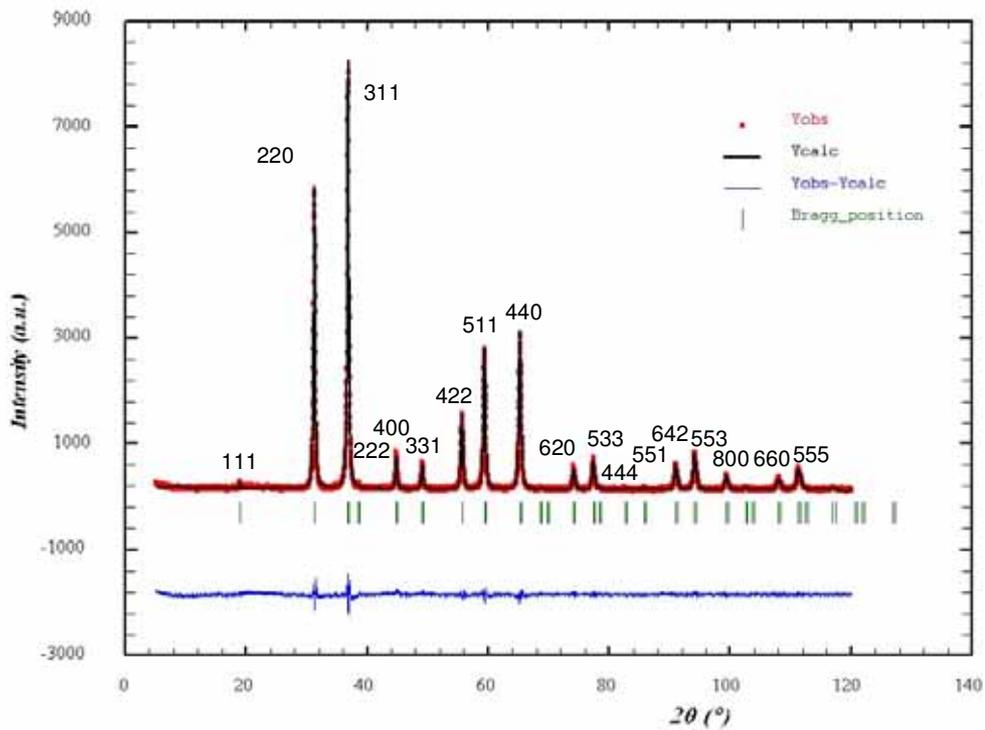


Figure IV-3: Photographie illustrant l'effet thermochrome observé pour $x = 0,15$.

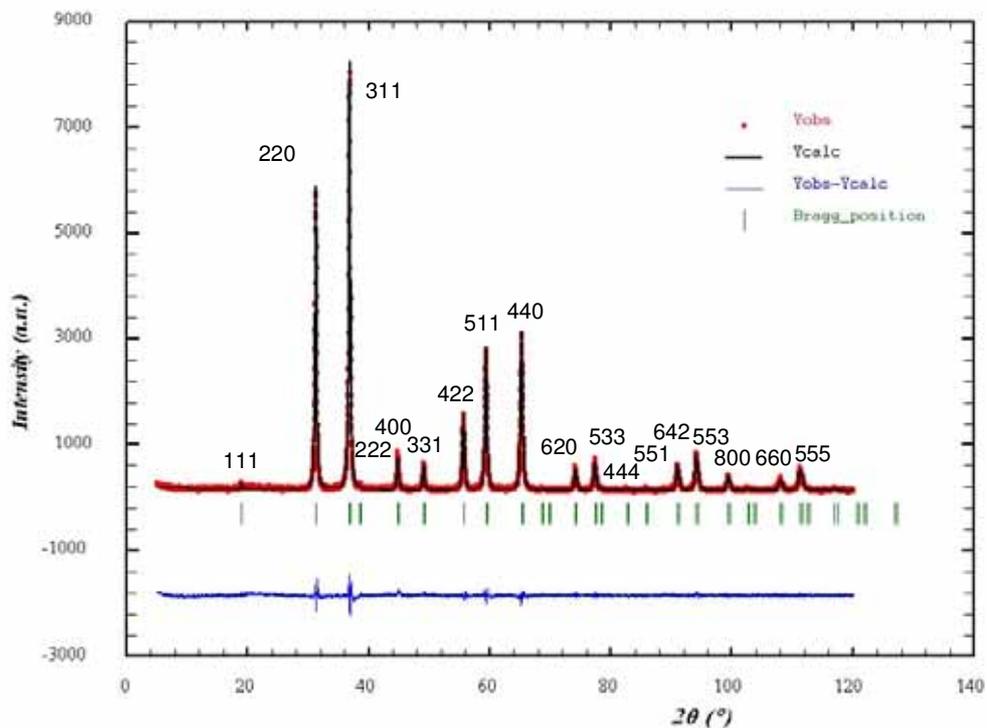
A gauche, coloration de la poudre issue de la voie d'estérification, à droite, après recuit

IV.4.a Effet de la température sur la structure spinelle

Une analyse par diffraction des rayons X a permis de confirmer que la structure spinelle est conservée après le recuit, comme illustré par la figure IV-4 (a et b).



(a)



(b)

Figure IV-4: Diagramme de diffraction des rayons X de la composition à $x = 0,15$ (a) à l'issue de la synthèse (b) après recuit à 1000°C sous air

IV.4.b Effet de taille sur la coloration

Un recuit à 1000°C conduit fatalement à l'augmentation de la taille des grains. Il nous a paru donc nécessaire de vérifier dans quelle mesure une agglomération, une densification voire une croissance granulaire a pu jouer sur les propriétés d'absorption.

La taille des particules après recuit a été estimée par microscopie électronique à transmission (figure IV-5) et a été comparée à celle relevée avant traitement thermique pour la composition à $x = 0,15$.

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

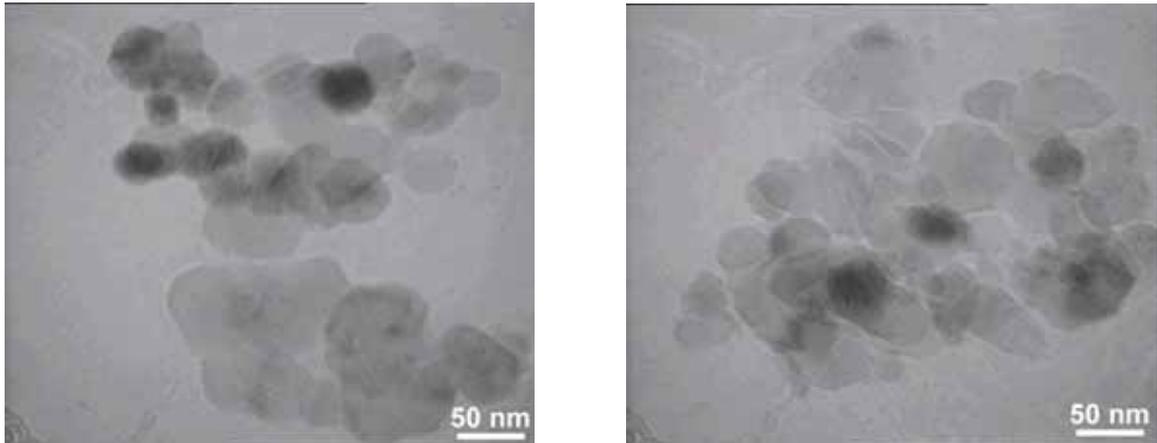


Figure IV-5: Comparaison de la taille des particules avant (à gauche) et après recuit (à droite)

On remarque que l'effet du recuit sur la taille des particules est limité. De plus, d'après le diffractogramme des rayons X, les raies de diffraction restent larges, ce qui confirme que la taille des cristallites demeure très faible (figure IV-6).

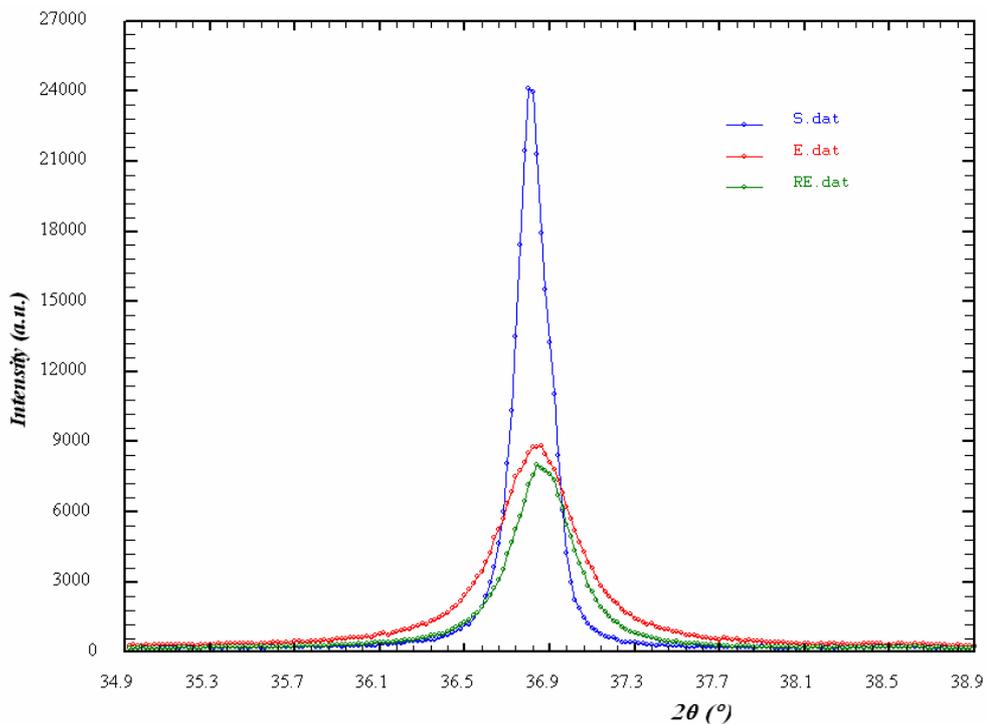


Figure IV-6 : Evolution de la largeur à mi-hauteur de la réflexion 100 en fonction de la voie de synthèse et/ou du traitement thermique pour la composition $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ avec $x = 0,15$ (S : voie solide, E : voie d'estérification, RE : recuit après estérification)

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

La taille moyenne des cristallites est estimée par DRX à 19,4 (4) nm pour l'échantillon issu de l'estérification et après recuit, le domaine monocristallin est peu élargi et estimé à 27,8 (1) nm. De plus, on peut considérer en première approximation que le domaine observé semble toujours quasi-monocristallin. Ce n'est donc pas un effet de taille qui est responsable de l'effet thermochrome observé.

IV.4.c Évolution de la valence mixte avec la température

Des mesures magnétiques sur les composés après recuit ont permis de mettre en évidence sur l'ensemble des compositions une augmentation de la concentration en Cu^{2+} ce qui permet d'affirmer que l'effet thermochrome observé est associé à une oxydation des espèces Cu^+ . Le cas de la composition $x = 0,50$ est particulier : la présence de cuivre métallique stabilisé en phase secondaire à l'issue de la voie d'estérification est toujours observée après recuit à 1000°C et fausse notablement les mesures magnétiques. En effet, le Cu^0 génère du paramagnétisme de Pauli qui se traduit par une faible susceptibilité magnétique $\chi \approx 200.10^{-6}$ emu (CGS).

Tableau IV-2 : Dosage du Cu^{2+} par mesures magnétiques après recuit

| x dans $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ | 0,150 | 0,200 | 0,300 | 0,500 |
|---|------------|------------|------------|-------------|
| C (mol^{-1}) | 0,0649 (4) | 0,0876 (6) | 0,1277 (9) | 0,1735 (12) |
| n Cu^{2+} sur la base de $C_{\text{Cu}}=0,4470 \text{ mol}^{-1}$ | 0,145 (2) | 0,196 (3) | 0,286 (4) | 0,388 (6) |
| $ \theta_p $ (K) | 16,2 (2) | 15,6 (2) | 20,3 (3) | 31,1 (5) |
| <i>Pour rappel avant recuit</i> | | | | |
| n Cu^{2+} sur la base de $C_{\text{Cu}}=0,4470 \text{ mol}^{-1}$ | 0,108 (1) | 0,190 (3) | 0,279 (4) | 0,373 (5) |
| $ \theta_p $ (K) | 5,2 (2) | 11,9 (2) | 19,0 (3) | 28,8 (4) |

IV.4.d Évolution des propriétés d'absorption

Les propriétés d'absorption des spinelles après recuit ont été mesurées par réflexion diffuse. La figure IV-7 représente l'évolution la plus importante des propriétés d'absorption après recuit, c'est-à-dire pour le cas de la composition $x = 0,15$. L'ensemble des spectres d'absorption de la solution solide avant et après recuit est consigné à l'annexe 5.

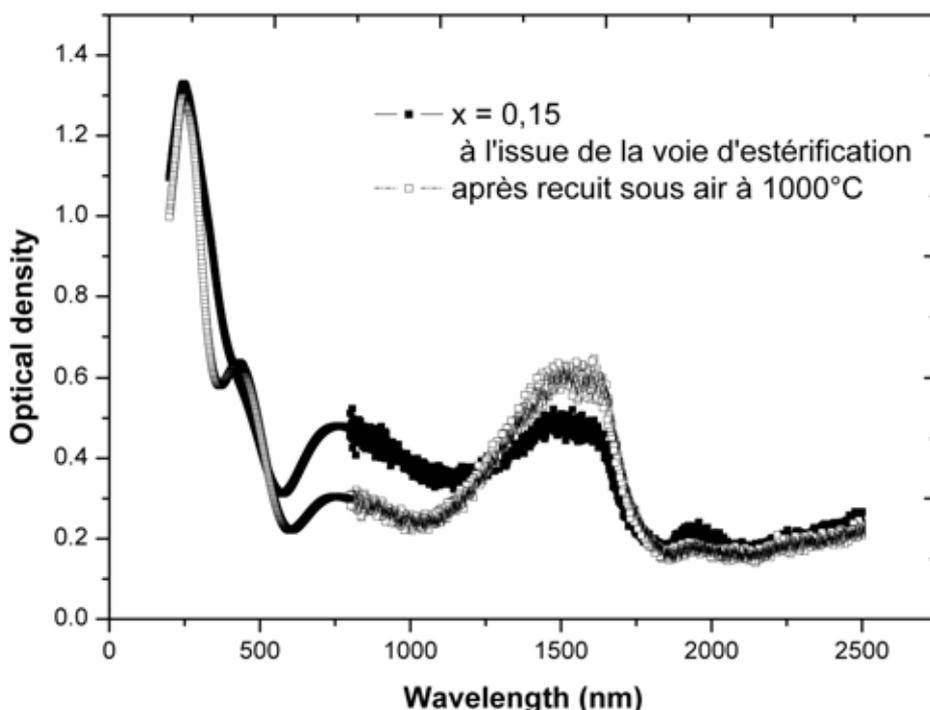


Figure IV-7: Evolution des propriétés d'absorption pour la composition à $x = 0,15$

Les spectres d'absorption montrent de façon nette après recuit une augmentation de la bande d'absorption dans le proche IR relative aux transitions d-d du cuivre II en site tétraédrique ou éventuellement due à des transitions intra-atomiques de type 3d-4s. De plus, on peut remarquer que la bande centrée vers 750 nm et attribuée à des transitions électroniques impliquant les espèces Cu^+ et Cu^{2+} , avec éventuellement des ions Cu^{2+} en coordinence [5] (cf chapitre III) est fortement atténuée. Enfin on peut également noter que la bande de transfert de charge centrée vers 450 nm est beaucoup mieux résolue suite au recuit.

Ces premières observations permettent de suggérer que les espèces Cu^+ initialement présentes dans les spinelles issus de la voie d'estérification ont pu être oxydées au cours du

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

recuit, étant donnée la ressemblance avec le spectre de la même composition issue de la voie solide. La figure IV-8 montre la superposition des spectres d'absorption ramenés en densité optique pour l'échantillon $x = 0,15$ issu de l'estérification et recuit à 1000°C sous air et pour la composition $x = 0,15$ issue de la voie solide. On rappelle qu'il est incorrect de comparer les intensités des bandes d'absorption de ces deux échantillons n'ayant pas la même granulométrie. Néanmoins, les rapports d'intensités des différentes bandes d'absorption dans chacun des échantillons sont comparables et du même ordre de grandeur. Ce qui tend à montrer qu'après recuit, l'échantillon $x = 0,15$ issu de l'estérification retrouve un spectre d'absorption analogue à celui du même échantillon mais préparé par voie solide.

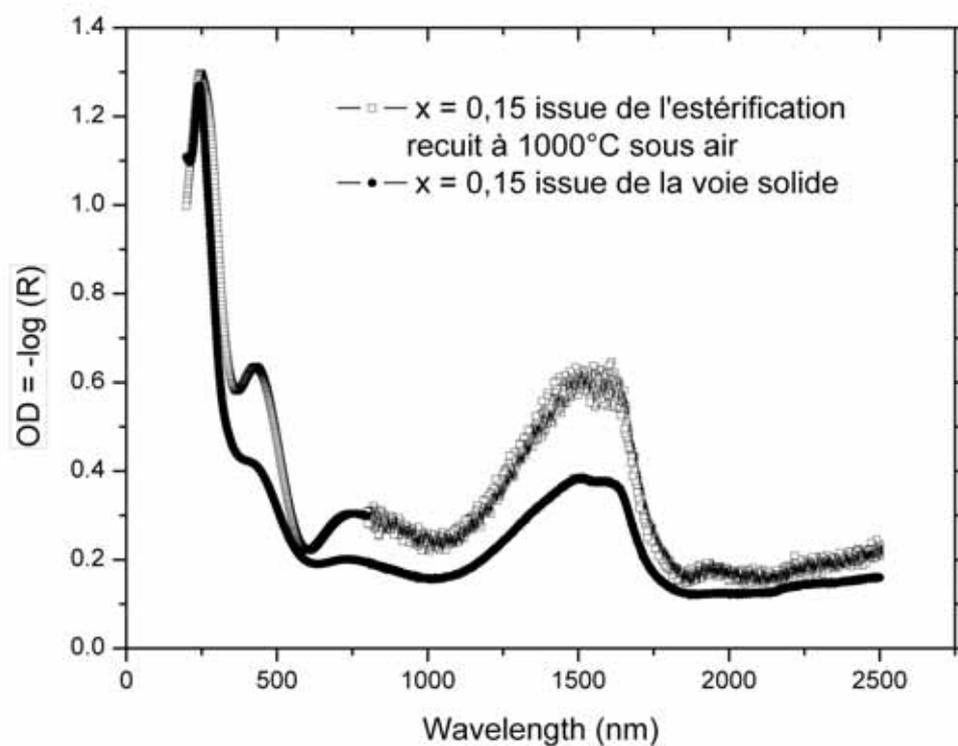


Figure IV-8 : Comparaison des spectres d'absorption ramenés en densité optique des compositions $x = 0,15$ issue de l'estérification après recuit, et $x=0,15$ issue de la voie solide

Les espèces Cu^+ formées au cours de la voie d'estérification sont supposées occuper des sites tétraédriques dans le réseau spinelle (chapitre III) et pourraient être oxydées en conservant une géométrie tétraédrique. Cela pourrait concorder avec la légère augmentation de la bande d'absorption vers 1500 nm, et avec la diminution plus conséquente de la bande à 750 nm relative aux espèces Cu^+ .

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

Concernant les bandes de transfert de charge (BTC), décrites dans le chapitre II, nous avons souligné la difficulté d'attribution de chacune de ces bandes à un transfert bien défini au niveau de la bande de conduction. L'effet du recuit sur la définition des deux BTC tend à démontrer que la transition vers 450 nm implique majoritairement des espèces Cu^{2+} largement disponibles en site tétraédrique ou octaédrique. En effet, quand les espèces Cu^+ sont oxydées, la transition est plus nette, et plus intense. Or d'après l'évolution des propriétés d'absorption dans l'IR, on peut supposer que les espèces Cu^+ initialement présentes en sites tétraédriques sont en totalité oxydées dans ce même site. Il en résulte le basculement des intensités des bandes vers 750 nm et 1500 nm. Dans ces conditions, cette oxydation en site tétraédrique rend compte de l'augmentation de l'intensité de la BTC vers 450 nm, qui serait alors attribuable plutôt à des ions Cu^{2+} en site tétraédrique, et à une transition du type $\text{O}(2p^6) \rightarrow \pi^*(t_2)$. Autrement dit, si l'oxydation des espèces Cu^+ a lieu en site tétraédrique, alors cela signifie que le transfert de charge vers 450 nm doit impliquer des cations Cu^{2+} , en partie localisés en site tétraédrique.

IV.4.e Evolution du signal RPE des cations Cu^{2+} après recuit

Après recuit à 1000°C , la composition $\text{Zn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_{3,98}$ tend à nouveau vers la composition stœchiométrique, tout en gardant une granulométrie faible et homogène. Le signal RPE du cuivre a été enregistré à $T = 5\text{K}$ afin de suivre l'effet de l'oxydation des espèces cuivre sur l'allure du spectre RPE, donc sur la symétrie de l'environnement octaédrique des cations Cu^{2+} . La figure IV-9 présente sur un même graphe le signal de résonance paramagnétique électronique du cuivre dans $\text{Zn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_{4-\delta}$ à l'issue de la synthèse et après traitement thermique.

Les paramètres caractéristiques du signal après recuit ont été estimés par simulation (figure IV-10) et les valeurs de g , les constantes de couplage hyperfin ainsi que les largeurs de raie avant et après traitement thermique sont résumées dans le tableau IV-3.

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

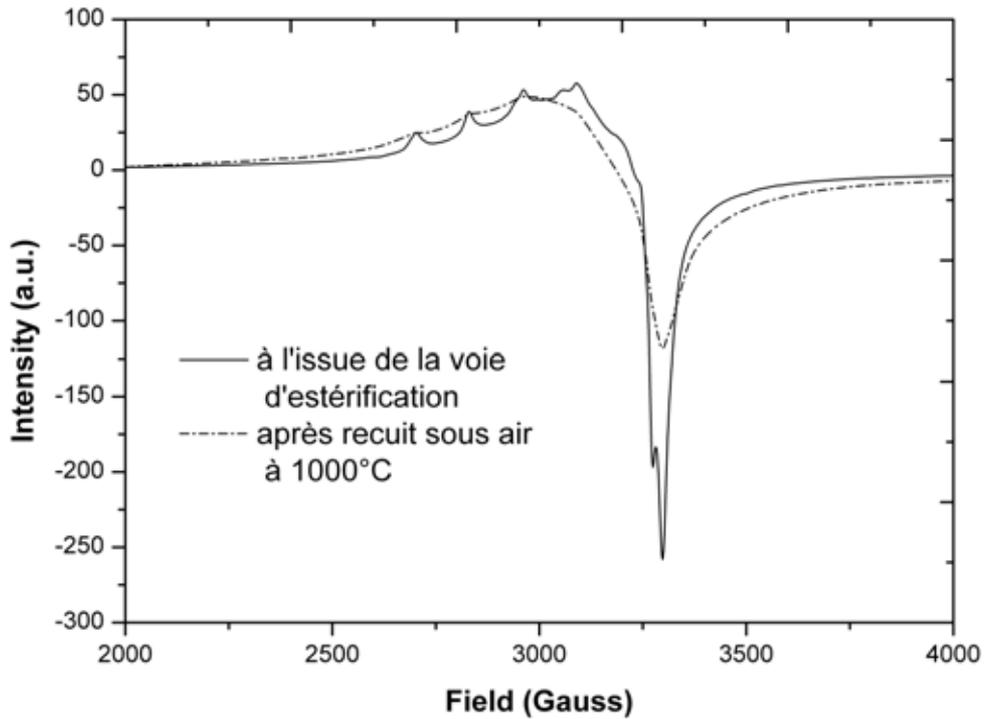


Figure IV-9: Effet du recuit à 1000°C sur le signal RPE du cuivre dans $Zn_{0,85}Cu_{0,15}Al_2O_{3,98}$

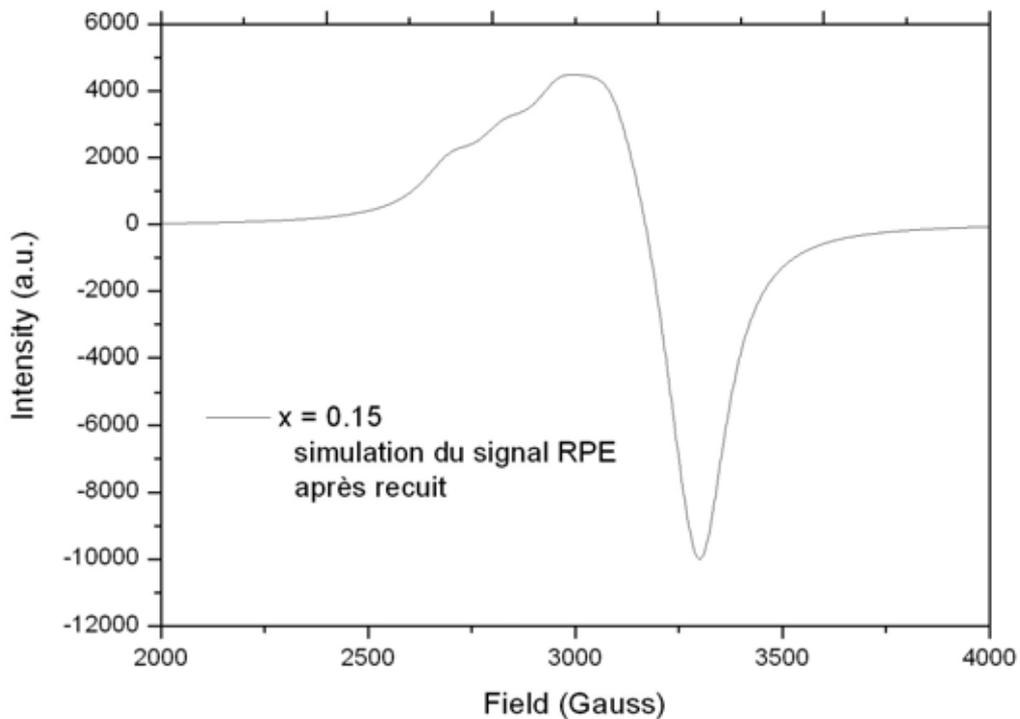


Figure IV-10 : Simulation du spectre RPE de la composition $Zn_{0,85}Cu_{0,15}Al_2O_{4-\delta}$ après traitement thermique.

($g_x=2,072$, $g_y=2,135$, $g_z=2,335$, $A_x=20$ g, $A_y=70$ g, $A_z=130$ g, $W_x=80$ G, $W_y=120$ G, $W_z=100$ G)

Tableau IV-3 : Comparaison des valeurs simulées caractéristiques du signal RPE du Cu^{2+} dans $\text{Zn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_{4-\delta}$ synthétisé par estérification, avant et après traitement thermique

| | | A l'issue de la synthèse | Après recuit sous air à 1000°C |
|-------------------------------------|-------|--------------------------|--------------------------------|
| Facteur g | g_x | 2,072 | 2,072 |
| | g_y | 2,135 | 2,135 |
| | g_z | 2,335 | 2,335 |
| Constantes de couplage hyperfin (G) | A_x | 20 | 20 |
| | A_y | 70 | 70 |
| | A_z | 130 | 130 |
| Largeur de la raie (G) | W_x | 20 | 80 |
| | W_y | 40 | 120 |
| | W_z | 30 | 100 |

Ces mesures permettent donc de conclure que l'environnement octaédrique des cations Cu^{2+} n'est pas modifié à l'issue du traitement thermique (les valeurs de g sont identiques avant et après recuit). Les constantes de couplage hyperfin sont également conservées après le recuit. Les seuls paramètres qui ont varié sont ceux liés à la largeur de la raie de résonance, et dont les valeurs ont nettement augmenté. Cette observation est compatible avec une augmentation de la concentration en espèces paramagnétiques après recuit, et traduit l'oxydation des espèces Cu^+ initialement présentes dans l'échantillon. Finalement, la hausse de la concentration en Cu^{2+} dans l'échantillon se traduit par une augmentation des interactions antiferromagnétiques en parfait accord avec l'augmentation de la valeur absolue de la température de Curie θ_p , proportionnelle à la constante de couplage antiferromagnétique J: le signal RPE s'élargit en conséquence.

Ce résultat laisse entrevoir également qu'une partie des cations Cu^+ présents dans l'échantillon s'oxyde et que les sites cristallographiques sont naturellement modifiés. En effet, au cours du chapitre III, nous avons mis en évidence par spectroscopie IR, qu'un seul site était détecté pour les cations Cu^+ de surface. Or ce site a été identifié comme un site tétraédrique par recoupement des données de réflexion diffuse. Ainsi, ces mêmes données après recuit montrent clairement une augmentation des transitions intra-atomiques d-d relatives au cuivre II en site tétraédrique (bande d'absorption centrée vers 1500 nm). Les données de RPE quant à elles indiquent une augmentation des interactions antiferromagnétiques en site octaédrique.

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

IV.4.f Variation du taux d'inversion

D'après les données de résonance paramagnétique électronique, une partie des cations Cu^{2+} 'fraîchement' oxydés sont localisés en site octaédrique. En considérant l'hypothèse des paires $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^+$ proposée au cours du chapitre III, cela traduit le retour des ions Cu^{2+} impliqués dans les paires vers une coordinence octaédrique. Un affinement des données de diffraction des rayons X réalisé sur l'échantillon recuit (tableau IV-4) a permis d'évaluer la variation du taux d'inversion après traitement thermique.

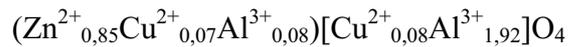
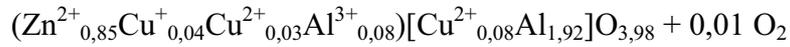
Tableau IV-4: Données de l'affinement des données de DRX par la méthode de Rietveld pour la composition $\text{Zn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_{4-\delta}$ après recuit

| Zn _{0,85} Cu _{0,15} Al ₂ O ₄ (Fd-3m) | | | | | | |
|--|------|------------|-------------|--------------|---------------|------------|
| a = 8.0810(3) Å | | | CRp = 12.4% | CRwp = 12.9% | RBragg = 1.70 | |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Occupation |
| Zn1/Cu1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.58 (6) | 0.919 (7) |
| Al1 | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 0.58 (6) | 0.081 (7) |
| Cu2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.62 (9) | 0.040 (4) |
| Al2 | 16d | ½ | ½ | ½ | 0.62 (9) | 0.960 (4) |
| O | 32e | 0.2636 (4) | 0.2636 (4) | 0.2636 (4) | 0.23 (12) | 1 |

L'affinement par la méthode de Rietveld donne un taux d'inversion global de 0,081 (7) après recuit contre 0,08 (1) à l'issue de l'estérification. Aux incertitudes près, on ne peut que constater que les taux d'inversion avant et après recuit pour la composition $x = 0,15$ restent proches. Ce qui concorde avec l'hypothèse de l'oxydation des paires $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^+$ sans que cette dernière ait une influence sur le taux d'inversion global identifié par analyse des données de diffraction X.

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

L'ensemble des résultats précédemment présentés permet d'établir une hypothèse raisonnable quant à la distribution et à l'état d'oxydation du cuivre dans l'échantillon $Zn_{0,85}Cu_{0,15}Al_2O_{4-\delta}$ après recuit :



Finalement, l'effet thermochrome observé pour ce spinelle présentant une valence mixte pour le cuivre résulte de l'oxydation des espèces cuivre monovalentes et de la disparition des paires $Cu^{2+}-Cu^{+}$ ou plus précisément de l'entité $[Cu_4O_{15}]$ (50% Cu^{+} , 50% Cu^{2+}) contenant probablement des ions Cu^{2+} en coordinence [5].

IV.5 Cas de ZnO : Cu : mise en évidence d'un effet thermochrome réversible

IV.5.a Rappel du contexte de l'étude

Dans les oxydes à base de zinc, les structures de type blende (cfc O^{2-}) ou würtzite (hc O^{2-}), stabilisent comme dans $ZnAl_2O_4$ (cfc O^{2-}) les ions Zn^{2+} en site tétraédrique. Il convient de souligner que le peroxyde de zinc ZnO_2 adopte la structure pyrite qui dérive du réseau NaCl. En effet si l'on considère le centre des groupements peroxydes O_2^{2-} et les atomes de Zn, ceux-ci constituent le réseau cfc de NaCl. Chaque atome de zinc occupe alors un site octaédrique. Une relation claire peut alors être établie avec le réseau spinelle. La différence majeure entre tous ces réseaux vient des distances Zn-O et des interactions Zn-Zn (tableau IV-5) qui varient.

Tableau IV-5 : Quelques distances Zn-O dans certains oxydes type

| Réseau | ZnO würtzite | ZnAl ₂ O ₄ | ZnO ₂ |
|-------------|------------------------|----------------------------------|------------------|
| d Zn-O (Å) | 3 x 1,974 1 x 1,992 | 4 x 1,965 | 6 x 2,096 |
| d Zn-Zn (Å) | 12 x 3,20 | 4 x 3,50 | 12 x 3,44 |

Ainsi l'introduction de cations Cu²⁺ dans le réseau spinelle de type ZnAl₂O₄ conduit à une répartition de ces ions en site tétraédrique et octaédrique avec un accroissement des distances Cu-O en site octaédrique et une réduction des autres en site tétraédrique. De la même façon, nous nous sommes intéressés à l'incorporation des ions Cu²⁺ dans la matrice ZnO, et à la limite de solubilité. En effet, comme nous l'avons discuté au cours des chapitres précédents, les ions Cu²⁺ gouvernés par des effets électroniques et stériques n'ont pas une très grande latitude dans le réseau ZnO qui présente une plus forte hybridation par rapport au réseau spinelle ZnAl₂O₄, où deux types de sites sont disponibles. En effet, au sein de la matrice ZnO, des sites interstitiels de type octaédrique voire tétraédrique peuvent être envisagés mais les interactions métal-métal deviennent souvent trop importantes. En première hypothèse donc, nous considérerons les ions Cu²⁺ en substitution des ions Zn²⁺ en site tétraédrique (Td).

Le composé ZnO :Cu (1% et 2% molaire) a été notamment synthétisé par voie solide classique (traitement thermique 1000°C) pour l'obtention d'une référence du cation Cu²⁺ en site tétraédrique. Au cours du chapitre I, la structure würtzite relative au composé ZnO a été largement décrite.

Les propriétés d'absorption de ce type de composé (ZnO :Cu) ont également été discutées au cours de chapitre II. La poudre ainsi obtenue présente une coloration jaune-vert, qui s'explique par le décalage vers les longueurs d'onde du visible du front d'absorption traduisant le transfert de charge oxygène → (Zn/Cu). Plus précisément, l'observation de l'évolution de la bande de transfert de charge suite à l'insertion du cuivre dans ZnO nous conduit à constater que le front d'absorption unique observé pour ZnO non substitué se subdivise en deux transferts, dont l'un est décalé vers l'UV et l'autre vers le visible (figure IV-11). Cette observation recoupe celle faite au cours du chapitre II quant à l'évolution de la bande de transfert de charge (O (2p⁶) → Zn 4s⁰) observée pour les faibles taux de cuivre dans

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

ZnAl₂O₄ (voir chapitre II). L'insertion du cuivre dans ZnO semble avoir pour conséquence à la fois l'accroissement de l'hybridation de la liaison cuivre-oxygène et l'augmentation du caractère ionique de la liaison Zn-O. Cet effet antagoniste du cuivre se traduirait d'une part par un rapprochement des bandes π^* (t_2) du cuivre avec les bandes vides 4s, 4p, et une déstabilisation des bandes 4s, 4p du zinc.

La présence d'une large bande dans l'infrarouge a permis également de conclure provisoirement sur l'insertion du cation Cu²⁺ en substitution de cations Zn²⁺ (figure IV-11). Néanmoins, l'enchaînement structural de la würtzite est connu pour favoriser des interactions fortes cation-cation, notamment car les sites tétraédriques sont tous liés les uns aux autres par les sommets, et que les distances cation-cation sont inférieures à 3,3 Å. Il est par ailleurs courant de considérer la liaison Zn-O dans l'oxyde de zinc comme une liaison chimique à fort caractère à la fois covalent et ionique^{91,92}.

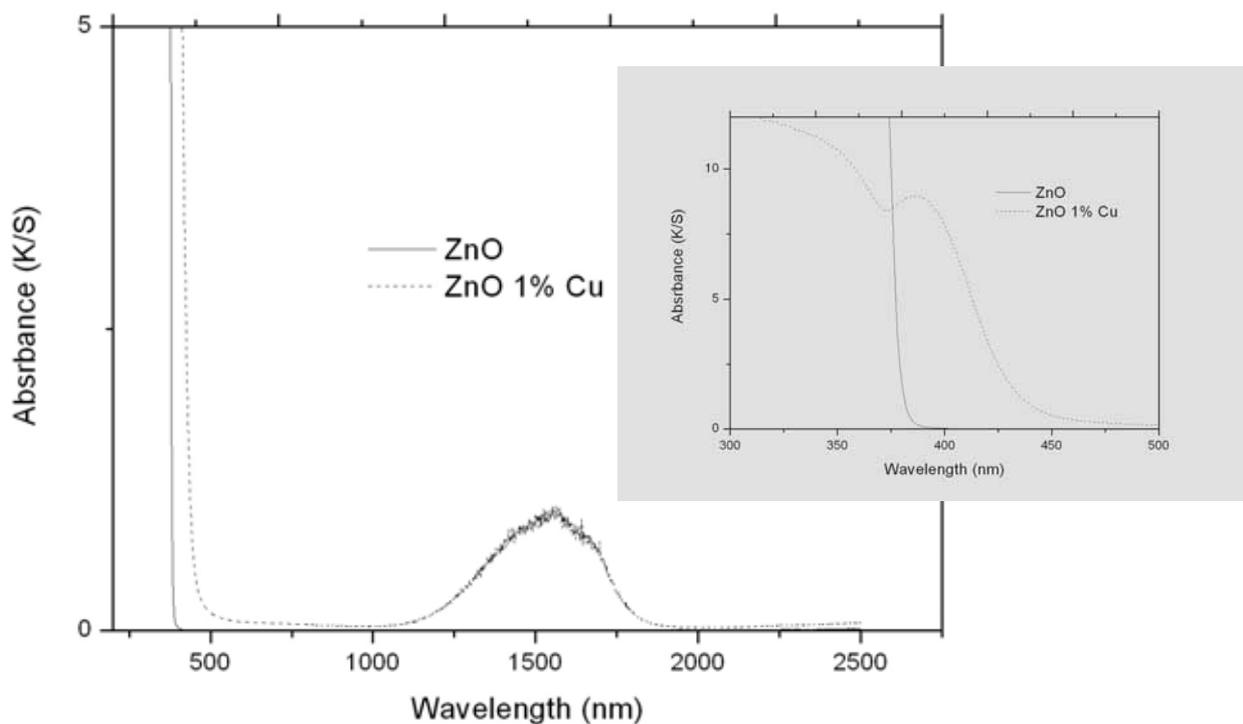


Figure IV-11: Effet de l'insertion de cuivre (à hauteur de 1%) sur les propriétés d'absorption de ZnO) (médaillon gris : élargissement de la zone aux hautes énergies)

Des calculs de diagramme monoélectronique de l'oxyde de zinc montrent en particulier un comportement 'anormal' des courbes de dispersion des états de conduction du

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

zinc dans ZnO de type blende comparé à une série ZnQ avec Q = O, S, Se, Te. Le bloc 4s du zinc recouvre en partie une zone de la bande de valence, d'où une forte covalence dans ZnO, et de fortes interactions Zn-Zn (voir figure I-18).

Des calculs analogues visant à déterminer les densités d'états partielles montrent de même que les orbitales 4s du zinc contribuent dans une certaine mesure à la bande de valence⁵³. C'est pourquoi il a été également envisagé au cours du chapitre II que la forte absorption dans l'IR observée pour ZnO:Cu puisse aussi être attribuée à une transition intra-atomique 3d → 4s du cuivre, ou à des transitions inter-atomiques pour des paires cuivre-cuivre.

C'est notamment la forte intensité de la bande d'absorption qui suggère que la transition observée pourrait avoir une autre origine que la transition de type d-d. En effet, si l'on compare sur un même graphe l'intensité des bandes d'absorption dans l'IR provoquée par l'insertion de 15% et de 30% de cuivre dans ZnAl₂O₄ à celle provoquée par l'insertion de 1% de cuivre dans ZnO, on remarque que la dernière bande d'absorption se situe entre les deux (figure IV-12). Autrement dit la probabilité de la transition s'il s'agit bien de transitions de même nature est exacerbée dans ZnO.

Il est possible d'évaluer la quantité de sites tétraédriques potentiellement occupés par des cations cuivre par Å³ pour chacun des composés caractérisés par réflexion diffuse. En effet le volume de maille est connu (environ 527 Å³ pour les spinelles et 48 Å³ pour ZnO). Le nombre de motifs par maille est de 8 pour les spinelles et 2 pour ZnO. Autrement dit, 8 sites tétraédriques par maille sont occupés par le zinc et le cuivre dans les spinelles, et 2 pour l'oxyde de zinc. Les résultats de ces calculs sont consignés dans le tableau IV-6.

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

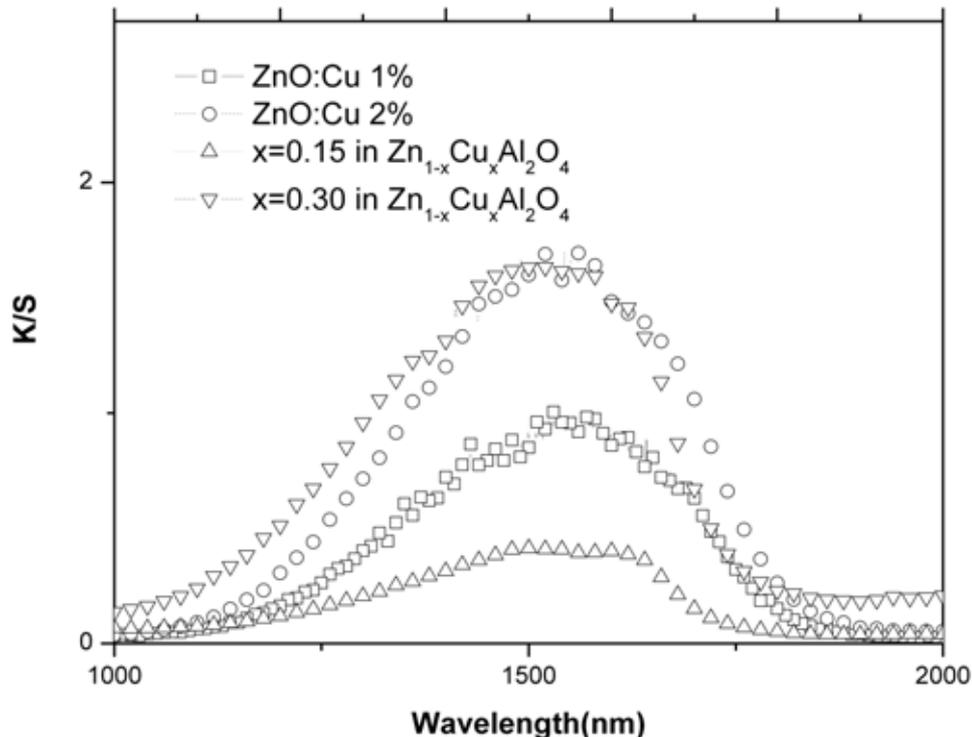


Figure IV-12: Comparaison de l'intensité des bandes d'absorption dans l'IR provoquées par l'insertion de a) 1% de cuivre dans ZnO, b) 15% de cuivre dans $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ et c) 30% de cuivre dans $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$.

Ramenée à un volume identique, la structure würtzite développe à peu près trois fois plus de sites tétraédriques (occupés) que la structure spinelle. Ainsi, compte tenu des taux d'occupation respectifs des ions Cu^{2+} en site tétraédrique (ZnO : 1 et 2% , et $x/2$ approximativement pour $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$), le nombre d'ions Cu^{2+} en site tétraédrique par unité de volume est du même ordre de grandeur dans $Zn_{0,98}Cu_{0,02}O$ et $Zn_{0,85}Cu_{0,15}Al_2O_4$. Maintenant si l'on compare en première approximation les aires des bandes dans le proche IR que l'on peut relier au nombre d'éléments chromophores par unité de volume en considérant des systèmes dilués loin de la saturation, il est clair que l'on ne peut pas établir de relation linéaire entre ce taux d'occupation et l'intensité des bandes.

Tableau IV-6: Evaluation du nombre de sites tétraédriques occupés par unité volumique

| Composition | Nombre de sites Td/A ³ occupés par des ions M ²⁺ | Nombre de sites Td/A ³ occupés par des ions Cu ²⁺ |
|--|---|--|
| ZnO/Cu (1%) | 0,042 | 0,042 10 ⁻² |
| ZnO/Cu (2%) | 0,042 | 0,084 10 ⁻² |
| Zn _{0,85} Cu _{0,15} Al ₂ O ₄ | 0,015 | 0,120 10 ⁻² |
| Zn _{0,70} Cu _{0,30} Al ₂ O ₄ | 0,015 | 0,225 10 ⁻² |

Dans ZnO:Cu, il semble donc essentiel de considérer que la bande d'absorption intense observée dans l'IR puisse être due à la fois à une transition d-d relative au cuivre en site tétraédrique mais aussi à une transition de type d→s (p) pour expliquer une telle augmentation d'intensité.

IV.5.b Etude par résonance paramagnétique électronique

Une étude par résonance paramagnétique électronique de l'échantillon ZnO :Cu a donc été entreprise pour tenter d'apprécier l'environnement, et le degré de covalence du cuivre dans ce type de composé.

L'environnement attendu pour le cation Cu²⁺ est un environnement tétraédrique. Pour les raisons explicitées au cours du chapitre II, le cation Cu²⁺ dans un tel environnement n'est pas à l'origine d'un signal RPE intense, et il peut n'être détecté qu'à très basse température à cause du fort couplage spin-orbite.

A température ambiante, aucun signal RPE n'a pu en effet être mis en évidence pour ZnO:Cu. Pour rappel, les spinelles Zn_{1-x}Cu_xAl₂O₄ à faible taux de cuivre présentent déjà à température ambiante un fort signal RPE bien défini du cation Cu²⁺ en site octaédrique qui présente une distorsion orthorhombique, et le signal du site tétraédrique de ce même cation est masqué ou inexistant.

Néanmoins à basse température (T = 5K), un signal composé de quatre raies a pu être isolé (figure IV-13), et les paramètres de ce signal ont été estimés par simulation à g_⊥ = 1,52, g_∥ = 0,74, A_{xx} = A_{yy} = A_{zz} = 330 G, W_x = 280 G, W_y = 200 G, W_z = 170 G (figure IV-14).

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

L'autre partie du signal en bande Q n'a pas pu être obtenue à cause d'un balayage en champ trop intense.

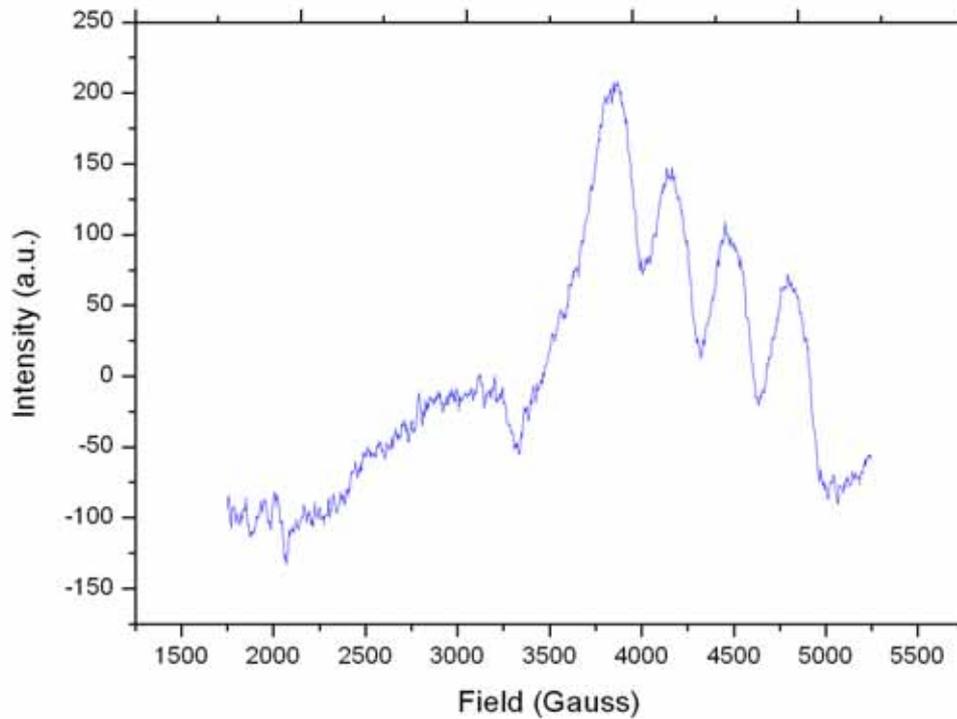


Figure IV-13: Signal RPE d'un échantillon ZnO :Cu (2%) obtenu à T = 5K

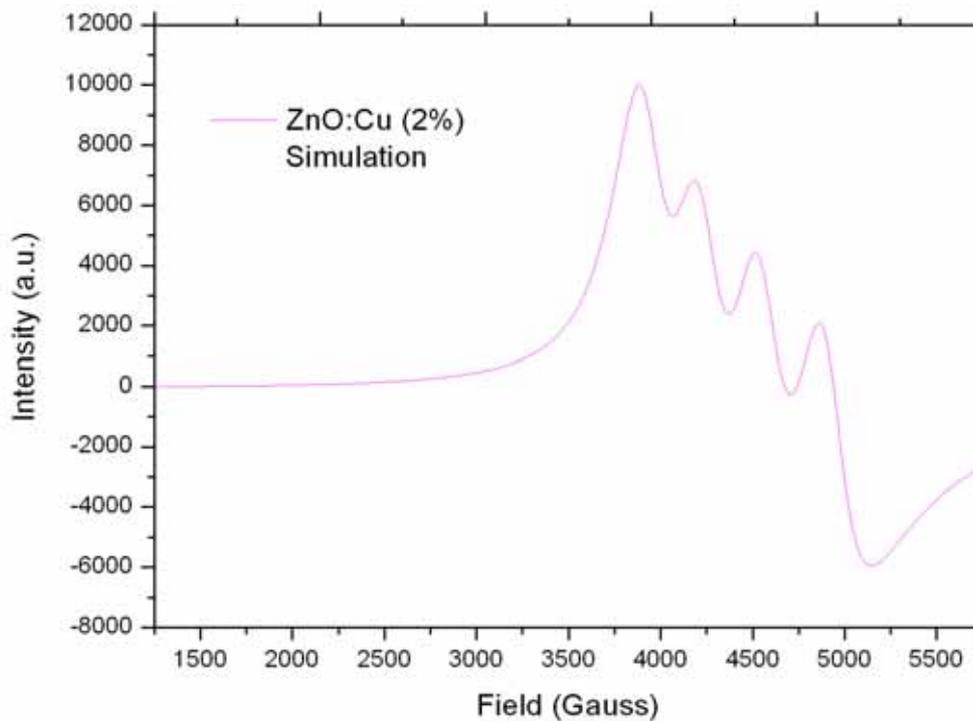


Figure IV-14: Simulation du spectre RPE de ZnO:Cu (2%) par Simfonia®

($g_{\perp} = 1,52$, $g_{\parallel} = 0,74$, $A_{xx} = A_{yy} = A_{zz} = 330$ G, $W_x = 280$ G, $W_y = 200$ G, $W_z = 170$ G)

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

Ces résultats sont surprenants au premier abord, puisque des valeurs de g moyen proches de 2,2 avaient été obtenues pour le cation Cu^{2+} en site octaédrique dans les spinelles. Or la valeur moyenne de g est une valeur intrinsèque au cation, et même si elle dépend de l'environnement de ce dernier, elle doit rester dans le même ordre de grandeur. Et pourtant, ces valeurs ont déjà été reportées dans la littérature pour le cas de monocristaux de ZnO dopés cuivre (cuivre à l'état de traces). Elles ont d'ailleurs été à l'origine d'une controverse alimentée sur le degré d'oxydation, et la coordinence du cation cuivre dans la matrice d'oxyde, tant ces valeurs de g , de même que les valeurs élevées du couplage hyperfin (elles sont en moyenne quatre fois plus élevées par rapport à celles observées pour Cu^{2+} dans ZnAl_2O_4) sont surprenantes.

Le dopage au cuivre de monocristaux de ZnO a été en effet au centre de nombreuses études, notamment dans l'optique de faire évoluer la densité de porteurs de charge et leur mobilité au sein du réseau.

En 1963 Dietz et coll⁹³ proposent pour des valeurs de g et de couplage hyperfin proches de celles que nous avons simulées à basse température (tableau IV-7), l'hypothèse d'une forte covalence dans le réseau. Dans cette hypothèse, le trou des orbitales t_2 du cation Cu^{2+} substituant Zn^{2+} en site tétraédrique serait localisé à 40% sur l'oxygène et le reste étant sur le cuivre, d'où le décalage de g vers les faibles valeurs observées, synonyme d'une très forte hybridation. De plus du fait de ce paramètre de covalence particulièrement élevé, les effets de champ cristallin deviennent négligeables par rapport à ce dernier, et l'ion de transition a tendance à se comporter comme une terre rare, où le couplage spin-orbite l'emporte sur le champ cristallin. Dans ces conditions, les orbitales t_2 à caractère π^* non liantes seraient radialement très étendues par rapport aux orbitales e et participeraient à la liaison covalente cuivre-oxygène. La forte densité électronique à caractère $4s$ relative à l'électron célibataire serait donc à l'origine de ces valeurs élevées de couplage hyperfin. Le caractère très covalent de la liaison Cu-O expliquerait ces paramètres de RPE peu conventionnels.

Par ailleurs, Hausmann et coll. quelques années plus tard ont donné une autre interprétation des spectres RPE réalisés sur monocristaux. L'études par RPE de systèmes analogues (monocristaux ZnO:Cu) ont montré qu'un signal ne pouvait être observé qu'en deçà de 15K^{94} , et que ce dernier était alors constitué de quatre raies se superposant partiellement. Les paramètres proposés pour le signal RPE sont alors également proches de ceux observés dans notre cas (tableau IV-7). L'interprétation alors avancée suppose la substitution de cations Zn^{2+} par des cations Cu^+ , isoélectroniques, et donc la présence de

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

lacunes anioniques dans le réseau. Pour des températures inférieures à $T = 15\text{K}$, une paire électron-trou serait créée dans le réseau avec en plus un électron piégé dans le réseau, laissant ainsi la possibilité au cation monovalent de passer à l'état divalent et donc de donner lieu à un signal RPE.

La même équipe dix ans plus tard revient sur la configuration électronique et l'environnement proposés pour l'espèce cuivre dans ZnO ⁹⁵. Ils proposent que le cuivre soit à l'état métallique en site interstitiel dans une configuration électronique originale $3d^9 4s^2$, c'est-à-dire telle que l'effet du champ cristallin soit écranté par des électrons s, sans pour autant modifier le caractère non apparié d'un électron d⁹. Seul le couplage spin-orbite et l'effet Zeeman entreraient en compte pour le calcul de l'hamiltonien, et la levée de dégénérescence des orbitales d par l'effet du champ cristallin ne serait donc pas prise en compte.

A la lumière des ces travaux contradictoires, il semble délicat de proposer d'emblée une configuration électronique de type $(e)^4(t_2)^5$ pour le cation cuivre dans ZnO . Une forte hybridation cuivre/oxygène doit être prise en considération et ceci apparaît prévisible dans la mesure où le réseau de ZnO présente un caractère covalent assez marqué. Les constantes de couplage hyperfin restent beaucoup plus élevées que celles relevées pour le cas de Cu^{2+} en site Oh dans les spinelles (pour mémoire $A_{xx} = 20\text{ G}$, $A_{yy} = 70\text{ G}$, $A_{zz} = 130\text{ G}$ pour $\text{Cu}_{0,15}\text{Zn}_{0,85}\text{Al}_2\text{O}_{4-y}$). Or les raies de structure hyperfines traduisent l'existence d'une densité électronique s non nulle au noyau⁶⁵, et plus les valeurs sont élevées, plus le caractère covalent de la liaison Cu-O est prononcé.

Par ailleurs, il existe de fortes présomptions selon lesquelles le site du cation Cu^{2+} subirait également une distorsion Jahn-Teller dans le réseau würtzite.

Finalement, nous pouvons considérer dans un premier temps le cation Cu^{2+} dans ZnO comme un cation de substitution en site tétraédrique fortement distordu, et fortement contraint par le réseau würtzite. En clair, nous allons proposer un modèle de type cluster moléculaire (CuO_4). Ce cluster est écranté du champ cristallin par une forte densité électronique à caractère s. La configuration électronique pourrait alors être du type $(e)^4(t_2)^{5-\alpha} 4s^\alpha$. Des calculs en vue d'identifier la géométrie locale du cuivre dans ZnO par minimisation de l'énergie totale du réseau ainsi que les forces iono-covalentes autour des atomes ont été effectués. Ils vont permettre également de conclure sur la configuration électronique du cuivre par la détermination par la théorie fonctionnelle de densité du nombre d'électrons spins hauts et spins bas.

Tableau IV-7: Comparaison des paramètres du signal RPE du ZnO :Cu de différentes références

| ZnO :Cu | Dietz et coll ⁹³ | Hausmann et coll. ^{94,95,96} | Cette étude* |
|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|--------------|
| g_{\perp} | $1,531 \pm 0,002$ | $1,5182 \pm 0,0003$ | 1,52 |
| $g_{//}$ | $0,74 \pm 0,02$ | $0,7392 \pm 0,0005$ | 0,74 |
| $A_{//} = A_{zz}$ (G) | 415 ± 8 | 591 ± 1 | 330 |
| $A_{\perp} = A_{xx} = A_{yy}$ (G) | 492 ± 21 | $331,7 \pm 0,3$ | 330 |

* : étude sur polycristaux (poudre) d'où le manque de précisions sur les estimations du facteurs g et des constantes de couplage hyperfin.

IV.5.c Calculs théoriques : optimisation de géométrie, valence et degré de covalence du cuivre dans ZnO.

Les différentes hypothèses concernant l'environnement et le degré d'oxydation du cuivre inséré dans la matrice ZnO ont été envisagées et modélisées par des calculs théoriques (minimisation de l'énergie totale du réseau et optimisation des forces iono-covalentes exercées par tous les atomes du réseau, calcul des densités d'états totales et partielles) par Xavier Rocquefelte de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Par optimisation de géométrie et minimisation de l'énergie totale du réseau, l'environnement le plus stable pour le cuivre dans ZnO est alors déterminé. La densité électronique partielle sur le cuivre obtenue en spin polarisé permet d'évaluer le degré d'oxydation du cation dans cet environnement optimisé.

IV.5.c.1 *Hypothèse 1 : le cation cuivre est en substitution du zinc dans un site Td*

Après optimisation géométrique (figure IV-15), le cuivre II en substitution occupe donc un site tétraédrique présentant 3 distances courtes égales proches de 1,98 Å et une distance plus grande de l'ordre de 2,00 Å. Il s'agit de l'hypothèse correspondant à l'énergie totale la plus favorable.

Après opt. géo. :

Cu²⁺ en site Td_{Zn}

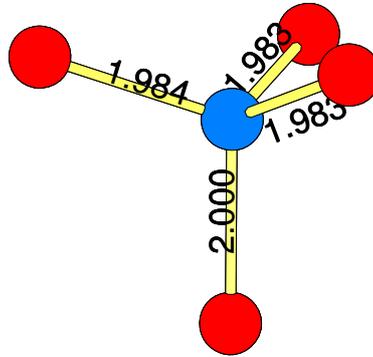


Figure IV-15 : Optimisation de géométrie pour l'hypothèse Cu²⁺ en substitution du zinc en site tétraédrique

IV.5.c.2 Hypothèse 2: le cation cuivre est en site Oh interstitiel, proche de la lacune de zinc

L'optimisation de géométrie (figure IV-16) dans ce cas conduit à la même conclusion que précédemment : le cuivre migre préférentiellement vers le site tétraédrique, déformé, de substitution.

Après opt. géo. :

Cu²⁺ en site Td_{Zn}

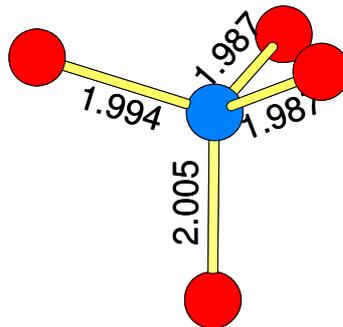


Figure IV-16 : Optimisation de géométrie pour Cu²⁺ en site octaédrique interstitiel loin de la lacune de zinc

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

IV.5.c.3 Hypothèse 3: le cation cuivre est en site Td interstitiel, proche de la lacune de zinc

De même (figure IV-17), après optimisation de géométrie, le cuivre semble préférer occuper à nouveau le site tétraédrique du zinc.

Après opt. géo. :

Cu^{2+} en site Td_{Zn}

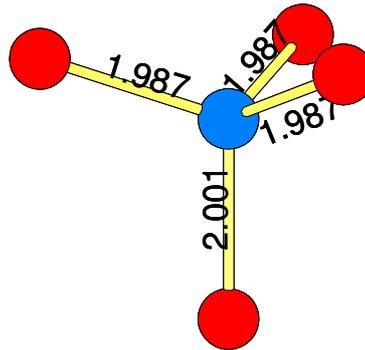


Figure IV-17 : Optimisation de géométrie pour Cu^{2+} en site tétraédrique interstitiel proche de la lacune

Pour l'ensemble de ces trois hypothèses, le cuivre se stabilise préférentiellement dans le site tétraédrique en substitution du zinc. L'optimisation de géométrie indique que le tétraèdre de coordination présente 3 distances égales proches de 1,98 Å et une distance plus grande proche de 2,00 Å. La détermination de la densité d'état relative au cuivre dans cette configuration (Td) réalisée en spin polarisé démontre que dans ces conditions, le cuivre est alors dans une configuration électronique d^9 : 5 spins hauts et 4 spins bas . Le calcul montre donc que le cuivre est bien stabilisé sous forme d'un cation Cu^{2+} .

IV.5.c.4 Hypothèse 4 : le cation cuivre est en site Oh interstitiel, loin de la lacune de zinc

L'optimisation de géométrie (figure IV-18) indique alors dans ce cas la migration du cuivre vers une coordination triangulaire, mais avec 10 électrons autour de lui ($3d^{10}$) soit sous forme de Cu^+ .

Après opt. géo. :

Cu⁺ en coord. triangulaire

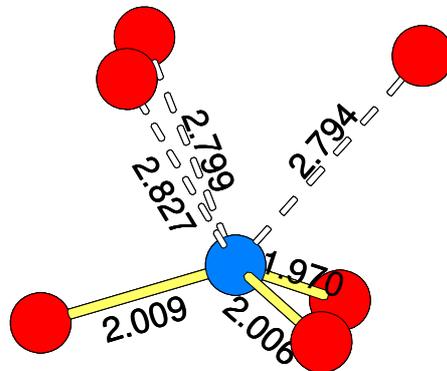


Figure IV-18 : Optimisation de géométrie pour Cu²⁺ en site octaédrique interstitiel loin de la lacune

IV.5.c.5 Hypothèse 5: le cuivre non chargé est en site Oh interstitiel, sans lacune de zinc

On retrouve là encore une coordinence triangulaire pour le cation cuivre, et la densité d'état révèle encore que le cuivre est à l'état monovalent Cu⁺.

Après opt. géo. :

Cu⁺ en coord. triangulaire

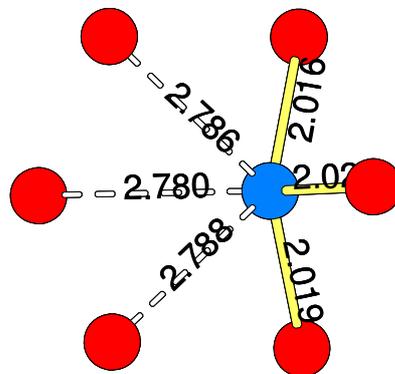


Figure IV-19 : Optimisation de géométrie pour le cuivre^o en site interstitiel octaédrique

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

IV.5.c.6 Hypothèse 6: le cation cuivre est en site Td interstitiel, loin de la lacune de zinc

Dans ce cas précis, l'optimisation de géométrie (figure IV-20) et la densité d'état relative au cuivre associée semblent proposer le cuivre au degré d'oxydation +I en coordinence linéaire. Dans ces conditions, il est important de noter l'existence d'une charge électronique déterminée par la distribution de charges partielles autour de la lacune de zinc, loin de l'ion Cu^+ en site interstitiel.

Après opt. géo. :

Cu^+ en coord. linéaire

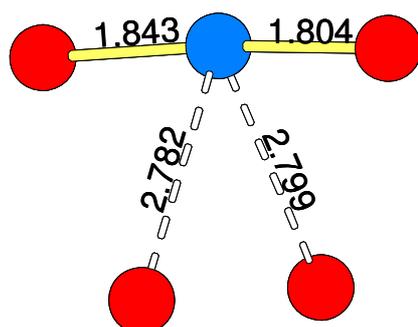


Figure IV-20 : Optimisation de géométrie pour l'ion Cu^{2+} en site tétraédrique interstitiel loin de la lacune

IV.5.c.7 Confrontation des hypothèses : proposition d'un modèle cluster moléculaire

Les trois premières hypothèses ont donc abouti à considérer le cuivre en substitution du zinc avec un degré d'oxydation +II. L'ensemble des autres hypothèses indiquent au contraire que le cuivre serait plutôt stabilisé au degré +I dans des coordinences plus basses comme la coordinence [3] ou [2].

Ces dernières suppositions suggèrent alors la présence d'un électron piégé dans une lacune de zinc dans le réseau würtzite provenant du cation cuivre introduit à l'état +II (figure IV-21). En conséquence, le signal RPE attendu serait celui relatif à un électron célibataire isolé, donc un signal isotrope intense à $g = 2$, ce qui n'est pas le cas.

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

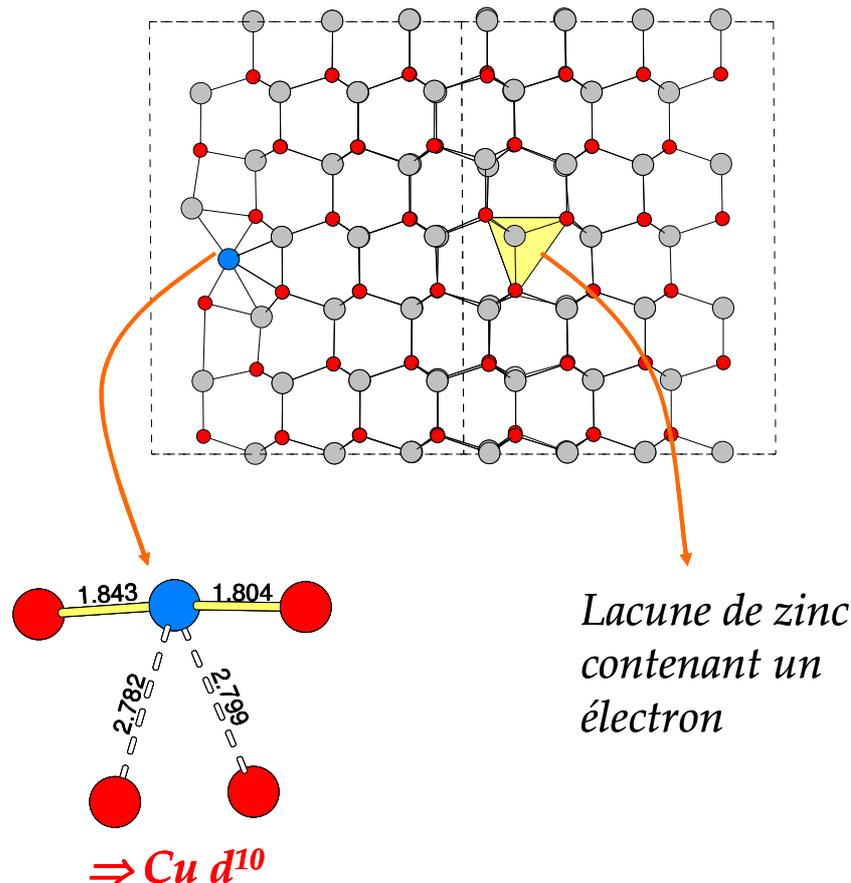


Figure IV-21 : Conséquence de l'hypothèse d'un cation Cu^+ en coordination linéaire dans la maille $\text{Zn}_{95}\text{Cu}_1\text{O}_{96}$

Sur la base de ces optimisations de géométrie couplées au calcul des densités d'états partielles et intégrées, il apparaît donc que l'hypothèse du cation Cu^{2+} en substitution du zinc reste la plus raisonnable.

Dans ce cadre, un calcul de densité d'états partielle du cuivre et intégrée en spin polarisé (tenant donc compte de la répartition spins hauts et spin bas) pour l'ensemble de la structure a été réalisé (figure IV-22). La courbe rouge indique la contribution spin haut et la courbe bleue la contribution spin bas pour l'ensemble de la structure optimisée. La densité d'état intégrée rend compte de la configuration totale du système. Au niveau de Fermi, on remarque que la différence de la densité intégrée en spin haut et bas diffère d'une unité environ indiquant pour l'ensemble de la structure l'existence d'un électron célibataire (soit Cu^{2+}).

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

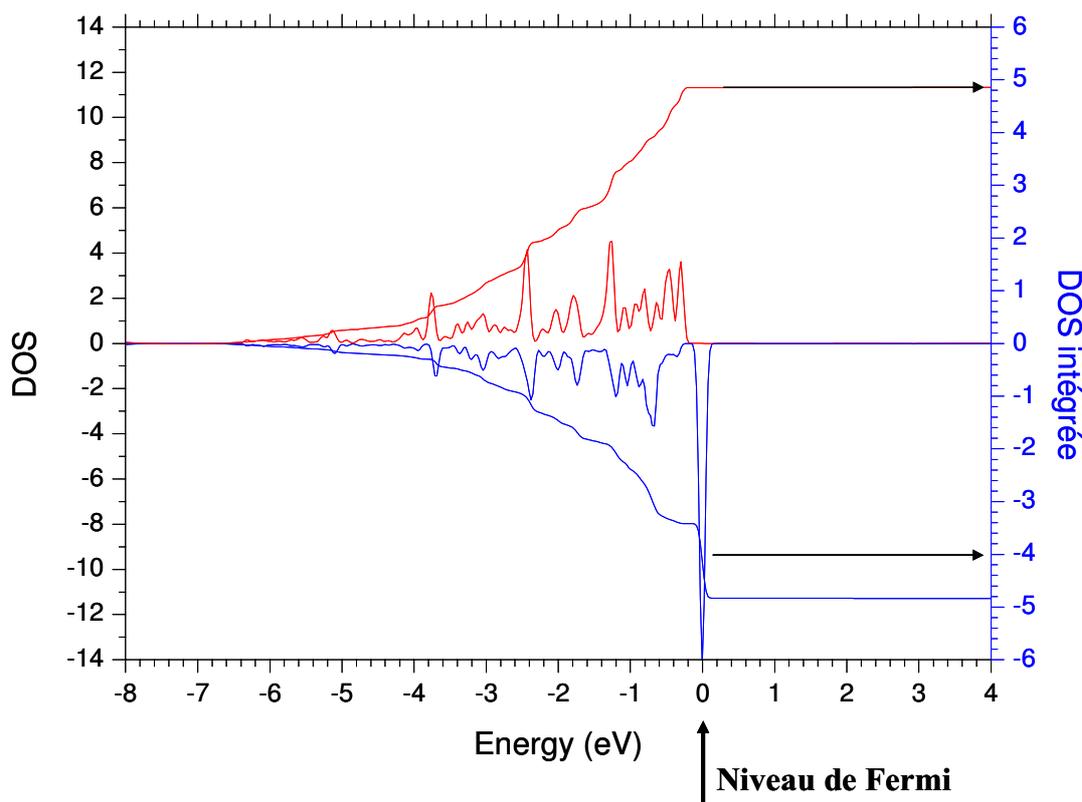


Figure IV-22 : Densité d'état partielle du cuivre pour l'hypothèse 1 (cation Cu^{2+} en substitution du zinc en site tétraédrique)

Ce calcul montre enfin de façon surprenante que les orbitales e et t_2 du cuivre dans le réseau ZnO ne subissent plus la levée de dégénérescence du champ cristallin avec deux bandes bien distinctes. Ces données de calcul corroborent alors parfaitement les mesures RPE interprétées avec l'hypothèse d'un cluster moléculaire (CuO_4), perdant l'influence du champ cristallin.

Par ailleurs, des calculs de fonctionnelles de densité pour déterminer la différence de spin portée par le cuivre et l'oxygène montrent dans cette approche qu'entre 57% et 75% du spin pour cette hypothèse serait portée par le cuivre. Ce qui confirme les conclusions issues des spectres RPE, à savoir que 40% de la densité des trous se retrouverait sur les orbitales t_2 ou π du cuivre.

L'ensemble de ces résultats permet donc finalement de proposer que le cuivre présent dans ZnO est à l'état bivalent (Cu^{2+}), dans un site de substitution (Td) du zinc mais sous la forme d'un cluster moléculaire (CuO_4) écranté du champ cristallin.

IV.5.d Effet thermochrome du composé ZnO:Cu

Le composé ZnO:Cu est un pigment jaune-vert à température ambiante. Nous avons pu observer une évolution prononcée des propriétés d'absorption dans le visible avec la température, phénomène qui à notre connaissance n'a jamais été reporté dans la littérature. Cependant, il est connu que l'oxyde de zinc blanc sous forme pulvérulente jaunit faiblement à haute température et ce changement de couleur est associé au déplacement du gap vers les faibles valeurs d'énergie sous l'effet de la température²¹.

En présence de cuivre, nous avons mis en évidence un fort rougissement ou brunissement de l'échantillon pour des températures supérieures à 400°C. L'effet thermochrome jaune à rouge vif est visible lorsque l'échantillon est trempé, mais il ne perdure pas plus de quelques minutes. Il n'a pas été possible de suivre in situ par réflexion diffuse les propriétés d'absorption sur l'ensemble de la gamme d'étude (200 à 2500 nm). Néanmoins, dans le spectre visible, nous avons pu suivre l'évolution de la position de la bande de transfert de charge pour l'échantillon ZnO:Cu (figure IV-23) pour des températures allant de l'ambiante à 500°C, soit jusqu'à la température où les phénomènes thermochromes deviennent nets.

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

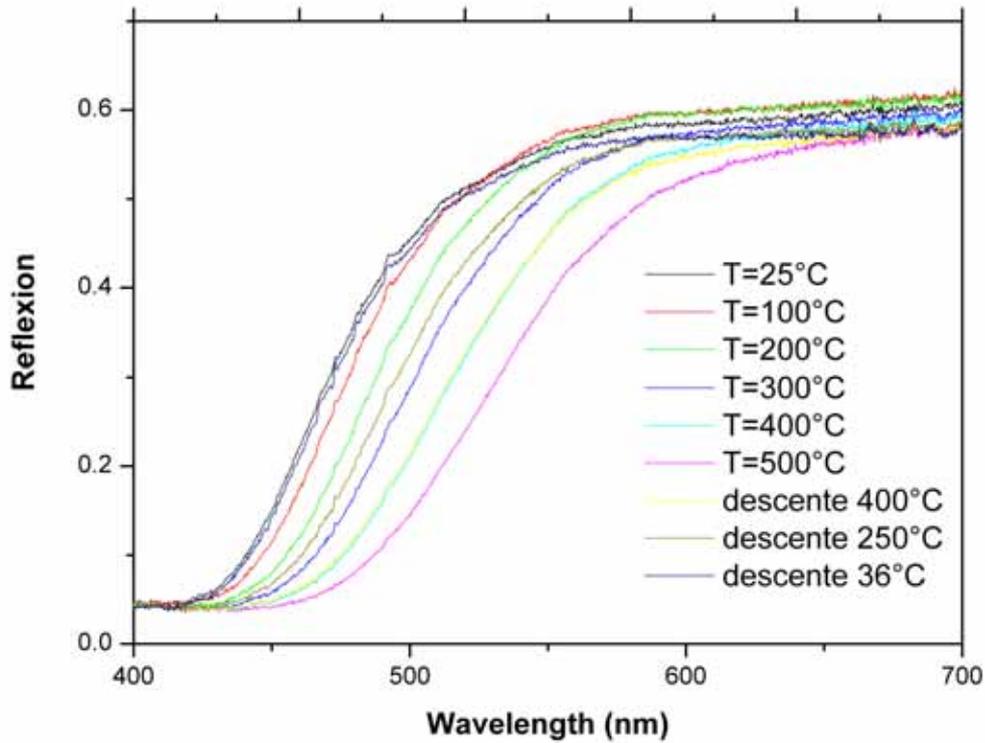


Figure IV-23: Evolution de la position de la bande de transfert de charge (BTC) d'un échantillon ZnO:Cu (2%) avec la température- Mesure en réflexion diffuse

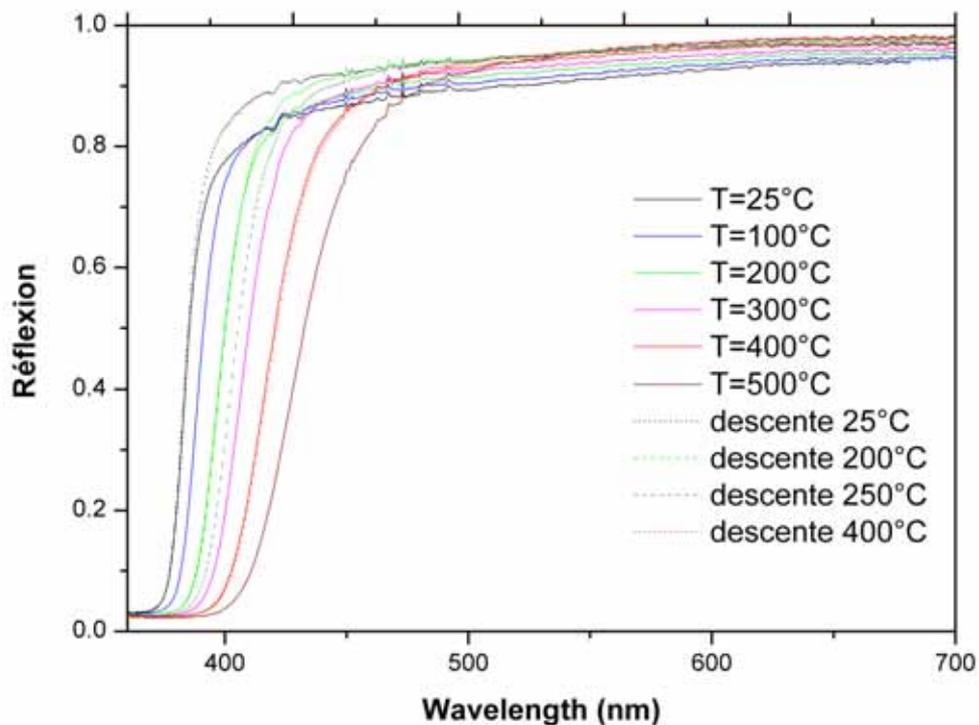


Figure IV-24 : Evolution de la position de la BTC avec la température pour ZnO non dopé

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

La même expérience a été réalisée sur l'oxyde ZnO non dopé, et la bande de transfert de charge est également déplacée vers les grandes longueurs d'onde avec la température, mais dans une moindre mesure (figure IV-24).

La superposition des spectres d'absorption à température ambiante et à 500°C pour les deux cas, ZnO non dopé et ZnO:Cu est alors tout à fait parlante (figure IV-25).

Ces mesures de réflexion diffuse en température illustrent le caractère réversible de l'effet thermochrome, car les bandes de transfert de charge retrouvent leur position d'origine au cours de la descente en température. De plus, ces résultats semblent démontrer un réel phénomène d'assistance du cuivre dans le déplacement de la bande de transfert de charge, qui dans cette gamme de longueur d'onde se traduit par un fort effet thermochrome. Cet effet thermochrome réversible est illustré par la photographie présentée en figure IV-26.

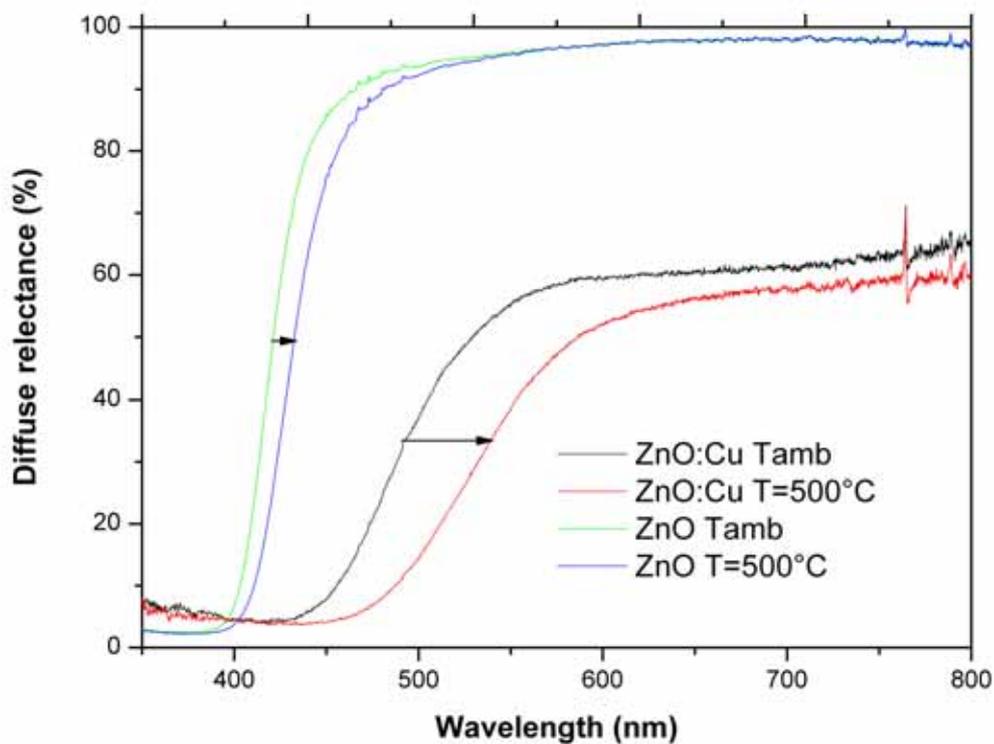


Figure IV-25 : Comparaison de l'amplitude d'évolution de la bande de transfert de charges dans ZnO et ZnO :Cu entre T = 500°C et T amb

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

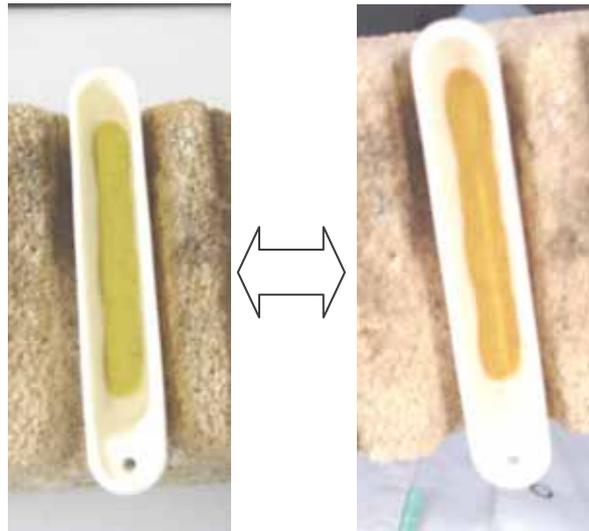


Figure IV-26 : Visualisation de l'effet thermochrome de ZnO:Cu (à gauche à température ambiante, à droite juste après la trempe effectuée à 600°C)

IV.5.e Diffraction des rayons X en température : évolution des distances inter atomiques M^{2+} -O en site Td avec la température

Le composé ZnO:Cu (2%) a été caractérisé par diffraction des rayons X en température afin de suivre la dilation de la maille et l'allongement des distances moyennes M^{2+} - O^{2-} en site tétraédrique en fonction de la température. L'appareillage utilisé est identique à celui présenté au point IV.2.b.

Pour l'affinement structural, il n'est pas possible de distinguer le cuivre du zinc. L'affinement est donc conduit en assimilant tous les cations à des cations Zn^{2+} , et les sites tétraédriques sont supposés être occupés par ces cations.

Le groupe d'espace est $P 6_3 m c$. Les cations occupent la position particulière 2b ($2/3, 1/3, 0$), et les anions O^{2-} occupent la position 2b ($2/3, 1/3, x$). Les résultats de l'affinement Rietveld du ZnO:Cu conduit à température ambiante et à $T = 600^\circ C$ sont résumés dans le tableau IV-8.

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

Tableau IV-8 : Affinement Rietveld à température ambiante et à T = 600°C de ZnO:Cu

| ZnO 5N 2% Cu (P 6 ₃ m c) Tamb | | | | | | |
|--|------|------------------|-----|-------------|--------------|-------------------|
| a = 3.2500 (1) Å | | c = 5.2043 (3) Å | | CRp = 12.3% | CRwp = 14.1% | RBragg = 4.82 |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Taux d'occupation |
| Zn | 2b | 2/3 | 1/3 | 0 | 0.89 (6) | 1 |
| O | 2b | 2/3 | 1/3 | 0.6182(22) | 0.77 (26) | 1 |

| ZnO 5N 2% Cu (P 6 ₃ m c) T= 600°C | | | | | | |
|--|------|------------------|-----|------------|--------------|-------------------|
| a = 3.2631 (2) Å | | c = 5.2186 (3) Å | | CRp = 17% | CRwp = 17.3% | RBragg = 6.51 |
| Atome | Site | x | y | z | Biso | Taux d'occupation |
| Zn | 2b | 2/3 | 1/3 | 0 | 1.77 (10) | 1 |
| O | 2b | 2/3 | 1/3 | 0.6145(32) | 2.00 (44) | 1 |

Les distances $M^{2+}-O^{2-}$ obtenues par l'affinement de type Rietveld de ZnO:Cu en température sont consignées dans le tableau IV-9. Les écarts-types corrigés sont indiqués entre parenthèses.

Tableau IV-9 :

| T (°C) | Distances en site tétraédrique (Å) | | Δd |
|--------|------------------------------------|---------------|------------|
| 25 | 1 x 1.986 (12) | 3 x 1.975 (4) | 0,011 |
| 100 | 1 x 1.98 (12) | 3 x 1.978 (4) | 0,002 |
| 200 | 1 x 1.973 (12) | 3 x 1.982 (4) | 0,009 |
| 300 | 1 x 1.987 (14) | 3 x 1.979 (4) | 0,008 |
| 400 | 1 x 1.994 (14) | 3 x 1.978 (4) | 0,016 |
| 500 | 1 x 1.971 (15) | 3 x 1.987 (5) | 0,016 |
| 600 | 1 x 2.012 (17) | 3 x 1.976 (5) | 0,036 |
| 700 | 1 x 2.008 (17) | 3 x 1.980 (5) | 0,028 |

Pour ZnO non dopé, les données de la littérature⁹⁷ de même que notre affinement Rietveld (cf tableau IV-10) indiquent également que le tétraèdre de coordination du zinc n'est pas isotrope et se constitue de trois distances égales de l'ordre de 1,969 Å, et une distance plus grande de l'ordre de 1,981 Å, soit un Δd de 0,012⁹⁷ (expérimentalement : $\Delta d = 0,023$ pour le ZnO de référence expérimental).

Tableau IV-10 : Distances Zinc-oxygène pour ZnO non dopé

| | |
|--|----------------------------|
| ZnO 5N Affinement Rietveld sur poudre CRp = 12.5% CRwp = 3.5% RBragg = 3.09 | d Zn-O (Å) |
| | 1,996 (8) 3 x 1,971 (3) |

On remarque donc qu'à partir de 400°C, la distorsion du site tétraédrique devient beaucoup plus importante (et la dilatation devient alors significative), et cette dernière atteint son maximum pour une température de 600°C, température à laquelle l'effet thermochrome est le plus visible. La déformation du site tétraédrique est surtout illustrée par un net allongement d'une des distances par rapport aux trois autres. Localement donc, le site tétraédrique légèrement déformé à température ambiante s'oriente vers une site de coordination du type pyramide à base triangulaire.

L'effet thermochrome peut alors être associé à la dilatation asymétrique du site tétraédrique occupé par un cation Cu^{2+} démontrée par les affinements de type Rietveld. L'hybridation cuivre-oxygène est donc fortement affectée avec la température, et semble évoluer d'une hybridation sp^3 vers une hybridation du type dsp^2 . Les orbitales 4s du cuivre se rapprocheraient des orbitales d du cuivre, permettant d'abaisser la valeur de la bande interdite. Cette hybridation d-s est favorisée à haute température par la distorsion forte du site tétraédrique occupé par les cations Cu^{2+} en substitution des cations Zn^{2+} .

La bande intense observée dans l'IR pour ZnO :Cu peut donc être le reflet de transitions intra-atomiques du cuivre II en site tétraédrique très distordu, ces transitions ayant alors des probabilités plus élevées que dans un site régulier. De plus, l'hybridation d-s des orbitales du cuivre est assez marquée dans ce site de substitution, de sorte que des transitions intra-atomiques du type d-s (p) sont également possibles dans cette gamme de longueur d'onde.

L'effet thermochrome associé au composé ZnO :Cu, réversible, ne trouve donc pas les mêmes origines que l'effet thermochrome irréversible observé pour $\text{Zn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_{3,98}$. Dans ce cas précis, ce ne sont plus les effets de la valence du cuivre qui sont responsables de l'évolution des propriétés d'absorption, mais des effets de covalence.

IV.5.f Voie d'estérification appliquée au cas de ZnO :Cu

La voie de synthèse dite d'estérification a été entreprise pour la synthèse d'échantillons ZnO:Cu, afin d'obtenir des poudres de faible granulométrie comme dans le cas des composés $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ de type spinelle. Malheureusement par cette voie, il n'a pas été possible d'obtenir des phases pures. De façon systématique, le cuivre cristallise sous forme d'oxyde CuO en phase secondaire et n'est donc pas inséré dans le réseau würtzite. De plus, les diagrammes de diffraction des rayons X indiquent que les tailles des domaines de cohérence des particules d'oxyde de zinc formées en phase majoritaire ne sont pas réduites de façon significative par cette voie de préparation.

Les observations faites précédemment quant à l'état de contrainte des cations Cu^{2+} dans la maille de ZnO (forte covalence, forte délocalisation des électrons d) semblent indiquer que le réseau würtzite limite très fortement les possibilités de solution solide $Zn_{1-x}Cu_xO$. La solubilité du cuivre dans ZnO est d'ailleurs étonnamment faible. Nous l'avons expérimentalement évaluée à moins de 4% molaire alors que les éléments cuivre et zinc sont voisins dans la classification périodique. La réduction de la taille des particules impliquerait une forte augmentation de la surface spécifique. Dès lors en surface les états de valence sont moins stabilisés qu'au cœur du réseau car les potentiels de Madelung sont plus faibles, de même que les états de conduction sont plus déstabilisés. Il en résulte une réduction des interactions électrostatiques et un accroissement probable de l'hybridation qui peut se traduire par une diminution du gap optique. Les cations cuivre contraints dans le réseau würtzite ont tendance aussi à migrer en surface du matériau pour abaisser leur degré d'hybridation avec les ions oxygène. Ainsi, la forte concentration en cuivre que l'on va tout naturellement trouver en surface se traduit expérimentalement par une démixtion avec formation de CuO. C'est la raison pour laquelle il semble délicat de stabiliser de l'oxyde de zinc dopé cuivre sous forme nanométrique.

IV.5.g Conclusion partielle

L'effet thermochrome réversible observé pour ZnO :Cu est basé sur l'état de contrainte du cuivre dans ZnO. La forte covalence mise en évidence par RPE peut être modulée par la température. Localement, une déformation du site tétraédrique vers une distribution 3+1 permet au cuivre de relaxer vers un état d'hybridation $sp^3 \rightarrow dsp^2$.

Evolution de la valence et de la covalence de l'entité cuivre dans une matrice spinelle et effets thermochromes associés

La covalence de la liaison cuivre-oxygène est un paramètre modulable d'où la réversibilité de l'effet thermochrome.

IV.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu illustrer au sein de deux types structuraux comment la versatilité de la valence et de la covalence du cuivre conduisait à une évolution des propriétés thermochromes, qui peuvent être réversibles dans le cas de ZnO :Cu ou irréversibles dans le cas du spinelle $Zn_{0,85}Cu_{0,15}Al_2O_{3,98}$.

La possibilité d'existence de différents degrés d'oxydation permet d'une part de stabiliser une valence mixte pour le cuivre dans des oxydes de type spinelle lorsque les conditions de synthèse sont suffisamment douces pour pouvoir conduire à des matériaux de grande surface spécifique. Les transferts probables d'intervalence autant que les transitions intra-atomiques relatives au cuivre permettent d'expliquer les colorations des pigments obtenus. La valence mixte reste un état métastable pour l'oxyde en question et l'amorçage de l'oxydation $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + 1 e^-$ par un simple traitement thermique sous air conduit à l'évolution naturelle du cuivre vers son état d'oxydation le plus stable, +II. Dans ce cas, le gain énergétique pour la structure est tel que le phénomène est irréversible. Néanmoins, la valence mixte semble être privilégiée pour les compositions $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ avec $x < 1/6$, où les effets électroniques provoqués par la distorsion Jahn-Teller du cuivre restent prépondérants par rapport aux effets stériques au sein du réseau.

Par ailleurs, sa configuration électronique proche de celle du zinc conduit le cuivre à adopter dans l'oxyde de zinc un environnement tétraédrique compact avec une hybridation cuivre-oxygène conséquente. Les fortes contraintes imposées par le réseau würtzite peuvent être atténuées sous l'effet d'une élévation de la température. Le cation cuivre va alors évoluer dans son environnement, jusqu'à provoquer des distorsions du site cristallographique plus importantes. La modulation de la covalence de la liaison cuivre-oxygène implique alors une diminution des énergies de transferts de charge qui se traduit par un décalage important du front d'absorption vers les longueurs d'onde du visible. Toutefois l'énergie totale du réseau va l'emporter sur le gain local associé au cuivre subissant cette forte hybridation. La structure relaxe alors avec la diminution de la température. Ainsi la variation élastique de la covalence de la liaison cuivre-oxygène avec la température donne à l'effet thermochrome associé un caractère réversible.

Conclusion générale

L'élément cuivre de part sa variété de degrés d'oxydation et de coordinences peut être stabilisé dans de nombreuses matrices oxygénées.

Dans la solution solide $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ préparée par voie solide, la distribution cationique entre les différents sites tétraédriques (Td) et octaédriques (Oh) du réseau spinelle conditionne fortement les propriétés d'absorption de la série. Les contraintes occasionnées par l'effet Jahn-Teller du cuivre en site octaédrique ont permis de mettre en évidence deux zones de composition critique, $0 < x < 1/6$ et $x > 4/7$ autour desquelles les propriétés structurales de la solution solide que sont le paramètre de maille, le taux d'inversion global, le taux d'inversion ramené au cuivre et les distances inter-atomiques en site 8a et 1-d évoluent singulièrement. Ce sont les effets électroniques pour la première zone, et les effets stériques pour la seconde, tous deux associés au cuivre, qui permettent d'expliquer ces évolutions significatives.

Les transitions électroniques de type transfert de charge et transitions intra-atomiques d-d voire d-s relatives au cuivre sont fortement influencées par cette évolution structurale. Le décalage des positions et la variation de l'intensité des bandes d'absorption associées rendent compte de l'évolution de l'hybridation de la liaison cuivre-oxygène dans le réseau lorsque le taux de cuivre dans le spinelle augmente.

Des nouveaux transferts électroniques peuvent apparaître dans le spectre d'absorption de la série dès lors qu'une valence mixte pour le cuivre peut être stabilisée par une voie de synthèse plus douce que constitue la polyestérification. Les degrés d'oxydation +I et +II pour le cuivre cohabitent en effet dans la structure spinelle pour des taux de cuivre inférieurs ou proches de la première composition critique $x = 1/6$. Les échantillons alors préparés développent une surface spécifique plus élevée que ceux préparés par voie solide classique, favorisant ainsi des états de valence réduits, tels que Cu^+ . Le rôle important des effets électroniques dans cette gamme de la solution solide pourrait expliquer un taux conséquent de cuivre à l'état Cu^+ pour la composition $Zn_{0,85}Cu_{0,15}Al_2O_{3,98}$. Au-delà de cette composition critique, les effets stériques deviennent plus importants, et la stabilisation d'une valence mixte

Conclusion générale

$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ est conditionnée par la taille des cations, leur préférence géométrique, et le taux de lacunes. Ainsi pour $x > 0,40$, une réaction de dismutation est proposée $2 \text{Cu}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{CuO}$, en accord avec les diagrammes d'Ellingham.

Dans ces conditions et pour la composition $\text{Zn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_{3,98}$, l'hypothèse de paires $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ a été avancée, en proportion égale avec des cations Cu^{2+} isolés en site tétraédrique et en site octaédrique. Elles donnent alors lieu à des transitions intenses dans le domaine du visible, et ces transferts peuvent à la fois être associés à des transferts de type intervalence et/ou à des transitions intra-atomiques relatives aux cations Cu^{2+} impliqués dans les paires et étant localement stabilisés en coordinence intermédiaire comme la coordinence [5].

Ces paires $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ stabilisées dans la structure restent néanmoins sensibles aux processus redox, et logiquement un traitement thermique sous air permet la migration des espèces dans le réseau et le retour à une situation stœchiométrique plus stable. Par conséquent, les propriétés d'absorption de l'oxyde évoluent en parallèle, et un fort effet thermochrome est associée à l'oxydation des paires $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ mises en évidence. De telles variations de couleur n'ont pas pu être observées pour les échantillons préparés par voie solide, pour lesquels la migration des espèces ne peut avoir lieu dans cette gamme d'énergie.

L'introduction de cations Cu^{2+} dans une matrice ZnO de type würtzite a démontré la flexibilité de la liaison cuivre-oxygène, même lorsque le cation est introduit dans un réseau compact au sein duquel des environnements limités autour de la symétrie tétraédrique n'étaient pas envisageables.

La forte hybridation de cette liaison probablement de type dsp^2 dans ce type de réseau traduit l'état de contrainte élevé subie par le cation Cu^{2+} , enclin à des distorsions du polyèdre de coordination. La caractérisation par RPE, et les calculs de structure électroniques ont d'ailleurs permis de conclure sur l'existence d'un cluster moléculaire du type (CuO_4) . Cette forte contrainte peut être momentanément atténuée par une dilatation de la maille sous l'effet de la température. Les allongements des distances inter-atomiques à haute température entraînent alors une sensible augmentation de l'hybridation. Les transferts de charge oxygène \rightarrow cuivre/zinc sont alors déplacés de façon considérable vers les longueurs d'onde du visible. Le phénomène d'origine tant structurale qu'électronique se traduit alors par un

Conclusion générale

effet thermochrome réversible du jaune-vert au rouge, ne persistant pas plus de quelques minutes lorsque l'échantillon est refroidi.

La mise en évidence de comportements si différents associés principalement aux cations zinc et cuivre semble montrer les rôles clés du type structural, de l'hybridation métal-oxygène associée aux environnements, et enfin l'influence conjointe des ces deux cations qui subissent des effets antagonistes.

Les conclusions de cette étude permettent d'ouvrir un champ plus large d'investigations. Ainsi, autour de ces résultats propres au réseau spinelle de type $ZnAl_2O_4$, deux axes de recherche peuvent être développés. Le premier concerne la substitution des ions Al^{3+} par des ions moins polarisants comme Ga^{3+} , conduisant à une dilatation de la maille et une modification probable de la stabilisation des états de valence +I et +II pour le cuivre. Par ailleurs, la discussion autour des différents taux critiques devra être corroborée. Des études structurales à basse température pourront être menées afin de mettre en évidence une éventuelle surstructure associée à un ordre cationique et anionique.

Le second point concerne la recherche de nouveaux types structuraux à base de zinc et de cuivre, au autour d'autres ions à effet Jahn-Teller (JT) comme le Mn^{3+} . Il s'agira de modifier le nombre de proches voisins autour de ces ions JT et permettre ainsi de faire évoluer les seuils critiques. Des interconnexions de blocs spinelle et de couches de type NaCl comme par exemple dans les structures grenats ou magnétoplombite, ou encore différentes séquences de plans d'octaèdres, de tétraèdres ou encore de bipyramides trigonales devraient permettre de moduler ces zones critiques.

Enfin, autour de $ZnO:Cu$ qui présente des propriétés d'absorption dans le visible et le proche IR tout à fait remarquables, il s'agirait éventuellement d'accroître le taux de Cu^{2+} par substitution éventuelle d'autres cations ou anions.

D'autre part, du point de vue des applications, l'effet de la température sur les propriétés d'absorption NIR doit être étudié et la transition électronique intra-atomique de type d-s et d-d voire plus complexe doit être élucidée.

Bibliographie

- (1) Pagès-Camagna, S.; Colinart, S. The Egyptian Green Pigment: Its Manufacturing Process and Links to Egyptian Blue. *Archaeometry* **2003**, *45*, 637-658.
- (2) Asbrink, S.; Norrby, L. J. A Refinement of Crystal Structure of Copper (II) Oxide With Discussion of Some Exceptional E.s.d.'s. *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.* **1970**, *26*, 8-15.
- (3) Buljan, A.; Llundell, M.; Ruiz, E.; Alemany, P. Color and Conductivity in Cu₂O and CuAlO₂: a Theoretical Analysis of d¹⁰-d¹⁰ Interactions in Solid-State Compounds. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 338-344.
- (4) Kandpal, H. C.; Seshadri, R. First-Principles Electronic Structure of the Delafossites ABO₂ (A = Cu, Ag, Au; B = Al, Ga, Sc, In, Y): Evolution of d¹⁰-d¹⁰ Interactions. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1045-1052.
- (5) Ishiguro, T.; Ishizawa, N.; Mizutani, N.; Kato, M. High Temperature Structural Investigation of Delafossite Type Compound CuLaO₂. *J. Solid State Chem.* **1982**, *41*, 132-137.
- (6) Grande, V. B.; Muller-Buschbaum, H.; Schweizer, M. Zur Kristallstruktur Von Seltenerdmetalloxocupraten: La₂CuO₄, Gd₂CuO₄. *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, *428*, 120-124.
- (7) Weigl, C.; Range, K. J. Rhombohedral LaCuO₃: High-Pressure Synthesis of Single Crystals and Structure Refinement. *J. Alloys Compd.* **1993**, *200*, L1-L2.
- (8) Khasanova, N. R.; Izumi, F.; Hiroi, Z.; Takano, M.; Huang, Q.; Santoro, A. Redetermination of Structure of La₂Cu₂O₅ by Neutron Powder Diffraction. *Acta Crystallographica C* **1996**, *52*, 2381-2384.
- (9) Mercurio-Lavaud, D.; Frit, B. Structure Cristalline De La Variété Basse Température Du Pyrovanadate De Cuivre: Cu₂V₂O₇α. *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.* **1973**, *29*, 2737-2741.
- (10) Rea, J. R.; Bless, P. W.; Kostiner, E. The Crystal Structure of CuVO₃ (I), a Distorted Ilmenite-Type Derivative. *J. Solid State Chem.* **1972**, *5*, 446-451.
- (11) Lavaud, D.; Galy, J. Structure Cristalline De CuV₂O. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **1972**, *95*, 134-135.
- (12) Coing-Boyat, J. Structure De La Variété Ordinaire, Triclinique, De L'Orthovanadate De Cuivre (II), Cu₃(VO₄)₂. *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.* **1982**, *38*, 1546-1548.
- (13) Michel, C.; Raveau, B. Les Oxydes A₂BaCuO₅ (A = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb). *J. Solid State Chem.* **1982**, *43*, 73-80.

Bibliographie

- (14) Schiffler, S.; Müller-Buschbaum, H. BaNiYb₂O₅- Eine Verbindung, die nicht im BaNiLn₂O₅-Typ kristallisiert mit einem Beitrag über BaCuSm₂O₅. *Z. anorg. allg. Chem.* **1986**, *540-541*, 243-250.
- (15) Saez-Puche, R.; Climent, E.; Romero de Paz, J.; Martinez, J. L.; Monge, M. A.; Cascales, C. Crystal Field Splitting and Magnetic Behavior of Nd₂BaCuO₅ Single Crystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* **2005**, *71*, 024403-1-024403-9.
- (16) Parise, J. B.; Hyde, B. G. The Structure of Atacamite and Its Relationship to Spinel. *Acta Crystallographica C* **1986**, *42*, 1277-1280.
- (17) Cudennec, Y.; Riou, A.; G erault, Y.; Lecerf, A. Synthesis and Crystal Structures of Cd(OH)Cl and Cu(OH)Cl and Relationship to Brucite Type. *J. Solid State Chem.* **2000**, *151*, 308-312.
- (18) Susse, V. P. Verfeinerung Der Kristallstruktur Des Malachits, Cu₂(OH)₂CO₃. *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 146-151.
- (19) Zigan, F.; Schuster, H. D. Verfeinerung der Struktur von Azurit, Cu₃(OH)₂(CO₃)₂, durch Neutronbeugung. *Z. Kristallogr.* **1972**, *135*, 436.
- (20) Kawzoe, H.; Tasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. P-Type Electrical Conduction in Transparent Thin Films of CuAlO₂. *Nature* **1997**, *389*, 943.
- (21) Tilley, R. J. D. Colour and Optical Properties of Materials.; John Wiley & Sons: Chichester-England, **2000**.
- (22) Nassau, K. The Origins of Color in Minerals. *Am. Mineral.* **1978**, *63*, 219-229.
- (23) Andreozzi, G. B.; Halenius, U.; Skogby, H. Spectroscopic Active ^{IV}Fe³⁺-^{VI}Fe³⁺ Clusters in Spinel-Magnesioferrite Solid Solution Crystals: a Potential Monitor for Ordering in Oxide Spinel. *Phys. Chem. Miner.* **2001**, *28*, 435-444.
- (24) Stillwell, C. W. The Color of Ruby. *J. Phys. Chem.* **1926**, *30*, 1441.
- (25) Jahn, H. A.; Teller, E. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I-Orbital Degeneracy. *Proc. R. Soc. London A* **1937**, *161*, 220-235.
- (26) Day, J. H. Thermochromism. *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 65-80.
- (27) Rodriguez, F.; Hernandez, D.; Garcia-Jaca, J.; Ehrenberg, H.; Weitzel, H. Optical Study of the Piezochromic Transition in CuMoO₄ by Pressure Spectroscopy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* **2000**, *61*, 16 497-16 501.
- (28) Kapustyanyk, V. B.; Morchak, Y. M. Thermochromic Phase Transition in [NH₂(C₂H₅)₂]CuCl₄ Crystals. *J. Appl. Spectrosc.* **2000**, *67*, 1045-1049.
- (29) Duan, X. L.; Yuan, D. R.; Xu, D.; Lu, M. K.; Wang, X. Q.; Sun, Z. H.; Wang, Z. M.; Sun, H. Q.; Lu, Y. Q. Preparation and Characterization of Co²⁺-doped ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Glass Ceramics by the Sol-Gel Method. *Mater. Res. Bull.* **2003**, *38*, 705-711.

Bibliographie

- (30) Smit, J.; Wijn, H. P. J. Les Ferrites: Propriétés Physiques des Oxydes Ferrimagnétiques en Relation avec leur Application Technique; Bibliothèque technique de Philips Eindhoven: 1961.
- (31) Smart, J. S. Cations Distribution in Mixed Ferrites. *Phys. Rev.* **1954**, *93*, 847-850.
- (32) Porta, P.; Stone, F. S.; Turner, R. G. The Distribution of Nickel Ions Among Octahedral and Tetrahedral Sites in NiAl₂O₄-MgAl₂O₄ Solid Solutions. *J. Solid State Chem.* **1974**, *11*, 135-147.
- (33) Meenakshisundaram, A.; Gunasekaran, N.; Srinivasan, V. Distribution of Metal Ions in Transition Metal Manganites AMn₂O₄ (A: Co, Ni, Cu, or Zn). *Phys. Status Solidi A* **1982**, *69*, K15-K19.
- (34) Cox, P. A. The Electronic Structure and Chemistry of Solids; Oxford University Press: 1998.
- (35) Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.
- (36) Kashii, N.; Maekawa, H.; Hinatsu, Y. Dynamics of the Cation Mixing of MgAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ Spinel. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 1844-1848.
- (37) Livage, J.; Babonneau, F.; Chatry, M.; Coury, L. Sol-Gel Synthesis and NMR Characterization of Ceramics. *Ceram. Int.* **1997**, *23*, 13-18.
- (38) Schreyeck, L.; Wlosik, A.; Fuzellier, H. Influence of the Synthesis Route on MgAl₂O₄ Spinel Properties. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 483-486.
- (39) Kester, E.; Perriat, P.; Gillot, B.; Tailhades, Ph.; Rousset, A. Correlation Between Oxidation States of Transition Metal Ions and Variation of the Coercivity in Mixed-Valence Defect Spinel Ferrites. *Solid State Ionics* **1997**, *101-103*, 457-463.
- (40) Strobel, P.; Le Cras, F.; Seguin, L.; Anne, M.; Tarascon, J. M. Oxygen Nonstoichiometry in Li-Mn-O Spinel Oxides: A Powder Neutron Diffraction Study. *J. Solid State Chem.* **1998**, *135*, 132-139.
- (41) Sugiyama, J.; Atsumi, T.; Hioki, T.; Noda, S.; Kamegashira, N. Oxygen Nonstoichiometry of Spinel LiMn₂O_{4-δ}. *J. Alloys Compd.* **1996**, *235*, 163-169.
- (42) Massarotti, V.; Capsoni, D.; Bini, M.; Azzoni, C. B.; Paleari, A. Stoichiometry of Li₂MnO₃ and Li₂Mn₂O₄ Coexisting Phases: XRD and EPR Characterization. *J. Solid State Chem.* **1997**, *128*, 80-86.
- (43) Masquelier, C.; Tabuchi, M.; Ado, K.; Kanno, R.; Kobayashi, Y.; Maki, Y.; Nakamura, O.; Goodenough, J. B. Chemical and Magnetic Characterization of Spinel Materials in the LiMn₂O₄-LiMn₄O₉-Li₄Mn₅O₁₂ System. *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 255-266.
- (44) Le Cras, F.; Anne, M.; Bloch, D.; Strobel, P. Structural in-Situ Study of Li Intercalation in Li_{1+α}Mn_{2-α}O₄ Spinel-Type Oxides. *Solid State Ionics* **1998**, *106*, 1-10.

Bibliographie

- (45) Palos A.I.; Anne, M.; Strobel, P. Topotactic Reactions, Structural Studies, and Lithium Intercalation in Cation-Deficient Spinel with Formula Close to $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$. *J. Solid State Chem.* **2001**, *160*, 108-117.
- (46) Obi, Y. On the Crystal Distortion in Several Spinel Systems. *Phys. Status Solidi A* **1974**, *25*, 293-299.
- (47) Ohzuku, T.; Kitagawa, M.; Hirai, T. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell- Part III: X-Ray Diffractational Study on the Reduction of Spinel-Related Manganese Dioxide. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 769-775.
- (48) Couderc, J.J.; Fritsch, S.; Brien, M.; Vanderschaeve, G.; Fagot, M.; Rousset, A. A Transmission electron-microscopy Study of Lattice Defects in Mn_3O_4 Hausmannite. *Philos.Mag.B* **1994**, *70*, 1077-1094.
- (49) Yamaguchi, H.; Yamada, A.; Uwe, H. Jahn-Teller Transition in LiMn_2O_4 Studied by X-Ray-Absorption Spectroscopy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* **1998**, *58*, 8-11.
- (50) Rocquefelte, X.; Whangbo, M.-H.; Jovic, S. Structural and Electronic Factors Controlling the Refractive Indices of the Chalcogenides ZnQ and CdQ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3594-3598.
- (51) Jun, S. T.; Choi, G. M. Composition Dependence of the Electrical Conductivity of $\text{ZnO}(\text{n})\text{-CuO}(\text{p})$ Ceramic Composite. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 695-699.
- (52) Satoh, H.; Kudoh, K.; Yoshio, K.; Yamazaki, T.; Matsuki, K.; Shimono, I.; Sakagami, N.; Onodera, A. Effect of Cu-Doping on II-IV Semiconducting ZnO. *Ferroelectrics* **2001**, *264*, 139-144.
- (53) Imai, Y.; Watanabe, A. Comparison of Electronic Structures of Doped ZnO by Various Impurity Elements Calculated by a First-Principle Pseudopotential Method. *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.* **2004**, *15*, 743-749.
- (54) Ozgur, U.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoc, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *Journal of Applied Physics* **2006**, *98*, 41301-41404.
- (55) McCarthy, M.; Harrison, N. M. Ab Initio Determination of the Bulk Properties of MgO. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* **1994**, *49*, 8574-8576.
- (56) Cooley, R. F.; Reed, J. S. Equilibrium Cation Distribution in NiAl_2O_4 , CuAl_2O_4 , and ZnAl_2O_4 Spinels. *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, *55*, 395-398.
- (57) Van der Laag, N. J.; Snel, M. D.; Magusin, P. C. M. M.; De With, G. Structural, Elastic, Thermophysical and Dielectric Properties of Zinc Aluminate (ZnAl_2O_4). *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 2417-2424.
- (58) Burns, R. G. Mineralogical Applications of Crystal Field Theory; Syndics of the Cambridge University Press: **1970**.

Bibliographie

- (59) Dunitz, J. D.; Orgel, L. E. Electronic Properties of Transition-Metal Oxides II: Cation Distribution Amongst Octahedral and Tetrahedral Sites. *J. Phys. Chem. Solids* **1957**, *3*, 165-340.
- (60) Grimes, R. W.; Anderson, A. B.; Heuer, A. H. Predictions of Cation Distributions in AB_2O_4 Spinel From Normalized Ion Energies. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1-7.
- (61) Levy D.; Pavese A.; Sani A.; Pischedda V. Structure and compressibility of synthetic $ZnAl_2O_4$ (gahnite) under high-pressure conditions, from synchrotron X-ray powder diffraction. *Physics and Chemistry of Minerals* **2001**, *28*, 612-618.
- (62) Otero Arean, C.; Diez Vinuela, J. S.; Rubio Gonzalez, J. M.; Mata Arjona, A. Crystal Chemistry of $Cu_xZn_{1-x}Al_2O_4$ Spinel. *Mater. Chem.* **1981**, *6*, 165-174.
- (63) Waskowska, A.; Gerward, L.; Staun Olsen, J.; Steenstrup, S.; Talik, E. $CuMn_2O_4$: Properties and the High-Pressure Induces Jahn-Teller Phase Transition. *J. Phys. : Condens. Matter* **2001**, *13*, 2562.
- (64) Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A* **1976**, 751.
- (65) Abragam, A.; Bleaney, B. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions; Dover Publications: **1986**.
- (66) Ham, F. S. Dynamic Jahn-Teller Effect in Paramagnetic Resonance Spectra: Orbital Reduction Factors and Partial Quenching of Spin-Orbit Interaction. *Phys. Rev.* **1965**, *138*, 1727-1740.
- (67) Kubelka, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, *38*, 448-457.
- (68) Vargas, W. E. Inversion Methods From Kubelka-Munk Analysis. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2002**, *4*, 452-456.
- (69) Kapustyanyk, V. B. Temperature Evolution of the Optical Absorption Edge in the AB_2X_4 Type Compounds with Organic Cation. *Phys. Status Solidi B* **1997**, *204*, 877-887.
- (70) Pappalardo, R. Absorption Spectra of Cu^{2+} in Different Crystal Coordinations. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 554-571.
- (71) Broser, I.; Maier, H.; Schulz, H. J. Fine Structure of the Infrared Absorption and Emission Spectra of Cu^{2+} in ZnS and CdS Crystals. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 2135-2138.
- (72) Chapple, F. H.; Stone, F. S. The Optical Properties of the Cupric Ion in Oxide Crystal Fields of Differing Symmetries. *Proc. Br. Ceram. Soc.* **1964**, *1*, 45-58.
- (73) Sharpe, P. K.; Vickerman, J. C. Solid State Properties of Copper Containing Spinel Solid Solutions ($Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1977**, *73*, 505-513.
- (74) Gratzel, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature* **2001**, *414*, 338-344.

Bibliographie

- (75) Pechini M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and nobiates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent US 3 330 697. **1967-07-11**.
- (76) Robbins, M.; Darcy, L. Cooperative Jahn-Teller Distortions and Site Preferences in Cu²⁺-Containing Spinel. *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, *27*, 741-743.
- (77) Wu, L.; Wiesmann, H. J.; Moodenbaugh, A. R.; Klie, R. F.; Zhu, Y.; Welch, D. O.; Suenaga, M. Oxidation State and Lattice Expansion of CeO_{2-x} Nanoparticles As a Function of Particle Size. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* **2004**, *69*, 125415-125419.
- (78) Kung, H. H. Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis; Elsevier Science: New-York, **1989**.
- (79) Thorp, J. S.; Skinner, A. R. The Dependence of EPR Linewidth on Concentration in Mn/MgO Single Crystals. *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, *69*, 34-42.
- (80) Ammar, A.; Wichainchai, A.; Doumerc, J. P.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P. Comparaison des Réponses Spectrales d'Électrodes de CuAlO₂ Et CuCrO₂. *C. R. Acad. Sci. Ser. II : Mec. , Phys. , Chim. , Sci. Univers, Sci. Terre* **1986**, *303*, 353-356.
- (81) Trari, M.; Topfer, J.; Doumerc, J. P.; Pouchard, M.; Ammar, A.; Hagenmuller, P. Room Temperature Oxidation of Delafossite-Type Oxides. *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 104-110.
- (82) Patel, R. N.; Kumar, S.; Pandeya, K. B. Synthesis and Spectral Studies of Mixed-Valence Copper (II)-Copper(I) Complexes. *Indian J. Chem.* **2001**, *40A*, 1104-1109.
- (83) Parker, I. H. Cu²⁺ in Ammonium Fluoride- a Tetrahedral Site. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **1971**, *4*, 2967-2978.
- (84) Smit, J. Ion Configurations in Spinel. *Solid State Commun.* **1968**, *6*, 745-746.
- (85) Mabbs, F. E.; Machin, D. J. Magnetism and Transitions Complexes; Chapman and Hall Ltd: London, **1973**.
- (86) Hadjiivanov, K. I. Identification of Neutral and Charged N_xO_y Surface Species by IR Spectroscopy. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2000**, *42*, 71-144.
- (87) Hadjiivanov, K. I.; Vayssilov, G. N. Characterization of Oxide Surfaces and Zeolithes by Carbon Monoxide as an IR Probe Molecule. *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 308-491.
- (88) Mao, Z.; Chao, H. Y.; Che, C. M.; Fu, W. F.; Cheung, K. K.; Zhu, N. ³[(d_{x²-y²)_g(p_z)] Excited States of Binuclear Copper (I) Phosphine Complexes: Effect of Copper-Ligand and Copper-Copper Interactions on Excited State Properties and Photocatalytic Reductions of the 4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridinium Ion in Alcohols.} *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2885-2897.
- (89) Kulkarni, R. G.; Trivedi, B. S.; Joshi, H. H.; Baldha, G. J. Magnetic Properties of Copper Ferrite Aluminates. *J. Magn. Magn. Mater.* **1996**, *159*, 375-380.

Bibliographie

- (90) Mathur, S.; Veith, M.; Haas, M.; Shen, H.; Lecerf, N.; Huch, V.; Hufner, S.; Haberkorn, R.; Beck, H.; Jilavi, M. Single-Source Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline ZnAl₂O₄: Structural and Optical Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 1921-1928.
- (91) Chien, C. H.; Chiou, S. H.; Guo, S. H.; Yao, Y. D. Electronic Structure and Magnetic Moments of 3d Transition Metal-Doped ZnO. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *282*, 275-278.
- (92) Schröer, P.; Krüger, P.; Pollmann, J. First-Principles Calculation of the Electronic Structure of the Würtzite Semiconductors ZnO and ZnS. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* **1993**, *47*, 6971-6980.
- (93) Dietz, R. E.; Kamimura, H.; Sturge, M. D.; Yariv, A. Electronic Structure of Copper Impurities in ZnO. *Phys. Rev.* **1963**, *132*, 1559-1569.
- (94) Hausmann, A.; Schreiber, P. Electron Spin Resonance of Divalent Copper in Zinc Oxide. *Solid State Commun.* **1969**, *7*, 631-633.
- (95) Hausmann, A.; Schallenberg, B.; Roll, R. Electronic Structure of Copper in Zinc Oxide. *Z. Phys. B* **1979**, *34*, 129-134.
- (96) Hausmann, A.; Schallenberg, B.; Roll, R. A New Model for ZnO:Cu undergoing Dynamic Jahn-Teller Coupling. *Z. Phys. B* **1980**, *40*, 1-7.
- (97) Albertsson, J.; Abrahams, S. C.; Kvik, A. Atomic Displacements, Anharmonic Thermal Vibration, Expansivity and Pyroelectric Coefficient Thermal Dependences in ZnO. *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.* **1989**, *45*, 34-40.

Annexes

Annexe 1 : Affinement des diffractogrammes des rayons X par la méthode de Rietveld - Etude sur poudre _____ - 177 -

Annexe 2 : Résonance paramagnétique électronique _____ - 181 -

Annexe 3 : Evaluation des propriétés d'absorption dans l'UV-Visible-NIR par réflexion diffuse sur poudre _____ - 183 -

Annexe 4 : Mesures magnétiques _____ - 185 -

Annexe 5 : Evolution des propriétés d'absorption des spinelles $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_{4-\delta}$ ($x = 0,20, 0,30, 0,40, 0,50$) synthétisées par voie d'estérification après un recuit sous air à 1000°C _____ - 187 -

Annexe 1 : Affinement des diffractogrammes des rayons X par la méthode de Rietveld - Etude sur poudre

Cette méthode est destinée à affiner la structure cristalline d'échantillons polycristallins à partir des données de diffraction des rayons X. Elle est essentiellement basée sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction :

$$M = \sum w_i [Y_{i\text{calc}} - Y_{i\text{obs}}]^2$$

Dans laquelle

- w_i représente le poids statistique de chaque réflexion, $w_i = (1/\sigma^2) Y_{i\text{obs}}$
- $Y_{i\text{obs}}$ est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$
- $Y_{i\text{calc}}$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$ à partir de l'expression

$$Y_{i\text{calc}} = K \sum_k J_k L_k F_k^2 \Omega(2\theta_i, k) + Y_{fci}$$

- avec
- K : facteur d'échelle
 - J_k : facteur de multiplicité de la réflexion k
 - L_k : facteur de Lorentz-polarisation
 - F_k : facteur de structure de la réflexion k
 - $\Omega(2\theta_{i,k})$: fonction qui décrit le profil de la réflexion k
 - Y_{fci} : la valeur du fond continu à $2\theta_i$

Les différents composés préparés ont systématiquement été analysés par diffraction des rayons X. Ces analyses ont pour la plupart été réalisées à température ambiante. Pour certains composés, des analyses en température ont également été effectuées, notamment pour le suivi de l'évolution du volume de la maille et du taux d'inversion de certains spinelles en fonction de la température.

L'analyse des diffractogrammes consiste à comparer le diagramme expérimental à un diagramme calculé en se basant sur une hypothèse structurale qui comprend :

- Le groupe d'espace
- Les paramètres de maille
- Une modélisation du bruit de fond par un polynôme de degré 5 :

$$P(2\theta) = A_0 + A_1 * (2\theta) + A_2 * (2\theta)^2 + A_3 * (2\theta)^3 + A_4 * (2\theta)^4 + A_5 * (2\theta)^5$$

Annexes

- Une modélisation de la forme des raies par une fonction Pseudo-Voigt (PV), combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne:

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G \quad \text{avec } L : \text{Fonction Lorentzienne}$$

G : Fonction Gaussienne

η : valeur comprise entre 0 et 1

La largeur des raies est également modélisée. Le modèle tient compte des différents paramètres influant sur la largeur de raie que sont :

- la fonction de distribution des longueurs d'onde
- la fonction instrumentale (fentes du diffractomètre...) qui induit une forme de type gaussienne
- la fonction de l'échantillon lorsque la taille des cristallites est inférieure à 1 μm qui induit une forme de type lorentzienne

Deux cas peuvent se produire :

● Le produit est très bien cristallisé avec des domaines de cohérence de taille supérieure à 500 nm et le diffractogramme est formé de réflexions très fines. La largeur des raies est principalement dû à l'appareillage, et non aux caractéristiques extrinsèques des particules. La largeur à mi-hauteur H des raies de diffraction est modélisée par l'équation de Caglioti qui néglige la fonction de l'échantillon:

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

● Le produit est toujours bien cristallisé mais les raies de diffraction sont nettement élargies à cause de la taille réduite des domaines de cohérence. Il faut alors tenir compte de la taille des cristallites et des micros contraintes qui peuvent s'exercer dans le cristal. La fonction Thompson-Cox-Hastings est alors préférée à la fonction de Caglioti et la fonction de type pseudo-Voigh. Elle repose sur deux principales hypothèses :

- Pour la largeur à mi-hauteur la contribution des cristallites est uniquement

lorentzienne : $H_L^2 = \frac{Y}{\cos \theta}$

- Pour la largeur à mi-hauteur la contribution des micros contraintes est uniquement

gaussienne : $H_G^2 = (DST)^2 \tan^2 \theta$

Annexes

Cependant la contribution des microcontraintes a souvent un effet négligeable et n'est donc pas toujours prise en compte.

Cette méthode des affinements dite de type Le Bail permet donc de positionner les raies et de vérifier le groupe d'espace mais ne prend pas en compte l'intensité des raies et ne permet pas d'identifier la position des atomes. Pour cela un affinement Riedveld est nécessaire. Il s'agit alors de compléter l'hypothèse structurale d'un affinement de profile en prenant en compte de :

- la nature des atomes constituant la maille (le nombre d'électrons impliqués dans la diffraction et les facteurs de structure en découlent)
- la position des atomes dans la structure
- les taux d'occupation des atomes pour chaque site.
- les coefficients d'agitation thermique de chaque atome.

L'accord entre les diffractogrammes théorique et expérimental est donné par les valeurs des facteurs de reliabilité R_p , CR_p , R_{wp} et CR_{wp} définis par les relations suivantes :

$$R_p = \frac{\sum |Y_{iobs} - Y_{icalc}|}{\sum Y_{iobs}}$$

$$CR_p = \frac{\sum |Y_{iobs} - Y_{icalc}|}{\sum (Y_{iobs} - Y_{fci})}$$

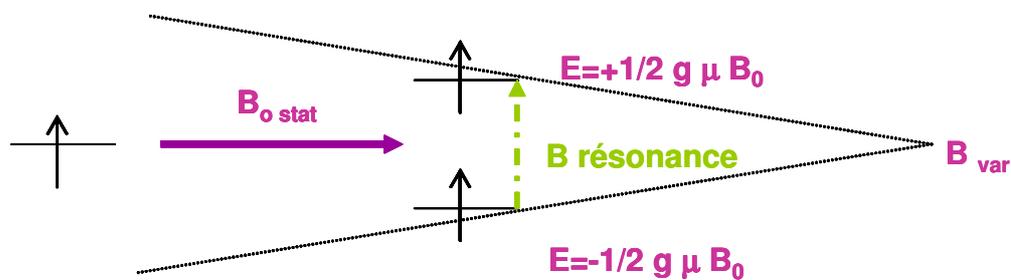
$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i [Y_{iobs} - Y_{icalc}]^2}{\sum w_i |Y_{iobs}|^2}}$$

$$C R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i [Y_{iobs} - Y_{icalc}]^2}{\sum w_i |Y_{iobs} - Y_{fci}|^2}}$$

Annexe 2 : Résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique consiste en l'étude de l'interaction d'un système paramagnétique placé dans un champ magnétique constant avec une radiation électromagnétique variable. En effet, dans de tels systèmes, il est possible d'observer les transitions entre les niveaux Zeeman provoqués par un champ magnétique externe.

Une transition de l'un de ces niveaux vers un niveau énergétique supérieur peut alors être induite par absorption d'une onde électromagnétique d'énergie égale à la valeur d'énergie séparant les deux niveaux.



Représentation schématique du principe de la RPE

La résonance paramagnétique, lorsqu'elle peut être mesurée, donne la description la plus directe et la plus précise de l'état fondamental de l'espèce paramagnétique et de l'effet de l'environnement cristallin sur les niveaux d'énergie de l'ion paramagnétique. La précision de la mesure de la résonance paramagnétique permet la détermination des paramètres clés du champ cristallin, ce qui est une mine d'informations pour la compréhension des structures fines observées dans les spectres d'absorption optiques dans le solide.

Le signal détecté correspond à la résonance lorsque $h\nu = \mu g B_{\text{res}} = \mu g B_0$.

On étudie alors la dérivée de l'absorption de l'onde hyperfréquence (champ variable) par rapport au champ magnétique appliqué.

La condition de résonance conduit à la relation donnant le facteur de Landé g :

Annexes

$$g = h\nu/\mu B_{\text{res}}$$

B_{res} = champ magnétique de résonance

$h\nu$ est l'énergie de l'onde hyperfréquence (dans notre cas nous avons travaillé en bande X à $\nu = 9,460$ GHz)

μ = magnéton de Bohr

La largeur de la raie résonante pic à pic rend compte de l'interaction entre les ions résonants, et est donc fonction de la concentration en espèces paramagnétiques (plus la concentration est élevée, plus les interactions sont fortes et plus le signal est large). Il est important de travailler avec des systèmes dilués ou dont la teneur en espèces paramagnétiques reste faible (< 20% molaire) dans le cas des spinelles à base de cuivre pour éviter les phénomènes de saturation.

Dans le cas d'un ion paramagnétique situé dans un site anisotrope (comme c'est le cas avec le cation Cu^{2+}), le facteur de Landé g est un tenseur symétrique d'ordre 3 et les trois paramètres g_x , g_y , g_z en sont les composantes principales et x , y et z les axes principaux du tenseur g qui sont généralement confondus avec les axes principaux du site cristallographique. En fonction de la symétrie plus ou moins élevée du site, le tenseur g peut être simplifié.

Dans le cas d'une symétrie cubique, $g_x = g_y = g_z$.

Dans le cas d'une symétrie axiale, $g_x = g_z = g_{\perp}$, et $g_y = g_{\parallel}$.

Dans le cas d'une symétrie orthorhombique, $g_x \neq g_y \neq g_z$.

Analyse :

L'échantillonnage consiste à prélever une faible quantité de poudre (masse typiquement de l'ordre de la centaine de mg pour ces spinelles) pour l'introduire dans un tube RPE. Les analyses sont effectuées à température ambiante et à $T=5\text{K}$ pour éviter les phénomènes parasites dus à l'agitation thermique. Les tubes sont donc dégazés avant analyse pour prévenir la solidification de vapeurs d'eau résiduelles, ce qui menacerait l'intégrité du tube. Il est soigneusement essuyé avant introduction dans l'appareillage pour éviter le dépôt de poussières paramagnétiques dans la cavité qui fausseraient l'analyse.

La fréquence de travail est $\nu = 9,460\text{GHz}$ (bande X).

Annexe 3 : Evaluation des propriétés d'absorption dans l'UV-Visible-NIR par réflexion diffuse sur poudre : théorie de Kubelka-Munk

La théorie de Kubelka-Munk est une approche basée sur le transfert de deux flux radiatifs se propageant en sens inverse, permettant de décrire avec une précision correcte les propriétés de réflexion des matériaux absorbants ou diffusants.

La formule mathématique du modèle a été initialement établie de façon empirique, et elle suppose une distribution isotrope de l'intensité de diffusion, de sorte que la composante spéculaire de la réflexion puisse être éliminée. Le modèle ne tient pas compte des interactions entre différentes longueurs d'onde et exclut ainsi l'étude des substances fluorescentes. Cette approximation est largement appliquée dans l'industrie de la peinture, et pour l'analyse des propriétés sélectives des pigments absorbants des radiations solaires.

On considère un revêtement d'une épaisseur X sur une surface infinie afin de pouvoir négliger l'influence des bords. Soient I et J deux flux lumineux, descendant et ascendant respectivement. On note K la fraction du flux lumineux qui est absorbée (coefficient d'absorption) et S la fraction du flux qui est diffusée (coefficient de diffusion) qui sont supposées être constantes dans la couche étudiée (voir figure ci-après).

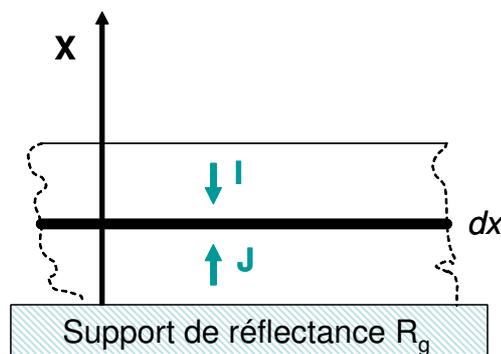


Schéma de principe du transfert de deux radiations se propageant en sens inverse

Le bilan des flux traversant une couche infinitésimale d'épaisseur dx conduit au système d'équations différentielles suivant :

$$-dI/dx = -(S + K) I + SJ$$

$$dJ/dx = -(S + K)J + SI$$

Annexes

Par dérivation des équations précédentes, on obtient l'expression de la réflexion diffuse corrigée par Kubelka-Munk :

$$R_{KM} = (1 - R_g[a - b \coth(bsh)] / (a + b \coth(bSh) - R_g))$$

où R_g est le coefficient de réflexion diffuse à l'interface substrat-revêtement,

h est l'épaisseur de revêtement

$$a = (S + K)/S \text{ et } b = (a^2 - 1)^{1/2}$$

Si R_0 est la réflexion diffuse mesurée pour le revêtement déposé sur un substrat noir ($R_g = 0$), et si R_1 est la réflexion diffuse mesurée pour le même revêtement mais déposé sur un substrat blanc, on a :

$$R_0 = 1 / (a + y) \text{ et}$$

$$R_1 = (1 - a + y) / (a + y - 1) \text{ avec } y = b \coth(bSh)$$

Dans le cas où le revêtement est épais, $(S+K)h \rightarrow \infty$ et par conséquent $R_0 \rightarrow R_1 \rightarrow R_\infty$, et on obtient l' équation de Kubelka-Munk :

$$K/S = (1 - R_\infty)^2 / (2 R_\infty)$$

Lorsque la taille des particules formant le revêtement absorbant est cinq fois supérieure à la longueur d'onde maximale du rayonnement, le coefficient de diffusion S est alors indépendant de la longueur d'onde. La courbe $K/S = f(E)$ est alors représentative du spectre d'absorption intrinsèque du matériau.

Dans le cas contraire, S est fonction de la longueur d'onde, et les propriétés d'absorption ne peuvent plus être représentées par la fonction $K/S = f(E)$, et on préfère alors représenter la densité optique $DO = -\log(R)$

Annexe 4 : Mesures magnétiques

Appareillage

L'ensemble des mesures magnétiques présentées dans ce travail a été réalisé à l'aide du magnétomètre à détecteur S.Q.U.I.D. (supraconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5S de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

L'appareil dont nous disposons fonctionne pour une gamme de température comprise entre $T=1,8\text{K}$ et $T=400\text{K}$.

Le principe de la mesure consiste à quantifier un flux magnétique traversant une boucle supraconductrice. Les mesures ont été réalisées en flux statique (DC). Dans ce cas, le flux magnétique est modifié par le déplacement de l'échantillon entre les bobines captrices.

Analyse

En pratique, le composé ($m \approx 100$ mg) est contenu dans une gélule pharmaceutique disposée dans une paille en plastique, qui est suspendue au bout d'une tige. L'ensemble est introduit dans le compartiment échantillon, et accroché à une unité transport qui assure le mouvement de l'échantillon. La gélule contenant le composé doit être centrée exactement entre les bobines captrices. Ce compartiment est maintenu sous une pression de 5 mm de Hg afin d'assurer le contact avec le système de régulation thermique disposé autour du compartiment échantillon.

Correction diamagnétique

Les mesures magnétiques effectuées au cours de ce travail ont pour but le dosage de l'espèce paramagnétique Cu^{2+} présente dans des composés de formule générale $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$. Les autres ions entrant dans la composition du spinelle ne sont pas paramagnétiques. Cependant, ils renferment des électrons en mouvement qui interagissent avec le champ magnétique en conséquence de la loi de Lenz. Il en résulte une susceptibilité non nulle, dite diamagnétique, négative (s'opposant au champ) de valeur absolue faible et ne dépendant ni du champ ni de la température. Les électrons du cuivre en sont également à l'origine. Cette propriété intrinsèque

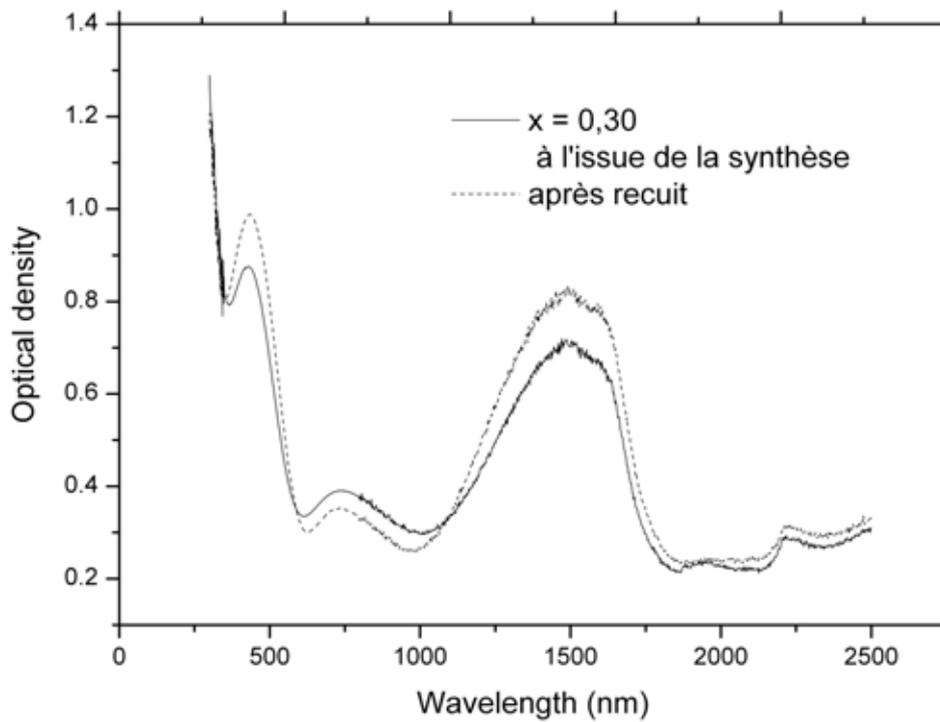
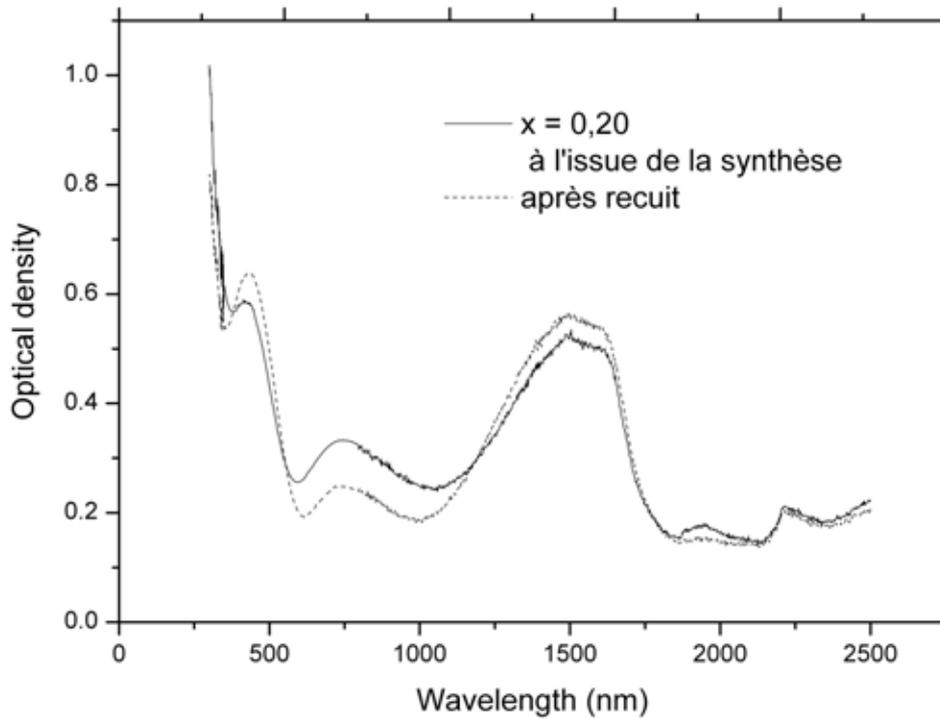
Annexes

de la matière oblige donc à corriger les valeurs de susceptibilité mesurées, qui sont en réalité la somme des contributions paramagnétiques et diamagnétiques : $\chi_{mes} = \chi_{para} + \chi_{dia}$, χ_{para} étant la susceptibilité paramagnétique corrigée du système, c'est-à-dire la susceptibilité mesurée retranchée de la valeur constante de susceptibilité diamagnétique.

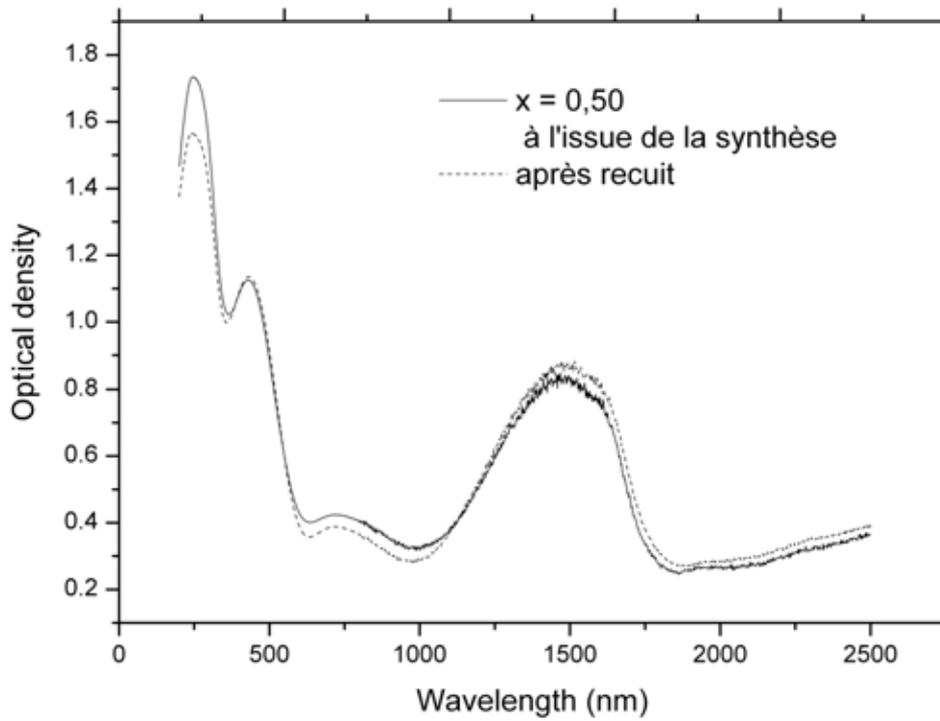
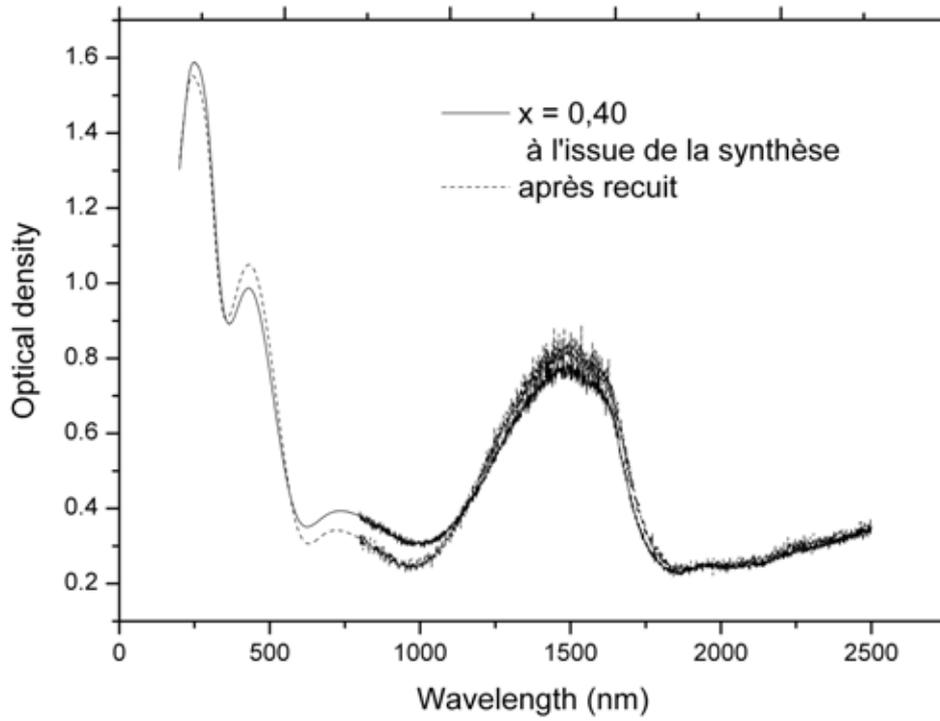
Pour un composé de formule brute $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$, la susceptibilité diamagnétique se calcule à partir des tables donnant la susceptibilité de chaque espèce :

$$\chi_{dia} = [(1-x) * (-10) + x * (-11) + 2 * (-2) + 4 * (-12)] * 10^{-6} \text{ emu/g-atome}$$

Annexe 5 : Evolution des propriétés d'absorption des spinelles $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_{4-\delta}$ ($x = 0,20, 0,30, 0,40, 0,50$) synthétisées par voie d'estérification après un recuit sous air à $1000^\circ C$



Annexes



Corrélation structure - propriétés d'absorption dans l'UV-Vis-NIR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite

Le cuivre, qui peut être stabilisé sous divers degrés d'oxydation et dans une variété d'environnements est un agent chromophore connu dans le solide. Dans les oxydes à base de zinc $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ de type spinelle obtenus par voie solide, la distribution cationique conditionne les propriétés d'absorption dans l'UV, le visible et l'IR de la série. Les contraintes électroniques et stériques associées à l'effet Jahn-Teller du cation Cu^{2+} se traduisent de plus par une variation des propriétés structurales en particulier autour de deux compositions critiques.

Par voie d'estérification, il est possible de stabiliser une valence mixte pour le cuivre dans ces mêmes spinelles, et ce d'autant plus quand la composition du spinelle est proche de la première composition critique mise en évidence précédemment. Les propriétés d'absorption sont également affectées par la présence de cette valence mixte.

Pour l'oxyde de zinc dopé au cuivre de type würtzite, l'état d'oxydation et l'environnement du cuivre sont délicats à déterminer. Une analyse RPE basse température indique la présence de clusters moléculaires $[CuO_4]$ écrantés du champ cristallin, conférant à ce matériau des propriétés d'absorption originales dans l'IR.

Enfin, un effet thermochrome irréversible dans le cas des spinelles $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ et réversible dans le cas de la würtzite $ZnO :Cu$ à haute température a été mis en évidence au cours de ce travail. Ces effets sont associés à la variation de la valence du cuivre pour le cas des spinelles, et à la variation de la covalence de la liaison cuivre-oxygène dans le cas de la würtzite.

Mots-clés : spinelle, würtzite, cuivre, absorption, structure, thermochromisme

Correlation between structural features and UV-Vis-NIR absorption properties associated to valence states of copper in zinc-based oxides with spinel and würtzite structures

Copper is known to be responsible for colour in solids because of its various oxidation states and possible environments. In zinc-based oxides as $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ spinels obtained by solid-state route, cationic distribution is responsible for the UV-Vis-IR absorption properties evolution in this series. Moreover, electronic and steric constraints associated to the Jahn-Teller effect express themselves by structural evolution, especially around two critical compositions.

A mixed valency for copper can be stabilized in such spinels by esterification process, and this is so much true as the attempted composition is near of the first critical composition mentioned above. Absorption properties of such materials are also modified by the occurrence of this mixed valency.

For copper-doped zinc oxide (würtzite), the oxidation state and environment of copper is not easily determined. By EPR analysis at low temperature, $[CuO_4]$ entities are identified, giving to this material original absorption features in the IR range.

Finally, a thermochromic effect, irreversible in the case of $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ spinels, and reversible in the case of würtzite, has been observed. These effects are associated to the evolution of copper valency (case of spinels) and to the evolution of the copper-oxygen bond covalency (case of copper-doped würtzite).

Key-words : spinel, würtzite, copper, absorption, structure, thermochromism