HAL
open science

Nouveaux matériaux photoluminescents activés au cuivre monovalent

Alain Jacob

To cite this version:

Alain Jacob. Nouveaux matériaux photoluminescents activés au cuivre monovalent. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1997. Français. NNT : . tel-00156050

HAL Id: tel-00156050

https://theses.hal.science/tel-00156050

Submitted on 19 Jun 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.

N° ordre : 1820

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Alain JACOB**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

NOUVEAUX MATERIAUX PHOTOLUMINESCENTS ACTIVES AU CUIVRE MONOVALENT.

Soutenue le 22 décembre1997

Après avis de MM. :	M. FAUCHER	*Rapporteurs*
	B. MOINE	

Devant la commission d'examen formée de :

J. ETOURNEAU	*Président*
G. LE FLEM	*Rapporteur*
P. BOUTINAUD	*Examinateurs*
M. FAUCHER	
B. MOINE	
C. PARENT	

- 1997 -

A Sylvie

A ma famille

A Lise et Baptiste

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

J'aimerais tout d'abord exprimer ma reconnaissance à Monsieur J.Etourneau, Directeur de l'Institut, pour l'accueil qu'il m'a réservé et l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs Les Rapporteurs, Madame M.Faucher du laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire et Minérale de l'Ecole Centrale Paris et Monsieur B.Moine du laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de Lyon pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur P.Boutinaud pour sa participation active au jury de cette thèse.

Je ne pourrais suffisamment exprimer ma reconnaissance à Monsieur C.Parent qui à suivi mon travail quotidien avec attention et bienveillance. Je me souviendrai de la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ces trois années.

Je remercie Monsieur G.Le FLem pour avoir suivi avec enthousiasme ce travail. J'ai pu apprécier son esprit critique ainsi que la richesse de sa culture scientifique.

Je voudrais remercier également toutes les personnes qui ont contribué activement par leurs compétences à l'avancement de ce travail. En particulier Messieurs A.Villesuzanne et S.Matar pour leurs aides précieuses lors des calculs de structures de bandes, Mesdames S.Benazeth du Lure, E.Fargin et Monsieur A.Demourgues pour les mesures et les analyses d'absorption des rayons X, Messieurs B.Moine et R.Moncorgé pour les mesures optiques réalisées au laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de Lyon, Messieurs M.Elazhari et J.P.Doumerc pour leurs riches expériences sur les delafossites.

Je ne saurais oublier de remercier tous ceux qui ont collaboré quotidiennement à ce travail, en particulier F.Guillen pour ses conseils en optique expérimentale et ces nombreuses heures passées autour du laser à azote, G.Leduc lors des synthèses des matériaux mais aussi J.P.Cazorla, L.Rabardel, J.Villot, P.Durand.

Mes remerciements vont également à tous les membres de l'équipe propriétés optiques et luminescentes des matériaux que j'ai côtoyé pendant mon séjour au laboratoire pour les bons moments passés autour d'une tasse de café, en particulier à mes colocataires Patricia et Isabelle pour m'avoir supporté dans le même bureau mais aussi à Virginie pour mes humeurs lors de la rédaction.

Mes remerciements vont aussi à tout les intermittents de la recherche que j'ai rencontré lors de cette thèse, en particulier les trois autres mousquetaires compagnons de DEA : Pascal dont une mission l'a déjà éloigné des rives de la Garonne, bon courage à Laurent et Hervé le bout du tunnel n'est plus très loin.

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I. : ETAT DES LIEUX ET OBJECTIFS

A. TRAVAUX ANTERIEURS. 11

A.1 Les composés cristallisés à base de cuivre monovalent. 11

A.1.1 Aspect cristallographique. 11

a) Localisation du cuivre monovalent dans les oxydes. 11

b) Tendance à l'agrégation. 12

A.1.2 Luminescence de l'ion Cu^+ dans les matériaux oxygénés. 16

a) Divers types d'émetteurs : caractéristiques d'excitation et d'émission. 16

b) Déclins de luminescence. 19

A.2 Les verres dopés au cuivre monovalent. 22

A.2.1 Luminescence du cuivre monovalent dans les verres d'oxydes : du cuivre isolé aux paires Cu^+-Cu^+. 22

A.2.2 Effet multisite. 23

A.2.3 Comportement spectroscopique des paires Cu^+-Cu^+ dans les verres à base d'oxydes. 26

A.2.4 Evaluation de la section efficace d'émission stimulée. 26

A.3 Tentative de classification des matériaux luminescents activés au cuivre monovalent. 28

Références bibliographiques du chapitre I 29

CHAPITRE II. : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

A. SPECTROSCOPIE U.V. VISIBLE. 35

A.1 Transmission. 35

A.2 Emission, excitation. 35

A.3 Cinétique de fluorescence. 36

a) Source d'excitation. 36

b) Enregistrement des déclins de fluorescence. 37

c) Spectroscopie résolue dans le temps. 37

B. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION X. 38

B.1 Technique d'acquisition des spectres par fluorescence X. 39

B.1.1 Traitement et analyse du signal XAFS 40

a) XANES 40

b) EXAFS. 40

Références bibliographiques du chapitre II. 44

CHAPITRE III. : ETUDE DES SYSTEMES VITREUX $LaMgB_5O_{10}:Cu^+$ ET $LiLaP_4O_{12}:Cu^+$

A. INTRODUCTION. 47

B. LES SYSTEMES VITREUX. 47

B.1 La matrice $LaMgB_5O_{10}$. 47

B.2 La matrice $LiLaP_4O_{12}$. 48

C. ELABORATION DES MATERIAUX. 48

D. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE. 48

E. DETERMINATION DE L'ENVIRONNEMENT LOCAL DU CUIVRE MONOVALENT PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X. 51

E.1 Conditions expérimentales. 51

E.2 Analyse des données et résultats. 52

E.2.1 XANES. 52

E.2.2 EXAFS. 54

F. PROPRIETES OPTIQUES. 56

F.1 Transmission. 56

F.2 Excitation, émission. 57

F.3 Déclins de luminescence. 60

F.4 Evaluation de la section efficace d'émission stimulée. 61
F.4.1 Rendement quantique de luminescence. 61
F.4.2 Section efficace d'émission stimulée 62

G. DISCUSSION. **63**
G.1 Origine de la luminescence bleue. 63
G.2 Origine de la luminescence rouge. 63

H. CHOIX ET REALISATION D'UN MATERIAU POUR LES TESTS LASER. **64**

I. CONCLUSION **66**

Références bibliographiques du chapitre III. **67**

CHAPITRE IV. : LUMINESCENCE DE MATERIAUX CRISTALLISES A BASE DE CUIVRE MONOVALENT

A. ETUDE DES COMPOSES DE TYPE DELAFOSSITE $CuLaO_2$ ET $CuYO_2$. **71**
A.1 Préparation et structure. 71
A.2 Propriétés optiques de $CuLaO_2$ et $CuYO_2$. 74
A.2.1 Luminescence de $CuLaO_2$. 74
a) Excitation, émission. 74
b) Déclins de luminescence. 74
A.2.2 Luminescence de $CuYO_2$. 76
a) Excitation, émission. 76
b) Déclins de luminescence. 77
A.3 Interprétation. Modélisation par calcul de structures de bandes. 79
A.3.1 Interprétation. 79
a) L'émission principale (bande I). 82
b) L'émission secondaire (bande II). 86
A.3.2 Calcul de structures de bandes. 87
a) La méthode de HÜCKEL étendue. 87

i) Présentation de la méthode. 87
ii) Structures de bandes. 91
iii) Courbes de densités d'états (DOS) 93
iv) Les bandes 3d 95
Courbes de densités d'états. 95
Populations de recouvrement (COOP). 96
v) Les bandes 4s et 4p. 99
Courbes de densités d'états. 99
Populations de recouvrement (COOP). 99
Population électronique du cuivre. 99
b) La méthode ASW. 103
i) Présentation de la méthode. 103
ii) Résultats et discussion. 107
$CuYO_2$. 107
$CuLaO_2$. 108
Comparaison des gaps expérimentaux et théoriques. 111
A.3.3 Conclusion. 112

B. ETUDE DE LA LUMINESCENCE DU CUIVRE MONOVALENT DANS LE SYSTEME $CuTh_2(PO_4)_3$ - $NaTh_2(PO_4)_3$. 114
B.1 Préparation et structure de $CuTh_2(PO_4)_3$. 114
B.2 Propriétés de luminescence de $CuTh_2(PO_4)_3$. 119
B.2.1 Excitation, émission. 119
B.2.2 Déclins de luminescence. 119
B.2.3 Discussion. 121
B.3 Etude de $CuTh_2(PO_4)_3$ par spectroscopie EXAFS. 123
B.3.1 Conditions expérimentales. 123
B.3.2 Résultats. 123
B.4 Etude du système $CuTh_2(PO_4)_3$-$NaTh_2(PO_4)_3$. 127
B.4.1 Structure de $NaTh_2(PO_4)_3$. 128
B.4.2 La solution solide $Na_{1-x}Cu_xTh_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0,25$). 129
a) Préparation. 129
b) Analyse par diffraction des rayons X. 129
c) Analyse thermogravimétrique. 130

B.4.3 Propriétés optiques de $Na_{1-x}Cu_xTh_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0,25$). 132
a) Evolution de la luminescence avec la concentration en cuivre. 132
i) Luminescence de $Na_{0,99}Cu_{0,01}Th_2(PO_4)_3$. 132
ii) Luminescence de $Na_{0,875}Cu_{0,125}Th_2(PO_4)_3$. 133
iii) Luminescence de $Na_{0,75}Cu_{0,25}Th_2(PO_4)_3$. 134
b) Evolution avec la température. 135
i) Luminescence de $Na_{0,875}Cu_{0,125}Th_2(PO_4)_3$. 135
ii) Luminescence de $Na_{0,75}Cu_{0,25}Th_2(PO_4)_3$. 135
c) Déclins de luminescence. 138
d) Spectres résolus dans le temps. 138
B.5 Conclusion. 141

Références bibliographiques du chapitre IV. 142

CONCLUSION 147

INTRODUCTION

Les ions d^{10} présentent des caractéristiques étonnamment systématiques à savoir des paramètres de déplacement atomique élevés, des coordinences souvent faibles et variées et une tendance à former des liaisons homo-atomiques d^{10}-d^{10}. Ces caractéristiques sont plus marquées pour les ions des éléments du groupe 11, tels Ag^+ ou Cu^+, que pour ceux du groupe 12 (Zn^{2+}, Cd^{2+}) ou ceux des éléments du bloc p (par exemple In^{3+}) [EVA1997, BOU1993, JAN1987].

Les ions Cu^+ et Ag^+ présentent de plus des propriétés de luminescence dépendant largement de leur environnement et de leur état d'appariement.

C'est lors de l'étude du phosphate de zirconium $CuZr_2(PO_4)_3$ qu'ont été mis en évidence les différents centres luminescents susceptibles d'apparaître dans les matériaux oxygénés activés au cuivre monovalent. En particulier étaient découvertes les paires Cu^+-Cu^+, responsables de l'émission à 550 nm, et correspondant à des entités où la distance Cu^+-Cu^+ de 2,4 Å était plus courte que celle observée dans le cuivre métallique (2,56 Å) [BOU1992, FAR1992].

Les verres d'oxydes dopés au cuivre monovalent présentent sous excitation UV de larges bandes d'émission situées dans le visible. L'utilisation de ces verres en tant que source solide pour laser accordable dans le visible a été proposée pour la première fois par DESHAZER [DES1981, DES1985]. Une amplification de lumière a pu être obtenue par KRUGLIK [KRU1986; KRU1985] dès 1985 pour des verres aluminoborosilicate. Les gains d'amplification observés se situaient entre 0,5 10^{-3} et 1,1 10^{-3} cm^{-1}. Ce sont des valeurs faibles auxquelles correspond une section efficace émission stimulée de l'ordre de 2 à 4 10^{-21} cm^2. KRUGLIK avait également noté une certaine dégradation des caractéristiques de luminescence sous l'effet d'un faisceau d'excitation intense. Depuis cette date de nombreuses publications ont été consacrées aux propriétés de luminescence de verres dopés au cuivre monovalent, sans présenter les résultats d'éventuels tests d'amplification [LIU1986; DEB1990; ZHA1990; VER1991; BOU1991; MOI1991; BOU1991B]

Le tableau 1 présente les caractéristiques de différents matériaux laser à base d'ions 3d. Les valeurs des sections efficaces d'émission stimulée pour les verres à base de cuivre monovalent sont faibles mais néanmoins comparables à celles de certains matériaux laser commerciaux. Ceci permet donc d'envisager une amplification laser dans ce type de verre. La faible valeur des gains rend par contre nécessaire la réalisation d'échantillons de grandes dimensions et de très bonne qualité optique.

Matériaux	σ_e ($10^{-20}cm^2$)	Durée de vie(µs)	Largeur à mi-hauteur de la bande d'émission	Référence
Alumino-borosilicate:Cu^+	0,2-0,4	16-30	400-650 nm	[KRU1985] [KRU1986]
$Ca(PO_3)_2$:Cu^+	0,14	25	400-500 nm	[TAN1994]
Al_2O_3:Ti^{3+}	30	3,2	700-1000	[ISH1990]
$BeAl_2O_4$:Cr^{3+}	0,7	260	700-800	[WAL1980]

Tableau 1 : Section efficace d'émission stimulée, durée de vie des états excités et largeur à mi-hauteur de la bande d'émission : comparaison entre verres activés au cuivre monovalent et matériaux lasers commerciaux.

Les composés cristallisés fortement concentrés en cuivre peuvent présenter des propriétés de luminescence. C'est le cas de $CuLaO_2$, $CuYO_2$ [Thèse P.BOUTINAUD], $CuZr_2(PO_4)_3$ [BOU1992], et $CuTh_2(PO_4)_3$ [SCH1964]. Si le comportement spectroscopique de $CuZr_2(PO_4)_3$ est bien compris, les caractéristiques originales des luminescences de $CuLaO_2$, $CuYO_2$ et $CuTh_2(PO_4)_3$ le sont nettement moins. De plus de très grandes différences sont observées entre les comportements spectroscopiques du phosphate $CuTh_2(PO_4)_3$ et des delafossites $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ alors que la symétrie locale du site occupé par le cuivre est strictement la même dans les trois matériaux à savoir une coordinence linéaire pour le cuivre monovalent.

Le travail entrepris visait donc deux objectifs.

Le premier consistait en la réalisation de tests laser. Il s'agissait de vérifier, en cavité résonnante, l'aptitude réelle d'un bloc vitreux activé au cuivre monovalent à délivrer une émission stimulée par pompage optique. Ceci nécessitait l'élaboration de blocs vitreux de grande taille et d'excellente qualité optique.

En préalable à ces tests, il fallait mener de façon parallèle une étude de plusieurs familles de verre, portant sur l'optimisation des méthodes de préparation et la corrélation entre composition et propriétés spectroscopiques.

Le deuxième objectif, à caractère fondamental, visait à affiner notre compréhension des mécanismes de luminescence du cuivre monovalent, au travers notamment de tentatives de modélisation. Il s'agissait de corréler structures et propriétés spectroscopiques dans le cas de composés cristallisés pour lesquels l'environnement du cuivre était connu avec précision.

Trois matériaux modèles fortement concentrés en cuivre ont été retenus, parce que dotés de structures obéissant à la tendance typique du cuivre monovalent dans les oxydes à adopter une coordinence linéaire :

- les delafossites $CuLaO_2$ et $CuYO_2$, dont l'analyse des propriétés de luminescence, précédemment entamée à l'ICMCB, était restée inachevée.

- le phosphate $CuTh_2(PO_4)_3$, qui n'avait jamais fait l'objet d'investigations spectroscopiques précises et dont la structure n'a été déterminée que très récemment [LOU1995].

Ce mémoire comporte quatre chapitres.

Le premier présente de façon détaillée les caractéristiques essentielles de la cristallochimie et de la spectroscopie optique du cuivre monovalent dans les oxydes vitreux et cristallisés.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des techniques de caractérisation physico-chimique utilisées dans ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous présentons l'étude de deux systèmes vitreux dopés au cuivre monovalent : $LiLaP_4O_{12}:Cu^+$ et $LaMgB_5O_{10}:Cu^+$. Elle consiste en l'élaboration des matériaux suivie de leur caractérisation physico-chimique. La détermination de l'environnement local du cuivre monovalent par spectroscopie d'absorption des rayons X ainsi que de multiples investigations par spectroscopie optique ont permis la sélection d'un échantillon destiné à la réalisation de tests laser.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la luminescence des phases $CuLaO_2$ $CuYO_2$ et $CuTh_2(PO_4)_3$. Dans une première partie nous mettons l'accent sur l'originalité des propriétés de luminescence des delafossites $CuLaO_2$ et $CuYO_2$. Nous proposons ensuite un modèle permettant de les interpréter. Des calculs de structures de bandes pour ces composés par les méthodes ASW et HÜCKEL étendue fournissent une bonne analyse de la liaison chimique Cu-O ainsi qu'une explication de la faiblesse des gaps optiques observés dans ces oxydes. Dans une deuxième partie, afin de tenter d'expliquer l'unique émission, très atypique, observée pour le composé $CuTh_2(PO_4)_3$, nous vérifions par EXAFS la présence de paires Cu^+-Cu^+ dans ce phosphate. L'hypothèse de la mise en jeu dans les mécanismes de luminescence d'un transfert d'énergie $Cu^+ \rightarrow Cu^+$-Cu^+ est proposée. Cette hypothèse est alors vérifiée grâce à une investigation de la solution solide $Na_{1-x}Cu_xTh_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0.25$).

Références bibliographiques

[BOU1991]: P.BOUTINAUD, C.PARENT, G.LE FLEM, B.MOINE, C.PEDRINI, et E.DULOISY. Submol. Glass Chem. and Phys. **1590** (1991) 168.

[BOU1991B]: P.BOUTINAUD, E.DULOISY, C.PEDRINI, B.MOINE, C.PARENT, et G.LE FLEM. J. Sol. State Chem. **94**, (1991) 236.

[BOU1992]: P.BOUTINAUD, C.PARENT, G.LE FLEM, C.PEDRINI, et B.MOINE. J. Phys.: Condens. Matter **4** (1992) 3031.

[BOU1993] : F.BOUCHER, M.EVAIN, et R.BREC. J. of Solid State Chem. **107** (1993) 332.

[DEB1990]: R.DEBNATH J.CHAUDHURY, et S.CHANDRA BERA. Phys. Stat. Sol. (b) **157** (1990) 723.

[DES1981]: L.G. DESHAZER, Laser Focus **17** (1981) 22

[DES1985]: L.G. DESHAZER, Proceeding of the First International Conference on Tunable Solid State Lasers. La Jolla, California, 1984 (Editer by P.HAMMERLING, A.B.BUDGOR and A.PINTO),p91. Springer,Berlin (1985).

[EVA1997] : M.EVAIN. congrès de la société francaise de chimie, SFC1997, TALENCE (1997) 187.

[FAR1992]: E.FARGIN, I.BUSSEREAU, G.LE FLEM, R.OLAZGUAGA, C.CARTIER, H.DEXPERT. Eur. J.Solid State Chem. **E29** (1992) 975.

[ISH1990]: Y.ISHIDA. Japan J. Appl. Phys.,**60** (1991) 883.

[JAN1987] M.JANSEN. Angew. Chem. Int.Ed.Engl. **26** (1987) 1098.

[KRU1985]: G.S.KRUGLIK, G.A.SCRIPKO, A.P.SHKADAREVICH, N.N. ERMOLENKO, O.G.GORODETSKAYA, M.V.BELOKON, A.A.SHAGOV et L.E.ZOLOTAREVA. Opt. Spectrosc. (USSR) **59** (1985) 439.

[KRU1986]: G.S.KRUGLIK, G.A.SCRIPKO, A.P.SHKADAREVICH, N.N. ERMOLENKO, O.G.GORODETSKAYA, M.V.BELOKON, A.A.SHAGOV et L.E.ZOLOTAREVA. J. Lum. **34** (1986) 343.

[LIU1986]: H.LIU et F.GAN. J. Non Cryst. Sol. **80** (1986) 447.

[LOU1995]: M.LOUËR, S.ARSALANE, R.BROCHU, M.ZIYAD et D.LOÜER. Acta Cryst. **B51** (1995),908.

[MOI1991]: B.MOINE, C.PEDRINI, E.DULOISY, P.BOUTINAUD, C.PARENT, et G.LE FLEM. J.de Phys.IV Colloque C7, Sup. J. Phys III, **1** (1991) 289.

[SCH1964]: W.F.SCHMID, R.W.WOONEY. J. of Electrochemical Soc. **111** (1964) 668.

[TAN1994]: K.TANAKA, T.YANO, S.SHIBATA, M.YAMANE, S.INOUE. J. Non Cryst. Sol. **178** (1994) 9

[Thèse P.BOUTINAUD]: P.BOUTINAUD, Thèse de l'UNIVERSITE BORDEAUX I n° 654 (1991).

[VER1991]: J.W.VERWEY, J.M.CORONADO, et G.BLASSE. J. Sol. State Chem. **92**, (1991) 531.

[WAL1980]: J.C.WALLING, O.G.PETERSON, H.P.JENSSEN, R.C.MORRIS and E.W.ODEL, IEEE J. Quantum Electron., **QE-16** (1980)1302.

[ZHA1990]: J.C.ZHANG, B.MOINE, C.PEDRINI, C.PARENT, et G.LE FLEM. J. Phys. Chem.Solids, **51** (1990) 933.

CHAPITRE I. :
ETAT DES LIEUX

A. TRAVAUX ANTERIEURS.

A.1 Les composés cristallisés à base de cuivre monovalent.

A.1.1 Aspect cristallographique.

A première vue la configuration électronique d^{10} du cuivre monovalent permet de considérer que cet ion a une forme sphérique. Pourtant la cristallochimie des oxydes cristallisés à base de cuivre monovalent est caractérisée par deux tendances : l'adoption par Cu^+ d'une coordinence linéaire par rapport aux ligands et la formation de paires Cu^+-Cu^+.

a) Localisation du cuivre monovalent dans les oxydes.

Le tableau I.1 présente la localisation du cuivre monovalent dans différents oxydes ainsi que les distances cuivre-oxygène correspondantes. Il permet de dégager une tendance: plus le cuivre monovalent est proche de la coordinence linéaire, plus les distances cuivre-oxygène sont courtes, avec une gamme de distances comprises entre 1,8 et 1,96 Å. Quand le cuivre n'est pas en coordinence linéaire, il se situe dans un tétraèdre généralement très distordu au sein duquel il tente de se rapprocher d'une coordinence linéaire. Dans $CuZr_2(PO_4)_3$ le cuivre monovalent occupe dans la charpente $[Zr_2(PO_4)_3]$ une position décentrée du site M_1 avec un angle O-Cu-O de 163°.

Composé	Site et coordinence	Distance Cu-O (Å)	Référence
Cu_2O	Linéaire [2]	1,85	[WYK1965]
delafossite $CuBO_2$ B= Al^{3+}, ..., La^{3+}	Linéaire [2]	1,80-1,86	[DOU1987]
$CuNb_{13}O_{33}$	Linéaire [2]	1,79	[COT1988]
$CuNbO_3$	Linéaire [2]	1,80-1,88	[MAR1984]
$SrCu_2O_2$	Linéaire [2]	1,84	[TES1970]
$CuTh_2(PO_4)_3$	Linéaire [2]	1,83	[LOU1995]
$CuZr_2(PO_4)_3$	[2+2]	2,06-2,12 et 2,69-2,78 (diffraction des rayons X) 1,99 et 2,73 (EXAFS)	[BUS1992] [FAR1994]
$Cu_6Mo_5O_{18}$	Tétraèdre [4]	2,01-2,12	[CAR1986]
$Cu_4Mo_5O_{17}$	Tétraèdre [4] Linéaire(pseudo-octaèdre [2+4]	1,91-2,16 1,96; 2,30-2,46	[CAR1986B]
$CuNb_3O_8$	Tétraèdre [4]	2,08-2,25	[MAR1980]

Tableau I.1 : Localisation du cuivre monovalent dans différents oxydes.

b) Tendance à l'agrégation.

On observe dans de nombreux composés des distances cuivre(I)-cuivre(I) courtes révélant l'existence de véritables paires Cu^+-Cu^+. Le tableau I.2 rassemble les distances Cu-Cu observées dans quelques uns de ces matériaux.

La probabilité de formation de paires dépend à la fois de la taille du site disponible pour le cuivre monovalent et du caractère covalent plus ou moins marqué de la liaison cuivre-oxygène.

Tout d'abord le réseau doit présenter des sites assez grands pour contenir deux ions cuivre. Cette raison permet d'expliquer pourquoi on n'observe pas de paires dans $CuTi_2(PO_4)_3$ alors que dans le composé $CuZr_2(PO_4)_3$ la taille plus importante des sites M1 permet leur formation [FAR1994 ; FAR1992].

Par ailleurs, une forte covalence des liaisons concurrentielles de la liaison Cu-ligand permet d'affaiblir cette dernière et facilite ainsi la formation de véritables liaisons Cu^+-Cu^+. C'est le cas par exemple dans les matériaux phosphatés pour lesquels la covalence des liaisons P-O est forte au sein des groupements $(PO_4)^{3-}$.

On peut remarquer que certaines de ces distances Cu-Cu sont inférieures à la distance interatomique dans le cuivre métallique (2,56 Å). Des distances aussi courtes semblent en première approximation incompatibles avec la configuration électronique $3d^{10}$ qui paraît devoir impliquer une répulsion entre les ions Cu^+. MEHROTRA et HOFFMAN [MEH1978] ont mis en évidence cet effet répulsif par un calcul d'orbitales moléculaires faisant intervenir uniquement les orbitales 3d. Par contre ils ont aussi montré que cette répulsion peut se convertir en une légère attraction au sein du cluster Cu^+-Cu^+ en prenant en compte dans le calcul non seulement les orbitales 3d mais aussi les orbitales 4s et 4p (voir figure. I.1). Un résultat semblable a été obtenu par P. BOUTINAUD [BOU1995] sur un cluster Cu^+-Cu^+, avec une distance de 2,4 Å au lieu de 2,58 Å, par la méthode de calcul MC-SCF "Multi-Configuration Self Consistent Field"(voir figure. I.2). Néanmoins la précision et la validité de ces calculs sont limitées par le fait qu'ils ne tiennent pas compte de l'influence des ligands sur le cluster Cu^+-Cu^+.

Composé	Distance Cu^+-Cu^+ (Å)	Référence	Technique utilisée
$CuZr_2(PO_4)_3$	2,40	[FAR1992]	EXAFS
$Cu_{2x}Cr_{2x}Sn_{2-x}S_4$	2,35	[BEN1986]	EXAFS
$Cu_6Mo_5O_{18}$	2,756	[CAR1986]	D.RX monocristal
$Cu(O_2CCH_3)$	2,556	[MOU1974]	D. RX monocristal
Cu_4I_4(quinoline)$_4$	2,545	[RAT1986]	D.RX monocristal
Y-Zeolithe:Cu^+	2,91	[YAM1996]	EXAFS

Tableau I.2 : Distances Cu^+-Cu^+ déterminées expérimentalement dans divers composés.

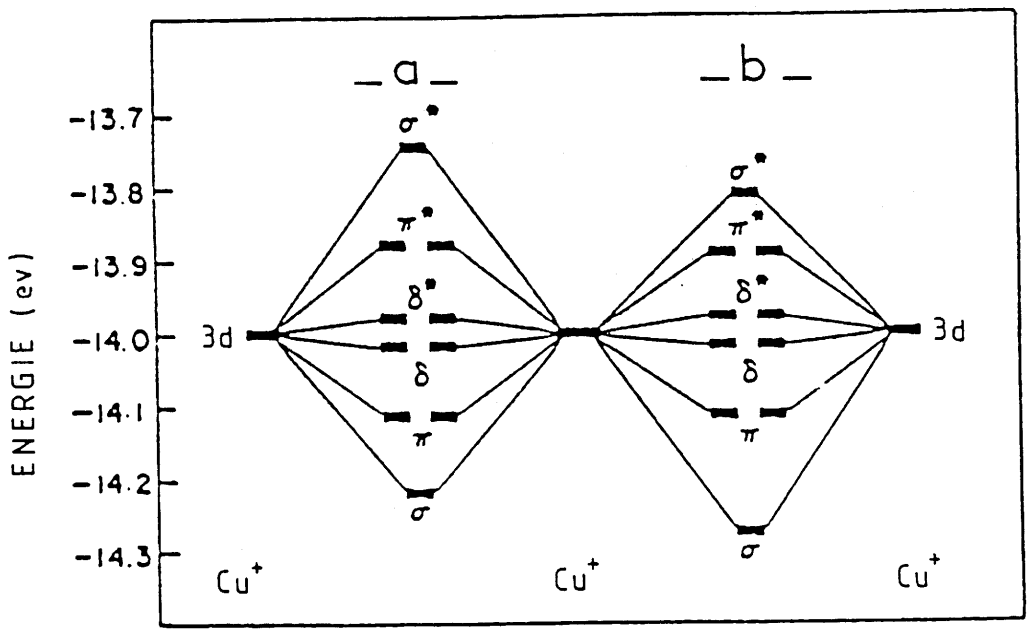


Figure I.1 : Niveaux moléculaires du cluster $(Cu^+)_2$ avec une distance Cu^+-Cu^+ de 2,58 Å D'après [MEH1978]. -a- Calcul avec les orbitales 3d seules.
-b- Calcul avec les orbitales 3d, 4s, et 4p.
Le calcul avec les orbitales 3d, 4s et 4p (-b-) montre que les dernières orbitales moléculaires occupées (celles représentées sur le diagramme) sont globalement plus stabilisées que si les seules orbitales 3d sont prises en compte.

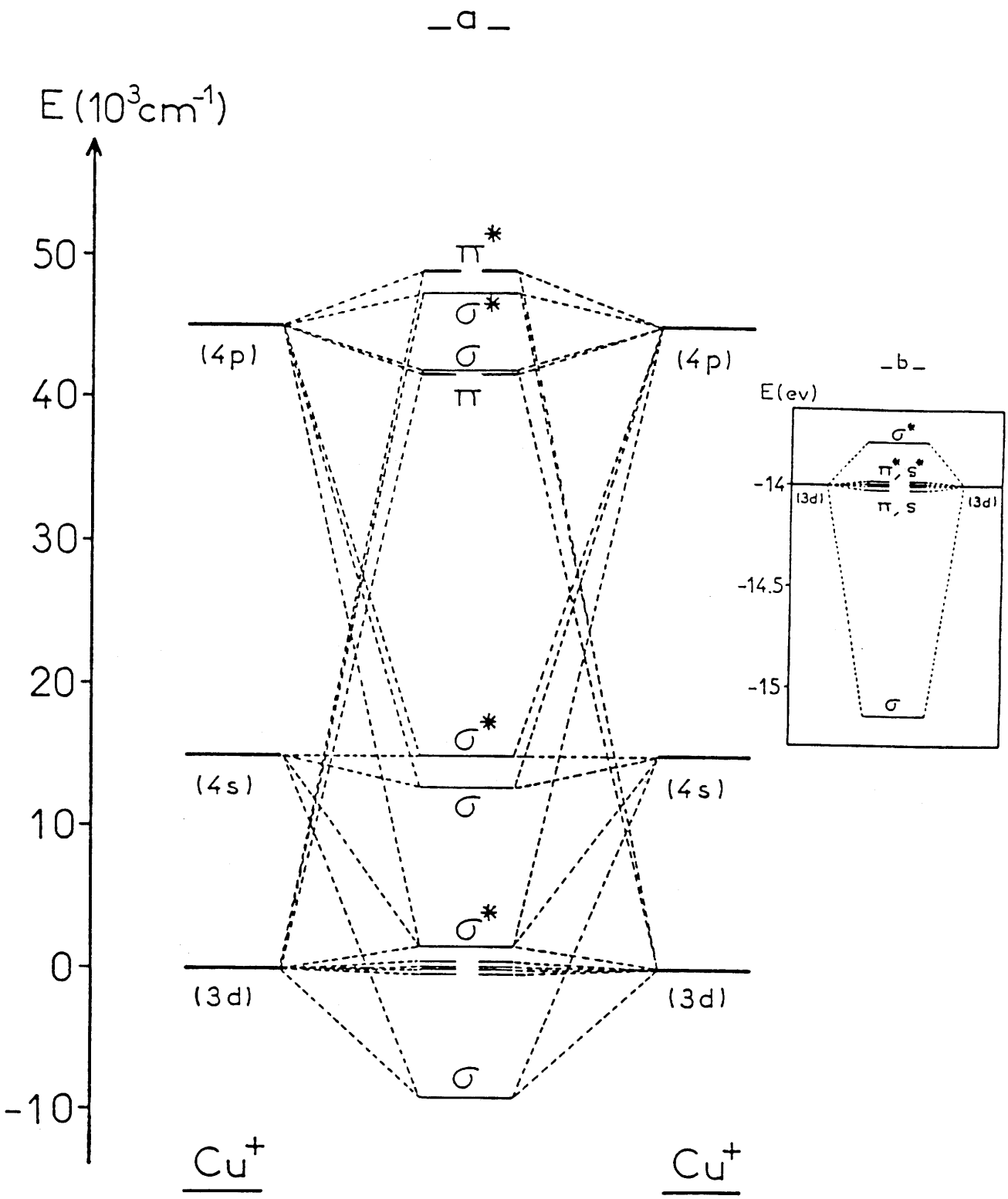


Figure I.2 : Diagramme d'orbitales moléculaires monoélectroniques pour deux ions Cu^+ distants de 2,4 Å (a). Agrandissement du résultat concernant les orbitales 3d du cuivre (b) (d'après [BOU1995]). On retrouve ici la même conclusion que celle énoncée par MEHROTRA avec une stabilisation plus importante de l'orbitale moléculaire σ, en raison d'une distance Cu^+-Cu^+ plus courte pour ce calcul.

A.1.2 Luminescence de l'ion Cu^+ dans les matériaux oxygénés.

a) Divers types d'émetteurs : caractéristiques d'excitation et d'émission.

Les premières études des propriétés de luminescence du cuivre monovalent dans les oxydes cristallisés ont porté sur des matériaux dopés. L'environnement du cuivre n'ayant pas toujours pu être précisé expérimentalement, les interprétations sont en général très succinctes.

Le tableau I.3 rassemble les caractéristiques de luminescence du cuivre monovalent dans quelques oxydes cristallisés. Selon les matériaux, on observe une, voire deux luminescences à température ambiante. La première est située dans la région du violet-bleu(410-460 nm). La deuxième, bien distincte de la première, se situe dans la région du vert orange (510 -560 nm).

L'existence de deux types d'émetteurs distincts a été proposée pour la première fois par BARRIE et ses collaborateurs afin d'expliquer l'observation de deux émissions dans l'alumine Na^+ ß":Cu^+. La première, dans le bleu, est constituée de deux bandes, et a été attribuée au cuivre isolé occupant deux sites différents dans les plans de conduction de l'alumine ß". L'existence des deux bandes d'émission situées dans le vert (515 et 540 nm) est expliquée par la présence de deux types distincts de paires Cu^+-Cu^+ dans ces mêmes plans, avec des distances cuivre-cuivre de 2,6 et 3,2 Å.

C'est dans le cas du phosphate de zirconium riche en cuivre $CuZr_2(PO_4)_3$ qu'a pu être prouvée de façon incontestable l'existence de paires Cu^+-Cu^+ responsables de la luminescence observée vers 550 nm, grâce à deux études corrélées, menées respectivement par spectroscopie optique [BOU1992] et par spectroscopie EXAFS [FAR1992]. Dans ce phosphate, le cuivre isolé, c'est à dire dans un environnement purement oxygéné, présente une émission dans le violet (410 nm). Une troisième émission, située à 450 nm, détectable seulement à basse température, a été attribuée à des paires Cu^+-Cu^0 (voir figure I.3 et I.4).

Composé	Maximum de la bande d'émission (nm)	Maximum de la bande d'excitation (nm)	Référence
$SrLiPO_4$:0,01Cu^+	410	250	[WAN1962]
$Th_3(PO_4)_4$:0,03Cu^+ $Th_3(PO_4)_4$:0,3Cu^+	440 590	270 300	[SCH1964]
$LiTh_2(PO_4)_3$:0,02Cu^+	450	270	
$LiTh_2(PO_4)_3$:0,2Cu^+	450 590	270 300	
$CuTh_2(PO_4)_3$	590	300	
$BaLi_{1-x}Cu_xPO_4$ x<0,5	466	290	[BOU1996]
$CuZr_2(PO_4)_3$	550(Tamb)	250; 310(Tamb)	[BOU1992]
	410 (T=6K) 550 (T=6K) 460 (T=6K)	265 (T=6K) 250; 310 (T=6K) 315 (T=6K)	
Alumineβ"Na^+:Cu^+	410 440 515 550	342; 303 302 300; 240 355; 300	[BAR1989]
SrB_4O_7:Cu^+	380	329; 309; 293	[VER1991]
ZeolitheY:Cu^+	540	320	[TEX1977]
ZeolitheY:Cu^+	440 525	280-300 300-320	[TEX1977]
$CuLaO_2$ $CuYO_2$	545 530	410 380	[thèse P.BOUTINAUD]

Tableau I.3 : Positions des bandes d'excitation et d'émission du cuivre dans différents oxydes cristallisés.

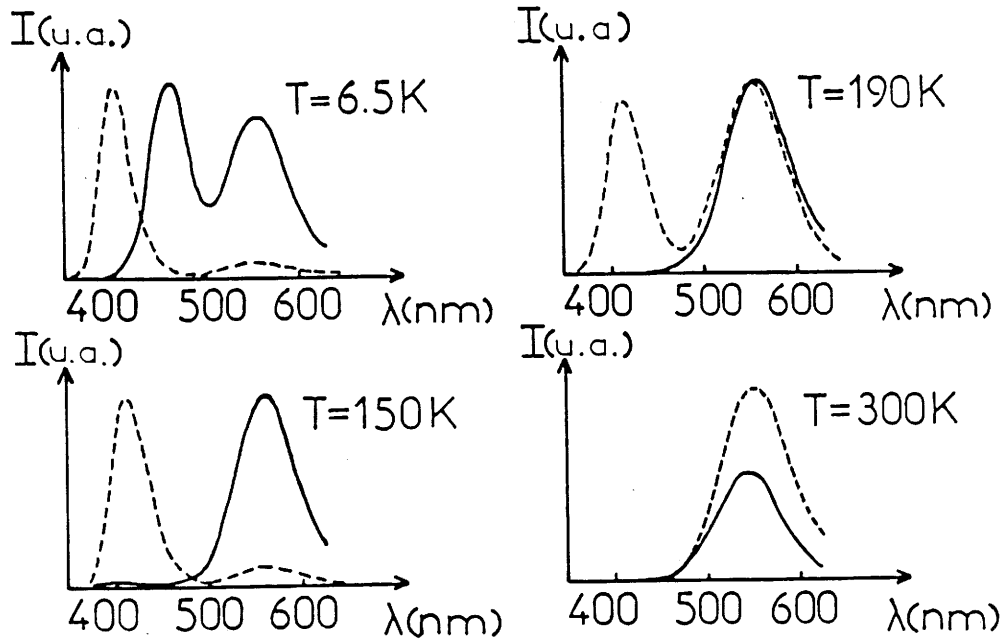


Figure I.3 : Evolution thermique de la répartition spectrale de l'émission de $CuZr_2(PO_4)_3$ d'après [BOU1992]. (---): sous excitation continue à 254 nm.
(—): sous excitation continue à 320 nm.
A 6,5 K apparaissent 3 bandes d'émission à 410; 450 et 550 nm. Elles sont attribuées respectivement au cuivre isolé, aux paires Cu^+-Cu^0 et aux paires Cu^+-Cu^+. Lorsque la température augmente, l'émission des paires Cu^+-Cu^0 disparaît; l'intensité de l'émission du cuivre isolé diminue au profit de celle des paires $(Cu^+)_2$ en raison d'un transfert d'énergie thermiquement activé du cuivre isolé vers les paires $(Cu^+)_2$.

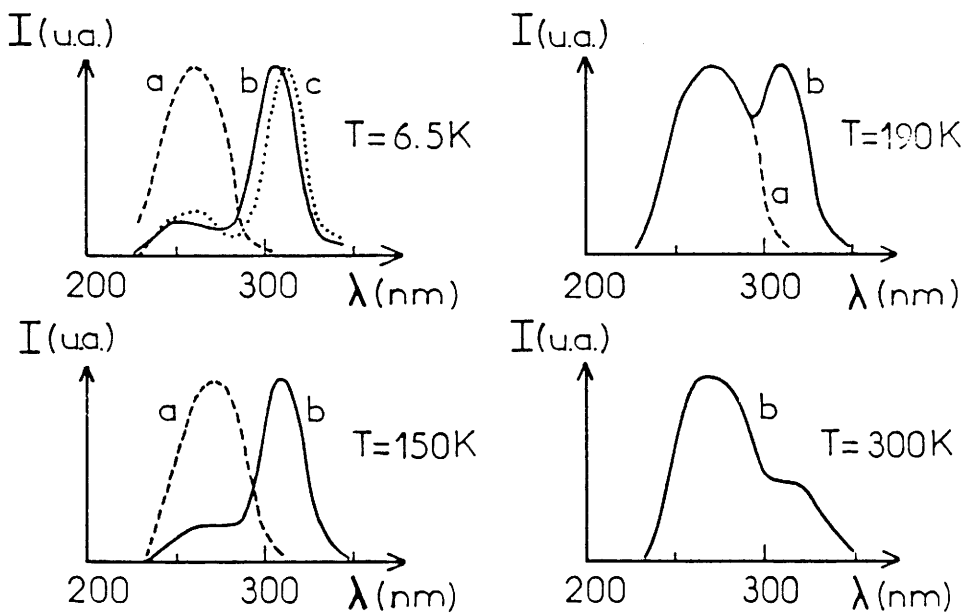


Figure I.4 : Evolution thermique de la répartition spectrale des bandes d'excitation de $CuZr_2(PO_4)_3$ d'après [BOU1992].
a : Pour l'émission violette ($\lambda_{ém}$ = 400 nm).
b : Pour l'émission verte ($\lambda_{ém}$ = 550 nm).
c : Pour l'émission bleue ($\lambda_{ém}$ = 460 nm).

b) Déclins de luminescence.

CUIVRE ISOLE

Les déclins de luminescence du cuivre monovalent présentent de fortes variations thermiques, qui ne peuvent pas être décrites par une interaction linéaire électron-phonon avec la formulation classique: $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0}\coth\frac{\hbar\omega}{2kT}$ où τ_0 et τ sont les constantes de déclins respectivement à 0 K et à une température T et $\hbar\omega$ l'énergie de phonon. C'est l'étude de la luminescence du cuivre monovalent dans les halogénures alcalins, notamment $LiCl:Cu^+$ [PED1978], qui a initialement conduit C.PEDRINI à proposer un modèle permettant d'expliquer de telles évolutions. Ce modèle, appelé modèle à trois niveaux, est présenté à la figure I.5. Il met en jeu deux niveaux émetteurs séparés par un très faible quantum d'énergie ε, issu de l'éclatement de l'état triplet ^3E_g sous l'effet du couplage spin-orbite. L'état le plus énergétique $^3E_g(T_{2g})$ possède un pourcentage de caractère singulet non nul résultant d'un mélange avec un état $^1T_{2g}$. Par conséquent, la probabilité de transition radiative A_{21} est bien plus élevée que celle (A_{31}) à partir de l'état purement triplet inférieur $^3E_g(T_{1g})$.

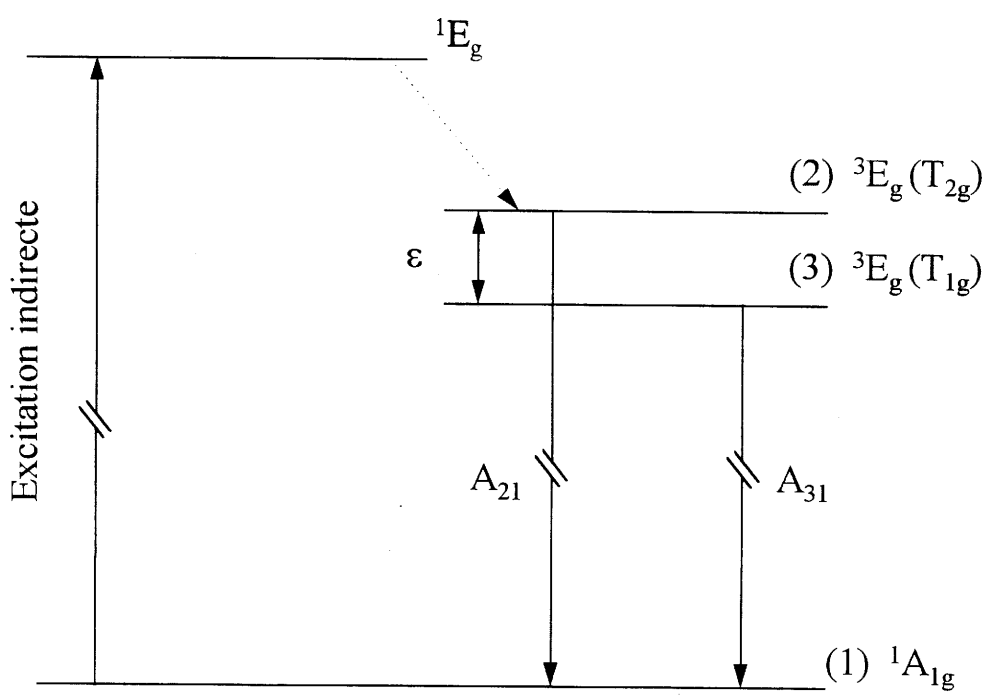


Figure I.5 : Illustration schématique du modèle a trois niveaux.

On peut alors paramètrer l'évolution thermique de la constante de déclin à l'aide de la formule suivante [MOI1984]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{A_{31} + A_{21}\exp(-\varepsilon / kT)}{1 + \exp(-\varepsilon / kT)}$$

La figure I.6 montre à titre d'exemple l'évolution avec la température de la constante de déclin de l'émission bleue du cuivre monovalent pour quelques termes de la solution solide $BaLi_{1-x}Cu_xPO_4$ [BOU1996].

Les niveaux (2) et (3) sont en équilibre thermique à partir d'une certaine température proche de celle de l'hélium liquide en raison de la faiblesse de l'écart énergétique ε. Au-dessous de cette température, l'émission provient du seul niveau peuplé (3). Il n'y a alors pas de variation de la constante de déclin avec la température: on observe un plateau (Voir courbe figure I.6). L'augmentation de la température permet le peuplement du niveau (2) et, comme la probabilité A_{21} de transition radiative du niveau (2) vers le niveau (1) est beaucoup plus grande que celle A_{31} du niveau (3) vers le niveau (1) la durée de vie diminue rapidement. A partir d'une certaine température, seule l'émission (2) →(1) se manifeste et on observe un nouveau plateau.

PAIRES

La figure I.7 présente l'évolution thermique des déclins de luminescence pour les paires Cu^+-Cu^+ dans le composé $CuZr_2(PO_4)_3$ [BOU1992]. De façon typique les constantes de déclin sont supérieures à celles observées pour l'émission bleue, quelle que soit la température. Aucune amorce de plateau n'est détectée à basse température. Contrairement à celles caractérisant le cuivre monovalent isolé, ces variations ne sont pas paramètrables par le modèle à trois niveaux.

Dans $CuZr_2(PO_4)_3$ la constante de déclin très rapide (16-24 ns) de l'émission située à 450 nm à basse température est compatible avec son attribution à des paires Cu^+-Cu^0 pour lesquelles excitation et émission mettraient en jeu des transitions électroniques de type 4s→ 4p permises par la règle de Laporte [BOU1992].

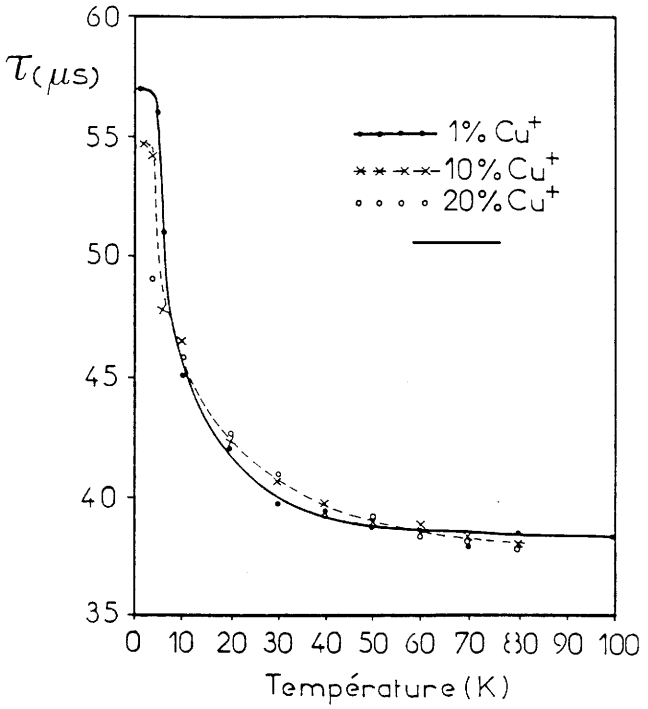


Figure I.6 : Evolution de la constante de déclin de la luminescence bleue en fonction de la température d'après [BOU1996] pour les composés :

(•••) : $BaLi_{0,99}\ Cu_{0,01}PO_4$

(×××) : $BaLi_{0,90}\ Cu_{0,10}PO_4$

(∞∞) : $BaLi_{0,80}\ Cu_{0,20}PO_4$

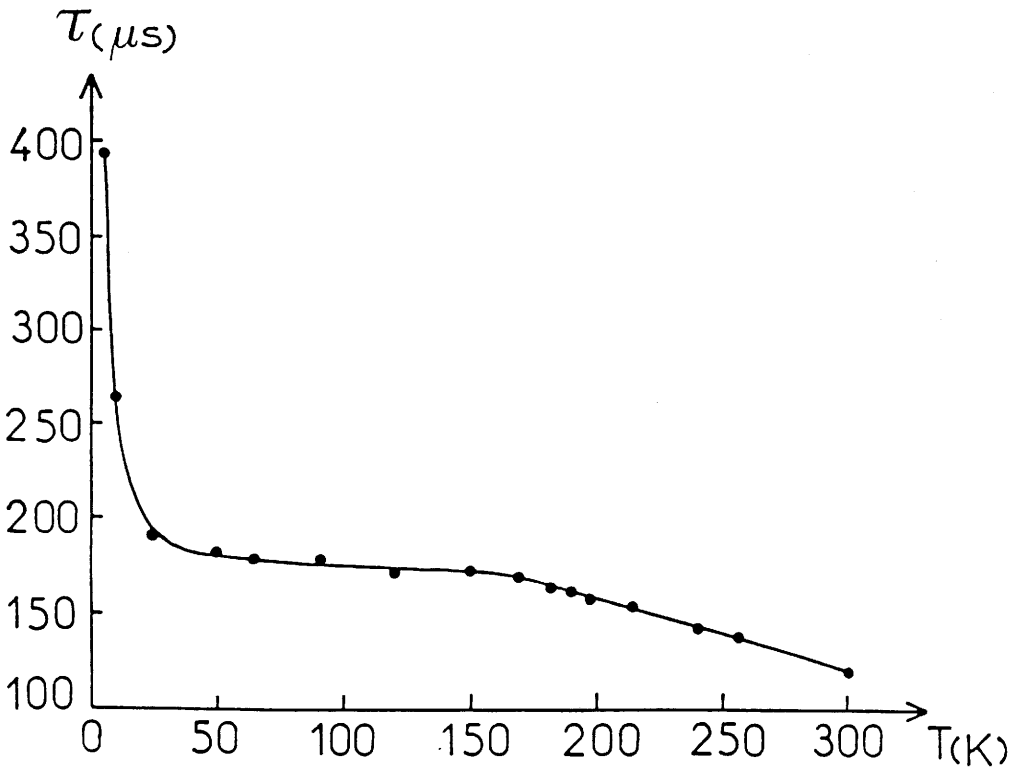


Figure I.7 : Evolution thermique de la constante de déclin de l'émission verte des paires Cu^+-Cu^+ dans $CuZr_2(PO_4)_3$ λ_{exc} = 282 nm et $\lambda_{ém}$ = 550 nm d'après [BOU1992].

A.2 Les verres dopés au cuivre monovalent.

Les propriétés de luminescence du cuivre monovalent dans des verres sont étudiées depuis plusieurs décennies. Ainsi, dès 1943, RODRIGUEZ et al. [ROD1943] mettaient en évidence la photoluminescence de Cu^+ dans des verres silicate du système SiO_2, CaO, K_2O.

L'intérêt de tels matériaux vitreux est bien sûr lié au fait qu'ils possèdent de larges bandes d'émission dans le visible. Ils sont alors potentiellement utilisables comme sources solides pour laser accordable dans le visible.

A.2.1 Luminescence du cuivre monovalent dans les verres d'oxydes : du cuivre isolé aux paires Cu^+-Cu^+.

Le tableau I. 4 présente les caractéristiques de luminescence de l'émission du cuivre monovalent dans les verres à base d'oxydes.

L'émission principale est en général centrée vers 440-500 nm. Le maximum de la bande d'excitation correspondante est situé vers 250-280 nm. Cette émission est caractéristique du cuivre monovalent isolé.

Une deuxième émission à été mise en évidence par P.BOUTINAUD [BOU1991B] dans un verre phosphate de composition: $44{,}5P_2O_5$, 37BaO, $(18{,}5\text{-}X)Li_2O$, XCu_2O (X=0,01-0,2). Elle est caractérisée par des bandes d'émission et d'excitation décalées vers les basses énergies par rapport à celles de la luminescence principale, ainsi que par une constante de déclin de luminescence nettement plus élevée. Cette émission a été attribuée à des paires Cu^+-Cu^+ sur la base des résultats de l'étude du composé cristallisé $CuZr_2(PO_4)_3$.

Type de verre	Maximum de la bande d'émission	Maximum de la bande d'excitation	Constante de déclin	Référence
Al_2O_3, SiO_2, B_2O_3: Cu^+	460 nm		16-30 µs	[KRU1985] [KRU1986]
Phosphate: Cu^+	440 nm	270 nm	10-40 µs	[LIU1986]
$[(CaPO_3)_2]_n$: Cu^+	450 nm 490 nm	270 nm	40 µs	[DEB1990B]
	450 nm	270 nm	25 µs	[TAN1994]
Vycor: Cu^+	450 nm 490 nm	270 nm	biexp 40; 97 µs biexp93; 143 µs	[DEB1990]
Verre Borate: Cu^+	450 nm	280 nm	$\bar{\tau}$ moyen 60 µs	[ZHA1990]
SrB_4O_7: Cu^+	450 nm	250 nm	60 µs	[VER1991]
Verres phosphates du système : BaO, Li_2O, P_2O_5	455 nm 590 nm	250 nm 320 nm	15-35 µs 50-100 µs	[BOU1991] [MOI1991] [BOU1991B]

Tableau I.4 : Caractéristiques spectroscopiques de divers verres d'oxydes activés au cuivre monovalent.

A.2.2 Effet multisite.

Dans les composés vitreux, la diversité des sites simultanément occupés par le cuivre monovalent est très large. Ceci a pu être observé dans des verres borate [ZHA1990; VER1991], phosphate [LIU1986] et borosilicate [KRU1986]. L'écart énergétique entre les niveaux 4s et 3d de l'ion Cu^+ dépend fortement de l'action du champ cristallin. La situation résultante est présentée à la figure I.8 où les niveaux émetteurs et les bandes d'absorption correspondantes sont représentés schématiquement pour les différents types de sites. Ce schéma permet l'interprétation de quelques propriétés caractéristiques des verres photoluminescents activés au cuivre monovalent.

- Un rétrécissement et un décalage vers le rouge de la bande d'émission quand la longueur d'onde d'excitation augmente.

- Un élargissement et un décalage vers le rouge de la bande d'excitation quand la longueur d'onde d'émission correspondante se déplace vers le rouge.

- La multiexponentialité des déclins de fluorescence. En raison de l'effet multisite, les déclins de luminescence du cuivre monovalent dans les systèmes vitreux ne peuvent pas en règle générale être paramétrés par une simple exponentielle ni comme une somme de deux exponentielles [ZHA1990]. Seule une constante de déclin de luminescence moyenne $\bar{\tau}$ peut être évaluée à l'aide de la relation suivante, où i(t) est l'intensité de l'émission spontanée en fonction du temps:

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^\infty i(t)\, t\, dt}{\int_0^\infty i(t)\, dt}.$$

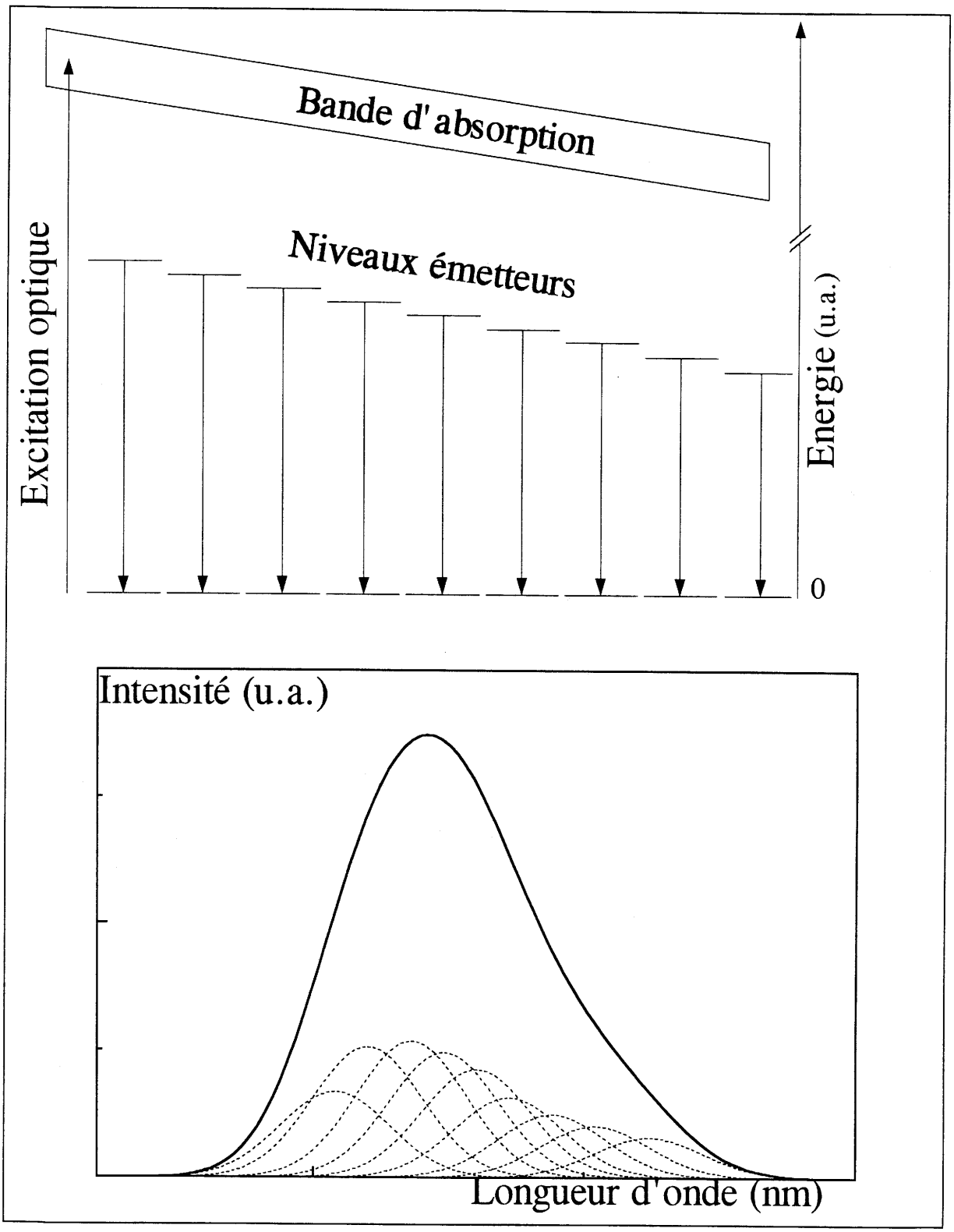


Figure I.8 : Représentations qualitatives d'une structure multisite et de l'émission correspondante.

A.2.3 Comportement spectroscopique des paires Cu^+-Cu^+ dans les verres à base d'oxydes.

Parmi les publications de résultats antérieurs relatifs aux matériaux vitreux activés au cuivre monovalent, seules celles de ROGRIGUEZ sur des verres silicate [ROD1943] et de P. BOUTINAUD sur les verres du système (BaO, Li_2O, P_2O_5) [BOU1991, MOI1991; BOU1991B] rapportent l'existence de deux luminescences nettement différenciées.

A la première émission se développant dans le bleu s'ajoute une deuxième à plus basse énergie (590 nm). Cette dernière voit son intensité augmenter avec la concentration en cuivre et peut au contraire disparaître pour les concentrations les plus faibles. A cette deuxième émission correspond une bande d'excitation située vers 310-320 nm.

Comme pour les composés cristallisés la constante de déclin de l'émission de basse énergie est plus grande que celle observée pour l'émission bleue quelle que soit la température. Aucune amorce de plateau n'est détectée à très basse température.

A.2.4 Evaluation de la section efficace d'émission stimulée.

K. TANAKA [TAN1994] propose une méthode permettant d'évaluer la section efficace d'émission stimulée à partir des spectres de luminescence. La section efficace d'émission stimulée σ_e est une grandeur qui permet de juger de l'aptitude d'un matériau à générer un faisceau laser. La méthode est basée sur la théorie de Mc CUMBER [CUM1964] qui propose une relation entre les propriétés d'émission spontanée et la section efficace d'émission stimulée σ_e, selon la formule :

$$\sigma_e(k,\omega) = \left(\frac{\lambda}{n}\right)^2 f(k,\omega)$$

où λ est la longueur d'onde et ω la fréquence de la radiation, k le vecteur d'onde, n l'indice de réfraction et $f(k,\omega)$ une fonction sans dimension décrivant la répartition spectrale de l'émission.

Cette fonction peut être évaluée par la relation suivante [SEK1985, TAN1994, CUM1964]:

$$\frac{\eta}{\tau} = \frac{8\pi}{h} \int \frac{d\omega}{2\pi} f(k,\omega)$$

où η est le rendement quantique de luminescence et τ la constante de déclin de l'émission spontanée.

Pour une émission d'énergie E donnée on a:

$$f(k,E) = \frac{I(E)}{\int I(E)dE} \int \frac{d\omega}{2\pi} f(k,\omega).$$

où le terme $\int I(E)dE$ est calculé en intégrant la distribution spectrale de l'émission sur la totalité du domaine d'émission.

Par combinaison avec les équations précédentes on obtient:

$$\sigma_e = \left(\frac{\lambda}{n}\right)^2 \frac{\eta h}{8\pi\tau} \frac{I(E)}{\int I(E)dE}.$$

Par cette méthode, TANAKA [TAN1994] a ainsi déterminé une section efficace d'émission stimulée pour un verre $Ca(PO_3)_2:Cu^+$ égale à 1,4 10^{-21} cm^2. C'est une valeur plus faible que celle mesurée par KRUGLIK (4 10^{-21} cm^2) dans des verres aluminoborosilicate [KRU1985; KRU1986].

A.3 Tentative de classification des matériaux luminescents activés au cuivre monovalent.

Afin de comparer les caractéristiques de la luminescence d'une série de matériaux activés au cuivre monovalent, P.BOUTINAUD a proposé un diagramme empirique où sont portées les valeurs des décalages de STOKES en fonction des énergies d'excitation (Figure I.9).

La construction de ce diagramme permet deux observations : les points représentatifs de la luminescence des ions Cu^+ se distribuent approximativement le long d'une droite couvrant un large domaine, à l'exception des delafossites $CuLaO_2$ et $CuYO_2$. En revanche ceux caractéristiques de la luminescence des paires sont tous regroupés en un espace restreint. Ils correspondent à un décalage de STOKES élevé associé à des énergies d'excitation relativement faibles. Ce diagramme sera très utile pour l'analyse comparative des luminescences des matériaux présentés dans ce mémoire.

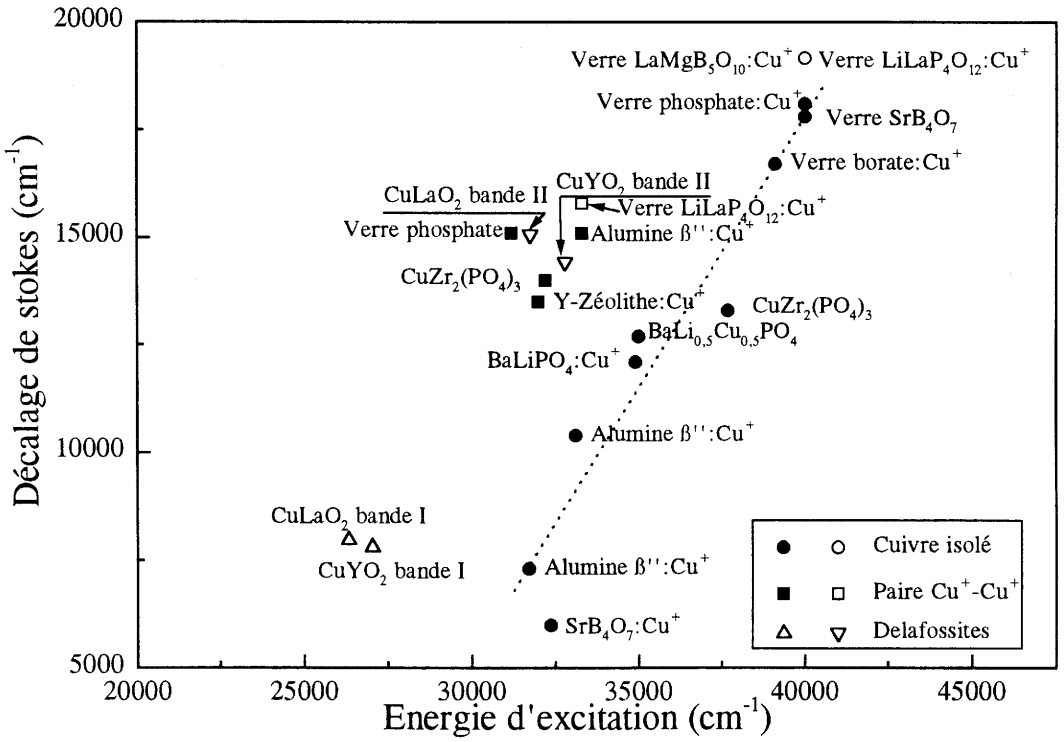


Figure I.9 : Diagramme empirique exprimant le décalage de STOKES des émissions des ions Cu^+ isolés ou appariés dans divers matériaux oxygénés cristallisés ou vitreux en fonction de l'énergie d'excitation. Les symboles blancs concernent les résultats présentés dans cette thèse.

Références bibliographiquesdu chapitre I

[BAR1989]: J.D.BARRIE, B.DUNN, G.HOLLINGSWORTH, J.T.ZINK. J. Phys. Chem. **93** (1989) 3958.

[BEN1986]: S.BENAZETH, M.DANOT, P.COLOMBET, H.DEXPERT et P.LAGARDE. J.de Physique Colloque **C8, 47** (1986) C8-777.

[BOU1991]: P.BOUTINAUD, C.PARENT, G.LE FLEM, B.MOINE, C.PEDRINI, et E.DULOISY. Submol. Glass Chem. and Phys. **1590** (1991) 168.

[BOU1991B]: P.BOUTINAUD, E.DULOISY, C.PEDRINI, B.MOINE, C.PARENT, et G.LE FLEM. J. Sol. State Chem. **94**, (1991) 236.

[BOU1992]: P.BOUTINAUD, C.PARENT, G.LE FLEM, C.PEDRINI, et B.MOINE J. Phys.: Condens. Matter **4** (1992) 3031.

[BOU1995]: P.BOUTINAUD, D.GARCIA, C.PARENT, M.FAUCHER et G.LE FLEM. J. Phys. Chem. Solids **56** (1995) 1147.

[BOU1996]: P.BOUTINAUD, C.PARENT, G.LE FLEM, B.MOINE, et C.PEDRINI. J. Mater. Chem. **6(3)** (1996) 381.

[BUS1992]: I.BUSSEREAU, M.S.BELKHIRIA, P.GRAVEREAU, A.BOIREAU, J.L.SOUBEYROUX, R.OLAZGUAGA, G.LE FLEM. Acta Cryst **C48** (1992) 1741.

[CAR1986]: E.M.Mc CARRON III et J.C.CALABRESE, J. Solid State Chem. **62** (1986) 64.

[CAR1986B]: E.M.Mc CARRON III et J.C.CALABRESE, J. Solid State Chem. **65** (1986) 215.

[COT1988]: F.A.COTTON et R.B.W.SANDOR Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **25** (1988) 37.

[CUM1964]: D.E.Mc CUMBER. Phys. Rev. **134** (1964) A299

[DEB1990]: R.DEBNATH et S.KUMAR. J. Non Cryst. Sol. **123** (1990) 271.

[DEB1990B]: R.DEBNATH J.CHAUDHURY, et S.CHANDRA BERA. Phys. Stat. Sol. (b) **157** (1990) 723.

[DOU1987]: J.P.DOUMERC, A.AMMAR, A.WICHAINCHAI, M.POUCHARD, et P.HAGENMULLER, J. Phys. Chem. Solids **48-1** (1987)37.

[FAR1992]: E.FARGIN, I.BUSSEREAU, G.LE FLEM, R.OLAZGUAGA, C.CARTIER, H.DEXPERT. Eur. J.Solid State Chem. **E29** (1992) 975.

[FAR1994]: E.FARGIN, I.BUSSEREAU, R.OLAZGUAGA, G.LE FLEM, C.CARTIER, H.DEXPERT. J.Solid State Chem. **121** (1994) 176.

[KRU1985]: G.S.KRUGLIK, G.A.SCRIPKO, , A.P.SHKADAREVICH, N.N. ERMOLENKO, O.G.GORODETSKAYA, M.V.BELOKON, A.A.SHAGOV et L.E.ZOLOTAREVA. Opt. Spectrosc. (USSR) **59** (1985) 439.

[KRU1986]: G.S.KRUGLIK, G.A.SCRIPKO, A.P.SHKADAREVICH, N.N. ERMOLENKO, O.G.GORODETSKAYA, M.V.BELOKON, A.A.SHAGOV et L.E.ZOLOTAREVA. J. Lum. **34** (1986) 343.

[LIU1986]: H.LIU et F.GAN. J. Non Cryst. Sol. **80** (1986) 447.

[LOU1995]: M.LOUËR, S.ARSALANE, R.BROCHU, M.ZIYAD et D.LOÜER. Acta Cryst. **B51** (1995),908.

[MAR1980]: B.O.MARINDER, P.E.WERNER, E.WAHLSTRÖM, J.G.MALMROS. Acta Chem. Scand. Ser. **A34** (1980) 51.

[MAR1984]: B.O.MARINDER,E. WAHLSTRÖM. Chemica Scripta **23** (1984) 157.

[MEH1978]: P.K.MEHROTRA et R.HOFFMAN. Inorg. Chem. **17** (1978) 2187.

[MOI1984]: B.MOINE, C.PEDRINI. Phys. Rev. **B30** (1984) 992.

[MOI1991]: B.MOINE, C.PEDRINI, E.DULOISY, P.BOUTINAUD, C.PARENT, et G.LE FLEM. J.de Phys.IV Colloque C7, Sup. J. Phys III, **1** (1991) 289.

[MOU1974]: R.D.MOUNTS, T.OGURA, Q.FERNANDO. Inorg. Chem. **13-4** (1974) 802.

[PED1978]: C.PEDRINI. Phys. Stat. Sol. (b) **87** (1978) 273

[RAT1986]: N.P.RATH, E.M.HOLT, K.TANIMURA. J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1986) 2303

[ROD1943]: A.R.RODRIGUEZ, C.W.PARMELEE, A.E.BADGE, J. Am. Ceram. Soc. **26** (1943) 137.

[SCH1964]: W.F.SCHMID, R.W.WOONEY. J. of Electrochemical Soc. **111** (1964) 668.

[SEK1985]: M.SEKITA, Y.MIAZAWA, and S.KIMURA. J. Appl. Phys. **58** (1985) 3658.

[TAN1994]: K.TANAKA, T.YANO, S.SHIBATA, M.YAMANE, S.INOUE. J. Non Cryst. Sol. **178** (1994) 9

[TES1970]: C.L.TESKE et H. MÜLLER-BUSCHBAUM. Z. Anorg. Alg. Chem. **379(2)** (1974)113.

[TEX1977]: J.TEXTER, D.H.STROME, R.G. HERMAN et K. KLLER J. Phys. Chem. **81** (1977) 333.

[Thèse P.BOUTINAUD]: P.BOUTINAUD, Thèse de l'UNIVERSITE BORDEAUX I n° 654 (1991).

[VER1991]: J.W.VERWEY, J.M.CORONADO, et G.BLASSE. J. Sol. State Chem. **92**, (1991) 531.

[WAN1962]: W.L.WANMAKER et H.L.SPIER J. of Electrochemical Soc. **109** (1962) 109.

[WYK1965]: W.G.WYCKOFF, Crystal Structures, Second edition **Vol.1** (1965) Inter Sciences Publishers.

[YAM1996]: H.YAMASHITA, M.MATSUOKA, K.TSUJI, Y.SHIOYA, M.ANPO et M.CHE. J. Phys. Chem. **100** (1996) 397.

[ZHA1990]: J.C.ZHANG, B.MOINE, C.PEDRINI, C.PARENT, et G.LE FLEM. J. Phys. Chem.Solids, **51** (1990) 933.

CHAPITRE II.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

A. SPECTROSCOPIE U.V. VISIBLE.

A.1 Transmission.

Les spectres de transmission des matériaux vitreux ont été enregistrés à 300K sur un spectromètre à double faisceau U.V.-Vis-N.I.R. CARY 2415 (VARIAN). Les échantillons se présentaient sous la forme de lames de quelques mm d'épaisseur dont les faces avaient été soigneusement polies.

A.2 Emission, excitation.

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés entre 4,2 K et 300K sur un spectrofluorimètre SPEX FL212 (figure II.1) équipé d'un cryostat à circulation d'hélium (S.M.C.). La source d'excitation est une lampe au xénon de 450 W qui permet une excitation en continu de 200 nm à 1000 nm. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont sélectionnées grâce à des doubles monochromateurs de distance focale 22 cm dont le montage est de type CZERNY-TURNER. Le signal d'émission est détecté par un photomultiplicateur HAMAMATSU R928 refroidi par effet PELTIER. Les spectres d'émission sont systématiquement corrigés du profil de réponse de l'ensemble du système de détection grâce à un fichier de correction fourni par le constructeur. Les spectres d'excitation sont corrigés du profil d'émission de la lampe grâce un système de détection de l'intensité d'excitation (Rhodamine + P.M. de référence) situé en sortie du monochromateur d'excitation.

Le cryostat est équipé de deux sondes de température (Pt et C) ainsi que d'un régulateur RPG 3000 qui permet une régulation au degré près.

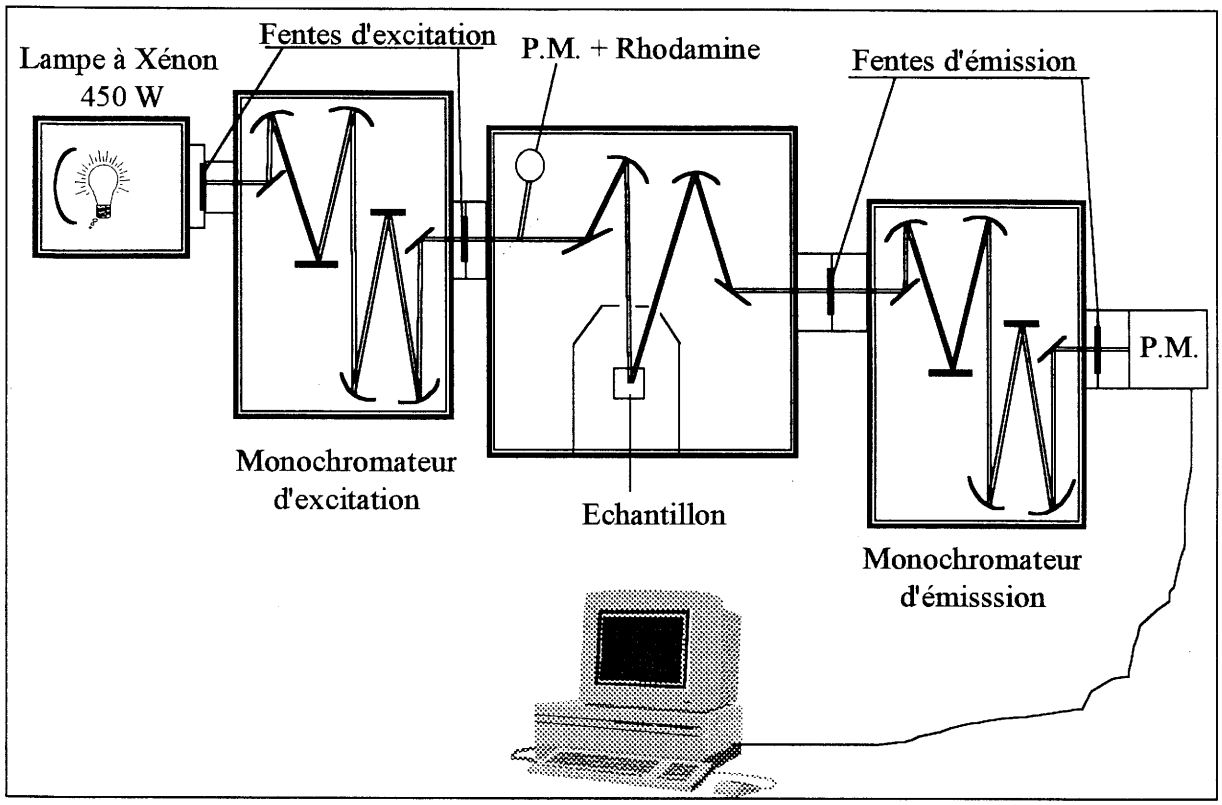


Figure II.1 : Schéma du dispositif expérimental (spectrofluorimètre SPEX FL212) pour l'obtention des spectres d'excitation et d'émission.

A.3 Cinétique de fluorescence.

a) Source d'excitation.

La source d'excitation pour les mesures de déclins de luminescence et pour l'enregistrement des spectres d'émission résolus dans le temps est un laser YAG:Nd^{3+} (QUANTEL) (figure II.2). Le faisceau de longueur d'onde 1,064 µm, pulsé à 10 Hz, est doublé en fréquence (532 nm). Il peut alors pomper le colorant (Rhodamine β) d'un laser accordable dans la gamme de longueurs d'ondes de 540 à 780 nm. Le faisceau émis par le laser accordable est ensuite doublé en fréquence pour être utilisé comme tel ou être mélangé avec le faisceau fondamental (1,064 µm). Ce dispositif permet d'obtenir une source pulsée d'excitation monochromatique jusqu'à des longueurs d'onde aussi courtes que 230 nm.

b) Enregistrement des déclins de fluorescence.

L'échantillon est placé dans un cryostat à hélium liquide qui permet de travailler entre 1.2K et 300K. La longueur d'onde d'émission est sélectionnée par un monochromateur HILGER et WATTS de 1m de focale. L'intensité de luminescence est ensuite mesurée à l'aide d'un P.M. HAMAMATSU type R1477. Les déclins de fluorescence sont enregistrés par un analyseur multicanal STANFORD INSTRUMENT type SR430 dont la résolution maximale est de 5 ns/canal.

c) Spectroscopie résolue dans le temps.

Les spectres d'émission résolus dans le temps ont été enregistrés à l'aide d'un boxcar intégrateur STANFORD RESEARCH SYSTEM relié à la carte CAD d'un compatible PC.

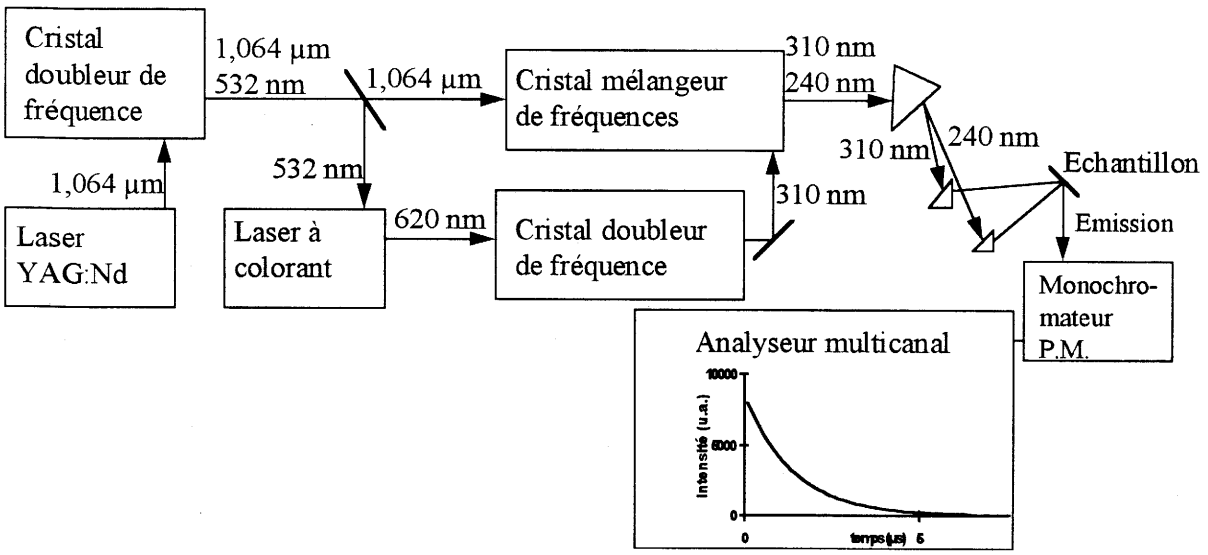


Figure II.2 : Schéma de principe du montage permettant une excitation monochromatique pour les mesures de durée de vie. Exemple de conditions opératoires permettant l'obtention simultanée de deux longueurs d'ondes d'excitation différentes (240 et 310 nm).

B. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION X.

La spectrométrie d'absorption X est une technique qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement atomique local de l'élément étudié. Elle est particulièrement utile pour l'étude des systèmes vitreux pour lesquels les techniques de diffraction des rayons X ne peuvent être utilisées.

Les dispositifs pour l'acquisition des spectres d'absorption X sont en général constitués de deux chambres à ionisation mesurant l'intensité du faisceau I_0 et I respectivement avant et après la traversée de l'échantillon (figure II.3). Ce type de dispositif est parfaitement adapté à l'étude d'éléments lourds dans une matrice constituée d'éléments plus légers. Il n'est pas adapté dans notre cas à l'étude du cuivre en tant que dopant dans une matrice constituée en grande partie de lanthane. C'est pourquoi nous avons utilisé un système d'acquisition équipé d'un détecteur de fluorescence X.

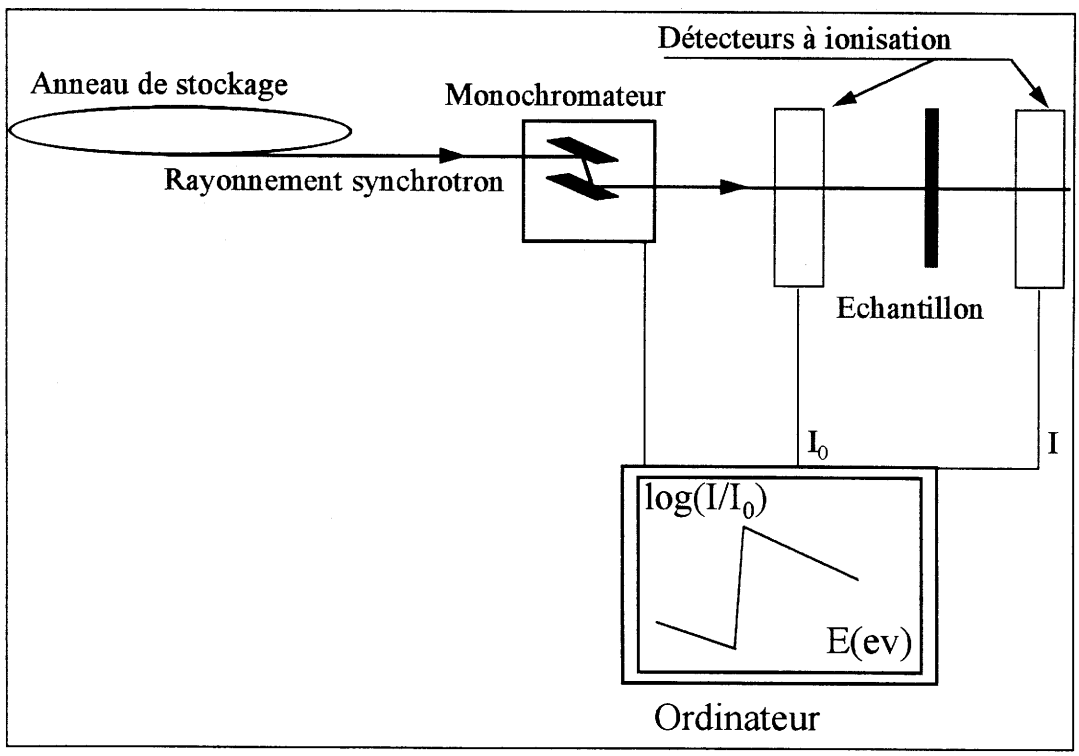


Figure II.3 : Schéma du dispositif expérimental permettant des mesures d'absorption X par transmission.

B.1 Technique d'acquisition des spectres par fluorescence X.

La figure II.4 présente le schéma du dispositif mis en oeuvre pour l'acquisition des spectres d'absorption X par fluorescence X. Le monochromateur est constitué de deux cristaux parallèles de silicium taillés suivant les plans (111), ce qui permet de privilégier l'intensité du flux collecté aux dépens de la résolution ($\Delta E \sim 3$ eV au seuil K du cuivre). Le détecteur de fluorescence X est une diode au germanium refroidie à la température de l'azote liquide. Cette diode est montée en inverse sur un circuit électrique. L'interaction avec un rayonnement incident crée des paires électrons-trous, générant ainsi un courant dont l'intensité est proportionnelle à l'énergie du rayonnement incident. Un système d'acquisition multicanal est utilisé pour enregistrer le nombre de coups, chaque canal correspondant à un domaine d'énergie. On obtient ainsi un spectre de fluorescence X de l'échantillon. La fluorescence X d'une feuille de cuivre permet au préalable un étalonnage en énergie de la diode.

Un amplificateur discriminateur permet de sélectionner l'émission X du cuivre ($K\alpha$ et $K\beta$). L'enregistrement des variations de l'intensité de fluorescence X du cuivre en fonction de la position du monochromateur permet d'obtenir le spectre d'absorption de l'élément dans l'échantillon analysé et de s'affranchir de la forte absorption du lanthane avant le seuil du cuivre. Pour des matériaux très dilués ou pour des profondeurs de matériau sondé très faibles le rapport I/I_0 a pour expression :

$$I/I_0 = \Omega/4\pi \quad \varepsilon_f \quad \mu(E)\, d$$

où $\Omega/4\pi$ est à l'angle solide de détection de fluorescence X, ε_f le rendement de fluorescence X, $\mu(E)$ le coefficient d'absorption de l'atome étudié et d la profondeur de matériau sondé [LEE1981]. Dans notre cas les verres étudiés présentent de très faibles concentrations en cuivre et $\mu(E)$ a toujours été supposé proportionnel à I/I_0.

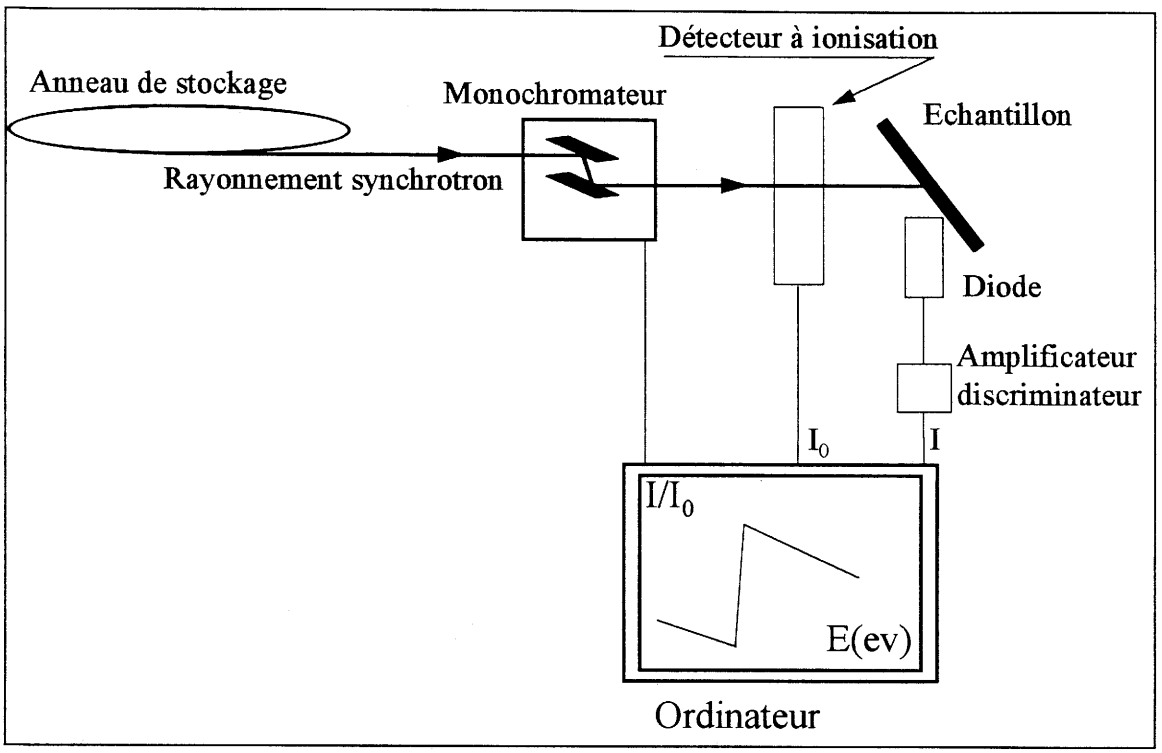


Figure II.4 : Schéma du dispositif expérimental permettant des mesures d'absorption X par fluorescence X.

B.1.1 Traitement et analyse du signal XAFS

a) XANES

La partie XANES (X ray Absorption Near Edge Structure) du spectre d'absorption X s'étend de -50 à100 eV autour du seuil d'absorption. La spectroscopie XANES nous renseigne sur la structure électronique, ainsi que sur la coordinence de l'atome absorbeur. Le traitement du signal XANES consiste en la calibration par un composé de référence qui permet de ramener la précision en énergie à 0,5 eV suivie de la soustraction du bruit de fond que l'on considère linéaire, puis d'une normalisation à 1 au milieu de la première oscillation EXAFS. Les informations obtenues sont comparées à celles de composés de référence pour lesquels on connaît le degré d'oxydation et la coordinence de l'ion étudié.

b) EXAFS.

La partie EXAFS (X-ray Absorption Fine Structure) du spectre d'absorption s'étend de 100 eV à 1 KeV après le seuil d'absorption. Dans ce domaine, des oscillations sont observées autour de la valeur moyenne du coefficient d'absorption. Un traitement mathématique de ces

oscillations permet de remonter à la coordinence de l'atome absorbeur et aux plus proches distances absorbeur - voisins.

Du processus d'absorption X résulte une émission de photoélectrons. Ces photoélectrons peuvent être associés à une onde de quantité de mouvement $p = hk/2\pi$ où k est le vecteur d'onde relié à la longueur d'onde par la relation $\lambda = 2\pi/k$. Cette onde émise par l'atome central est rétrodiffusée par les atomes voisins. Il se produit alors un phénomène d'interférence au niveau de l'atome absorbeur entre onde émise et onde rétrodiffusée. Ce type d'interférence est à l'origine des oscillations observées autour de la valeur moyenne du coefficient d'absorption.

Le signal EXAFS expérimental $\chi(E)$ ou $\chi(k)$ est obtenu par la relation :

$$\chi(E) = (\mu(E) - \mu_1(E)) / (\mu_1(E) - \mu_0(E))$$

où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption mesuré pour l'énergie E. Le fond continu $\mu_0(E)$ est évalué par une fonction linéaire du signal avant le seuil d'absorption et extrapolé au reste du signal. L'absorption atomique de l'élément absorbant $\mu_1(E)$ est paramètrée par un polynôme de degré allant de 1 à 6.

L'analyse EXAFS consiste à paramétrer le signal $\chi(k)$ grâce à la formule EXAFS standard dans l'approximation des ondes planes et de rétrodiffusion simple [MIC1990] (nous supposerons négligeables les effets de diffusion multiple) :

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{kR_i} A_i(k) \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}) \sin(kR_i + \phi_i(k))$$

où k est le module du vecteur d'onde associé à l'onde électronique

S_0^2 le terme de réduction dû aux effets multiélectroniques (nous le prenons toujours égal à 1).

•Les paramètres électroniques sont :

$A_i(k)$: l'amplitude de rétrodiffusion de l'atome i,

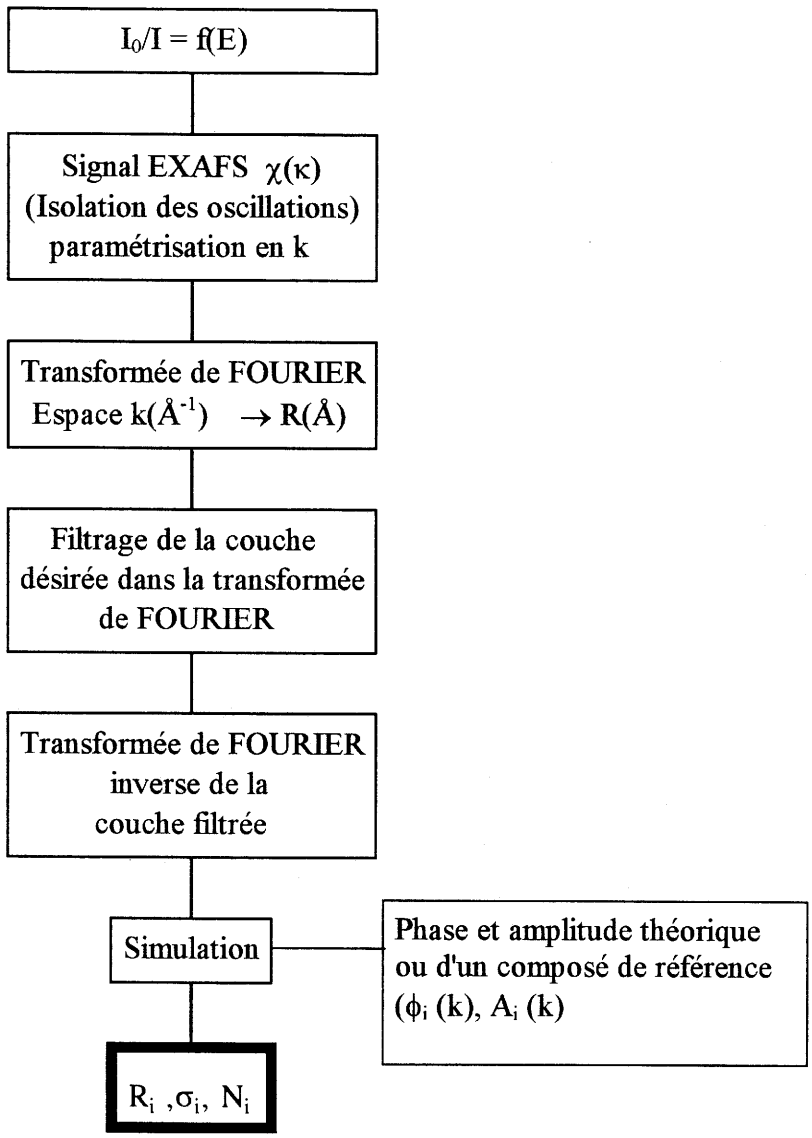


Figure III.5 : Etapes du traitement du signal EXAFS.

$\phi_i(k)$: le déphasage introduit par les potentiels atomiques de l'absorbeur et du rétrodifuseur i,

$\lambda_i(k)$: le libre parcourt moyen de l'électron.

Dans notre cas $\lambda(k) = k/\Gamma$ avec Γ constant.

•Les paramètres structuraux sont :

R_i et N_i : R_i représente la distance des N_i voisins dans la couche i.

σ_i^2 : le facteur de DEBYE-WALLER qui traduit le désordre structural statique et d'origine thermique.

L'analyse EXAFS est réalisée avec la chaîne de programmes écrite par A.MICHALOWICZ [MIC1991] et dont la démarche est schématisée à la figure III.5. Les paramètres $A_i(k)$ et $\phi_i(k)$ sont obtenus à partir des tables de TEO et LEE [TEO1977, TEO1979]. Cette chaîne de programmes permet l'extraction du signal EXAFS $\chi(k)$ et le calcul de sa transformée de FOURIER (passage de l'espace des k ($Å^{-1}$) à celui des distances R(Å)). Le filtrage de la couche désirée dans la transformée de FOURIER est suivi du calcul de sa transformée de FOURIER inverse. La fin de l'analyse EXAFS consiste à simuler le signal EXAFS filtré pour une sphère de coordination donnée, ce qui permet la détermination des paramètres structuraux R_i N_i et σ_i^2 pour cette sphère.

Références bibliographiques du chapitre II.

[LEE1981] : P.A.LEE, PH.CITRIN, P.EISENBERG, B.M.KINCAID, Rev. Mod. Phys. **53** (1981) 769.

[MIC1990] : Thèse A.MICHALOWICZ, Université du Val de Marne (soutenue le 7 mars 1990).

[MIC1991] : A. MICHALOWICZ : "EXAFS pour le Mac" édition Société Française de Chimie, Logiciels pour la chimie, Paris, (1991), p102.

[TEO1977] : B.K.TEO, P.A.LEE, A.L.SIMONS, P.EISENBERG, B.M.KINCAID, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 3189.

[TEO1979] : B.K.TEO, P.A.LEE, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 2815.

CHAPITRE III. :

ETUDE DES SYSTEMES VITREUX

$LaMgB_5O_{10}:Cu^+$ ET $LiLaP_4O_{12}:Cu^+$

A. INTRODUCTION.

L'intérêt des systèmes vitreux dopés au cuivre monovalent est directement lié à leur utilisation potentielle comme source solide pour laser accordable dans le visible (cf. chapitre I § B). Compte tenu des faibles valeurs des sections efficaces d'émission stimulée observées (0,14-0,4 10^{-20} cm^2), l'utilisation de ce type de matériaux ne sera possible que si l'on peut obtenir des échantillons de grandes dimensions et, bien sûr, de très bonne qualité optique. Les compositions vitreuses que nous avons sélectionnées dérivent de matériaux antérieurement utilisés comme matrice-hôte pour luminophores. Il s'agit du borate $LaMgB_5O_{10}$ et du phosphate $LiLaP_4O_{12}$.

B. LES SYSTEMES VITREUX.

B.1 La matrice $LaMgB_5O_{10}$.

La matrice vitreuse de composition de base $LaMgB_5O_{10}$ a fait l'objet de plusieurs investigations au laboratoire [JOU1996]. Le dopage de cette matrice avec des ions Ce^{3+}, Tb^{3+} et Mn^{2+} a permis l'obtention d'une émission efficace de lumière blanche sous excitation U.V.

Une étude par RMN du ^{11}B avait mis en évidence la grande similitude de l'ordre à courte distance dans le verre et le cristal de même composition. La décomposition du signal global en ses deux composantes relatives au bore en site tricoordonné [3] et tétracoordoné [4] avait permis d'évaluer la proportion de bore tétracoordonné. La valeur trouvée (58 ± 4 %) était en accord avec celle déduite de la structure du composé cristallisé (60 %) [SAU1980].

La préparation des verres de type $LaMgB_5O_{10}$ se révèle possible même si l'on utilise des vitesses de refroidissement relativement faibles (16 °C/mn entre 1350 et 700 °C puis 2,5 °C/mn jusqu'à l'ambiante), c'est-à-dire la vitesse de refroidissement spontané du four. Ceci permet de préparer des échantillons de grandes dimensions et de très bonne qualité optique puisqu'on n'est pas obligé de couler le mélange en fusion.

B.2 La matrice $LiLaP_4O_{12}$.

Le phosphate $LiLaP_4O_{12}$ dopé au néodyme a été étudié comme source laser potentielle en raison de la faible extinction par concentration qu'y présente l'émission de Nd^{3+}. [YAM1974, PAR1987]. Etudiées de façon parallèle, les formes cristallisées et vitreuses de ce phosphate présentent de grandes similitudes structurales et spectroscopiques. La faible extinction par concentration dans ces matériaux s'explique par l'existence de distances minimales Nd-Nd relativement grandes, de l'ordre de 5,6 Å et par la faiblesse du champ cristallin au site de la terre rare [AUZ1979]. De plus cette matrice riche en lithium permet une introduction facile de Cu^+ par substitution au lithium.

C. ELABORATION DES MATERIAUX.

Les verres borate sont préparés à partir de mélanges de La_2O_3 (Johnson Matthey 99,99 %), MgO (Cerac 99,6 %), B_2O_3 (Cerac 99.9 %) et Cu_2O (Cerac 99 %) et les verres phosphate à partir de mélanges de Li_2CO_3 (Aldrich 99,997 %), La_2O_3 (Johnson Matthey 99,99 %) $NH_4H_2PO_4$ (Merck 99.9 %) et Cu_2O (Cerac 99 %).

Les procédés d'élaboration ont été choisis sur la base des études antérieures. Les compositions sont ajustées en fonction des pertes de poids enregistrées lors de la fusion et grâce à l'analyse chimique des produits de départ et des verres préparés.

Pour les verres borate, les pertes en B_2O_3 sont compensées par un excès de cet oxyde (6 %) introduit dans le mélange de départ. La composition du verre non dopé est alors 62,5 B_2O_3, 25 MgO, 12,5 La_2O_3. Le dopage en cuivre monovalent résulte de l'ajout de Cu_2O au mélange réactionnel. Ce dernier est soigneusement broyé, introduit dans un creuset en carbone vitreux puis chauffé à 500°C pendant une heure. La température est alors progressivement portée à 1330°C. Le liquide obtenu, maintenu une heure à cette température, est refroidi à une vitesse de 16 °C/mn jusqu'à 700 °C et ensuite de 2,5 °C/mn jusqu'à l'ambiante. Tous ces traitements thermiques sont réalisés sous atmosphère neutre contrôlée (courant d'argon). Afin d'éliminer les tensions résiduelles internes, les verres sont recuits à 600 °C pendant 5 heures, puis refroidis à la vitesse de 0,5 °C/min. jusqu'à l'ambiante. De faibles quantités de As_2O_3 sont ajoutées afin d'éviter toute oxydation éventuelle du cuivre monovalent.

Pour les verres phosphate, les pertes en poids enregistrées lors des tests préliminaires de fusion étaient d'environ 15 %. Elles sont essentiellement dues à un départ important de P_2O_5. Ainsi les mélanges réactionnels visant à obtenir la composition nominale 75,5 P_2O_5 — 14 La_2O_3 — 10,5 [(1-x)Li_2O + xCu_2O] permettent en réalité de préparer des verres de composition 70,1 P_2O_5 —17,1 La_2O_3 — 12,8 [(1-x) Li_2O + x Cu_2O]. Toutes les synthèses s'effectuent en creuset de carbone vitreux sous courant d'argon. Le mélange initial subit un pré-traitement d'environ 3 heures à 200 °C qui permet la décomposition du dihydrogénophosphate avec départ d'eau et d'ammoniac. La température est ensuite portée à 550 °C et maintenue à cette valeur durant une nuit. La fusion s'effectue à 1350 °C pendant une heure. Le liquide est coulé dans un moule en graphite. Les verres sont recuits à 450 °C pendant 5 heures puis refroidis jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 5°C/mn.

D. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE.

Un dosage systématique de nos verres a permis d'en préciser la composition. Le dosage des verres phosphate à été effectué au service central d'analyse de Vernaison (CNRS). Nous avons nous-mêmes pratiqué celui des verres borate. Pour ces derniers, après dissolution dans l'acide perchlorique concentré, le lanthane et le magnésium ont été dosés par complexométrie, le cuivre par absorption atomique et le bore par pH métrie.

Tous les échantillons étaient incolores et aucun signal caractéristique du cuivre divalent n'a été détecté par R.P.E.

Les masses volumiques des verres étaient mesurées par immersion des blocs vitreux dans l'orthophalate de diéthyle, de densité connue. L'incertitude sur les résultats de cette mesure est inférieure à 0,7 %.

La connaissance des compositions et des masses volumiques a permis d'évaluer la concentration volumique en ions Cu^+ par cm^3.

Les températures de transition vitreuse T_g et de recristallisation T_c ont été mesurées à l'aide d'un appareillage DSC (Differential Scanning calorimeter :DSC 320 Seiko Instrument Inc.), préalablement calibré. Le domaine de températures exploré s'étend de 30 °C à 950 °C pour une rampe de variation de 10 °C/mn.

L'ajout de Cu_2O dans la composition du verre borate entraîne une légère augmentation de la température de transition vitreuse (10°C) ainsi qu'une diminution de la température de cristallisation (35°C). Dans le domaine de concentration en Cu^+ étudié, les températures de transition vitreuse et de recristallisation des verres borate varient très peu (Tg = 670 °C, Tc = 785 °C).

De même, quelle que soit la composition des verres phosphate, les températures de transition vitreuse et de cristallisation ne varient pratiquement pas (Tg = 492 °C, Tc_1 = 541 °C et Tc_2 = 618 °C).

Le tableau III.1 rassemble les compositions, les masses volumiques et les concentrations volumiques en ions Cu^+/cm^3 des divers échantillons caractérisés. Les labels P_x et B_x désignent respectivement les verres phosphate et borate dont les propriétés structurales et spectroscopiques sont présentées dans la suite du chapitre.

Verres	P_2O_5	La_2O_3	As_2O_3	B_2O_3	MgO	Li_2O	Cu_2O	Densité	Concentration en Cu^+ (ions cm^{-3})
P_1	70,1	17,1				12,8	0,00	3,09	
P_2	71,56	16,87				11,55	0,02	3,09	$4,6\ 10^{18}$
P_3	71,16	17,14				10,71	0,99	3,12	$2,3\ 10^{20}$
B_1		11,80		60,75	27,45		0,00	3,19	
B_2		10,82	1,00	63,33	24,84		0,01	3,33	$4,4\ 10^{18}$
B_3		11,78	1,00	62,37	24,65		0,20	3,40	$8,8\ 10^{19}$

Tableau III.1 : Composition chimique (en % molaire), densité et concentration volumique en ions Cu^+/cm^3 pour les divers échantillons vitreux étudiés.

E. DETERMINATION DE L'ENVIRONNEMENT LOCAL DU CUIVRE MONOVALENT PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X.

Le but de cette étude de l'environnement local du cuivre monovalent dans les verres $LaMgB_5O_{10}$ et $LiLaP_4O_{12}$ était de permettre une meilleure corrélation entre les propriétés structurales et optiques de ces matériaux.

En raison de la faiblesse des concentrations volumiques en Cu^+ la détermination de la structure locale était un challenge difficile. L'une des rares techniques envisageables était la spectroscopie d'absorption des rayons X. Afin de nous affranchir de la forte absorption continue dans le matériau due à la présence de lanthane, nous avons utilisé un système d'acquisition équipé d'un détecteur de fluorescence X (Voir chapitre II).

Ces expériences d'absorption X n'auraient pas pu être réalisées sans l'aide précieuse de S.BENAZETH du LURE. L'analyse des données à été menée en collaboration avec E.FARGIN à l'ICMCB.

E.1 Conditions expérimentales.

Les mesures ont été effectuées à température ambiante sur la station EXAFS III en mode fluorescence (cf. chapitre II). Les échantillons vitreux étaient sous la forme de lames d'environ 1 cm^2 de surface pour 2 mm d'épaisseur. Pendant les expériences, l'anneau de stockage contenait des positrons de 1,85 GeV pour un courant de 250 mA. Cinq spectres EXAFS ont été enregistrés pour chaque échantillon entre 8900 eV et 10000 eV avec un pas de 1 eV et un temps de comptage de 10 s par point. Les spectres XANES ont été enregistrés entre 8900 eV et 9100 eV avec un pas de 0.5 eV et un temps de comptage de 30 s par point.

E.2 Analyse des données et résultats.

Le principe des analyses EXAFS et XANES est décrit au chapitre II.

E.2.1 XANES.

La figure III.1 présente les spectres XANES normalisés des verres phosphate et borate les plus riches en cuivre (P_3 et B_3) contenant des concentrations respectives de 2,3 10^{20} et 8,8 10^{19} ions Cu^+/cm^3.

Les spectres présentent un pic caractéristique dans la région du pré-seuil à 8982 eV. Pour les matériaux solides à faible concentration en cuivre, ce pic est attribué à un processus d'absorption qui peut être décrit en termes de transition intra-atomique se produisant à partir d'un état de coeur (essentiellement 1s) de l'atome de cuivre. L'intensité relativement grande de ce pic est en accord avec la mise en jeu d'une transition dipolaire électrique principalement de type 1s vers 4p et plus partiellement de 1s vers les orbitales du groupe des ligands à caractère p. Les études de polarisation sur des monocristaux de complexes du cuivre (I) en coordinence linéaire ont montré que la transition correspondant à ce pic est polarisée (x, y) [KAU1987]. Sa forme fine et son intensité (supérieure à 1) indiquent une transition pure de 1s vers $4p_x$ et $4p_y$, orbitales non liantes du cuivre en coordinence linéaire. La présence d'un troisième ligand à plus grande distance, conduisant à un angle différent de 180 ° entre l'atome de cuivre et ses deux proches voisins, produit un élargissement du pic. Ceci est la conséquence d'un mélange des orbitales $4p_x$ et $4p_y$ du cuivre avec les orbitales du ligand (figure III.2). On peut donc affirmer que les spectres XANES des deux verres étudiés sont compatibles avec la localisation du cuivre en coordinence linéaire. Dans le cas du verre borate, la deuxième sphère de coordination en atomes d'oxygène modifie probablement la dégénérescence des orbitales $4p_x$ et $4p_y$ du cuivre.

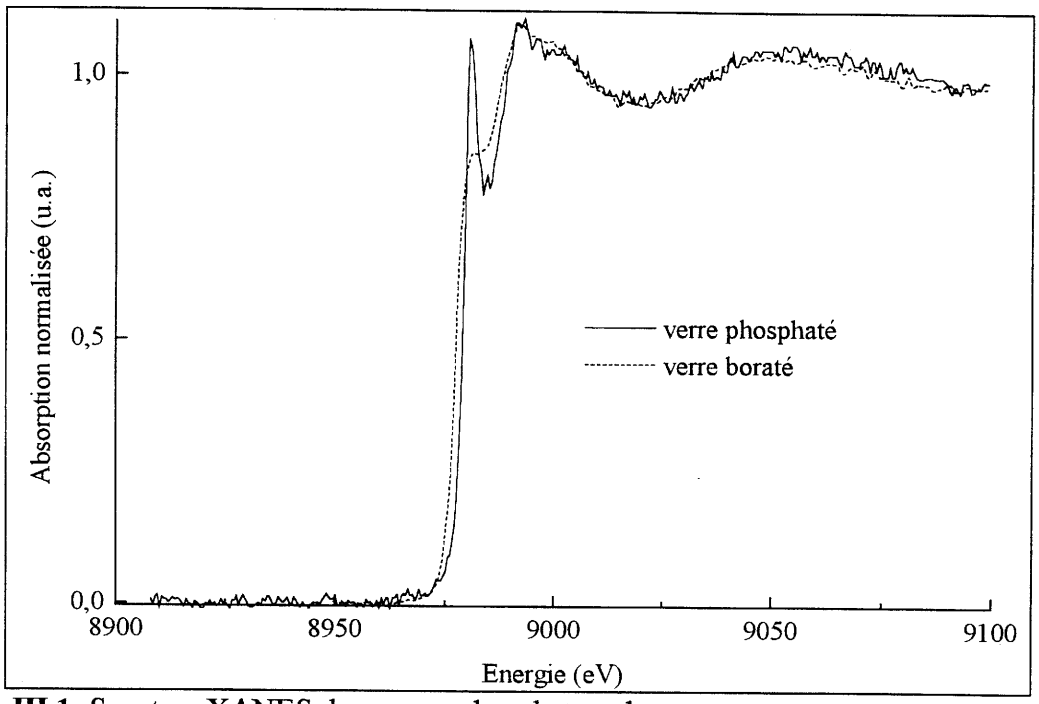


Figure III.1 :Spectres XANES des verres phosphate et borate.

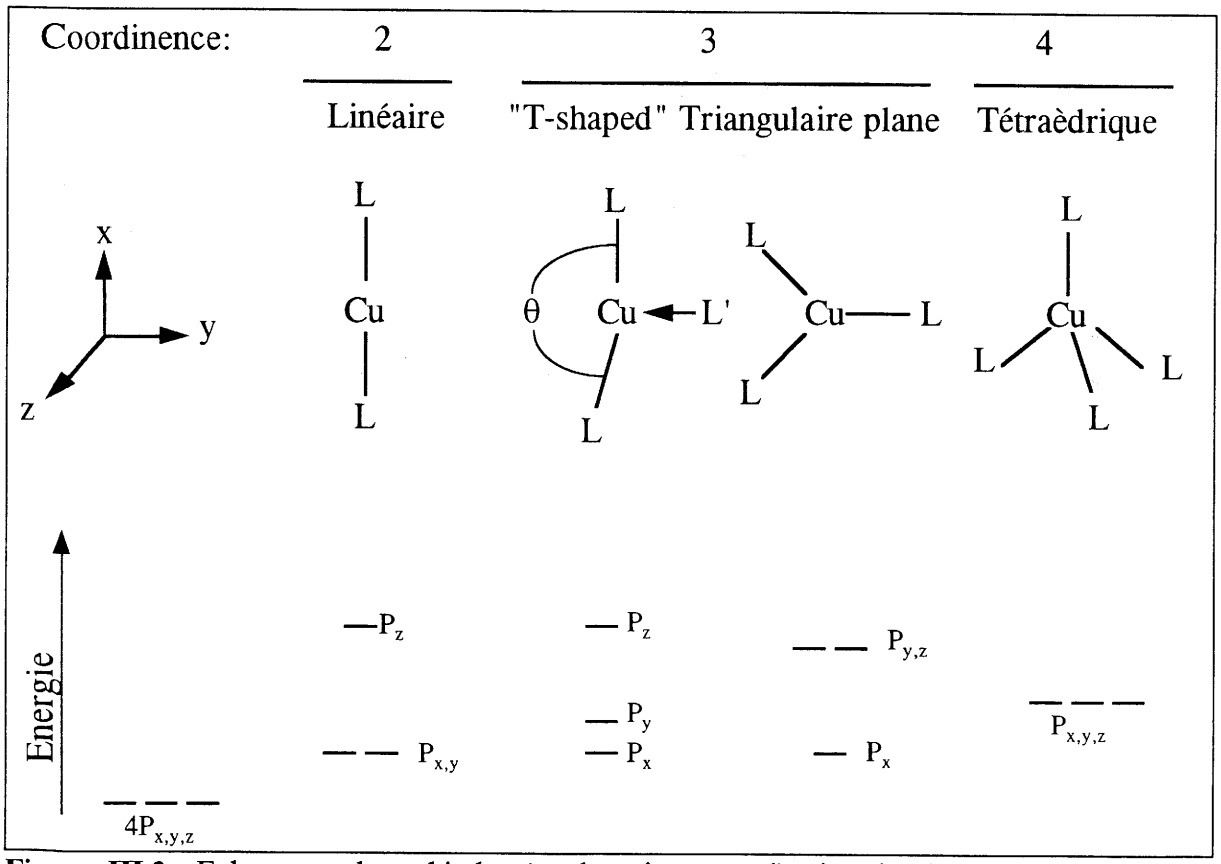


Figure III.2 : Eclatement des orbitales 4 p du cuivre sous l'action du champ cristallin d'après [MOE1995]

E.2.2 EXAFS.

La transformée de FOURIER du signal EXAFS correspond à la fonction de distribution radiale (non corrigée du décalage de phase). Elle est constituée de pics représentatifs des diverses sphères de coordination se développant à des distances différentes de l'atome de cuivre absorbeur.

Les transformées de FOURIER ont été calculées avec des fenêtres de KAISER $\tau = 1,5$ entre 2,05 et 12,6 $Å^{-1}$ pour le verre phosphate et entre 2,05 et 12,8 $Å^{-1}$ pour le verre borate. Les deux transformées de FOURIER obtenues (figure III.3) présentent une structure similaire à celles précédemment observées pour les composés cristallisés $CuZr_2(PO_4)_3$ et $CuTi_2(PO_4)_3$ [FAR1994]. La première sphère peut être attribuée aux atomes d'oxygène premiers voisins. Pour le verre phosphate, la deuxième sphère de coordination peut être attribuée à des atomes de cuivre, dénotant l'existence de paires Cu^+-Cu^+ telles que celles précédemment observées dans $CuZr_2(PO_4)_3$. Le deuxième pic d'intensité plus faible, présent dans le cas du verre borate, est probablement un artefact lié à la fenêtre d'apodisation lors de la transformée de FOURIER comme cela avait été précédemment signalé dans le cas de $CuTi_2(PO_4)_3$. Le signal de chaque sphère est obtenu par transformée de FOURIER inverse de chaque pic filtré. Les simulations de la première sphère mettent en évidence, si l'on postule l'existence de deux atomes d'oxygène voisins d'après les résultats de XANES, des distances Cu-O égales à 1,87 Å pour le verre borate et à 1,86 Å dans le cas du verre phosphate (tableau III.2). Ces distances sont comparables à celles rencontrées dans différents oxydes où le cuivre est en coordinence linéaire (voir chapitre I). Les atomes de cuivre occupent donc le même type de site oxygéné dans les deux verres. Les facteurs de DEBYE-WALLER correspondant aux distances Cu-O sont plus importants que ceux observés dans les phosphates cristallisés (0,0039 et 0,0001). Ces fortes valeurs résultent sûrement de la structure multisite du cuivre monovalent dans les systèmes vitreux.

Les simulations de la seconde sphère de coordination pour le signal EXAFS du verre phosphate ont été tentées pour les différentes sortes d'atomes qui pouvaient être présents à cette distance. L'ajustement de la périodicité du signal n'a pu être obtenu qu'en utilisant le décalage de phase de l'atome de cuivre. Une simulation de tout le signal EXAFS regroupant la première et la deuxième sphère de coordination à été tentée, montrant l'existence d'un nombre non négligeable d'atomes de cuivre appariés avec une distance Cu-Cu très courte égale à

2,35 Å. Les meilleures simulations du signal EXAFS sont présentées et comparées aux signaux expérimentaux filtrés à la figure III.4.

Cette étude d'absorption des rayons X du cuivre dans les verres borate et phosphate permet de retrouver les deux caractéristiques essentielles du comportement cristallochimique du cuivre monovalent dans les oxydes décrites au chapitre I, à savoir l'adoption d'une coordinence linéaire par rapport à l'oxygène ainsi qu'une forte tendance à l'appariement. Les distances cuivre-oxygène courtes déterminées par EXAFS (1,86 et 1,87 Å) sont caractéristiques du cuivre monovalent en coordinence linéaire. Cette observation permet de confirmer l'interprétation des spectres XANES. Dans le verre phosphate la mise en évidence de distances Cu^+-Cu^+ courtes (2,35 Å) en quantité non négligeable permet de confirmer l'existence de véritables paires Cu^+-Cu^+. Cette distance de 2,35 Å est en plein accord avec celles trouvées dans d'autres matériaux.

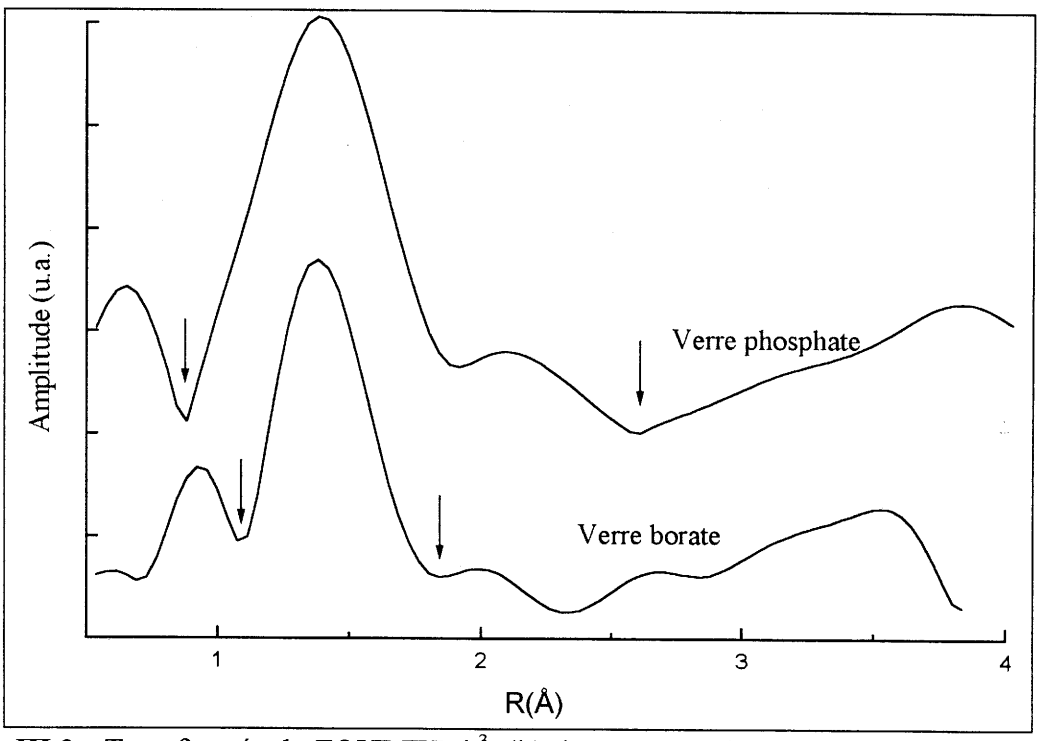


Figure III.3 : Transformée de FOURIER $k^3\chi(k)$ des spectres des verres phosphate et borate. Les flèches désignent les domaines qui ont été simulés

verres	sphère de coordination	R(Å)	N	σ^2 (Å^2)
P_3	Cu-O	1,86	2	0,008
	Cu-Cu	2,35	0,5	0,008
B_3	Cu-O	1,87	2	0,006

Tableau III.2 : Résultat des meilleures simulations EXAFS.

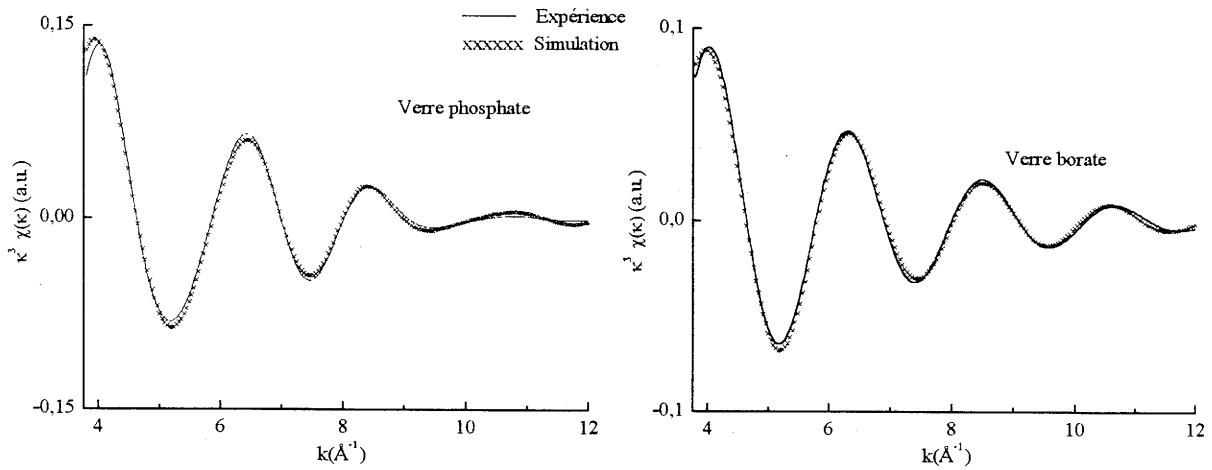


Figure III.4 : Simulations des oscillations EXAFS des deux premières couches atomiques entourant le cuivre dans le verre phosphate et de la première couche dans le verre borate.

F. PROPRIETES OPTIQUES.

F.1 Transmission.

Les verres utilisés pour les mesures de transmission étaient mis sous la forme de lames à faces parallèles soigneusement polies. Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante. Les spectres des verres dopés (Figure III.5) ont été corrigés de la contribution de la matrice par soustraction des profils d'absorption des verres non dopés (P_1 et B_1).

On n'observe aucun signal dans le domaine du visible. Dans l'UV l'introduction de cuivre monovalent conduit à l'apparition d'une large bande de forte intensité dont le pied se situe entre 220 et 340 nm suivant les compositions. Les coefficients d'absorption sont élevés même pour les faibles concentrations, en particulier pour le verre phosphate où seule la bande de plus basse énergie a pu être analysée, pour des raisons de saturation du système de détection à plus courte longueur d'onde.

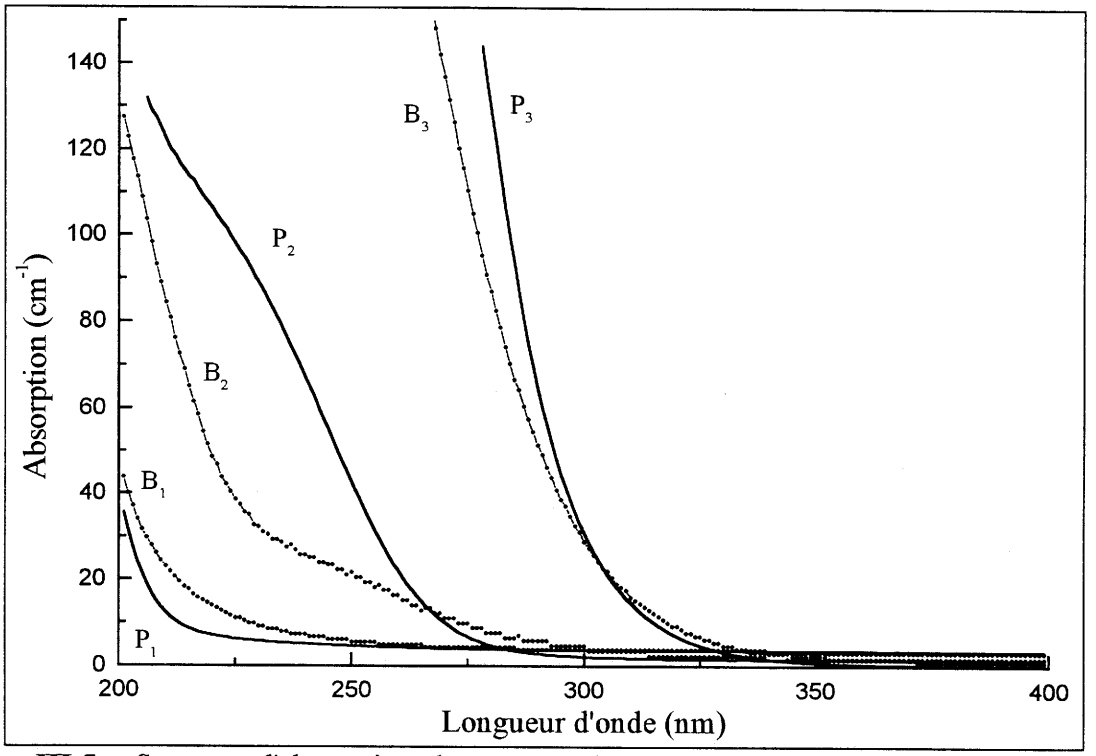


figure III.5 : Spectres d'absorption des verres phosphate et borate non dopés (P_1 et B_1), faiblement dopés (P_2 et B_2) et fortement dopés (P_3 et B_3).

F.2 Excitation, émission.

Les mesures de luminescence ont été réalisées sur des poudres de verre finement broyées et calibrées ($\Phi < 40$ µm) pour des températures comprises entre 5 et 300K. Pour l'ensemble des verres borate ainsi que pour les verres phosphate les moins concentrés en cuivre, un seul type d'émission peut être mis en évidence. La figure III.6 présente à titre d'exemple les spectres d'excitation et d'émission typiques des verres borate à température ambiante. Le spectre d'excitation pour l'émission à 460 nm présente une bande unique culminant autour de 250 nm et dont le maximum se déplace vers le rouge lorsque la concentration en cuivre(I) augmente. Les spectres d'émission sous une excitation à 250 nm sont constitués d'une bande s'étendant de 360 nm à 620 nm avec un maximum à 480 nm. Ceci représente un décalage de STOKES relativement important (21700 cm^{-1}). Ce comportement spectroscopique est caractéristique de l'existence d'un seul type de centre émetteur.

Les verres phosphate, faiblement concentrés en cuivre présentent des spectres d'émission et d'excitation semblables à ceux enregistrés pour les verres borate (figure III.7). Les spectres d'excitation et d'émission se déplacent vers le bleu lorsque la température diminue.

On peut noter que la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission du verre borate (6360 cm^{-1}) est plus importante que celle du verre phosphate (5277 cm^{-1}). Ceci est lié à un effet multisite plus marqué dans le cas du verre borate.

Pour les verres phosphate les plus concentrés, un deuxième émetteur se manifeste. Une évolution typique des spectres d'émission et d'excitation est présentée sur la figure III.8. On conserve toujours l'émission bleue mais une deuxième bande de luminescence orange culminant vers 570 nm (17500 cm^{-1}) peut être observée. L'intensité relative de cette bande augmente avec la concentration en cuivre (figure III.9). La bande d'excitation caractéristique de cette nouvelle émission est centrée autour de 310 nm (33300 cm^{-1}). Le décalage de STOKES (15800 cm^{-1}) est plus faible que dans le cas de l'émission bleue.

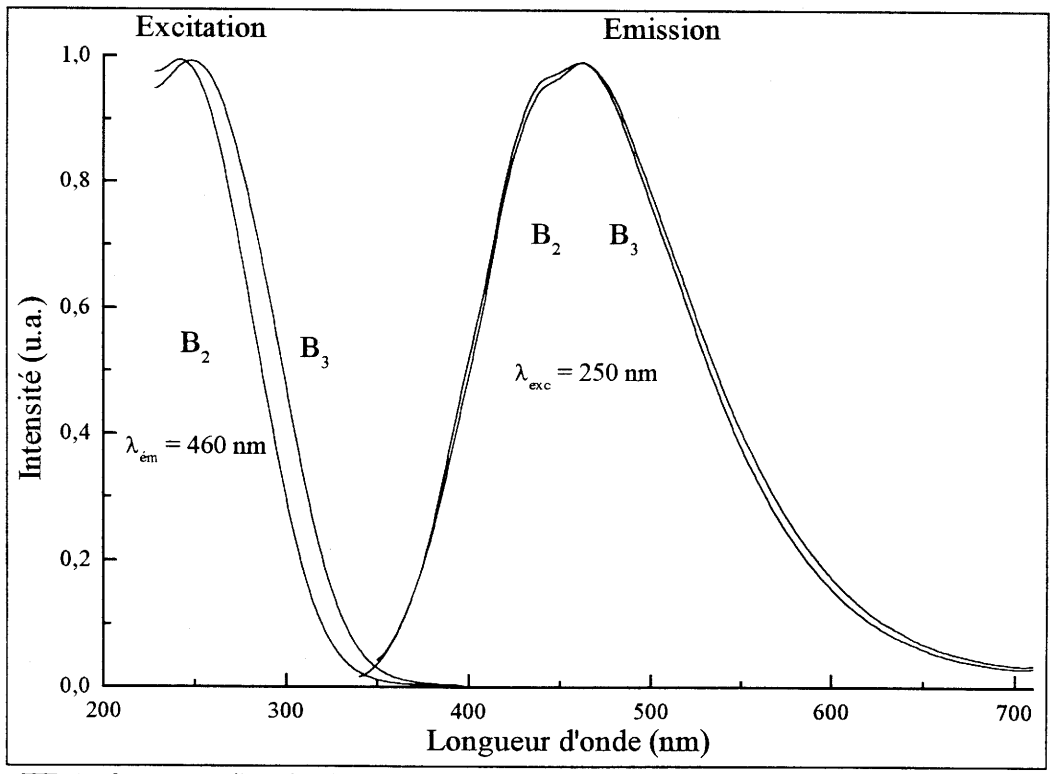


Figure III.6 : Spectres d'excitation et d'émission des verres borate B_2 et B_3 à température ambiante.

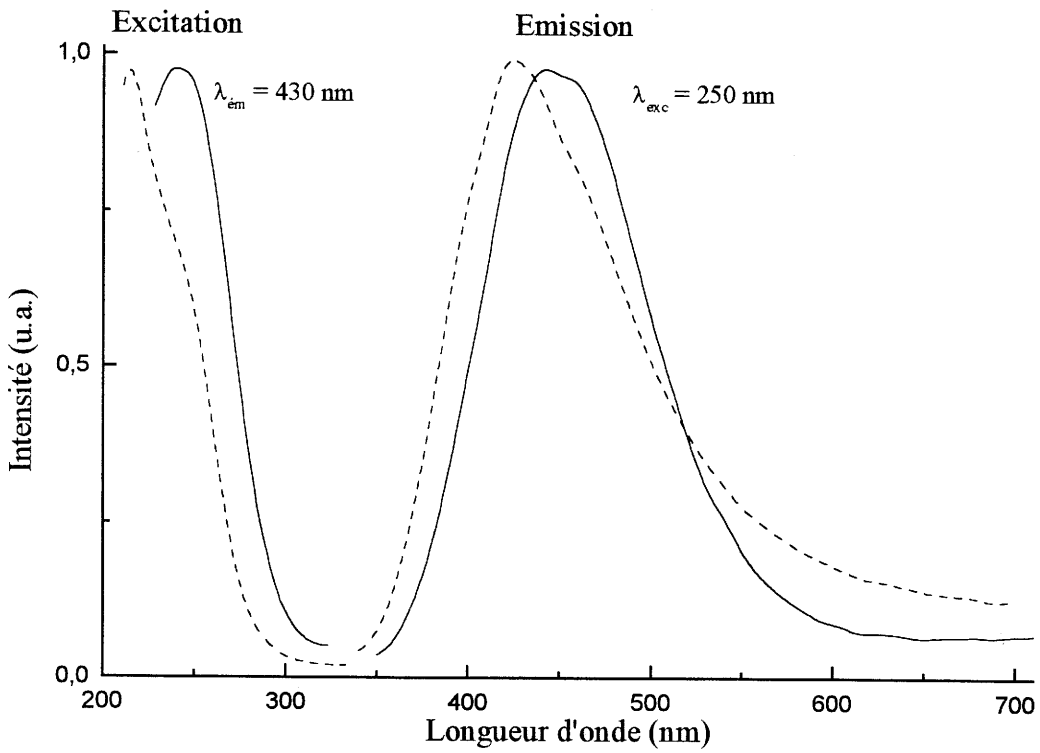


Figure III.7 : Spectres d'excitation et d'émission du verre phosphate P_2 à T = 5K (-------) et T= 293K (——).

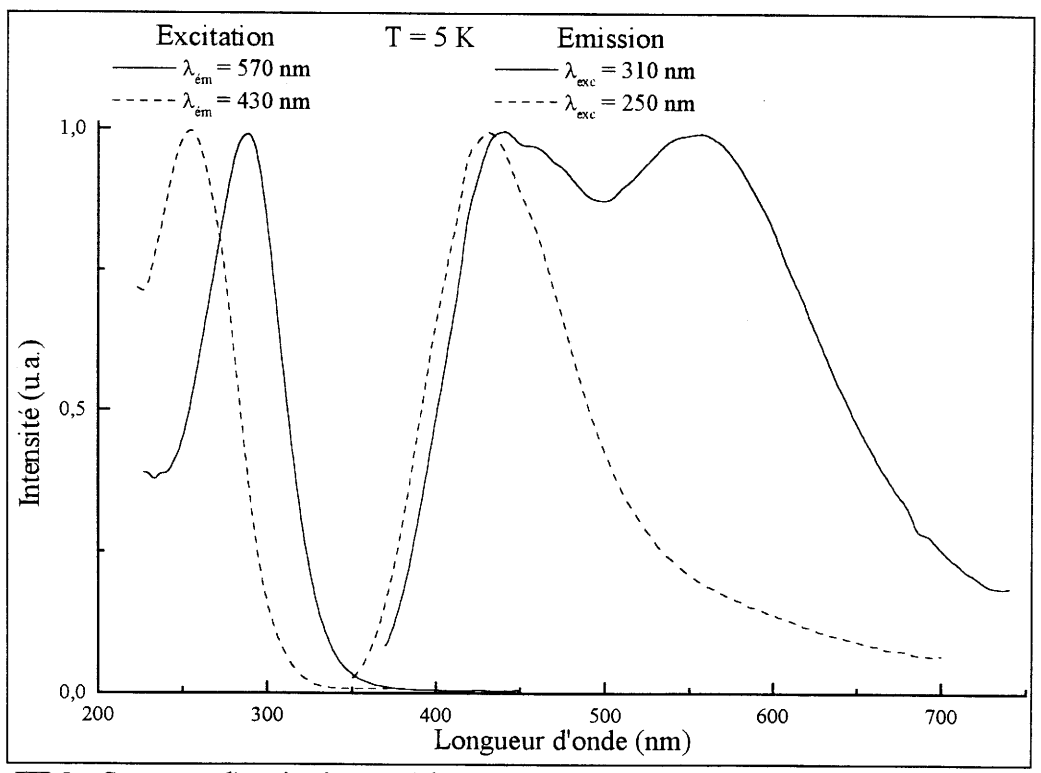


Figure III.8 : Spectres d'excitation et d'émission du verre phosphate P_3 à T = 5K.

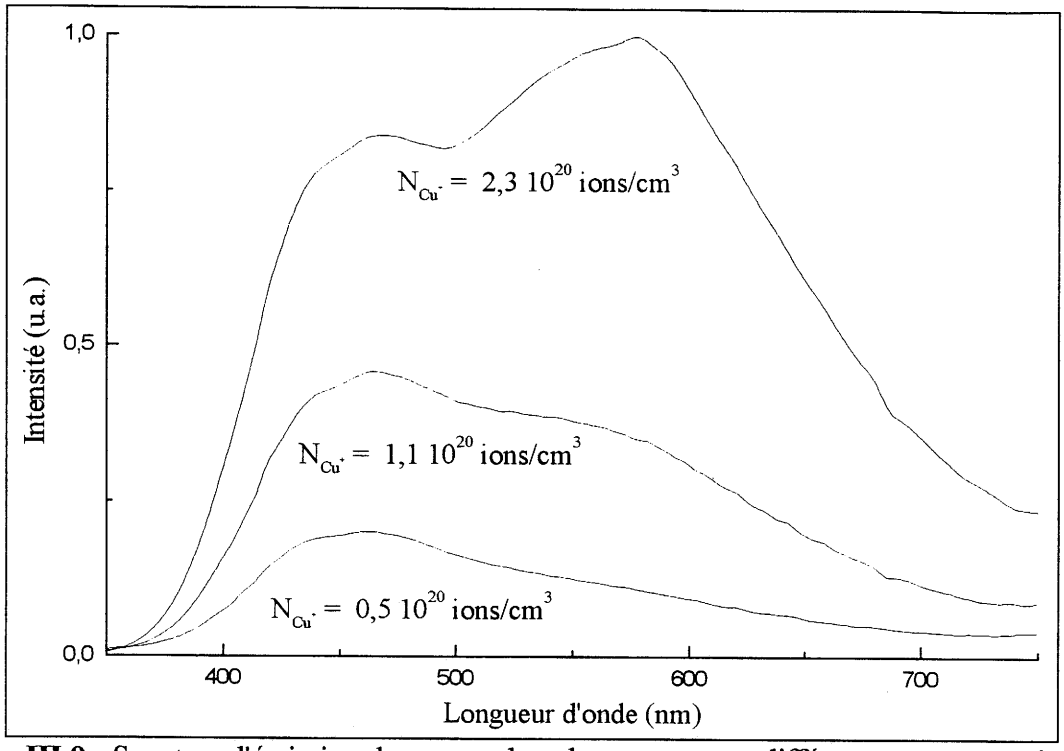


Figure III.9 : Spectres d'émission de verres phosphate contenant différentes concentrations en cuivre, dans les mêmes conditions expérimentales (T = 300 K, λ_{exc} = 310 nm).

F.3 Déclins de luminescence.

Les déclins de fluorescence ont été enregistrés sous excitation pulsée à 240 nm et 310 nm entre 5 et 300 K. Ils sont tous non-exponentiels. Cette non-exponentialité est vraisemblablement liée de façon classique à la structure multisite des composés. Les constantes moyennes de déclin ont été déterminées grâce à la méthode d'intégration présentée au chapitre I.

La figure III.10 présente les évolutions thermiques des constantes moyennes de déclin des différentes émissions observées dans les verres borate et phosphate. Quel que soit le type de verre les constantes de déclin de l'émission bleue sont voisines. A basse température la constante moyenne de déclin diminue très rapidement lorsque la température augmente de 8 à 50 K. Ensuite la constante moyenne de déclin varie très peu. Cette variation est typique de l'émission du cuivre monovalent isolé [PAR1994] (cf. chapitre I). Habituellement ce type d'évolution est paramètrable par le modèle à trois niveaux [PED1978, MOI1984]. Le plateau normalement situé à basse température n'a pas pu être observé pour des raisons expérimentales (le cryostat utilisé ne permettait pas de mesure précise entre 4 et 8K). Ceci a empêché le paramétrage des évolutions thermiques des déclins.

La constante de déclin de l'émission rouge dans les verres phosphate (figure II.10) présente une évolution parallèle à celle de l'émission bleue mais avec des valeurs systématiquement plus élevées, quelle que soit la température. Ce type de variation est caractéristique du comportement des paires Cu^+-Cu^+ (cf. chapitre I).

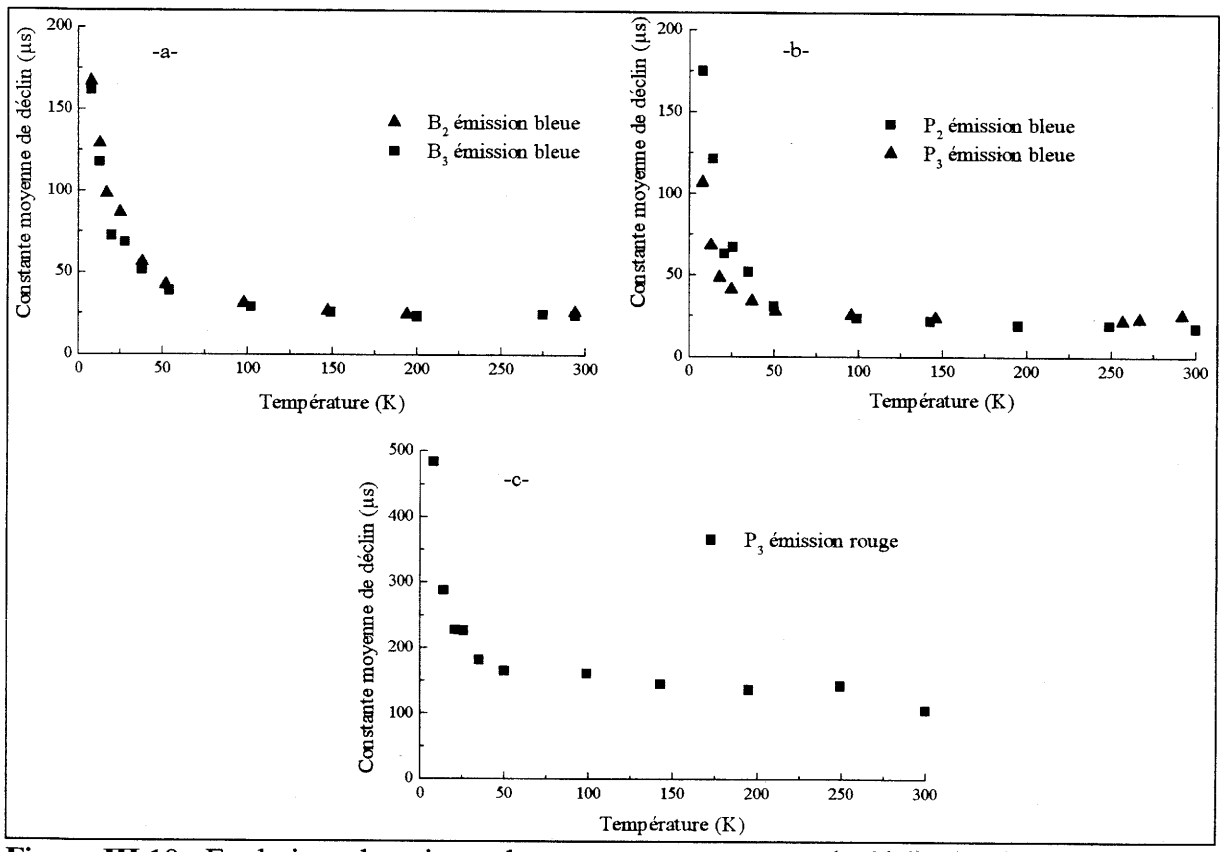


Figure III.10 : Evolutions thermiques des constantes moyennes de déclin des émissions :

Emission bleue -a- Verres borate B_2 et B_3, λ_{exc} = 240 nm, $\lambda_{ém}$ = 450 nm

-b- Verres phosphate P_2 et P_3, λ_{exc} = 240 nm, $\lambda_{ém}$ = 430 nm

Emission rouge -c- Verres phosphate P_3, λ_{exc} = 310 nm, $\lambda_{ém}$ = 600 mn

F.4 Evaluation de la section efficace d'émission stimulée.

F.4.1 Rendement quantique de luminescence.

Les rendements quantiques de luminescence η_{int} ont été mesurés à température ambiante, par référence à un luminophore standard de rendement connu, sous excitation continue à 270 nm, à l'aide de la formule :

$$\eta_{int} = \eta^{s}_{int} \frac{I_{ém}}{I^{s}_{ém}} \frac{1-r^{s}}{1-r}$$

où η_{int} et η^{s}_{int} sont les rendements quantiques de luminescence de l'échantillon et du standard,

$I_{é}$ et $I^{s}_{é}$ sont les intensités émises respectivement par l'échantillon et le standard (intégrées sur tout le domaine d'émission)

r et r^{s} sont les coefficients de réflexion diffuse de l'échantillon et du standard pour $\lambda_{ém}$ = 270 nm.

Le standard utilisé était le luminophore NBS 1026, $CaWO_4$: Pb [BRI1964].

Pour les verres B_3 et P_3 les rendements quantiques sont égaux respectivement à 0,63 et 0,38.

F.4.2 Section efficace d'émission stimulée

Les sections efficaces d'émission stimulée ont été évaluées à partir de la méthode présentée au chapitre I. Les valeurs calculées sont 4,05 10^{-21} cm^2 pour le verre borate B_3 et 2,26 10^{-21} cm^2 pour le verre phosphate P_3. Les données utilisées pour le calcul sont présentées dans le tableau III.3 . Ces valeurs sont très proches de celles déjà évaluées pour d'autres verres phosphate et aluminoborosilicate (cf. chapitre I).

verres	$\lambda_{ém}$ (nm)	λ_{exc} (nm)	indice optique	η_{int}	$\bar{\tau}$ (µs)	$I(E)/\int I(E)dE$ (J^{-1})	σ_e (cm^2)
B_3	460	270	1,65	0,63	25	7,84 10^{18}	4,05 10^{-21}
P_3	440	270	1.57	0,38	31	8,99 10^{18}	2,26 10^{-21}

Tableau III.3 : Données expérimentales pour l'évaluation des sections efficaces d'émission σ_e, et résultat du calcul.

G. DISCUSSION.

Aucune luminescence n'a été détectée dans les verres non dopés et les luminescences bleues et rouges peuvent par conséquent être associées à l'introduction de cuivre monovalent.

G.1 Origine de la luminescence bleue.

La luminescence bleue observée dans les verres borate et phosphate est typique des ions Cu^+ isolés. Il suffit pour s'en persuader de placer son point représentatif sur le diagramme de la figure III.11 où le décalage de STOKES est reporté en fonction de l'énergie d'excitation pour de nombreux matériaux à base d'oxydes activés par Cu^+. L'analyse des déclins de luminescence conforte par ailleurs cette attribution (cf. § F 3). La largeur des bandes d'émission et d'excitation, la non-exponentialité des déclins de luminescence peuvent être expliquées par la localisation du Cu^+ dans une famille de sites. Ceci est confirmé par l'analyse EXAFS qui révèle des facteurs de DEBYE WALLER plus importants que ceux observés pour les phosphates $CuTi_2(PO_4)_3$ et $CuZr_2(PO_4)_3$. La plus grande largeur de la bande d'émission dans le verre borate met en évidence un effet multisite plus marqué. Toutes ces données expérimentales révèlent la similitude des sites occupés par l'ion Cu^+ dans les verres d'oxyde. En d'autres termes l'ions Cu^+ introduit dans ces verres tend à créer son propre environnement.

G.2 Origine de la luminescence rouge.

L'émission rouge des verres phosphate les plus concentrés en cuivre peut être associée aux paires $(Cu^+)_2$. Sur la figure III.11, les points représentatifs de ces émetteurs occupent une position pratiquement constante en dépit de la large variété des matrices hôte. Ceci permet de postuler la quasi-invariance des distances Cu^+-Cu^+ au sein de ces paires. L'étude EXAFS du verre phosphate le plus concentré en cuivre, en mettant en évidence la présence non négligeable de tels dimères avec une distance Cu-Cu de 2,35 Å, confirme cette hypothèse.

Apparemment les paires Cu^+-Cu^+ existent dans les verres phosphate mais pas dans les verres borate. Le réseau formateur phosphate est principalement constitué de chaînes de tétraèdres PO_4 à sommets communs et présente donc un caractère de basse dimensionnalité. La structure du verre borate peut être supposée plus rigide car elle adopte en revanche un caractère plus ou moins tridimensionnel selon la proportion et l'arrangement des groupements

triangulaires BO_3 et tétraédriques BO_4. Il est ainsi possible que la plus grande flexibilité du réseau phosphate autorise la création de larges sites propices à la formation de paires.

D'un autre point de vue les liaisons P-O sont plus covalentes que les liaisons B-O et par conséquent la liaison concurrentielle Cu-O est plus ionique dans le phosphate. Pour cette raison on peut penser que le recouvrement direct des orbitales du cuivre est plus facile dans ces verres phosphate.

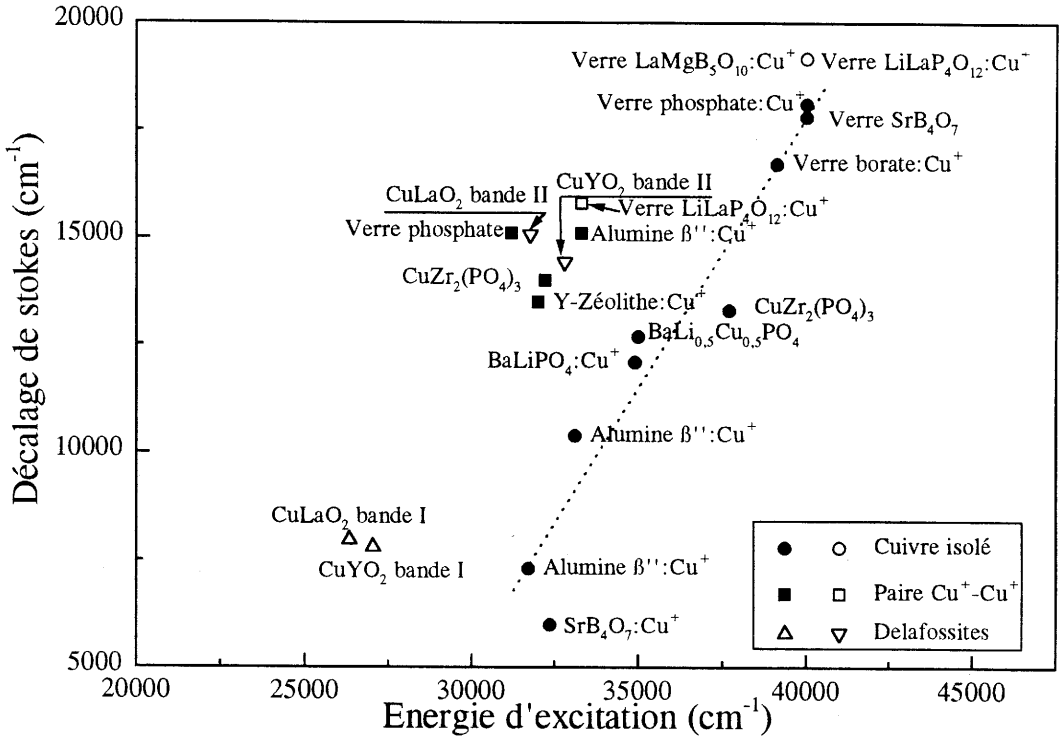


Figure III.11 : Diagramme empirique exprimant le décalage de STOKES des ions Cu^+ isolés ou appariés, dans divers matériaux oxygénés cristallisés ou vitreux, en fonction de l'énergie d'excitation.

H. CHOIX ET REALISATION D'UN MATERIAU POUR LES TESTS LASER.

Nous avons choisi de faire un test laser sur un verre du type $LaMgB_5O_{10}:Cu^+$ pour deux raisons. La principale en est la méthode de préparation des verres du type $LaMgB_5O_{10}$ qui ne nécessite pas de trempe et permet de la sorte d'obtenir des blocs vitreux de très bonne qualité optique. La deuxième réside dans la présence d'un seul émetteur ce qui évite tout transfert d'énergie en activateurs qui pourrait perturber l'émission laser. La composition a été choisie

afin d'avoir 50 % de transmission du faisceau d'excitation sur 3 mm à λ_{exc} =310 mm. Elle était la suivante : 10,82 La_2O_3 — 1,0 As_2O_3 — 24,84 MgO — 63,33 B_2O_3 — 0,01 Cu_2O. La préparation de l'échantillon a consisté en la réalisation d'un bloc vitreux de 35 mm de diamètre et de 15 mm d'épaisseur. Le carottage dans ce bloc d'un cylindre de 6 mm de diamètre et de 30 mm de long, ainsi que le polissage à $\lambda/8$ des faces parallèles à 5" d'arc ont été réalisés par la Société d'optique MARRIS DELFOUR. Le polissage à $\lambda/10$ d'une face de 60 mm^2 le long du barreau, permettant l'entrée latérale du faisceau de pompage, a été réalisé au laboratoire.

La figure III.12 présente le schéma du montage optique utilisé pour réaliser l'essai laser. La source d'excitation est un laser YAG:Nd^{3+} SPECTRA PHYSICS dont l'émission a été quadruplée en fréquence grâce à deux cristaux doubleurs de fréquence. Les pulses délivrés ont une durée de 5 ns avec une énergie pouvant être modulée entre quelques mJ et 110 mJ, ce qui permet d'obtenir une puissance de pompage maximale de 22 MW. La puissance reçue par l'échantillon est alors de 0,36 MW/mm^2. Le faisceau d'excitation est focalisé sur la face d'entrée de 60 mm^2 le long du barreau à l'aide de deux lentilles. La cavité résonnante est constituée de deux miroirs disposés aux extrémités du barreau et dont les pouvoirs réflecteurs sont maxima à 450 nm. Un dispositif de réglage permet d'accorder la cavité. L'un des deux miroirs a un pouvoir réflecteur plus faible, ce qui permet l'observation éventuelle du faisceau d'émission stimulée.

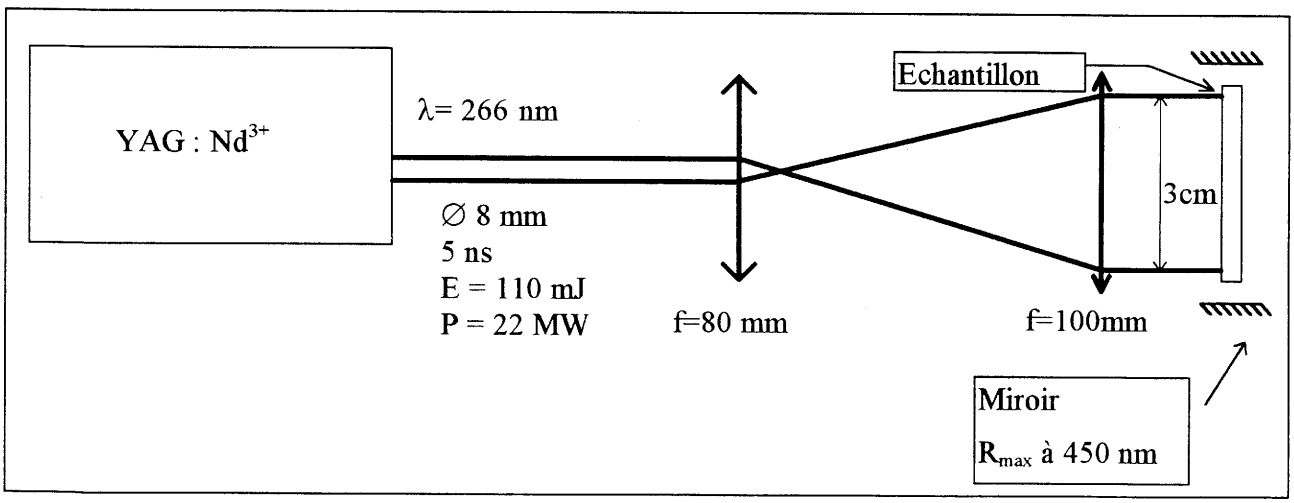


figure III.12 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais laser.

L'expérience consiste à augmenter la puissance du faisceau pompe, tout en réglant la cavité résonnante, jusqu'à l'obtention d'une émission laser. Nous n'avons observé aucun effet laser même pour la puissance maximale. Des centres colorés apparaissent dans l'échantillon, détruisant toute possibilité d'émission stimulée. On peut cependant noter que la résistance du matériau à la puissance du faisceau de pompage est relativement importante. Néanmoins la faible dégradation du matériau qui se manifeste se révèle néfaste pour l'émission laser.

Ainsi, l'utilisation de verres dopés au cuivre monovalent comme source solide pour laser accordable dans le visible semble à première vue compromise. La faiblesse des valeurs des sections efficaces d'émission stimulée nécessite l'utilisation de fortes puissances de pompage optique qui altèrent la qualité optique du matériau.

I. CONCLUSION

Les études corrélées des propriétés structurales et de luminescence des systèmes vitreux $LiLaP_4O_{12}$ et $LaMgB_5O_{10}$ dopés au cuivre monovalent ont permis de confirmer certaines caractéristiques du comportement du cuivre monovalent dans les verres d'oxyde. La première est la quasi-invariance de l'environnement local du cuivre monovalent qui tend à créer son propre environnement, le plus proche possible de la coordinence linéaire. La deuxième est la tendance à la formation spontanée de paires Cu^+-Cu^+ dès que la matrice vitreuse offre des sites assez grands pour accueillir deux atomes de cuivres. Pour la première fois dans une matrice vitreuse, l'existence de ces paires a pu être confirmée par EXAFS.

Références bibliographiquesdu chapitre III.

[AUZ1979] : F.AUZEL Mat. Res. Bull, **14** (1979) 223.

[BRI1964]: A.BRIL et W.VAN MEUR-HUEKSTRA. Philips Res. Rept. **19** (1964) 296.

[FAR1994]: E.FARGIN, I.BUSSEREAU, R.OLAZGUAGA, G.LE FLEM, C.CARTIER, H.DEXPERT. J.Solid State Chem. **121** (1994) 176.

[JOU1996] : N.EL JOUHARI, C.PARENT, et G.LE FLEM J. Sol. State Chem. **123** (1996) 398.

[KAU1987] : L.KAU, D.J.SPIRA-SOLOMON, J.E.PENNER-HAHN, K.O.HODGSON, E.I.SOLOMON, J. Am. Chem. Soc. **109** (1987) 6433.

[MOE1995] : A.MOEN, D.G.HICHOLSON, M.RONNING, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **91** (1995) 3189.

[MOI1984]: B.MOINE, C.PEDRINI. Phys. Rev. **B30** (1984) 992.

[PAR1987].: C.PARENT, C.LURIN, F.GUILLEN, G.LE FLEM, P. HAGENMULLER et M.COUZI, J. Phys. Chem. Sol. **48-3** (1987) 207.

[PAR1994] : C.PARENT, P.BOUTINAUD, G.LE FLEM, B.MOINE, C.PEDRINI, D.GARCIA, M.FAUCHER. Opt. Mater. 4 **(1994)** 107.

[PED1978]: C.PEDRINI. Phys. Stat. Sol. **(b) 87** (1978) 273

[SAU1980] : B.SAUBAT, M.VLASSE, C.FOUASSIER, J. Sol. State Chem. **34** (1980) 271.

[YAM1974] : T.YMADA, K.UTSUKA, et J.NAKANO, J.Appl. Phys, **45** (1974) 5096.

CHAPITRE IV.
LUMINESCENCE DE MATERIAUX CRISTALLISES A BASE DE CUIVRE MONOVALENT

A. ETUDE DES COMPOSES DE TYPE DELAFOSSITE $CuLaO_2$ ET $CuYO_2$.

L'étude des oxydes de type delafossite ($CuFeO_2$) fait l'objet d'une attention particulière au laboratoire depuis de nombreuses années. Les travaux consacrés aux composés $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ ont été menés en collaboration avec M.ELAZHARI, A.VILLESUZANNE S.F.MATAR et J.P.DOUMERC.

A.1 Préparation et structure.

La figure IV.1 présente la structure delafossite ABO_2. Elle est constituée de doubles couches d'atomes d'oxygène. La cohésion interne est assurée par des ions Cu^+ associés linéairement à deux oxygènes de 2 couches consécutives pour former des groupements CuO_2^{3-}. Ces groupements forment un pseudo-empilement compact parallèlement aux liaisons Cu-O. Les sites octaédriques de cet empilement sont occupés par les ions B^{3+}. Chaque ion Cu^+ possède six proches voisins Cu^+ dans un plan parallèle à celui des couches oxygénées.

La structure delafossite peut exister pour un grand nombre d'ions B^{3+} pourvu que leur rayon ionique se place entre celui de l'aluminium ($r_{Al^{3+}}$=0,535 Å) et celui du lanthane ($r_{La^{3+}}$=1,032 Å). Le tableau IV.1 présente les distances Cu-O et Cu-Cu observées pour divers composés de structure delafossite. La distance Cu-O est toujours courte et demeure quasiment invariable (1,83±0,03Å), quel que soit le cation B^{3+}. En revanche les distances Cu-Cu varient fortement avec la taille du cation B^{3+}.

Les échantillons de $CuYO_2$ et $CuLaO_2$ ont été préparés à partir de mélanges de Cu_2O et de Y_2O_3 ou La_2O_3. Des quantités stoechiométriques des produits de départ sont soigneusement mélangées et pastillées sous une pression de 500 MPa. Un traitement thermique des pastilles à 1050°C de 3 jours est effectué dans un tube de silice scellé sous vide. Le broyage et le frittage des pastilles sont répétés, dans les mêmes conditions expérimentales, jusqu'à ce que la réaction soit complète.

Dans le cas de $CuLaO_2$, le diffractogramme de rayons X révèle une seule phase, le polytype 3R (voir figure IV.1 et IV.2), avec les paramètres de maille hexagonale a=3,82 Å et c=17,13 Å. Par contre les échantillons de $CuYO_2$ contiennent deux phases : principalement le

polytype 2H (figure IV.1 et IV.2) (a=3,52 Å, c=11,42 Å) et une plus faible quantité (~10%) du polytype 3R (a=3,53 Å, c=17,14 Å). L'élargissement des raies (h0l) suggère un désordre à longue distance de l'empilement le long de l'axe c. Ceci a pu être mis en évidence grâce à la microscopie électronique de haute résolution par CAVA [CAV1993] (figure IV.3).

Aucun signal de R.P.E. n'a été détecté, ce qui permet d'indiquer que la quantité de Cu^{2+} est inférieure à 0,1%. Tout oxydation même légère de $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ peut de toute façon être exclue puisqu'elle entraînerait un changement brutal de la couleur des échantillons qui passerait de jaune ou gris clair à noir [TRA1994]

Composé	Rayon ionique B^{3+}	Cu-O (Å)	Cu-Cu (Å)	Référence
$CuLaO_2$	1,03	1,84	3,83	[DOU1987]
$CuYO_2$	0,90	1,83	3,52	[DOU1987]
$CuScO_2$	0,74	1.80	3,21	[DOU1987]
$CuAlO_2$	0,53	1,86	2,86	[DOU1987]

Tableau IV. 1 : Caractéristiques structurales de quatre oxydes de type delafossite.

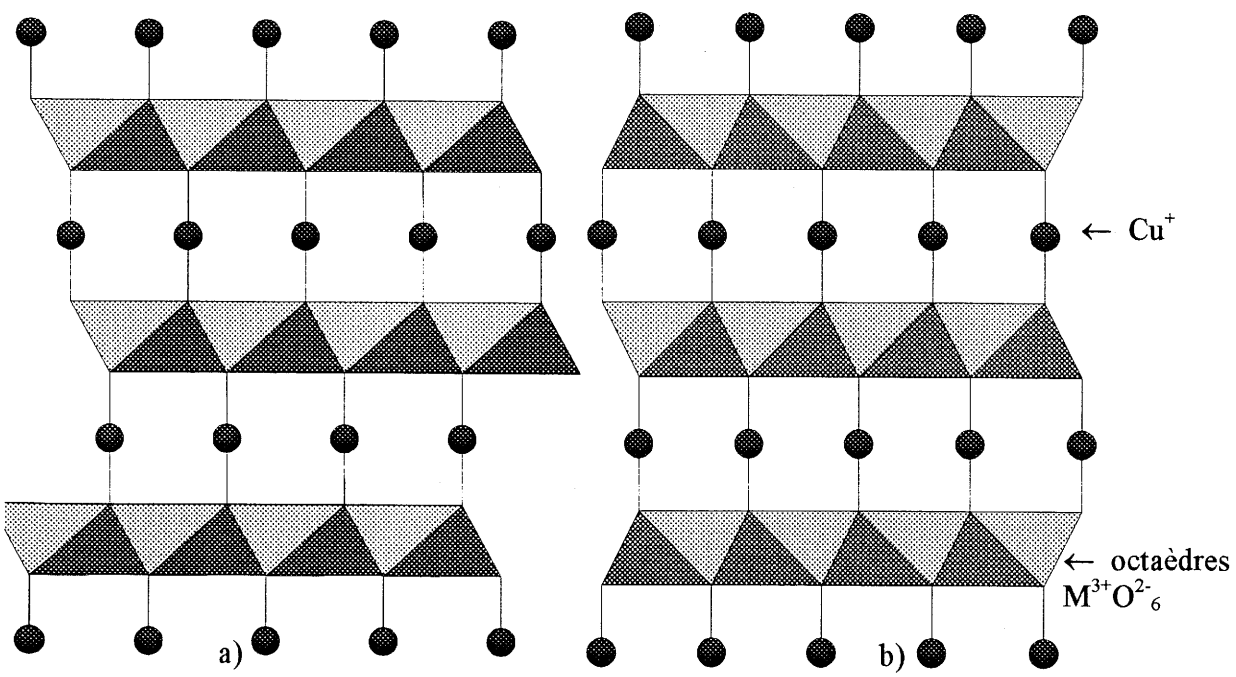


Figure IV.1 : Détail des structures de $CuLaO_2$ (polytype 3R) (a) et $CuYO_2$ (polytype 2H) (b)

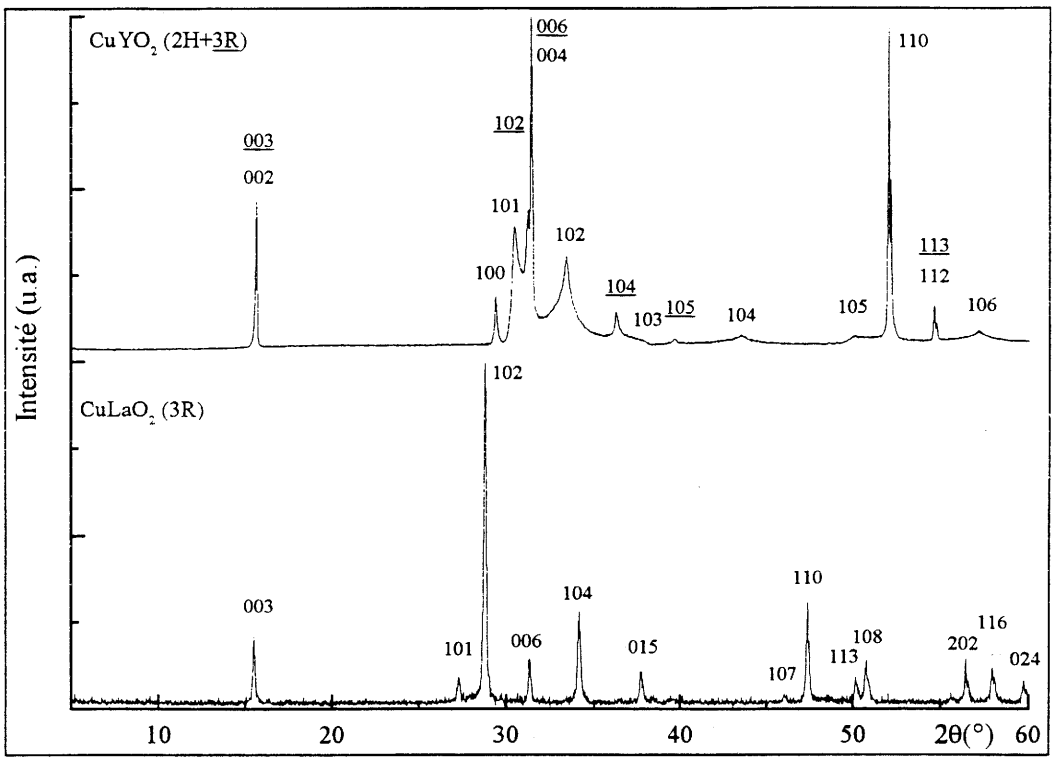


Figure IV.2 : Diagrammes de diffraction X de $CuLaO_2$ et $CuYO_2$.

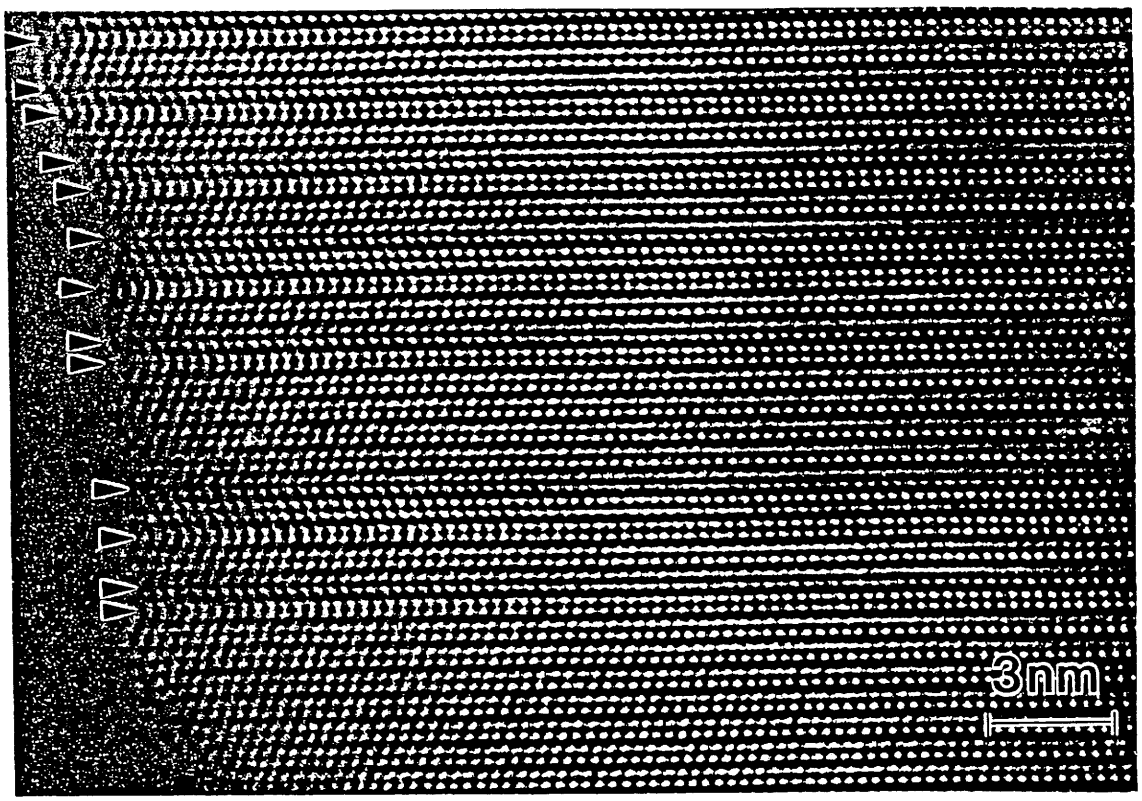


Figure IV.3 : Image de microscopie électronique à haute résolution de $CuYO_2$ présentant un exemple typique de variations d'empilement selon l'axe $\vec{c}$ à l'origine de diagrammes de diffractions X complexes d'après [CAV1993].

A.2 Propriétés optiques de $CuLaO_2$ et $CuYO_2$.

A.2.1 Luminescence de $CuLaO_2$.

a) Excitation, émission.

La figure IV.4 présente l'évolution thermique des propriétés de luminescence de $CuLaO_2$.

A température ambiante, les échantillons de $CuLaO_2$ présentent une bande d'émission unique, centrée vers 545 nm (bande I). A cette émission correspond une large bande d'excitation entre 300 et 450 nm.

A basse température on observe un rétrécissement de cette même bande d'émission. Le spectre d'excitation est alors mieux défini et se révèle composé de trois bandes avec des maxima vers 345, 370 et 412 nm.

Une nouvelle émission apparaît à basse température : elle est centrée vers 600 nm (bande II). Il lui correspond une bande d'excitation très fine qui culmine à 310 nm.

b) Déclins de luminescence.

Les déclins de luminescence ont été enregistrés à diverses températures entre 4,2K et l'ambiante pour l'émission à 550 nm (bande I) sous excitation à 400 nm et 320 nm ainsi que pour l'émission à 640 nm (bande II) sous excitation à 320 nm.

Les déclins ne sont pas purement exponentiels. Leur paramètrage à l'aide de la somme de deux fonctions exponentielles ne donne pas de résultat satisfaisant. C'est pourquoi nous avons choisi de paramétrer les déclins par une constante moyenne à l'aide de la méthode d'intégration présentée au chapitre I. La figure IV.5 permet de comparer l'évolution thermique des constantes moyennes de déclin de $CuLaO_2$ pour les deux émissions. Quelle que soit la longueur d'onde d'excitation et le type d'émission, les évolutions thermiques sont semblables. Les constantes de déclin décroissent très brutalement entre 4,3 et 20 K. Elles sont systématiquement trois à quatre fois plus élevées pour l'émission rouge à 640 nm que pour l'émission verte à 550 nm.

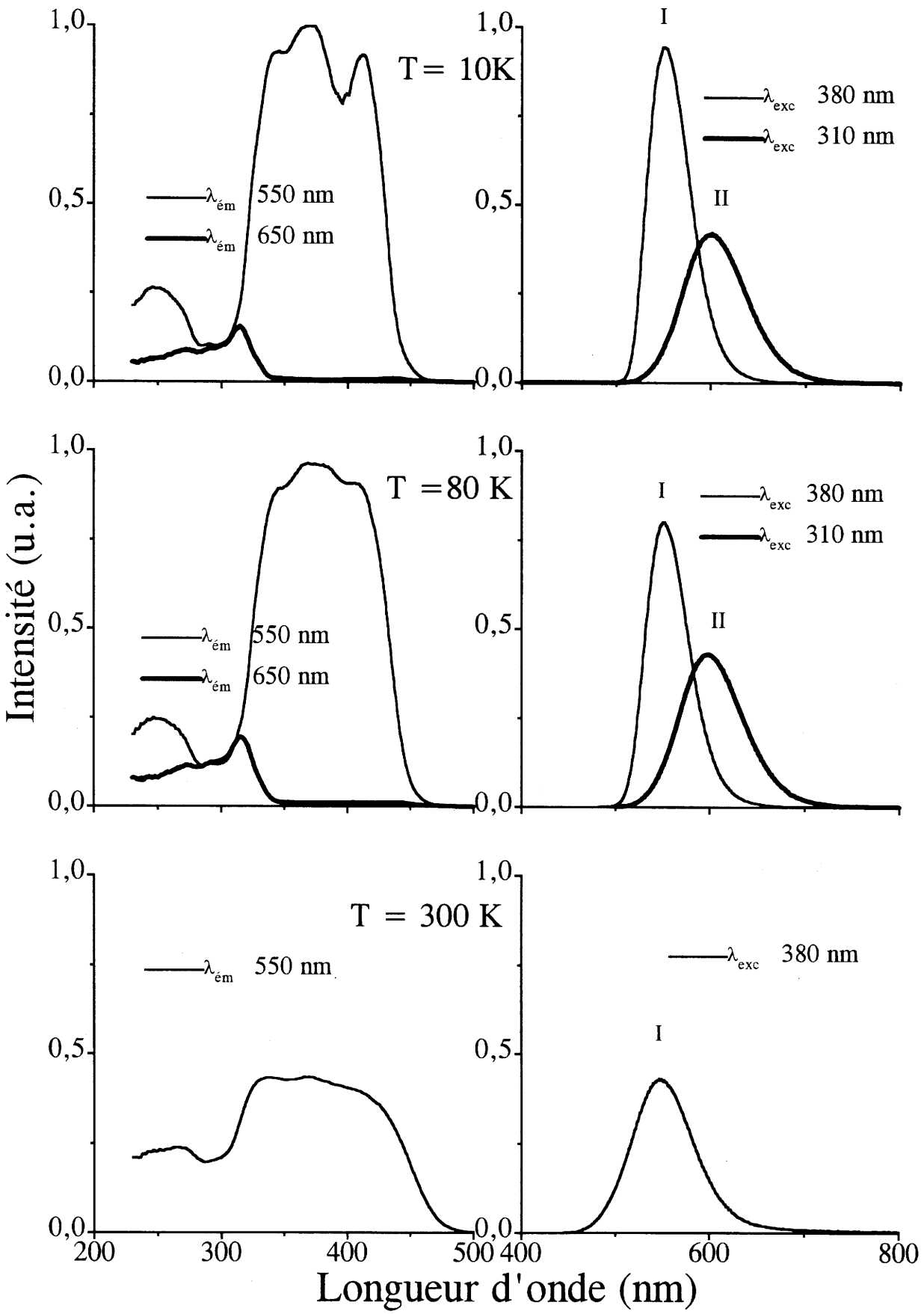


Figure IV.4: Spectres d'excitation et d'émission de $CuLaO_2$ à diverses températures.

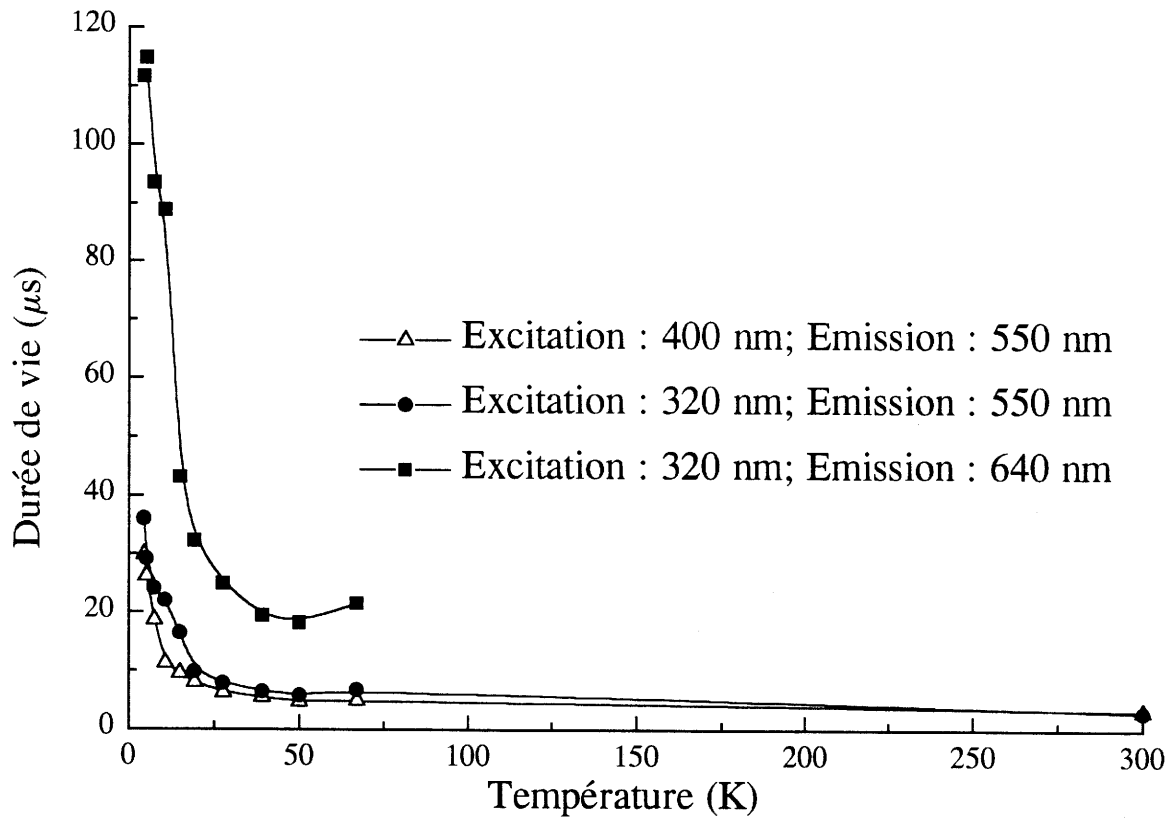


Figure IV.5 : Evolution thermique des constantes moyennes de déclin des luminescences de $CuLaO_2$.

A.2.2 Luminescence de $CuYO_2$.

a) Excitation, émission.

La figure IV.6 présente les évolutions des propriétés de luminescence de $CuYO_2$ entre 10 et 300K.

A l'émission unique observée à 300 K autour de 520 nm correspond une large bande d'excitation située entre 300 et 440 nm.

Cette émission verte se retrouve à basse température. Sa répartition spectrale fait apparaître un maximum à 515 nm, mais également un épaulement important vers 490 nm. A cette bande d'émission dédoublée correspond à basse température une large bande d'excitation présentant trois maxima à 333, 367 et 390 nm. La présence des deux polytypes de $CuYO_2$ dans les échantillons est vraisemblablement à l'origine du dédoublement de la bande d'émission principale.

Comme pour $CuLaO_2$, on observe à basse température une deuxième émission, centrée vers 540 nm (bande II) et à laquelle correspond une bande d'excitation très étroite culminant vers 305 nm.

b) **Déclins de luminescence.**

Les déclins de luminescence ont été enregistrés à diverses températures sous excitation pulsée à 392 nm pour les émissions à 520 nm et 490 nm (bande I) et sous excitation à 310 nm pour les émissions à 520 (bande I) et 570 nm (bande II). Comme pour $CuLaO_2$ les déclins ne sont pas paramétrables par une fonction exponentielle. Les évolutions thermiques des constantes moyennes de déclin pour les émissions à 490, 520 et 570 nm sont semblables à celles observées pour la phase du lanthane avec la même chute brutale aux basses températures. Par contre on n'observe pas de différence d'ordre de grandeur nette entre les constantes caractéristiques des diverses luminescences. Tout au plus peut-on remarquer que la constante calculée pour un déclin à 570 nm est systématiquement supérieure à celle calculée pour 490 ou 510 nm. En réalité, le recouvrement important existant entre les trois bandes d'émission concernées rend très difficile, d'un point de vue expérimental, toute tentative de différenciation des profils de déclin correspondants. Il est fort vraisemblable que les constantes d'émission à 570 nm soient sous-estimées.

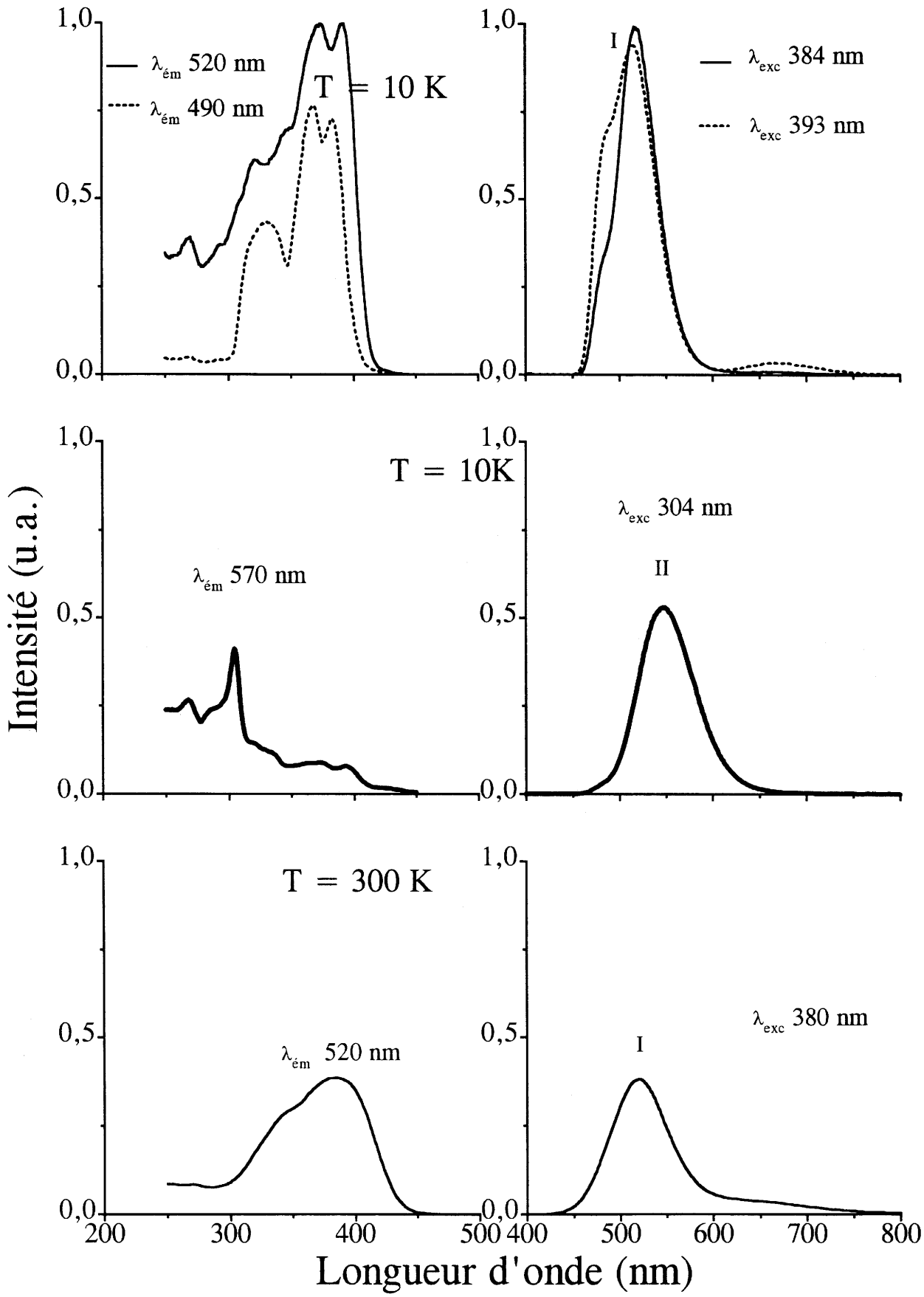


Figure IV.6 : Spectres d'excitation et d'émission de $CuYO_2$ à diverses températures.

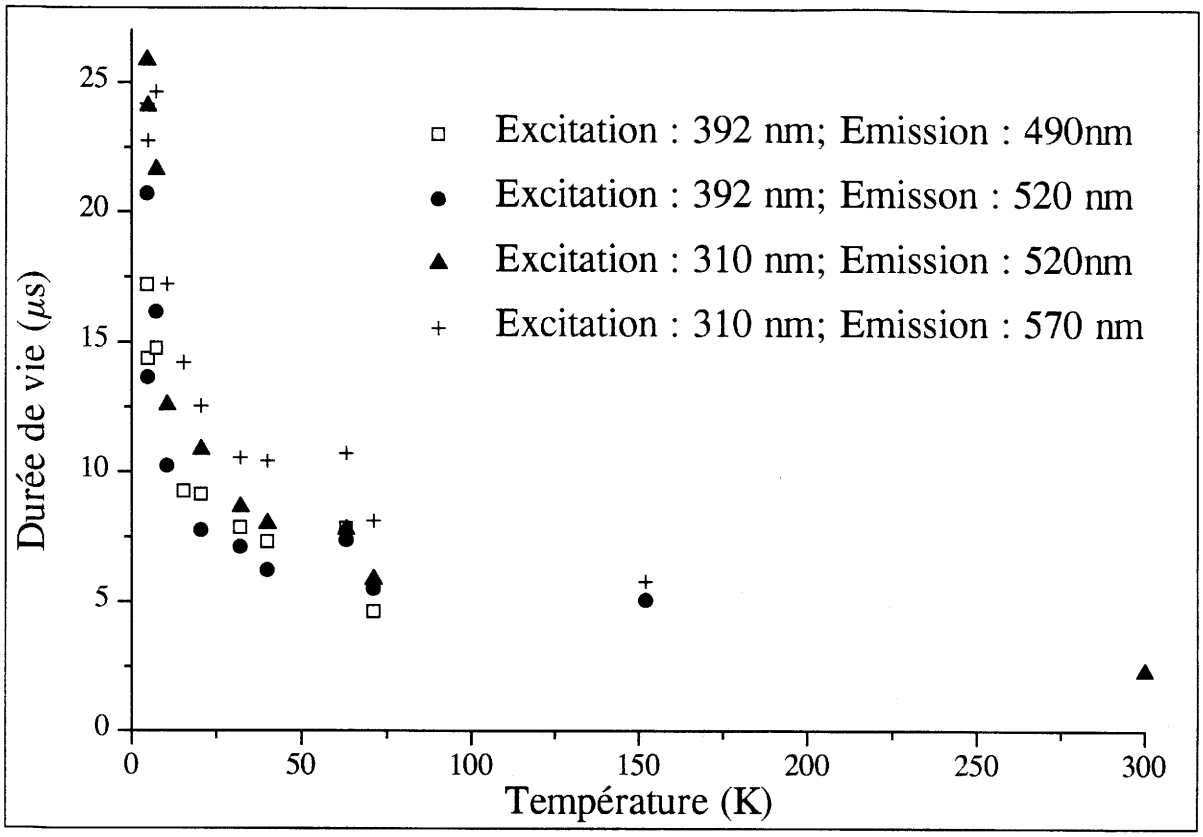


Figure IV.7 : Evolution thermique des constantes moyennes de déclin des luminescences de $CuYO_2$.

A.3 Interprétation. Modélisation par calcul de structures de bandes.

A.3.1 Interprétation.

Les caractéristiques de luminescence de $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ sont rassemblées dans le tableau IV.2.

Les similitudes de comportement entre $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ ainsi que la reproductibilité des observations sur un nombre important d'échantillons permettent d'affirmer que les luminescences observées dans ces deux composés sont intrinsèques aux matériaux et ne sont pas dues à des impuretés. Le comportement spectroscopique de ces deux oxydes est nettement différent de celui des autres composés à base de cuivre monovalent précédemment étudiés.

La luminescence de type I est caractérisée par une énergie d'excitation particulièrement faible accompagnée d'un décalage de STOKES très faible lui aussi (Voir figure IV.8). Son déclin est plus rapide que ceux rencontrés dans les matériaux comparables (cf. tableau IV.3).

La luminescence de type II est caractérisée par un point représentatif dans le diagramme (∇) proche de ceux des paires Cu^+-Cu^+ détectées dans plusieurs matériaux à base d'oxyde contenant des ions Cu^+. Cependant les constantes de déclin de l'émission II sont très différentes de celles caractérisant les paires, environ 10 fois plus faibles (cf. tableau IV.3).

$CuLaO_2$	T(K)	Maximum d'émission		Barycentre d'excitation		Décalage de Stokes
		(nm)	(cm^{-1})	(nm)	(cm^{-1})	(cm^{-1})
Bande I	10	550	18180	375	26670	8490
	300	545	18350	380	26320	7970
Bande II	10	600	16670	315	31750	15080

$CuYO_2$	T(K)	Maximum d'émission		Barycentre d'excitation		Décalage de Stokes
		(nm)	(cm^{-1})	(nm)	(cm^{-1})	(cm^{-1})
Bande I	10 {	490 (E.H.E.)	20410	350	28570	8160
		515 (E.B.E.)	19420	360	27780	8360
	300	520	19230	370	27030	7800
Bande II	10	545	18350	305	32785	14435

EHE: épaulement à haute énergie.
EBE: épaulement à basse énergie.

Tableau IV.2 : Caractéristiques d'émission et d'excitation pour $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ à 10 et 300K.

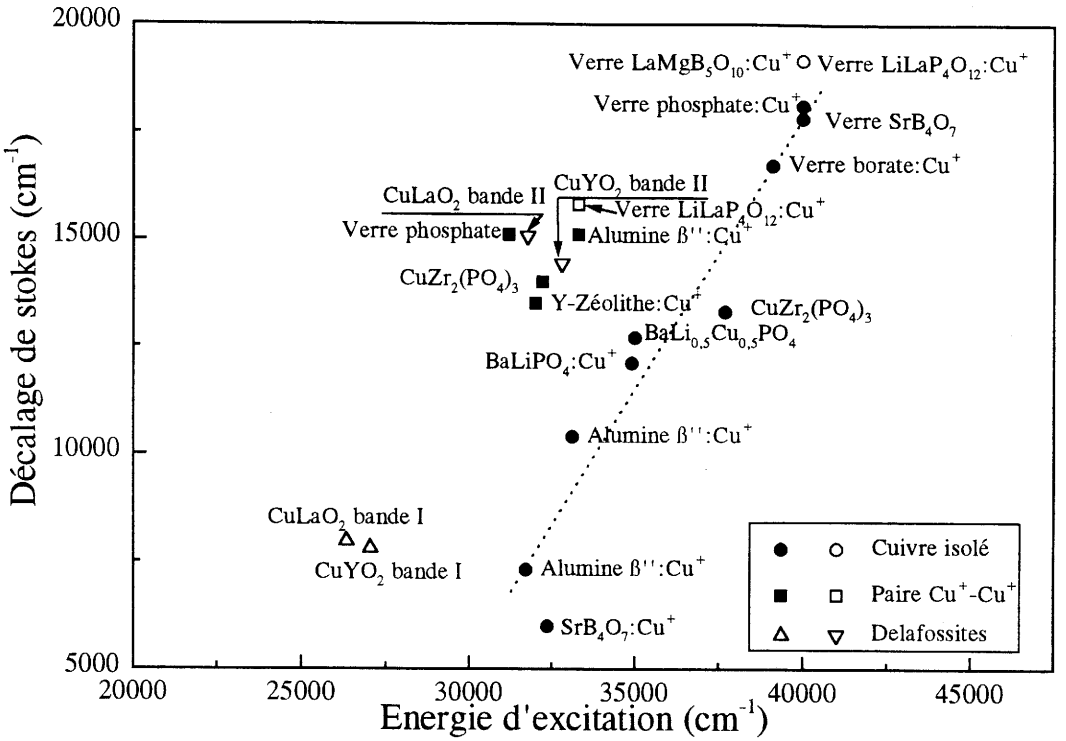


Figure IV.8 : Diagramme exprimant le décalage de STOKES des émissions des ions Cu^+ isolés ou appariés dans divers matériaux oxygénés cristallisés ou vitreux, en fonction de l'énergie d'excitation.

Composés	Type d'émission	Durée de vie à basse température (µs)	Durée de vie à T= 300K (µs)	Références
$BaLi_{1-x}Cu_x PO_4$ (crist.)	bleue (Cu^+ isolé)	57	39	[BOU1996]
Verre BaO, Li_2O, P_2O_5 : Cu_2O	bleue (Cu^+ isolé) rouge (Cu^+-Cu^+)	230 1000	15 60	[BOU1991] [MOI1991]
$CuZr_2(PO_4)_3$	Violette (Cu^+ isolé) Verte (Cu^+-Cu^+) Bleue (Cu^+-Cu^0)	160 400 24 ns (4.2K)	0 (200K) 120 16 ns(50K)	[BOU1992]
Verre Borate : Cu^+	bleue (Cu^+ isolé)	450	50	[ZHA1990]
Verre $LiLaP_4O_{12}$:Cu^+	bleue (Cu^+ isolé) rouge (Cu^+-Cu^+)	160 500	20 100	[JAC1997]
Verre $LaMgB_5O_{10}$:Cu^+	bleue (Cu^+ isolé)	160	20	[JAC1997]
Verre SrB_4O_7:Cu^+	bleue (Cu^+ isolé)	437	34	[VER1991]
SrB_4O_7:Cu^+ (crist.)	U.V. bleue (Cu^+ isolé)	2024	27	[VER1991]
NaF:Cu^+	U.V. (Cu^+isolé)	1470	95	[MOI1984]
NaCl:Cu^+	U.V. (Cu^+isolé)	3000	40	[PED1980]
LiCl:Cu^+	U.V. (Cu^+isolé)	500	40	[PED1978]
$CuLaO_2$	Verte (bande I) rouge (bande II)	37 110	3,3 20	[JAC1997B]
$CuYO_2$	verte (bande I) orange (bande II)	26 24	2,6 5 (150K)	[JAC1997B]

Tableau IV.3 : Récapitulatif des durées de vie des émissions observées pour des matériaux contenant du cuivre monovalent.

a) L'émission principale (bande I).

Parmi tous les matériaux luminescents à base de cuivre monovalent, $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ sont seuls à présenter une bande d'excitation à aussi basse énergie.

Sur la base de ce critère, les composés présentant une certaine similitude avec les delafossites sont le borate cristallisé $SrB_4O_7:Cu^+$ [VER1991] ainsi que l'alumine $Na^+ß'':Cu^+$ [BAR1989] (voir figure IV.8). Pour l'un comme pour l'autre, les données structurales sont insuffisantes pour permettre une corrélation entre structure locale et propriétés spectroscopiques.

Dans le cas des delafossites la position de la bande d'excitation à aussi basse énergie peut être en revanche reliée à la géométrie particulière du site occupé par le cuivre. La rigidité du réseau explique quant à elle la valeur extrêmement faible du décalage de STOKES.

Il y a plus d'une vingtaine d'années ROGERS et al [ROG1971] proposaient un diagramme de bandes empirique (figure IV.9) s'inspirant des travaux de JØRGENSEN [JØR1957] et ORGEL [ORG1958].

ORGEL avait suggéré que la coordinence linéaire adoptée par les ions de configuration d^{10} impliquait une hybridation des orbitales atomiques s et d_z2 et JØRGENSEN avait noté que cette hybridation était d'autant plus forte que les orbitales 3d et 4s avaient des énergies voisines, c'est à dire que la configuration excitée $3d^94s$ était proche de l'état fondamental $3d^{10}$. Le mélange d-s forme deux orbitales hybrides $1/\sqrt{2}\,(d_z2+4s)$ et $1/\sqrt{2}\,(d_z2-4s)$. La charge électronique contenue dans l'orbitale d_z2-4s est concentrée dans le plan xy. Sous un champ cristallin linéaire le long de l'axe z, l'hybridation permet un renforcement de la liaison Cu-O et contribue à stabiliser l'ion Cu^+ dans cette conformation.

Le diagramme d'énergie de ROGERS montre la position des niveaux d'énergie du cation sous l'action d'un champ cristallin linéaire. La liaison σ est formée avec une orbitale hybride de type sp^3 de l'atome d'oxygène et les orbitales $4p_z$ et $1/\sqrt{2}\,(3d_z2+4s)$ du cuivre. Les orbitales à caractère purement 3d et $1/\sqrt{2}\,(3d_z2-4s)$ dans le plan xy sont non liantes.

Ce modèle à été complété par HONG et al [HON1974] (figure IV.10) dans leurs travaux consacrés à l'influence de la distance Ag-O sur le gap énergétique de différents matériaux concentrés en argent monovalent, lui aussi de configuration d^{10}. Ils avaient noté que

la couleur variait du blanc au noir lorsque la longueur de la liaison Ag-O diminuait de 2,4 à 2,26 Å. Parallèlement ces oxydes évoluaient d'un comportement isolant à un comportement semiconducteur. Pour expliquer l'évolution des propriétés structurales et physiques, les auteurs ont évoqué un renforcement important de l'hybridation 4d-5s : l'énergie de l'orbitale $4d_{z^2}$-5s est alors supérieure à celle des autres bandes 4d de l'argent.

Ce dernier modèle semble en accord avec nos résultats expérimentaux et expliquerait le faible écart d'énergie entre l'état fondamental et les premiers états excités. La bande d'excitation correspondant à l'émission principale peut alors être attribuée à une transition entre le dernier niveau occupé $3d_{z^2}$-4s et le premier niveau vide $3d_{z^2}$+4s. Comme l'orbitale occupée dans l'état fondamental a un caractère non liant où faiblement antiliant et que celle occupée à l'état excité a un caractère antiliant, la relaxation du système s'accompagne d'un allongement de la liaison Cu-O ($\Delta r>0$).

En accord avec le modèle précèdent, P.BOUTINAUD [BOU1995] a mis en évidence par calcul MC-SCF sur l'haltère O-Cu-O un éclatement important des orbitales accompagné d'un mélange considérable des fonctions d'ondes 3d et 4s. L'orbitale $3d_{z^2}$ se mélange fortement avec l'orbitale 4s pour former deux orbitales moléculaires σ_g et σ_g^* (figure IV.11).

Le déplacement de la bande d'excitation I vers les basses énergies lorsque l'on passe de $CuYO_2$ et $CuLaO_2$ mérite d'être commenté de façon détaillée (Tableau IV.2).

Dans la mesure où la liaison La-O est plus ionique que la liaison Y-O, on peut attendre dans le cas de $CuLaO_2$ un caractère plus covalent pour la liaison antagoniste Cu-O. En fait ceci n'entraîne qu'une très faible augmentation de l'énergie de l'orbitale antiliante $3d_{z^2}$+4s, en accord avec la quasi-invariance de la distance Cu-O dans les deux delafossites étudiées. En revanche l'hybridation entre $3d_{z^2}$ et 4s se trouve renforcée de façon beaucoup plus importante ce qui entraîne une diminution plus marquée de l'énergie séparant les niveaux $3d_{z^2}$-4s et $3d_{z^2}$+4s. Ce deuxième effet l'emporte donc (Figure IV.12).

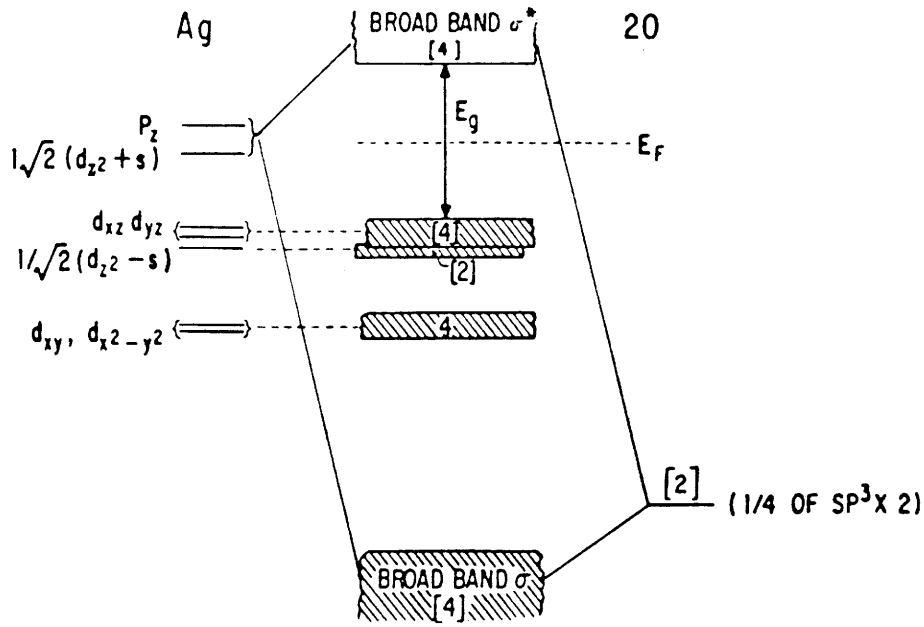


Figure IV.9: Diagramme d'énergie à un électron schématique pour le sous réseau Ag-O de composés du type $Ag^{+}B^{3+}O_2$ (B^{3+} = Co^{3+}, Fe^{3+}, Rh^{3+}, etc) d'après [ROG1971]

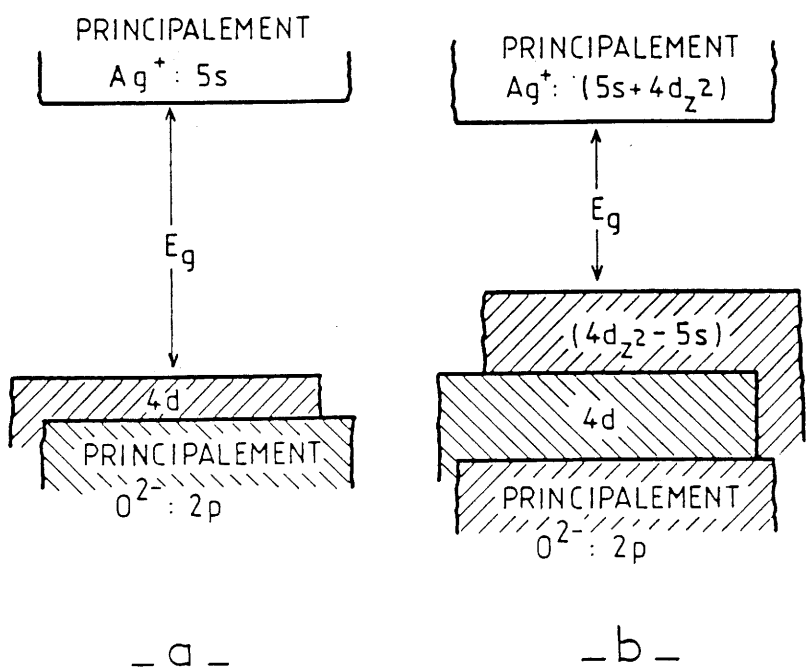


Figure IV.10 : Diagrammes d'énergie schématiques pour les oxydes concentrés en argent monovalent d'après [HON1974]. -a- Liaisons Ag-O longues.
-b- Liaisons Ag-O courtes.

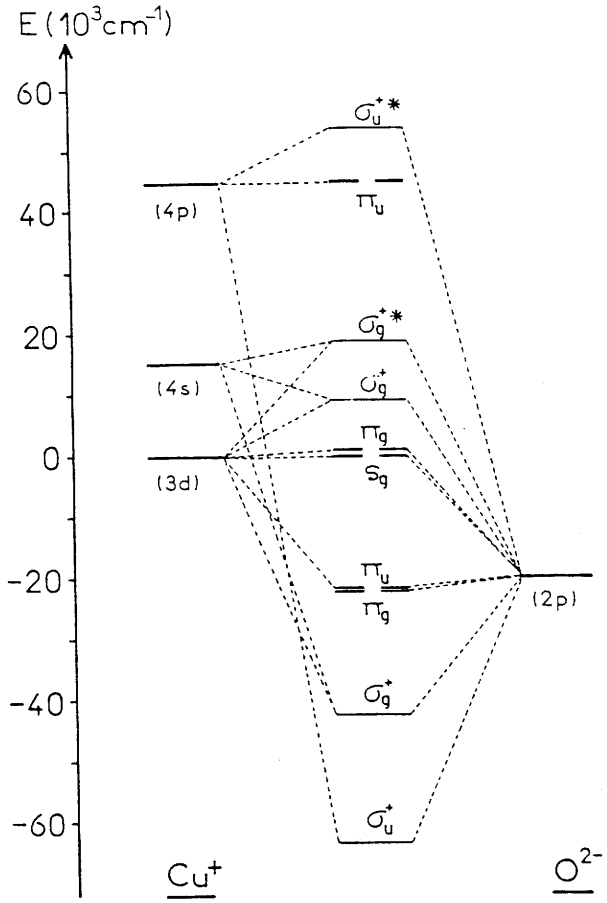


Figure IV.11 : Diagramme d'orbitales moléculaires monoélectroniques pour le cluster $(CuO_2)^{3-}$ d'après [BOU1995].

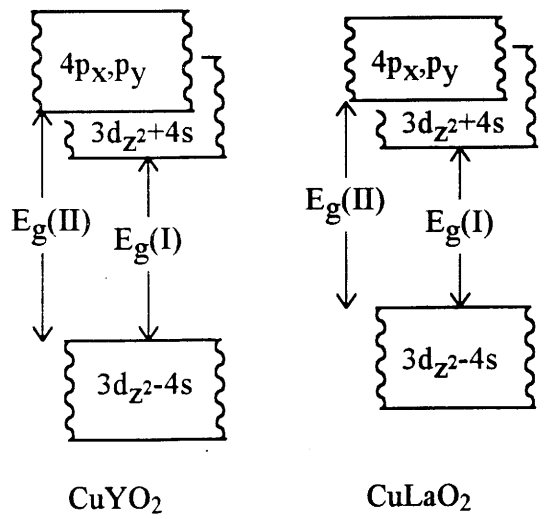


Figure IV.12 : Diagrammes d'énergie schématiques pour $CuLaO_2$ et $CuYO_2$.

b) L'émission secondaire (bande II).

L'émission II de basse énergie ne semble pas pouvoir être attribuée à des paires de cuivre, ceci pour deux raisons.

La première est relative au type structural delafossite qui n'offre pas au cuivre de site interstitiel permettant la création de tels émetteurs.

La deuxième tient à la faiblesse des constantes de déclin de luminescence [tableau IV.3], qui sont environ dix fois plus faibles que celles habituellement observées pour des paires [MOI1991, BOU1992].

J.P.DOUMERC [DOU1988] et P.BOUTINAUD [BOU1995] ont attribué cette luminescence à la formation d'excitons "piégés". Un tel exciton consiste en une paire électron-trou pour laquelle le trou est localisé sur le centre actif et l'électron sur une partie des ions du réseau cationique qui agissent comme centres pièges de faible énergie potentielle pour les électrons dans la bande de conduction. Le processus d'excitation consiste en un transfert électronique des niveaux cationiques vers la bande de conduction. Le fort décalage de STOKES peut alors être expliqué par l'augmentation de la charge formelle de l'ion luminogène à laquelle correspond une contraction importante de la liaison Cu-O ($\Delta r<0$).

Une autre description du même phénomène peut être proposée en prenant en compte les niveaux vides situés à plus haute énergie. Ce sont les orbitales $4p_x$ et $4p_y$. L'excitation correspondant à la deuxième émission peut alors être décrite comme une transition $3d_{z^2}$-4s $\rightarrow 4p_{x,y}$. Contrairement aux orbitales mises en jeu lors de l'excitation de type I, à caractère antiliant $3d_{z^2}$+4s, et qui sont principalement localisées le long de l'axe Cu-O, les orbitales non liantes $4p_{x,y}$ sont situées dans les plans de cuivre. Par conséquent la densité électronique dirigée vers les atomes d'oxygène diminue lors de l'excitation de type II et une contraction de la distance Cu-O ($\Delta r<0$) peut être attendue.

Comme pour la luminescence I, la bande d'excitation se déplace vers les basses énergies lorsque l'on passe de la phase de l'yttrium à celle du lanthane, ce qui confirme le rôle prépondérant joué par le processus d'hybridation. En effet, l'existence de distances Cu-Cu plus longues dans $CuLaO_2$ entraîne un rétrécissement de la bande $4p_{x,y}$. Mais ce dernier est compensé par la diminution de l'écart énergétique entre $3d_{z^2}$-4s et $3d_{z^2}$+4s (Figure IV.12).

Il est à noter que le déplacement de STOKES diminue avec la taille de l'élément terre rare pour les deux émissions I et II (tableau IV.2) en accord avec le renforcement correspondant de la rigidité du réseau.

A.3.2 Calcul de structures de bandes.

Afin de pouvoir éclairer cette discussion nous avons utilisé deux méthodes complémentaires de calcul de structures de bandes. La première, la méthode de HÜCKEL étendue (EHTB), permet de faire une étude de la liaison chimique dans $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ et en particulier d'évaluer l'importance vis-à-vis de la luminescence de paramètres tels que les distances et les interactions cuivre-oxygène et cuivre-cuivre. La deuxième méthode, Augmented Spherical Wave (ASW) est une méthode auto-cohérente qui fournit des informations plus précises sur les grandeurs énergétiques. Elle fait dans ce chapitre l'objet d'un développement à la suite de la présentation des résultats obtenus par la méthodes HÜCKEL étendue.

a) La méthode de HÜCKEL étendue.

i) Présentation de la méthode.

Les calculs de structure électronique (structure de bandes) sont effectués à l'aide de la méthode de HÜCKEL Etendue (EHTB : Extended HÜCKEL Tight-Binding Method) [HOF1963; WHA1978; CAN1991; AMM1978]. Il s'agit d'une méthode de Chimie Quantique, applicable aux molécules – ou clusters – comme aux solides cristallins. La méthode EHTB est de type liaisons fortes : les orbitales moléculaires ou cristallines sont exprimées sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (CLOA); des fonctions de type SLATER sont utilisées [LEV1983]. Le formalisme est celui des méthodes de type HARTREE-FOCK : il faut résoudre le système d'équations $\mathbf{FC=SC}\varepsilon$, où ε est un vecteur constitué des énergies des orbitales moléculaires (OM) ou cristallines (OC).

F, **C** et **S** sont des matrices dont les éléments sont, respectivement :

- les termes d'interaction entre orbitales atomiques de la base (éléments de matrice de l'hamiltonien effectif),

- les coefficients des OM ou des OC dans la base,

- les recouvrements entre orbitales atomiques de base.

Dans le cas d'un solide cristallin, le système est résolu pour un certain nombre de vecteurs **k** appartenant à la première zone de BRILLOUIN, selon ce que l'on veut calculer : les courbes de dispersion $\varepsilon(\mathbf{k})$ sont calculées suivant les lignes et points de symétrie de la zone de BRILLOUIN, alors que les grandeurs indépendantes de **k** (densité d'états, populations électroniques, densité électronique) requièrent un maillage de la zone de BRILLOUIN [CAN1991].

La spécificité de la méthode EHTB réside dans le mode de calcul semi-empirique des éléments de la matrice d'interaction **F**. Une formule dérivée de celle de WOLFSBERG et HELMOLTZ est utilisée, soit [AMM1978]:

$$F_{\mu\nu} = (\lambda'/2).(I_\mu+I_\nu).S_{\mu\nu}$$

avec $\lambda' = \lambda + \Delta^2 + \Delta^4(1 - \lambda)$, $\lambda = 1{,}75$ et $\Delta = (I_\mu - I_\nu)/(I_\mu + I_\nu)$, I_μ et I_ν étant les énergies associées aux orbitales atomiques μ et ν, $S_{\mu\nu}$ étant leur recouvrement.

Le caractère semi-empirique de la méthode provient de l'utilisation de paramètres tabulés : à chaque orbitale atomique de valence sont associées une énergie et une expression analytique de type SLATER. Nous avons donc, pour chaque orbitale, de deux à quatre paramètres, selon que l'expression de SLATER est de type simple-ζ ou double-ζ :

$$\chi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=N.r^{n-1}.\exp(-\zeta r/a_o)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$\text{avec } \chi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=N'.r^{n-1}.Y_{lm}(\theta,\varphi).\{c_1.\exp(-\zeta_1 r/a_o) + c_2.\exp(-\zeta_2 r/a_o)\}$$

où n, l, m sont les nombres quantiques caractérisant l'orbitale atomique χ , N et N' des constantes de normalisation, a_o le rayon de BOHR, et Y_{lm} une harmonique sphérique. Les paramètres des expressions de SLATER et les paramètres énergétiques utilisés dans ce travail sont donnés dans le tableau IV.4. Ils sont extraits, pour les éléments Cu, La et O, du programme fortran EHMACC (programme n°571 du Quantum Chemistry Program Exchange) utilisé pour les calculs. Les paramètres de l'yttrium ont été interpolés à partir des paramètres disponibles dans le même programme pour le strontium et le zirconium.

Le nombre de paramètres inhérent à la méthode EHTB est faible comparé à celui nécessaire pour d'autres méthodes semi-empiriques de Chimie Quantique, ce qui est un avantage pour la transférabilité de la méthode. En contrepartie, son formalisme n'est pas de type champ auto-cohérent : les éléments de la matrice **F** sont indépendants de la densité électronique du système étudié, et une information essentiellement *qualitative* est obtenue pour les grandeurs énergétiques (bandes interdites, positions relatives et largeurs des bandes d'énergie, ...). Ce caractère qualitatif n'est pas un inconvénient pour des études comparatives, dans une série de composés par exemple.

La méthode EHTB apporte des informations *quantitatives* pour les grandeurs gouvernées par la symétrie du système et/ou des orbitales impliquées, par la structure cristalline, par la nature chimique des éléments : surface de FERMI, nature des orbitales cristallines, populations de recouvrement. La prise en compte explicite des orbitales atomiques de valence de chaque élément et de leur recouvrement rend la méthode puissante pour les études concernant la liaison chimique, les effets de liaisons antagonistes et les corrélations entre structure cristalline, structure électronique et propriétés électroniques [HOF1988; BUR1995; BUR1994; VIL1996]. En particulier, elle apporte une information de qualité souvent équivalente aux méthodes *ab initio* pour les bandes d'énergie et orbitales proches du niveau de FERMI [KAS1990], tout en étant capable, en raison de sa relative simplicité, de traiter des systèmes de plusieurs dizaines d'atomes par molécule ou par maille.

Nous avons calculé les structures de bandes pour $CuLaO_2$ et $CuYO_2$, afin de comparer les énergies des bandes à caractère 3d, 4s et 4p du cuivre dans ces composés. Les transitions électroniques entre ces bandes sont associées à la luminescence, et nous ferons l'hypothèse que les bandes à caractère lanthane ou yttrium ne contribuent pas au phénomène. Par les spécificités de la méthode EHTB, les différences d'énergies - entre $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ - pour des bandes de même symétrie sont dues à des effets de liaison chimique (recouvrements entre orbitales atomiques). Les deux composés sont de structures proches mais les distances interatomiques sont différentes, lanthane et yttrium ayant des rayons ioniques et des liaisons avec l'oxygène différents. Les paramètres dont nous évaluons ici l'importance vis-à-vis de la luminescence sont donc ici :

- Les distances cuivre-oxygène

- Les liaisons ou interactions directes cuivre-cuivre

Nous nous sommes intéressés particulièrement aux courbes de densités d'états projetées sur les orbitales 3d, 4s et 4p du cuivre, aux courbes de population de recouvrement (COOP : Crystal Orbital Overlap Population) pour les liaisons Cu-O et Cu-Cu. Cette population mesure, en signe et valeur absolue, la contribution des orbitales cristallines à des liaisons choisies dans le cristal [MUL1955; HUG1983]. Dans le cas d'une orbitale moléculaire ϕ_{A-B} associée à une liaison A-B, décrite par la combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

$$\phi_{A-B} = c_A\chi_A + c_B\chi_B$$

où χ_A et χ_B sont les orbitales atomiques respectives des atomes A et B, c_A et c_B sont des coefficients normalisés. La population de recouvrement associée à la fonction d'onde ϕ_{A-B} vis à vis de la liaison A-B est :

$$COOP(\phi) = 2\ c_A\ c_B\ S_{AB}$$

où S_{AB} est l'intégrale de recouvrement des orbitales atomiques $<\chi_A \mid \chi_B>$.

La population de recouvrement est proportionnelle au produit des coefficients CLOA (produit maximum pour des coefficients égaux) des orbitales cristallines pour les atomes concernés, et aux recouvrements associés. Les COOP évaluent donc la contribution covalente, et non ionique, des orbitales cristallines à la liaison chimique.

Pour le calcul des quantités indépendantes de k, donc nécessitant une intégration sur une maille primitive du réseau réciproque, nous avons considéré la maille primitive rhomboédrique et une grille de 504 points k représentant la moitié d'une maille primitive du réseau réciproque. Pour les courbes de dispersion, la maille triple hexagonale et la zone de BRILLOUIN associée ont été utilisées.

Elément	Orbitale	I (eV)	ζ_1	c_1	ζ_2	c_2
Y	4d	-8,30	3,60	0,6004	1,350	0,6154
	5s	-7,30	1,70			
	5p	-4,40	1,70			
La	5d	-8,21	3,78	0,7765	1,381	0,4586
	6s	-7,67	2,14			
	6p	-5,01	2,08			
Cu	3d	-14,00	5,95	0,5933	2,30	0,5744
	4s	-11,40	2,20			
	4p	-6,06	2,20			
O	2s	-32,3	2,275			
	2p	-14,8	2,275			

Tableau IV.4 : Paramètres EHTB utilisés pour ce travail.

ii) Structures de bandes.

La figure IV.13 présente les structures de bandes de $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ obtenues par la méthode de HÜCKEL étendue. Les bandes cristallines à fort caractère cuivre sont représentées en bleu. On peut remarquer une grande similitude des structures de bandes pour les deux composés, avec une structure un peu plus complexe pour $CuYO_2$ résultant du croisement des bandes 4d de l'yttrium avec les 4s et 4p du cuivre.

Le haut de la bande de valence est principalement formé des orbitales à caractère 3d du cuivre. Le bas de la bande de conduction est quant à lui constitué des bandes 5d ou 4d selon que l'on a à faire au lanthane ou à l'yttrium. Dans la suite nous tiendrons compte uniquement des bandes à caractère cuivre pour la comparaison des gaps. La nature localisée des transitions électroniques est en effet postulée en règle générale pour les matériaux isolants photoluminescents à base de cuivre monovalent. On peut noter d'un point de vue qualitatif la disproportion existant entre gaps calculés et expérimentaux. La raison est directement liée à la nature de la méthode de calcul. La méthode de HÜCKEL étendue est une méthode de type non autocohérent qui a tendance à systématiquement surestimer les gaps.

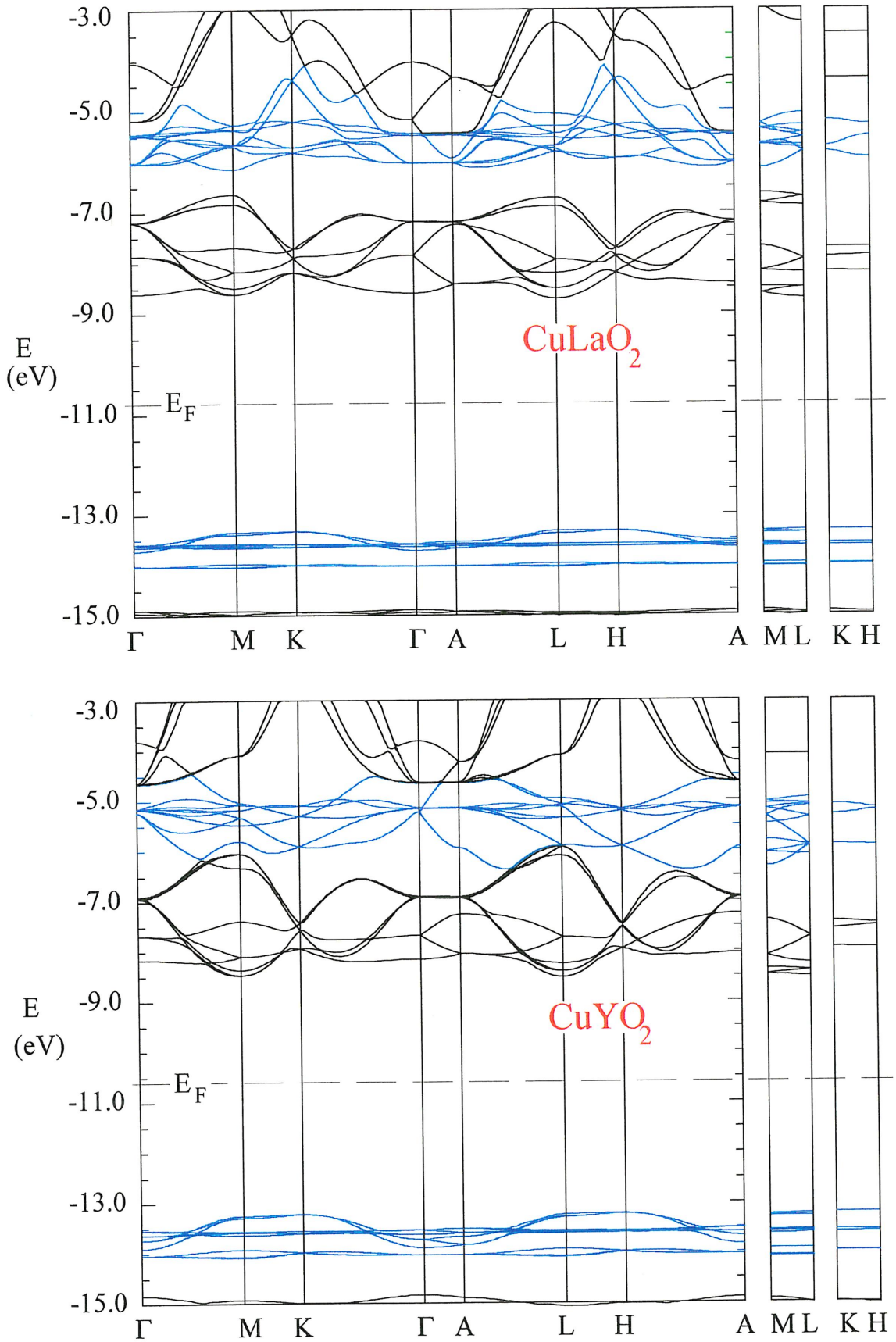


Figure IV.13 : Structures de bandes de $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ obtenues par la méthode de HÜCKEL étendue.

iii) Courbes de densités d'états (DOS)

Les courbes de densités d'états totales et partielles de $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ sont représentées figure IV.14 et IV.15. Elles permettent de voir la contribution des différents atomes et orbitales atomiques à la construction des bandes.

On peut noter pour $CuLaO_2$ des bandes du lanthane à caractère très ionique puisque la contribution de l'oxygène est très faible. Les bandes 5d du lanthane sont situées au-dessous des bandes 4s et 4p du cuivre. La situation est un peu plus complexe pour $CuYO_2$ dans la mesure où les bandes 4d se croisent avec les 4s et les 4p du cuivre. On peut noter pour $CuYO_2$ une légère différence entre la variété 2H ($P6_3/mmc$) et la variété 3R ($R\bar{3}m$) surtout au niveau des bandes 4s et 4p. Ceci semble confirmer l'attribution de l'épaulement observé sur la bande de luminescence I de $CuYO_2$. Dans la suite de la discussion nous insisterons essentiellement sur la contribution du cuivre aux différentes bandes.

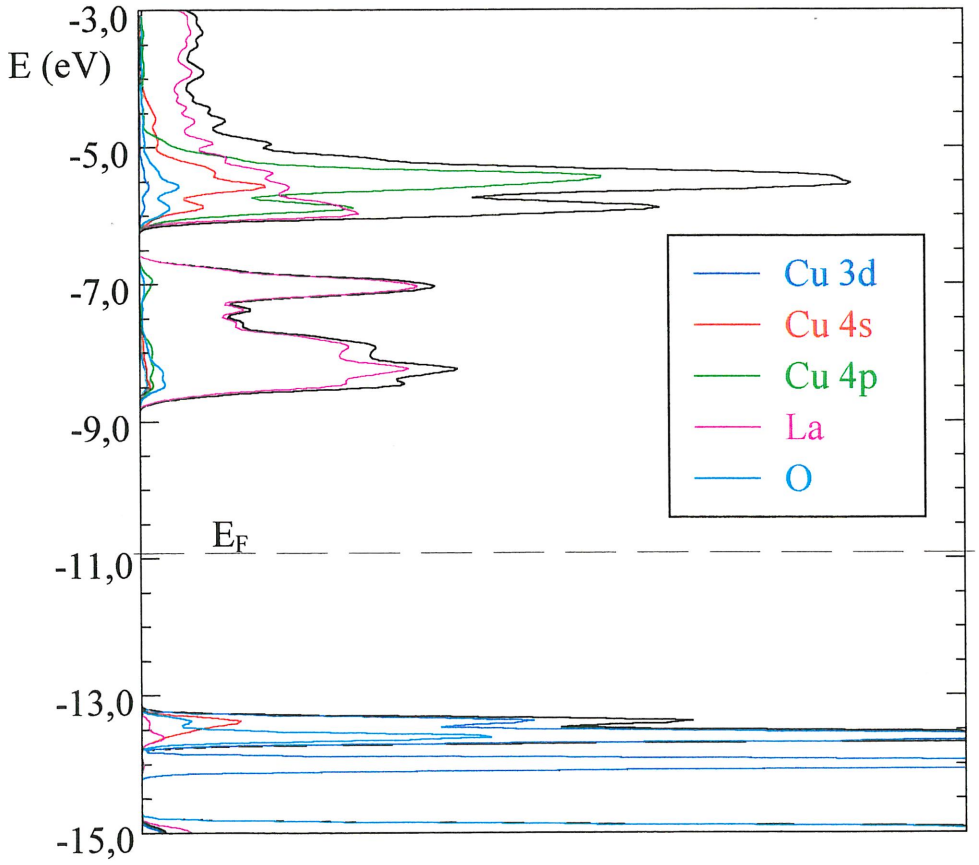


Figure IV.14: Densités d'états totale et partielles de $CuLaO_2$. La densité d'état totale est en noir.

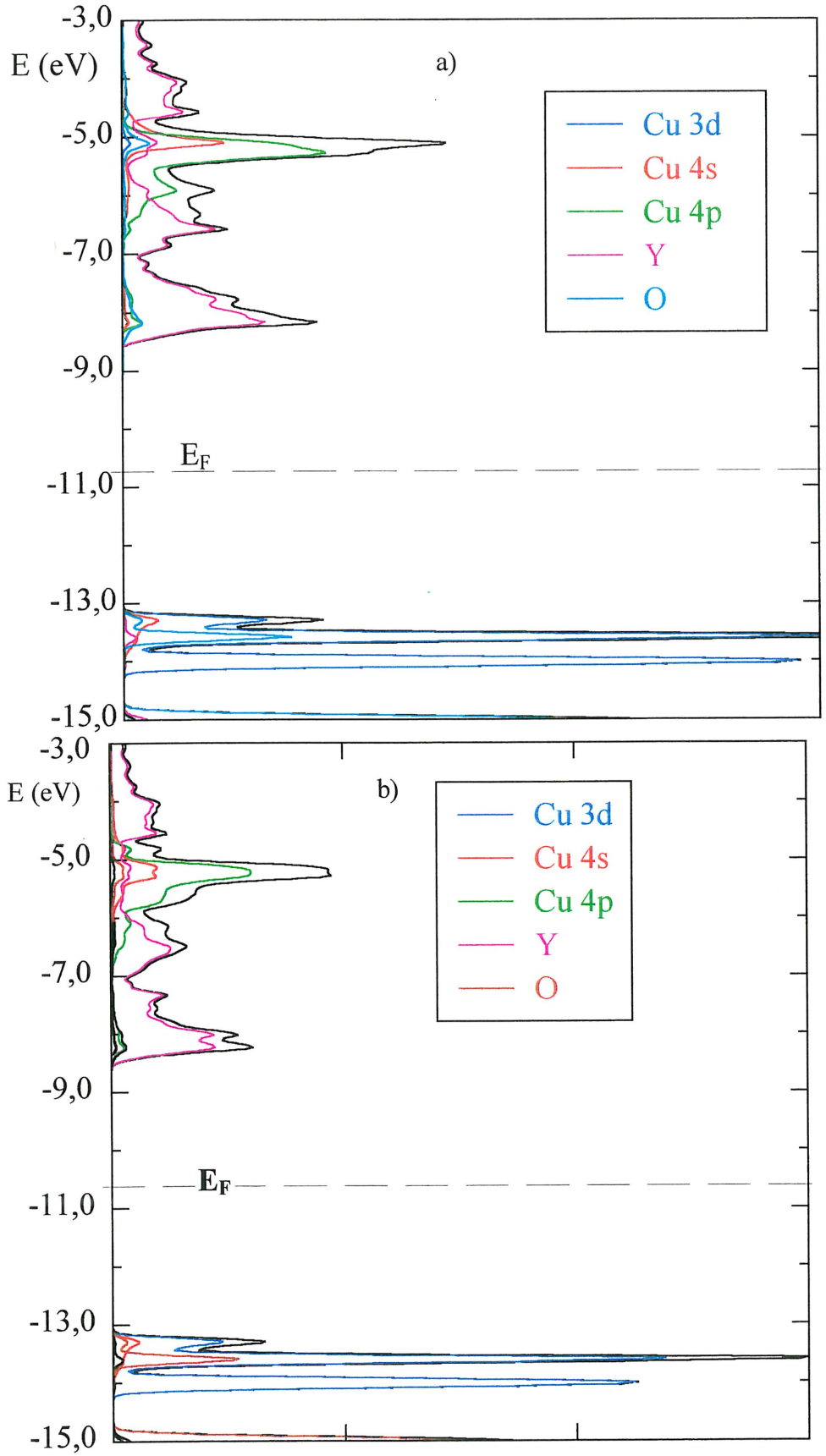


Figure IV.15 : Densités d'états totale et partielles pour les deux polytypes de $CuYO_2$. b) : 2H. a) : 3R. La densité d'état totale est en noir.

iv) Les bandes 3d

Courbes de densités d'états.

Pour $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ les bandes 3d constituent le haut de la bande de valence. Comme le montre la figure IV.17, on observe un éclatement des bandes sous l'action du champ cristallin de symétrie locale $C_{\infty v}$.

Le haut de la bande de valence est essentiellement constitué des orbitales d_{z^2}. On peut remarquer cependant sur les figures IV.14 et IV.15 une contribution des orbitales 4s. Ceci correspond à l'hybridation d_{z^2}-4s précédemment évoquée. En réalité on n'observe pas une hybridation totale correspondant à la formation d'orbitales hybrides $\frac{1}{\sqrt{2}}(3d_{z^2}+4s)$ et $\frac{1}{\sqrt{2}}(3d_{z^2}-4s)$: le mélange d'orbitales conduit plutôt à $3d_{z^2}$ λ.4s (avec $\lambda \approx 0,5$). Il peut aussi s'écrire de la manière suivante en représentant l'orbitale moléculaire en haut de bande de valence par les fonctions ϕ_r suivantes :

pour $CuLaO_2$ $\phi_r \approx 0,3956\ (4s) - 0,8680\ (3d_{z^2}) + 0,2179\ (2p_z^1 - 2p_z^2)$

pour $CuYO_2$ $\phi_r \approx 0,3934\ (4s) - 0,8704\ (3d_{z^2}) + 0,2227\ (2p_z^1 - 2p_z^2)$

Une autre approche consiste à comparer la population électronique pour la dernière bande en haut des bandes 3d (Tableau IV.5). Quelle que soit la façon de l'évaluer l'hybridation $3d_{z^2}$-4s, elle semble légèrement plus forte dans le cas de $CuLaO_2$. Ceci est compatible avec nos résultats expérimentaux. Par contre la faible différence observée ne semble pas suffire à expliquer la différence d'énergie d'excitation entre $CuLaO_2$ et $CuYO_2$.

Composé	Population électronique 4s	Population électronique d_{z^2}	$\sqrt{\frac{\text{pop 4s}}{\text{pop } d_{z^2}}}$	$\frac{\text{coeff } \phi \text{ 4s}}{\text{coeff } \phi \text{ } 3d_{z^2}}$
$CuLaO_2$	0,3446	1,2811	0,5186	0,4558
$CuYO_2$	0,2831	1,0786	0,5123	0,4520

Tableau IV.5 : Population électronique des orbitales 4s et d_{z^2} pour la bande 3d de plus haute énergie. Comparaison entre l'état d'hybridation constaté à partir de la population électronique en haut de bande de valence et celui obtenu à partir de la représentation de l'orbitale moléculaire en haut de bande de valence.

La figure IV. 16 représente à titre d'exemple une orbitale cristalline en haut de bande de valence. Elle met en évidence l'hybridation $3d_{z}2$-4s qui se traduit par une densité électronique importante dans les plans d'atomes de cuivre.

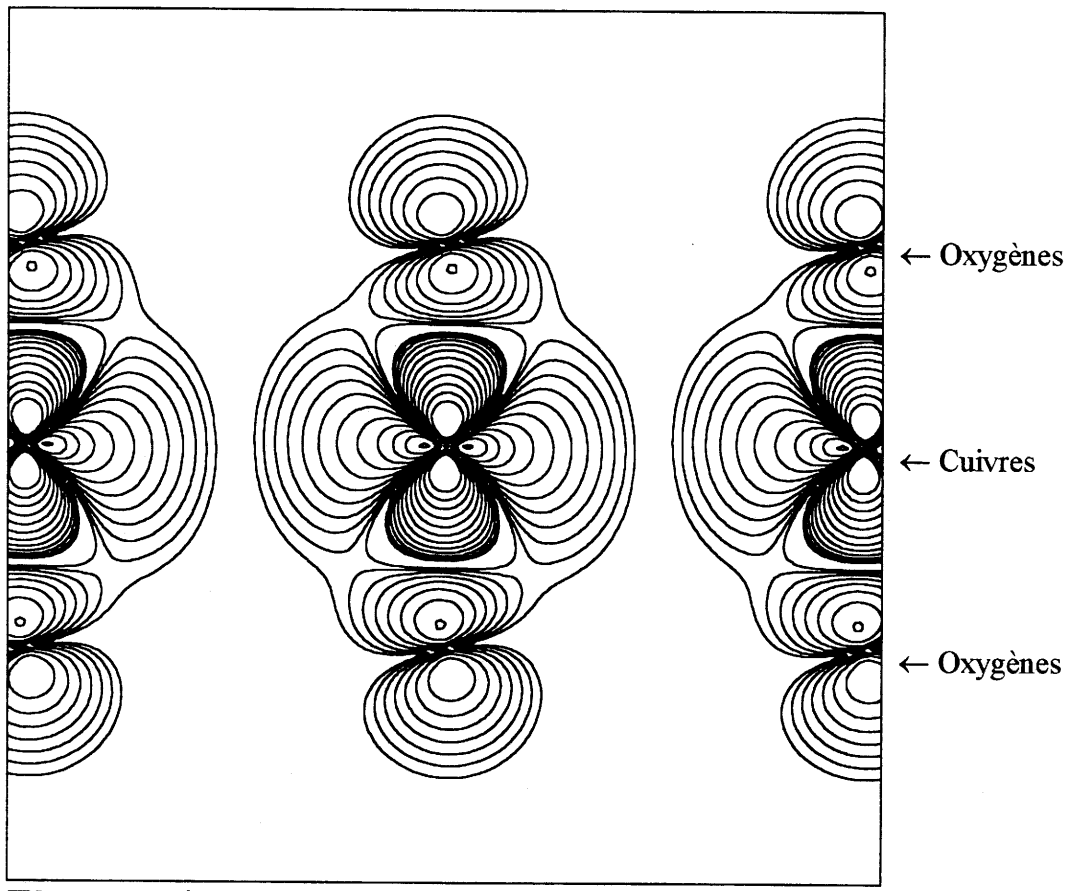


Figure IV. 16 : Représentation d'une orbitale cristalline en haut de bande de valence.

Populations de recouvrement (COOP).

Les courbes de populations de recouvrement permettent de déterminer le caractère liant ou antiliant des orbitales cristallines impliquées dans une liaison chimique donnée.

La figure IV.18 présente les populations de recouvrement en haut de bande de valence respectivement pour les liaisons Cu-O et Cu-Cu. On remarque pour les deux composés une interaction antiliante Cu-O. Ceci explique la déstabilisation des orbitales d_{z^2} - λ 4s, d_{xz} et d_{yz}. Les valeurs indiquées sur la figure correspondent à l'intégration des populations de recouvrement, pour un nombre équivalent d'orbitales cristallines, dans le domaine d'énergie où les COOP pour des liaisons Cu-Cu sont négatives. Alors que les valeurs sont équivalentes pour les interactions Cu-O dans les deux phases, elles sont deux fois plus fortes dans $CuYO_2$ pour

les interactions Cu-Cu. Ceci explique la différence d'énergie en haut de bande entre les deux composés. Elle est due principalement à des interactions antiliantes Cu-Cu plus fortes pour $CuYO_2$ résultant de l'existence de liaisons Cu-Cu plus courtes. Cette différence d'énergie, de l'ordre de 0,1 eV, est faible comparée au gap.

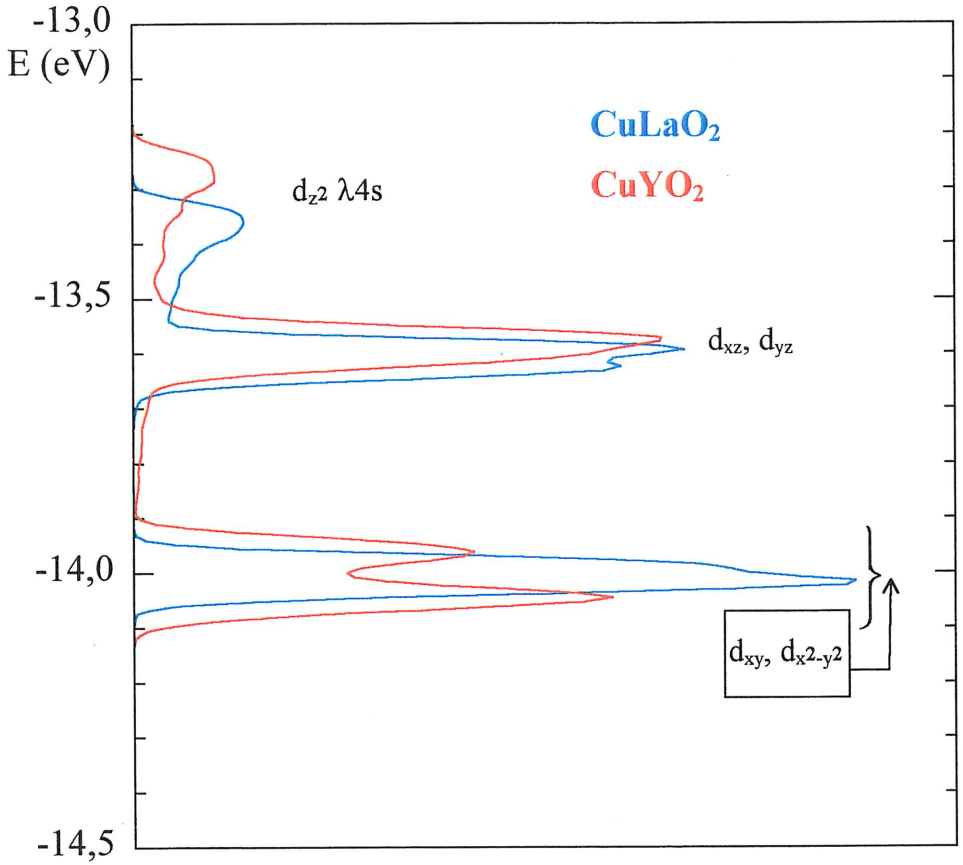


Figure IV.17 : Densités d'états partielles : les bandes 3d de $CuLaO_2$ et de $CuYO_2$.

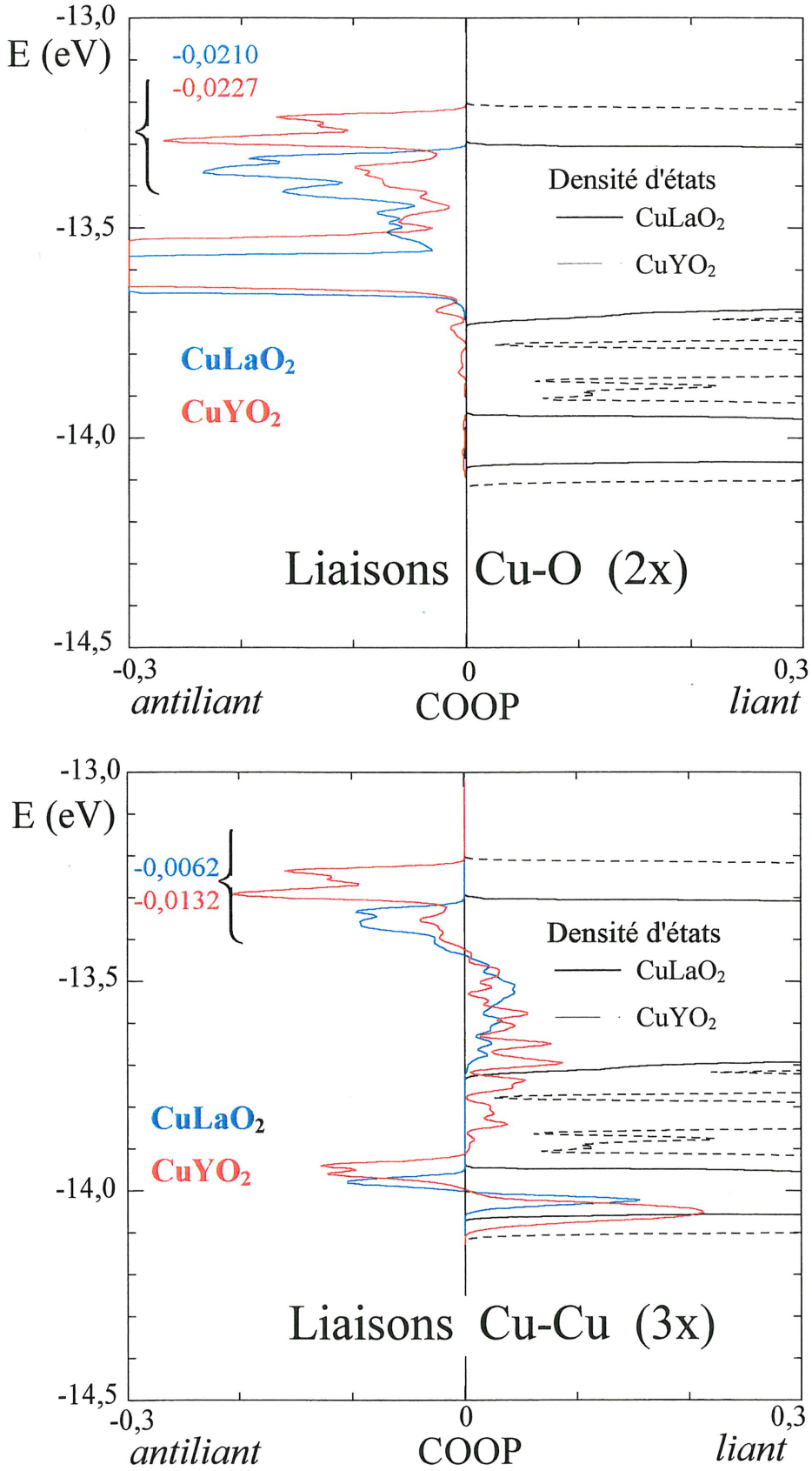


Figure IV.18 : Populations de recouvrement en haut de bande de valence correspondant aux liaisons Cu-O et Cu-Cu.

v) Les bandes 4s et 4p.

Courbes de densités d'états.

La figure IV.19 présente les densités d'états partielles correspondant aux bandes 4s et 4p du cuivre. Si l'on considère la position moyenne des bandes on observe une déstabilisation un peu plus importante dans le cas de $CuYO_2$. Ceci résulte certainement de l'existence d'une distance Cu-O légèrement plus courte dans $CuYO_2$. En revanche le bas de bande, entre -6 et -7 eV, voit son énergie diminuer dans le cas de $CuYO_2$.

Populations de recouvrement (COOP).

L'analyse des populations de recouvrement (Figure IV.20) permet de corréler cette stabilisation du bas de la bande 4s et 4p aux interactions liantes Cu-Cu. Lorsque l'on regarde les populations de recouvrement cumulées sur la région où les COOP Cu-Cu sont positives on observe des interactions Cu-Cu trois fois plus fortes pour $CuYO_2$, alors que les interactions Cu-O sont similaires. Ces interactions liantes Cu-Cu sont à l'origine d'une stabilisation des orbitales cristallines en bas des bandes 4s et 4p plus importante dans le cas de la phase à l'yttrium.

Population électronique du cuivre.

La comparaison du haut des bandes 3d et des bas des bandes 4s et 4p du cuivre dans les deux delafossites semblerait donc à première vue impliquer un gap plus faible pour $CuYO_2$ résultant d'interactions Cu-Cu plus fortes. Cependant, pour mieux visualiser la contribution de ces orbitales cristallines "frontières", à caractère Cu-Cu significatif, sur la population électronique, il est intéressant d'observer celle-ci en fonction du remplissage des bandes (figure IV.21). On peut alors noter que le bas de bande à caractère 4s et 4p correspond à une augmentation relativement faible de la population électronique. Les variations notables correspondent en réalité à la position moyenne des bandes par laquelle on remarque nettement que le gap de $CuYO_2$ est supérieur au gap de $CuLaO_2$. On peut donc dire que les interactions mises en évidence en haut de bande de valence et en bas de bande 4s sont non pertinentes pour la détermination du gap optique dans $CuLaO_2$ et $CuYO_2$. Ces interactions Cu-Cu doivent avoir un caractère plus marqué dans des composés où existent des distances Cu-Cu plus courtes tels que $CuAlO_2$.

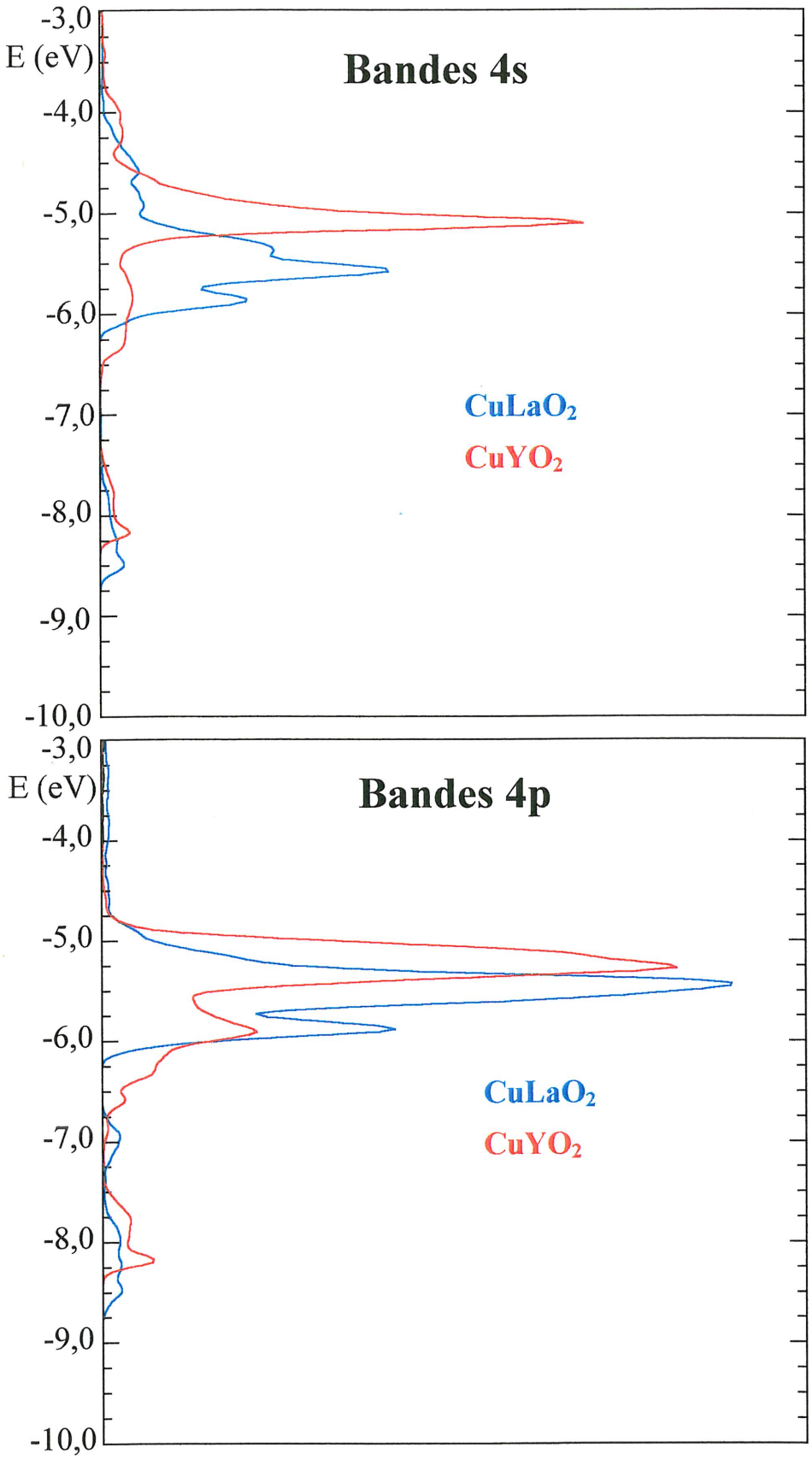


Figure IV.19 : Densités d'états partielles : les bandes 4s et 4p de $CuLaO_2$ et de $CuYO_2$.

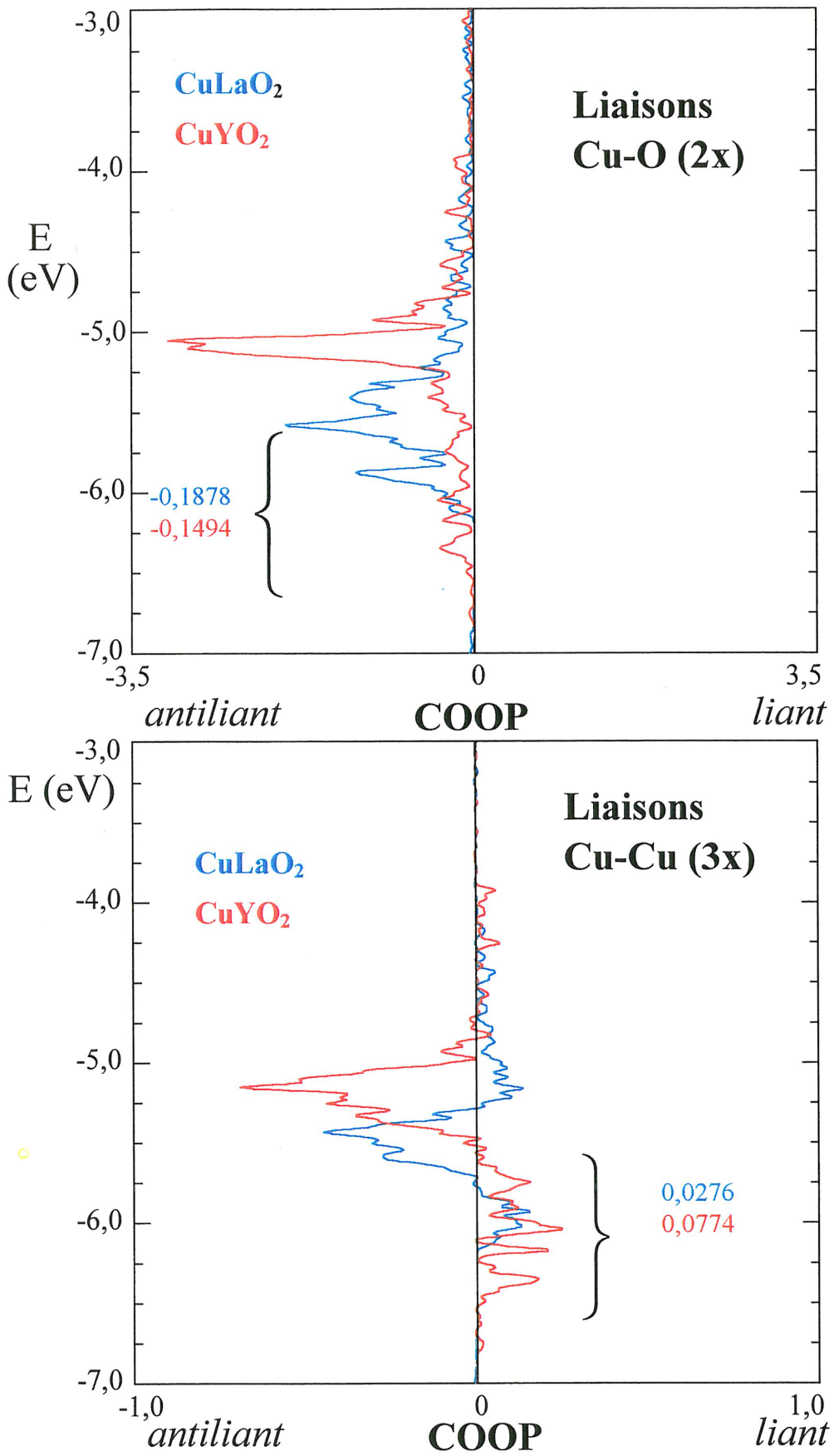


Figure IV.20 : Population de recouvrement au niveau des bandes 4s et 4p correspondant aux liaisons Cu-O et Cu-Cu.

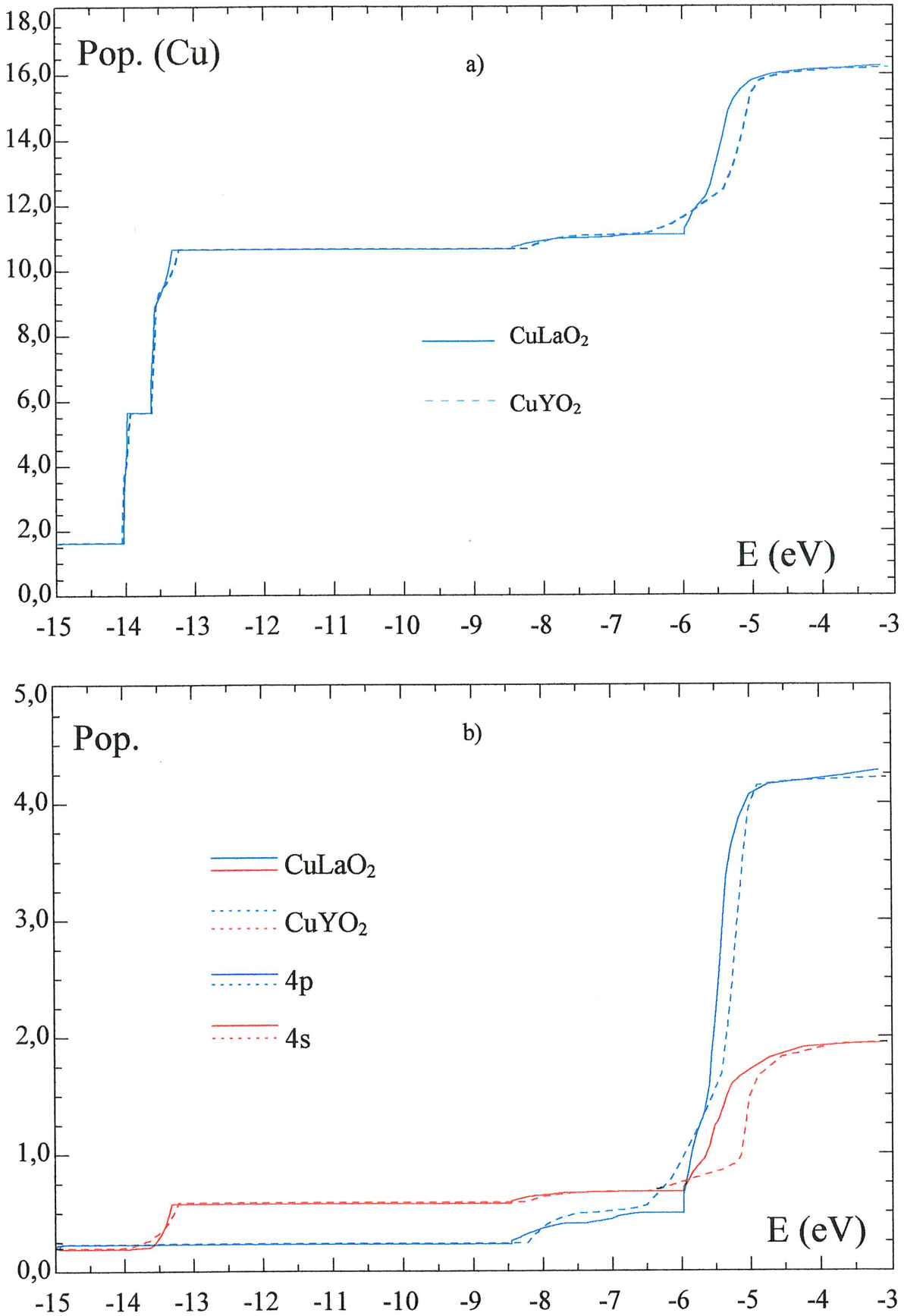


Figure IV.21 : Population électronique de valence du cuivre dans $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ en fonction de l'occupation des bandes (a). Détail pour les bandes 4s et 4p (b).

b) **La méthode ASW.**

L.F.MATTHEIS [MAT1993] avait effectué un calcul de structure de bandes pour le composé $CuYO_2$ (Variété 2H) en utilisant la méthode LAPW (linear augmented -plane wave). Il avait ainsi trouvé un gap théorique de 2,7 eV entre le haut de la bande de valence à caractère 3d du cuivre et 2p de l'oxygène et le bas de la bande de conduction à caractère 4d de l'yttrium. Ce résultat était très intéressant car il mettait en évidence un gap qui était de l'ordre de grandeur de celui observé expérimentalement. En revanche ce calcul infirme notre hypothèse selon laquelle les bandes du lanthane dans $CuLaO_2$ et celles de l'ytrium dans $CuYO_2$ ne contribuent pas aux phénomènes de luminescence.

Afin de tenter de mieux préciser la nature et l'énergie des niveaux mis en jeu dans ces derniers nous avons décidé d'effectuer un calcul de structure de bande pour $CuYO_2$ (variété 2H) et $CuLaO_2$ (variété 3R) par la méthode de calcul dite "Augmented Spherical Wave" (ASW) [WIL1979], avec la collaboration de S.F.MATAR.

i) Présentation de la méthode.

Cette méthode se distingue des autres méthodes auto-cohérentes donnant des résultats similaires, telles que celle des ondes planes augmentées (APW), par la construction et la nature de la fonction d'onde radiale. Celle-ci consiste en une combinaison des fonctions sphériques de HANKEL et de BESSEL, solutions appropriées de l'équation de SCHRÖDINGER dans un potentiel fort et faible respectivement. Une onde sphérique est centrée (HANKEL) sur, et identifiée avec un atome donné. Par sa construction, la fonction d'onde s'étend (BESSEL) aux atomes voisins permettant ainsi de rendre compte des effets d'hybridation (au sens du mélange entre états de différents atomes) et dans une certaine mesure des transferts de charges (Figure IV.22). Cette extension de la fonction radiale s'opère sans discontinuité, en valeur et en pente, grâce au processus d'augmentation explicité ci-dessous.

Dans un potentiel central, il y a séparation, dans l'équation de SCHRÖDINGER, entre fonctions des variables angulaires (harmoniques sphériques) et fonctions radiales. Pour ces dernières, il existe deux types de solutions en géométrie sphérique. Celles correspondant aux énergies positives sont des fonctions sphériques de NEUMANN et servent aux études des processus de diffusion, qui ne rentrent pas dans le cadre de notre approche. Celles correspondant aux énergies négatives décrivent les états liés. On choisit alors des fonctions

"enveloppe" centrées sur et identifiées avec un site atomique pour chaque nombre quantique l : les solutions régulières à l'infini sont des fonctions sphériques de HANKEL, radiales, de type $h_l^+(\kappa,r)$; celles régulières à l'origine sont des fonctions sphériques de BESSEL $j_l(\kappa,r)$ [MES1995].

Remarque: $\kappa = \sqrt{\varepsilon_0}$ *où* ε_0 *est un paramètre énergétique contrôlant le degré de localisation de la fonction enveloppe.*

Le processus d'augmentation consiste à rendre la fonction d'onde continue et différentiable (dérivée première) à travers la surface de la sphère atomique. La fonction enveloppe est continue à l'intérieur de la sphère où elle est centrée par des solutions numériques de l'équation de SCHRÖDINGER et dans les sphères voisines par une combinaison numérique rejoignant progressivement la fonction enveloppe à la surface de la sphère.

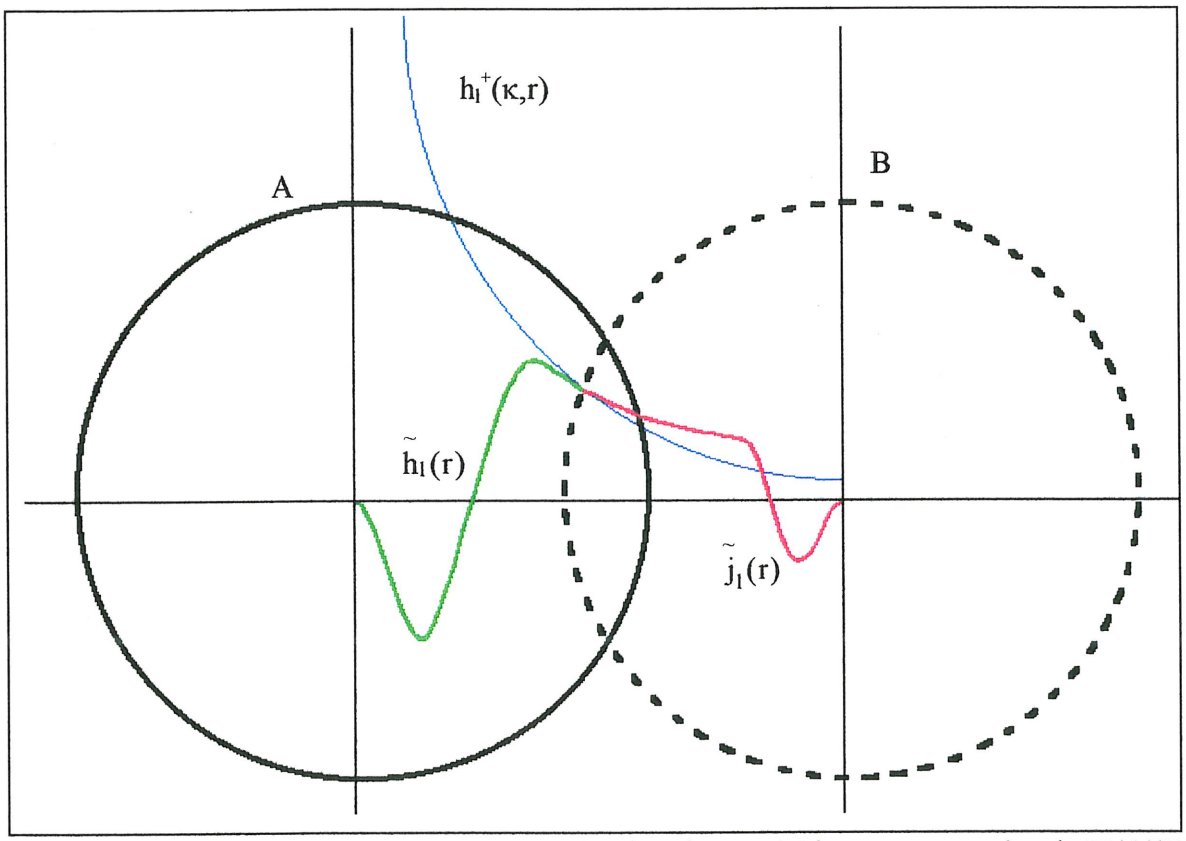


Figure IV.22 : Représentation schématique des fonctions sphériques augmentées de HANKEL ($\tilde{h}_l(r)$), et de BESSEL ($\tilde{j}_l(r)$) pour un nombre quantique l entre deux sphères atomiques A et B. $\tilde{h}_l(r)$ est l'onde sphérique augmentée sortante de A et $\tilde{j}_l(r)$ celle entrante dans B.

La méthode "ASW" est basée sur les **deux approximations principales suivantes**.

i) **L'approximation locale de la densité (LDA)** appliquée à la fonctionnelle de la densité électronique (DFT).

La fonctionnelle de la densité électronique stipule que les propriétés de l'état fondamental sont connues si la densité électronique l'est (ceci sous-tend également le cycle auto-cohérent du calcul) [KOH1965]. Deux théorèmes sont à la base de cette théorie:

1. L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs particules est une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$ *des particules :*

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)\, V(r) d^3r$$

avec: $F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho'(r)}{|r-r'|} d^3r\, d^3r' + E_{xc}[\rho(r)]$

où V(r) est le potentiel extérieur.

$F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle (inconnue à cause du troisième terme)dans laquelle :

- $T[\rho(r)]$ correspond à l'énergie cinétique.
- $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho'(r)}{|r-r'|} d^3r d^3r'$ correspond à l'énergie d'interaction de nature colombienne et
- $E_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation. Ainsi ce terme apparaît comme la somme de la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un système d'électrons sans interaction et de la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de HARTREE.

2. La fonctionnelle énergie totale $E[\rho(r)]$ *du système à plusieurs particules possède un minimum correspondant à l'état fondamental et à la densité des particules à l'état fondamental.*

Pour $\rho(r)$ variant suffisamment lentement, les effets d'échange-corrélation sont pris en compte dans le cadre de la **densité électronique locale (LDA)**, basée sur celle d'un gaz d'électrons libres [GOD1988]. La **LDA** consiste à considérer l'ensemble des électrons comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$, et à exprimer l'énergie d'échange-corrélation totale E_{XC} en fonction de cette même énergie par particule ε_{xc} sous la forme suivante :

$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\,\varepsilon_{xc}(\rho(r))d^3r$ où ε_{xc} est l'énergie par électron d'un gaz homogène de densité $\rho(r)$.

Dans un calcul variationnel de Hartree-Fock, où les effets d'échange sont pris en compte, les corrélations de trajectoire des électrons de spins opposés sont traitées de manière dissymétrique. La **LDA** présente au contraire l'avantage de traiter les effets d'échange et de corrélation de façon équivalente.

Le potentiel d'échange-corrélation s'écrit:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(r)} = \varepsilon_{xc} + \rho(r)\,\frac{\delta\varepsilon_{xc}}{\delta\rho(r)}.$$

Un des schémas pour paramètrer ε_{xc} est celui établi par VON BARTH et HEDIN [VON1972], utilisé dans la méthode ASW :

$$\varepsilon_{xc}(x) = C_1[\frac{1}{3} - \frac{x}{2} + x^2 - (1+x^3)Ln(1+1/x)] - \frac{C_2}{x}$$

où $x = \frac{1}{21}\,[\frac{3}{4}\pi\rho(r)]^{1/3}$, C_1 et C_2 des constantes (C_1 = 0,04500000000; C_2 = 0,04363478984.

ii) **L'approximation de la sphère atomique (ASA)** suppose que la maille élémentaire du cristal puisse être partagée en sphères qui se recouvrent afin que leur volume total soit égal à celui de la maille : $\sum_i V_i = \sum_i \frac{4}{3}\pi r_i^3 = V_{maille}$, (avec i = indice de sphère). Pour des structures compactes cristallisant dans une maille cubique faces centrées ou hexagonale compacte, on peut s'attendre à un faible recouvrement des sphères atomiques. Par contre, pour des structures moins compactes, la condition **ASA** ne peut être respectée que si le

recouvrement des seules sphères atomiques n'est pas trop important pour conserver un sens physique aux résultats. La continuité de la densité électronique sur tout le cristal est alors assurée par l'introduction de **sphères vides** dans les sites interstitiels de la structure. Ces sphères vides sont en fait des pseudo-atomes de numéro atomique nul (Z=0). Les résidus de charge qui se trouvent transférés vers une sphère vide seront pris en compte lors du bilan global des charges.

C'est l'introduction des sphères vides qui est la partie la plus délicate du calcul. Cette étape rend le résultat du calcul unique puisqu'il dépend du nombre, de la position et de la taille des sphères vides et des sphères pleines. La méthode FLAPW [BLA1990] (full potential linearized augmented plan wave) est aussi basée sur **l'approximation locale de la densité** (i), par contre, elle s'affranchit de **l'approximation de la sphère atomique** (ii). Ceci évite d'une part l'utilisation de sphères vides puisque l'espace interstitiel est directement pris en compte par le calcul, d'autre part l'utilisation de potentiels centraux c'est à dire de potentiels moyennés suivant les trois directions de l'espace d'ou le nom "full potential". C'est pourquoi, afin d'estimer la validité du résultat obtenu par la méthode ASW, nous avons effectué à titre comparatif un calcul de structure de bande par la méthode FLAPW pour le composé $CuYO_2$. La comparaison des courbes de densités d'états obtenues par les deux méthodes (FLAPW, ASW) et les similitudes observées ont permis de confirmer la fiabilité des calculs. Dans le cas des delafossites l'espace interstitiel est très important, et la quantité d'électrons drainée par les sphères vides est grande et provient de façon homogène de tous les états du système.

ii) Résultats et discussion.

$CuYO_2$.

En se basant sur l'examen des courbes de densités d'états (DOS) partielles obtenues par la méthode ASW (figure IV.23) on montre que le haut de la bande de valence est principalement constitué des états 3d du cuivre. On note aussi une contribution des DOS de l'oxygène et de l'yttrium. A plus basse énergie ($E-E_F < -2,5$ eV) sont situés les états à fort caractère oxygène. Tous ces états sont fortement localisés.

Comme le montraient les courbes de densité d'états partielles obtenues par la méthode de HÜCKEL étendue, on observe ici aussi un éclatement des orbitales 3d du cuivre sous

l'action d'un champ cristallin de symétrie locale $C_{\infty v}$. Les états proches de l'énergie de FERMI (E_F), définie ici comme correspondant au haut de la bande de valence c'est-à-dire au dernier état occupé, sont principalement constitués d'un mélange des orbitales $3d_{z2}$ et 4s correspondant à l'hybridation $3d_{z2}$-4s. Dans la bande de valence, les états mélangés cuivre-oxygène (entre 0 et -1 eV et entre -2 et -6 eV) et yttrium-oxygène (entre -2 et - 6 eV) traduisent l'existence des liaisons chimiques correspondantes. Les états purement cuivre (entre -1 et -2 eV) concernent les orbitales situées dans les plans d'atomes de cuivre, n'entrant pas dans la liaison cuivre-oxygène (d_{xy}, d_{x2-y2}).

Le bas de la bande de conduction est assez complexe. Il est constitué des bandes du cuivre (3d, 4s et 4p), de l'oxygène et de l'yttrium. A plus haute énergie ($E-E_F > 5$ eV) se situent les bandes à fort caractère yttrium.

<u>$CuLaO_2$.</u>

Les courbes de densités d'états de $CuLaO_2$ obtenues par la méthode ASW (figure IV.24) sont très proches de celles de $CuYO_2$. On retrouve la forte contribution des états du cuivre en haut de bande de valence ainsi qu'une légère contribution des états du lanthane et de l'oxygène. A plus basse énergie ($E-E_F < -2$ eV) on retrouve la forte contribution des atomes d'oxygène.

Par comparaison aux résultats obtenus dans le cas de la phase à l'yttrium la différence observée dans la bande de conduction est liée à la présence à $E-E_F > 5$ eV des orbitales 4f du lanthane. Le bas de bande de conduction est lui aussi fortement mélangé. On note comme dans le cas de l'yttrium une forte contribution des états 3d du cuivre ainsi qu'une contribution plus faible des 4p et 4s.

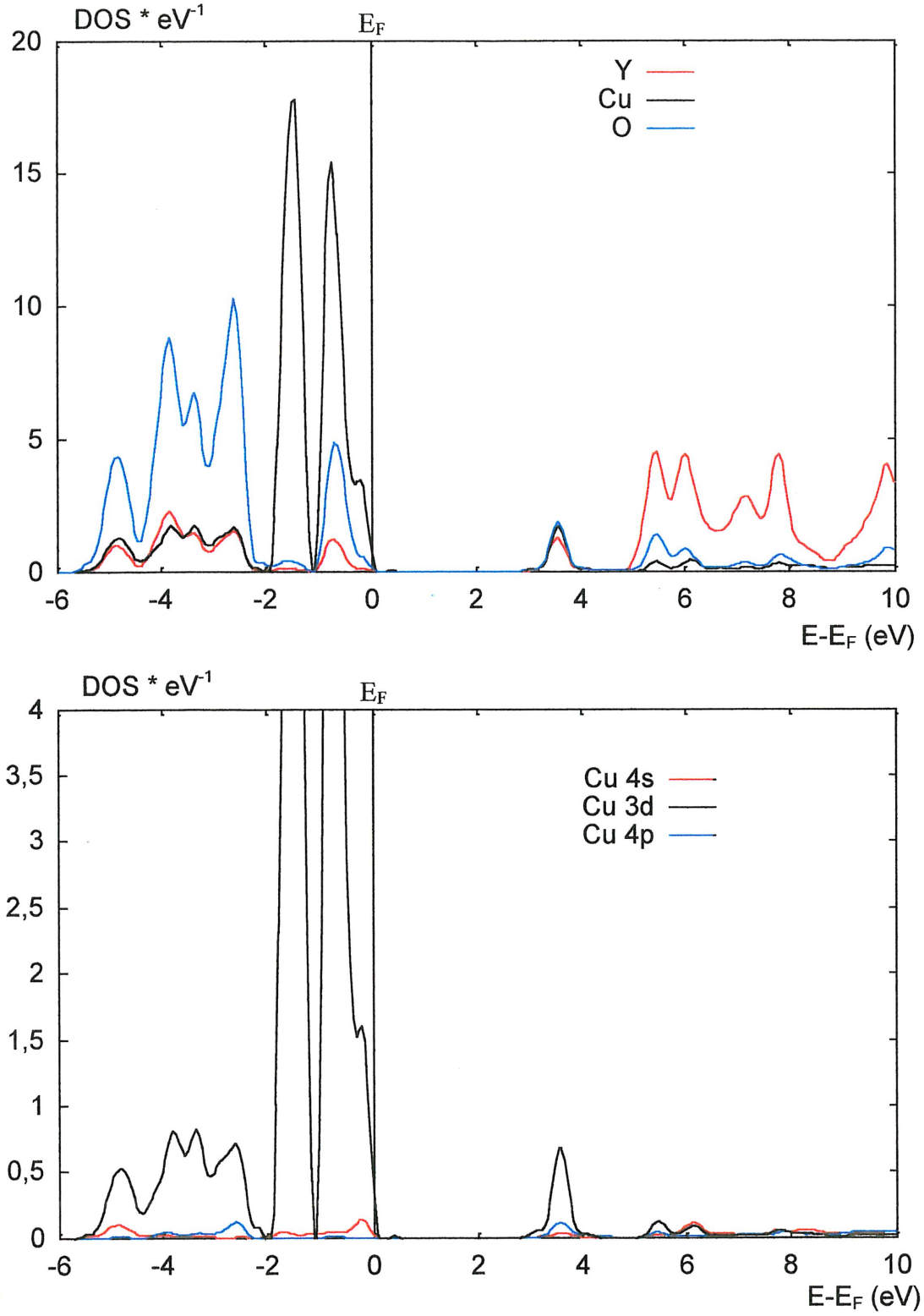


Figure IV.23 : Courbes de densités d'états partielles pour $CuYO_2$ (variété 2H) obtenues par la méthode ASW.

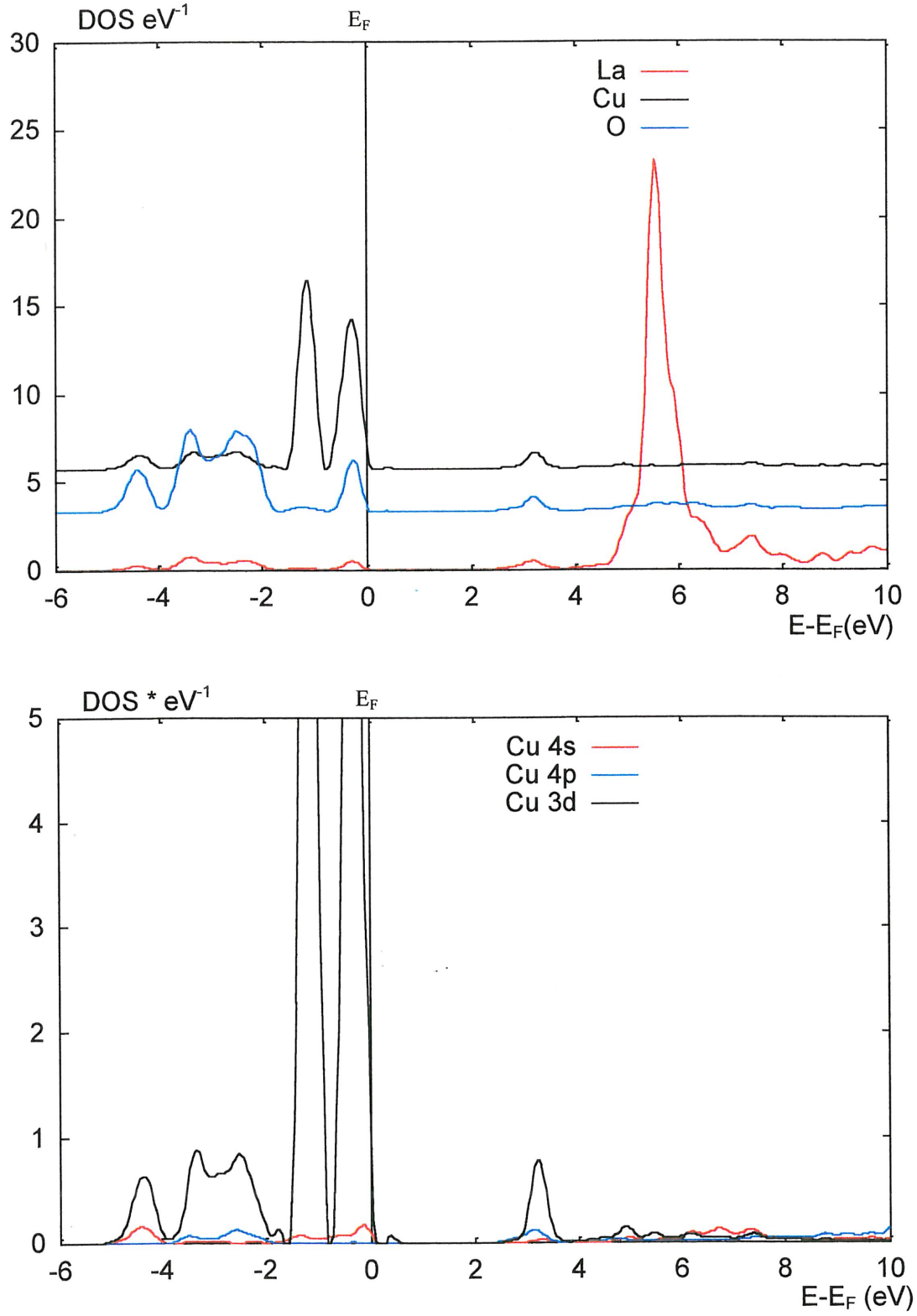


Figure IV.24 : Courbes de densités d'états partielles pour $CuLaO_2$ (variété 3R) obtenues par la méthode ASW.

Comparaison des gaps expérimentaux et théoriques.

La première étape consiste à évaluer les valeurs du gap expérimental de $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ afin de les comparer aux valeurs théoriques. Il faut tout d'abord rappeler que dans les delafossites les gaps observés sont beaucoup plus faibles que ceux normalement rencontrés dans les oxydes luminescents contenant du cuivre monovalent, qui sont généralement supérieurs à 4 eV.

Une première approche est de considérer la valeur du barycentre du spectre d'excitation. On peut alors évaluer les gaps de $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ respectivement à 3,26 et 3,36 eV. Ces valeurs sont sûrement surestimées en raison de la grande largeur des bandes d'excitation. Une autre approche consiste à mesurer le seuil au pied de la bande d'excitation. On obtient dans ce cas-là des gaps expérimentaux de 2,6 eV pour $CuLaO_2$ et 2,85 eV pour $CuYO_2$. Quelle que soit la façon de mesurer le gap, celui de $CuYO_2$ est globalement supérieur à celui de $CuLaO_2$.

Les gaps théoriques ont été calculés à partir des structures de bandes entre le haut de la bande de valence et la bas de la bande conduction. On observe des gaps indirects dont les valeurs sont données dans le tableau IV.6.

	Gaps théoriques (eV)	Gaps expérimentaux (eV)
$CuYO_2$	2,8	2,85 - 3,35
$CuLaO_2$	2,4	2,60 - 3,25

Tableau IV.6 : Comparaison entre Gaps théoriques (méthode ASW) et expérimentaux, pour $CuLaO_2$ et $CuYO_2$.

Ces valeurs théoriques sont légèrement inférieures aux valeurs expérimentales. Ceci est lié à la méthode de calcul (**LDA**) qui a tendance à systématiquement sous-estimer les gaps. Elles sont néanmoins en bon accord avec les observations expérimentales. Par ailleurs, le calcul met bien en évidence pour $CuLaO_2$ un gap plus faible que pour $CuYO_2$.

Les calculs de structures de bandes de $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ effectués par la méthode ASW confirment bien l'importance de l'influence de l'hybridation $3d_{z^2}$-4s sur la valeur du gap.

Ceci est mis en évidence par la forte contribution des orbitales 4s en haut de bande de valence et des orbitales 3d en bas de bande de conduction.

On pourrait alors être tenté d'évaluer l'hybridation par l'analyse des populations électroniques des orbitales 4s et 3d. Ce calcul n'est pas judicieux car l'espace interstitiel est très important et diffère selon que l'on a à faire à la phase du lanthane ou celle de l'yttrium. Les sphères vides introduites pour décrire cet espace sont différentes et les densités électroniques contenues dans ces sphères ne sont pas négligeables. Nous ne pouvons donc pas aller plus loin dans la comparaison des deux delafossites à partir des seuls résultats obtenus par la méthode ASW.

Afin de conclure sur les résultats obtenus nous pouvons formuler les remarques suivantes. L'approximation de la densité électronique locale (LDA) sur laquelle est basée la méthode ASW, est vraisemblablement inapte à rendre compte de la distribution électronique dans les composés tels que les delafossites $CuLaO_2$ et $CuYO_2$ où la densité électronique n'est pas de symétrie sphérique, en raison de l'anisotropie structurale. Des méthodes basées sur l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) [PER1992] permettant de conférer un gradient à cette distribution électronique pourraient se révéler plus adaptées. Ce sont les méthodes de type full potential (FLAPW) qui pourraient permettre une telle utilisation. D'autre part les états mis en jeu étant fortement localisés (cf. DOS du cuivre) l'emploi d'une méthode tenant compte de cette spécificité telle que TB-LMTO-ASA (Tight-binding linearized muffin tin orbitals) qui utilise comme bases des fonctions atomiques permettrait également d'obtenir un élément supplémentaire de comparaison vis à vis des résultats obtenus.

A.3.3 Conclusion.

Les calculs de structures de bandes menés par la méthode de HÜCKEL étendue ont permis de faire une étude de la liaison chimique dans $CuLaO_2$ et $CuYO_2$.

Il ont mis en évidence la forte influence des interactions Cu-O sur la valeur du gap optique, alors que les interactions Cu-Cu induisent au contraire dans ces deux composés des effets négligeables.

Il nous ont également montré la contribution importante des orbitales 4s au haut de la bande de valence, confirmant ainsi le rôle majeur joué par l'hybridation $3d_{z2}$ 4s dans ces matériaux où le cuivre se trouve en coordinence linéaire.

Enfin, ces calculs sont en accord avec les signes des variations Δr proposés pour la liaison Cu-O en début de paragraphe A.3.1 sur la base de considérations qualitatives. Pour la luminescence de type I la phase d'excitation est associée à une transition 3d $\rightarrow$ 4s entre les niveaux se situant respectivement en haut de la bande de valence et en bas de la bande de conduction. L'examen des populations de recouvrement correspondantes (cf. Figure IV.18 et IV19) révèle l'implication d'interactions faiblement antiliantes pour les premiers et fortement antiliantes pour les seconds. Ceci suppose bien une valeur positive pour Δr lors de l'excitation.

Pour la luminescence de type II, des transitions 3d $\rightarrow$ 4p sont responsables de l'absorption d'un quantum d'excitation. Or le calcul révèle une faible déstabilisation des niveaux $4p_{x,y}$ correspondant à des interactions antiliantes encore plus faibles que celles caractérisant les niveaux 3d. Dans ces conditions, Δr sera négatif.

Les calculs obtenus par la méthode ASW ont permis de retrouver des valeurs théoriques de gap optique proches des données expérimentales. L'hybridation $3d_{z2}$-4s semble avoir une importance prépondérante sur la valeur du gap comme le prévoyaient ORGEL et JØRGENSEN.

B. ETUDE DE LA LUMINESCENCE DU CUIVRE MONOVALENT DANS LE SYSTEME $CuTh_2(PO_4)_3$ - $NaTh_2(PO_4)_3$.

La récente détermination de la structure cristalline de $CuTh_2(PO_4)_3$ [LOU1995] a permis de mettre en évidence la coordinence linéaire du cuivre monovalent dans ce composé qui était préalablement connu pour ses propriétés de luminescence [SCH1964] et de catalyse [ARS1994].

La symétrie locale autour du cuivre dans ce phosphate étant identique à celle existant dans les delafossites $CuLaO_2$ et $CuYO_2$, il était intéressant de tenter une comparaison détaillée des propriétés de spectroscopie optique de ces trois composés, du fait de la présence au voisinage du cuivre de groupements covalents PO_4 tendant à abaisser la charge portée par l'oxygène en commun avec l'haltère CuO_2.

B.1 Préparation et structure de $CuTh_2(PO_4)_3$.

Les échantillons de $CuTh_2(PO_4)_3$ sont élaborés par une méthode sol-gel. Les produits de départ $Th(NO_3)_4$ et $Cu(NO_3)_2$, $3H_2O$ sont dissous séparément dans un minimum d'eau distillée et mélangés dans des proportions stoechiométriques. L'ajout brutal d'une solution de $(NH_4)_2HPO_4$ produit un gel transparent de couleur bleue. Ce gel est séché à 70°C puis sa température est portée progressivement à 400°C. La poudre est finalement calcinée à 1000°C à l'air pendant 48 H. Ce phosphate peut aussi être préparé directement par voie solide. Le broyage des mêmes produits de départ est suivi d'un chauffage progressif jusqu'à 400°C suivi d'une calcination à 1000°C pendant 48 H.

La structure cristalline de $CuTh_2(PO_4)_3$ a été déterminée par une méthode ab initio [LOU1995] à partir de données de diffraction des rayons X sur poudre. Elle a ensuite été affinée par utilisation de la diffraction des neutrons sur poudre. La symétrie est monoclinique et le groupe d'espace $C_{2/c}$. Les atomes de thorium et les groupements phosphate présentent un arrangement apparenté à celui trouvé dans les phases $M^{I}Th_2(PO_4)_3$ (M = Li, Na, K, Tl) [MAT1968], avec de larges sites où sont localisés les cations monovalents. Dans $CuTh_2(PO_4)_3$ ce site s'allonge selon l'axe $\vec{a}$ et se contracte suivant $\vec{b}$ .Cette déformation résulte de l'adoption

par le cuivre monovalent d'une coordinence linéaire. Chaque cuivre monovalent fait basculer deux groupements phosphate voisins pour se lier plus fortement à l'un de leur sommets. Les deux liaisons Cu-O ainsi formées sont bien entendu courtes (1,83 Å) caractéristiques du cuivre monovalent dans ce type d'environnement. Les atomes de cuivre sont alignés dans des canaux le long de l'axe $\vec{c}$ avec des distances Cu-Cu de 3,5Å. Le tableau IV.7 présente de façon détaillée les résultats de l'affinement Rietveld obtenus par LOUËR. Les affinements conduisent à de bon facteurs de reliabilité. Les facteurs d'agitation thermique pour les atomes de cuivre sont relativement élevés : 2,6 et 3,6Å^2 obtenus respectivement par diffraction des rayons X et des neutrons.

a(Å) = 22,0291(8)			V(Å^3) = 988,1(1)		
b(Å) = 6,7430(4)			Z = 4		
c(Å) = 7,0191(4)			groupe d'espace : C2/c		
β(°) = 108,58(1)			nombre d'atomes : 10		
Atomes		x	y	z	B_{iso} (Å^2)
Th	RX	0,36081	0,3574	0,8612	0,1
	N	0,3604	0,3578	0,8552	1,18
Cu	RX	0	0,5	0,5	2,6
	N	0	0,5	0,5	3,6
P1	RX	0,1804	0,323	0,673	
	N	0,1815	0,3222	0,683	1,4
P2	RX	0,5	0,361	0,25	
	N	0,5	0,359	0,25	2,9
O1	RX	0,138	0,513	0,606	
	N	0,1446	0,5139	0,6701	1,6
O2	RX	0,157	0,180	0,4840	
	N	0,1540	0,182	0,4983	1,2
O3	RX	0,2491	0,358	0,718	
	N	0,2517	0,3605	0,7239	1,6
O4	RX	0,175	0,223	0,840	
	N	0,1722	0,193	0,8573	1,1
O5	RX	0,470	0,226	0,076	
	N	0,4669	0,230	0,0632	2,6
O6	RX	0,450	0,491	0,280	
	N	0,4444	0,486	0,265	3,2

Tableau IV.7 : Résultats des affinements de la structure de $CuTh_2(PO_4)_3$ par la méthode de RIETVELD à partir des données obtenues respectivement par diffraction des rayons X (RX) et des neutrons (N) [LOU1995].

La Figure IV.25 permet de comparer les structures de $CuTh_2(PO_4)_3$ et $KTh_2(PO_4)_3$. Elle montre que les ions Cu^+ attirent les groupements $[PO_4]$ situés le long de l'axe 2 et repoussent les autres groupements $[PO_4]$ pour adopter une coordinence linéaire. Elle montre également les différences se manifestant dans l'arrangement des groupements PO_4. Ceci permet d'affirmer que les ions cuivre(I) déforment le squelette $Th_2(PO_4)_3$ en imposant leur coordinence linéaire.

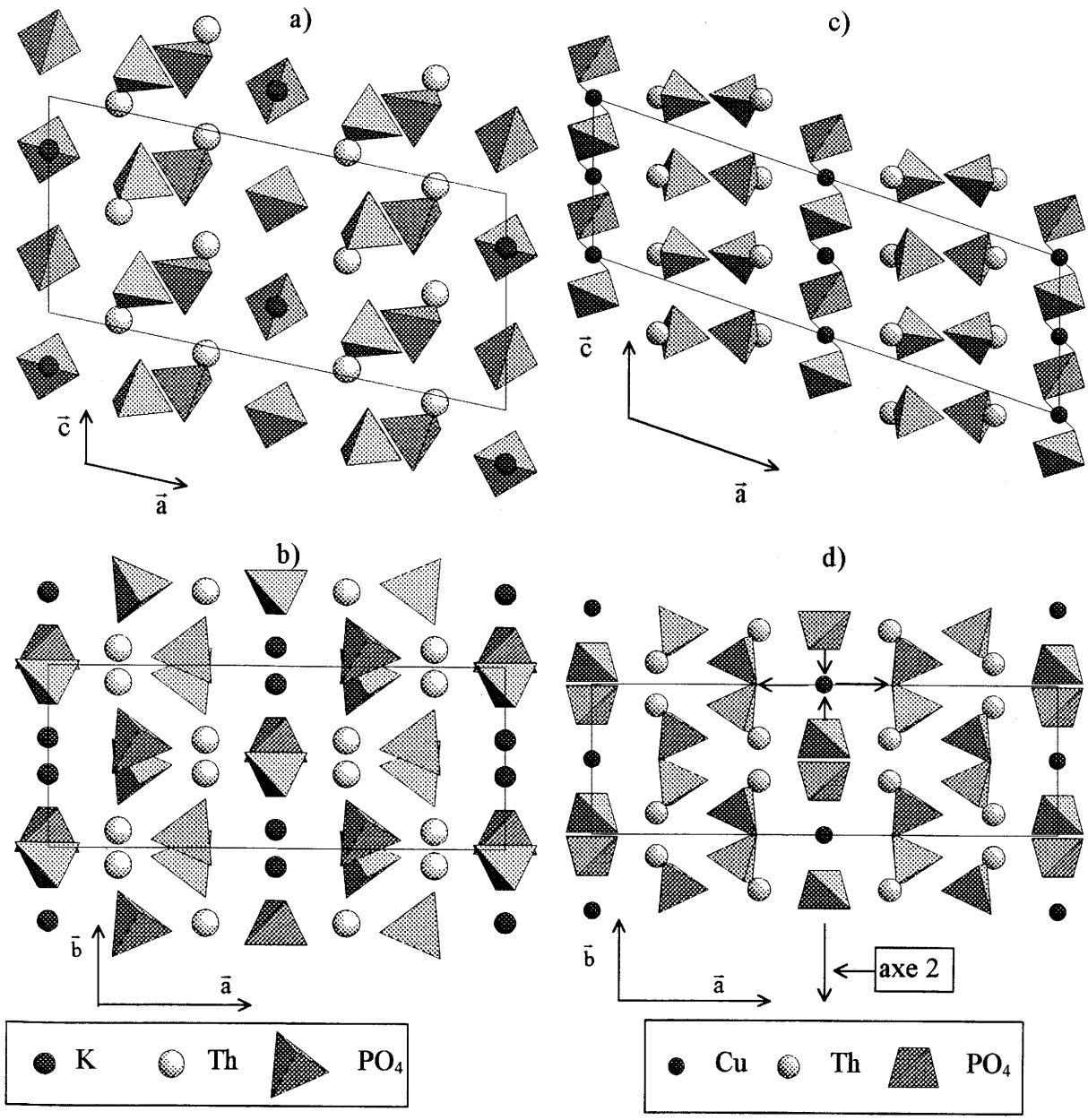


Figure IV.25 : Structure de $KTh_2(PO_4)_3$ (a, b) et $CuTh_2(PO_4)_3$ (c, d). Projection selon les rangées [001] (b, d) et [010](a, c).

Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique a été effectuée afin de vérifier le comportement de $CuTh_2(PO_4)_3$ vis à vis de conditions thermodynamiques oxydantes. Une première expérience a été réalisée entre la température ambiante et 1100 °C avec une rampe de température de 200 °C/h sous air. On peut noter (figure IV.26) une prise de masse dès 300 °C correspondant à l'oxydation du cuivre monovalent. Le maximum de prise de masse, de 0,18 %, est atteint dès 450 °C ce qui correspond à l'oxydation de 22 % de cuivre monovalent. Après 600 °C on note une perte de masse liée à la réduction totale du cuivre divalent. Cette expérience confirme le fait que la synthèse de $CuTh_2(PO_4)_3$ à une température supérieure à 600 °C permet la stabilisation du cuivre monovalent, ce qui est le cas dans nos conditions d'élaboration.

Une autre série d'expériences a été réalisée afin de tenter d'obtenir une oxydation complète de $CuTh_2(PO_4)_3$. La figure IV.27 présente la courbe d'analyse thermogravimétrique enregistrée sous courant d'oxygène. A partir de 300 °C on observe une prise de masse progressive qui s'amortit lentement pendant la durée du palier à 404 °C. La prise de masse au bout de 20 heures correspond à 86 % de l'oxydation de Cu^+. Les produits obtenus après une telle oxydation sont légèrement bleutés. L'analyse du diffractogramme de rayons X révèle la présence du spectre de diffraction X de $CuTh_2(PO_4)_3$ dont les raies se sont considérablement élargies. Aucune autre phase ne peut être mise en évidence.

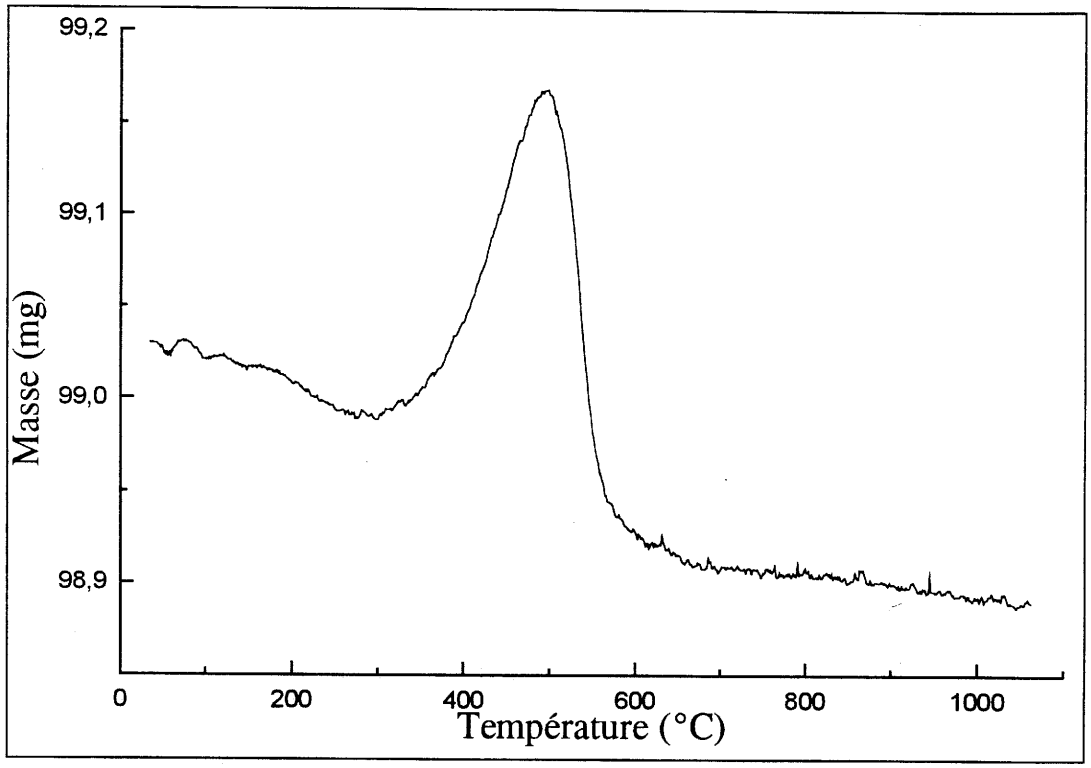


Figure IV.26 : Analyse thermogravimétrique de $CuTh_2(PO_4)_3$ sous air (vitesse de chauffe 200 °C/h)

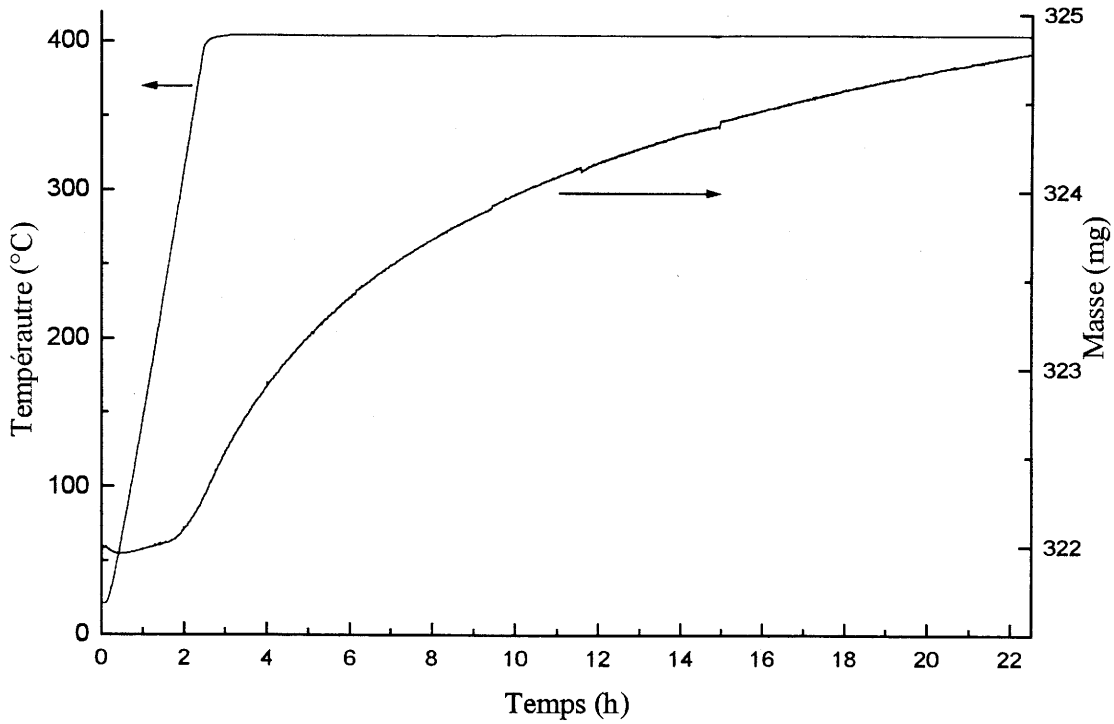


Figure IV.27 : Analyse thermogravimétrique de $CuTh_2(PO_4)_3$ sous courant d'oxygène (vitesse de chauffe 200 °C/h + palier de 20 heures à 404 °C).

B.2 Propriétés de luminescence de $CuTh_2(PO_4)_3$.

Quelle que soit la méthode de préparation les propriétés de luminescence des échantillons de $CuTh_2(PO_4)_3$ demeurent identiques.

B.2.1 Excitation, émission.

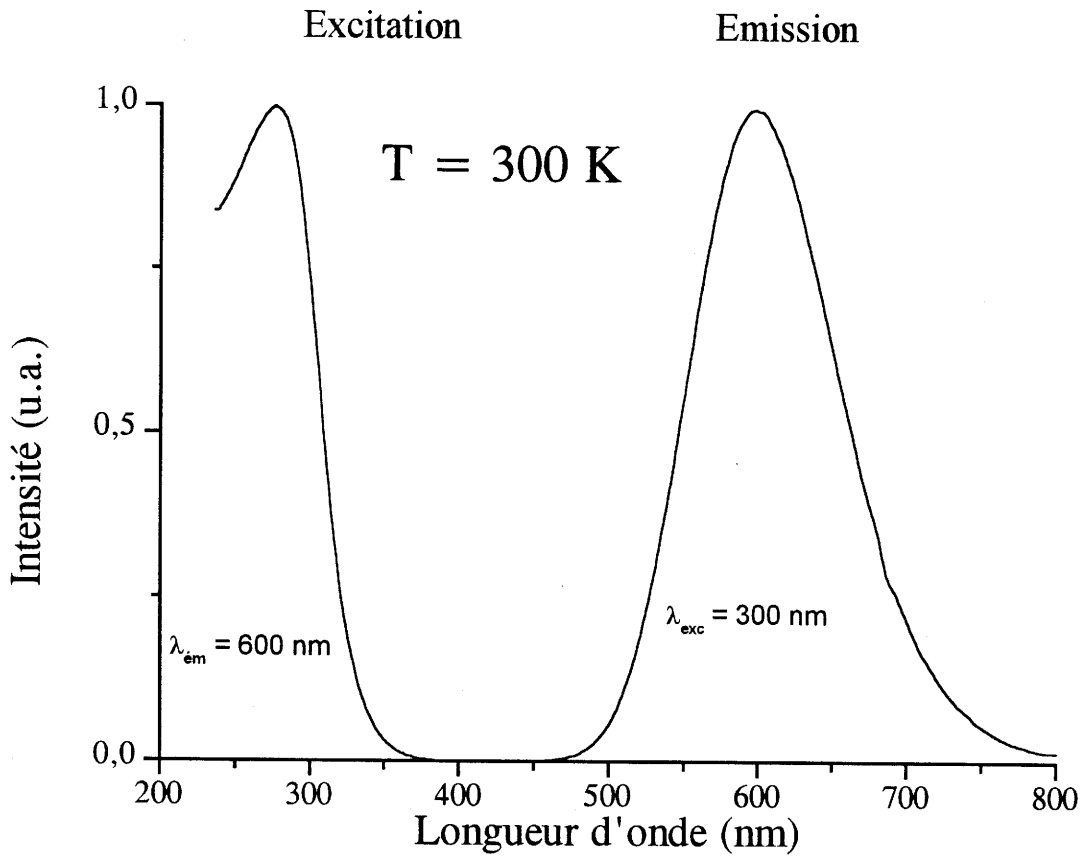
A température ambiante le composé $CuTh_2(PO_4)_3$ présente une large bande d'émission unique (figure IV.28) centrée sur 600 nm. A cette émission correspond une bande d'excitation vers 280 nm.

A basse température on retrouve ces mêmes bandes d'émission et d'excitation. Elles se sont affinées et déplacées vers les hautes énergies pour la bande d'excitation et les basses énergies pour la bande d'émission. A basse température aucune autre émission n'est observée dans l'U.V. ou le visible.

B.2.2 Déclins de luminescence.

Les déclins de luminescence ont été enregistrés à diverses températures pour l'émission à 620 nm, sous excitation à 246 nm.

Ils se révèlent tous non-exponentiels. La figure IV.29 présente l'évolution thermique de la constante de déclin moyenne. La valeur de cette constante de déclin est relativement forte à basse température (470 µs). Après une forte diminution entre 4,7 K et 25 K, la constante ne varie pratiquement plus entre 25 et 300K.



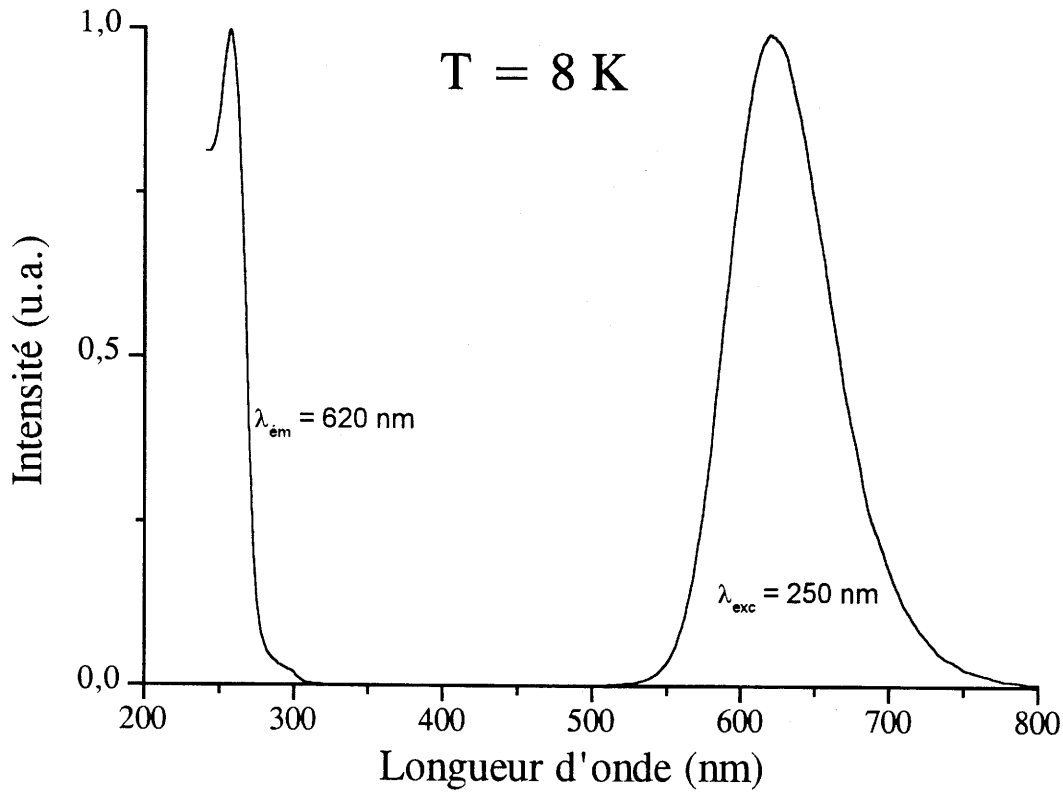


Figure IV.28 : Luminescence de $CuTh_2(PO_4)_3$

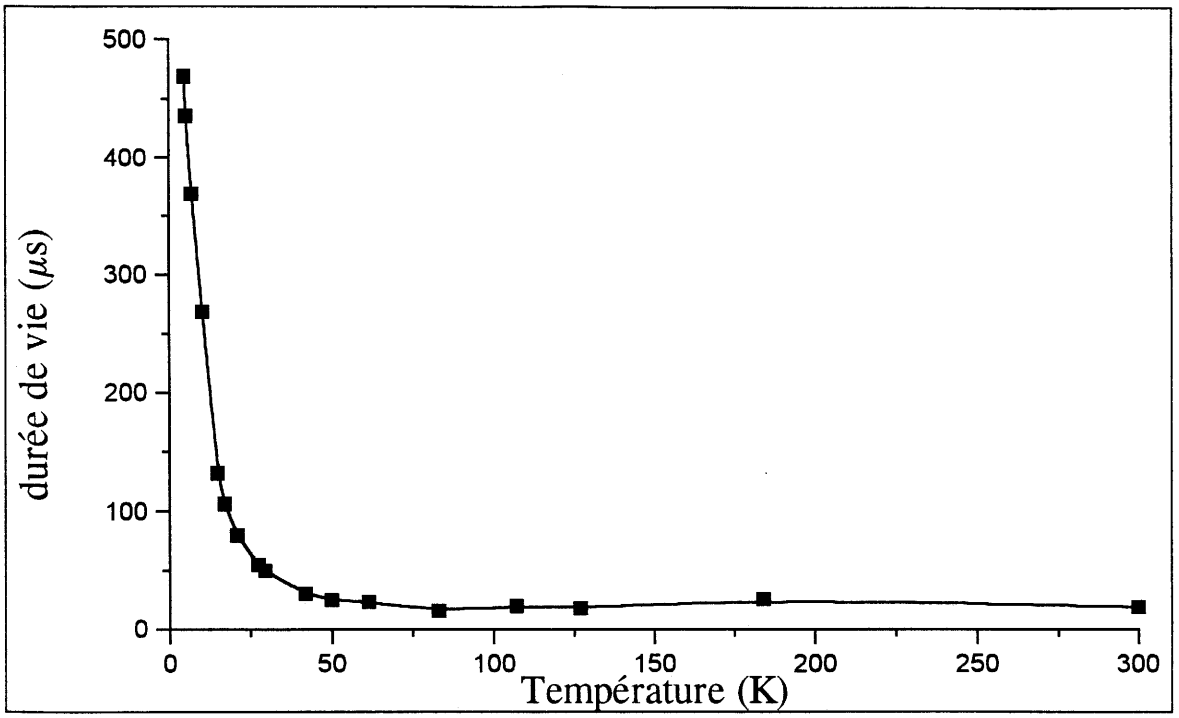


Figure IV.29 : Evolution thermique de la constante de déclin moyenne de l'émission de$CuTh_2(PO_4)_3$. ($\lambda_{ém}$ = 620 nm, λ_{exc} = 246 nm).

B.2.3 Discussion.

Les propriétés de luminescence de $CuTh_2(PO_4)_3$ ne sont en aucun point comparables à celles de $CuLaO_2$ et $CuYO_2$. Les valeurs de l'énergie d'excitation et du décalage de STOKES de la luminescence sont beaucoup plus fortes que celles des delafossites. De même les constantes de déclin sont environ 5 fois plus élevées.

Les propriétés luminescentes de $CuTh_2(PO_4)_3$ bien que pouvant être décrites simplement, appellent un certain nombre de remarques.

L'émission demeure unique à toutes températures mais son énergie est nettement plus basse que celle observée pour les ions Cu^+ isolés dans les phosphates $CuZr_2(PO_4)_3$ $\lambda_{ém}$ = 410 nm [BOU1992], $BaLi_{0,5}Cu_{0,5}PO_4$ $\lambda_{ém}$ = 466 nm [BOU1996], et le verre $LiLaP_4O_{12}:Cu^+$ $\lambda_{ém}$ = 430 nm.

Elle est semblable à celle observée pour les paires Cu^+-Cu^+ dans $CuZr_2(PO_4)_3$ $\lambda_{ém}$ = 550 nm et le verre $LiLaP_4O_{12}:Cu^+$ $\lambda_{ém}$ = 580 nm.

En revanche la longueur d'onde d'excitation se situe parmi celles observées pour l'excitation du cuivre isolé dans $CuZr_2(PO_4)_3$ et dans $BaLi_{0,5}Cu_{0,5}PO_4$ (figure IV.30).

Ces deux caractéristiques sont à l'origine d'un décalage de STOKES anormalement élevé et la localisation du point représentatif de ces propriétés dans le diagramme de la figure IV.30 est tout à fait atypique.

Il était donc important de se poser la question de l'existence éventuelle de paires Cu^+-Cu^+ au sein du réseau de $CuTh_2(PO_4)_3$ qui aurait ainsi des propriétés structurales comparables à celle de $CuZr_2(PO_4)_3$. Cette hypothèse était réaliste dans la mesure où le volume du site impliqué était compatible avec la formation de paires. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons entrepris deux types d'investigation. La première consistait à vérifier par EXAFS la présence éventuelle de paires dans le composé $CuTh_2(PO_4)_3$. La deuxième consistait à étudier le système $NaTh_2(PO_4)_3$-$CuTh_2(PO_4)_3$, en tentant de détecter d'éventuels effets de concentration susceptibles de moduler la proportion des paires Cu^+-Cu^+, afin de mettre en évidence les luminescences dues à plusieurs centres émetteurs ainsi que d'éventuels transfert d'énergie entre ceux-ci. Les phases $NaTh_2(PO_4)_3$ et $CuTh_2(PO_4)_3$ ne sont pas isotypes mais le passage de l'une à l'autre s'effectue au prix d'un faible réarrangement du squelette "$Th_2(PO_4)_3$".

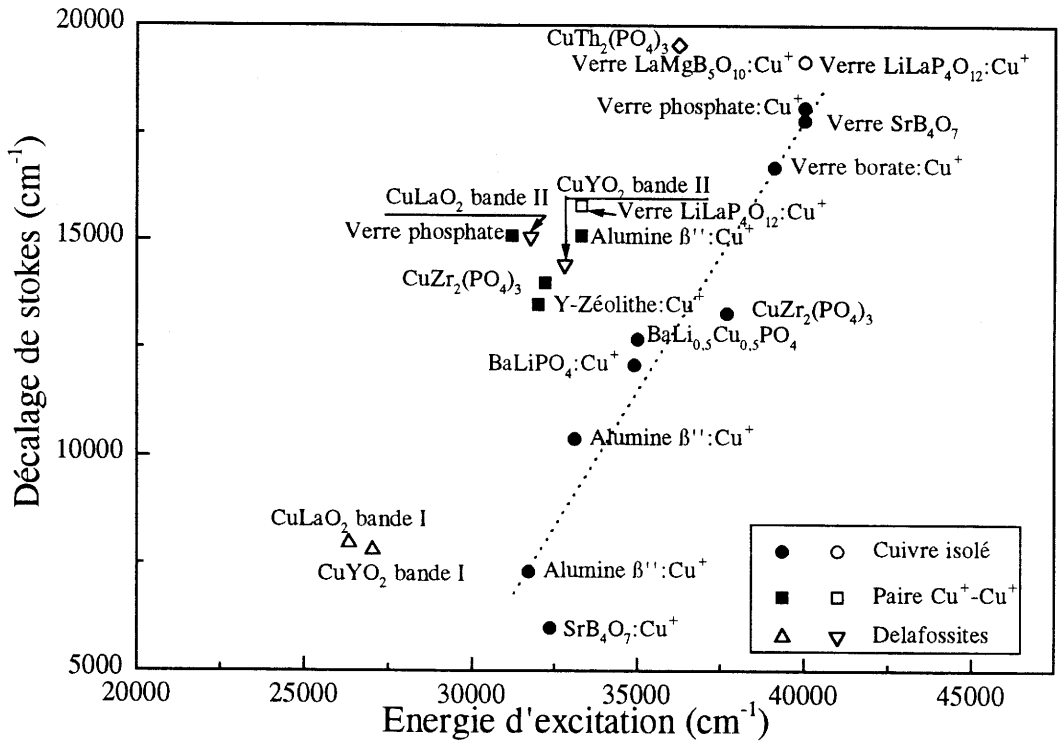


Figure IV.30 : Diagramme exprimant le décalage de STOKES de la luminescence des ions Cu^+ isolés ou appariés dans divers matériaux oxygénés cristallisés ou vitreux, en fonction de l'énergie d'excitation.

B.3 Etude de $CuTh_2(PO_4)_3$ par spectroscopie EXAFS.

Les expériences de spectroscopie d'absorption X ainsi que l'analyse des spectres ont été conduites en collaboration avec A. DEMOURGUES.

B.3.1 Conditions expérimentales.

Les spectres d'absorption X de $CuTh_2(PO_4)_3$ au seuil K du cuivre ont été enregistrés en mode transmission sur la station 7.1 au CLRC de DARESBURY. Cette station est équipée d'un monochromateur constitué de deux cristaux parallèles de silicium orientés suivant les plans (111) ce qui permet d'obtenir au seuil K du cuivre une résolution d'environ 1,5 eV.

L'analyse des oscillations EXAFS s'effectue avec la chaîne de programme EXCURV. Les paramètres de phase et d'amplitude sont calculés en utilisant un modèle d'ondes sphériques pour les photoélectrons. Ce calcul théorique est effectué en considérant un potentiel muffin-tin c'est-à-dire de symétrie sphérique autour de l'atome central sur un certain rayon R. Ces différents paramètres, ainsi que le facteur d'échelle et le paramètre modélisant les pertes inélastiques ont été ajustés sur $CuLaO_2$ pris comme composé étalon.

B.3.2 Résultats.

Les spectres d'absorption au seuil K du cuivre ont été enregistrés à température ambiante. Les figures IV.31 et IV.32 présentent les oscillations EXAFS et la transformée de FOURIER, relatives aux deux premières sphères de coordination, pour les composés préparés respectivement par voie sol-gel et par voie solide.

La transformée de FOURIER du signal EXAFS du composé préparé par voie solide fait apparaître deux sphères de coordination de rayons respectifs 1,8 et 3 Å (figure IV.31). Les meilleurs résultats ont été obtenus en plaçant deux atomes d'oxygène premiers voisins à 1,81 Å et deux atomes de phosphore à 3,0 Å. Ce paramétrage est en accord avec la description structurale proposée par LOUËR [LOU1995] (tableau IV.8). Les atomes de phosphore situés à 3 Å sont ceux des groupements phosphate auxquels appartiennent les deux atomes d'oxygène directement liés au cuivre. Il faut toutefois mentionner que nous n'avons pas pris en compte dans cet affinement la contribution des atomes d'oxygène situés à 3 et 3,3 Å, celle-ci apparaissant très faible.

La figure IV.32 présente les oscillations EXAFS et la transformée de FOURIER du signal pour le composé $CuTh_2(PO_4)_3$ préparé par voie sol-gel. Les courbes en pointillés présentent les modèles théoriques obtenus en considérant deux atomes d'oxygène à 1,8 Å et deux atomes de phosphore à 3,0 Å. Il faut noter sur la transformée de FOURIER la présence d'un pic au voisinage de 2,5 Å dont l'intensité apparaît plus importante dans le cas du composé préparé par voie sol-gel (Figure IV.32 - 33) mais demeure très faible quelle que soit la méthode de préparation. Comme l'indique le tableau IV.8, ce pic ne correspond à aucune distance entre le cuivre et un autre atome dans la description de la structure. L'affinement de cette courbe conduirait à supposer l'existence en faible proportion, dans le composé préparé par voie sol-gel (au voisinage de 20 % par atome de cuivre), d'atomes de cuivre distants d'environ 2,52 Å, en ayant fixé le facteur de DEBYE-WALLER $2\sigma^2$ à 0,010 $Å^2$.

Le tableau IV.9 rassemble les paramètres correspondant aux trois figures. La distance de 2,52 Å citée ci-dessus est compatible avec l'hypothèse de la présence de paires de cuivre. Elle est légèrement plus courte que celles observée dans l'acétate cuivreux (2,55 Å) [MOU1974] et plus grande que celle mise en évidence par EXAFS dans $CuZr_2(PO_4)_3$ (2,4 Å) [FAR1992].

Un tel résultat ne semble pas surprenant si l'on considère que la proportion de paires de cuivre dans ce composé demeure très faible et que nous travaillons dans ce cas précis, à la limite de sensibilité de la sonde EXAFS ($\leq$ 20% par atome de cuivre voisin).

La figure IV.34 présente l'un des mécanismes possibles de formation de paires dans $CuTh_2(PO_4)_3$. Un déplacement de deux atomes de cuivre de 0,7 Å pour chacun d'entre eux permet d'envisager une distance cuivre-cuivre de 2,5 Å. Ce double déplacement se traduit par un allongement des liaisons Cu-O ainsi que par une augmentation de l'angle de liaison O-Cu-O, sans déformation de la structure. Ce déplacement des atomes de cuivre n'est donc pas entravé par les atomes d'oxygène qui ne sont pas liés au cuivre (tableau IV.10).

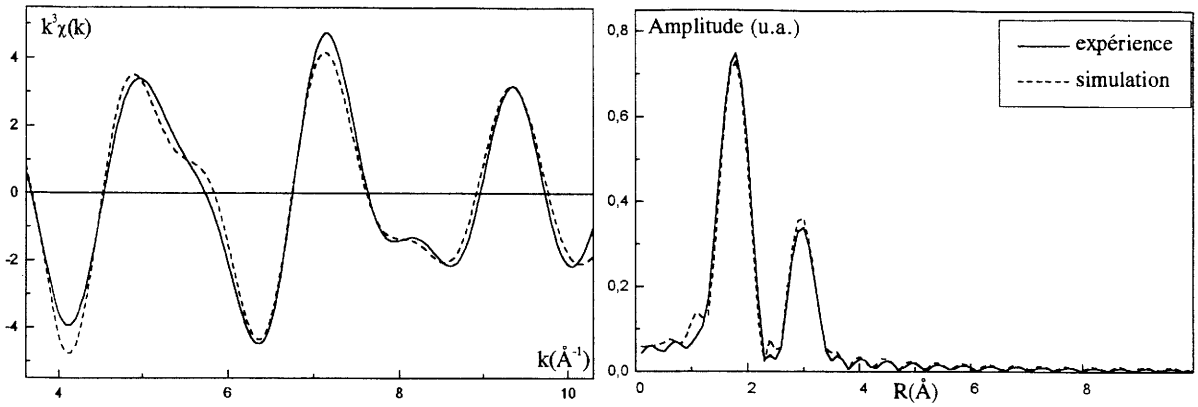


Figure IV.31 : Oscillations EXAFS et transformée de FOURIER de $CuTh_2(PO_4)_3$ préparé par voie solide.

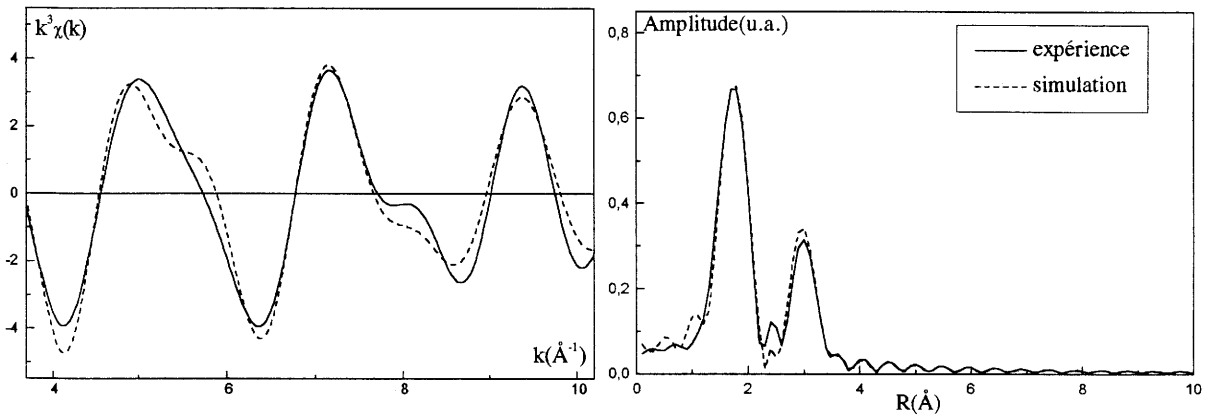


Figure IV.32 : Oscillations EXAFS et transformée de FOURIER de $CuTh_2(PO_4)_3$ préparé par voie sol-gel (première simulation sans paires de cuivre).

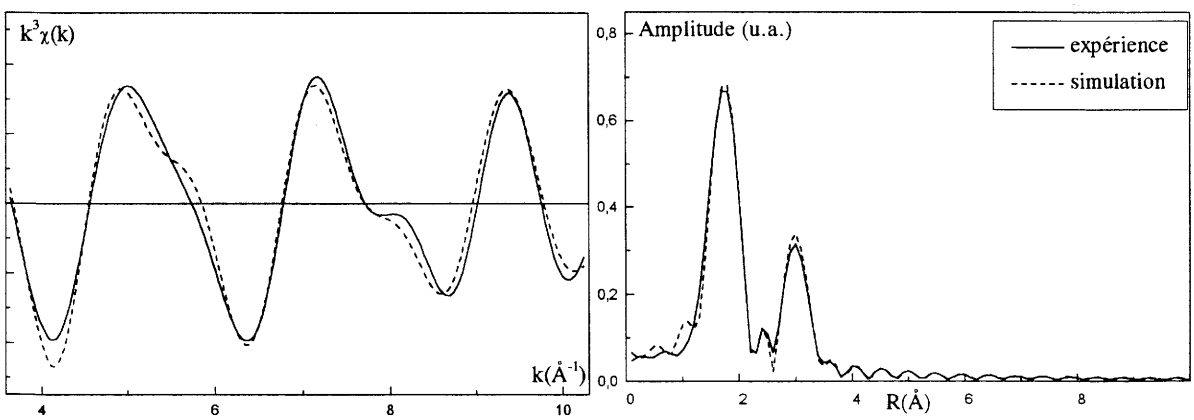


Figure IV.33 : Oscillations EXAFS et transformée de FOURIER de $CuTh_2(PO_4)_3$ préparé par voie sol-gel (deuxième simulation avec paires de cuivre).

Atomes	Distances cuivre-atome (Å)	Atomes	Distances cuivre-atome (Å)
2 O	1,827	2 Cu	3,510
2 P	2,990	2 O	3,698
2 O	3,026	2 Th	3,784
2 O	3,303	2 Cu	3,870

Tableau IV.8 : Distances interatomiques entre le cuivre et ses plus proches voisins dans $CuTh_2(PO_4)_3$ selon la détermination structurale effectuée par diffraction de neutrons [LOU1995].

Composé et simulation	Atome	Distances au cuivre (Å)	N	$2\sigma^2$ ($Å^2$)
$CuTh_2(PO_4)_3$ voie solide	O P	1,818 2,999	2 2	0,007 0,016
$CuTh_2(PO_4)_3$ voie sol-gel première simulation (sans paire de cuivre)	O P	1,808 2,996	2 2	0,007 0,016
$CuTh_2(PO_4)_3$ voie sol-gel deuxième simulation (avec paires de cuivre)	O Cu P	1,808 2,522 2,996	2 0,2 2	0,007 0,010 0,016

Tableau IV.9 : Résultats des simulations EXAFS correspondant aux figures présentées ci-contre pour le composé $CuTh_2(PO_4)_3$

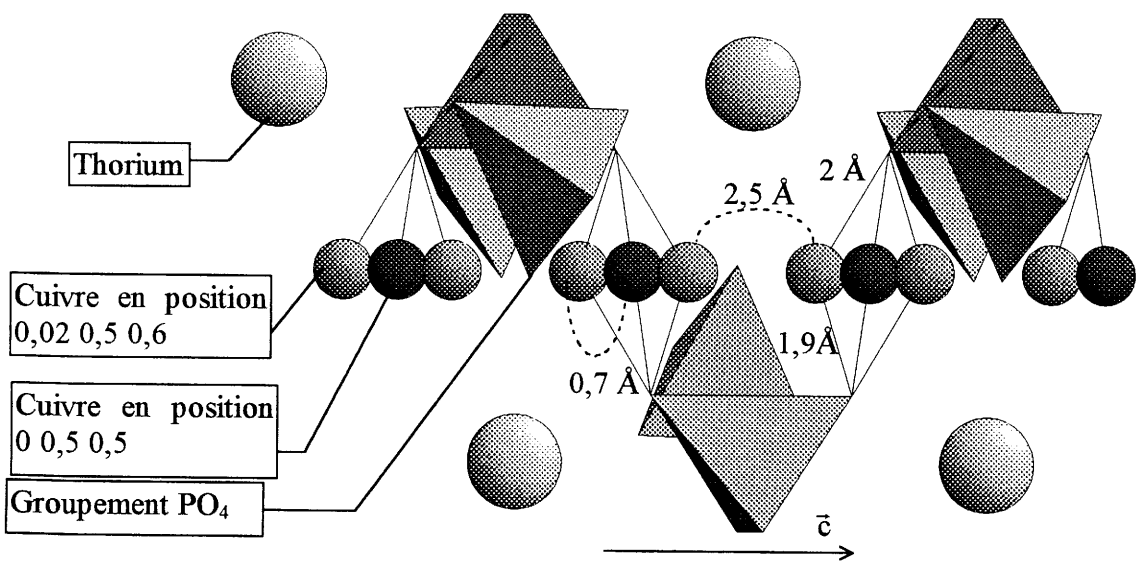


Figure IV.34 : Scénario possible de formation de paires Cu^+-Cu^+ dans $CuTh_2(PO_4)_3$.

Atomes	Atomes	Distances (Å)	Atomes	Atomes	Distances (Å)
Cu	Cu	3,509	Cu'	O'	1,910
Cu	Cu'	2,977	Cu'	O	2,003
Cu'	Cu'	2,528	Cu'	O	2,631
Cu	O	1,8275	Cu'	O	2,765

Tableau IV.10 : Distances cuivre-cuivre et cuivre oxygène avec le cuivre occupant les deux positions 0-0,5-0,5 (Cu) et 0,02-0,5-0,6 (Cu').

B.4 Etude du système $CuTh_2(PO_4)_3$-$NaTh_2(PO_4)_3$.

Les résultats précédents montrent que les échantillons de $CuTh_2(PO_4)_3$ peuvent contenir des proportions de paires Cu^+-Cu^+ variables selon leur mode d'élaboration. Cependant, leurs propriétés spectroscopiques demeurent inchangées, avec notamment une bande d'excitation typique du cuivre isolé mais en revanche une bande d'émission semblable à celles habituellement observées pour les paires.

Ceci suggère l'existence d'une migration ultra rapide de l'énergie d'excitation dans le sous-réseau du cuivre monovalent au profit de la luminescence des paires. Ces dernières constituent les seuls émetteurs détectables parce qu'elles jouent un rôle de piège à énergie vis à vis du processus de migration. En effet leurs niveaux sont situés à plus basse énergie que ceux du cuivre isolé. Cette migration de l'énergie est rendue possible par l'efficacité des transferts successifs entre atomes de cuivre relativement proches les uns des autres.

Afin de confirmer la validité de ce modèle, il était logique de tenter de remplacer dans la structure de $CuTh_2(PO_4)_3$, le cuivre par des quantités croissantes de sodium. On pouvait espérer ainsi gêner suffisamment la migration pour permettre à la luminescence du cuivre isolé de se manifester.

B.4.1 Structure de $NaTh_2(PO_4)_3$.

La Structure de $NaTh_2(PO_4)_3$ a été résolue par diffraction de rayon X sur monocristal par MATKOVIC et al [MAT 1970]. Ce composé ferroélectrique cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace C_c avec les paramètres a = 17,37 Å, b = 6,81 Å, c = 8,13 Å, β = 101°03'. L'arrangement atomique est identique à celui rencontré dans $KTh_2(PO_4)_3$, à l'exception de la position du métal alcalin. L'atome de potassium est en position particulière en 0, y, 1/4 sur l'axe 2 du groupe d'espace $C_{2/c}$ alors que l'atome de sodium est écarté de 0,8 Å de cet axe 2 comme l'indique la figure IV.35. Le sodium occupe la moitié des positions indiquées sur la figure par des sphères de petite taille.

L'affinement avec le groupe d'espace non centrosymétrique C_c conduit à des distances phosphore-oxygène comprises entre 1,35 et 1,65 Å ainsi qu'à des facteurs d'agitation thermique négatifs. Un meilleur affinement est obtenu avec le groupe d'espace $C_{2/c}$. Les distances P-O sont comprises entre 1,52 à 1,55 Å. Les facteurs d'agitation thermique deviennent cette fois-ci positifs, bien qu'un peu trop élevés pour le sodium (7,5 $Å^2$). D'après MATKOVIC ceci correspond à la description de la structure moyenne d'un cristal constitué de plusieurs domaines ferroélectriques.

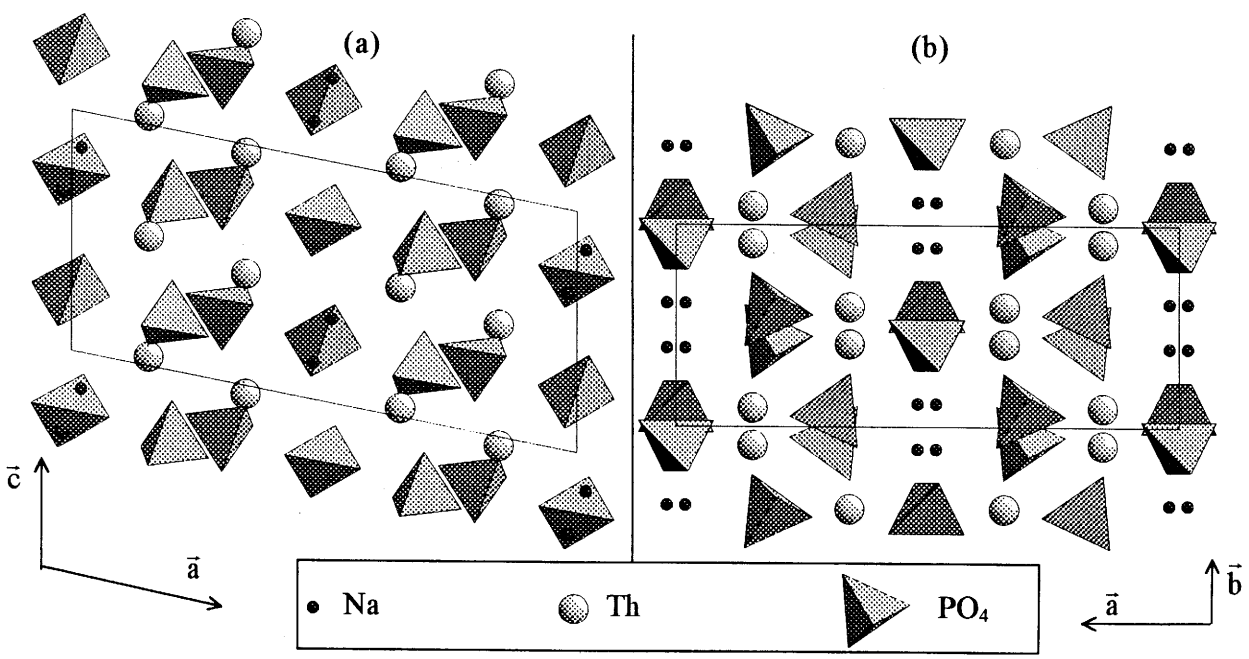


Figure IV.35 : Structure de $NaTh_2(PO_4)_3$: projection suivant les axes $\vec{c}$ (a) et $\vec{b}$ (b) (le sodium occupe la moitié des positions symbolisées par des sphères de petite taille).

B.4.2 La solution solide $Na_{1-x}Cu_xTh_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0,25$).

a) Préparation.

Les échantillons de composition $Na_{1-x}Cu_xTh_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0,25$) sont préparés à partir d'un mélange stoechiométrique des produits de départ $Th(NO_3)_4$, Na_2CO_3, Cu_2O, et $(NH_4)_2HPO_4$. Le broyage de ce mélange est suivi d'un traitement thermique à 400 °C pendant 3 heures. La poudre est finalement calcinée à 1100 °C pendant 12 heures à l'air. Le retour à température ambiante s'opère par une trempe à l'air.

b) Analyse par diffraction des rayons X.

Les diagrammes de diffraction X à température ambiante des composés $Na_{0,875}Cu_{0,125}Th_2(PO_4)_3$ et $Na_{0,75}Cu_{0,25}Th_2(PO_4)_3$ sont indexables dans le système monoclinique par isotypie avec $NaTh_2(PO_4)_3$ (figure IV.36). Le tableau IV.11 rassemble les paramètres cristallins ainsi que le volume de la maille pour les compositions x = 0; 0,125; 0,25 et 1.

Dans le domaine de composition étudié ($0 < x \leq 0,25$) le diagramme de diffraction X évolue peu et les paramètres ne varient pas de façon significative avec la concentration en cuivre. Ceci semble indiquer que le cuivre occupe le site du sodium sans déformer la structure.

	$NaTh_2(PO_4)_3$ [MAT1970]	$Na_{0,875}Cu_{0,125}Th_2(PO_4)_3$	$Na_{0,75}Cu_{0,25}Th_2(PO_4)_3$	$CuTh_2(PO_4)_3$ [LOU1995]
a (Å)	17,37±0,02	17,37±0,01	17,37±0,01	22,029±0,001
b (Å)	6,81±0,01	6,794±0,004	6,79±0,006	6,7430±0,0004
c (Å)	8,13±0,01	8,130±0,002	8,13 ±0,006	7,0191±0,0004
β (°)	101±2	100,92±0,02	100,90±0,04	108,58±0,01
V ($Å^3$)	944±4	942±2	943±2	988,1±0,1

Tableau VI.11 : Paramètres cristallins et volume de maille des composés $Na_{1-x}Cu_xTh_2(PO_4)_3$ (x=0; 0,125; 0,25; 1).

c) Analyse thermogravimétrique.

La figure IV.37 présente la courbe d'analyse thermogravimétrique d'un échantillon de 186,6 mg de $Na_{0,75}Cu_{0,25}Th_2(PO_4)_3$ sous courant d'oxygène. On peut noter que l'oxydation se traduit par une prise de masse dès 300 °C. On atteint une situation d'équilibre dès 8 heures de traitement thermique à 403 °C. On a alors une prise de masse de 0,25 % qui correspond à une oxydation de 100 % du cuivre au degré +II. Aucune variation de masse n'est observée lors du retour à la température ambiante. La poudre oxydée est noire. Contrairement à ce qui est observé pour $CuTh_2(PO_4)_3$ on atteint très rapidement une situation d'équilibre. Ceci indique que le cuivre monovalent est plus facilement oxydable dans la solution solide $Na_{1-x}Cu_xTh_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0,25$) que dans $CuTh_2(PO_4)_3$. L'analyse du diagramme des produits de la réaction d'oxydation révèle la présence des deux phases $NaTh_2(PO_4)_3$ et CuO.

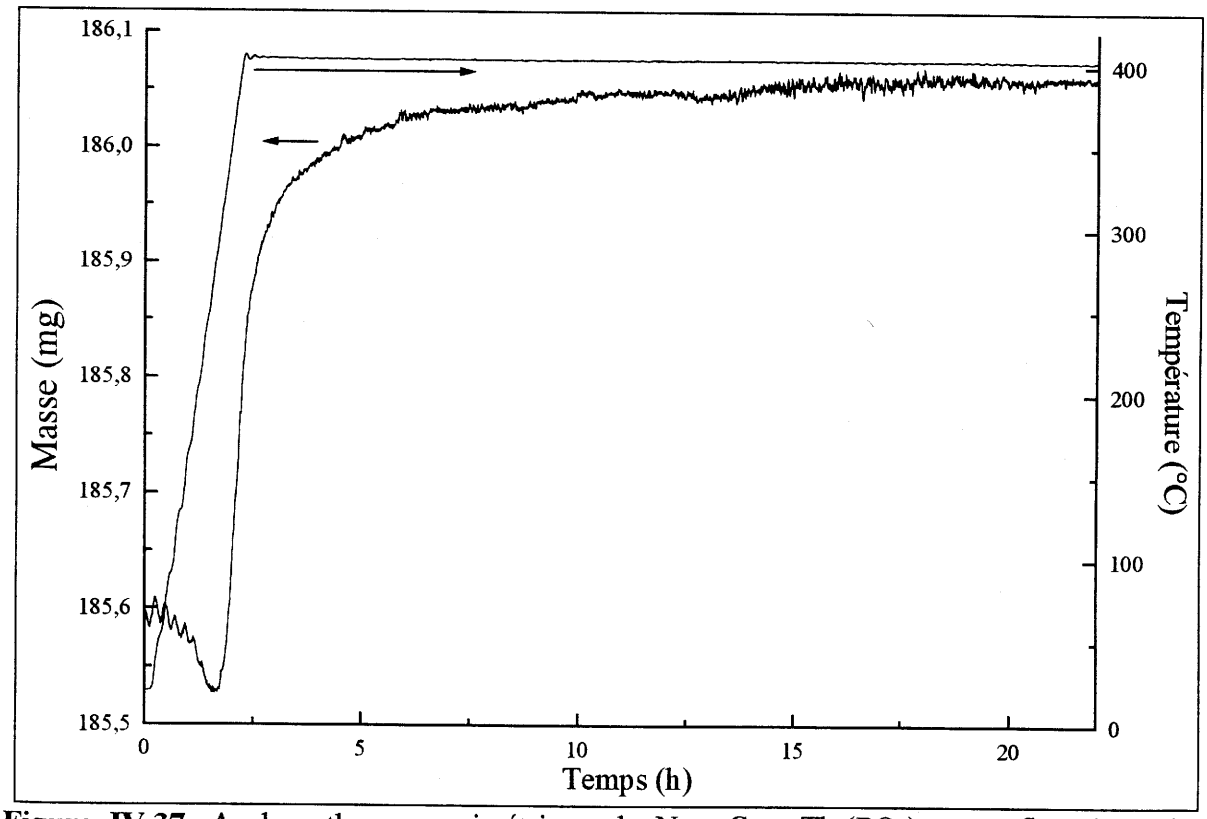


Figure IV.37: Analyse thermogravimétrique de $Na_{0,75}Cu_{0,25}Th_2(PO_4)_3$ sous flux d'oxygène (vitesse de chauffage 200 °C/h + palier de 20 heures à 403 °C).

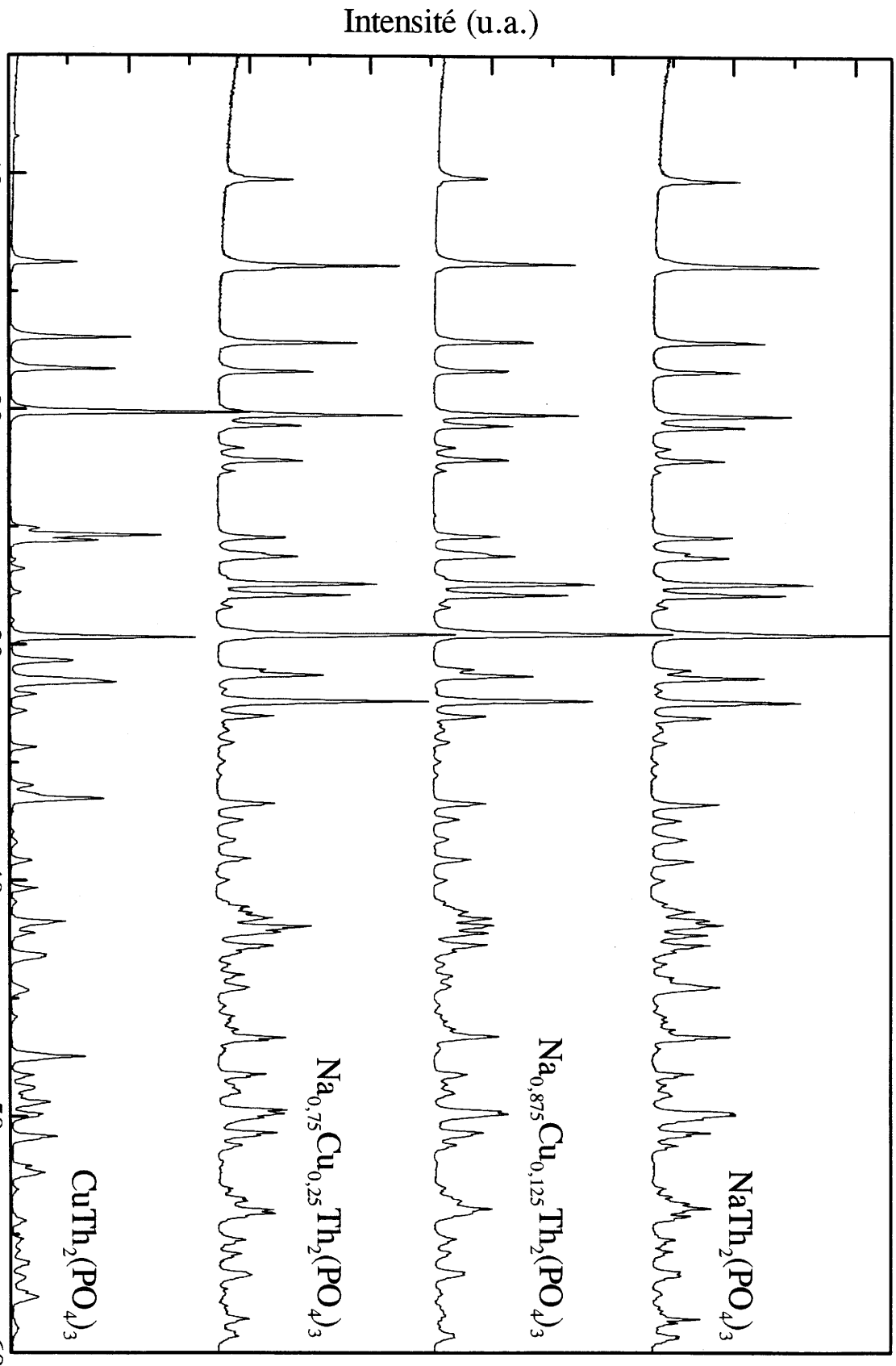


Figure IV.36 : Diagrammes de diffraction X de $NaTh_2(PO_4)_3$, $CuTh_2(PO_4)_3$, et des solutions solides $Na_{1-x}Cu_xTh_2(PO_4)_3$ (x =0,125 et 0,25)

B.4.3 Propriétés optiques de $Na_{1-x}Cu_xTh_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0,25$).

a) Evolution de la luminescence avec la concentration en cuivre.

i) Luminescence de $Na_{0,99}Cu_{0,01}Th_2(PO_4)_3$.

La figure IV.38 présente les spectres de luminescence à température ambiante d'un composé faiblement dopé : $Na_{0,99}Cu_{0,01}Th_2(PO_4)_3$. Sous excitation à 270 nm l'émission principale se situe dans le bleu, vers 420 nm. A cette émission correspond une bande d'excitation vers 260 nm. On observe aussi deux autres bandes d'émission de plus faible intensité centrées vers 500 nm et 640 nm auxquelles correspondent deux bandes d'excitation l'une vers 250 nm, l'autre à plus grande énergie , et dont nous n'avons pu enregistrer que le pied.

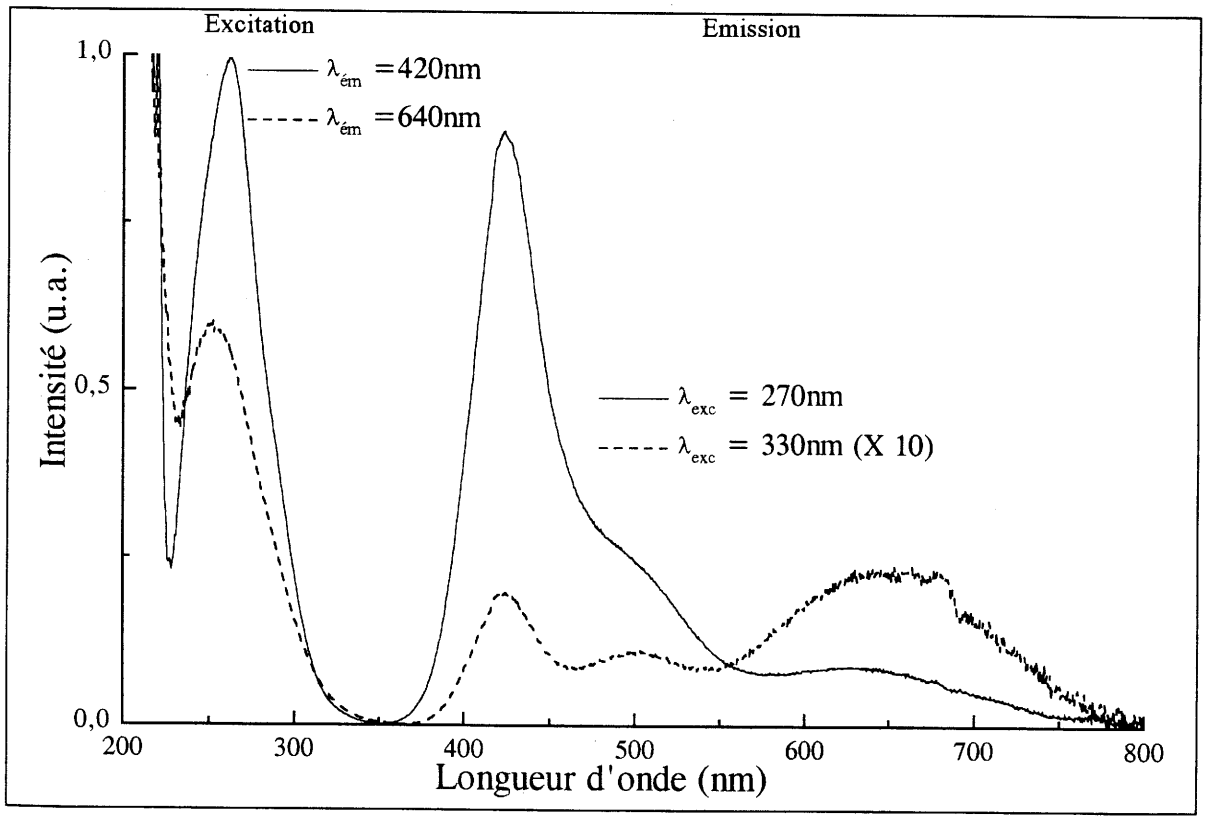


Figure IV.38 : Spectres de luminescence de $Na_{0,99}Cu_{0,01}Th_2(PO_4)_3$ (T = 300 K).

ii) Luminescence de $Na_{0,875}Cu_{0,125}Th_2(PO_4)_3$.

On retrouve pour cette composition une émission dans le bleu vers 425 nm ainsi qu'une émission rouge centrée vers 650 nm. L'émission à 500 nm détectée pour le composé faiblement dopé (x=0,01) a disparu. Elle est peut être cachée par l'élargissement et le léger déplacement de la bande d'émission bleue. L'intensité de l'émission rouge est ici aussi forte que celle de l'émission bleue.

Le spectre d'excitation pour l'émission à 425 nm se présente sous la forme d'une bande culminant à 260 nm, comme le montre la figure IV.39. Celui enregistré pour l'émission rouge est composé de deux bandes dont les maxima sont situés vers 250 et 220 nm.

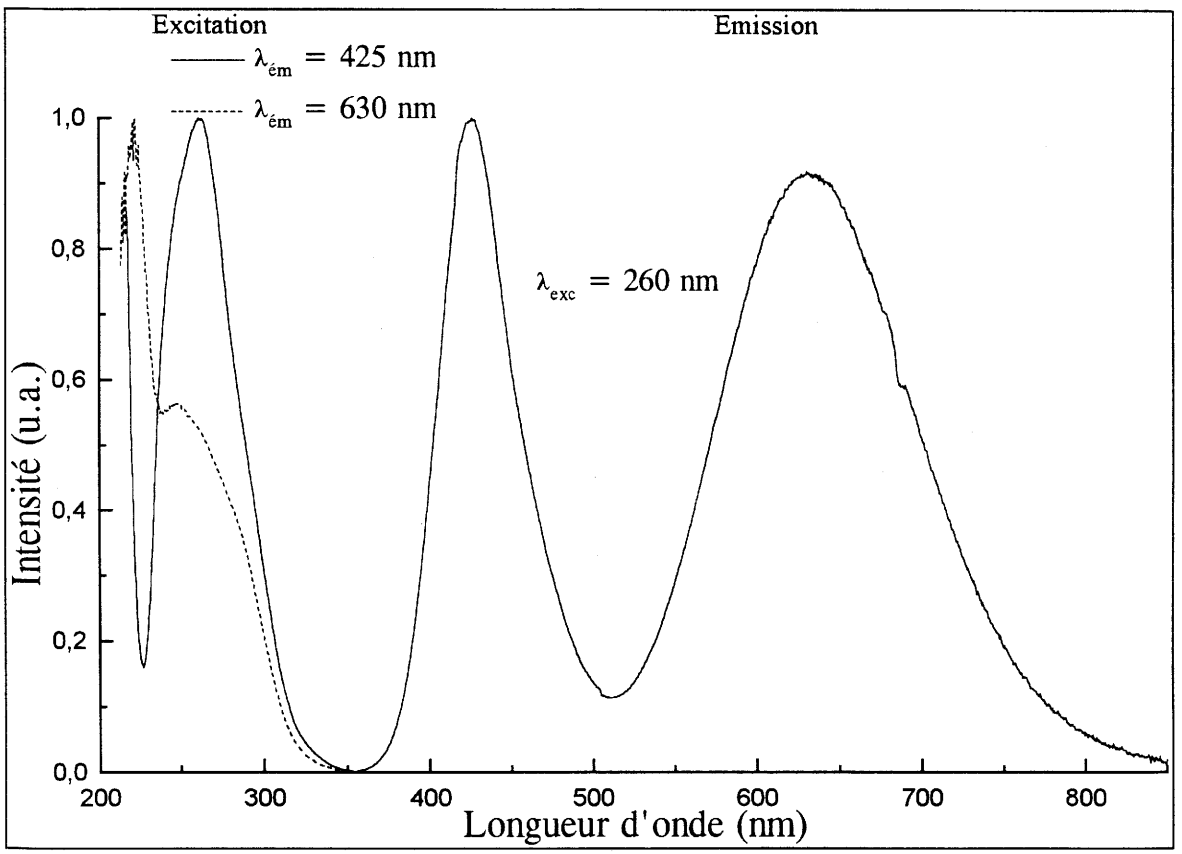


Figure IV.39 : Spectres de luminescence de $Na_{0,875}Cu_{0,125}Th_2(PO_4)_3$ (T = 300 K).

iii) Luminescence de $Na_{0,75}Cu_{0,25}Th_2(PO_4)_3$.

La figure IV.40 présente les spectres de luminescence à température ambiante de $Na_{0,75}Cu_{0,25}Th_2(PO_4)_3$. Ils se différencient de ceux de la composition x = 0,125 par une intensité de l'émission rouge beaucoup plus forte que celle de l'émission bleue. Les spectres d'excitation sont similaires à ceux enregistrés pour la composition x = 0,125.

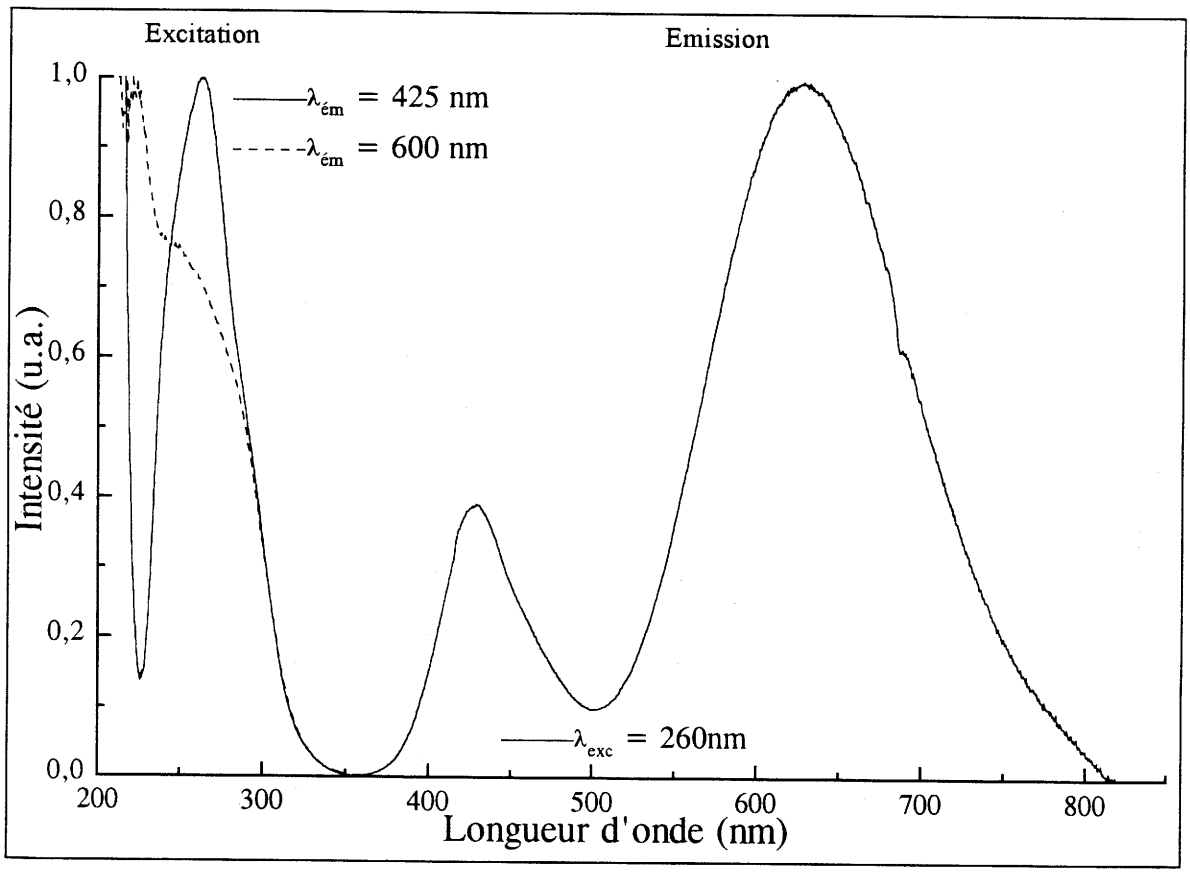


Figure IV.40 : Spectres de luminescence de $Na_{0,75}Cu_{0,25}Th_2(PO_4)_3$ (T = 300 K).

A partir de ces premiers résultats expérimentaux, il est raisonnable d'attribuer les bandes bleues et rouges aux émissions respectives du cuivre isolé et des paires Cu^+-Cu^+. Les évolutions des intensités des bandes d'émission bleue et rouge en fonction de la concentration ainsi que la similitude des bandes d'excitation des deux émetteurs semble confirmer l'existence d'un transfert d'énergie $Cu^+ \rightarrow Cu^+$-Cu^+.

b) **Evolution avec la température.**

L'étude précédente ayant révélé un effet de concentration en accord avec l'hypothèse d'un mécanisme de luminescence mettant en jeu un transfert d'énergie $Cu^+ \rightarrow Cu^+$-Cu^+, nous nous sommes intéressés aux éventuelles variations thermiques de la probabilité de ce transfert.

i) Luminescence de $Na_{0,875}Cu_{0,125}Th_2(PO_4)_3$.

La figure IV.41 présente les spectres de luminescence à 6 K de $Na_{0,875}Cu_{0,125}Th_2(PO_4)_3$. Pour une excitation à 260 nm on remarque que l'émission bleue est plus intense que l'émission rouge. Pour l'émission à 425 nm la bande d'excitation principale est constituée de trois bandes dont la plus intense est située vers 260 nm. Pour l'émission à 650 nm on retrouve ces trois bandes d'excitation ainsi qu'une quatrième plus intense située à plus haute énergie vers 220 nm. Une excitation à une longueur d'onde inférieure à 240 nm favorise l'émission à 650 nm.

Remarque : l'épaulement observé vers 470 nm sur la bande d'émission bleue n'a pas pu être attribué.

La figure IV.42 présente les évolutions thermiques des intensités des émissions bleue et rouge. Sous l'effet de l'augmentation de la température l'intensité de l'émission rouge croît aux dépens de celle de la bleue.

ii) Luminescence de $Na_{0,75}Cu_{0,25}Th_2(PO_4)_3$.

Comme le montrent les figures IV.43 ET IV.44, le même type d'évolution thermique est observé pour la luminescence de $Na_{0,75}Cu_{0,25}Th_2(PO_4)_3$. Par contre, quelle que soit la température, l'intensité de l'émission rouge est toujours plus importante que celle de la bleue.

Ces observations montrent que le transfert d'énergie cuivre isolé $\rightarrow$ paires, qui se manifeste déjà à basse température, voit de plus sa probabilité augmenter avec la température.

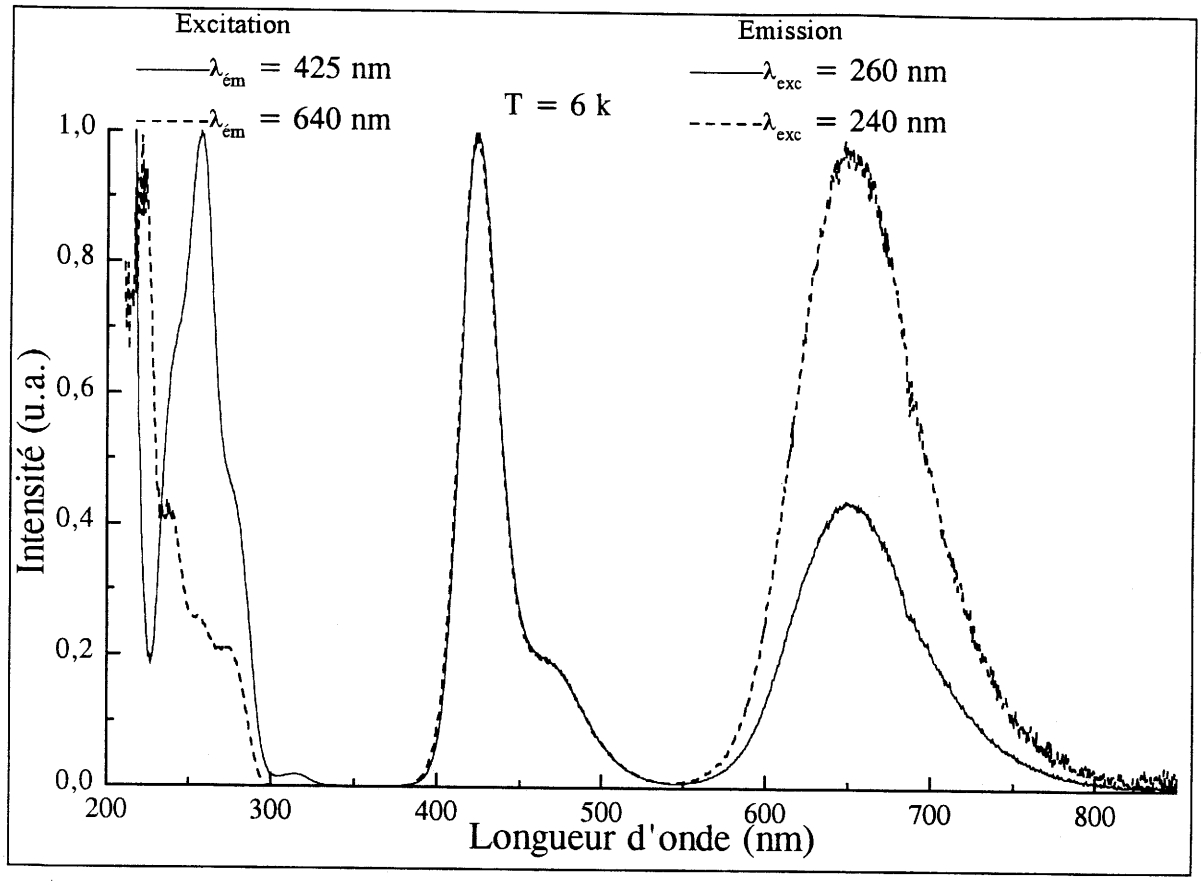


Figure IV.41 : Spectres de luminescence à T = 6K de $Na_{0,875}Cu_{0,125}Th_2(PO_4)_3$.

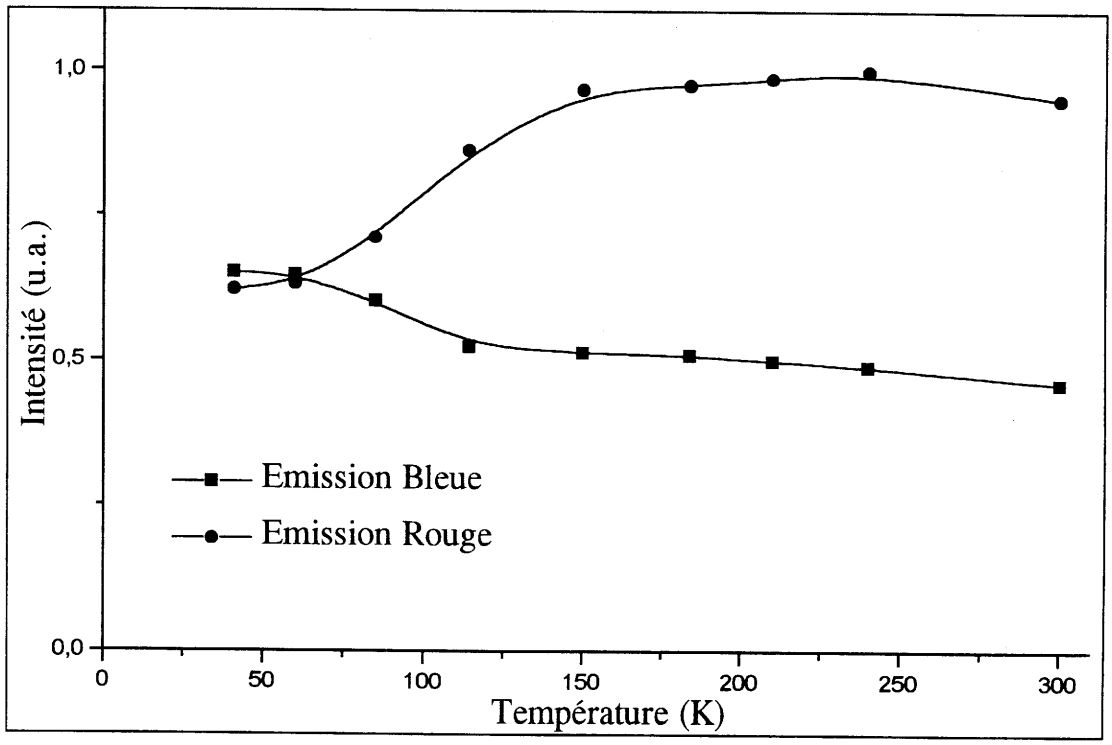


Figure IV.42 : Evolution thermique des intensités des émissions bleue et rouge sous excitation à 260 nm pour $Na_{0,875}Cu_{0,125}Th_2(PO_4)_3$.

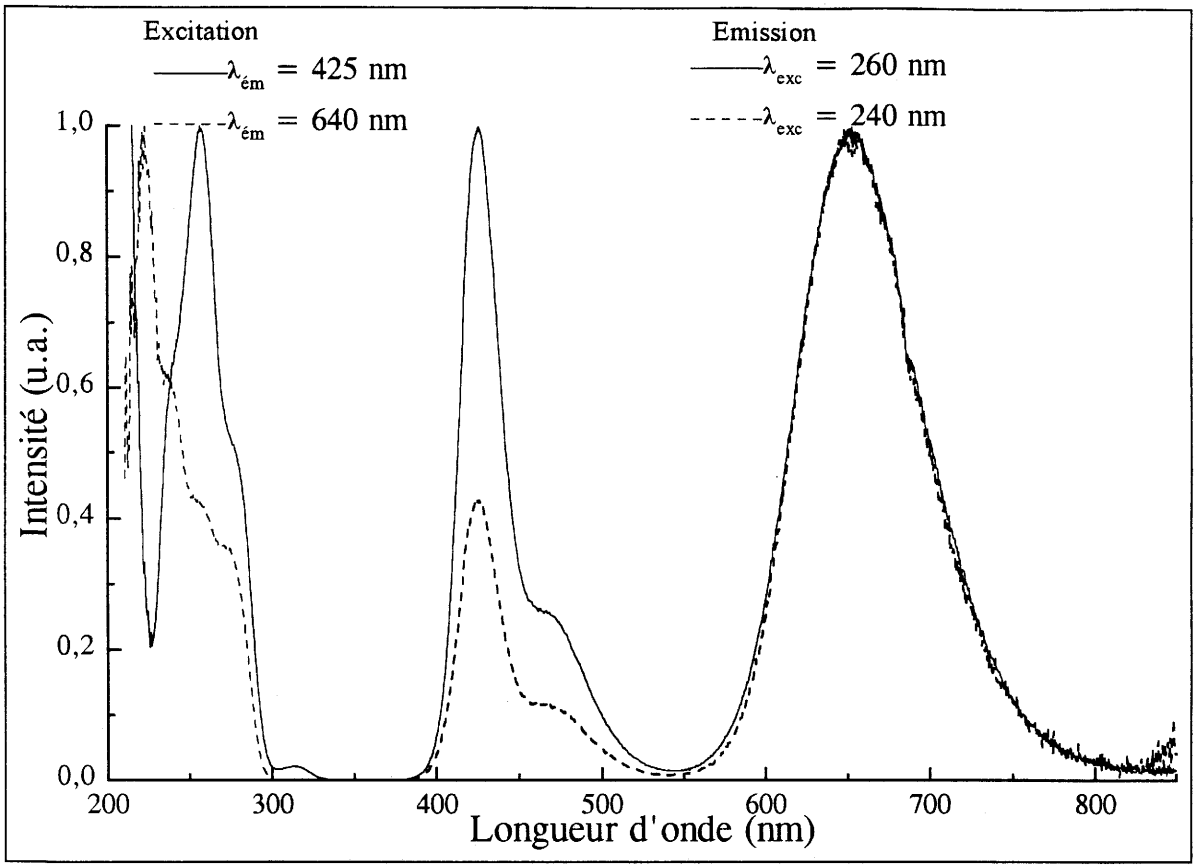


Figure IV.43 : Spectres de luminescence à T =6K de $Na_{0,75}Cu_{0,25}Th_2(PO_4)_3$.

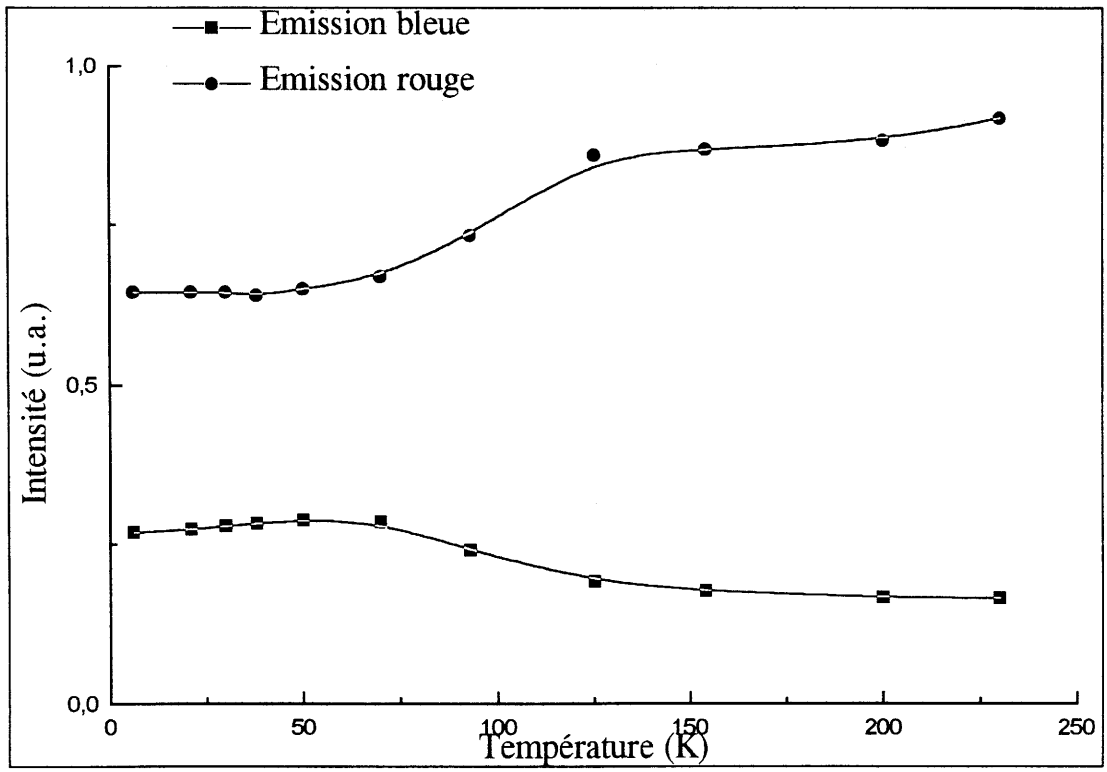


Figure IV.44 : Evolution des intensités des émissions bleue et rouge pour $Na_{0,75}Cu_{0,25}Th_2(PO_4)_3$ sous excitation à 260 nm.

c) Déclins de luminescence.

Les déclins de luminescence ont été enregistrés à 420, 490 et 650 nm sous excitation pulsée à 246 nm pour les deux compositions x = 0,125 et 0,25. Tous les déclins sont exponentiels quelle que soit la température.

Les figures IV.45 et IV.46 présentent les évolutions thermiques des constantes de déclin pour les deux compositions. Elles sont tout-à-fait similaires.

Pour l'émission rouge on observe une chûte brutale de la durée de vie entre 4 K et 25K suivie d'une faible variation jusqu'à température ambiante.

Pour les émissions à 420 nm et 490 nm les constantes de déclins diminuent également assez fortement entre 4 K et 50 K, mais de façon moins brutale que celle de l'émission rouge.

A toute température la constante de déclin de l'émission à 650 nm est toujours nettement plus élevée, ce qui permet de confirmer l'attribution de cette luminescence à des paires Cu^+- Cu^+ [chapitre I].

d) Spectres résolus dans le temps.

Des analyses par spectroscopie laser résolue dans le temps ont été effectuées sous une excitation pulsée à 246 nm à T= 4,2 K et 25 K, pour la composition x = 0,125. Les spectres d'émission ont été enregistrés à 0, 100 et 500 µs après le pulse excitateur pendant un temps de 20 µs (figures IV.47 - 48). Quels que soient le délai et la température on observe les trois émissions à 425, 470 et 650 nm.

L'interprétation de ces spectres est rendue difficile par le fait que la constante de déclin de l'émission bleue attribuée au donneur Cu^+ soit seulement environ trois fois plus faible que celle de l'émission rouge de l'accepteur Cu^+-Cu^+. Ainsi, même si les spectres résolus dans le temps révèlent une décroissance de l'intensité de l'émission bleue plus rapide que celle de l'émission rouge, ceci ne constitue pas, une nouvelle mise en évidence formelle du transfert $Cu^+ \rightarrow Cu^+$-Cu^+.

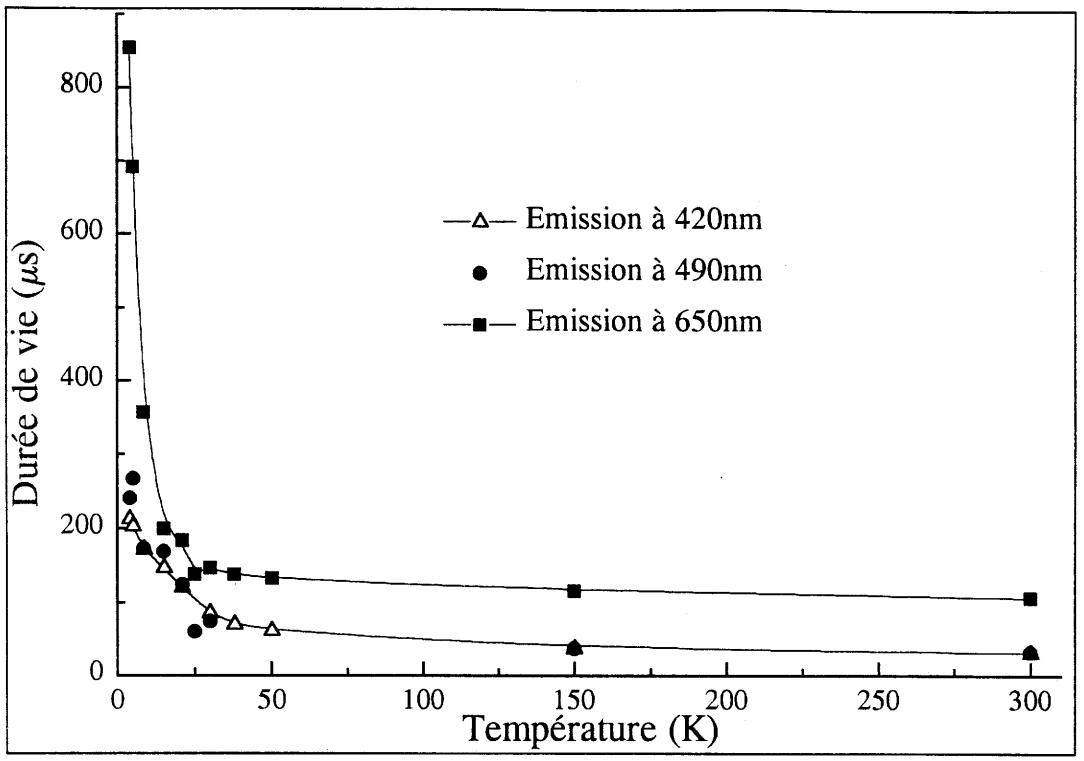


Figure IV.45 : Evolution thermique des constantes de déclin des différentes émissions de $Na_{0,875}Cu_{0,125}Th_2(PO_4)_3$, pour une excitation à 246 nm

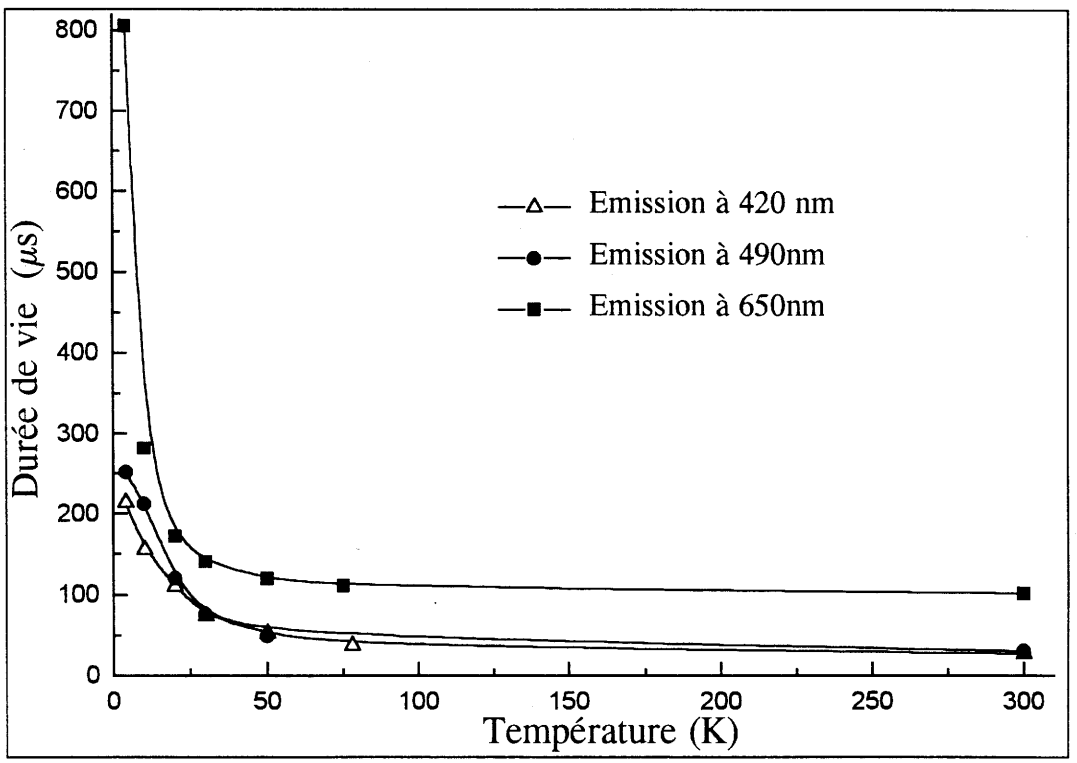


Figure IV.46 : Evolution thermique des constantes de déclin des différentes émissions de $Na_{0,75}Cu_{0,25}Th_2(PO_4)_3$, pour une excitation à 246 nm.

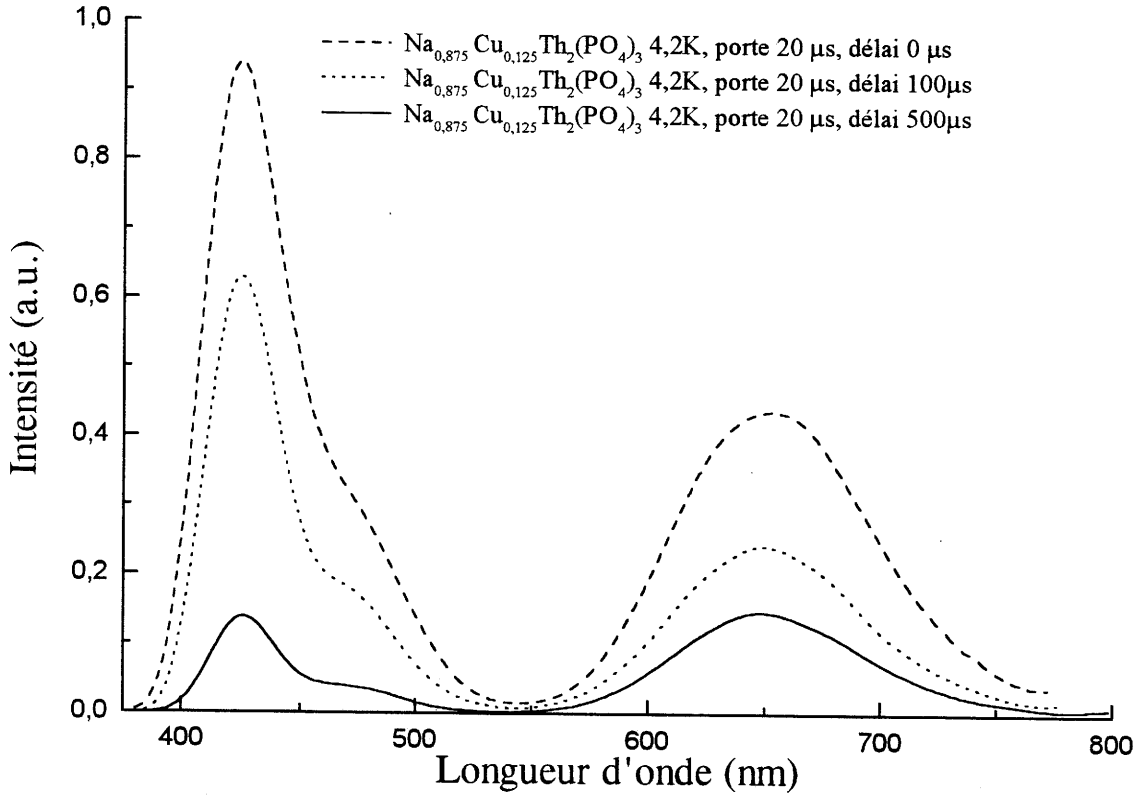


Figure IV.47 : Spectres d'émission résolus dans le temps à 4,2 K de $Na_{0,875}Cu_{0,125}Th_2(PO_4)_3$ pour une excitation à 246 nm avec des délais d'enregistrement de 0; 100 ; et 500 µs.

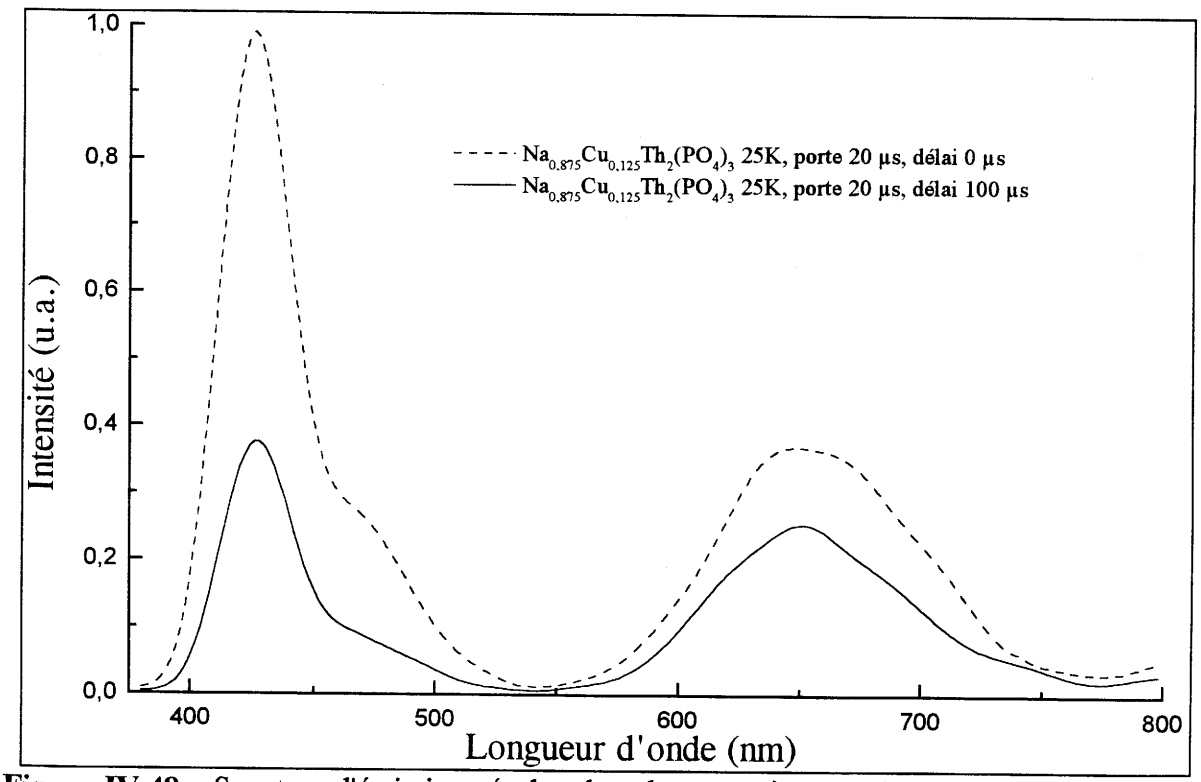


Figure IV.48 : Spectres d'émission résolus dans le temps à 25 K de $Na_{0,875}Cu_{0,125}Th_2(PO_4)_3$ sous une excitation pulsée à 246 nm avec des délais d'enregistrement de 0; 100 µs.

B.5 Conclusion.

L'étude par spectroscopie optique de la solution solide $Na_{1-x}Cu_xTh_2(PO_4)_3$ a permis de mettre en évidence deux types d'émetteurs dans ces matériaux. La luminescence bleue a été attribuée au cuivre isolé et la luminescence rouge à des paires Cu^+-Cu^+. Les variations des intensités de ces bandes d'émission en fonction de la température peuvent s'expliquer par la mise en jeu d'un transfert d'énergie du cuivre isolé vers les paires Cu^+-Cu^+. Ce transfert voit sa probabilité augmenter avec la température et avec la concentration en cuivre.

Les résultats de spectroscopie EXAFS permettent de supposer que l'unique luminescence observée dans $CuTh_2(PO_4)_3$ est liée à la présence de paires Cu^+-Cu^+. La faiblesse de la proportion de telles paires est compensée par l'efficacité du transfert d'énergie du cuivre isolé vers les paires.

Références bibliographiquesdu chapitre IV.

[AMM1978] : J. H. AMMETER, H. B. BÜRGI, J. C. THIBEAULT AND R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 3686.

[ARS1994] : S.ARSALANE, M.KACIMI, M.ZIYAD, G.COUDURIER, J.C.VEDRINE. Appl. Cat. A :GENERAL **114** (1994) 243.

[BAR1989] : J.D.BARRIE, B.DUNN, G.HOLLINGSWORTH, J.T.ZINK. J. Phys. Chem. **93** (1989) 3958.

[BLA1990] : P.BLAHA, K.SCHWARZ, P.Y.SORANTIN, S.B.TRICKEY Comp. Phys. Com. **59** (1990) 399.

[BOU1991]: P.BOUTINAUD, C.PARENT, G.LE FLEM, B.MOINE, C.PEDRINI, et E.DULOISY. Submol. Glass Chem. and Phys. **1590** (1991) 168.

[BOU1992]: P.BOUTINAUD, C.PARENT, G.LE FLEM, C.PEDRINI, et B.MOINE J. Phys.: Condens. Matter **4** (1992) 3031.

[BOU1995] : P.BOUTINAUD, D.GARCIA, C.PARENT, M.FAUCHER et G.LE FLEM. J. Phys. Chem. Solids **56** (1995) 1147.

[BOU1996] : P.BOUTINAUD, C.PARENT, G.LE FLEM, B.MOINE, et C.PEDRINI. J. Mater. Chem. **6(3)** (1996) 381.

[BUR1994] J. K. BURDETT AND S. A. GRAMSH, Inorg. Chem. **33** (1994) 4309.

[BUR1995] J. K. BURDETT, "Chemical Bonding in Solids", Oxford University Press (1995).

[CAN1991] : CANADELL AND M.-H. WHANGBO, Chem. Rev. **91** (1991) 965.

[CAV1993] : R.J.CAVA, H.W.ZANDBERGEN, A.P.RAMIREZ, H.TAKAGI, C.T.CHEN, J.J.KRAJEWSKI, W.F.PECK, JR., J.V.WASZCZAK, G.MEIGS, R.S.ROTH, and SCHNEEMEYER. J. Sol. State Chem. **104** (1993) 437.

[DOU1988] : J.P.DOUMERC, C.PARENT, Z.C.ZHANG, G.LE FLEM, A.AMMAR, C.R. Acad. Sci. Paris. **t306, série II** (1988) 1431.

[DOU1987] : J.P.DOUMERC, A.AMMAR, A.WICHAINCHAI, M.POUCHARD, P.HAGENMULLER, J. Phys. Chem. Sol. **48-1,** (1987), 37.

[FAR1992]: E.FARGIN, I.BUSSEREAU, G.LE FLEM, R.OLAZGUAGA, C.CARTIER, H.DEXPERT. Eur. J.Solid State Chem. **E29** (1992) 975.

[GOD1988] : R.W.GODBY, M.SCHLÜTRA, L.J.SHAM, Phys. Rev. B, **37** (1988) 10159.

[HOF1963] : R. HOFFMANN, J. Chem. Phys **39** (1963) 1397.

[HOF1988] : R. HOFFMANN, "Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures", VCH, New York (1988).

[HON1974] : H.Y.P.HONG, J.A.KAFALAS et J.B.GOODENOUGH. J. Solid. Chem. **9** (1974) 345.

[HUG1983] : T.HUGHBANKS AND R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 3528.

[JAC1997] : A.JACOB, C.PARENT, C.MARCEL, G.LE FLEM, B.MOINE, C.PEDRINI, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **34** (1997), 111.

[JAC1997B] : A.JACOB, C.PARENT, P.BOUTINAUD, G.LE FLEM, J.P.DOURMERC, A.AMMAR, M.ELAZHARI et M.ELAATMANI. Sol. State Com. **103-9** (1997), 529.

[JØR1957] : C.K.JØRGENSEN, Thèse, Copenhague,(1957).

[KAS1990] : R. KASOWSKI AND M.-H. WHANGBO, Inorg. Chem. **29** (1990) 360.

[KOH1965] : W.KOHN, L.J.SHAM, Phys. Rev. B, (1965) A1133.

[LEV1983] : I. N. LEVINE, "Quantum Chemistry", 3ème édition, Allyn and Bacon (1983).

[LOU1995]: M.LOUËR, S.ARSALANE, R.BROCHU, M.ZIYAD et D.LOÜER. Acta Cryst. **B51** (1995),908.

[MAT1968] : B.MATKOVIĆ, B.PRODIĆ, et M.ÒLJUKIĆ. Croat. Chem. Acta, **40** (1968) 147.

[MAT1970] : B.MATKOVIĆ, B.KOJIĆ-PRODIĆ, et M.ÒLJUKIĆ, M.TOPIĆ, R.D.WILLETT, et F.PULLEN. Inorg. Chim. Acta, **4:4** (1970) 571.

[MAT1993] : L.F.MATTHEISS, Phys. rev. B **48-24** (1993) 18300.

[MES1995] : A.MESSIAH, Mécanique quantique, Nouvelle édition, DUNOD, PARIS (1995).

[MOI1984]: B.MOINE, C.PEDRINI. Phys. Rev. B **30** (1984) 992.

[MOI1991]: B.MOINE, C.PEDRINI, E.DULOISY, P.BOUTINAUD, C.PARENT, et G.LE FLEM. J.de Phys.IV Colloque C7, Sup. J. Phys III, **1** (1991) 289.

[MOU1974]: R.D.MOUNTS, T.OGURA, Q.FERNANDO. Inorg. Chem. **13-4** (1974) 802.

[MUL1955] : R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **23** (1955) 1833.

[ORG1958] : L.E.ORGEL, J.Chem.Soc. (1958) 4186.

[PED1978]: C.PEDRINI. Phys. Stat. Sol. **(b) 87** (1978) 273.

[PED1980] : C.PEDRINI and B.JACQUIER, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13** (1980) 4791.

[PER1992] : J.PERDEW, Y.WANG, Phys. Rev. B, **45** (1992) 13244.

[ROG1971] : D.B.ROGERS, R.D.SHANNON, C.PREWITT, et J.L.GILLSON. Inorganic Chem. **10-4** (1971) 723.

[SCH1964]: W.F.SCHMID, R.W.WOONEY. J. of Electrochemical Soc. **111** (1964) 668.

[TRA1994] : M.TRARI, L.TÖPFER, J.P.DOUMERC, M.POUCHARD, A.AMMAR, and P.HAGENMULLER, J. Sol. State Chem. **111**, (1991) 104.

[VER1991] : J.W.VERWEY, J.M.CORONADO, et G.BLASSE. J. Sol. State Chem. **92**, (1991) 531.

[VIL1996] : A. VILLESUZANNE AND M. POUCHARD, C. R. Acad. Sci. Paris 310, Série II, (1996) 155.

[VON1972] : U. VON BARTH, L.HEDIN, J; Phys. C, **5**, (1972) 1629.

[WHA1978] : M.-H. WHANGBO AND R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 6093.

[WIL1979] : A.R.WILLIAMS, J.KÜBLER, C.D.GELATT, Phys. Rev. B, **19** (1979) 6094.

[ZHA1990]: J.C.ZHANG, B.MOINE, C.PEDRINI, C.PARENT, et G.LE FLEM. J. Phys. Chem.Solids, **51** (1990) 933.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons élaboré et caractérisé les matériaux vitreux $LiLaP_4O_{12}$:Cu^+, $LaMgB_5O_{10}$:Cu^+ ainsi que les composés cristallisés $CuLaO_2$, $CuYO_2$, $CuTh_2(PO_4)_3$ et quelques termes de la solution solide $Na_{1-x}Cu_xTh_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0,25$).

Cette étude à permis de confirmer l'une des caractéristiques du cuivre monovalent : la tendance spontanée à former des paires Cu^+-Cu^+ dès que la dimension des sites occupables par les cations cuivre est suffisante. C'est le cas dans le verre phosphate $LiLaP_4O_{12}$:Cu^+, dans le composé $CuTh_2(PO_4)_3$ ainsi que dans la solution solide $Na_{1-x}Cu_xTh_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0,25$).

La détermination de l'environnement local du cuivre monovalent par spectroscopie d'absorption des rayons X corrélée avec l'étude des propriétés de luminescence des verres phosphate et borate a par ailleurs mis en évidence l'aptitude du cuivre monovalent à former son propre environnement oxygéné, le plus proche possible de la coordinence linéaire.

Des tests d'émission laser ont été effectués sur un échantillon de verre borate. La faiblesse des sections efficaces d'émission stimulée nécessite des puissances de pompage optique relativement importantes qui altèrent la qualité optique du matériau et rendent impossible l'amplification de lumière.

L'étude des delafossites $CuYO_2$ et $CuLaO_2$ révèle des caractéristiques de luminescence inhabituelles pour des composés à base de cuivre monovalent, en particulier de très faibles énergies d'excitation. Le modèle proposé afin d'expliquer ces caractéristiques tient compte de l'environnement local du cuivre monovalent (coordinence linéaire) qui impose une hybridation entre orbitales $3d_{z2}$ et 4s du cuivre. Les calculs de structures de bandes, menés par la méthode de HÜCKEL étendue ainsi que par la méthode ASW, confirment ce modèle.

L'unique luminescence observée pour le composé $CuTh_2(PO_4)_3$ a pu être attribuée à des paires Cu^+-Cu^+. L'absence de l'émission du cuivre isolé est expliquée par un transfert très efficace entre le cuivre isolé et les paires Cu^+-Cu^+ tel celui observé dans les composés de la solution solide $Na_{1-x}Cu_xTh_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0,25$).

Des questions restent encore sans réponse. Il reste à mieux interpréter la différence d'énergie d'excitation constatée entre les deux delafossites ainsi que la différence de

comportement spectroscopique entre les delafossites et le phosphate $CuTh_2(PO_4)_3$ alors que l'environnement local du cuivre y est le même.

Les verres étudiés contiennent une forte proportion de lanthane trivalent qui pourrait être remplacé par un ion des terres rares luminescent afin d'étudier d'éventuels transferts d'énergie entre le cuivre monovalent et celui-ci.