Echange ionique entre une couche mince obtenue par procédé sol-gel et un bain de CuCl fondu

A. RAADA, J. ZARZYCKI, C. PARENT* et G. LE FLEM*

Laboratoire de Science des Matériaux Vitreux, U.A. 1119, CNRS Université de Montpellier II, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

**Laboratoire de Chimie du Solide, CNRS 351, Cours de la Libération, 33405 Talence, France*

Résumé

L'échange ionique entre une couche mince de verre obtenue par procédé sol-gel (déposée sur une lame de verre à vitre par la technique de dip-coating), et un bain de CuCl fondu à 525°C et sous atmosphère d'azote a été étudié pour trois séries de verres aluminosilicates $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-X}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Na}, \text{K}, \text{Li}$). L'expérience montre l'existence des ions Cu^+ monovalents introduits dans le verre.

INTRODUCTION

Le cuivre monovalent dans les verres donne naissance à une intense luminescence [1-3]. Ces matériaux sont envisagés comme luminophores ou comme sources pour lasers accordables. Par ailleurs, la possibilité d'introduire Cu^+ dans le verre par échanges ioniques entre un sel fondu et un verre a été montrée par plusieurs auteurs [4-10].

Dans le travail présenté ici, nous avons tenté d'utiliser pour cela des couches minces de verre obtenues par le procédé sol-gel, ce qui n'avait jamais été fait jusqu'à présent, à notre connaissance.

METHODES EXPERIMENTALES

1- Préparation des solutions pour dip-coating

Les couches minces de verre ont été élaborées par hydrolyse et polycondensation des composés organométalliques, [11-12]. Le tétraéthoxysilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ et l'aluminium-sec-butoxide $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ont été utilisés comme précurseurs pour la préparation des 3 solutions de composition: $70\text{SiO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{X}_2\text{O}$, (en mol%), avec $\text{X}=\text{Na}, \text{K}$, ou Li . L'organigramme de la préparation est donné sur la Figure 1.

2- Réalisation des couches minces

La technique utilisée est celle du "dip coating", les substrats étant des lames de verre à vitre pour préparations microscopiques.

a- Procédé de nettoyage du substrat

Pour éliminer toute trace d'agent polluant et avoir une meilleure adhésion de la couche sur le substrat, la procédure suivante a été suivie: nettoyage des substrats à l'aide d'un mélange sulfochromique à 70°C pendant 2 heures, puis traitement aux ultrasons, rinçage à l'eau déminéralisée et à l'ethanol.

b- Tirage

Pour des solutions de concentration de 10g/l, et à des taux d'humidité ambiante de 40% environ, on a utilisé des vitesses de tirage de l'ordre de 120 mm/mn.

c- Hydrolyse

Cette réaction se fait après chaque tirage par l'humidité de l'air à température ambiante.

d- Traitement thermique des couches

La transformation en un film d'oxyde se fait à l'air dans un four à 500°C pendant 20 minutes, après un dépôt de 5 couches; cette opération est répétée 4 fois.

Fig. 1: Organigramme de la préparation des solutions pour dip-coating

3-Echange ionique

Le montage utilisé est constitué par un ballon en silice vitreuse avec deux tubulures; une tige en cuivre tient l'échantillon en lui permettant un déplacement vertical à l'intérieur du ballon où est placé un creuset en silice contenant CuCl , une pompe à vide sert à évacuer l'air, et l'ensemble est placé à l'intérieur d'un four, couplé à un régulateur de température. On réalise à l'intérieur du ballon un vide à 200°C pendant 60 minutes. Après avoir introduit l'azote à une pression d'une atmosphère et stabilisé la température à 525°C on plonge l'échantillon dans le bain de CuCl fondu pendant les temps suivants : 15, 30, 60 ou 100 minutes.

4- Caractérisation

L'étude de luminescence, émission et excitation, a été réalisée à l'aide d'un spectrofluorimètre JOBIN-YVON, au Laboratoire de Chimie de Solide à Talence.

La source lumineuse est une lampe à arc de 150W concentré dans une atmosphère de xénon à haute pression. Cette source émet dans un domaine de longueur d'onde entre 200 nm et 1000 nm.

Le monochromateur d'excitation est constitué par un prisme en quartz. La répartition spectrale des radiations émises par l'échantillon est analysée par un monochromateur d'analyse (JOBIN-YVON HRS2).

Le flux lumineux qui sort du monochromateur d'analyse est détecté par un photomultiplicateur (HAMAMATSU R929).

Ce spectrofluorimètre permet soit d'effectuer l'étude spectrale de la lumière émise par un échantillon soumis à une radiation de longueur d'onde fixe (spectre dit d'émission ou de fluorescence), soit de mesurer l'intensité de la lumière émise à une longueur d'onde fixe par un échantillon excité par une radiation de longueur d'onde variable (spectre d'excitation).

Les spectres obtenus ont été corrigés à l'aide d'un compteur de photons et d'un microprocesseur (Intel D 8253-) relié à un ordinateur IBM.

Le XPS a été également utilisé parmi les méthodes de caractérisation. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre de photoélectrons (AEI type ES 200B). Le rayonnement X excitateur est fourni par une anticathode de magnésium (MgK_{α}), pour une énergie de 1253,6 eV.

RESULTATS

SPECTRE D'EXCITATION ($T=300\text{ K}$; $\lambda_{em} = 550\text{ nm}$)

Bande I: caractéristique de substrat.

Bande II: caractéristique de la couche de verre.

1- Emission et excitation de la luminescence de Cu^{+} dans les lames échangées sans couches (lames témoins): ces lames présentent toutes la même luminescence; à 300K et sous excitation de 320 nm on observe une bande d'émission centrée sur 540 nm et s'étendant dans tout le domaine de visible entre 400 et 650 nm et une bande d'excitation située entre 230 et 360 nm avec un maximum vers 290 nm à 300K pour $\lambda_{em} = 550\text{ nm}$.

2- Emission et excitation de Cu^{+} dans les lames de verre avec une couche mince de $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$. Le spectre d'excitation d'un échantillon qui a subi 15 minutes d'échange, à 300K pour $\lambda_{em} = 550\text{ nm}$ comporte deux bandes; une caractéristique de la lame (substrat) centrée sur 285 nm et une autre bande caractéristique de la couche vers 320 nm avec une intensité plus faible que celle de la première.

Lorsque le temps d'échange ionique augmente de 30 à 100 minutes, l'intensité de la première bande diminue par rapport à celle de la deuxième. A 100 minutes d'échange seuls les ions cuivre introduits dans la couche sont détectables, (Figure 2).

Pour les spectres d'émission effectués à 300K et sous excitation de 320 nm, on ne voit qu'une seule bande large entre 400 et 650 nm avec un maximum à 535 nm.

3- Emission et excitation de Cu^+ dans les lames de verre avec une couche mince de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$. Le spectre d'émission d'un échantillon qui a été échangé pendant 15 minutes, à 300K et sous excitation de 320 nm présente deux bandes; une bande caractéristique de la lame avec un maximum à 550 nm et une autre bande caractéristique de la couche avec un maximum à 675 nm.

Le spectre d'excitation à 300K et pour $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm ne présente une seule bande large entre 260 et 440 nm avec un maximum à 330 nm.

4- Emission et excitation de Cu^+ dans les lames de verre avec une couche mince de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$. La luminescence de cet échantillon ne présente qu'une seule bande large entre 400 et 760 nm avec un maximum à 600 nm pour l'émission à 300K et sous excitation de 320 nm. Le spectre d'excitation à 300K et pour $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm ne présente qu'une bande entre 260 et 360 nm centrée sur 310 nm.

Caractérisation de l'élément cuivre par XPS

Les études de spectres XPS relatifs aux différents états d'oxydation de cuivre ont montré que le cuivre monovalent est caractérisé par un spectre présentant deux pics 2p: un pic $2p^{3/2}$ à 932eV et un pic $2p^{1/2}$ à 952eV, alors que le cuivre divalent est caractérisé par un spectre présentant deux pics et deux satellites: un pic $2p^{3/2}$ à 933,6eV, un pic $2p^{1/2}$ à 953,6eV, avec deux satellites, un centré sur 942eV et l'autre sur 962eV [13]. Les spectres obtenus pour tous les échantillons échangés présentent des pics $2p^{3/2}$ vers 932eV sans satellites.

DISCUSSION

L'existence de deux bandes dans les spectres d'excitation ou d'émission pour les séries $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ a permis de distinguer deux familles de sites de Cu^+ : une famille correspondant à la couche déposée et l'autre correspondant à la lame (substrat). L'interprétation de ces résultats peut-être la suivante: au début de l'échange les ions Cu^+ traversent la couche et vont se fixer majoritairement sur la lame, une plus faible proportion étant piégée sur la couche. Au bout d'un certain temps d'échange (30 à 60 min), cette tendance s'inverse, peut-être en raison d'une saturation en cuivre de la surface de la lame. Enfin, dans le cas d'échange pendant 100min, seuls les ions cuivre introduits dans la couche sont détectés d'une part en raison de leur plus grande proportion mais également par suite d'un "masquage" des centres luminescents de la lame support.

Ces conclusions ont pu être tirées grâce à une identification précise des spectres relatifs à chacun des centres Cu^+ dans les substrats et dans les couches.

L'absence de satellites et l'énergie de liaison d'environ 931-932 eV dans les spectres XPS. suggèrent qu'il s'agit bien de cuivre monovalent.

REFERENCES

- [1] A.R.RODRIGUEZ, C.W.PARMENLBEE et A.E.BADGER -J.Am.Ceram.Soc.,**26** (5), 137, 1943.
- [2] J.C.ZHANG,B.MOINE,C.PEDRINI,C.PARENT,et G.LE FLEM - J.Phys.Chem.Solids **51** (1990) 933.
- [3] P.BOUTINAUD,E.DULOISY,C.PEDRINI,B.MOINE,C.PARENT,et G.LE FLEM -J.Solid State Chem. **94** (1991) 236.
- [4] J.L.BARTON et DE BILLY - J. Non. Cryst. Sol. **38** et **39** (1980) 523-526.
- [5] S.SAKKA, K.KAMIYA et K.KATO - J. Non. Cryst. Sol. **52** (1982) 77-90.
- [6] T.YOKO, KAMIYA et S.SAKKA - Revue de Chimie Minérale ,**10**,1983,p.668.
- [7] T.YOKO, KAMIYA et S.SAKKA - J. Non. Cryst. Sol. **71** (1985) 245-251.
- [8] R.DEBNATH et S.KUMAR - J. Non. Cryst. Sol. **123** (1990) 271-274.
- [9] T.YOKO,T.NISHIWAKI, K.KAMIA et S.SAKKA - J.Am.Ceram.Soc. **74** [5] 1104-11 (1991).
- [10] NIGAMP.RATH, ELIZABETHM.HOLT, et KATSUMI TANIMURA - Inorg.Chem. **1985**,**24**,3934-3938.
- [11] J.PHALIPPOU, M.PRASSAS et J.ZARZYCKI - Verres et Refract., Vol.35, n°6, Nov-Dec, (1981) 975-981
- [12] H.DISLICH et E.HUSSMANN, - Thin Solids Films, **77**(1981)129-139.
- [13] Z.HUSSAIN, M.A.SALIM, M.A.KHAN et E.E.KHAWAJA.- J. Non.Cryst. Sol. **110** (1989) 44-52.