

Cette étude a permis de contribuer à la mise au point de nouveaux oxydes semi-conducteurs à base de manganèse en vue de leur utilisation pour la production photocatalytique de l'hydrogène. Nos travaux ont été orientés vers les oxydes doubles  $\text{CuMnO}_2$  et  $\text{AMn}_2\text{O}_4$  ( $A = \text{Cu}$  et  $\text{Zn}$ ) qui absorbent la presque totalité du spectre solaire.

Dans la structure de  $\text{CuMnO}_2$ , la coordinence linéaire du cuivre est associée à une hybridation des orbitales  $4s$  et  $3d_{z^2}$  conférant ainsi grâce à un tel mélange une partie du caractère  $s$  recherché à des électrons primitivement de type  $3d^{10}$ . Elle a été confirmée par étude infrarouge.

$\text{CuMnO}_2$  a été préparé par réaction en phase solide et par réaction d'échange.  $\text{CuMnO}_2$  est stable à l'air en deçà de  $350^\circ\text{C}$  et au delà de  $950^\circ\text{C}$ , ceci a été déterminé par diffraction-x et ATG. En revanche,  $\text{CuMnO}_2$  ne montre aucune transformation sous atmosphère inerte.

Le domaine d'existence de la solution solide  $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  s'étend jusqu'à une valeur de  $x = 0.20$  lorsque le substituant est le  $\text{Cu}^{2+}$  ; par contre elle est plus restreinte pour  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  qui ne dépasse pas 3% dans les deux cas.

L'étude des propriétés électriques a montré que les porteurs de charge sont localisés dans le plan des atomes du cuivre pour les oxydes de type  $p$  et dans le plan du manganèse pour les oxydes de type  $n$ , ce qui entraîne une faible mobilité des porteurs de charge. Le gap de  $\text{CuMnO}_2$  d'une valeur de 1 eV, déterminé à partir des mesures électriques, est inférieur à celui obtenu par interpolation de  $E_g$  à partir des oxydes  $\text{CuFeO}_2$  et  $\text{CuCrO}_2$ .