

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique**

**Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou**



**Faculté des Sciences  
Département de Physique**

***THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES***

**SPECIALITE : PHYSIQUE**

**OPTION : SCIENCE DE LA MATIERE**

Présentée par :

**Chafiq KALAI épouse Ben Mammam**

**Sujet :**

**Etude par Spectroscopie d'Impédance Complexe le  
Phénomène de Transport Ionique des Verres Diphosphate  
Dopés aux Métaux de Transition.**

Soutenue le 16/12/2020

Devant la commission d'examen composée de :

M <sup>r</sup> .MOKDAD	Rabah	Professeur	UMMTO	Président
M <sup>r</sup> .KHARROUBI	Mohamed	Professeur	U.Djelfa	Rapporteur
M <sup>me</sup> LALAM	Fadila	Professeur	UMMTO	Co-rapporteur
M <sup>r</sup> DEROUICHE	Yazid	Professeur	U.Djelfa	Examineur
Mr TIGRINE	Rachid	Professeur	U. Adrar	Examineur
Mme OUBAZIZ	Dahbia	MCA	UMMTO	Examineur

## *Dédicace*

A...

...l'âme de mon frère Rabah

... l'âme de mes deux grands mère

Mon père et ma mère

Mes frères et mes sœurs

Mon mari et mes deux garçons

Ma tante et son mari

Tous mes collègues et amis...

# *Remerciement*

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au laboratoire de Physique et Chimie de l'Université Ziane Achour de Djelfa sous la direction du Professeur Kharroubi Mohamed. Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements au Professeur Kharroubi Mohamed de m'avoir accepté au sein de son équipe et de m'avoir dirigé et encadré avec beaucoup de compétence et de patience. Je remercie également, le professeur Lalam Fadila, pour ses aides précieuses, et ses conseils. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance. J'exprime toute ma gratitude au Professeur MOKDAD Rabah de l'université Mouloud Mammeri qui m'a fait l'honneur de bien vouloir assurer la présidence du jury. Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux membres du jury : TIGRINE RACHID de l'université d'Adrar, DEROUICHE Yazid de l'Université Ziane Achour de Djelfa et OUBAZIZ Dehbia de l'université Mouloud Mammeri pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir acceptés de faire partie du jury.

## Listes des figures :

<b>Figure I. 1:</b> Variations thermiques du volume spécifique $V$ lors du passage de l'état liquide à l'état solide pour un verre et un cristal .....	4
<b>Figure I. 2 :</b> Structure de $\text{SiO}_2$ , (a) phase cristalline et (b) phase vitreuse .....	5
<b>Figure I. 3:</b> Fonctions de corrélation: (a) dans le cas d'un cristal, (b) le cas d'un liquide, (c) un gaz parfait, (d) le verre .....	7
<b>Figure I.4 :</b> Structure moléculaire d'un verre tétraédrique de type $\text{AX}_4$ . L'angle inter tétraédral $\theta$ , l'angle diédral $\delta$ ainsi que la distance interatomique $\text{A} - \text{X}$ notée $r$ sont représentés .....	8
<b>Figure I. 5 :</b> Schéma illustrant chacune des règles de Zachariasen. Le polyèdre de base est un tétraèdre $\text{AO}_4$ , dans le cas de la règle n°4 (bas de la figure) il partage ses sommets avec quatre octaèdres oxygénés.....	9
<b>Figure I.6:</b> Représentation schématique de la structure d'un verre oxygéné.....	10
<b>Figure I.7 :</b> Rupture d'un pont $\text{Si-O-Si}$ par l'oxyde modificateur $\text{Na}_2\text{O}$ (a) réseau de silicium $\text{Si}$ intact, (b) formation d'oxygène non pontant.....	11
<b>Figure I.8 :</b> Schématisation en deux dimensions d'un verre de formule $\text{R}_2\text{O}_3$ d'après Zachariasen .....	12
<b>Figure I. 9:</b> Comparaisons des entités structurales de base dans $\text{P}_2\text{O}_5$ et dans $\text{SiO}_2$ .....	13
<b>Figure I.10:</b> Représentation schématique de la structure tétraédrique de $[\text{PO}_4]$ .....	15
<b>Figure I.11:</b> La représentation du groupement $[\text{P}_2\text{O}_7]$ .....	15
<b>Figure I.12:</b> La représentation schématique des groupements phosphate.....	16
<b>Figure I.13:</b> Anions phosphatés observés dans les composés cristallisés et les verres .....	18
<b>Figure II. 1:</b> La polarisation électronique .....	23
<b>Figure II.2:</b> La polarisation ionique .....	24
<b>Figure II. 3:</b> La polarisation de relaxation .....	25
<b>Figure II.4:</b> Polarisation de charge d'espace .....	26
<b>Figure II.5:</b> Visualisation de l'angle de perte en fonction de $\epsilon'$ et $\epsilon''$ .....	27
<b>Figure II .6:</b> Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance .....	28
<b>Figure II .7 :</b> Mise en évidence de la nature diffusive et dissipative de la propagation du champ électrique : (a), et de l'existence de phénomènes concomitants, dus à la présence des deux états liés et libres (b), créant ainsi un courant de polarisation $\vec{J}_p$ et de diffusion $\vec{J}_{dc}$ .....	32
<b>Figure II. 8:</b> Mouvement d'une charge dans un solide .....	33
<b>Figure II.9:</b> Représentation du modèle de conduction en courant continu par une succession de barrières de hauteur identique .....	34

<b>Figure II. 10:</b> Représentation du modèle du double puits de potentiel, entre les minima (ou sites) A et B, avant et après l'application d'un champ électrique, qui fournit l'énergie $\Delta$ en fonction de la distance.....	38
<b>Figure II. 11:</b> a) Représentation théorique de l'adsorption théorique de Debye b) Diagramme de Cole-Cole .....	42
<b>Figure II.12:</b> Représentation combinée des phénomènes de polarisation et de conduction ionique .....	43
<b>Figure II.13 :</b> spectres de conductivité réelle, de permittivité réelle et de permittivité imaginaire (appelées également pertes diélectriques) cas d'un processus de conduction pur (a) de réorientation dipolaire pure (b) et d'un mélange des deux contributions (c).....	44
<b>Figure II .14 :</b> Courbe de conductivité isotherme type obtenue sur un verre phosphate .....	45
<b>Figure III.1:</b> Circuit équivalent du montage en SIC .....	50
<b>Figure III.2:</b> La variation logarithmique de, (a) la capacité, (b) la conductance, (c) la conductivité totale et (d) de la permittivité $\epsilon''(\omega)$ en fonction de la fréquence .....	52
<b>Figure III.3:</b> Porte d'échantillon .....	53
<b>Figure III.4:</b> Représentation schématique de l'ensemble: + électrodes bloquantes .....	54
<b>Figure III.5:</b> Schéma du principe de fonctionnement de l'impédance mètre .....	56
<b>Figure III.6:</b> Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique .....	58
<b>Figure III. 7:</b> Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge .....	61
<b>Figure IV. 1:</b> Diagramme du traitement thermique en fonction du temps pour l'élaboration du verre $Na_2ZnP_2O_7$ .....	69
<b>Figure IV. 2:</b> Spectres d'adsorption IR des verres $Na_2Zn_{(1-x)}M_xP_2O_7$ ( $x = 0, 1, 2$ et 5 % mole) dopés aux métaux de transition ( $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ et $Cu^{2+}$ ), à l'ambiante, a) NZPO 1, b) NZPO 2 et c) NZPO 3 respectivement .....	72
<b>Figure IV. 3 :</b> Courbe de conductivité électrique totale $\sigma_{ac}(\omega)$ , en fonction de la fréquence du verre NZPO non dopé .....	74
<b>Figure IV. 4:</b> Courbes de conductivité électrique $\sigma_{ac}$ du verre NZPO 1 dopés par le ( $Ni^{2+}$ ) pour les concentrations : (a):1 % mole, (b): 2 % mole, (c): 5 % mole, respectivement.....	75
<b>Figure IV. 5:</b> Courbes de conductivité électrique $\sigma_{ac}$ du verre NZPO 2 dopés par le ( $Co^{2+}$ ) pour les concentrations : (a) : 1 % mole, (b) : 2 % mole, (c) : 5 % mole, respectivement.....	76
<b>Figure IV. 6:</b> Courbes de conductivité électrique $\sigma_{ac}$ du verre NZPO 3 dopés par le ( $Cu^{2+}$ ) pour les concentrations : (a) : 1 % mole, (b) : 2 % mole, (c) : 5 % mole, respectivement.....	77
<b>Figure IV. 7 :</b> Diagramme d'Arrhenius représentatif du logarithme du ( $\sigma_{ac} * T$ ) en fonction de l'inverse de la température pour le verre pur et dopé aux métaux de transition (NZPO 1) $Ni^{2+}$ ,	

(NZPO 2) $\text{Co}^{2+}$ et (NZPO 3) $\text{Cu}^{2+}$ pour les concentrations (a) : 1 % mole, (b) : 2 % mole, (c) : 5 % mole, respectivement.....	79
<b>Figure IV.8 :</b> Variation de la conductivité $\sigma_{dc}$ et l'énergie d'activation $\Delta E_{dc}$ à $T_T = 373 \text{ K}$ , pour des verres de type $\text{Na}_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ en fonction du rayon ionique $R_c$ des dopants, (NZPO 1) $\text{Ni}^{2+}$ , (NZPO 2) $\text{Co}^{2+}$ , (NZPO 3) $\text{Cu}^{2+}$ pour les concentrations a) : 1 % mole, b) : 2 % mole, c) : 5 % mole, respectivement .....	80
<b>Figure IV.9:</b> La variation de l'exposants en fonction de la température pour les verres phosphate non dopés ( $x = 0$ % mole.) et dopé par le $\text{Ni}^{2+}$ (NZPO 1), $\text{Co}^{2+}$ (NZPO 2) et le $\text{Cu}^{2+}$ (NZPO 3), pour les concentrations : a) 1 % mole, b) 2 % mole et c) 5 % mole, respectivement	83
<b>Figure IV.10:</b> La différence d'énergie entre deux états localisés .....	83
<b>Figure IV.11:</b> Variation de la permittivité diélectrique réelle en fonction de la fréquence pour différentes températures de traitement pour le verre NZPO pur .....	84
<b>Figure IV.12:</b> Évolution de la permittivité réelle $\epsilon'(\omega)$ , en fonction du logarithme de la fréquence pour le verre phosphate dopé par le nickel NZPO 1. Pour les concentrations a) : 1 % mole b) : 2 % mole et c) : 5 % mole .....	85
<b>Figure IV.13:</b> Évolution de la permittivité réelle $\epsilon'(\omega)$ , en fonction du logarithme de la fréquence pour le verre phosphate dopé par le cobalt NZPO 2. Pour les concentrations a) : 1 % mole b) : 2 % mole et c) : 5 % mole .....	86
<b>Figure IV.14:</b> Évolution de la permittivité réelle $\epsilon'(\omega)$ , en fonction du logarithme de la fréquence pour le verre phosphate dopé par le cuivre NZPO 3. Pour les concentrations a) : 1 % mole b) : 2 % mole et c) : 5 % mole .....	87
<b>Figure IV.15:</b> Évolution du $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence pour le verre de phosphate non dopé .....	88
<b>Figure IV.16:</b> Évolution du $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence pour les verres phosphate dopés par le nickel (NZPO 1), pour les concentrations a) : 1 % mole, b) : 2 % mole. et c) : 5 % mole, respectivement.....	89
<b>Figure IV.17 :</b> Évolution du $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence pour les verres phosphate dopés par le cobalt (NZPO2), pour les concentrations a) : 1 % mole, b) : 2 % mole. et c) : 5 % mole, respectivement.....	90
<b>Figure IV.18:</b> Évolution du $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence pour les verres phosphate dopés par le cuivre (NZPO 3), pour les concentrations a) : 1 % mole, b) : 2 % mole. et c) : 5 % mole, respectivement.....	91

---

**Liste des tableaux :**

<b>Tableau I.1:</b> Classification des oxydes selon leur aptitude à la vitrification d'après Zachariasen	6
<b>Tableau I.2:</b> Données expérimentales pour SiO <sub>2</sub> et GeO <sub>2</sub> .....	8
<b>Tableau III.1 :</b> Symboles employés pour la dénomination des modes de vibration moléculaire	64
<b>Tableau IV.1 :</b> Composition des verres élaborés .....	70
<b>Tableau IV.2 :</b> Les paramètres d'Arrhenius obtenu par l'ajustement de la conductivité électrique des échantillons vitreux élaborés .....	79

# Sommaire

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## Chapitre I : Généralités sur les verres

I.1. Introduction.....	4
I.2. Théorie structurale de vitrification .....	4
I.2.1. Théorie structurale de vitrification.....	4
I.2.2. Structure des verres .....	7
I.3. Ordre dans les verres .....	8
I.3.1. Échelles d'ordre dans les verres .....	8
I.3.2. Les règles de Zachariasen .....	9
I.3.2. Conséquence des règles de Zachariasen .....	10
I.4. L'influence des ions formateurs et modificateurs .....	1
I.4.1. L'influence de $R_2O$ .....	11
I.4.2. L'influence de $RO$ .....	12
I.4.3. L'influence de $R_2O_3$ .....	12
I.5. Élaboration des verres .....	13
I.6. Les verres de phosphate .....	13
I.6.1. Vitrification des phosphates et structure .....	14
I.6.2. Structure d'un phosphate .....	15
I.6.3. Structure des verres de phosphate .....	15
I.6.4. Définition des sites $Q_n$ et les entités structurales .....	17
I.7. Conclusion .....	19
I.8. Bibliographie .....	20

## Chapitre II : Conduction électrique et mécanique de relaxation diélectrique

II.1. Préambule .....	22
II.2. Notion de polarisation, susceptibilité et permittivité.....	22
II.3. Différents types de polarisations diélectriques .....	23
II.4. Influence de la fréquence .....	28
II.5. Variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence .....	29

II.6. Influence de la température sur la réponse diélectrique .....	30
II.7. Base de physique sur la polarisation des diélectriques .....	30
II.7.1. Rappels théorique sur le phénomène de relaxation diélectrique .....	30
II.7.2. Rappel sur la théorie phénoménologique de la conductivité .....	31
II.8. Description phénoménologique des mécanismes de polarisation et de conductivité dans les diélectriques .....	32
II.8.1. Le phénomène de conduction ionique .....	32
II.8.2. Phénomène de polarisation ou propriétés diélectriques .....	37
II.9. Courants dans les diélectriques .....	38
II.10. Relation entre phénomène de polarisation et conductivité en courant continu .....	43
II.11. Conclusion .....	47
II.12. Bibliographie .....	48

## **Chapitre III : Matériels et méthodes**

III.1. Introduction .....	50
III.2. Les différentes méthodologies expérimentales utilisées : généralités .....	50
III.3. Description du principe de la SIC .....	51
III.3.1. Rappels théoriques .....	51
III.3.2. Échantillon et montage expérimental .....	53
III.4. Spectroscopie Infrarouge .....	59
III.4.1. Introduction .....	59
III.4.2. Principe de fonctionnement .....	60
III.5. Appareillage et protocole .....	61
III.5.1. Équipement .....	61
III.5.2. Source de lumière infrarouge .....	62
III.5.3. Les détecteurs .....	63
III.5.4. Mesures .....	64
III.6. Identification des vibrations .....	64
III.7. Manipulations des échantillons .....	65
III.8. Conclusion .....	66
III.9. Bibliographie .....	67

## Chapitre IV: Résultats expérimentaux et Interprétation

IV.1. Introduction .....	69
IV.2. Élaboration .....	69
IV.2.1. Élaboration des verres diphosphate.....	69
IV.2.2. Élaboration des verres $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ de la phase pure.....	69
IV.2.3. Élaboration des verres de la phase dopée de type $\text{Na}_2\text{Zn}(1-x)\text{MxP}_2\text{O}_7$ (M = Ni, Cu et Co) .....	70
IV.3. Méthode de caractérisation des verres .....	71
IV.3. 1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge .....	71
IV.3. 2. Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe .....	75
IV.4. Mesures électriques des verres diphosphate purs et dopés .....	75
IV.4.1. Détermination de l'énergie d'activation $\Delta E_{dc}$ et le facteur pré-exponentielle $\sigma_0$	79
IV.4.2. L'évolution de la conductivité $\sigma_{dc}$ et l'énergie d'activation $\Delta E_{dc}$ en fonction du rayon ionique des dopants .....	81
IV.5. Mesures diélectriques.....	85
IV.5.1. Mesures des permittivités réelles en fonction de la fréquence.....	85
IV.5.2. Mesures des pertes diélectriques en fonction de la fréquence .....	89
IV.6. Conclusion .....	93
IV.7. Bibliographie.....	94
Conclusion générale .....	96

## Introduction générale

Depuis la plus haute antiquité, les besoins de l'homme en matériaux vitreux n'ont pas cessé d'évoluer et de nos jours, il est omniprésent dans la vie quotidienne. Le verre est utilisé dans d'innombrables secteurs stratégiques : bâtiment, automobile, santé, informatique, télécommunications, optique et optronique...L'automatisation et l'optimisation des procédés de fabrication ont permis de répondre aux cahiers des charges correspondants.

Pour la majorité des applications concernées, les verres utilisés sont à base de silicates ;borates, et phosphates, spécialement adaptés afin de répondre aux spécifications. Pour certaines applications photoniques, les verres de cette gamme classique présentent des limites intrinsèques qui ne leur permettent pas de répondre aux besoins [1]. Tandis que les verres fluorés à base de Zirconium repoussent ces limites en raison de leur faible énergie de phonon et de leur large domaine de transparence, ils ne constituent pas pour autant un matériau universel. Les verres de chalcogénures présentent aussi quelques avantages, notamment une transparence dans la troisième fenêtre optique. Cependant leur tenue mécanique modeste et la difficulté à éliminer les impuretés absorbantes posent de réels problèmes.

L'émergence des verres phosphate ouvre des perspectives prometteuses pour diverses applications très spécifiques comme celles qui demandent une résistance à l'acide fluorhydrique ou une bonne transparence dans l'ultraviolet font appel à des verres de phosphate insolubles. D'une manière générale, les verres de phosphate ont surtout fait l'objet d'études fondamentales visant une meilleure connaissance de leur structure et donc une meilleure compréhension de leurs propriétés. Citons en premier lieu, les verres des systèmes  $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_5$  ou encore les verres d'oxy-nitride qui sont utilisé matrice de stockage des radioactif. Ces verres de phosphate ne doivent en aucun cas s'hydrolyser, ni dévitrifier lors d'une élévation de température et ils doivent posséder un haut pouvoir de stabilisation des particules radioactives pour le stockage de ces déchets [2].

Un deuxième domaine, où les verres de phosphate sont très intéressants est celui des applications biomédicales [3]. Les apatites (composition à base  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ ), sous forme vitreuse ou vitrocéramiques [4,5], sont développées pour pallier les défauts osseux du corps humain, en raison de leur composition similaire au minéral qui constitue l'os. Les matériaux à base de phosphate de calcium sont également de bons candidats comme matériaux bio-résorbables du fait de leur comportement vis-à-vis de la solubilité, depuis que celle-ci peut être contrôlée en modifiant leur composition chimique. Ils peuvent alors être employés comme fils résorbables pour les points de suture ou encore pour la fixation de l'os avec un implant. Ces propriétés de

biocompatibilité ont motivé un nombre d'études extrêmement important sur cette famille de composés phosphatés.

Le présent travail porte sur l'exploration et la synthèse des nouveaux verres phosphate de zinc dopé aux métaux de transition. Nous nous sommes intéressés particulièrement aux propriétés électrique et diélectrique du système  $\text{Na}_2\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$  avec  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$  et  $\text{Co}$  pour les concentrations 1, 2 et 5 % mole, respectivement. Le plan de ce travail se décompose de la manière suivante :

- ✓ Dans le **premier chapitre**, nous rappelons une étude bibliographique sur la nature et la structure des verres, comme il décrit le phénomène de transition vitreuse et les différents critères de vitrification.
- ✓ Le **deuxième chapitre** est consacré à l'étude des phénomènes de transport ionique et relaxation diélectrique dans les solides.
- ✓ Le **troisième chapitre** présente une série d'analyses physiques mises en œuvre. Les caractérisations correspondantes sont classées en deux catégories : structurale (infrarouge) ; électriques et diélectriques (Spectroscopie d'impédance complexe).
- ✓ Le **dernier chapitre** porte sur l'étude du mode opératoire relatif à l'élaboration des phases pures et dopées aux métaux de transition. Nous rapportons de même les résultats des différents résultats trouvés. Enfin, pour clore notre travail, nous présentons une conclusion générale où nous soulignons les points essentiels qui peuvent être dégagés de notre étude.

**Bibliographie :**

- [1] Sauze. A., Etude de la substitution oxygène / azote dans le tétraèdre  $PO_4$  : optimisation de la durabilité chimique des verres de phosphates. Caractérisation de l'oxynitride de phosphore pon comme pseudo-silice, thèse de l'université Rennes1, 1998.
- [2] Ewing. R. C., Wang L.M., Phosphates as Nuclear Waste Forms, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48, p. 673-699, 2002.
- [3] Lucas. J., Les nouveaux verres, *Rev. Phys. Appl*, 21, p. 683-687,1986.
- [4] Parker. G., *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. In, *Guide-Wave Optical Communications: Materials*, Elsevier, p.3703-3707, 2001.
- [5] Vogel. J., Wangep. P., and Hartmann. P., Phosphate glasses and glass-ceramics for medical applications, *Glass science and technology*, 70, p. 220-223, 1997.

# **Chapitre I :**

# **Généralités sur les**

# **verres**

## I.1. Introduction :

Les verres constituent un ensemble extrêmement varié de produit dont les propriétés sont innombrables. Celle-ci dépend fortement des traitements subis par ce dernier, notamment thermique. La caractéristique principale de tous les verres rencontrés est leurs isotropies due à leur structure amorphe, ce qui implique l'absence d'ordre au moins à moyenne et à longue distance. Leur développement résulte aujourd'hui de la somme des connaissances théorique acquise sur la structure des matériaux. La structure des verres est représentée par un réseau désordonné, caractérisé par des coordinations de formateurs de réseau entouré d'anions lesquelles sont entouré les sommets, l'hypothèse du réseau désordonné formule les conditions de formation des verres.

## I.2. Théorie structurale de vitrification :

De nombreuses approches ont été proposés pour expliquer la formation des verres, on peut les ranger en deux classes : les unes sont fondées sur des conditions cinétiques et négligent en première approche la structure, les autres cherchent à établir des corrélations entre la structure et l'aptitude à la vitrification. L'approche structurale est basée sur des considérations cristallographiques ou sur la nature des liaisons.

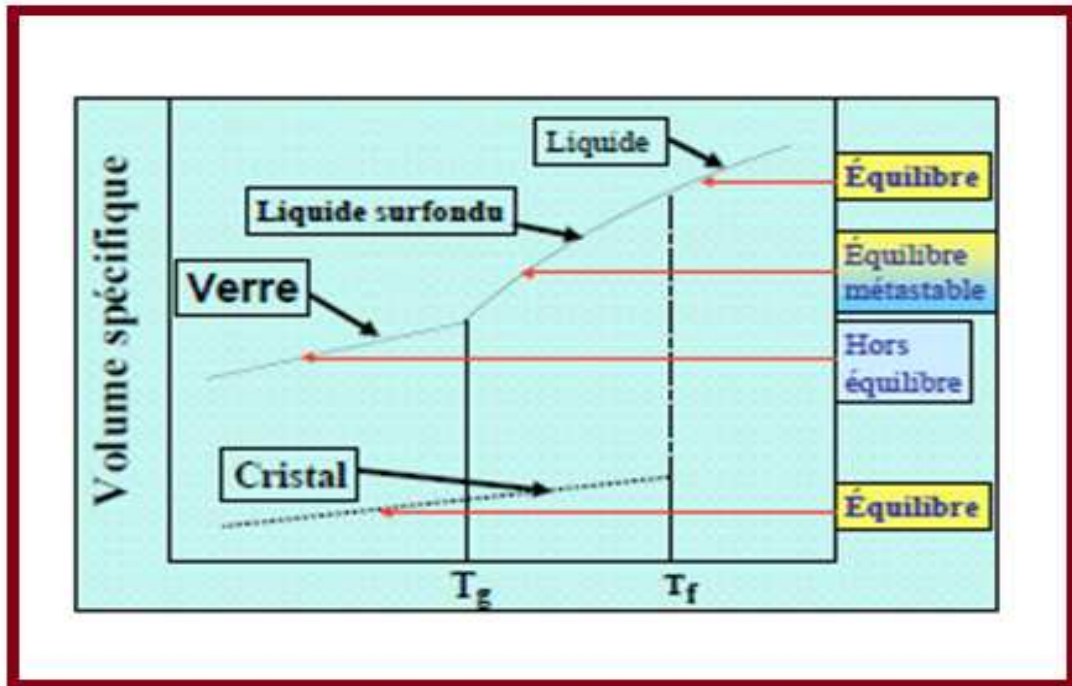
### I.2.1. État vitreux, et structuration des verres :

#### I.2.1.1. Définition :

À ce jour, la seule définition du verre sur laquelle la communauté s'accorde est : un matériau inorganique présentant le phénomène de transition vitreuse [1]. D'un point de vue thermodynamique, le verre est obtenu à partir d'une phase liquide surfondue solidifiée au point de transition vitreuse  $T_g$  [2]. Lors du refroidissement du liquide, si la viscosité est trop importante ou le refroidissement très rapide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire et un liquide surfondu est alors obtenu comme on l'a montré sur (la figure I.1) [3]. Aucune discontinuité de la pente de l'enthalpie  $H$  (ou autre grandeur intensive du système comme le volume  $V$ ) n'est pas alors observée au point de fusion  $T_f$  à la différence du refroidissement lent permettant d'obtenir un cristal pour lequel on observe une variation de  $H/V$ ). La viscosité du liquide augmente alors de manière exponentielle jusqu'à atteindre environ  $10^{13}$  poises [4].

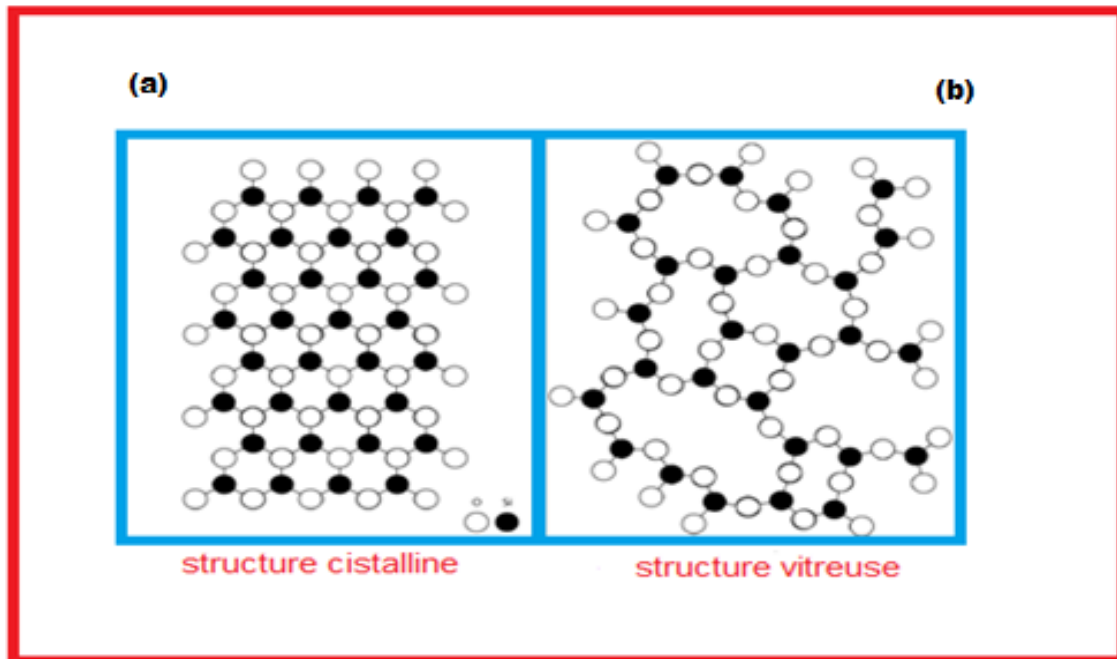
À cette viscosité, le liquide surfondu commence à se « figer », c'est-à-dire que la rigidité empêche les mouvements microscopiques locaux. Un changement de pente de l'enthalpie est alors constaté. La température à laquelle se produit ce changement correspond à la température de transition vitreuse  $T_g$  [2]. Pour une température inférieure à  $T_g$ , le matériau est un solide avec le désordre structural d'un liquide, appelé verre. Son entropie est plus élevée que dans un cristal

et le temps de relaxation nécessaire pour atteindre l'équilibre cristallin est plus long que le temps de l'expérience. C'est pourquoi on parle d'état métastable, car un verre évolue inévitablement vers l'état cristallin à plus ou moins long terme.



**Figure I. 1:** Variations thermiques du volume spécifique  $V$  lors du passage de l'état liquide à l'état solide pour un verre et un cristal [3].

À noter qu'il existe une structure entre le verre et les cristaux appelée « cristaux quasi-périodique » mise en évidence à l'état naturel [5], cette structure présente l'organisation ordonnée d'un cristal mais n'en possède pas la périodicité. On observe bien sur la (figure I.2) que dans les deux cas une organisation en tétraèdre à courte échelle, composée d'un atome de silicium pour quatre oxygène. Seule la structure cristalline reproduit cette organisation sous forme périodique. Il faut noter que le quatrième oxygène est ici caché par l'atome de silicium : il se situe derrière celui-ci, dans la profondeur de la feuille.



**Figure I. 2 :** Structure de SiO<sub>2</sub>, (a) phase cristalline et (b) phase vitreuse.

### I.2.1.2. Composition des verres :

Pour les verres Zachariasen [6], il écrivit en 1945 une monographie intitulée « Theory of X-ray diffraction in crystals », a établi une classification des oxydes permettant l'élaboration d'un verre selon 3 catégories : les formateurs de réseau, les modificateurs et les composés intermédiaires (tableau I).

- i) **Les formateurs de réseau :** sont des éléments qui peuvent à eux seuls former un verre. Les éléments les plus courants sont le silicium (sous la forme SiO<sub>2</sub>), le bore (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), le phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), le germanium (GeO<sub>2</sub>) et l'arsenic (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ces éléments métalliques de valence assez élevée (de 3 à 5) forment des liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène. Ils donnent des polyèdres de faible coordination (3 ou 4) liés par leurs sommets et forment le réseau vitreux [7].
- ii) **Les modificateurs :** les oxydes ne peuvent pas former de verre à eux seuls dans des conditions de refroidissement normales. C'est des alcalins, des alcalino-terreux et, dans une moindre mesure, certains éléments de transition et les terres rares. Leur rayon ionique plus important que celui des formateurs, lié à une charge faible implique une diminution de la covalence de leurs liaisons avec les atomes d'oxygène. À l'échelle macroscopique, leur addition à des formateurs provoque une diminution de la température du liquide et de la viscosité du liquide. Ils sont aussi appelés « fondants » en raison de ces propriétés facilitant l'élaboration du verre.

**iii) Les intermédiaires :** sont soit des formateurs, soit des modificateurs du réseau vitreux (en fonction de la composition du verre). Les principaux éléments intermédiaires dans les verres d'oxydes sont l'aluminium, le zinc, le fer, ou encore le titane.

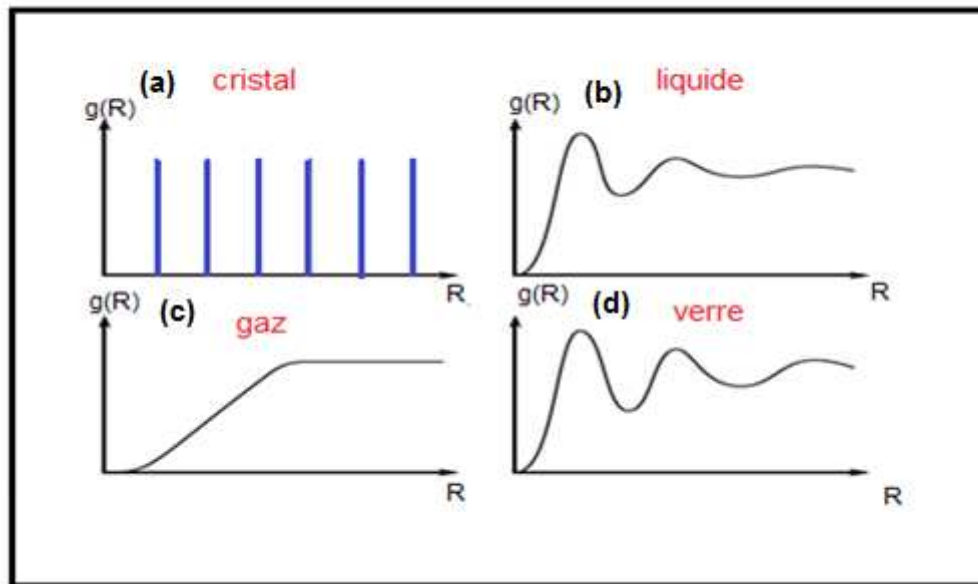
Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
GeO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	PbO
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	ZnO
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	CdO
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	TiO <sub>2</sub>

**Tableau I.1:** Classification des oxydes selon leur aptitude à la vitrification d'après Zachariasen [6].

### I.2.2. Structure des verres :

Un verre est un solide amorphe [8], qui peut être vu comme un réseau tridimensionnel semblable à celui d'un cristal sauf l'ordre à courte distance est conservé. L'utilisation de la fonction de corrélation  $g(R)$  permet de traduire cette organisation [9]. D'un point de vue chimique, on peut considérer un atome A, choisi arbitrairement dans une structure, que  $g(R)$  traduit la probabilité de présence d'un atome B à une distance R de A (voir figure I. 3) :

- ✓ Dans un solide cristallisé,  $g(R)$  est composé de pics discrets traduisant l'agencement périodique des atomes à des positions extrêmement précises.
- ✓ Dans le cas d'un gaz parfait la disposition totalement aléatoire des atomes conduit à une probabilité de présence constante à n'importe quelle distance.
- ✓ Dans un liquide on peut distinguer deux ou trois pics larges dont la position et l'élargissement proviennent des fluctuations des atomes autour de positions qui correspondent souvent aux deux premières sphères de coordination rencontrées dans les phases cristallines. C'est ce dernier type de situation qui est présent dans les matériaux vitreux dont la structure se rapproche de celle d'un liquide [10].



**Figure I. 3:** Fonctions de corrélation: (a) dans le cas d'un cristal, (b) le cas d'un liquide, (c) un gaz parfait, (d) le verre [10].

### I.3. Ordre dans les verres :

#### I.3.1. Échelles d'ordre dans les verres :

Contrairement aux solides cristallins, les solides amorphes ne comportent pas d'ordre à longue distance [10]. La structure d'un solide amorphe se caractérise par la présence de plusieurs échelles d'ordre [11]. Un exemple de verre étudié dans ce paragraphe, une composition de type  $AX_4$  où chaque atome A est entouré de 4 atomes X, formant une structure tétraédrique (voir figure I.4).

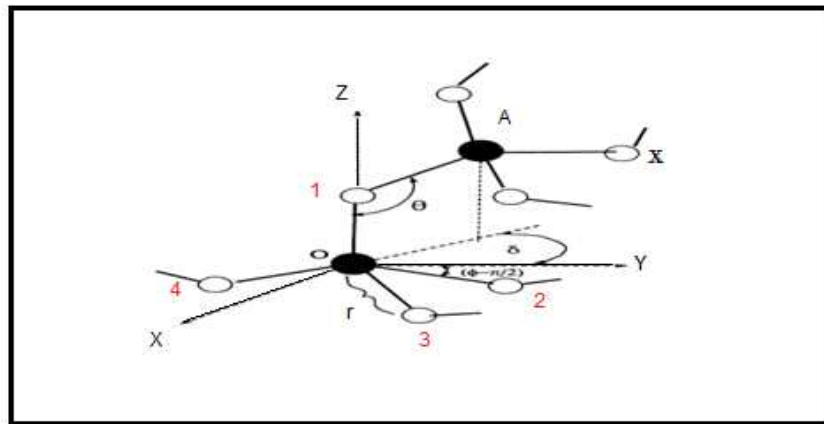
L'ordre à petite échelle (Short-Range Order: SRO) caractérise l'environnement proche de chaque constituant atomique, chaque voisin (et son environnement) étant considéré semblable aux autres.

L'angle inter-tétraédral  $\theta$  ainsi que la distance interatomique A–X notée  $r$  est des paramètres propres au SRO. Par contre, l'angle diédral  $\delta$ , n'appartient pas au SRO. L'agencement des différentes structures tétraédrales correspond à une organisation sur une échelle plus grande que l'on appelle ordre à échelle intermédiaire (Intermediate-Range Order: IRO). Cet ordre est à considérer dans les matériaux amorphes et en particulier quand il n'y a pas de symétrie parfaite dans la distribution spatiale des entités  $AX_4$ . La dimension caractéristique du SRO est de l'ordre de  $5\text{\AA}$ , celle de l'IRO de l'ordre de  $10\text{\AA}$ .

Les données expérimentales concernant ces paramètres géométriques sont résumées dans le (tableau I.2).

L'angle inter-tétraédral moyen donné, relatif aux liaisons Si – O – Si, est une valeur moyenne mesurée. La détermination de sa distribution ainsi que sa valeur locale dans certaines structures particulières sont nécessaires à la compréhension de l'IRO. L'angle O – Si – O, c'est à dire l'angle tétraédral  $\Phi$ , est très proche de  $109,5^\circ$ , les tétraèdres étant presque parfaits [12].

L'ordre à longue échelle (Long-Range Order : LRO) correspond à la possibilité de répétition de l'IRO, pouvant donner naissance à une périodicité s'étendant sur une grande échelle. On parle alors de microcristaux [13]. Enfin, l'ordre à échelle globale (Global-Range Order: GRO) caractérise l'organisation à l'échelle macroscopique. Cet ordre est une sorte de rupture du LRO, car autrement, la structure du verre serait cristalline. Le GRO régit des propriétés telles que l'homogénéité et l'isotropie du verre.



**Figure I.4 :** Structure moléculaire d'un verre tétraédrique de type  $AX_4$ . L'angle inter-tétraédral  $\theta$ , l'angle diédral  $\delta$  ainsi que la distance inter-atome A – X notée  $r$  sont représentés [11].

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>GeO<sub>2</sub></b>
$r$	1,61 Å	1,74 Å
$\theta$	$151^\circ$	$133^\circ$

**Tableau I.2:** Données expérimentales pour SiO<sub>2</sub> et GeO<sub>2</sub> [12].

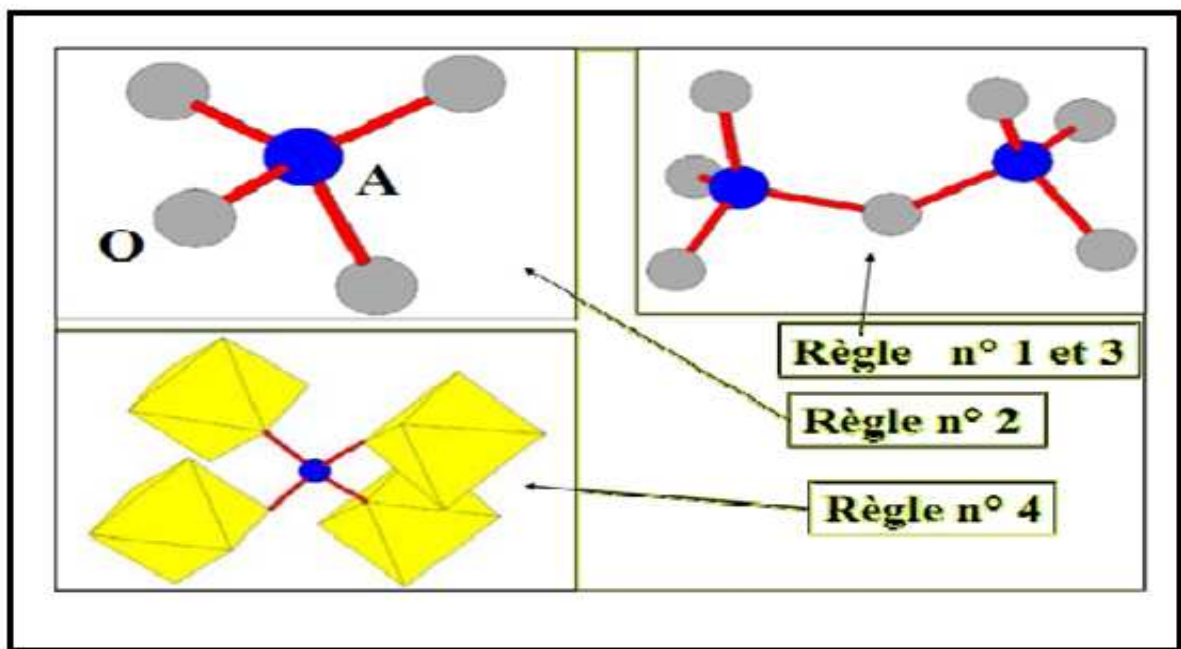
### I.3.2. Les règles de Zachariasen :

Les connaissances actuelles relatives à la structure des verres sont en accord avec les règles énoncées par le physicien américain W.H.Zachariasen [6], tout au moins dans le cas des oxydes, son objectif, dans sa réflexion sur l'état vitreux, fut d'examiner en quoi la structure des verres pouvait se rapprocher de celle des cristaux et comment, dans le cas des oxydes, était-il possible d'observer des arrangements atomiques similaires? Partant de l'hypothèse que les verres sont

constitués de groupements oxygénés  $[AO_n]$ , avec A est un atome, ces règles s'énoncent de la manière suivante [14]:

1. Un atome d'oxygène ne peut être lié à plus de deux atomes A.
2. Le nombre d'atomes d'oxygène entourant un atome A doit être petit.
3. Les polyèdres oxygénés partagent entre eux des sommets et non des faces : ce qui permet une orientation aléatoire de deux groupements adjacents et ce qui est à l'origine de la perte de l'ordre à longue distance comme dans le cas de la silice vitreuse,
4. Chaque polyèdre partage au moins trois de ces sommets avec ses voisins.

Ces quatre règles sont illustrées sur la (figure I.5), comme le font remarquer les auteurs W.H Zachariasen et M.G Ingraham [15], seule les deux premières règles sont importantes. Par exemple, dans les verres phosphate les caractérisations structurales les plus avancées mettant en évidence pour certaines compositions, par exemple  $NaPO_4$ , l'existence de chaînes phosphatées où les tétraèdres  $[PO_4]$ , à l'intérieur de la chaîne, partagent seulement deux de ses sommets avec les groupements phosphates voisins.



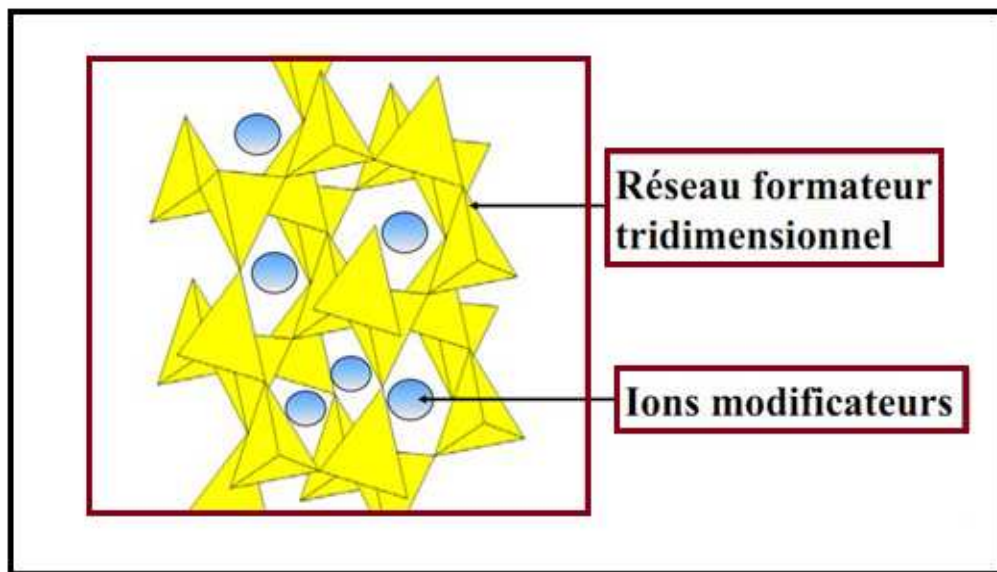
**Figure I. 5 :** Schéma illustrant chacune des règles de Zachariasen. Le polyèdre de base est un tétraèdre  $AO_4$ , dans le cas de la règle n°4 (bas de la figure) il partage ses sommets avec quatre octaèdres oxygénés.

### I.3.3. Conséquences des règles de Zachariasen:

La deuxième règle fait mention des groupements structuraux où le nombre d'atomes d'oxygène entourant l'atome central A est faible : 3 et 4. Ces groupements sont respectivement  $BO_3$ ,  $PO_4$ ,  $SiO_4$ ,  $BeO_4$ ,  $AsO_4$ ,  $VO_4$ ,  $AlO_4$ , et  $GeO_4$ . Tous ses groupements sont caractérisés par

des liaisons très covalentes entre l'atome central et l'atome d'oxygène et l'état vitreux ne détruit pas ces liaisons. En s'associant entre eux, ces groupements peuvent former des ensembles plus au moins étendus dans une ou plusieurs directions de l'espace. Les oxydes d'élément tel que A sont donc des oxydes formateurs de verre et les atomes d'oxygène communs à deux groupements voisins seront considérés comme formant un pont entre ces groupements d'où leur nom d'atome d'oxygène pontant (voir [figure I. 6](#)). Il existe un consensus pour adopter le terme de réseau formateur. La notion de réseau doit être prise dans le sens de connexion et de continuité des éléments constitutifs et non dans le sens de la disposition régulière des atomes au sein d'un cristal [9].

L'introduction d'oxyde basique dans un système vitreux tel que  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ...etc, va avoir pour effet la rupture de liaisons pontantes au sein de la charpente covalente, d'où la formation de liaisons dites non pontantes (avec des atomes d'oxygène non pontants), dans le verre qui sont en fait des liaisons métal oxygène ionique. Ces oxydes à l'origine de la modification de la charpente covalente seront appelés oxydes modificateurs.

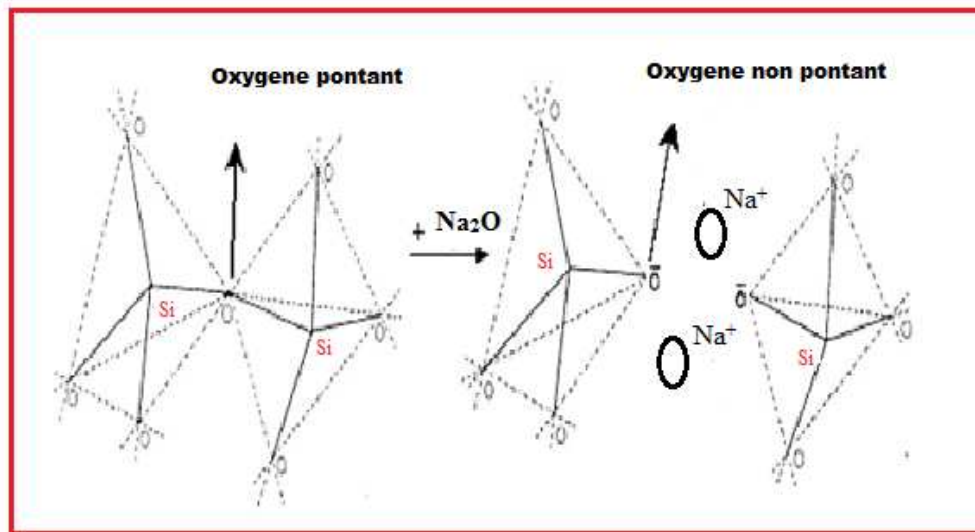


**Figure I.6:** Représentation schématique de la structure d'un verre oxygéné.

#### **I.4. L'influence des ions formateurs et modificateurs :**

##### **I.4.1. L'influence de $\text{R}_2\text{O}$ :**

L'introduction des ions alcalins dans le réseau vitreux entraîne un affaiblissement de la structure, ce qui se traduit par la modification de nombreuses propriétés lorsque la teneur en oxyde alcalins augmente. La solidité dans ces systèmes des verres augmente avec le nombre d'oxygène pontant. La liaison de l'ion  $\text{Na}^+$  est principalement ionique, l'ion  $\text{Na}^+$  tend à se coordonner avec les ions  $\text{O}^{2-}$  pour satisfaire sa coordinence 6 en se plaçant dans des vides relativement grands du réseau vitreux ([figure I.7](#)) [16].



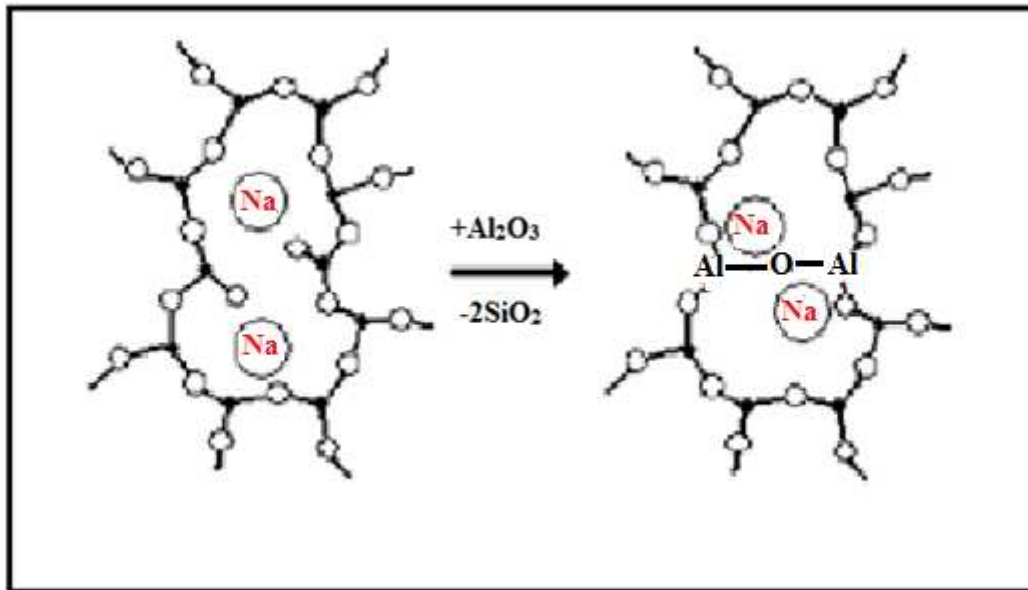
**Figure I.7 :** Rupture d'un pont Si-O-Si par l'oxyde modificateur  $\text{Na}_2\text{O}$   
 (a) réseau de silicium Si intact, (b) formation d'oxygène non pontant [16].

#### I.4.2. L'influence de RO :

Outre les oxydes alcalins, les verres contiennent des oxydes alcalino-terreux parmi lesquels le plus courant est l'oxyde de  $\text{CaO}$ . Cette fois encore l'introduction  $\text{CaO}$  entraîne l'existence d'ions  $\text{O}^{2-}$  n'échangeant plus qu'une liaison et crée ainsi des ruptures dans le réseau. Mais la liaison  $\text{Ca-O}$  est considérablement plus forte que la liaison  $\text{Na-O}$ , à cause de la bivalence de  $\text{Ca}^{2+}$  de sorte que les deux oxygènes non pontant se trouvent liés à travers l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ , connaissant la façon dont  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  s'insèrent dans le réseau on peut donner un modèle de cette structure pour un verre sodocalcique. Comme pour les alcalins, les dimensions des ions font apparaître des différences dans les forces de liaisons. Il n'est pas possible d'assigner à tous les cations les fonctions de formateur de réseau ou de modificateur car il arrive souvent que les états intermédiaires existent. Pour cette raison il y'a lieu de s'attendre à ce que certains cations occupent des positions mixtes, tandis que d'autres changent de fonction en accord avec la position particulière du verre [7].

#### I.4.3. L'influence de $\text{R}_2\text{O}_3$ :

Parmi les oxydes introduits dans la composition chimique des verres se trouvent l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), son rayon est de 0,057 nm et le rapport  $r_{\text{Al}}/r_{\text{O}}$  est de 0,43. Ce ion se situe à la limite entre la coordinence 4 et la coordinence 6. Les cations  $\text{Al}^{3+}$  sont entourés des ions  $\text{O}^{2-}$ , il se trouve ainsi lié solidement et pour la saturation de la coordinence il faut 6 oxygène  $\text{O}^{2-}$ . La (figure I.8) représente le remplacement de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce qui permet de compenser les charges des cations  $\text{Na}^+$  et de polymériser la structure.



**Figure I. 8 :** Schématisation en deux dimensions d'un verre de formule  $R_2O_3$  d'après Zachariasen [17].

### I.5. Élaboration des verres :

On peut obtenir le verre par trois voies différentes:

- 1- À partir d'une phase gazeuse par la condensation du gaz (vapeur) qui donne de verre sous forme des couches minces, cette méthode est applicable aux métaux Si, Ge et les alliages métalliques.
- 2- À partir d'une phase solide par la déformation de la structure cristalline sous l'effet du rayonnement ou des actions mécaniques.
- 3- À partir d'une phase liquide, cette technique est la plus employée dans la synthèse du verre, elle est basée sur de fondre les matériaux principaux jusqu'à l'obtention d'un liquide surfondu qu'il suit par un refroidissement très rapide (vitesse de refroidissement suffisamment rapide) pour éviter la recristallisation.

### I.6. Les verres de phosphate :

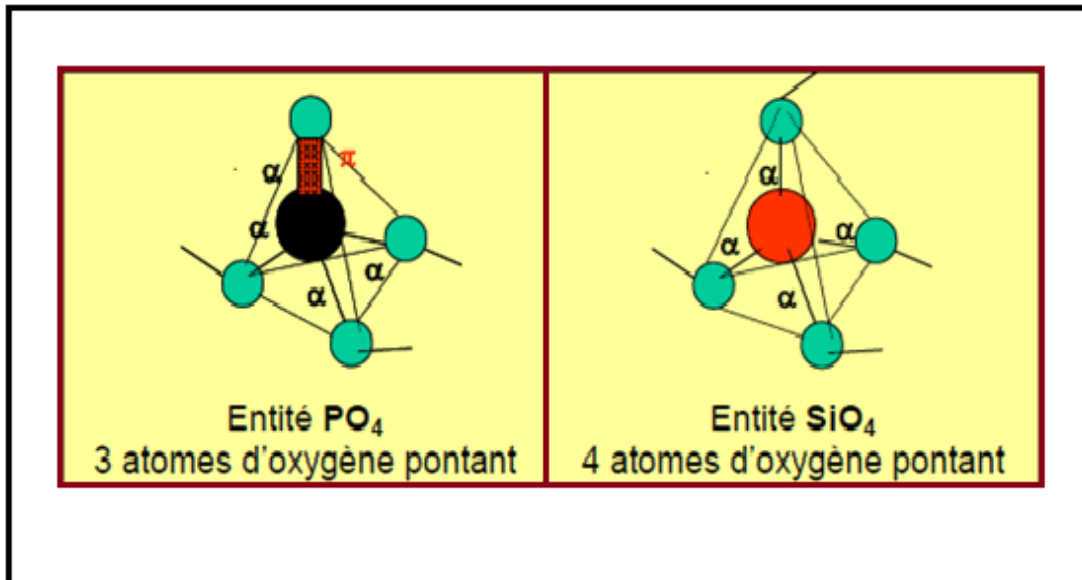
Cette partie est consacrée à la présentation générale des verres phosphate. Nous rappellerons dans un premier temps la nomenclature ainsi que la notion utilisée pour décrire les entités phosphate dans ces matériaux amorphes. Les verres phosphate se singularisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV [18] et leur faible transparence dans l'IR [19]. Les verres phosphate sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares tels que l'euporium ( $Er^{3+}$ ).

Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications laser, amplificateurs optiques compacts [20,21]. Cependant, les verres phosphatés s'accompagnent d'une faible

durabilité chimique. Pour pallier cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition.

### I.6.1. Vitrification des phosphates et structure :

#### ❖ Conséquence de la pentavalence du phosphore :



**Figure I. 9:** Comparaisons des entités structurales de base dans  $P_2O_5$  et dans  $SiO_2$ .

La structure électronique du phosphore P est  $(Ne) 3s^2 3p^3$  pentavalent, le phosphore adopte une conformation tétraédrique en raison de son hybridation  $sp^3$  dans l'oxyde  $P_2O_5$  qui est formateur de verre au même titre que  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$ ,..., dans la classification de Zachariasen. La spécificité des verres phosphate est due, pour l'essentiel, à la charge du phosphore plus élevée que celle des autres éléments ( $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $B^{3+}$ ), générateurs d'oxydes vitrificateurs. Elle a les conséquences structurales et chimiques suivantes [9]:

i) Dans les tétraèdres  $PO_4$  de  $P_2O_5$ , cette charge élevée entraîne la présence d'électrons occupant des orbitales  $\pi$ , localisés sur une des quatre liaisons phosphore-oxygène, en formant une double liaison  $P=O$  [22] et limite ainsi la réticulation du tétraèdre à 3 contrairement à celle de  $SiO_4$  qui est maximale (figure I. 9). La double liaison est caractérisée par une distance P-O particulièrement courte, inférieure à 1,45 Å dans les différentes variétés de  $P_2O_5$  alors que les distances P-O pontantes sont comprises entre 1,56 et 1,60 Å. L'ordre de grandeur de la distance P-O est donc une signature du caractère  $\pi$  de cette liaison et simultanément de son rôle de liaison pontante (longue distance) ou non pontante (courte distance). Dans un verre, les études structurales sont par nature moins précises : des expériences de diffraction de neutrons à haute

résolution sur un métaphosphate de sodium ont permis de déceler seulement deux types de liaisons P-O avec des distances respectives de 1,64Å et 1,50 Å.

L'influence des ions modificateurs devra être aussi analysée. L'apport de la chimie théorique peut être pertinent, mais pour des raisons de calcul, il ne peut s'appliquer qu'à de petites entités structurales.

ii) Le champ électrostatique de l'atome de phosphore est le plus élevé. Il est à l'origine du caractère très acide des verres phosphate, c'est-à-dire de leur fort pouvoir accepteur d'anions  $O^{2-}$ .

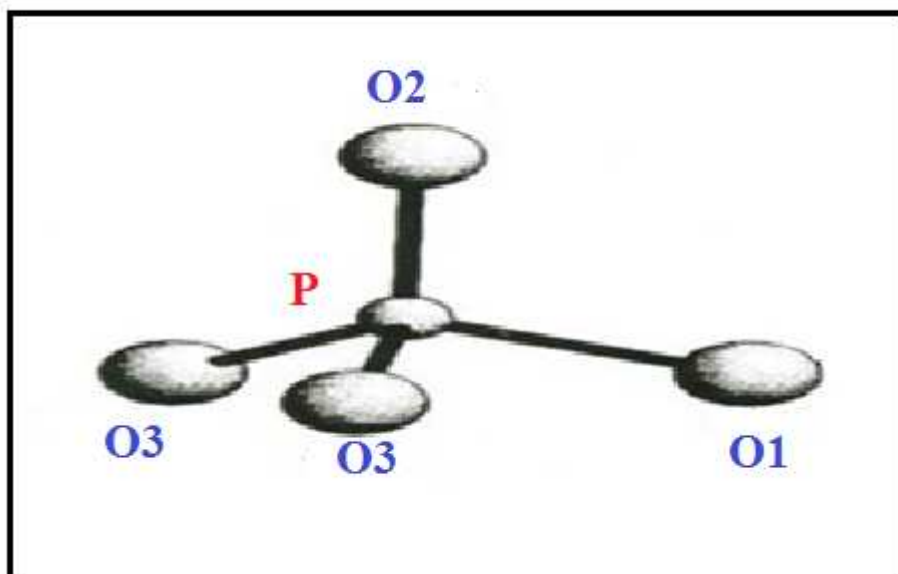
Ce fort champ électrostatique est responsable de la faible intégration des phosphates dans les verres silicates (le silicium avec un champ électrostatique élevé forme des groupements  $SiO_4$  concurrents des  $PO_4$ ) s'entourant de préférence de cations modificateurs de faible liaison antagoniste (P-O-M). Par contre, les cations de charge 3+ tels que  $B^{3+}$  (cation formateur) et  $Al^{3+}$  (cation intermédiaire) s'intègrent facilement dans un réseau phosphate pour former des réseaux vitreux boro-phosphates ou alumino-phosphates par délocalisation des électrons  $\pi$ .

### **I.6.2. Structure d'un phosphate :**

L'unité structurale d'un phosphate est le tétraèdre d'un phosphate  $[PO_4]$  ou les distances P-O varient de 1,45 à 1,65 Å en fonction des divers arrangements. Sur un plan physico-chimique, les liaisons P-O sont très covalentes, ce qui induit des liaisons avec les ions métallique très ioniques. Les phosphates se caractérisent par trois formes allotropiques (hexagonale, orthorhombique et tétragonale). La forme hexagonale est métastable, elle se transforme progressivement autour de 350°C et passe à la forme tétragonale au point de fusion vers 580°C. À cause de la transformation lente de la forme tétragonale, les propriétés du verre changent dans cette phase allotropique à savoir la viscosité, l'indice de réfraction...etc, qui dépend aussi du temps de fusion et du refroidissement.

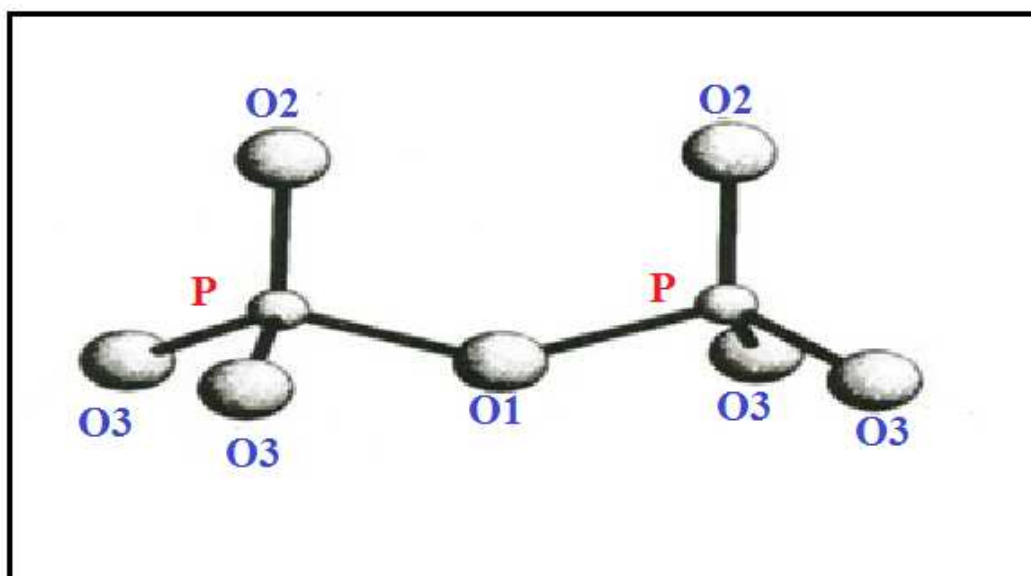
### **I.6.3. Structure des verres de phosphate :**

La structure de verre à base de  $P_2O_5$  est déterminée par les tétraèdres  $[PO_4]$ , ce type de structure est significativement moins rigide comparé au verre de  $SiO_2$ , du fait qu'il comporte un oxygène doublement lié, n'est ainsi relié au réseau que par trois liaisons (figure I. 10).



**Figure I.10:** Représentation schématique de la structure tétraédrique de  $[\text{PO}_4]$ .

Rappelons ainsi que le groupement  $[\text{P}_2\text{O}_7]$  est l'unité anionique de base dans tous les diphosphates. L'entité  $[\text{P}_2\text{O}_7]$  est formée de deux tétraèdres  $[\text{PO}_4]$  qui mettent en commun un oxygène pontant  $\text{O}_1$  dans la configuration représentée sur la (figure I.11). On peut remarquer essentiellement que la distance phosphore-oxygène pontant ( $\text{P}-\text{O}_1$ ) est supérieure à toutes les distances phosphore-oxygènes terminales ( $\text{P}-\text{O}_2$  et  $\text{P}-\text{O}_3$ ).

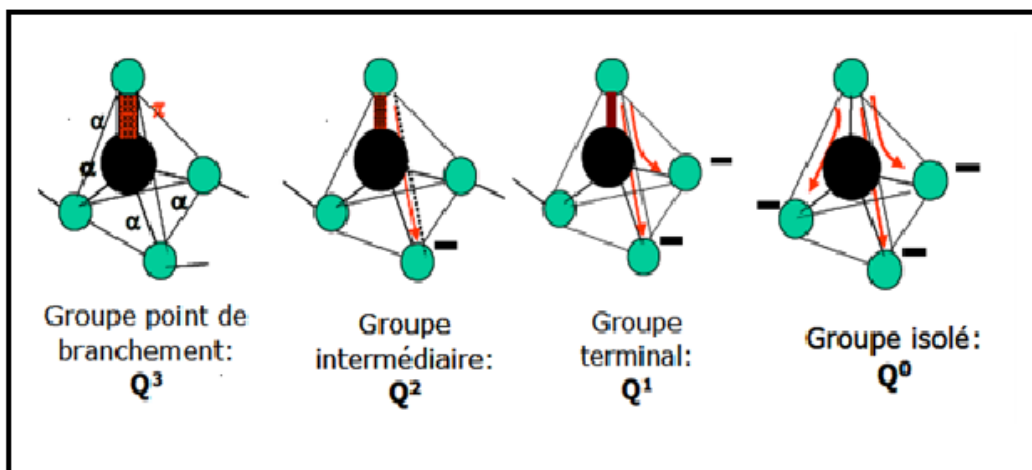


**Figure I.11:** La représentation du groupement  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ .

## I.6.4. Définition des sites $Q^n$ et les entités structurales :

### I.6.4.1. Définition des sites $Q^n$ :

Les modèles structuraux des verres de phosphate sont issus des premiers travaux sur la chimie des phosphates réalisés par Van Wazer [22]. Ils ne sont pas très différents de ceux proposés pour les verres de silicate ou de borate, et sont basés sur des enchaînements de tétraèdre  $PO_4$  liés par un ou plusieurs sommets. La notation  $Q^n$  est utilisée et correspond au degré de condensation de chaque tétraèdre  $PO_4$ , où "n" est le nombre d'oxygènes pontant (P-O-P) portés par tétraèdre. Cependant, il devient difficile de définir le nombre d'oxygènes pontant lorsque des polyèdres de cations commencent à assurer la continuité du réseau vitreux conjointement avec les tétraèdres  $PO_4$ , c'est pour cela, on définit les sites  $Q^n$  le nombre de tétraèdre  $PO_4$  liés à un tétraèdre donné. D'après la nomenclature des phosphates,  $Q^0$  représente donc les orthophosphates,  $Q^1$  est soit un tétraèdre de pyrophosphate, soit une extrémité de chaîne,  $Q^2$  est un milieu de chaîne et  $Q^3$  est un site de branchement dans les ultra phosphate. Les sites  $Q^4$  n'existe pas dans les verres de phosphate en raison de la charge +5 du phosphore, plus que celle élevée des autres formateurs classiques de réseau vitreux ( $Si^{4+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ) [23]. En effet, la pentavalence du phosphore a pour conséquence d'induire la présence d'électrons occupant des orbitales  $\pi$  sur les tétraèdres  $PO_4$ . Dans  $P_2O_5$ , les électrons  $\pi$  sont uniquement localisés sur une double liaison P=O. Par contre, pour les entités phosphatées provenant de la décondensation de  $P_2O_5$ , ils sont plus en moins délocalisés sur les liaisons non pontantes (P-O). La (figure I.12) représente le schéma habituel des entités  $Q^n$ .



**Figure I.12:** La représentation schématique des groupements phosphate.

Leur dénomination en termes de  $Q^n$  ; les atomes d'oxygène pontant étant liés à des groupes  $PO_4$  et les atomes d'oxygène non pontant ont leur charge négative neutralisée par un cation. Les flèches rouges indiquent la création de liaisons non pontantes.

Les électrons  $\pi$ , localisés sur la double liaison P=O (atome d'oxygène non pontant) dans le groupement point de branchement ( $P_2O_5$ ), sont de plus en plus délocalisés sur les liaisons P-O non pontantes suivant la série :  $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$  [19].

Tout modèle structural sur les verres phosphate découle de deux principes :

i) L'introduction d'oxydes modificateurs dans  $P_2O_5$  conduit à sa dépolymérisation et par conséquent, à la formation d'espèces plus courtes constituées de ces différents groupements. Pour un même groupement, l'introduction d'ions modificateurs provenant d'éléments d'électropositivité différente, peut affecter la nature de la liaison P-O adjacente à l'ion introduit comme l'indique l'approche de chimie théorique.

ii) Les environnements des atomes par leurs premiers voisins doivent être similaires à ceux observés dans les cristaux, par exemple, le phosphore entouré par quatre atomes d'oxygène dans la quasi-totalité des cristaux minéraux et une grande partie des cristaux organiques. Dans les verres, des entités  $[PO_4]$  sont toujours observées.

#### **I.6.4.2. Classification et nomenclature des phosphates (entités structurales) :**

Les phosphates se définissent comme des sels contenant des anions tétraédriques avec un atome de phosphate au centre. Les phosphates sont classés selon quatre catégories [23]:

- Les monophosphates sont constitués d'anions isolés  $PO_4^{3-}$ . Les phosphates condensés sont contrairement aux monophosphates, constitués d'anions connectés entre eux par la création de liaisons P-O-P pour former des chaînes plus ou moins longue et/ou cyclique.
- Les poly-phosphates sont les anions  $PO_4^{3-}$  assemblée en chaîne. Les anions à courtes chaînes sont qualifiés d'oligophosphates. On discerne les diphosphates, les triphosphates, et les tétraphosphates.
- Les anions formant des cycles sont appelés cyclophosphate ou métaphosphates. Dans les ultraphosphates, des tétraèdres  $PO_4$  peuvent partager trois sommets avec d'autres tétraèdres. Signalons que cette même famille des phosphates condensés contient aussi les polyphosphates à longues chaînes, qui sont aussi appelés métaphosphates, dont la longueur de chaînes est théoriquement infinie (comme dans un cycle).
- Les adducts contiennent deux types d'anions : le premier est un phosphate, le second peut être un carbonate, un chromate, un sulfate... Les apatites ( $Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl, F)$ ) font partie de ce groupe.
- Les hétéropolyphosphates sont des hétéropolyanions constitués d'enchaînements de tétraèdres  $PO_4$  et d'un autre anion comme un tungstate ( $WO_4^{2-}$ ) ou un molybdate ( $MoO_4^{2-}$ )

La nomenclature des phosphates reste imprécise. Par exemple, le terme métaphosphate est utilisé pour désigner des phosphates condensés à longue chaînes, mais aussi des phosphates cycliques, puisque les deux ont la même formule brute. Ces entités structurales vont se retrouver dans les verres et ont été le plus souvent caractérisées par les techniques de spectroscopie de vibration (Infrarouge ou Raman) et plus récemment par résonance magnétique nucléaire du  $^{31}\text{P}$ . L'objectif des études structurales dans les verres phosphate est donc d'identifier les différents anions phosphatés, la (figure I. 13) montre la méthode de calculer les quantités  $Q^n$  [19] en fonction du rapport atomique O/P et de distinguer les liaisons pontantes et non pontantes et de déterminer l'environnement des ions modificateurs.

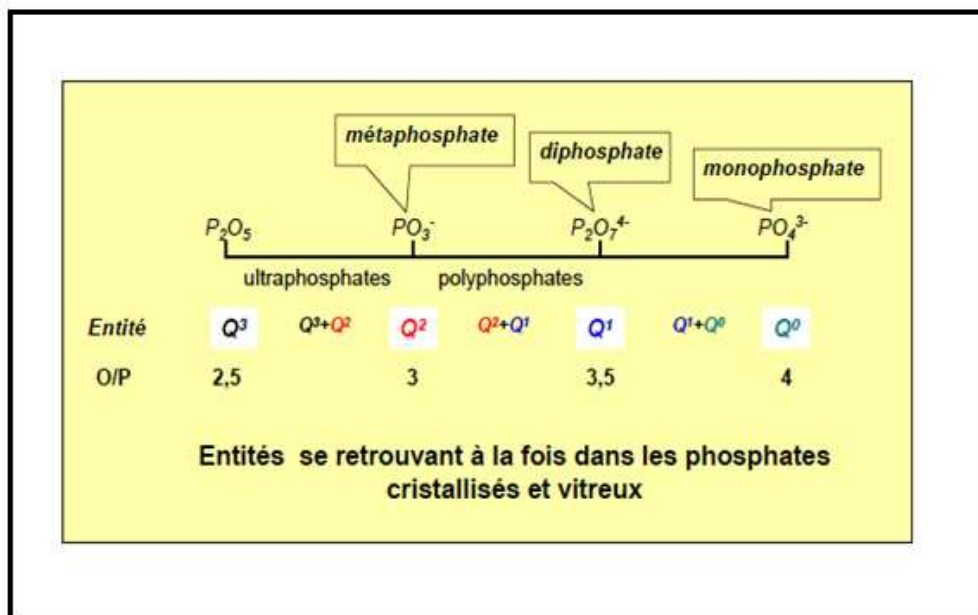


Figure I .13: Anions phosphatés observés dans les composés cristallisés et les verres [19].

## I.7.Conclusion :

Dans le présent chapitre, nous avons mis l'accent sur un rappel bibliographique qui touche la nature et la structure des verres. Une définition détaillée de l'état vitreux a été abordée. Puis nous avons décrit le phénomène de transition vitreuse, ainsi que les différents critères de vitrification selon l'aspect structural ou cinétique. Un autre point soulevé concerne l'architecture et l'évolution structurale des familles de verres phosphate.

## I.8. Bibliographie :

- [1] Bourhis K; photostructuration par laser infrarouge femtoseconde de verre photosensibles de phosphates de zinc, d'argent et de gallium, thèse de l'Université de Bordeaux1, 2011.
- [2] Napoliton S., Glynosard E., Btito N., Glass transition of polymers in bulk, confined geometries and near interfaces, Reports on progress in physics, 80, p. 3, 2017.
- [3] Le Corre B; Thermoformage du verre - Développement numérique d'un modèle thermomécanique. Modeling and Simulation, thèse de l'Université de Lorraine, 2014.
- [4] Bunde A., Funke K., Ingram M., Ionic glasses: History and challenges, Solid State Ionics, 105, p. 1–13, 1998.
- [5] Papon G; Nanostructuration des propriétés optique linéaires et non linéaires d'un verre photosensible par laser femtoseconde, thèse de l'Université de Bordeaux1, 2012.
- [6] Zarzycki J; les verres et l'état vitreux, Masson, 1982.
- [7] Boidin R; Etude des propriétés de conduction et structurales des verres du système HgI<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>S-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> : Application en tant que capteur chimique, thèse de l'Université du Littoral Côte d'opale, 2013.
- [8] Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., Stevens J. R., Dutcher J.R., Effect of Free Surfaces on the Glass Transition Temperature of Thin Polymer Films, Physical Review Letters, 77, p.10, 1996.
- [9] Videau J-J., Le Flem G, Les verres phosphates : de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux, thèse de l'Université Bordeaux 1, 2009.
- [10] Fardet T; Synthèse et caractérisation de verres adaptés pour l'optique et le stockage pérenne de données, thèse de l'Université Claude Bernard – Lyon I, 2012.
- [11] Galeener F.L., The structure and vibrational excitations of simple glasses, Journal of Non crystalline Solids, 123, p 182-196, 1990.
- [12] Giacomazzi L, Umari P, and Pasquarello A., Vibrational spectra of vitreous germania from first-principles, Physical Review Letters, 74, p 155-208, 2006.
- [13] Phillips J. C., Giant enhancement of network coherence through mixed-alkali-metal-oxide addition to rapidly quenched vitreous silica, Physical Review, 32, p 10-15, 1985.
- [14] Tamura T., Yamamoto G.-H. Lu, R., and Kohyama M., First-principles study of neutral oxygen vacancies in amorphous silica and Germania, Physical Review B, 69, p 195-204, 2004.
- [15] Zachariasen W.H., Ingraham M.G., Biographical Memoir, National Academy of Sciences, Washington D.C, 1992.
- [16] Hiet J., Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides, thèse de l'Université d'Orléans, 2009.

- 
- [17] Trupkovic A; Étude de verres borates de lithium utilisables dans les microbatteries : corrélation conductivité ionique – propriétés thermomécaniques, thèse de l'Université de Bordeaux 1, 2009.
- [18] Elbashar Y., Badr A., Elshaikh H., Mostafa A., Ibrahim A., Dielectric and optical properties of CuO containing sodium zinc phosphate glasses, *Processing and Application of Ceramics*, 10, p 277–286, 2016.
- [19] Moustafa Y.M., El-Egili K., Infrared spectra of sodium phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 240, p 144-153, 1998.
- [20] Elisa M., Sava B.A., Vasiliu I.C., Monteiro R.C.C., Veiga J.P., Ghervase L., Feraru I., Iordanescu R., Optical and structural characterization of samarium and europium-doped phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 369, p55–60, 2013.
- [21] Soares R.S., Monteiro R.C. C., Lima M.M. R. A., Sava B.A., Elisa M., Phase transformation and microstructural evolution after heat treatment of a terbium-doped lithium–aluminum phosphate glass, *J Mater Sci*, 49, 4601–4611, 2014.
- [22] Van Wazer JR., *The phosphorous and its compounds*, Inter science, New York, 1 and 2, p 2, 1951.
- [23] Flambard A; RMN de l'oxygène- 17 et nouvelles méthodologies de RMN des solides appliquées à la caractéristique des matériaux phosphates, thèse de l'Université de Lille 1, 2005.

**Chapitre II :**  
**Conduction électrique**  
**et mécanisme de**  
**relaxation diélectrique**

## II.1. Préambule :

Quand on soumet à un champ électrique, un diélectrique, on observe qu'il se polarise. Ce phénomène est attribué habituellement aux sauts des cations, initialement piégés dans certains sites localisés à la surface du réseau cristallin de ces matériaux [1]. Les mesures de relaxations diélectriques analysent les réponses observées quand on fait varier ce champ électrique. Le principe général des mesures de relaxation diélectrique, consiste à examiner le retour à l'équilibre d'un système qui a été préalablement perturbé par un champ électrique alternatif [2]. Les interprétations de ce phénomène les plus répondues, supposent que le courant observé résulte de sauts discrets des porteurs de charges, qui se déplacent entre des puits de potentiel où ils sont piégés, quand le matériau est dans son état d'équilibre [3]. Elles permettent habituellement de déterminer les caractéristiques énergétiques des particules excitées par le champ électrique. Avant de rentrer dans le vif du sujet, il nous a semblé cependant indispensable de rappeler, dans cette partie, certains aspects fondamentaux des phénomènes de polarisation diélectrique et de conduction pour bien les distinguer.

## II.2. Notion de polarisation, susceptibilité et permittivité :

En partant du principe particulièrement évident qu'aucun matériau ne peut répondre instantanément à une consigne (seul le vide peut répondre instantanément), on comprend pourquoi la réponse d'un diélectrique dépend toujours du temps et donc de la fréquence. En effet, tout type de matériau soumis à une sollicitation (électrique, mécanique...) présente une inertie.

Lorsqu'on applique un champ électrique  $\vec{E}$  sur des charges libres placées entre deux armatures métalliques dans le vide, le déplacement électrique  $\vec{D}$  induit s'écrit [4] :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} \quad (1)$$

où :

$\varepsilon_0$ : est la permittivité du vide ( $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ).

Si l'on introduit un matériau diélectrique condensé dans cet espace inter-électrode, il faut alors prendre en compte l'aptitude que possède le matériau à pouvoir se polariser sous l'action du champ. Le déplacement électrique induit devient alors :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2)$$

Afin de calculer la polarisation, la fonction de réponse diélectrique  $f(t)$  est introduite. Dans le domaine temporel, la polarisation diélectrique  $P(t)$  correspond alors à la somme des réponses  $f(t)E(t - t_0)dt_0$  dans le temps et est obtenue à travers l'intégral de convolution fondamental:

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_0^\infty f(t)E(t - t_0) dt_0 \quad (3)$$

Le calcul de la transformée de Fourier de cette équation permet d'obtenir la polarisation en fonction de la fréquence.

où :

$$\vec{P}(\omega) = N_0 \alpha_g \vec{E}(\omega) = \chi^*(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}(\omega) \quad (4)$$

avec ;

$\vec{P}$  : est la polarisation diélectrique (ou moment dipolaire par unité de volume).

$N_0$  : est la densité de dipôles intrinsèques.

$\alpha_g$  : est la polarisabilité globale (électronique, ionique et orientation).

$\chi^*$  : est appelée la susceptibilité, une fonction complexe qui permet d'obtenir l'amplitude et l'argument de la polarisation. On peut l'écrire sous la forme :

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^\infty f(t) \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (5)$$

$\chi'$  : représente l'amplitude de la polarisation en phase avec le champ électrique  $\vec{E}(\omega)$ .

$\chi''$  : est l'amplitude de la polarisation en quadrature avec le champ électrique  $\vec{E}(\omega)$ .

$$\chi'(\omega) = \int_0^\infty f(t) \cos(\omega t) dt \quad (6)$$

$$\chi''(\omega) = \int_0^\infty f(t) \sin(\omega t) dt \quad (7)$$

Il est alors possible de calculer à nouveau la densité de charge totale induite aux électrodes dans le domaine fréquentiel.

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0 \{1 + \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)\} \vec{E}(\omega) \quad (8)$$

En introduisant la fonction  $\varepsilon^*(\omega)$  comme étant la permittivité diélectrique complexe:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{D(\omega)}{E(\omega)} \quad (9)$$

on trouve alors:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_0 \{1 + \sum \chi'(\omega) - i \sum \chi''(\omega)\} \quad (10)$$

Les sommes proviennent du fait que plusieurs types de polarisation peuvent apparaître dans un diélectrique :

### II.3. Différents types de polarisations diélectriques :

Différents types de polarisations diélectriques peuvent être identifiés suivant la polarisabilité de chaque élément polaire [5]. On distingue en général quatre grands types de polarisation diélectrique : électronique, atomique, d'orientation et interfaciale. Lors de

l'application d'un champ électrique, ces différentes polarisations apparaissent successivement selon leurs temps d'établissement respectif.

### a. La polarisation électronique :

Sous l'action du champ électrique, le nuage électronique de chaque atome est déplacé légèrement par rapport au noyau créant un dipôle. Cette polarisation est habituellement observée autour des fréquences optiques ( $10^{15}\text{Hz}$ ) et, d'après les équations de Maxwell, l'indice optique  $n$  du matériau nous renseigne sur sa permittivité relative à très haute fréquence  $\epsilon_r = n^2$ . La polarisation électronique s'établit en quelques  $10^{-15}\text{sec}$ , elle est donc indépendante de la fréquence jusqu'à l'ultraviolet. La (figure II.1) montre que la polarisation élastique électronique ainsi que les dipôles induits disparaissent quand le champ est supprimé.

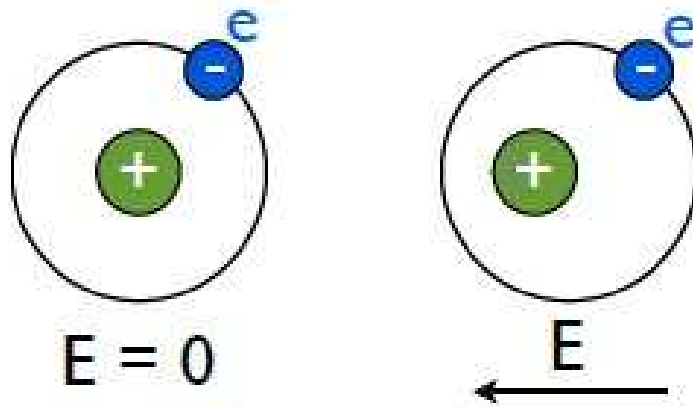
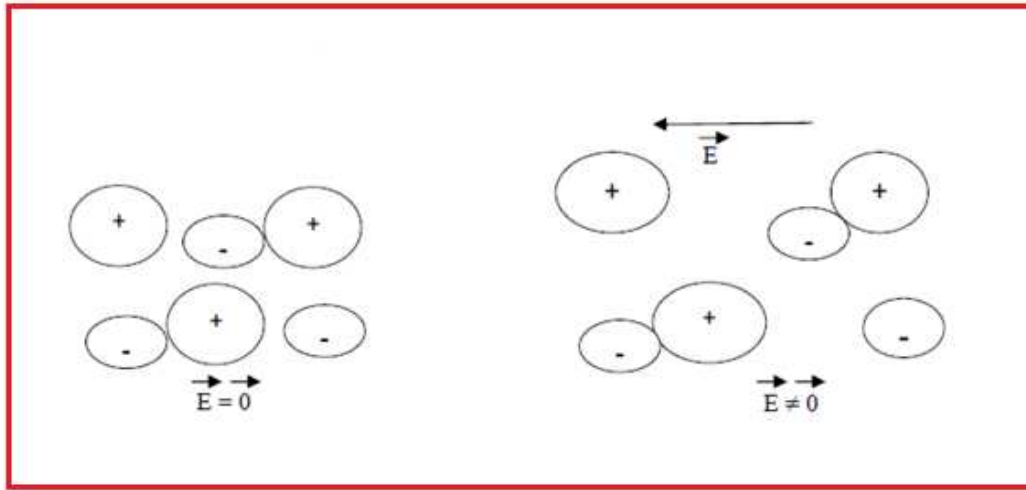


Figure II. 1: La polarisation électronique.

### b. Polarisation atomique (ionique) :

L'application d'un champ électrique sur un diélectrique induit un déplacement des ions positifs par rapport aux ions négatifs. Cette dernière intervient dans la gamme des fréquences infrarouges ( $10^{12}$  à  $10^{13}$  Hz). Vu l'inertie des ions relativement lourds, ce type de polarisation s'établit en environ  $10^{-13}\text{sec}$  ( $10^{-14} \leq \tau \leq 10^{-12}$ ), donc plus lentement que la polarisation électronique, elle dépend de la charge de l'ion et des forces de liaisons ionique mutuelles.

La (figure II.2) montre que la polarisation ionique, de même que la polarisation électronique, crée des dipôles induits, elle ne provoque pas de pertes d'énergie et disparaît avec la suppression du champ appliqué.



**Figure II.2:** La polarisation ionique.

**c. Polarisation d'orientation (ou dipolaire ou de Debye) :**

Cette polarisation apparaît lorsqu'une molécule (ou un groupement d'atomes) possède un moment dipolaire permanent. De plus, il faut que cette molécule puisse s'orienter dans le sens du champ. Le temps d'orientation des dipôles est beaucoup plus important que dans les deux cas précédents et correspond à des fréquences comprises entre le domaine des audiofréquences et celui des radiofréquences ( $10^2$ - $10^8$ Hz). La polarisation d'orientation est fortement dépendante de la température. Dans le phénomène de relaxation, le changement d'orientation ne s'effectue pas immédiatement, mais avec un certain retard (relaxation) par rapport aux changements du champ électrique externe, le temps nécessaire pour atteindre un équilibre est appelé temps de relaxation  $\tau$ . Il dépend de la température et de la viscosité du milieu. La polarisation de relaxation apparaît à des fréquences inférieures aux fréquences correspondantes aux micro-ondes ; elle augmente avec le moment dipolaire de la molécule polarisée, et décroît avec la température et le temps de relaxation, la température influence sur le mouvement thermique chaotique des molécules s'opposant aux forces électriques. La polarisation de relaxation est toujours accompagnée par la polarisation électronique et ionique. Elle consiste en l'orientation, sous l'action du champ électrique, des molécules polaires, c'est-à-dire celle qui possèdent un moment dipolaire permanent; la structure de ces molécules est asymétrique: le centre de gravité résultant de toutes les charges négatives d'une telle molécule ne coïncide pas avec celui de toutes ces charges positives, la molécule est un dipôle électrique. Donc, un corps isolant possède des dipôles électriques que le moment a pour expression :

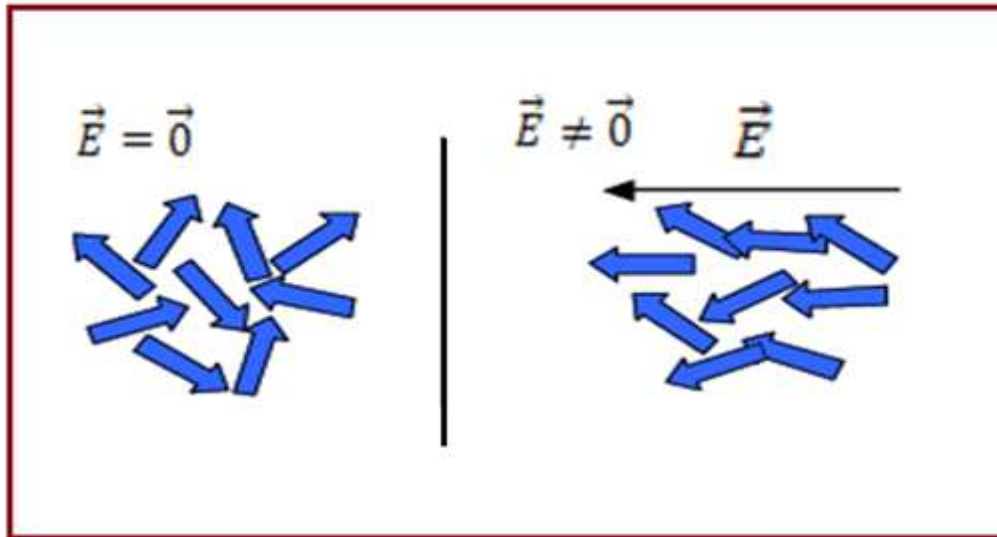
$$\mu = qd \quad (11)$$

telle que :

$q$ : est la charge ponctuelle.

$d$ : est la distance séparant les deux charges.

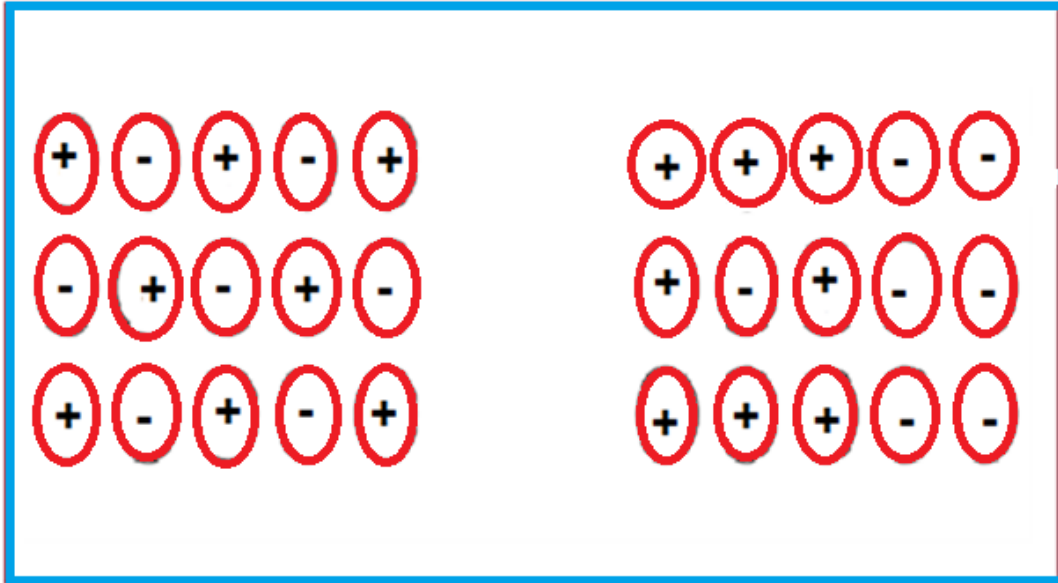
L'application d'un champ électrique tend à aligner ces dipôles dans la direction du champ [4].



**Figure II. 3:** La polarisation de relaxation.

**d. La polarisation interfaciale (ou de type Maxwell- Wagner):**

Elle s'observe dans les matériaux qui présentent de nombreux porteurs de charges libres intrinsèques, que se soient des ions ou des électrons. Elle intervient surtout lorsqu'il existe des interfaces entre deux solides de conductivité et de permittivité différente. Le déplacement de ces charges entraîne la création d'une barrière qui tente de s'opposer à la pénétration du champ électrique dans le solide. Les temps de vie de ce type de polarisation rentrent dans le même domaine d'existence que celui associé à la polarisation d'orientation. Il peut durer de la micro seconde à des durées bien plus importantes. On la retrouvera à des fréquences très inférieures aux domaines des audiofréquences ( $10^{-1}$ -  $10^2$  Hz). Un cas particulier de ce type de polarisation est illustré par la polarisation interfaciale de Maxwell- Wagner et Sillars[6]. Elle est caractérisée par des systèmes à structure hétérogène. Elle peut correspondre à l'accumulation de charges au niveau de la séparation des différents constituants du diélectrique, comme aux joints de grains, la (figure II.4) montre ce phénomène de polarisation.



**Figure II.4:** Polarisation de charge d'espace.

La permittivité est donc la somme de ces différentes polarisations. Il est alors possible de calculer la permittivité relative :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \frac{\varepsilon^*(\omega)}{\varepsilon_0} = \{1 + \sum_n \chi_n'(\omega) - i \sum_n \chi_n''(\omega)\} \quad (12)$$

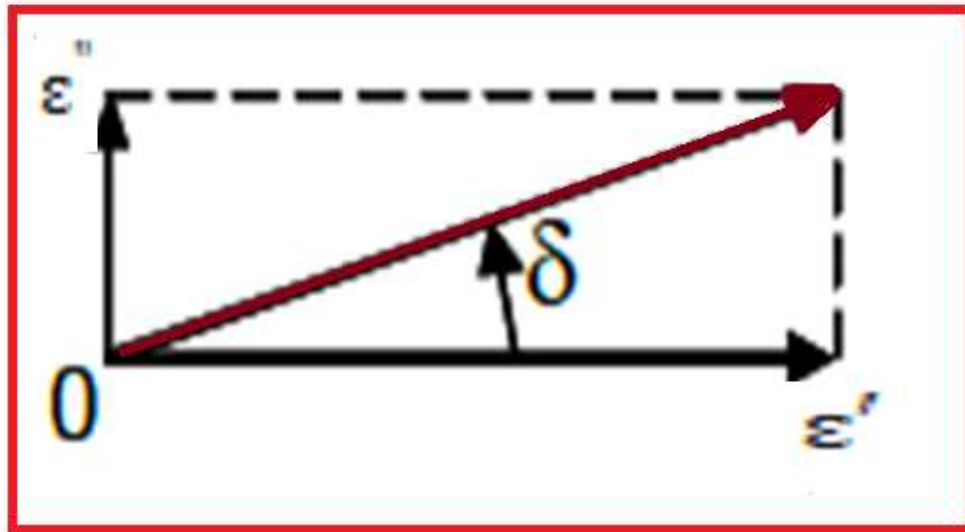
Et en décomposant  $\varepsilon_r^*(\omega)$  en une partie réelle  $\varepsilon'(\omega)$  et une imaginaire  $\varepsilon''(\omega)$  on obtient :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (13)$$

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \sum_n \chi_n'(\omega) \quad (14)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_n \chi_n''(\omega) \quad (15)$$

Dans la suite de ce manuscrit  $\varepsilon'$  sera appelé la permittivité réelle (ou permittivité relative) et  $\varepsilon''$  les pertes diélectriques. Nous pouvons donc introduire l'angle de perte  $\delta$  qui est couramment utilisé (figure II.5).



**Figure II. 5:** Visualisation de l'angle de perte en fonction de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (16)$$

Ce terme permet de comparer très simplement les pertes diélectriques par rapport à la permittivité réelle. Le facteur de dissipation diélectrique est égale au  $\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)}$  ce quotient est appelé aussi tangente de l'angle de perte outan( $\delta$ ).

où :

$\delta$  : est l'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée au diélectrique et le courant qui en résulte.

#### II.4.Influence de la fréquence :

L'apparition des pertes diélectriques en général peut être expliquée comme suit : aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale et les pertes n'apparaissent pas. Aux fréquences très élevées, le champ alterne est trop vite pour que la polarisation puisse augmenter et il n'y a aucune contribution à la constante diélectrique, aucune énergie n'est perdue dans le milieu. Mais quelque part entre ces deux extrêmes, la polarisation commence à prendre du retard par rapport au champ électrique d'où dissipation de l'énergie. Le facteur de pertes atteint une valeur maximale à une fréquence maximale  $f_m$ , liée au temps de relaxation caractéristique par la relation suivante:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m} = \frac{1}{\omega_m} \quad (17)$$

La permittivité et la polarisation de relaxation dépendent du temps ; on distingue deux états d'équilibre pour chacune de ces caractéristiques. Dans un champ statique ( $\omega \rightarrow 0$ ), la

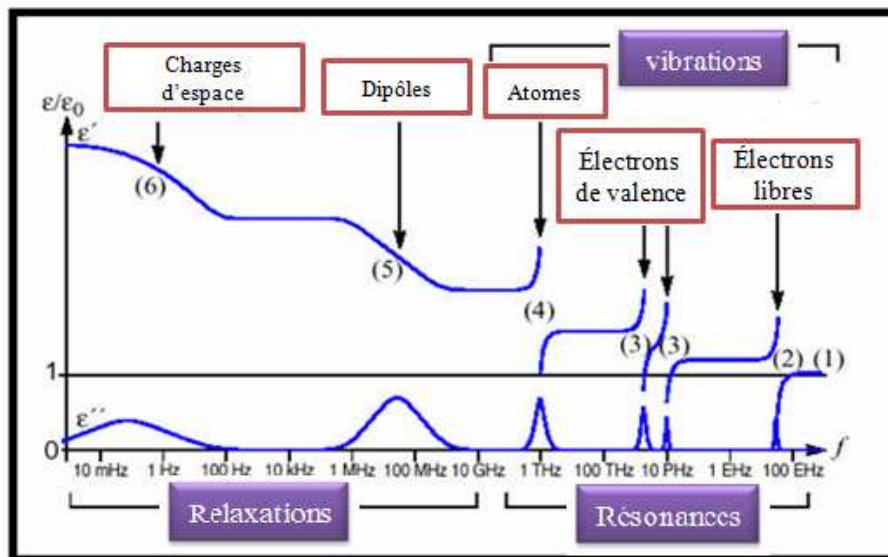
permittivité diélectrique vaut  $\epsilon_s$ , et dans les fréquences optiques  $\omega \rightarrow \omega_{optique}$  elle vaut  $\epsilon_\infty$ . L'équation typique décrivant ce modèle simple de relaxation diélectrique est l'équation de dispersion de Debye [7]:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - j \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (18)$$

## II.5. Variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence :

La constante diélectrique est une fonction complexe ( $\epsilon^*$ ) de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) et des pertes diélectriques ( $\epsilon''$ ).

La (figure II.6) présente les différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance.



**Figure II .6:** Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance [8].

On peut remarquer sur la (figure II. 6) lors de l'application d'un champ électrique, les différentes polarisations citées précédemment apparaissent successivement selon leurs temps d'établissement respectif. Cette figure présente de manière schématique leurs ordres d'apparition sur une large gamme de fréquences ainsi que leurs influences sur les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe.

## II.6. Influence de la température sur la réponse diélectrique :

Le temps de relation  $\tau$  des dipôles est une fonction de la température. Généralement il varie dans une échelle semi-logarithmique en fonction de l'inverse de la température, suivant deux types de comportement principaux : le comportement d'Arrhenius et de Vogel-Fulcher-Tammam [9].

- **Loi d'Arrhenius :**

Ce type de comportement est observé dans un grand nombre de matériaux diélectriques. L'évolution du temps de relaxation moyen en fonction de la température, obéissant à la loi d'Arrhenius est alors donné par [10,11] :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (19)$$

où :

$k_B$  : est la constante de Boltzmann ( $8,614 \cdot 10^{-5} \text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

T : est la température du système (en Kelvin)

$\Delta E$  : est l'énergie nécessaire à la réorientation du dipôle considéré. Elle est dans ce cas exprimée en « eV ». Elle peut être aussi interprétée comme une barrière d'activation.

$\tau_0$  : est un facteur pré-exponentiel inversement proportionnel à la fréquence d'oscillation propre au porteur de charge piégé.

## II.7. Base de physique sur la polarisation des diélectriques :

### II.7.1. Rappels théorique sur le phénomène de relaxation diélectrique :

Avant de présenter les techniques diélectriques, il est nécessaire de décrire le phénomène de relaxation diélectrique. La polarisation, ou moment dipolaire par unité de volume,  $\vec{P}$  peut s'exprimer en fonction d'un champ électrique appliqué  $\vec{E}$ .

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\vec{E} \quad (20)$$

avec,

$\epsilon_r$  : est la permittivité relative.

Au niveau moléculaire, le champ électrique reçu par les entités dipolaires du matériau  $\vec{E}_{loc}$  est différent de celui appliqué entre les électrodes du condensateur. Il correspond à la somme du champ électrique extérieur  $\vec{E}_{ext}$  et des champs électriques dus aux dipôles voisins :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{ext} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (21)$$

Un phénomène de conduction peut parfois se superposer aux mécanismes de polarisation cités précédemment. Un flux d'électrons à travers le matériau est à l'origine de cette conductivité électronique.

Dans le cas d'un champ électrique dynamique, en fonction de leur nature et de leur environnement, les dipôles pourront plus ou moins s'orienter dans la direction du champ avant que celui-ci ne change. Dans le cas d'un champ électrique statique, les dipôles s'orientent plus ou moins rapidement en fonction de la température. En combinant ces deux types d'analyse, il est alors possible d'avoir des renseignements sur la dynamique des chaînes, la nature des entités dipolaires impliquées et leur structure. Par opposition aux polarisations électronique  $\vec{P}_e$  et ionique  $\vec{P}_i$ , la polarisation d'orientation dipolaire  $\vec{P}_d$  n'est pas instantanée à cause de l'inertie des dipôles :

$$\vec{P}_d(t) = \vec{P}(t) - (\vec{P}_e + \vec{P}_i) \quad (22)$$

où,

$$(\vec{P}_e + \vec{P}_i) = \vec{P}_\infty = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)\vec{E} \quad (23)$$

avec,

$\varepsilon_\infty$ : la permittivité diélectrique à haute fréquence.

Les équations (20), (22) et (23) permettent d'établir la relation suivante:

$$\vec{P}_d(t) = \varepsilon_0[\varepsilon_s - \varepsilon_\infty]\vec{E} \quad (24)$$

avec,

$\varepsilon_s$ : est la permittivité statique.

### II.7.2. Rappel sur la théorie phénoménologique de la conductivité :

Lorsqu'on soumet un échantillon à un champ électrique, les porteurs de charges présents à l'intérieur et à la surface de l'échantillon subissent des déplacements qui tendent à suivre les variations du champ. Ces déplacements s'introduisent à l'échelle macroscopique par l'apparition de deux types de courants : un courant de diffusion et un courant de polarisation. Pour rendre compte de ce phénomène Maxwell a supposé qu'il existait deux catégories de porteurs de charges : porteurs de charges libres et porteurs de charges liées. Elles se comportent chacune de manière caractéristique sous l'effet du champ appliqué. Dans la réalité, ces porteurs de charges sont indiscernables, qu'ils soient libres ou liés. Seules les conséquences des équations de Maxwell, nous incitent à séparer, pour nous représenter plus aisément leur mouvement, les charges présentes dans les matériaux en deux catégories dont il est possible de distinguer les comportements.

On a l'équation (25) de Maxwell Faraday, qui a établi un lien entre les phénomènes macroscopiques et les porteurs de charges.

$$\overline{\text{Rot}}(\vec{B}) = \mu_0 \left( \vec{J}_{dc} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (25)$$

$\vec{J}_{dc}$  : est la densité de courant due aux porteurs de charges libres à l'origine des courants de diffusion,

$\varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$  : est la densité de courant de polarisation,

$\mu_0$  : présente la perméabilité du vide,

De ses études des phénomènes électrostatiques Gauss a tiré un théorème liant le champ électrique  $\vec{E}$  et les densités de porteurs de charges libres et liées respectivement  $\rho_l$  et  $\rho_p$  :

$$\text{div}(\vec{E}) = \left( \frac{\rho_l + \rho_p}{\varepsilon_0} \right) \quad (26)$$

Nous constatons que suivant le type de matériaux que l'on utilise, celui-ci contient plus ou moins de porteurs de charges libres ou liées. Le courant étant dû au déplacement des porteurs de charges, il y a prédominance du courant de polarisation ou de diffusion suivant le type de matériau étudié (figure II. 7).

Afin de distinguer correctement les mécanismes de diffusion et de polarisation, il est donc indispensable de développer des modèles qui rendent compte du comportement microscopique des différents porteurs de charges, sous l'effet de l'application d'un champ électrique.

## II.8. Description phénoménologique des mécanismes de polarisation et de conductivité dans les diélectriques :

### II.8.1. Le phénomène de conduction ionique :

À une température donnée et en l'absence du champ électrique, les vitesses de déplacement des charges libres sont telles que leur résultante est nulle. On décrit généralement ce type de comportement par le mouvement Brownien d'un gaz d'électrons. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, la résultante des vitesses n'est plus nulle et elle laisse apparaître macroscopiquement, une densité de courant  $\vec{J}_{dc}$  communément appelée densité de courant de diffusion. Elle est due au déplacement sur une longue distance, à l'échelle atomique, des charges libres (figure II. 7).

Ce processus est plus souvent connu sous le nom de conductivité déterminée en courant continu symbolisée par  $\sigma_{dc}$ .

Lorsque les charges libres sont accélérées par un champ électrique continu imposé il s'exerce sur chacune d'entre elles une force  $\vec{F}_e = q\vec{E}$ , si rien ne venait contrarier ce déplacement sa vitesse ne cesserait de croître. L'expérience contredit cette hypothèse, il faut tenir compte du fait que les charges évoluent dans un milieu matériel qui limite par frottement les déplacements des charges. Alors on introduit la notion de " libre parcours moyen" noté par  $\lambda$ . Si  $r_i$  est la distance parcourue entre le choc  $i$  et  $i+1$ , après  $N$  chocs on a :

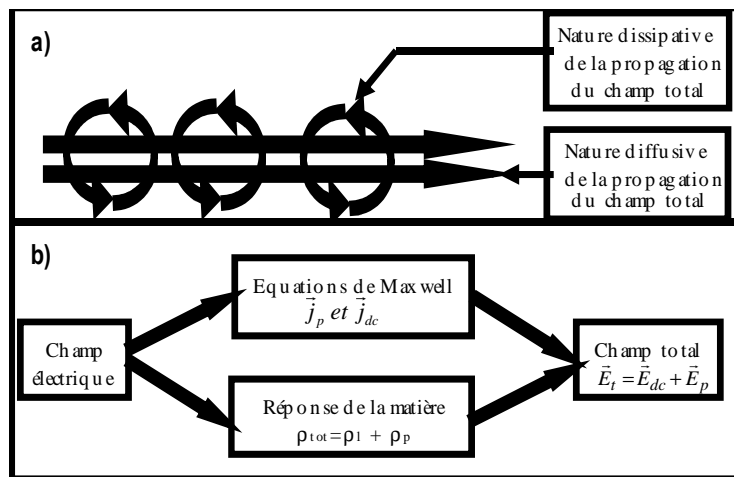
$$\lambda = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i \quad (27)$$

Nous allons ainsi définir de la même façon le temps moyen entre 2 chocs.

$$\tau = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N t_i \quad (28)$$

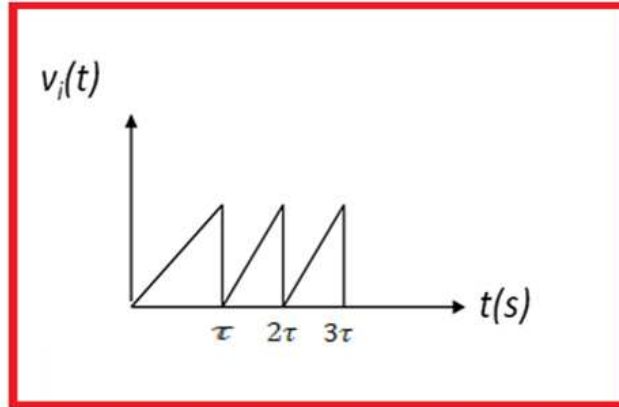
La relation entre  $\tau$  et  $\lambda$  est la suivante :  $\lambda = \bar{v}\tau$

$\bar{v}$  : est alors la vitesse moyenne de la particule.



**Figure II.7** : Mise en évidence de la nature dissipative et diffuse de la propagation du champ électrique : (a), et de l'existence de phénomènes concomitants, dus à la présence des deux états liés et libres (b), créant ainsi un courant de polarisation  $\vec{j}_p$  et de diffusion  $\vec{j}_{dc}$ .

Cela signifie que la charge se déplace sans obstacle pendant un temps caractéristique  $\tau$  avant de rencontrer un obstacle. La (figure II. 8) montre que le choc annule la vitesse avant qu'elle ne reparte dans une autre direction. La charge parcourt donc une distance  $\lambda$  pendant un temps  $t$  alors que sa vitesse est  $\vec{v}$ .



**Figure II. 8:** Mouvement d'une charge dans un solide [12].

Elle est donc soumise à une accélération  $\frac{\vec{v}}{\tau}$  qui correspond à la force de frottement nécessaire pour arrêter cette charge de masse  $\mathbf{m}$ .

$$\vec{F}_f = -k\vec{v} \quad (29)$$

avec :  $k = \left(\frac{m}{\tau}\right)$

à l'instant du choc ;

$$\vec{F}_f + \vec{F}_e = 0 \quad (30)$$

C'est-à-dire :

$$\vec{v} = \frac{q\tau\vec{E}}{m} = \mu\vec{E} \quad (31)$$

où,

$\mu$  : désigne la mobilité de la charge.

Si on désigne  $\rho_l$  la densité des charges libres, on aura par la densité de courant de diffusion

$$\vec{j}_{dc} = \frac{\rho_l q^2 \tau}{m} \vec{E} = \sigma_{dc} \vec{E} \quad (32)$$

avec :

$$\sigma_{dc} = \frac{\rho_l q^2 \tau}{m} \quad (33)$$

Ce modèle très simple est cohérent avec celui proposé par Nernst-Einstein, pour rendre compte à partir des lois de diffusion le phénomène de conduction en courant continu [13].

$$\sigma_{dc} = \frac{\rho_l q^2 D}{k_B T} \quad (34)$$

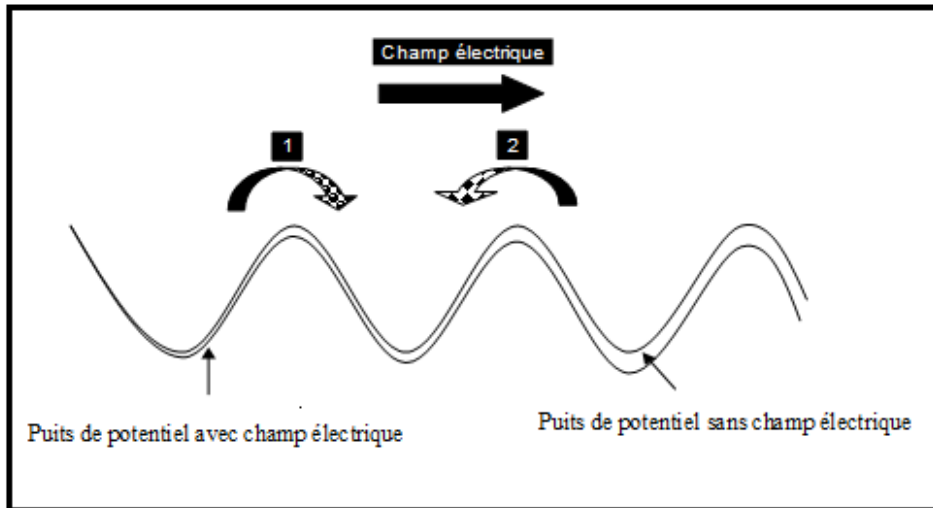
$D$  : est un coefficient de diffusion de l'espèce ionique considérée.

$K_B$  : présente la constante de Boltzmann.

$T$  : est la température.

La description microscopique de ce phénomène part des constatations rappelées ci-dessus. Il faut y ajouter la constatation expérimentale observée dans les verres phosphate, à savoir que la conductivité  $\sigma_{dc}$  est un processus thermiquement activé [14]. Cela signifie que lorsqu'un cation libre se déplace dans un solide, il doit franchir une succession de barrières d'énergie potentielle.

La (figure II. 9) représente schématiquement le processus d'un système monodimensionnel.



**Figure II. 9:** Représentation du modèle de conduction en courant continu par une succession de barrières de hauteur identique [13].

Cette barrière de potentiel peut être perturbée par un champ électrique de telle manière que le saut dans la direction (1) devient plus probable que dans celle opposée (2). Pour un cation de charge  $q$ , cette variation est égale à  $qaE$ .

où :

$a$  : est la distance séparant deux minima.

On voit que dans ce cas le nombre de sauts par unité de temps dans la direction du champ sera égal à :

$$\Gamma_1 = \Gamma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_\mu - \frac{1}{2}qaE}{k_B T}\right) \quad (35)$$

dans la direction opposée au champ:

$$\Gamma_2 = \Gamma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_\mu + \frac{1}{2}qaE}{k_B T}\right) \quad (36)$$

où :

$\Delta E_\mu$  : est l'énergie d'activation de mobilisation des porteurs de charge.

$\Gamma_0$  : présente le nombre de sauts à un temps nulle. La vitesse nette de migration des ions dans la direction du champ est donnée par le nombre de sauts effectifs dans cette direction multiplié par la distance franchie à chaque saut c'est à dire la distance  $a$ .

À partir des équations (35) et (36), on peut donc écrire l'égalité suivante:

$$v = a(\Gamma_1 - \Gamma_2) \quad (37)$$

Comme, dans les conditions standards, le terme  $qaE$  est plus petit que  $k_B T$ , on peut simplifier l'expression de la vitesse par:

$$v = \frac{a^2 \Gamma_0 q E}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta E_\mu}{k_B T}\right) \quad (38)$$

La mobilité  $\mu$  des cations s'écrit :

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{a^2 \Gamma_0 q}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta E_\mu}{k_B T}\right) \quad (39)$$

Finalement on obtient l'équation de Nernst-Einstein pour la conductivité en courant continu :

$$\sigma_{dc} = n\mu q = \frac{na^2 \Gamma_0 q^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta E_\mu}{k_B T}\right) \quad (40)$$

où :

$n$ : est le nombre d'espèces, i.e. cations, mobiles par unité de volume.

La densité de porteurs libres n'est pas une constante indépendante de la température. Il faut fournir une énergie pour que tous les cations soient libres. Nous devons aussi considérer qu'elle est thermiquement activée selon une loi simple de type :

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_n}{k_B T}\right) \quad (41)$$

Dans cette équation,  $n_0$  représente la densité de cations interpolée à température infinie et  $\Delta E_n$  l'énergie d'activation. On peut raisonnablement supposer que  $n_0$  est égale au nombre total de cations.

En remplaçant (41) dans (40), on obtient [15] :

$$\sigma_{dc} = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E_{dc}}{k_B T}\right) \quad (42)$$

avec :

$$\sigma_0 = \frac{n_0 a^2 \Gamma_0 q^2}{k_B} \quad (43)$$

et :

$$\Delta E_{dc} = \Delta E_\mu + \Delta E_n \quad (44)$$

Quand le champ appliqué est de la forme suivante :

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t} \quad (45)$$

Les deux forces qui s'appliquent aux porteurs de charges  $\vec{F}_e$  et  $\vec{F}_f$  restent les mêmes, mais il peut advenir que la fréquence du champ électrique soit suffisante pour écarter toute possibilité de voir s'établir un état stationnaire, alors il suffit d'écrire l'équation fondamentale de dynamique :

$$\vec{F}_e + \vec{F}_f = m\vec{\gamma} \quad (46)$$

$$\begin{cases} \vec{F}_e = q\vec{E} \\ \vec{F}_f = -m\frac{\vec{v}}{\tau} \end{cases} \quad (47)$$

on trouve donc;

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} = \frac{q}{m} E_0 e^{-i\omega t} \quad (48)$$

C'est une équation différentielle dont les solutions sont bien connues et de la forme :

$$v(t) = v_0 e^{-i\omega t} \quad (49)$$

Soit, dans le cas présent :

$$v(t) = \frac{qE(t)}{m} \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} (1 + i\omega\tau) \quad (50)$$

La conductivité devient une grandeur complexe dont la partie réelle correspondant à la composante purement résistive,

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{1+\omega^2\tau^2} \quad (51)$$

Cette relation impose que la conductivité en courant alternatif  $\sigma'(\omega)$ , diminue quand la pulsation  $\omega$  du champ croît.

### II.8.2. Phénomène de polarisation ou propriétés diélectriques :

Par opposition au mouvement des charges libres, celui des charges liées où ces porteurs sont piégés dans des sites au sein du matériau, qui effectuent de petites oscillations dues à l'agitation thermique. Occasionnellement l'énergie thermique est suffisante pour libérer le porteur de charges de son site. Le porteur de charges peut alors soit revenir dans son site de départ soit être piégé par un site voisin quelconque. Il ne peut se déplacer à l'extérieur du matériau. En l'absence de champ électrique le piégeage et dépiégeage des porteurs de charges se fait de façon aléatoire et le déplacement moyen de ces porteurs de charges est considéré comme nul. En présence d'un champ, à une température donnée, les porteurs de charges dépiégés des sites par l'énergie thermique vont être piégés par les sites voisins se trouvant dans une direction imposée par le champ électrique. Ils effectuent des sauts discrets sur de courtes distances de manière corrélée et localisée. Ils suivent un mouvement d'ensemble sur des distances restreintes [16].

Un matériau peut contenir plusieurs types de sites caractérisés par leur capacité à piéger un porteur de charges.

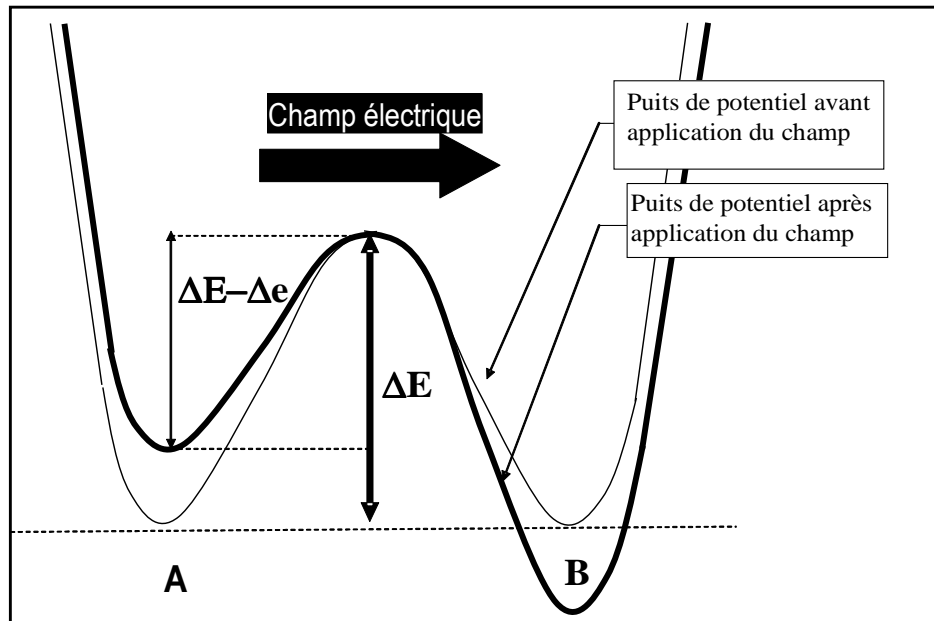
Pour une température donnée, chaque type de site a un nombre moyen de porteurs de charges dépiégées qui est proportionnel au courant engendré par le déplacement de porteurs de charges vers ces sites. Ce déplacement va s'accomplir pendant le temps moyen  $\tau_{liées}$  sur une distance moyenne  $\lambda_{liées}$  entre deux sites voisins.  $\tau_{liées}$  est évidemment proportionnel à  $\lambda_{liées}$  et à la valeur de la masse du porteur de charges liées, et inversement proportionnel à la valeur de la charge portée.  $\tau_{liées}$  est appelé temps de relaxation caractéristique du porteur de charges liées dans son site d'accueil. En effet, il est équivalent à un courant qui serait engendré par la réorientation de dipôles. Dans cette image les couples porteurs de charges liées site d'accueil peuvent être considérés comme des dipôles.

## II.9. Courants dans les diélectriques :

-Les courants de polarisation sont des phénomènes facilement observables dans les matériaux contenant pratiquement que des porteurs des charges liées : ces matériaux, appelés diélectriques, ne conduisent pratiquement pas le courant électrique. On assimile généralement ce type de composés à la famille des mauvais conducteurs.

-Les courants de polarisation ont été mis en évidence par l'étude des condensateurs qui sont constitués de deux plaques métalliques séparées par un milieu diélectrique. Faraday a montré que le champ électrique pénètre dans les matériaux diélectriques contrairement à ce qui se passe dans les milieux conducteurs où la densité surfacique de charge s'ajuste pour annuler le champ intérieur.

-Dans les matériaux diélectriques, l'état électrique du milieu peut être caractérisé par son moment dipolaire. Ce qui conduit à définir en tout point du diélectrique le vecteur polarisation  $\vec{p}$ . Le courant électrique créé par la polarisation est équivalent à celui d'une distribution de porteurs de charges liées dans leurs sites d'accueil au sein du matériau diélectrique. Expérimentalement ils ont constaté que la polarisation d'un milieu diélectrique n'apparaît pas immédiatement, elle n'est donc pas instantanée et présente un certain retard, caractéristique de la nature des porteurs de charges liées et de leur localisation dans le milieu diélectrique [13]. Ce retard est caractérisé par un temps de relaxation que l'on peut associer à la barrière d'énergie séparant l'état initial dépolarisé, et l'état final polarisé. Suivant la représentation que nous avons décrite au sous-chapitre précédent, c'est-à-dire d'un phénomène de polarisation relié à un processus de saut ionique entre états localisés, nous pouvons représenter schématiquement ce processus de la manière suivante :



**Figure II. 10 :** Représentation du modèle du double puits de potentiel, entre les minima (ou sites) A et B, avant et après l'application d'un champ électrique, qui fournit l'énergie  $\Delta e$  en fonction de la distance.

En effet, chaque oscillation dans son puits amène ce porteur dans la position la plus favorable pour qu'un saut puisse s'accomplir. Cette fréquence représente donc le nombre de fois par seconde où le saut peut se produire si on ne tient compte que du mouvement oscillatoire. Si l'on désigne par  $\Gamma_i$  la probabilité d'occupation de ce site et par  $\Gamma_{iex}$  la probabilité d'extraire un porteur de charge de son site d'accueil, au cours d'une durée égale à l'unité de temps alors l'évolution de  $\Gamma_i$  est donnée par :

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = -\Gamma_{iex}\Gamma_i \quad (52)$$

Pour achever son mouvement, après avoir été extrait de son site, l'ion porteur de la charge doit encore parcourir la distance  $r_{iex}$  pour atteindre un nouvel état localisé où il reste ensuite piégé. La densité de courant  $J_p$ , provoquée par ce déplacement correspond au signe près, à la variation temporelle de la polarisation d'orientation qui en est la cause. Elle peut s'écrire de la façon suivante :

$$J_p = \frac{-dP}{dt} = -n_i q r_i \cos(\theta_i) \frac{d\Gamma_i}{dt} \quad (53)$$

$n_i$  : est le nombre de particules qui accomplissent le même mouvement,

$r_i$  : est la distance de saut,

$\theta_i$  : est l'angle entre l'axe de saut et la direction du champ électrique,

Pour simplifier les notations, nous allons décrire maintenant le comportement d'un système idéal dans lequel tous les porteurs de charges, tous les sites et tous les mouvements observés sont identiques. L'intégration de l'équation (52), permet de calculer l'évolution de la probabilité d'occupation de site  $i$ , en fonction du temps :

$$\Gamma_i(t) = \Gamma_i(0) + [\Gamma_i(\infty) - \Gamma_i(0)] \exp(-\Gamma_{iex}t) \quad (54)$$

Sachant alors que le temps caractéristique est l'inverse de la probabilité de saut :

$$\tau = \frac{1}{\Gamma_{iex}} \quad (55)$$

À l'équilibre les particules sont réparties dans les sites suivant la distribution la plus courante, c'est-à-dire suivant la distribution de Maxwell- Boltzmann, on peut écrire :

$$\Gamma_i(0) = n_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \quad (56)$$

où:

$\varepsilon_i$  : est l'énergie d'une particule située dans le site  $i$ , dans son état d'équilibre.

on a aussi :

$$\Gamma_i(\infty) = n_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i + Eqr_i \cos(\theta_i)}{k_B T}\right) \quad (57)$$

Comme il faut également tenir compte de l'énergie apportée par le champ électrique à chaque particule qui a effectué un saut. On trouve ainsi :

$$\frac{d\Gamma_i(t)}{dt} = \frac{n_i}{\tau} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \left[-\frac{Eqr_i \cos(\theta_i)}{k_B T} - 1\right] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (58)$$

Mais, on sait que l'énergie apportée par le champ électrique est toujours très petite devant  $k_B T$ , surtout dans les conditions expérimentales utilisées au cours de nos expérimentations. On peut donc écrire :

$$\exp\left(-\frac{Eqr_i \cos(\theta_i)}{k_B T} - 1\right) \approx -\frac{Eqr_i \cos(\theta_i)}{k_B T} \quad (59)$$

puis,

$$\frac{d\Gamma_i(t)}{dt} = \frac{n_i}{\tau} \frac{Eqr_i \cos(\theta_i)}{k_B T} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (60)$$

En reportant ce résultat dans l'équation (53), on peut calculer la valeur de la contribution à la densité de courant totale, des porteurs de charges situés à l'origine dans les sites repérés par l'indice  $i$ .

on obtient :

$$J_p(t) = -\frac{[n_i q r_i \cos(\theta_i)]^2}{k_B T \tau} E \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (61)$$

Ainsi, quand on applique une brusque variation de champ électrique aux bornes d'un condensateur contenant un échantillon où des charges liées peuvent se déplacer sur de courtes

distances comme nous venons de le décrire, la réponse du courant suit une loi exponentielle. Le résultat que nous venons d'établir pour obtenir la relation (60), peut alors être résumé de la façon suivante :

$$J_p(t) = A \cdot E \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = -\frac{dP(t)}{dt} \quad (62)$$

Nous pouvons déterminer l'évolution temporelle  $J_p(t)$  de la densité du courant qui traverse l'échantillon en connaissant la loi de variation, en fonction du temps, du champ électrique qui lui est imposé. En effet, puisque nous avons calculé la réponse transitoire de cette densité de courant à une brusque variation élémentaire du champ, il suffit de partager l'intervalle de temps entre 0 et  $t$ , en une succession d'intervalles élémentaires  $d\theta$

$$J_p(t) = A \int_0^t \exp\left(\frac{t-t'}{\tau}\right) \frac{dE(t')}{dt'} dt' \quad (63)$$

avec,

$t'$  : est une variable d'intégration muette.

Quand l'échantillon est soumis à un champ électrique alternatif de pulsation  $\omega$  :

$$E(t) = E_0 \exp(-i\omega t) \quad (64)$$

et :

$$\frac{dE(t')}{dt'} = -E_0 i\omega \exp(-i\omega t') \quad (65)$$

Une intégration par partie et un simple changement de variable,  $\varphi = t - t'$ , permet de transformer l'équation (63), sous la forme suivante :

$$J_p(t) = A \int_0^\varphi \exp\left(\frac{-\varphi}{\tau}\right) \frac{dE(t-\varphi)}{d\varphi} d\varphi \quad (66)$$

Dans le cas où le champ appliqué est alternatif et de pulsation  $\omega$ , la relation (66) permet d'écrire :

$$J_p(t) = A i\omega E_0 \int_0^\varphi \exp\left(\frac{-\varphi}{\tau}\right) \exp(-i\omega t) \exp(i\omega \varphi) d\varphi \quad (67)$$

soit :

$$\frac{J_p(\omega)}{E(\omega)} = A i\omega \int_0^\varphi \exp\left(\frac{-\varphi}{\tau}\right) \exp(i\omega \varphi) d\varphi \quad (68)$$

Soit  $f$  une fonction continue définie sur  $[0, +\infty[$ .

Soit  $P$  un élément de  $\mathbb{C}$  tel que  $t \rightarrow e^{-Pt} f(t)$  est intégrable sur  $[0, +\infty[$ , alors l'application  $P \rightarrow \int_0^\infty e^{-Pt} f(t) dt$  s'appelle la transformée de Laplace de  $f$ .

L'intégrale du membre de droite dans cette équation, est la transformée de Laplace de la fonction  $\int_0^\varphi \exp\left(\frac{-\varphi}{\tau}\right) \exp(i\omega \varphi) d\varphi$ .

On sait donc calculer sa valeur et écrire :

$$\frac{J_p(\omega)}{E(\omega)} = A \frac{i\omega}{1+i\omega\tau} \quad (69)$$

Le rapport de la densité de courant au champ électrique, est proportionnel à l'inverse de l'impédance  $Z^*$  du circuit électrique étudié, qui apparaît ainsi comme une grandeur complexe.

$$Z_p^*(\omega) = \frac{1+i\omega\tau}{Ai\omega} \quad (70)$$

Les calculs d'impédance à partir des représentations par circuits électriques équivalents conduisent à [17] :

$$Z_p^* = \frac{1}{iC_0\varepsilon_p^*\omega} \quad (71)$$

où,

$\varepsilon^*$  : est la permittivité complexe de l'échantillon,

$C_0$  : est la capacité du condensateur considéré s'il était rempli de vide,

En comparant les équations (70) et (71) on obtient la relation suivante :

$$iC_0\varepsilon_p^*\omega = \frac{Ai\omega}{1+i\omega\tau} \quad (72)$$

On aboutit finalement, si l'on attribue au composé étudié une permittivité relative  $\varepsilon_r$  par rapport au vide, l'expression suivante :

$$\varepsilon_p^* = \frac{\varepsilon_r}{1+i\omega\tau} \quad (73)$$

Il convient d'ajouter à cette expression un terme indépendant de la fréquence, qui reflète le comportement des polarisations atomiques et électroniques que l'on mesure à des fréquences beaucoup plus élevées que celles utilisées pour accéder à la polarisation d'orientation qui nous concerne. Ces contributions sont rassemblées sous le terme  $\varepsilon_\infty$ . On aboutit finalement à la loi proposée par Debye, qui décrit le comportement d'un échantillon diélectrique, contenant un seul type de dipôles, en fonction de la pulsation  $\omega$  du champ électrique qui lui est appliquée :

$$\varepsilon_p^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1+i\omega\tau} \quad (74)$$

Il est possible d'extraire de cette expression complexe les parties réelles et imaginaires de la permittivité :

$$\varepsilon_p'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1+\omega^2\tau^2} \quad (75)$$

Et :

$$\varepsilon_p''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad (76)$$

Que l'on peut aussi écrire :

$$Y_1 = \frac{\varepsilon_p' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1+\omega^2\tau^2} \quad (77)$$

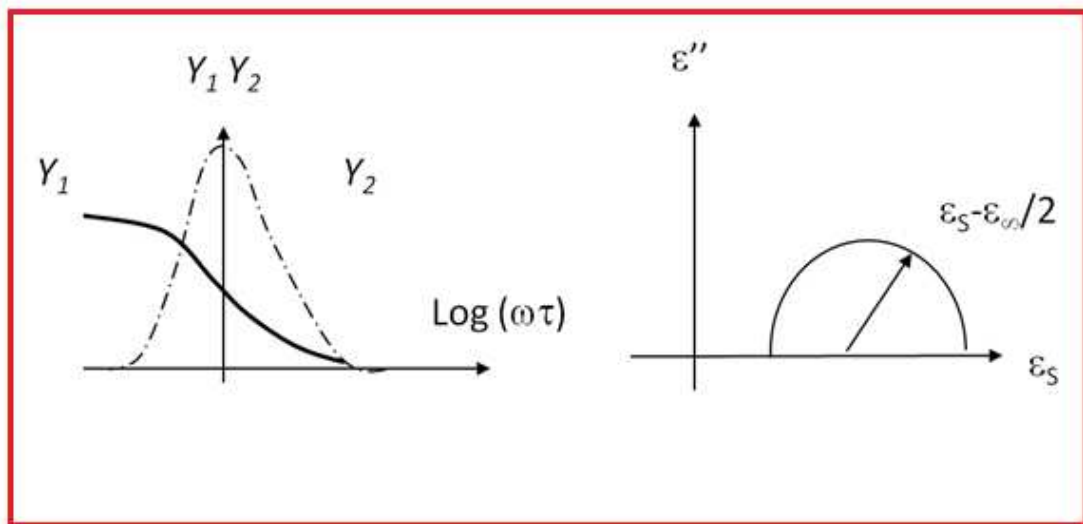
$$Y_2 = \frac{\varepsilon_p''}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (78)$$

La courbe  $Y_1 = f(\log(\omega\tau))$  est une courbe sigmoïdale ayant comme asymptote 0 pour  $\omega \rightarrow \infty$  et 1 pour  $\omega \rightarrow 0$ , avec un point d'inflexion pour  $\log(\omega\tau) = 0$ .

La courbe  $Y_2 = f(\log(\omega\tau))$  est une courbe asymptotique à 0 pour  $\omega \rightarrow \infty$  et  $\omega \rightarrow 0$ , elle passe par un maximum pour  $\log(\omega\tau) = 0$  (la figure II.11). Cet effet à maximum est connu sous le nom d'absorption dipolaire de Debye.

On peut également montrer à partir de l'équation (76) que la partie réelle de la conductivité de polarisation qui est définie par :  $\sigma'_{p(\omega)} = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_p''(\omega)$  devient :

$$\frac{\sigma'_{p(\omega)}}{\varepsilon_0 \omega} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (79)$$

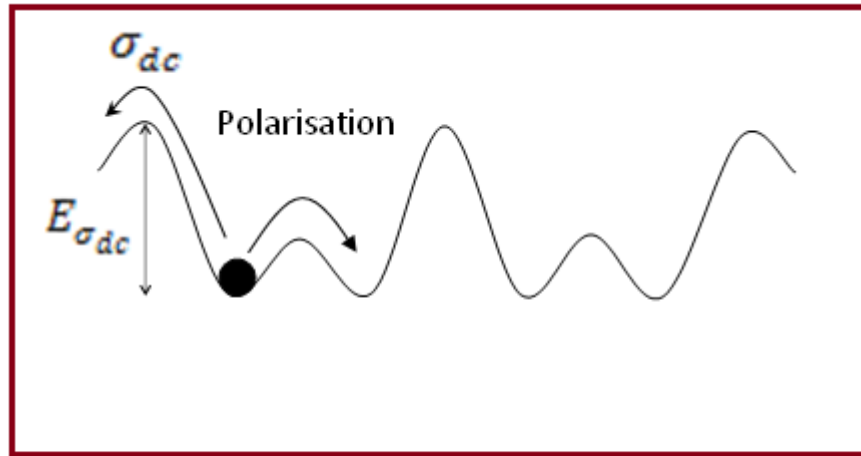


**Figure II. 11** :a) Représentation théorique de l'adsorption théorique de Debye  
b) Diagramme de Cole-Cole.

## II.10. Relation entre phénomène de polarisation et conductivité en courant continu :

Nous avons rappelé dans ce chapitre, les représentations des deux phénomènes de polarisation et de conduction ionique puis les calculs qui conduisent à exprimer les conductivités correspondantes à l'équation (51) et l'équation (79). Nous avons ainsi vu que ces deux phénomènes étaient fondés sur les sauts de charges ioniques : un modèle de sauts de charges « libres » (figure II.12) et un modèle de sauts de charges « liées » (figure II.12). Ces modèles sont des représentations limites des comportements idéalement diffusif ou dipolaire : le premier ne prend pas en compte l'existence d'une conductivité de polarisation et le second de la conductivité qui résulte de la diffusion des espèces ioniques. Il est donc, dans ce cas, plus réaliste d'envisager que les deux phénomènes cohabitent au sein du solide étudié. Une combinaison des

deux modèles précédents semble donc plus adaptée. Cette représentation est donnée sur la figure suivante :



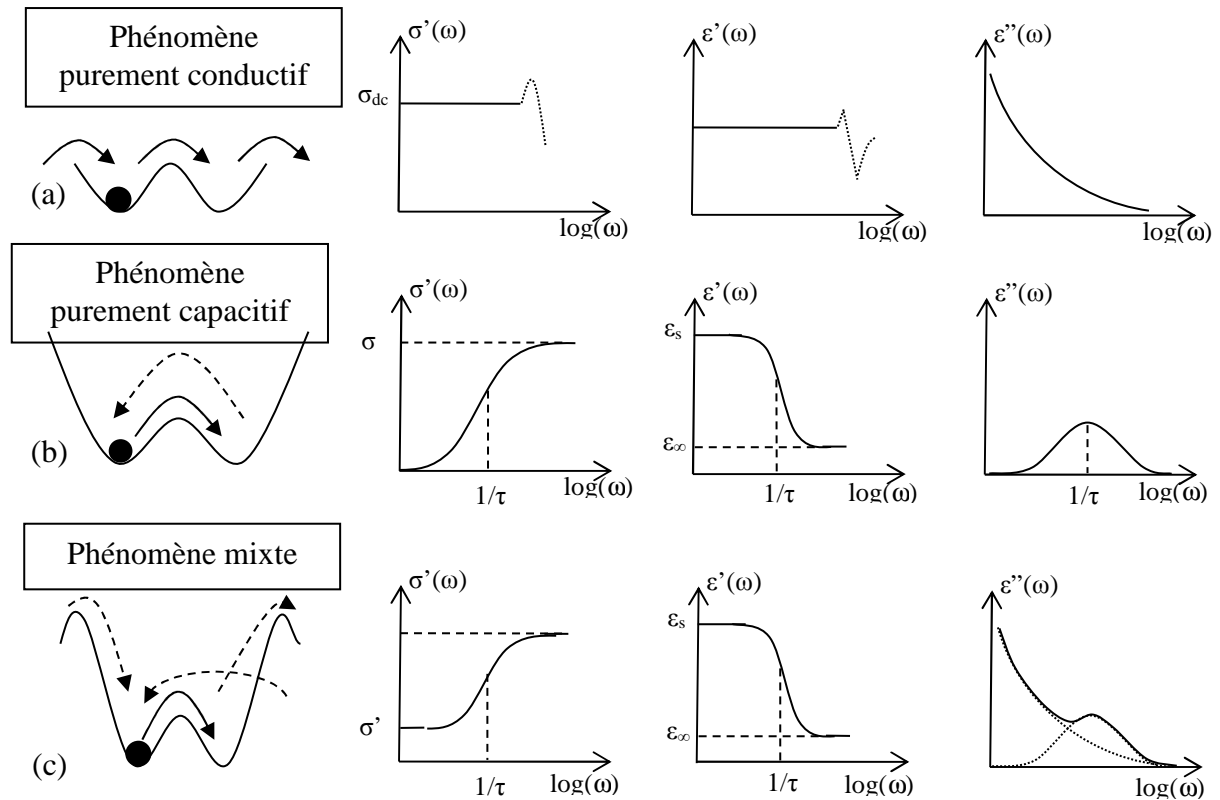
**Figure II.12:** Représentation combinée des phénomènes de polarisation et de conduction ionique.

On y voit alors clairement que dans tous les cas, c'est un saut d'ion qui assure le transport de charge. La différence entre les deux phénomènes n'est qu'une question de séparation entre domaines énergétiques, la conduction de diffusion apparaissant dès qu'un saut devient possible au-dessus d'une barrière limite  $E_{\sigma_{dc}}$ . Les barrières d'activation caractéristiques des deux processus sont reliées aux temps de relaxation correspondants. Elles peuvent donc être très différentes.

De surcroît, on observe expérimentalement que ces deux phénomènes se superposent comme s'ils agissaient, en première approximation, indépendamment l'un de l'autre. On peut alors faire l'hypothèse que les conductivités mesurées expérimentalement i.e.  $\sigma'_{ac}(\omega)$ , résultent de la somme de chacune des contributions de conduction et de polarisation [8] :

$$\sigma'_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma'_p(\omega) \quad (80)$$

Cela signifie que ces contributions agissent en parallèle, autrement dit que les permittivités et conductivités s'additionnent. Nous résumons sur la figure suivante les signaux électriques que l'on peut donc attendre dans le cas d'un échantillon présentant à la fois des comportements dipolaires et de conduction :



**Figure II.13** : spectres de conductivité réelle, de permittivité réelle et de permittivité imaginaire (appelées également pertes diélectriques) cas d'un processus de conduction pur (a) de réorientation dipolaire pure (b) et d'un mélange des deux contributions (c)

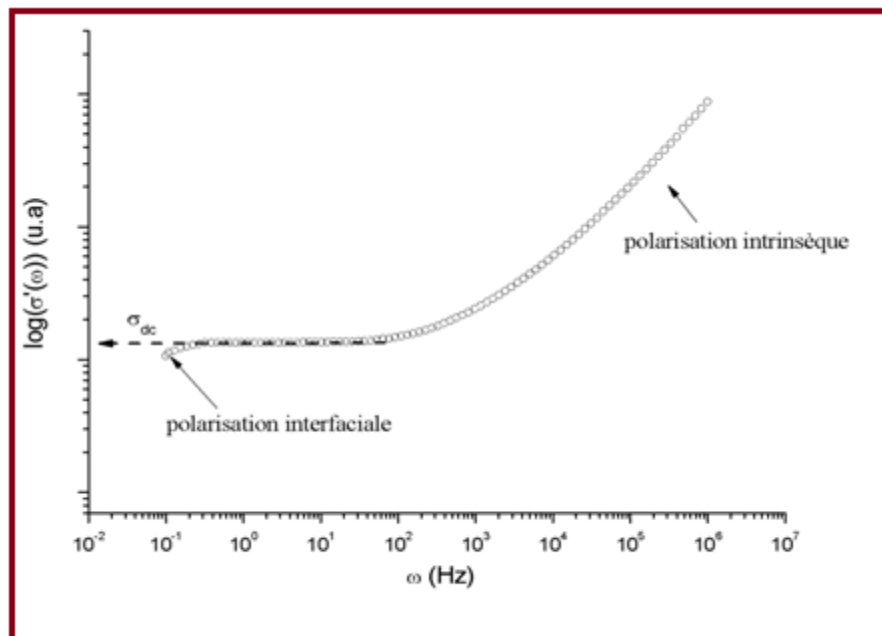
On peut considérer que la plus grande barrière d'énergie possible associée au processus de polarisation la (figure II.13) correspond à celle nécessaire à la transition ion lié→ions libres et qu'elle peut en conséquence être assimilée à la barrière  $\Delta E_n$ . Connaissant  $\Delta E_n$  via les mesures de polarisation et  $\Delta E_{dc}$  via les mesures de conductivité  $dc$ , il est alors possible d'accéder à la barrière  $\Delta E_\mu$  caractéristique de la mobilité. Cette approche a déjà été validée dans le cas de verre ionique.

➤ **Description de la polarisation due aux charges d'espace :**

Nous venons de décrire les différents mécanismes de déplacement ionique intrinsèque à l'échantillon. Or, les mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance complexe obligent à relier l'échantillon au spectromètre par le biais de contacts électriques. Ce contact est assuré au niveau de l'échantillon par des électrodes métalliques qui peuvent être soit déposées sous forme de film soit plus simplement appliquées par pression à la surface. Ce contact électrique permet la circulation des électrons mais pas celle des ions. Sous l'effet du champ électrique appliqué, les ions mobiles viendront donc se coller à l'interface entre le métal et l'échantillon sans pouvoir s'en extraire. Il en résulte une polarisation d'interface et par conséquent un courant de

polarisation. Ce phénomène qui est d'autant plus marqué que la fréquence du champ électrique est faible, n'est pas uniquement lié à la nature de l'échantillon mais aussi à celle de l'interface avec le métal. Elle joue, dans notre cas, le rôle d'un artefact capable de masquer une partie du signal de conductivité  $dc$ .

D'une manière plus générale, elle intervient lorsqu'il existe des interfaces entre deux solides de conductivité et de pertes diélectriques différentes. Le déplacement de ces charges entraîne la création d'une barrière, qui tente de s'opposer à la pénétration du champ électrique dans le solide. Les temps de vie de ce type de polarisation rentrent dans le domaine d'existence que celui associé à la polarisation d'orientation. Ils peuvent durer de la microseconde à des durées bien plus importantes. Un cas particulier de ce type de polarisation est illustré par la polarisation interfaciale de Maxwell-Wagner et Sillard. Elle est caractéristique des systèmes à structure hétérogène. Elle peut donc également correspondre à l'accumulation de charges au niveau de la séparation des différents constituants du diélectrique, comme aux joints de grain par exemple. Quelle que soit son origine, la polarisation d'interface se manifeste par un comportement de type dipolaire dont le temps caractéristique de charge est généralement plus long que celui propre à la diffusion des ions. Nous rapportons sur la (figure II.14) une courbe type de conductivité obtenue par spectroscopie d'impédance complexe. On peut y observer les trois contributions : polarisation d'interface, conductivité  $dc$ , polarisation intrinsèque.



**Figure II .14** : Courbe de conductivité isotherme type obtenue sur un verre phosphate [14,18].

On y a basse fréquence la polarisation interfaciale, le plateau lié à la conductivité en courant continu puis à haute fréquence la polarisation intrinsèque à l'échantillon (réorientation dipolaire).

**II.11. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons décrit les principaux types de polarisation et particulièrement la polarisation d'orientation ou dipolaire. On l'a décrit comme un processus de sauts des charges liées entre deux puits de potentiel, lorsque l'énergie apportée par les fluctuations thermiques est suffisante. Puis nous avons décrit de même les différents porteurs de charges dans un échantillon soumis à un champ électrique. Deux types apparaissent : charges libres et charges confinées.

En résumé, la conductivité de polarisation est due aux sauts de porteurs de charges entre sites localisés.

## II.12. Bibliographie :

- [1] Giuntini J.C., Mouton V., Zanchetta J.V., Douillard J.M., Niezette J., Vanderschuren J., A simple general relationship between the dielectric losses measured on divided solids and adsorption thermodynamic, *Langmuir*, 13, p. 1016 – 1019, 1997.
- [2] Vanderschueren J., Gasiot J., Field- induced stimulated currents, Berlin, Springer, 1979.
- [3] Devautour S., Vanderschueren J., Giuntini J.C., Analysis of thermally stimulated currents measured on ionic conductors, *J. Appl. Phys*, 82, p. 5057-5062, 1997.
- [4] Manceau J.P., Étude du phénomène de relaxation diélectrique dans les capacités Métal-Isolant-Métal, thèse de l'Université de Joseph Fourier, 2008.
- [5] Carsalade E., Transitions et relaxations dans les assemblages polymères à base de polystyrene à finalité ballons stratospherique, thèse de l'Université de Toulouse, 2009.
- [6] Same t.M., Levchenko V., Boiteux G., Seytre G., Kallel A., and Serghei A., Electrode polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of materials: Characteristic frequencies and scaling laws, *J. Chem. Phys*, 142, p.194-703, 2015.
- [7] Alzari V., Nuvoli D., Sanna V., Caruso T., Marino S., Scaramuzza N., Study of polymeric nanocomposites prepared by inserting graphene and / or Ag, Au and ZnO nanoparticles in a TEGDA polymer matrix, by means of the use of dielectric spectroscopy, *AIP Advances*, 6, p. 35005-54106, 2016.
- [8] Jonscher A.K., Analysis of alternative current properties of ionic conductors, *J. Mater. Sci*, 13, p.553 – 562, 1978.
- [9] El moudane M., El maniani M., Sabbar A., Ghanimi A., Tabyaoui M., Bellaouchou A., Ghenbour A., Influence of temperature and frequency on ionic conductivity of  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2\text{-BiPO}_4$  phosphate glasses, *Materials Research Bulletin*, 72, p. 241-244, 2015.
- [10] Ragunet B., Effet de formateurs mixtes dans les verres de boro-phosphate de lithium. Approche structurale par RMN 1D et 2D des noyaux  $^{31}\text{P}$  et  $^{11}\text{B}$ , thèse de l'Université de Montpellier II. 2001.
- [11] Maia L.F., Rodrigues A.C.M., Electrical conductivity and relaxation frequency of lithium borosilicate glasses, *Solid State Ionics*, 168, p.87–92, 2004.
- [12] Henn F., Maati L., Schäfer H., Giuntini J.C., Zanchetta J.V., Dielectric relaxation in the superionic conductor  ${}_x\text{AgI}_{(1-x)}\text{AgPO}_3$  glassy system, *Ionics*, 4, p.241-248, 1998.
- [13] Kharroubi M., Étude par Analyse Thermogravimétrique et Spectroscopie d'Impédance Complexe du système Montmorillonite-eau, thèse de doctorat de l'Université d'Oran, 2009.
- [14] Diby A., Kra G., Boigny D.H., étude des transformations et thermiques et des propriétés électriques des verres du système  $(\text{Ag}_2\text{Te})_x(\text{GeTe}_2)_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) en fonction de la composition. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, 024, p. 45 – 53, 2007.
- [15] Dyre J.C., Maass P., Roling B. and Sidebottom L., Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids. *Rep. Progin-Phys*, 72, p.4, 2009.

- [16] Frolich H., Theory of dielectrics. Oxford University, London, 1949.
- [17] Pradhan D.K., Choudhary R. N. P., Samantaray B. K., Studies of Dielectric Relaxation and AC Conductivity Behavior of Plasticized Polymer Nanocomposite Electrolytes, Int. J. Electrochem. Sci., 3, p.597 – 608, 2008.
- [18] Haouzi A., Kharroubi M., Belarbi H., Devautour-Vinot S., Henn F., Giuntini J.C., Activation energy for dc conductivity in dehydrated alkali metal-exchanged montmorillonites: experimental results and model. Applied Clay Science, 27, p. 67–74. 2004.

# **Chapitre III :**

# **Matériels et méthodes**

### **III.1. Introduction :**

Nous avons vu au chapitre précédent, le déplacement des charges ioniques donnait naissance à deux types de comportements distincts : la conduction et la polarisation. Nous avons également vu que l'on pouvait à l'échelle microscopique représenter ces deux comportements par un même mécanisme élémentaire de saut, dont la principale caractéristique est le temps de relaxation.

Ce nouveau chapitre rappelle le principe des différentes méthodes expérimentales qui sont à notre disposition et montre comment elles permettent, dans certaines conditions simplifiées, de mesurer les paramètres physiques de verres phosphate dopés aux métaux de transition.

### **III.2. Les différentes méthodologies expérimentales utilisées : généralités :**

Ils existent plusieurs types de méthodologies expérimentales pour étudier le mouvement des cations dans la matière solide. La spectroscopie que nous utilisons, et que nous allons détailler dans ce manuscrit, est fondée sur la mesure de phénomène de conduction dont le principe est déjà exposé dans le chapitre II. À côté de cette méthode électrique, notons que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), les spectroscopies Neutroniques (diffusion quasi-élastique de neutron) et Infra-Rouge lointain ( $5$  à  $250\text{ cm}^{-1}$ ) sont aussi utilisées pour résoudre, dans certains cas, une partie du problème posé. Ces méthodes, beaucoup plus lourdes, permettent notamment de caractériser la dynamique de certaines espèces ioniques et parfois les coefficients de diffusion. La spectroscopie IR lointain n'est pas facile à mettre en œuvre et dans de nombreux solides, les vibrations du réseau se superposent aux absorptions associées à la vibration locale des cations.

La RMN et la spectroscopie neutronique sont les techniques puissantes, mais leur application n'est, cependant adaptée qu'à l'étude de quelques cations (comme Li pour la RMN ou H pour la RMN et la spectroscopie neutronique).

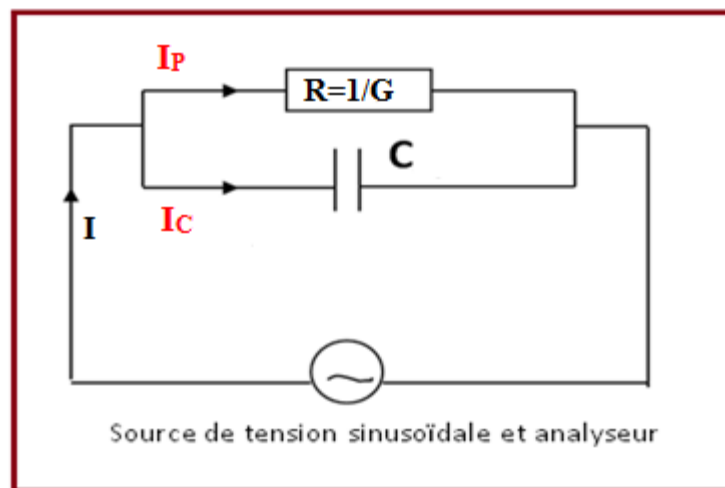
Comparées à ces autres méthodes expérimentales, les spectroscopies diélectriques sont plus faciles à mettre en œuvre, moins onéreuses et applicables à tous les types de porteur de charges (électrons comme ions). C'est pour ces raisons qu'elles sont aujourd'hui très largement utilisées et qu'elles forment l'objet d'une littérature abondante.

### III.3. Description du principe de la SIC :

#### III.3.1. Rappels théoriques :

La SIC apparaît comme méthode de choix pour l'étude de la conduction ionique ou électrique des matériaux dont l'organisation cristalline est imparfaite, que ce soit au sein des polymères, des argiles [1] ou pour mettre en évidence des états locaux dans les solides cristallins, comme dans le cas des verres.

Dans ce type de spectroscopie, on observe la réponse d'un échantillon soumis à une tension alternative, dont on fait varier la fréquence. On mesure alors le déphasage entre le courant traversant l'échantillon et la tension imposée. Pour cela, le système (échantillon+ électrodes de mesure) est assimilable à un circuit équivalent, représenté sur la (figure III.1). Il est formé d'une capacité montée en parallèle avec une résistance R (où  $R=1/G$ , G étant la conductance du diélectrique). La mesure consiste alors à évaluer respectivement les composantes conductrices G et capacitive C du circuit équivalent.



**Figure III.1:** Circuit équivalent du montage en SIC.

Dans un condensateur, dont le diélectrique est le vide, la capacité  $C_0$  est donnée par :

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (1)$$

Dans cette expression,  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide ( $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ),  $S$  et  $e$  sont respectivement la surface et la distance entre les armatures du condensateur. À partir de l'étude des solides qui conduisent difficilement le courant électrique, Faraday a montré que l'introduction de matière isolante entre les armatures d'un tel condensateur fait croître sa capacité  $C$  qui devient alors égale à :

$$C = \varepsilon_r C_0 \quad (2)$$

où,

$\varepsilon_r$ : représente la constante diélectrique relative d'un diélectrique parfait.

Dans le cas idéal,  $\varepsilon_r$  est réel. Mais dans la réalité, pour tenir compte des pertes associées dissipées, la permittivité, mesurée en courant alternatif, est toujours définie comme une grandeur complexe :

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \quad (3)$$

Les parties réelles et imaginaires de cette permittivité s'écrivent alors :

$$\varepsilon_r' = \frac{C}{C_0} \quad (4a)$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{G}{C_0\omega} \quad (4b)$$

$\omega$ : étant la pulsation ( $\text{rad.s}^{-1}$ ).

On remarque que les propriétés capacitive et conductrice correspondent respectivement aux parties réelle et imaginaire de la permittivité et que  $\varepsilon_r'$  apparaît comme une constante diélectrique réelle du condensateur, alors que  $\varepsilon_r''$  est appelé facteur de perte ou d'absorption diélectrique.

Une autre façon d'exprimer le caractère résistif d'un condensateur consiste à faire appel à la notion de conductivité totale  $\sigma_{ac}$  de la façon suivante :

$$\varepsilon_r'' = \frac{\sigma_{ac}}{\varepsilon_0\omega} \quad (5)$$

Sachant que  $\sigma_{ac}$  est égale à :

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{R} \frac{e}{S} = G \frac{e}{S} \quad (6)$$

où,

$R$  : est la résistance de l'échantillon.

$S$  : est la surface de l'échantillon.

$e$  : est l'épaisseur de l'échantillon.

On montre, que  $\sigma_{ac}$  peut être considérée comme la somme de deux termes [2,3].

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad (7)$$

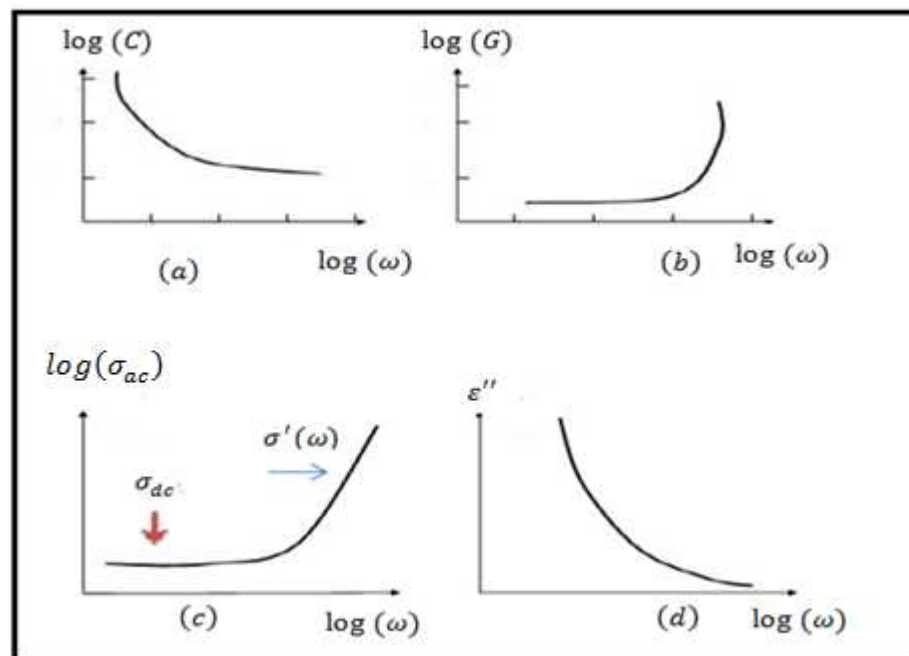
$\sigma_{dc}$ : est la conductivité mesurée en courant continu en fait référence au phénomène de diffusion des de charges.  $\sigma'(\omega)$  désigne la conductivité de polarisation créée par la réorientation dipolaire des porteurs de charges.

Dans certains cas, il arrive que le premier terme vienne masquer fortement le second que l'on cherche à évaluer par les mesures de SIC. On peut alors pallier cette difficulté à l'aide d'un montage judicieux, comme nous le verrons par la suite, qui consiste à insérer l'échantillon entre deux électrodes bloquantes.

Étant données les différentes expressions possibles des propriétés capacitives et conductrices des matériaux, il existe de multiples façons de rendre compte de la réponse du système lors de l'expérience de SIC. En effet, à partir de la mesure de la conductance  $G$  et de la capacité  $C$ , on peut à titre d'exemple représenter, à une température donnée :

- ✓ Les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la conductivité totale  $\sigma_{ac}$  en fonction de la fréquence, en échelle logarithmique.
- ✓ Les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence, en échelle semi-logarithmique.

La (figure III. 2) donne les représentations logarithmiques de la variation de la capacité (a), de la conductance (b) et de la conductivité totale (c) et de la permittivité  $\varepsilon''(\omega)$  (d) en fonction de la fréquence.

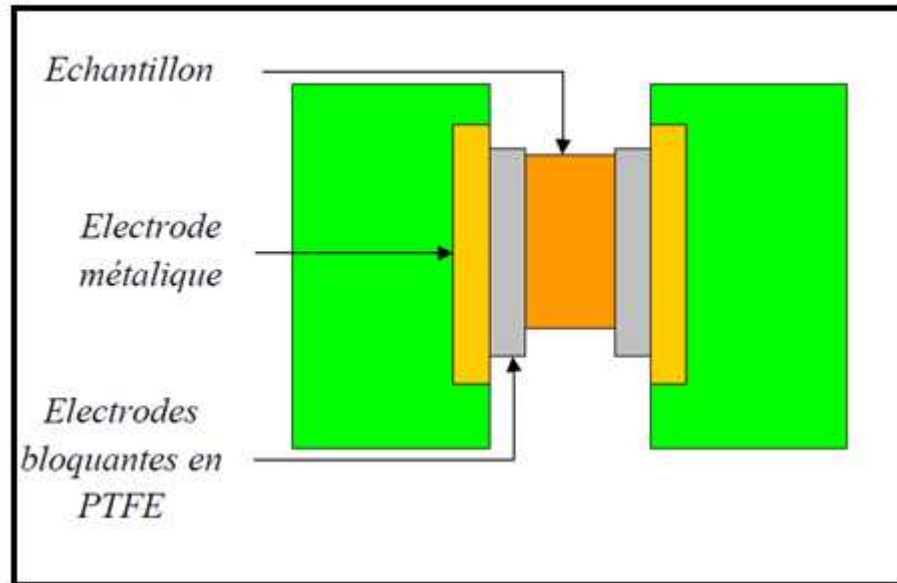


**Figure III. 2:** La variation logarithmique de, (a) la capacité, (b) la conductance, (c) la conductivité totale et (d) de la permittivité  $\varepsilon''(\omega)$  en fonction de la fréquence.

### III.3.2. Échantillon et montage expérimental :

Dans tous les cas, les échantillons de verres étudiés se présentent sous forme de poudre compactée à  $5 \cdot 10^8$  Pa sous un vide de 0,1 Pa. Les pastilles obtenues sont des cylindres ayant une épaisseur de l'ordre  $e_2 \approx 1$  mm, et un diamètre de 13 mm sur chacune des deux faces de la pastille. Les études préliminaires déjà menées [4,5] montrent que l'utilisation de films isolants et non injectant, placés entre les surfaces de l'échantillon et les électrodes métalliques, s'avère être une

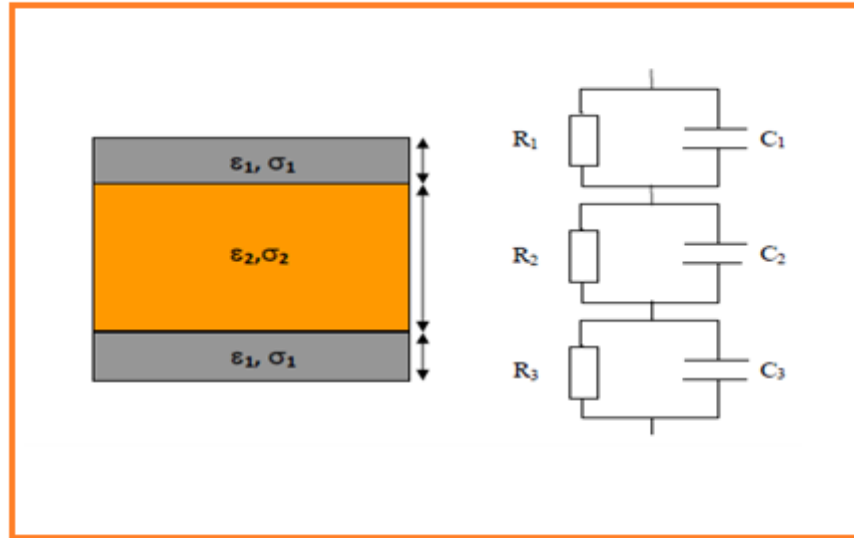
solution adéquate pour s'affranchir de la conductivité en courant continu  $\sigma_{dc}$  et obtenue ainsi un signal diélectrique pur (figure III. 3).



**Figure III. 3:** Porte d'échantillon.

L'échantillon constitue le diélectrique d'un condensateur, inséré dans un circuit relié à l'appareil de mesure "Novocontrol" (modèle Broadband Concept 40). C'est la raison pour laquelle des films de téflon de  $10\mu\text{m}$  d'épaisseur sont insérés entre l'échantillon et les électrodes métalliques.

Le système est alors comparable à un condensateur multicouche [6,7], qui dérive du modèle développé par Maxwell-Wagner. Il est constitué d'un montage en série de trois circuits RC en parallèle, rendant compte respectivement du premier film de téflon, de l'échantillon et enfin du deuxième film de téflon, (figure III. 4). Dans toutes les études que nous avons réalisées, nous avons utilisé comme barrière isolante des films de Polytétrafluoroéthylène (PTFE) d'une épaisseur de  $e_1 \approx 10\text{mm}$ . Il s'agit d'équilibrer un pont de Wheatston dont une des branches contient l'échantillon alors qu'une autre est constituée d'un circuit parallèle de résistances et capacités variables. Cette méthode permet d'accéder à des valeurs de résistances très élevées (jusqu'à  $10^{15}\Omega$ ) et de pertes diélectriques très faible.



**Figure III. 4:** Représentation schématique de l'ensemble :  
Échantillon + électrodes bloquantes.

Les ordres de grandeurs relatifs de ces résistances et de ces capacités peuvent être estimés valablement de la façon suivante :  $R_1 \ll R_2$ ,  $R_2, C_2 \approx 10^{-11}$  F et  $C_1 \leq 10^{-10}$  F

Ont rappel en outre que les expériences ont toutes été réalisées dans un domaine de fréquence tel, que  $\omega \leq 5 \cdot 10^7$  Hz.

D'après le circuit équivalent reproduit sur la (figure III. 1).  $R_{me}$  la résistance mesurée peut être exprimée comme suit :

$$R_{mes} = \frac{(R_1 + R_2)^2 + \omega^2 R_1^2 R_2^2 (C_1 + C_2)^2}{(R_1 + R_2) + \omega^2 R_1 R_2 (R_1 C_1^2 + R_2 C_2^2)} \quad (8)$$

En faisant les approximations justifiées compte tenu de ce qui précède, on trouve :

$$R_{mes} = R_2 \frac{1 + \omega^2 R_1^2 (C_1 + C_2)^2}{1 + \omega^2 R_1 (R_1 C_1^2 + R_2 C_2^2)} \quad (9)$$

Soit

$$R_{mes} = R_2 \frac{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2}{1 + \omega^2 R_1 R_2 C_2^2} \quad (10)$$

On voit sur cette équation qu'on peut écrire  $R_{me} = R_2$  avec une approximation qui reste, largement dans les limites de l'incertitude expérimentale tant que  $R_1 < 10^2$  et  $R_1 R_2 < 10^{20}$ .

D'après ce même circuit équivalent la capacité mesurée  $C_{me}$  est donnée pour la formule suivante :

$$C_{mes} = \frac{R_1^2 C_1 + R_2^2 C_2 + \omega^2 R_1^2 R_2^2 C_1 C_2 (C_1 + C_2)}{(R_1 + R_2)^2 + \omega^2 R_1 R_2 (C_1 + C_2)^2} \quad (11)$$

Cette expression peut être réduite en utilisant les approximations déjà utilisées dans le calcul de  $R_{me}$  :

$$C_{mes} = \frac{R_2 C_2 (1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2)}{R_2 (1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2)} \quad (12)$$

Soit  $C_{me} = C_2$  dans les mêmes limites d'approximation que précédemment.

On obtient encore par identification  $R_{me}$ , résistance mesurée et  $C_{me}$  capacité mesurée, en fonction des paramètres du modèle :  $R_1$  résistance due aux contacts,  $R_2$  et  $C_2$  résistance et capacité de l'échantillon.

On reconsidère alors les ordres de grandeurs déjà attribués à  $R_1$  et  $R_2$  et on suppose en outre  $R_1/R_2 \leq 10^{-2}$

Les expressions qui donnent la résistance mesurée :

$$R_{mes} = R_2 \frac{1 + R_1 C_2 \omega^2}{1 + R_1 R_2 C_2^2 \omega^2} \quad (13)$$

Et la capacité mesurée :

$$R_{mes} = C_2 \left[ \left( 1 + \frac{R_1}{R_2} \right)^2 + (R_1 C_2 \omega)^2 \right]^{-1} \quad (14)$$

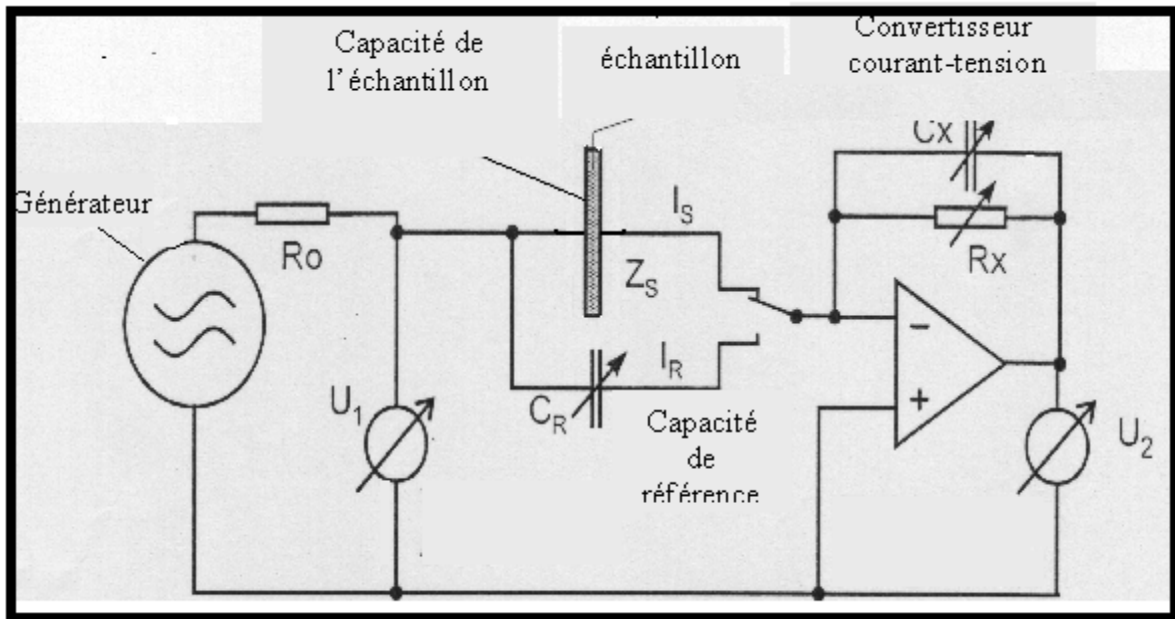
Conduisent avec une bonne approximation, compte tenue de l'incertitude expérimentale à :

$R_{me} = R_2$  et  $C_{me} = C_2$ .

Nous en avons conclu que, dans toutes nos expériences, le diagramme équivalent de l'échantillon dans le montage, se réduit à un circuit où sont placées en parallèle une résistance  $R_{me} = R_2$  résistance propre de l'échantillon, et une capacité  $C_{me} = C_2$  capacité de l'échantillon.

En raison de l'utilisation de films de PTFE, nous avons été contraintes de limiter notre étude dans un domaine de températures inférieur à 220°C. En effet, au-delà de cette température, les films de téflon® s'altèrent.

L'ensemble est alors raccordé à un pont de mesure Novocontrol. Cet appareil fonctionne suivant un principe d'équilibre d'un pont de Wheatstone, (figure III. 5), dont une des branches contient l'échantillon alors qu'une autre est constituée d'un circuit parallèle de résistances et capacités variables.



**Figure III.5:** Schéma du principe de fonctionnement de l'impédancemètre.

Cet appareil permet de mesurer l'impédance complexe d'échantillon dont la résistance peut varier de 1 à  $10^{14} \Omega$  pour des fréquences comprises entre  $10^{-4}$  et 10 MHz, dans un domaine de température variant de  $-150^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$ .

Un générateur envoie une tension contrôlée  $U_1$  en entrée. L'appareil est muni d'une résistance  $R_0$  de protection. Il est équipé d'un commutateur automatique qui bascule sur la mesure de l'échantillon (il prend alors la valeur moyenne de trois mesures successives) puis sur la mesure d'une capacité de référence. On désigne alors par  $Z_S$  et  $I_S$  respectivement l'impédance de l'échantillon et le courant qui le traverse. La capacité de référence  $C_R$  reproduit le signal donné par l'échantillon sans perturbation ce qui nous permet d'obtenir de meilleurs résultats par rapport à une mesure faite seulement sur l'échantillon. La première position du commutateur donne la lecture de  $V_R$  tension de référence et dont l'impédance est appelée  $Z_{me}$ .

En désignant par  $V_G$  la tension délivrée par le générateur, par  $Z_R$  l'impédance de la référence, on peut écrire :

$$V_G = \frac{Z_2 V_G}{(Z_1 + Z_2)} \quad (15)$$

Où :

$$Z_1 = Z_{éch} \text{ et } Z_2 = \frac{Z_G Z_{me}}{(Z_G + Z_{me})}$$

Soit :

$$V_R = \frac{V_G Z_G Z_{me}}{Z_{éch} Z_G + Z_{éch} Z_{me} + Z_G Z_{me}} \quad (16)$$

Lorsque le commutateur change de position, on lit :  $Z'_1 = \frac{Z_{\text{éch}}Z_{me}}{Z_{\text{éch}}+Z_{me}}$

$$V_{\text{éch}} = \frac{Z'_1 V_G}{(Z'_1 + Z'_2)} \quad \text{Où } Z'_1 = \frac{Z_{\text{éch}}Z_{me}}{Z_{\text{éch}}+Z_{me}} \quad \text{et } Z'_2 = Z_G$$

On en tire :

$$V_{\text{éch}} = \frac{V_G Z_{\text{éch}} Z_{me}}{Z_{\text{éch}} Z_G + Z_{\text{éch}} Z_{me} + Z_G Z_{me}} \quad (17)$$

Si dans les deux cas,  $V_G$  est resté constant, ce qui a été vérifié ultérieurement par un voltmètre H.F, la valeur de la tension à l'entrée du montage on peut écrire :

$$\frac{V_{\text{éch}}}{V_G} = \frac{Z_{\text{éch}}}{Z_G} \quad (18)$$

Du fait de la forte impédance de l'échantillon et à la capacité  $C_R$  on insère un montage amplificateur avec un amplificateur opérationnel, une résistance variable  $R_x$  ainsi qu'une capacité variable  $C_x$ .

Après amplification de la tension  $U_2$  aux bornes de l'échantillon. On la compare à la tension d'entrée  $U_1$ .

$Z_x$  : impédance de l'amplificateur (convertisseur courant tension). On peut la calculer à l'aide de la mesure de l'impédance de référence  $Z_R$  (connue).

$$Z_x = -m_R Z_R \quad (19)$$

Où :

$$Z_R = \frac{-i}{2\pi f C_R}, \quad m_R = \frac{U_{2R}}{U_{1R}} \quad (20)$$

On sait que :  $Z_S = \frac{U_{1S}}{I_S} = \frac{-U_{1S}}{U_{2S}} Z_x$

$$I_S = \frac{-U_{2S}}{Z_x} \quad (21)$$

et ;

$$Z_S = \frac{U_{1S}}{I_S} = \frac{-U_{1S}}{U_{2S}} Z_x \quad (22)$$

donc ;

$$Z_S = \frac{m_R}{m_S} Z_R \quad (23)$$

avec;

$$m_S = \frac{U_{2S}}{U_{1S}} \quad (24)$$

Avant d'effectuer les mesures, il faut introduire dans le calculateur de l'appareil les données qui lui permettront d'évaluer la conductivité : il s'agit de la surface des électrodes, l'épaisseur de l'échantillon, la capacité de l'espace non utilisé par l'échantillon, ou encore la gamme de températures et de fréquences dans laquelle on veut travailler.

Pour cet appareil, la température de mesure est maintenue constante par une régulation qui utilise un flux d'azote dont la pression est contrôlée grâce à une sonde de platine située au fond d'une réserve d'azote liquide qui sert de source. Avant d'atteindre l'échantillon le flux de gaz obtenu en faisant vaporiser le liquide dans la réserve, est chauffé.

En utilisant cet appareil, il est possible de mesurer l'impédance complexe d'échantillons dont la résistance peut varier de 1 à  $10^{14}$  Ohms pour des fréquences comprises entre  $10^{-3}$  Hz et 10 MHz.

### III.4. Spectroscopie Infrarouge :

#### III.4.1. Introduction :

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de  $0,8 \mu\text{m}$  à  $1000 \mu\text{m}$ . La spectroscopie infrarouge est la mesure de la longueur d'ondes et de l'intensité de la lumière infrarouge pour un échantillon. L'infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieures. La longueur d'ondes des bandes d'adsorption est caractéristique de types particuliers de liaisons chimiques.

Les énergies de vibration des liaisons moléculaires se trouvent dans le domaine infrarouge. Ce domaine est divisé en trois zones (figure III.6) :

Proche infrarouge :  $\lambda = 0,8$  à  $2,5 \mu\text{m}$ .

Moyen infrarouge :  $\lambda = 2,5$  à  $25 \mu\text{m}$ .

Lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000 \mu\text{m}$ .

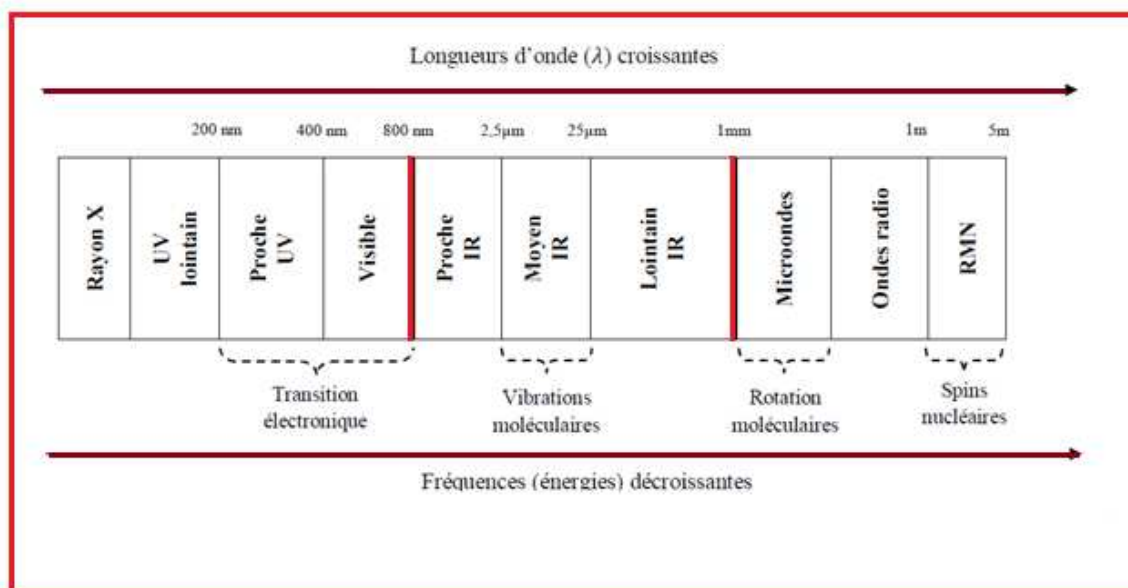


Figure III.6: Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

Les radiations infrarouges traversent facilement l'atmosphère, même brumeuse. On utilise cette propriété en photographie aérienne, pour prendre des vues panoramiques par temps couvert. L'infrarouge sert aussi au chauffage domestique ou industriel et au séchage des vernis et peintures, du bois, des cuirs, des papiers et pellicules photographiques, à la déshydratation des fruits et légumes. L'une des applications militaires les plus importantes concerne l'autoguidage par infrarouge des missiles. L'infrarouge peut aussi servir pour les appareils de visée nocturne. En thérapie, les rayons infrarouges activent les processus cellulaires, en particulier la cicatrisation. Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence.

Même si les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyenne IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé. Les spectromètres IR sont construits à partir d'éléments principaux, avec quelques différences au niveau des matériaux utilisés ou de leur montage selon le domaine de l'IR exploité et selon le type d'interaction entre la matière et le rayonnement.

#### **III.4.2. Principe de fonctionnement :**

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [8,9]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeurs des différents types de constante de force [10,11]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [12,13].

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ( $2,5\mu\text{m} < \lambda < 50\mu\text{m}$ ). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ :

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (25)$$

Par abus de langage, ce nombre est parfois appelé « fréquence de vibration » ce qui s'explique par la proportionnalité entre fréquence et longueur d'onde :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{et} \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (26)$$

On peut ainsi exprimer la fréquence de vibration d'un oscillateur en Hertz ou en  $\text{cm}^{-1}$ .  
Pour un oscillateur harmonique simple :

$$\nu(\text{Hz}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ ou } \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi \cdot 10^2 \cdot c} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (27)$$

avec :

$k$  : est la constante de raideur.

$m$  : présente la masse.

$c$  : est la célérité des radiations électromagnétiques dans le vide.

En effet, cette échelle est proportionnelle à des énergies selon la relation suivante :

$$E = hc/\lambda \quad (28)$$

Où :

$h$  : est la constante de Planck.

### III.5. Appareillage et protocole :

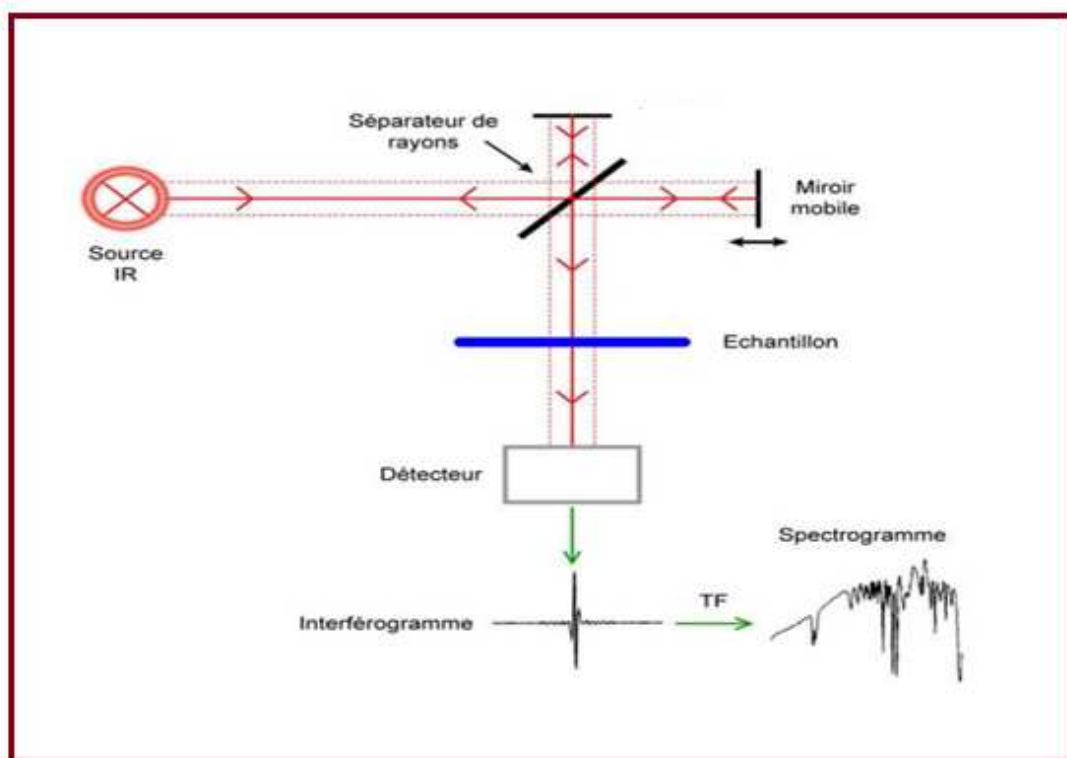
#### III.5.1. Équipement :

L'appareillage utilisé est un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier. Il est constitué de quatre éléments fondamentaux : la source infrarouge, un interféromètre, un détecteur et l'électronique de calcul. C'est un spectrophotomètre (Nicolet Avatar 330 FT-IR), type Nexus 870 accompagné du logiciel d'acquisition et de traitement des données OMNIC v6.2 (Nicolet). Sa gamme spectrale s'étend de  $7400 \text{ cm}^{-1}$  à  $350 \text{ cm}^{-1}$  ( $1,35 \mu\text{m}$  à  $28,6 \mu\text{m}$ ) avec une résolution de  $0,125 \text{ cm}^{-1}$ . Le système comprend également une source laser He-Ne ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) qui sert de signal de référence pour le temps d'acquisition des données et pour la mesure du déplacement des différents miroirs optiques de l'appareil.

La (figure III.7) représente le schéma de principe du fonctionnement de l'appareil. La source ETC (Electronically Temperature Controlled) EverGlo™ émet dans le centre infrarouge et la totalité du rayonnement est envoyée vers un interféromètre de Michelson, le cœur de l'instrument. L'intensité du rayonnement de la source est divisée en deux : 50% retournent à la source et 50% (deux fois 25%) sont recombinaés de manière cohérente et envoyés vers

l'échantillon. L'intensité des interférences créées par le séparateur de rayons (beamsplitter, semi-réfléchissant composé d'un substrat en KBr recouvert de multiples couches diélectriques, Vectra-Piezo<sup>TM</sup>) est enregistrée par le détecteur (DTGS TEC, Deuterated TriGlycine Sulfate Temperature Electronically Controlled) en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile (c.-à-d. en fonction du temps) pour constituer un interférogramme.

La transformée de Fourier de cet interférogramme permet d'obtenir un graphe dans l'espace des fréquences qui est directement exploitable. Il existe de nombreuses configurations différentes pour placer l'échantillon entre le faisceau incident et le détecteur [14, 15, 16], chacune ayant une spécificité propre aux informations recherchées et au type d'échantillon (nature et forme) à analyser.



**Figure III.7:** Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

### III.5.2. Source de lumière infrarouge :

Les instruments de mesure de l'adsorption infrarouge exigent une source de radiation infrarouge continue ainsi qu'un capteur infrarouge sensible, ou bien un détecteur. Les sources infrarouges consistant en un solide inerte chauffé électriquement à une température entre 1500 et 2200°C. Le matériau chauffé émet ensuite une radiation infrarouge.

#### 1. Le glower de Nernst :

Un glower est une baguette de carbure de silicium (5 mm de diamètre, 50mm de longueur) qui est chauffée électriquement à environ 1500°C. Le refroidissement des contacts électriques à

l'eau est nécessaire pour éviter les formations d'arc. Le spectre d'émission est comparable au glow de Nernst, sauf à des longueurs d'ondes courtes où son émission s'élargit.

## ***2. Le laser au dioxyde de carbone :***

Un laser au dioxyde de carbone réglable est utilisé comme source infrarouge pour surveiller certains polluants atmosphériques et pour déterminer les espèces absorbantes dans les solutions aqueuses.

### **III.5.3. Les détecteurs :**

Les détecteurs peuvent être classés en trois catégories, les détecteurs thermiques, les détecteurs pyro-électriques et les détecteurs photoconducteurs.

#### ***1. Détecteurs thermiques :***

Les détecteurs thermiques peuvent être utilisés sur une large gamme de longueurs d'ondes et fonctionnent à température ambiante. Leur principal désavantage est le temps de réponse lent et une sensibilité moindre par rapport aux autres types de détecteurs.

#### ***2. Détecteurs pyroélectriques :***

Les détecteurs pyroélectriques sont constitués d'un matériau pyroélectrique, un isolant doté de propriétés thermiques et électriques spéciales. Le sulfate de tri-glycine ( $C_6H_{17}N_3O_{10}S$ ) représente le matériau le plus courant pour les détecteurs infrarouge pyroélectriques. À la différence des autres détecteurs thermiques, l'effet pyroélectrique dépend du taux de variation de la température du détecteur et non de la température elle-même. Le détecteur pyroélectrique fonctionne ainsi avec un temps de réponse beaucoup plus court et en fait le choix idéal pour les spectromètres de transformation de Fourier pour lesquels une réponse rapide est essentielle.

#### ***3. Détecteurs photoconducteurs :***

Les détecteurs photoconducteurs sont les plus sensibles. Ils reposent sur des interactions entre des photons et un semi-conducteur. Le détecteur est constitué d'une fine pellicule de matériau composant le semi-conducteur, comme le sulfure de plomb, le tellure de cadmium de mercure ou l'antimoniure d'indium déposé sur une surface de verre non-conductrice, et scellé dans une enveloppe sous vide pour protéger le semi-conducteur de l'air ambiant. Le détecteur au sulfure de plomb est utilisé pour la région proche infrarouge du spectre. Pour la radiation infrarouge moyenne et lointaine, on utilise le détecteur au tellure de cadmium de mercure. Il doit être refroidi avec l'azote liquide afin de minimiser les perturbations.

### III.5.4. Mesures :

L'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge de films minces et ultra-minces est un cas particulier qui pose des problèmes différents de l'analyse d'échantillons massifs. Il existe des techniques dédiées à l'analyse des films ultra-minces et des interfaces [16]. Dans le cas des films minces (de 100 nm à quelques  $\mu\text{m}$ ) il est tout à fait possible de travailler en transmission totale simple avec quelques précautions. Les échantillons réalisés dans cette étude sont des verres de diphosphate séparés par un film mince de PTFE. Le mode transmission infrarouge a été le plus largement utilisé [17], en raison de sa simplicité de mise en œuvre. Un tel spectre représente pour chaque longueur d'onde la transmittance  $T$  défini par :

$$T = I/I_0 \quad (29)$$

où :

$I$  et  $I_0$  : représentent les intensités transmises de l'échantillon et d'une référence respectivement. La transmittance est souvent remplacée par son pourcentage (%T) ou par l'absorbance  $A$  défini par :

$$A = \log(1/T) \quad (30)$$

### III.6. Identification des vibrations :

Les relations entre les bandes d'absorption et la structure moléculaire font l'objet d'une importante bibliographie permettant d'indexer les spectres [18,19]. Cependant, l'état de film mince du matériau et le procédé tout à fait particulier de synthèse amène à des conformations moléculaires originales. Si cette bibliographie permet d'identifier facilement la nature des groupements moléculaires à l'origine de l'absorption, il reste néanmoins préférable de se reporter à des études spécifiques sur ce type de matériaux. Il existe une grande variété de vibrations moléculaires. Certaines sont très complexes et peuvent être multiples en fonction de la molécule étudiée. Il existe plusieurs dénominations possibles pour des vibrations identiques et il n'existe pas de standard en vigueur. Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes : les vibrations de déformation (bending) et les vibrations d'élongation (stretching) qui se déclinent en fonction de leur symétrie. Le [tableau III.1](#) suivant regroupe les symboles employés dans cette étude pour la dénomination des vibrations moléculaires.

Symbole	Mode de vibration
Vibration de déformation (bending)	
$\delta$	Déformation symétrique dans le plan (scissoring)
$\gamma_r$	Déformation asymétrique dans le plan (rocking)
$\omega$	Déformation symétrique hors du plan (wagging)
$\tau$	Déformation asymétrique hors du plan (twisting)
Vibration d'élongation (stretching)	
$\nu_s$	Élongation symétrique
$\nu_{as}$	Élongation asymétrique

**Tableau III.1 :** Symboles employés pour la dénomination des modes de vibration moléculaire [20].

Les mesures sont réalisées dans une gamme de nombres d'ondes de  $4000\text{cm}^{-1}$  à  $400\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et 120 balayages par spectre. La chambre de mesure est parcourue par un flux d'azote pour limiter les effets de l'absorption des composés atmosphériques [20].

### III.7. Manipulations des échantillons :

#### 1- Échantillon de gaz :

On peut obtenir le spectre d'un gaz en permettant à l'échantillon de se répandre dans une cellule sous vide, appelée cuve cylindrique.

#### 2- Échantillon en solutions :

Les cellules de solutions infrarouges sont constituées de deux fenêtres de sel pressé scellées et séparées par de fins joints de téflon, de cuivre ou de plomb imbibées de mercure. Les fenêtres sont habituellement composées de chlorure de sodium, de chlorure de potassium ou de bromure de césium.

Les échantillons qui se présentent sous forme liquide à température ambiante sont habituellement analysés sous la forme pure ou en solution. Les solvants les plus courants sont le tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ) et le sulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ). Le chloroforme, le chlorure de méthyle, l'acétone sont utiles pour les matériaux polaires.

#### 3- Échantillons solides :

Les poudres ou les solides réduits en petites particules peuvent être examinés comme une pâte fine ou mull. Le mull est formé en broyant quelques milligrammes de l'échantillon en présence d'une ou deux gouttes d'hydrocarbure liquide. Le mull résultant est ensuite examiné comme un film entre des plateaux de sel plats. Une autre technique pour les solides

consiste à mouler un milligramme ou moins de l'échantillon avec environ 100 milligrammes de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite pressé dans une matrice sous vide pour produire un disque transparent. On place un disque de bromure de potassium pur dans le chemin de rayon de référence.

### **III.8. Conclusion :**

Nous avons décrit dans ce chapitre les principes de la technique de spectroscopie d'impédance complexe qui permet d'étudier les phénomènes de polarisation et de conduction ionique, nous aboutissons à des lois expérimentales permettant d'évaluer les énergies d'activation du système vitreux en fonction de la teneur des dopants (métaux de transition).

Dans une autre partie, nous avons décrit la spectroscopie infrarouge, cette technique donne des informations sur les verres phosphate étudiés dans notre travail à savoir, la position des bandes d'absorption qui permet des renseignements sur la structure des verres.

### III.9. Bibliographie :

- [1] Macdonald J.R., Binary Electrolyte Small-Signal Frequency Response, *J. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 53, p.1-55, 1974.
- [2] Jonscher A.K., Dielectric Relaxation in Solids, Ed. Chelsea dielectric press London, 1983
- [3] Golin S., Polarization Conductivity in p-Type Germanium, *Phys. Rev*, 132, p.178, 1963.
- [4] Bauerle J.E., Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, *Phys. Chem of Solids*, 30, p. 2657-2670, 1969.
- [5] Giuntini J.C., Zanchetta J.V., Salam F., Analysis of experimental problems connected with polarization conductivity measurements application to electronic and ionic transport, *Materials Science and Engineering: B*, 33, p.75-84, 1995.
- [6] McBain J.W and Bakr A.M., A new sorption balance, *Chim. Soc*, 48, p. 690-695, 1926.
- [7] Kharroubi M., Étude par Analyse Thermogravimétrique et Spectroscopie d'Impédance Complexe du système Montmorillonite-eau, thèse de doctorat de l'Université d'Oran, 2009.
- [8] Speed A.R., Hagston W.E and Garlick G.F.J., Investigation of optical and Magnetic properties of the various phases of the zinc borate system, *Physics Department, Hull university*, 23, p.689, 1974.
- [9] Gacem L., Cristallogénèse et caractérisations du diphosphate  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  pur et dopé et de la solution solide de type pérovskite  $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , thèse de l'Université Mohamed Khider de Biskra et l'Université de Bordeaux 1, 2010.
- [10] Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, New York: Van Nostrand, Reinhold, 2, 1945.
- [11] Mchale J.L., *Molecular Spectroscopy, Engineering and Technology, Physical Sciences*, 2017.
- [12] Gratuze B., Le verre: les éléments de réponses que peuvent proposer les méthodes de caractérisation physico-chimiques aux problématiques archéologiques posées par ce matériau, *revue d'Archéométrie*, 18, p. 75-87, 1994.
- [13] Montaudo G., Lattimer R.P., *Mass Spectrometry of Polymers*. CRC Press, 2002.
- [14] Griffiths P.R., Haseth J.A., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Wiley, 1986.
- [15] Kamitsos E., Infrared reflectance studies of ionic conductive glasses. Network structure and cation dynamics, *Journal de Physique IV*, 02 (C2), p.87- 96, 1992.
- [16] Bacci M., Picollo M., Non-destructive spectroscopic detection of cobalt(II) in paintings and glass, *Studies in Conservation*, 41, p. 136-144, 1996.
- [17] Calvez. L., Nouveaux verres et vitrocéramiques transparents dans l'infrarouge pour l'imagerie thermique, thèse de l'Université de Rennes1, 2006.
- [18] Tranter G., Holmes J., Lindon J., *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier, 3, p.1-3, 2005.

- [19] Ecrepont C., Guittard M., Barnier S., Loireau-Lozac'h A.M., Palazzi M., Julien C., Massot M., Etudes des verres du pseudo-ternaire  $\text{La}_2\text{S}_3\text{,Bi}_2\text{S}_3\text{,Ga}_2\text{S}_3$ , en relation avec diagramme de phases et la spectroscopie infra-rouge, *Journal of Solid State Chemistry*, 97, p. 348-357, 1992.
- [20] Bonfils J.D., Effets d'irradiations sur la nature de verres borosilicatés-Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires, thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon I, 2007.

**Chapitre IV :**

**Résultats**

**Expérimentaux et**

**Interprétation**

## IV.1. Introduction :

Nous décrirons dans ce chapitre l'élaboration et les caractérisations structurales, électriques et diélectriques des verres phosphate dopés aux métaux de transition (i.e. Co, Cu et Ni). Dans une première partie, nous présenterons l'élaboration des verres purs et dopés. Dans une seconde partie, les caractérisations structurales et morphologiques des échantillons élaborés seront présentées. Enfin, nous exposerons les résultats des mesures électriques et diélectriques réalisées par la spectroscopie d'impédance complexe.

## IV.2. Élaboration :

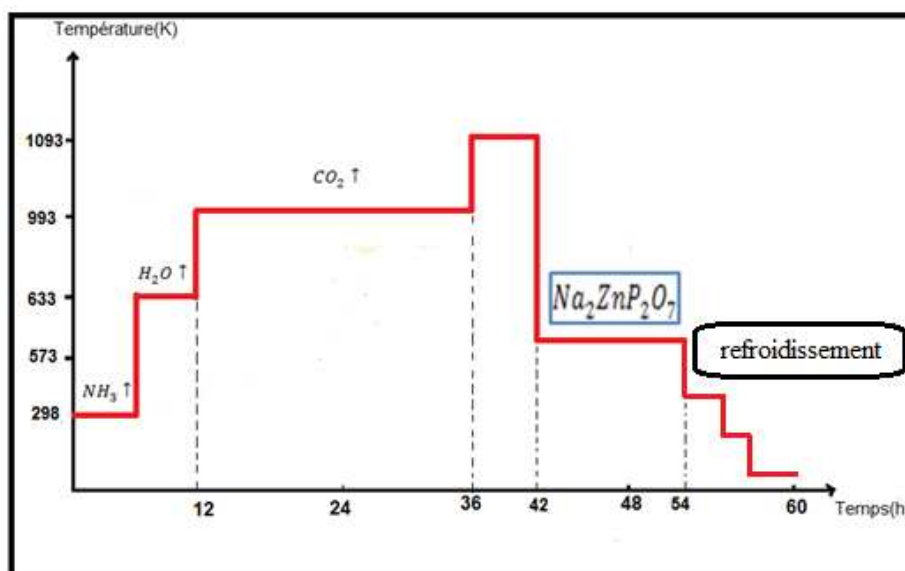
### IV.2.1. Élaboration des verres diphosphate :

Les verres diphosphate sont traditionnellement obtenus en chauffant, jusqu'à la température de fusion, divers constituants. Après un palier d'affinage de quelques heures à haute température, le mélange poudre est coulé dans un creuset en platine. Le verre obtenu est ensuite recuit à une température proche de la température de transition vitreuse  $T_g$  afin de minimiser les contraintes mécaniques dues à la trempe. La qualité des verres dépendra de la pureté finale, en majeure partie, des éléments utilisés pour former le poly-cristal. Il est donc important de choisir des produits chimiques de haute pureté.

### IV.2.2. Élaboration des verres $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ de la phase pure :

À notre connaissance, Majling et al [1], ont été les premiers à étudier le diagramme de phases du système  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  en identifiant et indexant la phase  $\text{NaZnP}_2\text{O}_7$ . Erragh et al ont proposé une structure cristalline pour les verres  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  [2].

La préparation des verres a été effectuée à partir du mélange stœchiométrique des produits de départ suivant : dihydrogène phosphate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (99,98%), carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99,98%), oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  (99,98%). Les mélanges finement broyés sont traités thermiquement suivant le profil décrit à la (figure IV. 1).

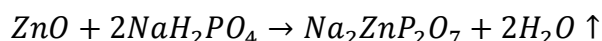


**Figure IV.1 :** Diagramme du traitement thermique en fonction du temps pour l'élaboration du verre  $Na_2ZnP_2O_7$ .

Les mélanges sont tout d'abord chauffés jusqu'à la température 298K, ce qui permet un dégagement progressif d'ammoniac, puis il est porté à 633K pour dégager l'eau. Le produit est en ensuite porté à 993K pendant 2 jour, pour décomposer le carbonate, puis la température est abaissée à 573K pour provoquer la réaction totale et obtenir le verre diphosphate, enfin l'échantillon est refroidi lentement ( $0,5^{\circ}C/mn$ ) jusqu'à la température ambiante.

Il existe une autre méthode expérimentale pour préparer le verre diphosphate  $Na_2ZnP_2O_7$ . Elle consiste à chauffer les quantités stœchiométriques des réactifs à une température égale à 1023K pendant 36 heures dans un fourneau à micro-onde [3,4],

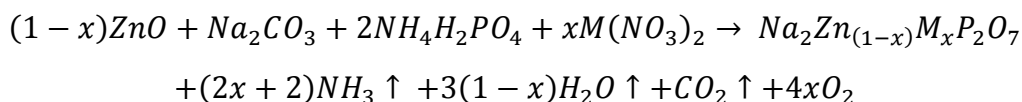
Les quantités stœchiométriques de  $NaH_2PO_4$  et  $ZnO$  sont soigneusement broyées à l'aide d'acétone et chauffé dans un four à micro-ondes de fonctionnement à une fréquence de 2,5 GHz, pour 5 à 7 cycles. Chaque cycle d'échauffement prend 1min à 2min de refroidissement. La fin du dernier cycle, l'irradiation été terminée et l'échantillon est refroidi dans le four, la réaction décrit cette expérience est :



#### IV.2.3. Élaboration des verres de la phase dopée de type $Na_2Zn_{(1-x)}M_xP_2O_7$ (M = Ni, Cu et Co) :

Les verres diphosphate de type  $Na_2Zn_{(1-x)}M_xP_2O_7$  ont été obtenus à partir de chauffer les quantités molaires de  $ZnO$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NH_4H_2PO_4$  et  $M(NO_3)_2$ , (M= Ni, Co, Cu) pour différentes températures, le cycle thermique est celui décrit pour la phase pure [4].

La préparation de la phase  $Na_2Zn_{(1-x)}M_xP_2O_7$  à partir des produits de haute pureté, environ 99,9% en proportion stœchiométrique, selon le schéma réactionnel suivant :



Dans ce travail, on désigne par NZPO 1 le verre dopé par le nickel, NZPO 2 le verre dopé par le cobalt et NZPO 3 le verre dopé par le cuivre. La nomenclature et les compositions des échantillons élaborés sont indiquées dans le (tableau IV. 1).

Verre	NZPO 1				NZPO 2			NZPO 3			
	x% molaire	0	1	2	5	1	2	5	1	2	5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
ZnO	25,00	24,75	24,50	23,75	24,75	24,50	23,75	24,75	24,50	23,75	23,75
Na <sub>2</sub> O	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
NiO	00,00	00,25	00,50	01,25	00,00	00,00	00,00	00,00	00,00	00,00	00,00
CoO	00,00	00,00	00,00	00,00	00,25	00,50	01,25	00,00	00,00	00,00	00,00
CuO	00,00	00,00	00,00	00,00	00,00	00,00	00,00	00,25	00,50	01,25	01,25

**Tableau IV.1 :** Composition des verres élaborés.

### IV.3. Méthode de caractérisation de verres :

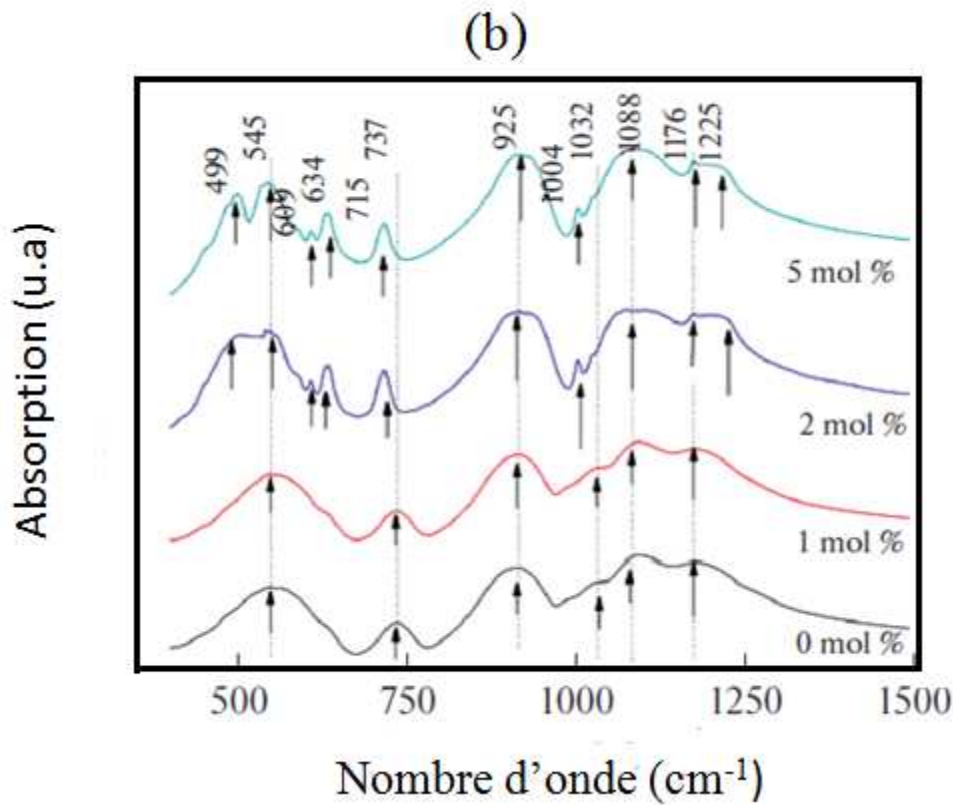
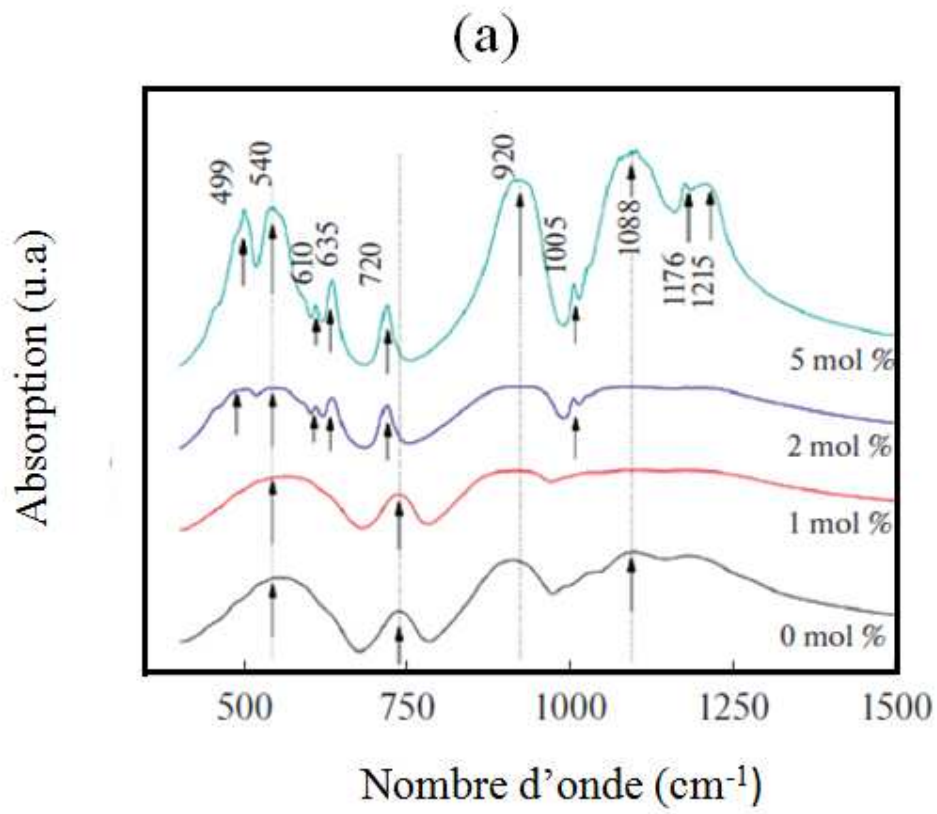
#### IV.3. 1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

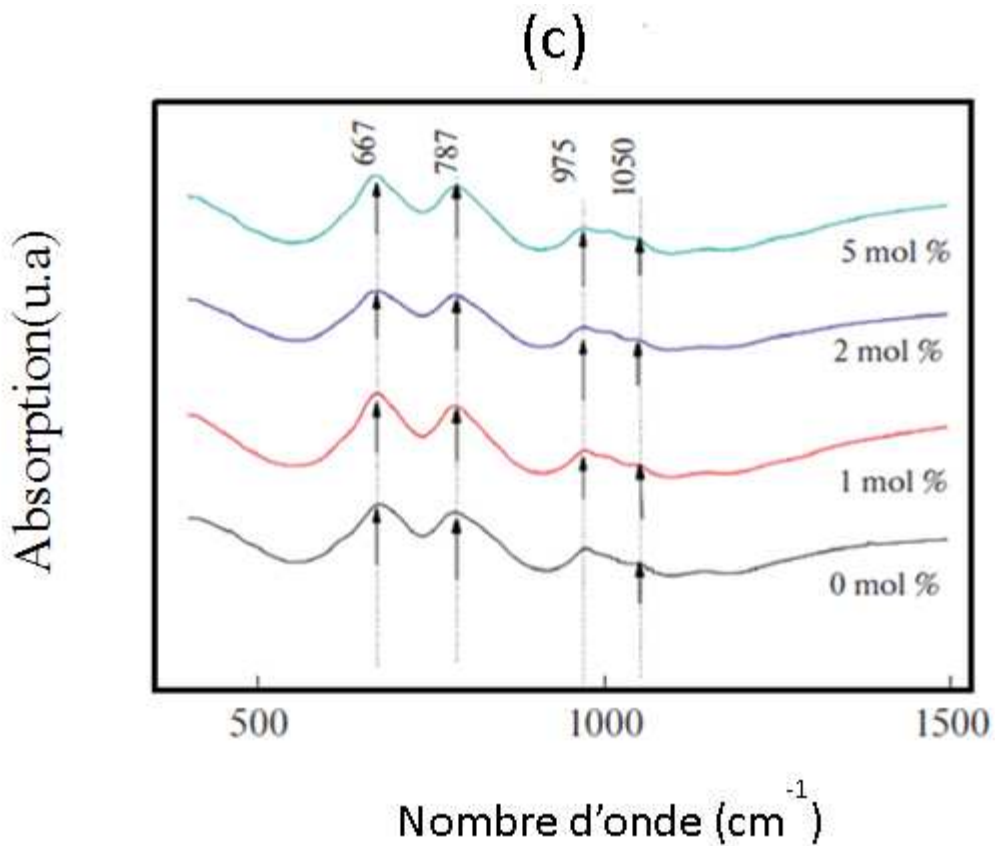
Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été effectuées, à la température ambiante, en transmission à l'aide d'un spectrophotomètre (Nicolet Avatar 330 FT-IR).

Les échantillons sont dilués dans du bromure de potassium (KBr) 2 mg de verre dans 150 mg de KBr. Après homogénéisation, le mélange est pastillé à  $5 \cdot 10^8$  Pa. Cette pastille est alors analysée en adsorption entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Le bromure de potassium est utilisé comme support solide puisqu'il ne présente pas de bandes d'absorption dans l'intervalle de mesure sélectionné. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en énergie (ou nombre d'onde) en  $\text{cm}^{-1}$ .

La (figure. IV.2) montre les courbes d'absorption IR caractéristiques des trois échantillons de verres NZPO dopés aux métaux de transition (Ni, Co et Cu).





**Figure. IV. 2:** Spectres d'adsorption IR des verres  $\text{Na}_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0, 1, 2$  et  $5$  % mole) dopés aux métaux de transition ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ) à l'ambiante, a) NZPO 1, b) NZPO 2 et c) NZPO 3, respectivement.

❖ **Spectres d'adsorption des phases dopées par le nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) :**

La (figure IV :(a)) présente les spectres FTIR de poudre de verre phosphate dopé par le nickel de composition 0, 1, 2 et 5 % mole respectivement à la température ambiante.

En remarque de manière plus nette, les spectres d'absorption des échantillons augmentent avec l'augmentation de concentration du dopant (nickel).

La courbe relative à la poudre de NZPO pur et dopé par le nickel fait apparaitre les pics aux nombres d'ondes :

En effet,

- La bande située vers  $1180\text{ cm}^{-1}$   $1215\text{ cm}^{-1}$  correspond aux modes de vibrations  $-\text{PO}_3^-$  [5].
- La bande située vers  $1005\text{ cm}^{-1}$  correspond aux modes de vibrations P-O-P [5].
- Une bande intense située vers  $920\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation antisymétrique du pont P-O-P [6].
- Celle observée aux alentours de  $720\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode d'élongation symétrique vs (POP) [7,8].

- En revanche celle observée à  $635\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon qui contient 2% et 5% du dopant correspond à la vibration de NiO [7,8].
- Autour de  $535\text{-}540\text{ cm}^{-1}$  les bandes peuvent être attribuées aux vibrations de déformation de groupement du squelette de la charpente vitreuse P-O-P [9].
- ❖ **Spectres d'adsorption des phases dopées par le cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ) :**

L'analyse des spectres infrarouge des verres dopés par le cobalt (figure. IV.2 :(b)). montre que les pics d'adsorption varient de façon identique que celles des verres dopés au nickel.

- La bande située vers  $1180\text{ cm}^{-1}$  -  $1225\text{ cm}^{-1}$  correspond aux modes de vibrations  $\text{-PO}_3^-$  [5].
- La bande située vers  $1003\text{ cm}^{-1}$  correspond aux modes de vibrations P-O-P [5]
- Une bande intense située vers  $925\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation antisymétrique du pont P-O-P [6].
- Celle observée aux alentours de  $740\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode d'élongation symétrique vs (POP) [7,8].
- En revanche celle observée à  $634\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon qui contient 2% et 5% du dopant correspond à la vibration de CoO [7,8].
- Autour de  $535\text{-}540\text{ cm}^{-1}$  les bandes peuvent être attribuées aux vibrations de déformation de groupement du squelette de la charpente vitreuse P-O-P [9].

Dans le verre de phosphate  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  non dopé des liaisons  $\text{P} - \text{O} - \dots \text{Na}^+$  existent, lorsque on ajoute le nickel ou le cobalt, ce dernier, remplacent les ions  $\text{Na}^+$  [10], dans ce cas les ions divalents ont lieu entre deux chaînes de phosphate pour former des liaisons  $\text{P} - \text{O} - \dots \text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{P} - \text{O} - \dots \text{Co}^{2+}$ .

#### ❖ Spectres d'adsorption des phases dopées par le cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) :

Pour les échantillons du verre phosphate dopé par le cuivre, les spectres FTIR montrent les mêmes bandes de vibration caractérisée pour l'échantillon de verre de phosphate non dopé, cela est rapporté par Stähli et al [11], voir la (figure. IV.2 :(c)).

L'examen des spectres permet de monter que :

- Les bandes à  $634\text{ cm}^{-1}$  ne sont pas été observées dans le cas de verres dopé par le Cu.
- Une bande à  $910\text{ cm}^{-1}$  est observée dans ces échantillons.
- à  $925\text{ cm}^{-1}$  une bande de vibration observer pour les verres dopé par Ni et Co n'existe pas pour le verre dopé par le Cu.

Ce résultat semble surprenant car précédemment, il a été rapporté que  $\text{Cu}^{2+}$  fait déplacer la bande vers un nombre d'onde plus élevé en raison du remplacement  $\text{Na}_2\text{O}$  par  $\text{CuO}$  [12,13].

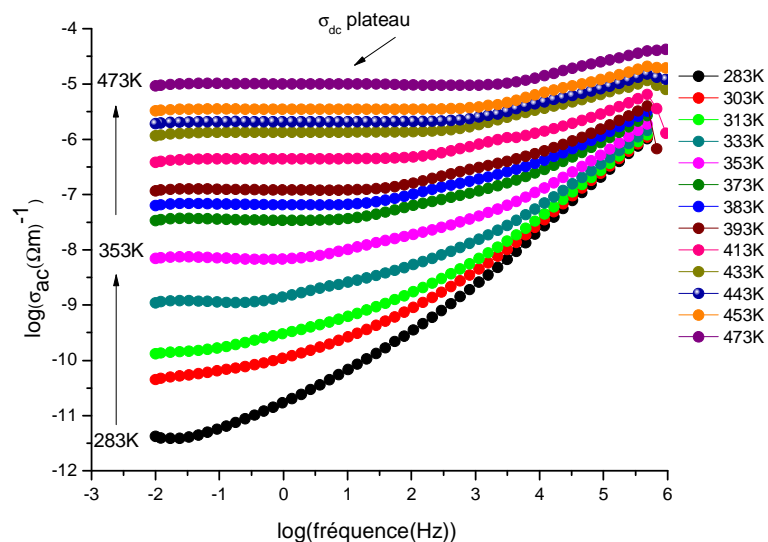
### IV.3. 2. Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe :

Les études des phénomènes de transport ionique et diélectriques des échantillons élaborés ont été effectuées par spectroscopie diélectrique (cf. chapitre III.). Les échantillons ont été compactés en pastille de 13 mm de diamètre puis recouverts d'une couche mince de platine déposé par un métalliseur (sputtering) afin d'optimiser le contact électrique entre l'échantillon et les électrodes du spectromètre.

Du point de vue expérimental, les pastilles réalisées sont placées dans l'analyseur du spectromètre et soumis à une tension de 1V sous atmosphère d'azote inerte. Avant de faire les mesures, les échantillons sont soumis à un traitement thermique (TT<sub>K</sub>) de 2h après lequel une première mesure sur une gamme de fréquence de 10<sup>-2</sup> à 10<sup>6</sup> Hz. Ensuite, la température est abaissée jusqu'à 173 K afin d'effectuer des mesures sur la même gamme de fréquence à des températures comprises entre 173 K et TT par pas de 10 K.

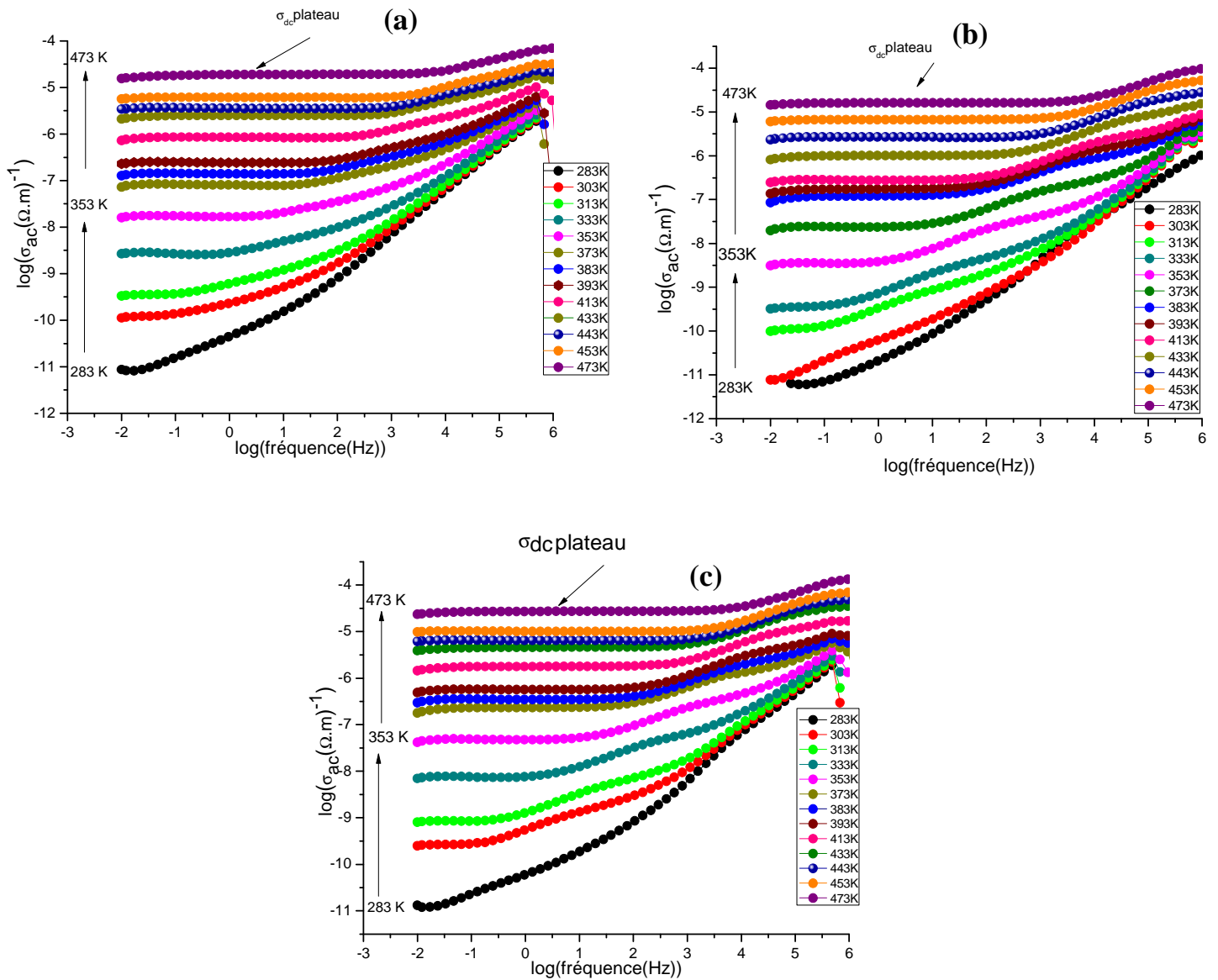
### IV.4. Mesures électriques des verres diphosphate purs et dopés :

Un objectif important de ce travail de thèse est l'étude du transport ionique dans les verres dopés. Une étude de la conductivité en courant continu consiste à observer des porteurs de charges dans les échantillons soumis à un champ électrique dans le domaine de température 273 K– 473 K sur les échantillons du verre NZPO pur, et dopé aux métaux de transition (i.e. Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup>).

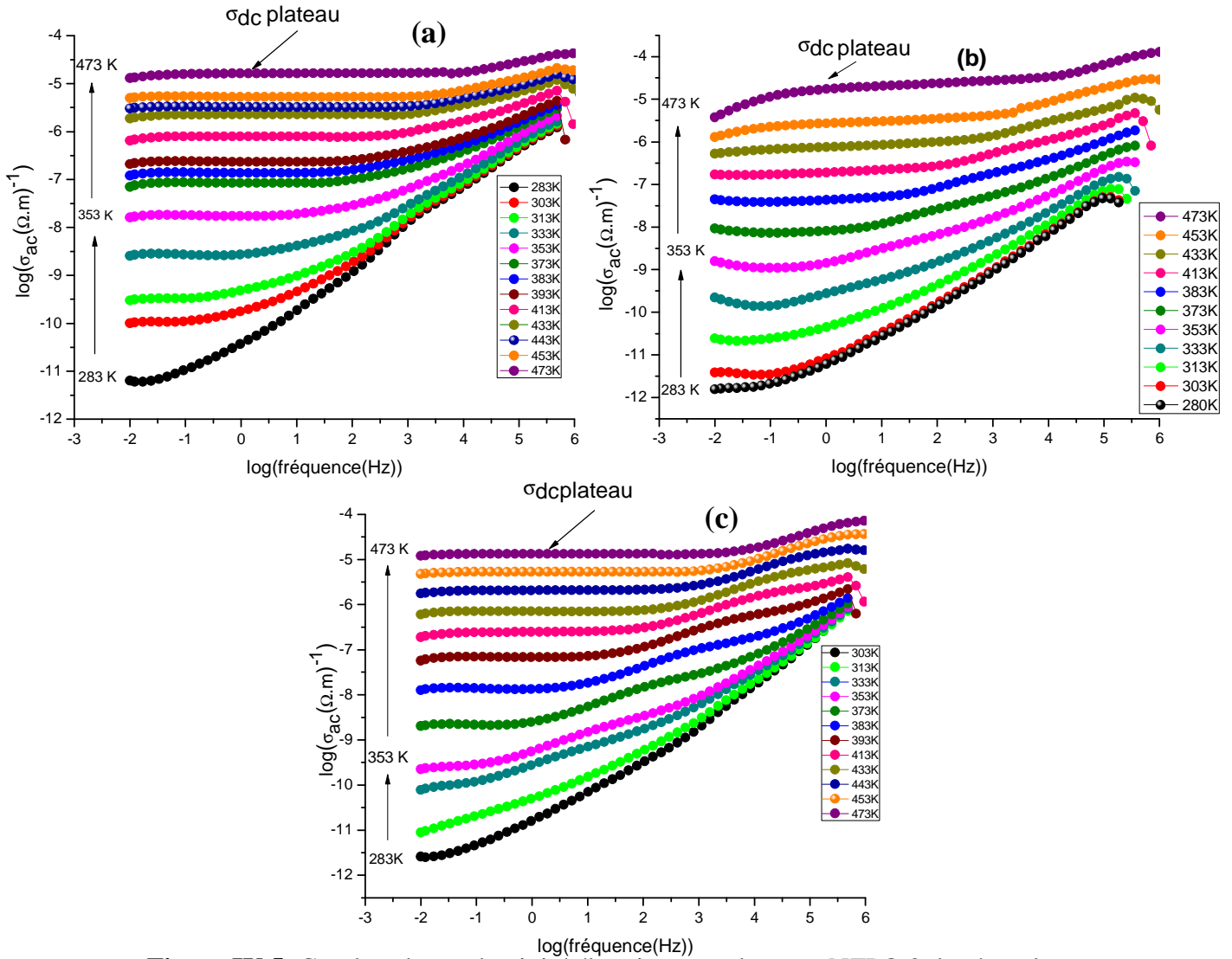


**Figure. IV. 3 :** Courbe de conductivité électrique totale  $\sigma_{ac}(\omega)$ , en fonction de la fréquence du verre NZPO non dopé.

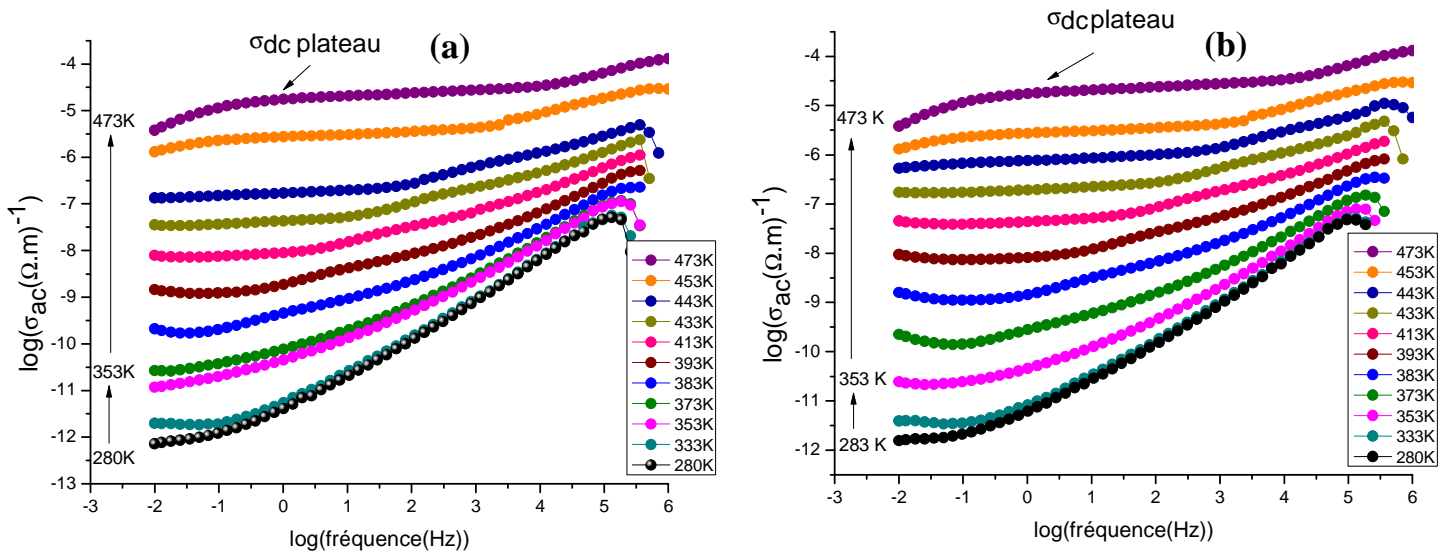
Les (figures IV.4(a-c), 5(a-c) et 6(a-c)) présentent l'évolution de la conductivité électrique totale  $\sigma_{ac}$  du verre NZPO dopé aux métaux de transition (i.e.  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Co^{2+}$ ) pour différentes concentrations.

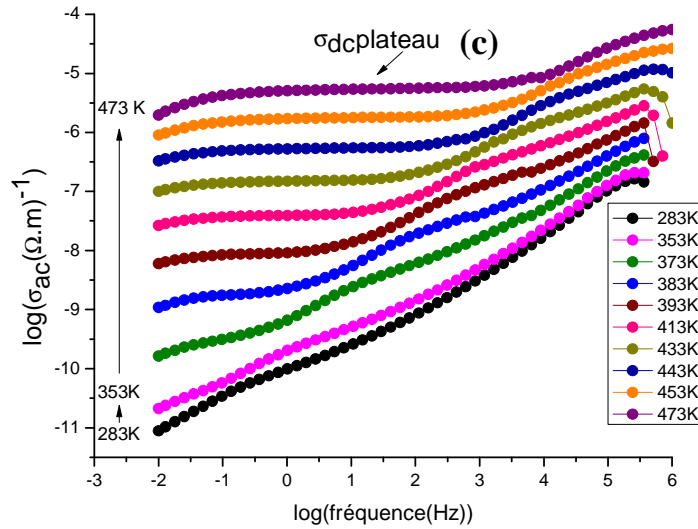


**Figure IV.4:** Courbes de conductivité électrique  $\sigma_{ac}$  du verre NZPO 1 dopé par le ( $Ni^{2+}$ ) pour les concentrations : (a): 1 % mole, (b): 2 % mole, (c): 5 % mole, respectivement.



**Figure IV.5:** Courbes de conductivité électrique  $\sigma_{ac}$  du verre NZPO 2 dopé par le  $(Co^{2+})$  pour les concentrations : (a) : 1 % mole, (b) : 2 % mole, (c) : 5 % mole, respectivement.





**Figure IV.6:** Courbes de conductivité électrique  $\sigma_{ac}$  du verre NZPO 3 dopé par le ( $\text{Cu}^{2+}$ ) pour les concentrations : (a) : 1 % mole, (b) : 2 % mole, (c) : 5 % mole, respectivement.

Les mesures expérimentales montrent que la conductivité ionique  $\sigma_{ac}$  est indépendante de la fréquence pour les basses fréquences et suivie par une augmentation de la conductivité à haute fréquence voir (figure. IV.3, figure. IV.4 (a-c), 5(a-c) et 6(a-c)), tout à fait semblable à la grande majorité de matières solides [14]. Pour rendre compte de ce fait expérimental, certains auteurs ont développé des modèles et proposé des mécanismes de conduction dans les verres conducteurs ioniques considérant des mouvements corrélés des ions [14]. Les phénomènes de la dispersion de la conductivité dans les solides sont généralement analysés en utilisant le modèle de Jonscher [15].

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad (1)$$

avec;

$$\sigma'(\omega) = A(T)\omega^{S(T,\omega)} \quad (2)$$

où :

$A$  : est une constante qui dépend de la température.

$s$  : est l'exposant de puissance, avec des valeurs qui varient entre 0 et 1 ( $0 < s \leq 1$ ).

On admet alors que ce type de loi révèle que le transport du courant est assuré dans l'échantillon, par des sauts de porteurs de charges entre états localisés.

L'exposant représente le degré d'interaction entre les ions mobiles et les environnements qui les entourent. Le mécanisme de transport est expliqué par la chaleur de processus de saut activé entre deux sites séparés par une barrière d'énergie.

On a souvent supposé que la conductivité en courant continu  $\sigma_{dc}$  et la conductivité  $\sigma'(\omega)$ , pourraient provenir de différents mécanismes [16]. Les valeurs pré-exponentielles ont été obtenues par extrapolation de la conductivité à la fréquence zéro [17]. L'indépendance entre la fréquence et la conductivité correspond au transport d'ions mobiles à longue distance dans un domaine de réponse appliqué, où seule la diffusion contribue la conductivité de  $\sigma_{dc}$  [17].

#### IV.4.1. Détermination de l'énergie d'activation $\Delta E_{dc}$ et le facteur pré-exponentielle $\sigma_0$ :

À partir des valeurs de la conductivité de diffusion  $\sigma_{dc}$  obtenues, il est possible de déterminer l'énergie d'activation  $\Delta E_{dc}$  du phénomène de transport ionique par l'application de la loi de Nernst-Einstein :

$$\sigma_{dc} = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E_{dc}}{k_B T}\right) \quad (3)$$

où ;

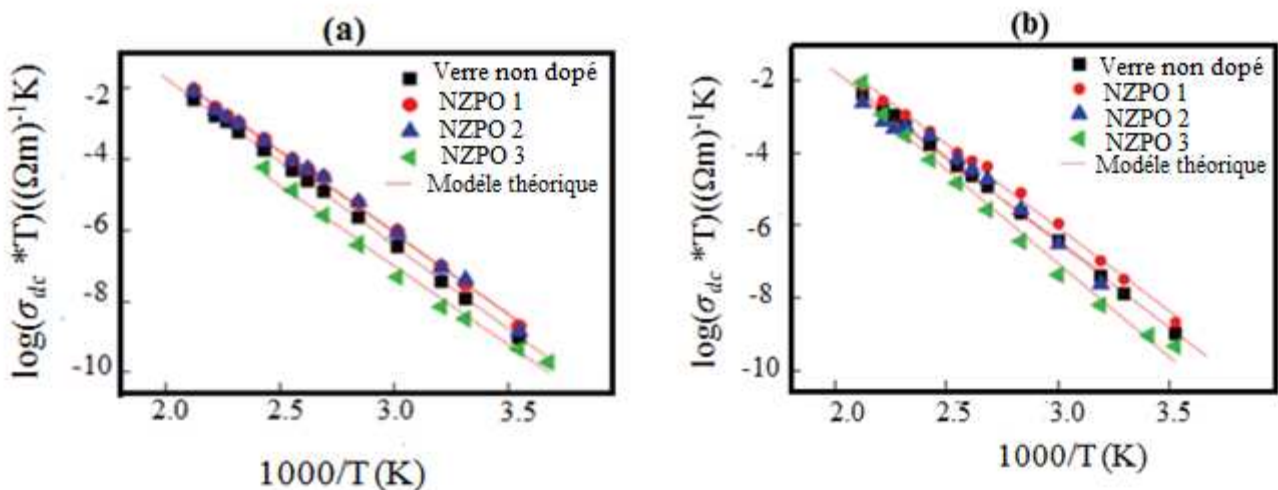
$\sigma_0$  : est un facteur pré-exponentiel impliquant la mobilité des ions et la densité des ions mobiles.

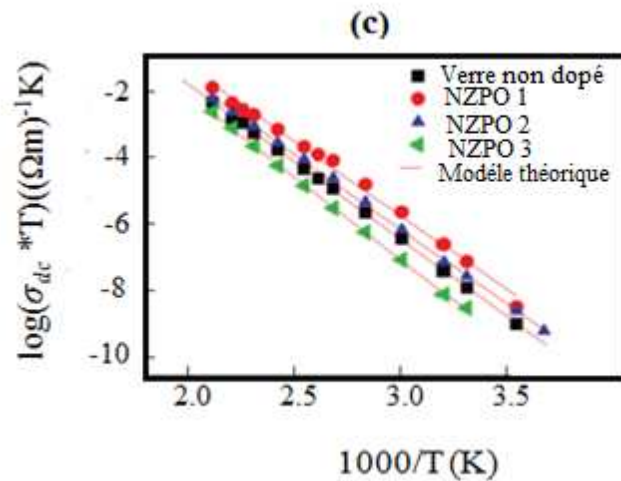
$\Delta E_{dc}$  : est l'énergie d'activation pour le transport des ions en courant continu (eV).

$k_B$  : présente la constante de Boltzmann ( $k_B = 8,6164 \cdot 10^{-5} \text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Nous avons reporté sur la (figure. IV.7)  $\log \sigma_{dc}(T) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ . Nous pouvons remarquer que ces

fonctions sont linéaires. Il est donc possible à partir du calcul de la pente des droites de déterminer l'énergie d'activation  $\Delta E_{dc}$ . Les résultats obtenus sont portés dans le (tableau. IV. 2).



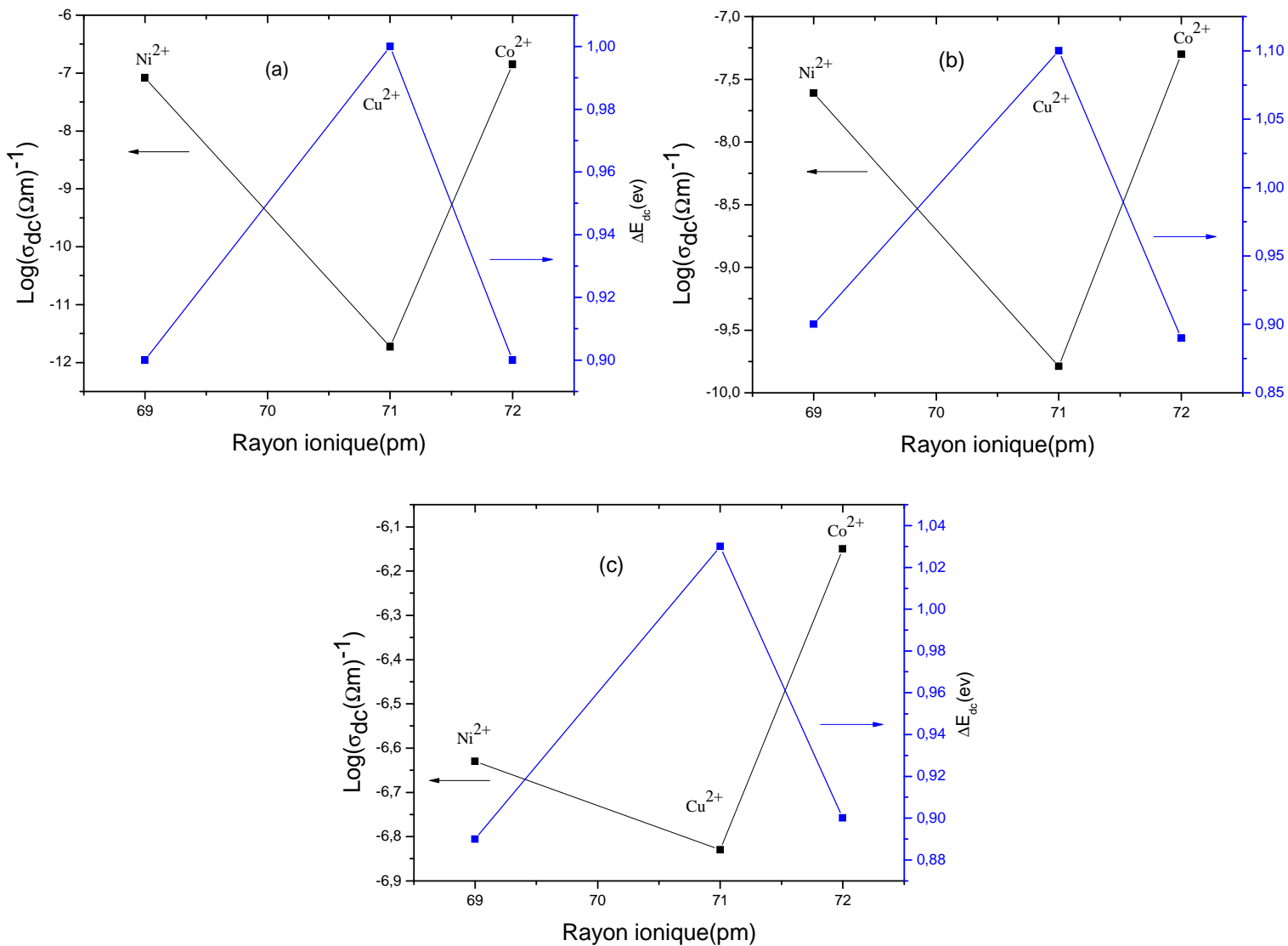


**Figure IV.7 :** Diagramme d’Arrhenius représentatif du logarithme du  $(\sigma_{dc} * T)$  en fonction de l’inverse de la température pour le verre pur et dopé aux métaux de transition (NZPO 1)  $Ni^{2+}$ , (NZPO 2)  $Co^{2+}$  et (NZPO 3)  $Cu^{2+}$  pour les concentrations (a) :1 % mole, (b) :2 % mole, (c) :5 % mole, respectivement.

Verres	NZPO 1				NZPO 2			NZPO 3		
	x % mole	0%	1%	2%	5%	1%	2%	5%	1%	2%
$\sigma_{dc}(\Omega .m)^{-1}$ à <b>373K</b>	3,38	8,31	2,45	2,34	1,40	5,01	7,07	1,82	1,60	1,47
	x $10^{-8}$	x $10^{-8}$	x $10^{-8}$	x $10^{-7}$	x $10^{-7}$	x $10^{-8}$	x $10^{-7}$	x $10^{-12}$	x $10^{-10}$	x $10^{-7}$
$\sigma_0 (\Omega^{-1}m^{-1}K)$	7,32	7,35	7,64	7,67	7,47	7,04	7,39	6,27	8,32	7,84
$\Delta E_{dc}(eV)$	0,95	0,90	0,90	0,89	0,90	0,89	0,90	1,00	1,10	1,03

**Tableau IV.2 :** Les paramètres d’Arrhenius obtenu par l’ajustement de la conductivité électrique des échantillons vitreux élaborés.

#### IV.4.2. L'évolution de la conductivité $\sigma_{dc}$ et l'énergie d'activation $\Delta E_{dc}$ en fonction du rayon ionique des dopants :



**Figure. IV.8 :** Variation de la conductivité  $\sigma_{dc}$  et l'énergie d'activation  $\Delta E_{dc}$  à  $TT = 373$  K à la température de traitement, pour des verres de type  $Na_2Zn_{(1-x)}M_xP_2O_7$  en fonction du rayon ionique  $R_c$  des dopants, (NZPO 1)  $\text{Ni}^{2+}$ , (NZPO 2)  $\text{Co}^{2+}$ , (NZPO 3)  $\text{Cu}^{2+}$  pour les concentrations a) : 1 % mole, b) : 2 % mole, c) : 5 % mole, respectivement.

Les énergies d'activation obtenues pour tous les verres, après ajustement des points expérimentaux, sont présentées sur la (figure. IV.8). Nos résultats sont globalement en accord avec ceux trouvés dans la littérature [18]. Nous constatons sur ces graphes que pour tous les verres étudiés, l'énergie d'activation dépend de la nature du dopant. D'autre part, nous constatons, que des valeurs légèrement supérieures ont été observées pour le verre dopé au cuivre (NZPO 3) pour toutes les concentrations (1, 2 et 5 % mole). Au contraire, des valeurs

légèrement inférieures de la conductivité statique  $\sigma_{dc}$  ont été remarquées pour les échantillons dopés au cuivre (NZPO 3) par rapport à celles dopés au nickel (NZPO 1) et cobalt (NZPO 2). On peut dire que, les valeurs de la conductivité les plus élevées  $\sigma_{dc}$ , trouvées pour les verres dopés avec  $Co^{2+}$  et au  $Ni^{2+}$ , sont probablement liées à la grande mobilité des ions  $Na^+$  dans le réseau désordonné du phosphate. Cela devrait être dû à la création de liaison d'oxygène non pontant, l'ouverture du réseau (dépolymérisation) résulte dans l'affaiblissement de la structure du phosphate. Cette interprétation est corrélée avec l'augmentation de l'intensité de la bande autour de  $535-540\text{ cm}^{-1}$  observée par la spectroscopie IR, pour les deux ions de métaux de transition;  $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$ . La conductivité en courant continu est plus faible pour les verres dopés au cuivre par rapport aux verres contenus du nickel et cobalt. Cela pourrait être dû au piégeage des porteurs de charge des ions de cuivre  $Cu^{2+}$ , comme le proposent Khawaja et al [19]. La conductivité totale, résulte de deux contributions : la conductivité électronique et la conductivité ionique, la première provient du mécanisme de saut de polaron tandis que la deuxième est liée à l'existence d'ions mobiles [20]. Les polarons sont dus aux orbitales "d" incomplètes qui sont présentes dans les ions de métaux de transition [20], d'où des valeurs inférieures de  $\sigma_{dc}$  observée dans le cas du verre dopé par le cuivre sont probablement dues à la conductivité électronique qui devient prépondérantes. Ceci entraîne des déplacements plus faciles des petits polarons entre  $Cu^+$  et  $Cu^{2+}$  [21].

Maintenant on va s'intéresser par l'ajustement à l'aide d'un programme Origin Lab, des courbes expérimentales de la conductivité  $\sigma_{ac}$  en utilisant (l'équation 7). Les valeurs de  $s$  peut être obtenue à partir des pentes des parcelles identifier  $\log(\sigma_{ac})$  en fonction de  $\log(\omega)$ .

La (Figure IV. 9), confirment la concordance parfaite entre les résultats expérimentaux et théoriques, pour les différentes températures de traitement. Une aussi bonne simulation du signal expérimental n'a été possible qu'en ayant recours aux lois de puissance. Cette analyse est fondée sur le modèle de Jonscher, qui attribue les mécanismes de saut des cations, responsables de la polarisation dans ces matériaux, à des fluctuations thermiques et sous l'effet du champ électrique. On peut voir de manière plus nette que  $s$  varie entre 0 et 1 des valeurs similaires trouvées par des autres auteurs [16].

Différentes valeurs similaires trouvées par des autres auteurs responsables de la polarisation dans ces matériaux, à des fluctuations, " Quantum Mechanical Tunneling" (QMT) [22]. L'effet tunnel [22], "Nonoverlapping Small-Polaron Tunneling" (NSPT), "Overlapping Large-Polaron Tunneling"(OLPT), et sauts de barrières corrélés "Correlated Barrier Hopping" (CBH). Selon le modèle (QMT) l'expression de l'exposant de fréquence est donnée par l'équation suivante [23]:

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(1/\omega\tau_0)} \quad (5)$$

avec ;

$\tau_0$  : est la période de vibration atomique.

Cette équation prédit que  $s = 1$  est indépendante de la température. Cela implique que le modèle QMT est en désaccord avec nos résultats voir la (figure IV.9).

Dans le cas du modèle NSPT, il est généralement associé à une augmentation de  $s$  avec la température. Par contre le modèle OLPT, l'exposant de fréquence  $s$  dépend à la fois de la fréquence et de la température et il chute à une valeur minimale lorsque la température augmente, puis augmente lorsque la température augmente.

Enfin, dans le modèle de saut classique, l'exposant  $s$  est une valeur constante et est égale à l'unité [24]. Tous ces modèles ont été jugés en désaccord avec nos résultats. Par conséquent, la traduction de la valeur de  $s$  avec la température est en accord avec le modèle de sauts de barrières corrélés (CBH).

Ainsi, la conduction se produit par le saut des porteurs de charges au-dessus d'une barrière de potentiel entre deux sites. Un saut favorable entre deux états ne dépend plus seulement de la distance ou de la différence d'énergie, mais d'une corrélation entre les deux valeurs.

$$s = 1 - \left\{ \frac{6kT}{W_M + kT \ln(1/\omega\tau_0)} \right\} \quad (6)$$

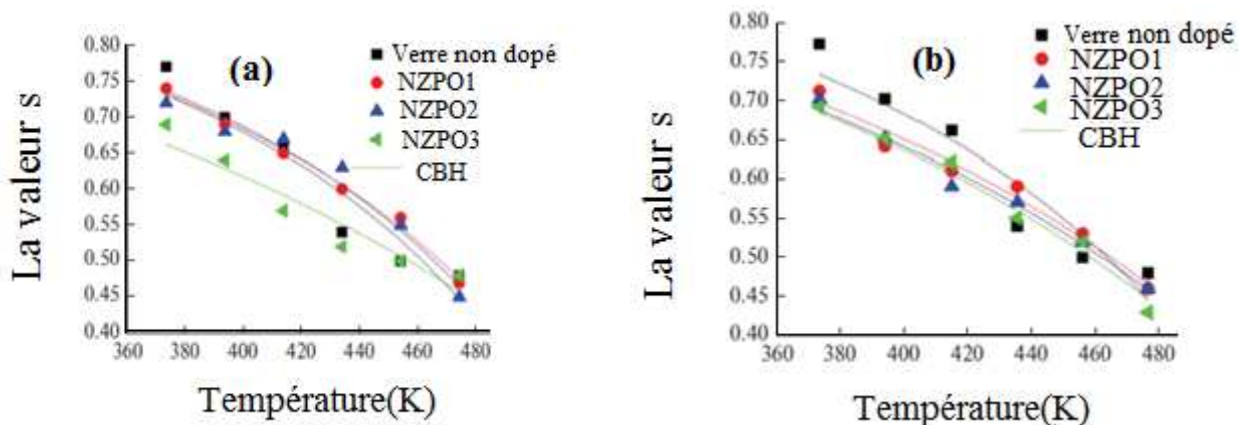
avec ;

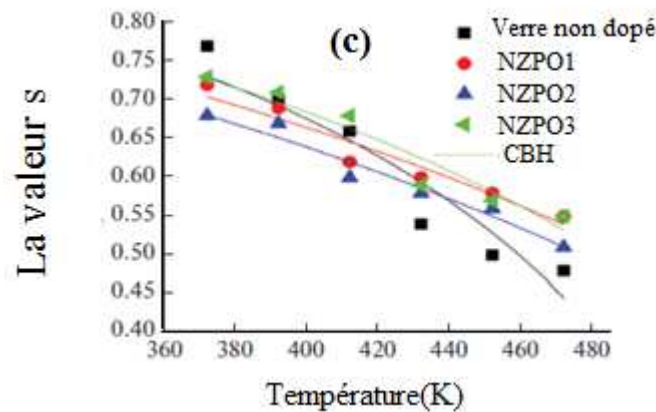
$W_M$  : est la hauteur maximale de la barrière de potentiel.

Une première approximation de cette équation donne l'expression simple de l'exposant de fréquence  $s$ :

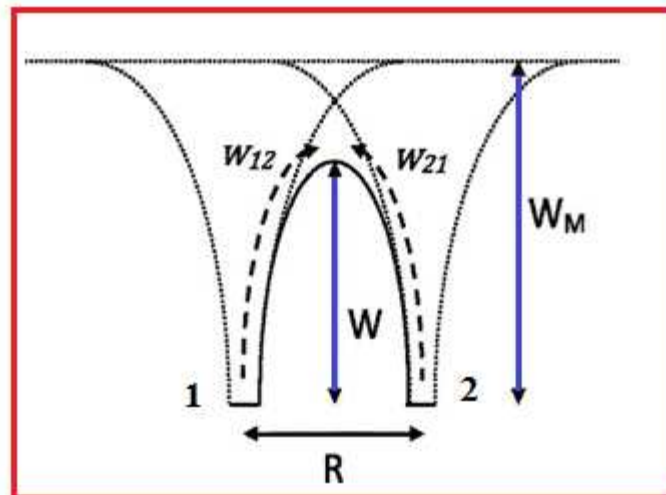
$$s = 1 - \frac{6kT}{W_M} \quad (7)$$

L'ajustement mathématique suivant le modèle CBH (correlated barrier hopping) permet de décrire le comportement de  $s$  avec la température selon l'équation (7). Le paramètre  $W_M$  correspond à la différence d'énergie entre deux états voisins localisés et le paramètre  $\tau_0$  correspond au temps caractéristique de transition voir (figure IV.10).





**Figure IV. 9 :** La variation de l'exposant  $s$  en fonction de la température pour les verres phosphate non dopé ( $x = 0$  % mole.) et dopé par le  $\text{Ni}^{2+}$  (NZPO 1),  $\text{Co}^{2+}$  (NZPO 2) et le  $\text{Cu}^{2+}$  (NZPO 3), pour les concentrations : a) 1 % mole, b) 2% mole et c) 5 % mole, respectivement.



**Figure IV.10:** La différence d'énergie entre deux états localisés.

L'équation (7) confirmant que le modèle de saut de barrière corrélé est le plus approprié pour caractériser le mécanisme de conduction électrique des verres de phosphate dopés. Telles valeurs sont étroitement associées aux électrons à saut de barrière de transport de porteurs qui ont fait leurs preuves.

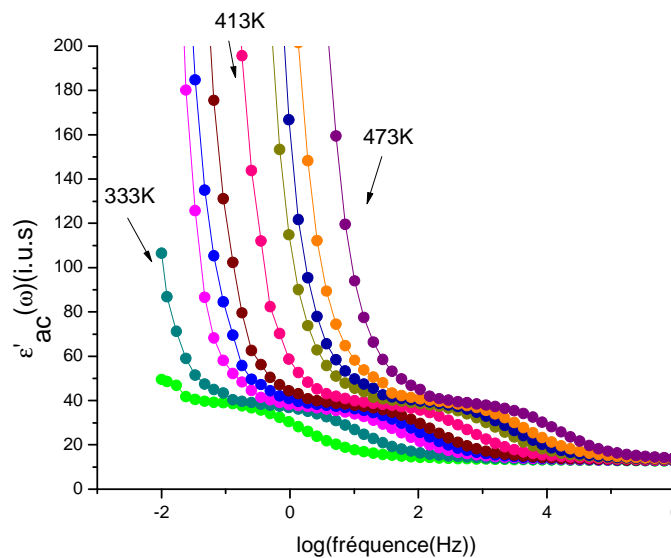
À basse température, les interactions entre les porteurs de charges voisins sont presque négligeables. Au fur et à mesure que la température augmente, les interactions augmentent, ce qui entraîne une diminution de la valeur  $s$ . La distinction entre les réponses correspond au

processus intrinsèque et extrinsèque, respectivement, qui sont dus à des impuretés injectés des ions de métaux de transition.

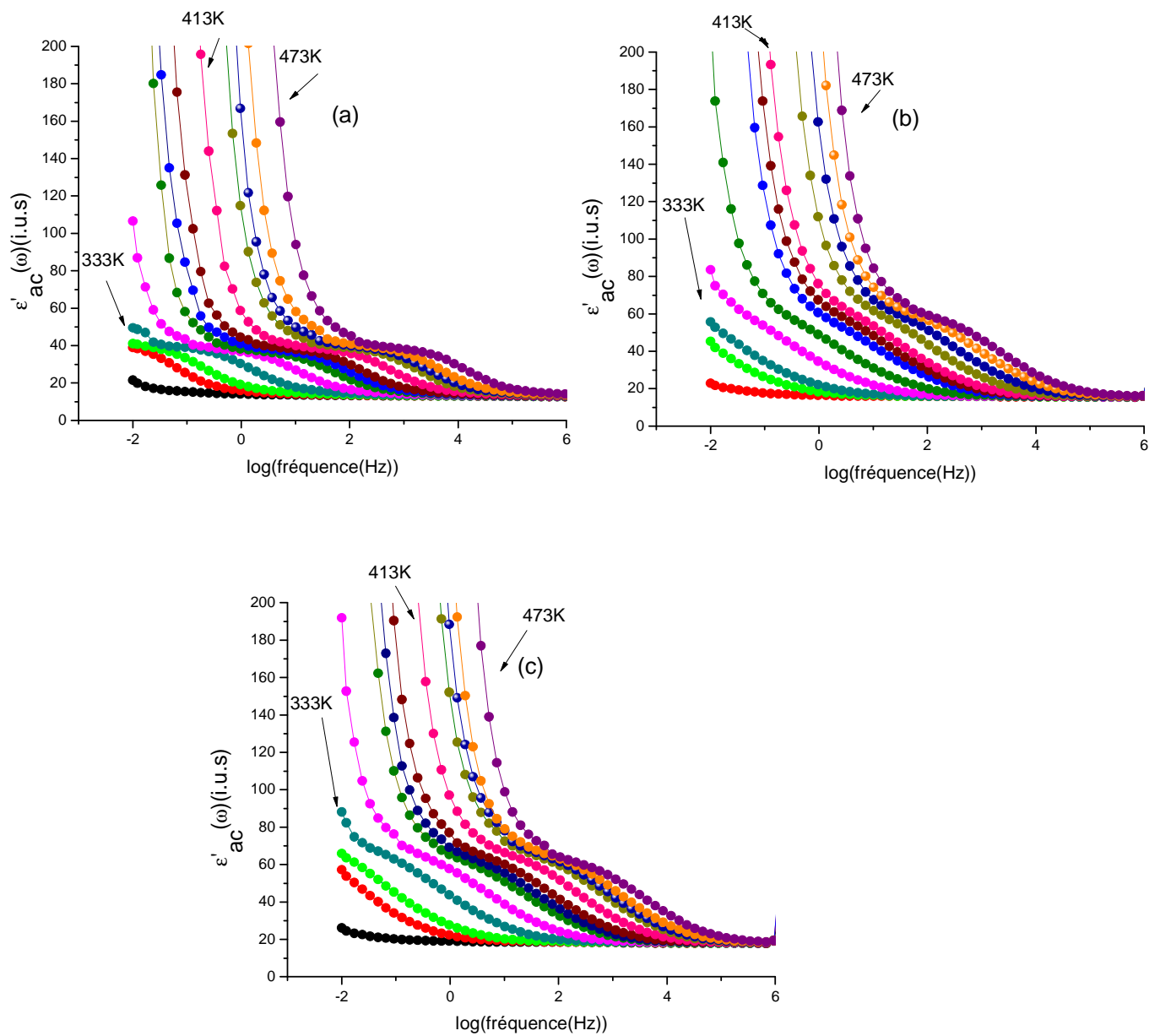
## IV.5. Mesures diélectriques :

### IV.5. 1. Mesures des permittivités réelles en fonction de la fréquence:

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats expérimentaux de la permittivité diélectrique sur les échantillons ainsi préparés. Il s'agit donc d'analyser le comportement de la permittivité réelle  $\varepsilon'$  et le facteur de perte  $\tan(\delta)$ , pour des températures comprises entre 273 K - 473 K et dans une gamme de fréquence comprise entre  $10^{-2}$  Hz à 1MHz. L'évolution de la constante diélectrique,  $\varepsilon'$  en fonction de la température de traitement du verre phosphate non dopé (échantillon de référence) est représentée sur la (figure IV. 11). La (figure IV.12-14) représente les spectres de la partie réelle  $\varepsilon'$  de la permittivité comme fonction de la fréquence pour les verres phosphate dopés à différentes températures de traitement TT, d'une part la partie réelle présente généralement une diminution progressive avec l'augmentation de la fréquence de  $10^{-2}$  à  $10^6$  Hz, cette diminution est attendue dans la plupart des matériaux diélectriques en raison de la relaxation diélectrique [25], car la vitesse de réorientation dipolaire à haute fréquence est insuffisante pour suivre la variation du champ électrique appliqué, d'autre part les spectres présentent aussi une nature dispersive dans les fréquences moyennes, puis absence de l'effet de température à des fréquences plus élevées.

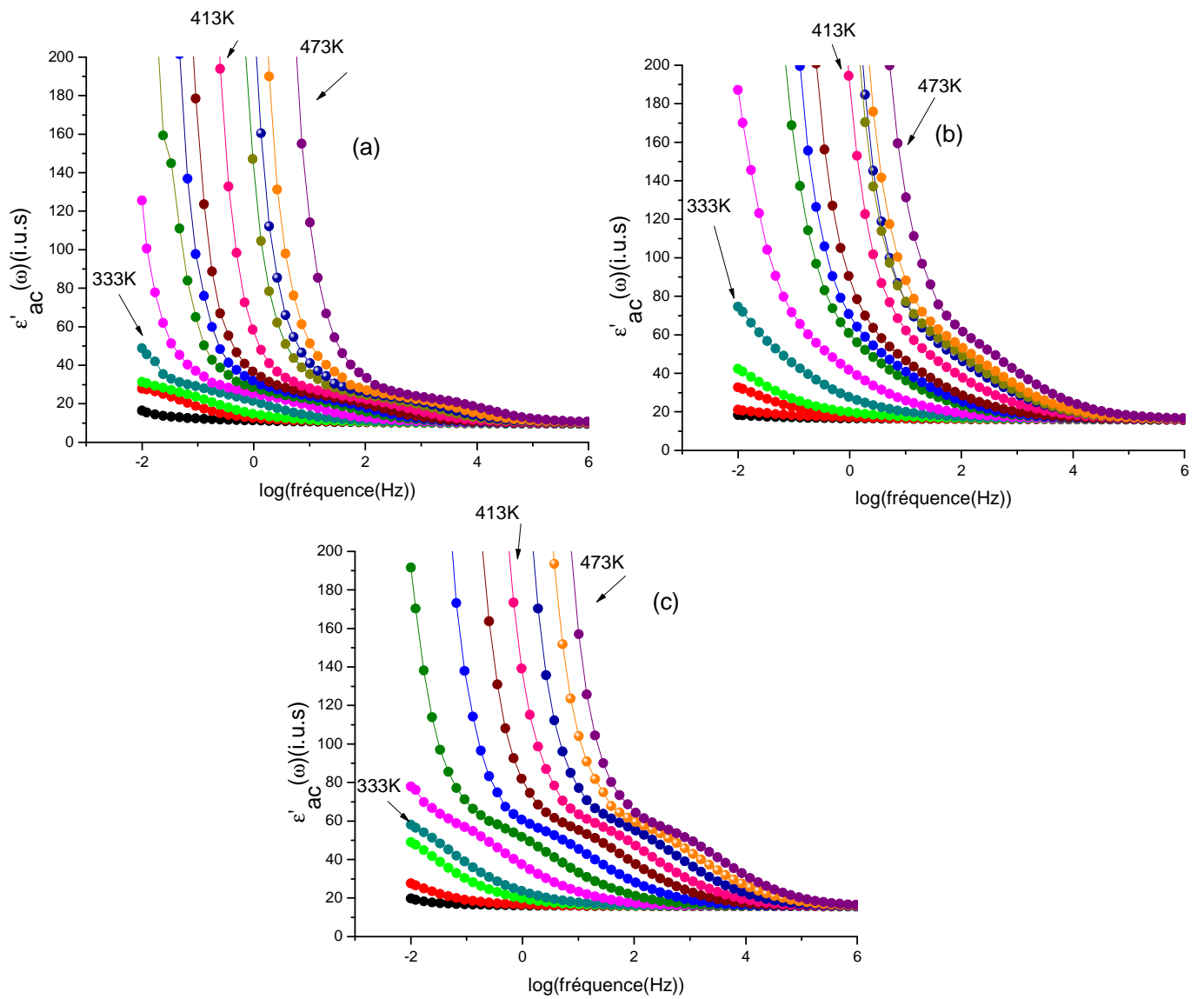


**Figure IV.11:** Variation de la permittivité diélectrique réelle en fonction de la fréquence pour différentes températures de traitement pour le verre NZPO pur.



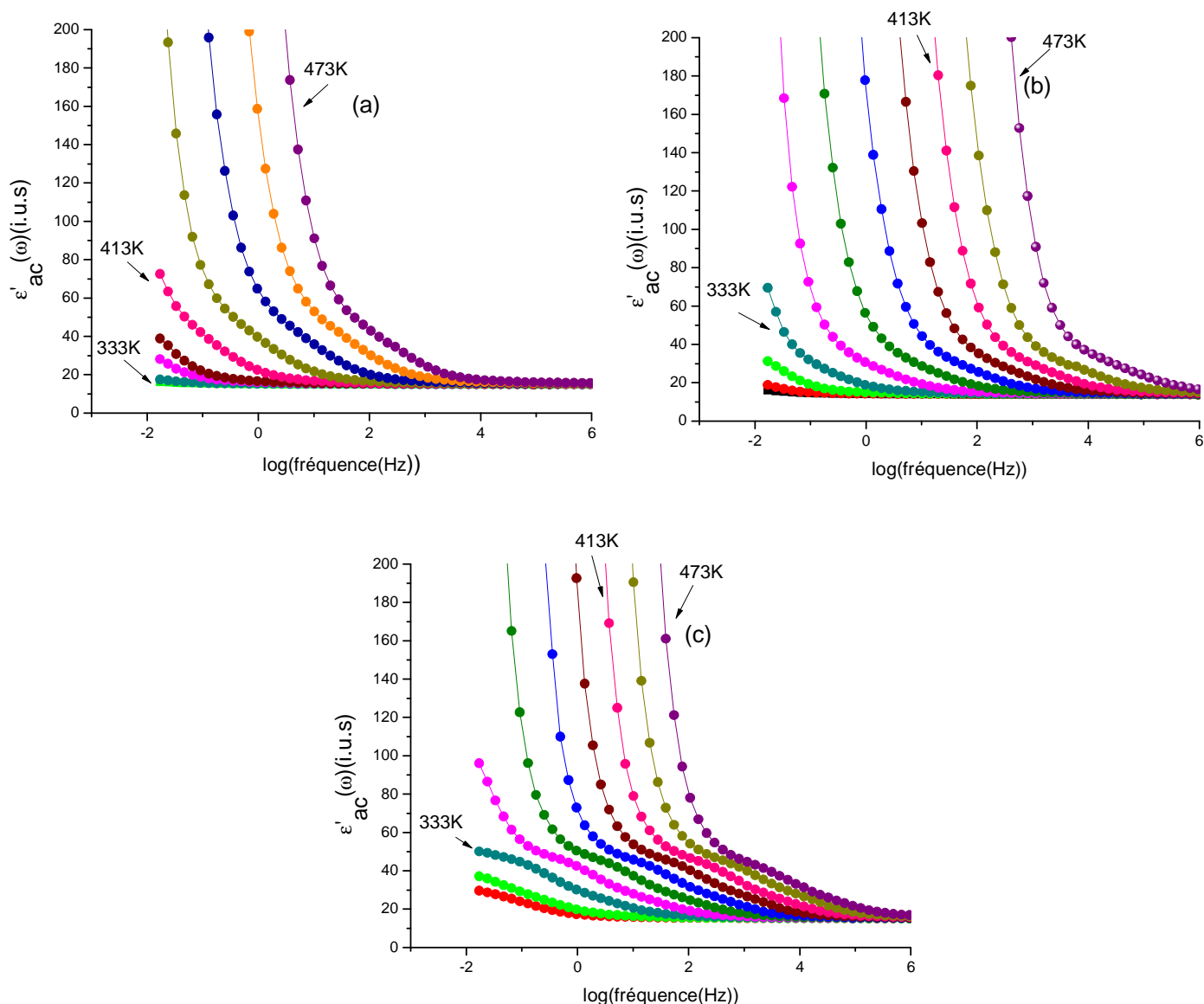
**Figure IV.12:** Évolution de la permittivité réelle  $\epsilon'(\omega)$ , en fonction du logarithme de la fréquence pour le verre phosphate dopé par le nickel NZPO 1.

Pour les concentrations a) :1 % mole b) :2 % mole et c) :5 % mole.



**Figure IV.13:** Évolution de la permittivité réelle  $\epsilon'(\omega)$ , en fonction du logarithme de la fréquence pour le verre phosphate dopé par le cobalt NZPO 2.

Pour les concentrations a) :1 % mole b) :2 % mole et c) :5 % mole.



**Figure IV.14:** Évolution de la permittivité réelle  $\varepsilon'(\omega)$ , en fonction du logarithme de la fréquence pour le verre phosphate dopé par le cuivre NZPO 3. pour les concentrations a) :1 % mole b) :2 % mole et c) :5 % mole.

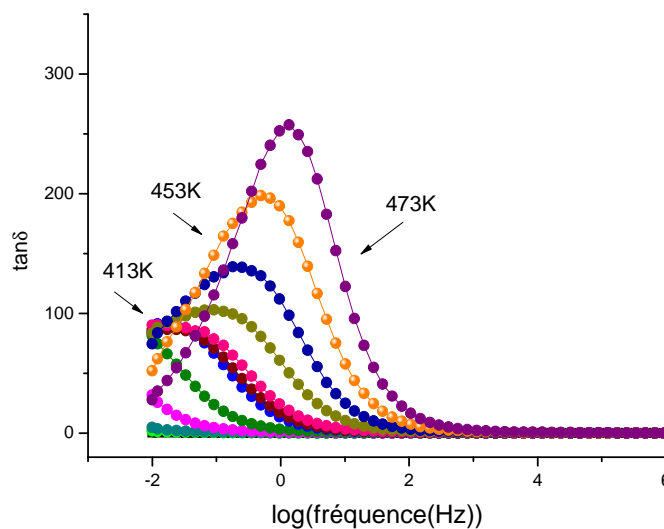
La variation de la permittivité diélectrique réelle  $\varepsilon'$  des verres purs et dopés ont été analysés en fonction de la fréquence à plusieurs températures. Les résultats sont présentés sur les (figure 11-14). Les valeurs de  $\varepsilon'$  augmentent globalement avec la température ; cette augmentation est beaucoup plus marquée pour des fréquences inférieures à 1 Hz. Cela est dû à l'accumulation de charges aux interfaces entre l'échantillon et les électrodes métalliques, elle est caractéristique d'une polarisation Maxwell-Wagner-Sillars [26].

D'autres études sur autres types de verres ont révélé les mêmes tendances concernant les variations de la permittivité avec la température et la fréquence. Les travaux réalisés notamment sur des verres boratés et silicatés en constituent des exemples concrets [27].

#### IV.5.2. Mesures des pertes diélectriques en fonction de la fréquence :

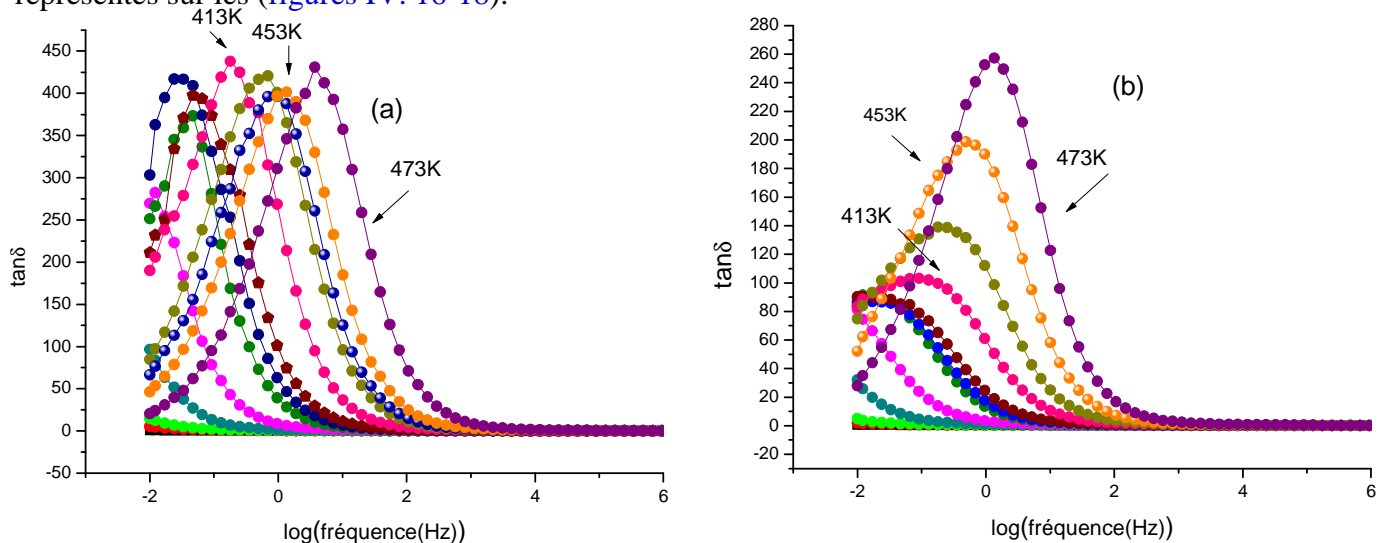
Un autre point essentiel, important à identifier, est le comportement du  $\tan(\delta)$  en fonction de la fréquence. Ces mesures ont été effectuées avec la spectroscopie diélectrique décrit dans le (chapitre III).

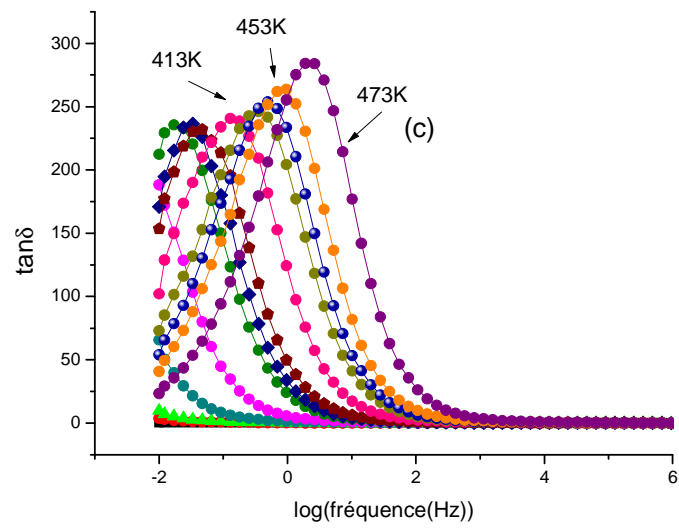
La (figures IV. 15) montre l'évolution de la perte diélectrique  $\tan(\delta)$  en fonction de la fréquence pour le verre de phosphate non dopé.



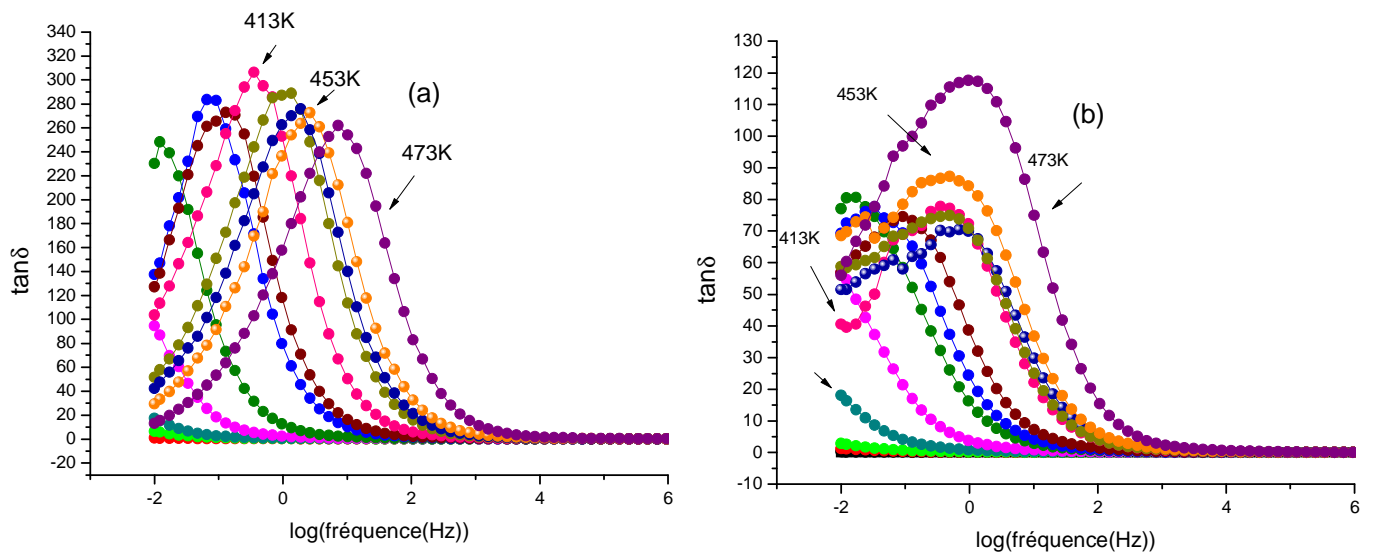
**Figure IV.15:** Évolution du  $\tan(\delta)$  en fonction de la fréquence pour le verre de phosphate non dopé.

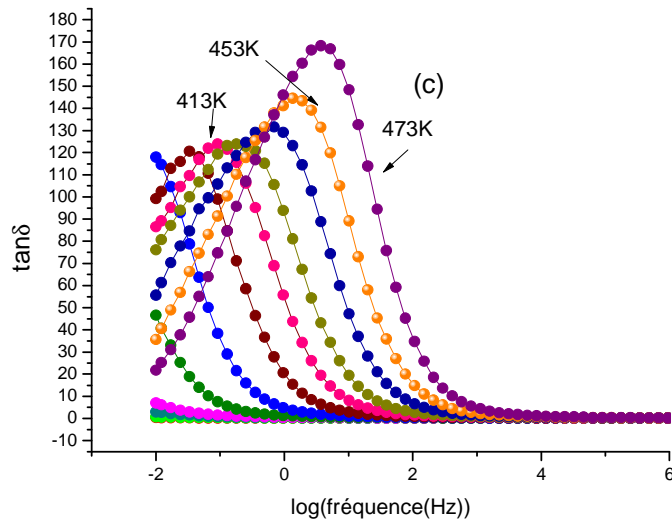
Pour les verres de phosphate dopé avec les ions des métaux de transition les résultats sont représentés sur les (figures IV. 16-18):



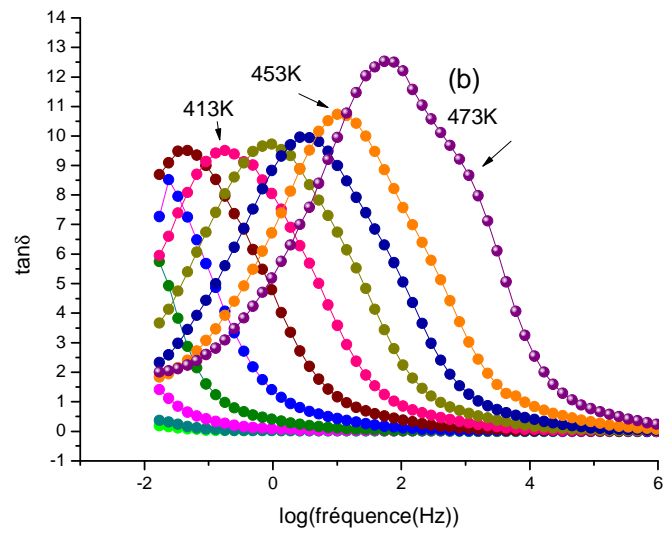
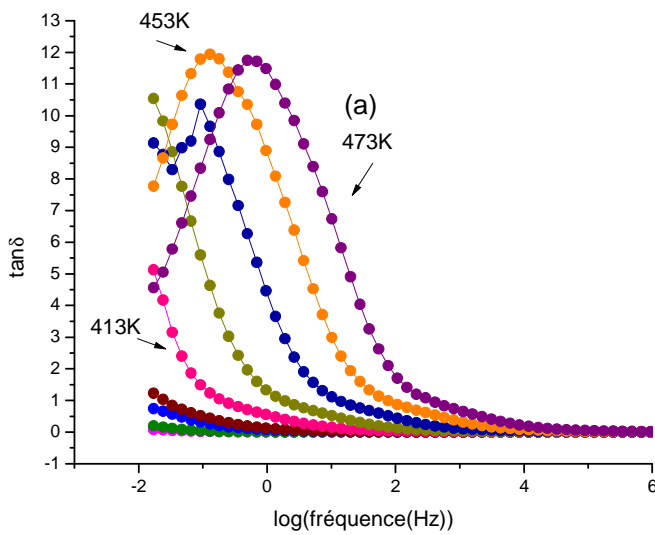


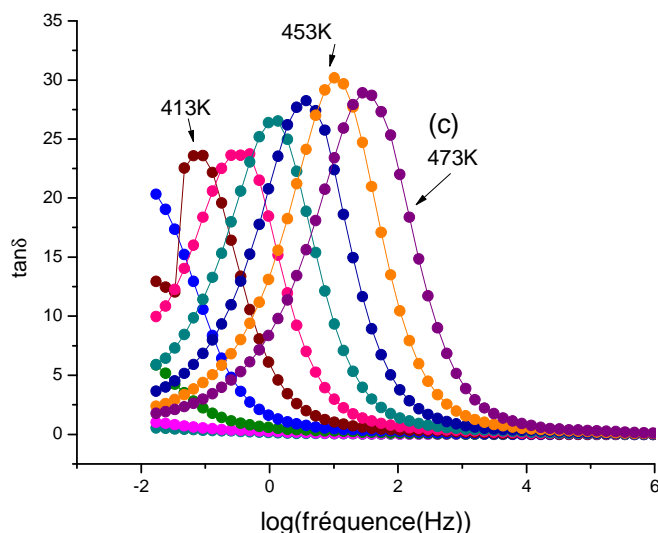
**Figure IV.16:** Évolution du  $\tan(\delta)$  en fonction de la fréquence pour les verres phosphate dopés par le nickel (NZPO 1), pour les concentrations a) :1 % mole, b) :2 % mole.et c) :5 % mole, respectivement.





**Figure IV.17:** Évolution du  $\tan(\delta)$  en fonction de la fréquence pour les verres phosphate dopés par le cobalt (NZPO 2), pour les concentrations a) :1 % mole, b) :2 % mole et c) :5 % mole, respectivement.





**Figure IV.18:** Évolution du  $\tan(\delta)$  en fonction de la fréquence pour les verres phosphate dopés par le cuivre (NZPO 3), pour les concentrations a) :1% mole, b) :2 % mole et c) :5 % mole, respectivement.

La variation du  $\tan(\delta)$  avec la fréquence a montré des maxima distincts qui se déplacent vers des valeurs plus élevées avec l'augmentation de la température pour le verre non dopé, le même comportement est obtenu pour les verres dopés aux ions de métaux de transition, (i.e.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ). Cela indique que la relaxation diélectrique est activée thermiquement [28, 29]. La valeur de  $\tan(\delta)$  est également plus élevée lorsque la température augmente du aux pertes par conduction.

En général, les pertes diélectriques à haute fréquence sont beaucoup plus faibles que celles qui se produisent à basse fréquence à une température spécifique. Ce type de dépendance est typiquement associé aux pertes par conduction. Les pics de pertes diélectriques ont été observés pour tous les échantillons dans la gamme de fréquences de  $10^{-2}\text{Hz}$  à  $10^6\text{Hz}$ . Le même comportement est également observé pour les le verre non dopé que dopé. La forte diminution de l'intensité de  $\tan(\delta)$  avec la quantité de dopant pourrait être attribuée à l'augmentation de la polarisation totale. En effet, l'augmentation de la quantité de dopant affaiblit le réseau de verre [20] en créant un cheminement adapté à la migration des ions de sodium  $\text{Na}^+$ . Ces derniers participent à la destruction de la polarisation des charges spatiales [30].

**IV.6. Conclusion :**

Nous avons effectué une étude complète structurale, conductivité électrique et diélectrique en fonction de la fréquence et de la température sur des verres de types  $\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{ZnO}-x\text{MO}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cu}$ ). L'étude par spectroscopie infrarouge de ces verres montre que le sodium dépolymérise plus la charpente vitreuse. La substitution du zinc par le nickel et le cobalt améliore les performances électriques de ces matériaux vitreux.

## IV.7. Bibliographie :

- [1] Majling J., Palco S., Hanic F., and Petrovic J., Phase equilibria in the system  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , *Chemical Zvesti.* 28, p. 294-297, 1974.
- [2] Erragh F., Boukhari A., Sadel A., and Holt E.M., Disodium Zinc Pyrophosphate and Disodium (Europium) Zinc Pyrophosphate, *Acta Crystallographica*.54, p. 1373- 1376, 1998.
- [3] Vijaya Kumar B., Vithal M., Luminescence ( $\text{M}=\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) and Electron Spin Resonance ( $\text{M}=\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) of  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ : M, *Physica B: Condensed Matter*, 407, p. 2094-2099, 2012.
- [4] Belharouak I., Gravereau P., Parent C., Chaminade J.P., Lebraud E. and le Flem G., Crystal Structure of  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ : Reinvestigation, *Journal of Solid State Chemistry*, 152, p.466 - 473, 2000.
- [5] Satyanarayana T., Kityk I.V., Piasecki M., Bragieli P., Brik M.G., Gandhi Y., and Veeraiyah N., Structural investigations on  $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ :  $\text{CoO}$  glass ceramics by means of spectroscopic and dielectric studies, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, p. 104-245, 2009.
- [6] Moustafa Y. and El-Egili K., Infrared spectra of sodium phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 240, p.144–153, 1998.
- [7] Benqlilou-Moudden H., Desbat B., Vinatier P., and Levasseur A., Infrared spectroscopic study of  $\text{LiCoO}_2$  thin films, *J. Solid State Chem*, 165, p. 42–47, 2002.
- [8] Hongxia Q., Zhiqiang W., Hua Y., Lin Z., and Xiaoyan Y., Preparation and characterization of  $\text{NiO}$  nanoparticles by anodic arc plasma method, *J. Nanometer.*, p. 795-928, 2009.
- [9] Abo-Naf S.M., El-Amiry M.S., and Abdel-Khalek A.A., FT-IR and UV-Vis optical absorption spectra of  $\gamma$ -irradiated calcium phosphate glasses doped with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *J. Opt. Mater*, 30, p.900– 909, 2008.
- [10] Gacem L., Artemenko A., Ouadjaout D., Chaminade J.P., Garcia A., Pollet M., and Viraphong O., ESR and fluorescence studies of Mn-doped  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  single crystal and glasses, *Solid State Sci*, 11, p. 1854–1860, 2009.
- [11] Stahli C., Maziar S.M., Waters K.E., and Nazhat S.N., Characterization of aqueous interactions of copper doped phosphate-based glasses by vapour sorption, *Acta Biomater*, 10, p. 3317–3326. 2014.
- [12] Shih. P., Yung. S., and Chin.T., FTIR and XPS studies of  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CuO}$  glasses., *J. Non-Cryst. Solids*, 244, p. 211–222, 1999.
- [13] Chahine A., Et-Tabirou M., El Benaissi M., Haddad M., and Pascal J.L., Effect of  $\text{CuO}$  on the structure and properties of  $(50 - x/2)\text{Na}_2\text{O} - x\text{CuO} - (50 - x/2)\text{P}_2\text{O}_5$  glasses, *J. Mater. Chem. Phys*, 84, p. 341–347, 2004.
- [14] Louati B., Gargouri M., Guidara K., and Mhiri T., AC electrical properties of the mixed crystal  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_{1.42}(\text{SeO}_4)_{0.58}$ , AC electrical properties of *Phys.Chem.Solids*, 66, p. 762-765. 2005.
- [15] Jonscher A. K., The 'universal' dielectric response, *Nature*, 267, p.673–679. 1977.
- [16] Elliott S., A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors, *Adv. Phys*, 36, p.135–217. 1978.

- [17] Muralidharan P., Venkateswarlu M., and Satyanarayana N., Acid catalyst concentration effect on structure and ion relaxation studies of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses synthesized by sol-gel process, *J. Non-Cryst. Solids*, 351, p. 583–594, 2005.
- [18] Boidin R., Étude des propriétés de conduction et structurales des verres du système Hgl-AgS-AsS : application en tant que capteur chimique, thèse de l'Université du Littoral Côte d'opale, 2013.
- [19] Khawaja E.E., Hussain M.S., and Khan M.A., Spectroscopic, electrical and EPR studies of binary semiconducting oxide glasses containing 50 mol %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , *J. Mater. Sci*, 21, p. 2812–2818, 1986.
- [20] Kharroubi M., Assad H., Balme S., Gacem L., and Maghni C., Influence of Zn/Co ratio on dielectric behavior of  $\text{Na}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}_2\text{O}_7$  glasses, *Ionics*, 12, p. 2355–2361, 2016.
- [21] Barczynski R.J., and Murawski L., Mixed electronic/ionic conductivity in transition metal oxide glasses containing alkaline ions, *J. Non-Cryst. Solids*, 307–310, p. 1055–1059, 2002.
- [22] Austin I.G., and Mott N.F., Polarons in crystalline and non-crystalline materials, *Advances in Physics*, 50, p. 757-812, 2001.
- [23] Mohammed I., Abd-Allah K., and Hassaan M. Y., The conduction mechanism and dielectric behavior of sodium borate glasses containing Fe and Bi ions, "Egyptian Journal of Solids", 27, p. 299-308, 2004.
- [24] Pike G.E., ac conductivity of scandium oxide and a new hopping model for conductivity, *Physical Review B*, 6, p. 1572, 1972.
- [25] Kumar R.S. and Hariharan K., AC conductivity and electrical relaxation studies on  $10\text{CuI}-60\text{AgI}-30\text{V}_2\text{O}_5$  glasses, *Mater. Chem. Phys.*, 60, p. 28–38, 1999.
- [26] Same t.M., Levchenko V., Boiteux G., Seytre G., Kallel A., and Serghei A., Electrode polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of materials: Characteristic frequencies and scaling laws, *J. Chem. Phys.*, 142, p. 194-703, 2015.
- [27] Jouglard D., Propriétés électriques de verres d'intérêt nucléaire, thèse de l'Université d'Orléans, 2019.
- [28] Bottcher C., Van Belle O., Bordewijk P., Rip A., and Yue D., Theory of electric polarization, *J. Electrochem. Soc.*, 121, p. 211C, 1974.
- [29] Mohan N., Reddy M., Jayasankar C., and Veeraiah N., Spectroscopic and dielectric studies on MnO doped  $\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  glass system, *J. Alloys Compd.*, 458, p. 66–76, 2008.
- [30] Rajyasree C.H., Srinavasa Rao P., VinayaTeja P.M., Ramesh Babu A., Yusub S., and Krishna Rao D., Structural impact of iron ions on  $\text{BaBiBO}_4$  glasses, spectroscopic and dielectric investigations, *J. Non-Cryst. Solids*, 358, p. 2597–2605, 2012.

# **Conclusion Générale**

## Conclusion générale

Au fil de cette dissertation, nous avons mis l'accent sur l'étude des verres phosphate de zinc dopés aux métaux de transition (MTs). Elle comporte les aspects d'exploration, de caractérisation et de mise en œuvre. Cette contribution s'inscrit dans le cadre de la synthèse de nouveaux systèmes vitreux à base de phosphate qui sont susceptibles de présenter une bonne résistance chimique, des propriétés électriques et diélectriques spécifiques, nous avons réalisé cette approche par la technique de la spectroscopie d'impédance complexe (SIC), dans une gamme de fréquence allant de  $10^{-2}$  Hz à 1M Hz et sur une large gamme de température (173 K à 473 K).

De point de vue structural, la spectroscopie infrarouge des verres  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  montre que l'ajout des ions de métaux de transition au phosphate de zinc a conduit la dépolymérisation de la charpente vitreuse pour  $x = 2$  et 5 % mole, par conséquent, à la formation d'espèces plus courtes constituées de ces différents groupements et transforment alors les atomes d'oxygène pontants, qui lient deux éléments formateurs de réseau, en atomes d'oxygène non-pontants.

Les études impédance métriques ont montré un comportement surprenant à l'ajout des dopants (MTs) dans le verre puisqu'il nous avons constaté, que des valeurs légèrement supérieures de l'énergie d'activation ont été observées pour le verre dopé au cuivre pour toutes les concentrations. Au contraire, des valeurs légèrement inférieures de la conductivité statique  $\sigma_{dc}$  ont été remarquées par rapport à celles dopés au nickel et cobalt, cela traduit à la création de liaison d'oxygène non pontant, l'ouverture du réseau (dépolymérisation) résulte dans l'affaiblissement de la structure du phosphate, ce qui permet d'augmenter la mobilité des ions  $\text{Na}^+$  dans la structure. Par contre, pour le verre phosphate dopé au cuivre la conductivité électronique devient prépondérantes. Cette interprétation est en accord avec ceux rapportés par la spectroscopie IR.

Du point de vue de propriétés diélectriques, les valeurs de permittivités diélectriques augmentent fortement lorsque la température s'élève également pour tous les échantillons, de plus, l'amplitude du maximum se déplace vers des fréquences plus élevées, lorsque la température augmente, cela correspond à l'activation thermique des temps de relaxation. Le fait d'augmenter la concentration en porteurs de charges implique alors naturellement une augmentation de la permittivité diélectrique. Par contre, les pics de pertes diélectriques ont été observés pour toutes les concentrations dans une gamme de fréquences varie entre 0,2 Hz à 3 Hz, elle s'élargit avec la diminution de la quantité de dopant. Ce maximum est lié à un phénomène de relaxation (polarisation), et son amplitude est assez bien corrélée à sa fréquence caractéristique. La forte

diminution de l'intensité de  $\tan \delta$  avec la quantité de dopant pourrait être attribuée à l'augmentation de la polarisation totale.

Les paramètres déterminés avec le modèle C.B.H. (Correlated Barrier Hopping) présentent une bonne corrélation avec les propriétés électriques, ce qui permet d'améliorer la compréhension des phénomènes de transport de charge dans des systèmes vitreux.

## *Nomenclature*

### **Lettres et symboles**

$\vec{E}$	Champ électrique
$\vec{B}$	Champ Magnétique
$\vec{P}$	Polarisation diélectrique
$\vec{D}$	Déplacement diélectrique
$\vec{\mu}$	Moment Dipolaire
$q$	Charge ponctuelle
$d$	Distance entre les deux charges
$\epsilon_0$	Permittivité du vide
$\mu$	Perméabilité du vide.
$\rho_l$	Densité de porteurs de charges libres
$\rho_p$	Densité de porteurs de charge liée
$\lambda$	Longueur d'onde
$\vec{j}$	Densité de courant de diffusion
$m$	La masse
$\vec{F}$	Force de frottement
$\vec{v}$	Vitesse d'enchaînement
$K$	Constante de Boltzman
$N_0$	Concentration maximum des porteurs de charges.
$E_\mu$	Energie d'activation rapportée à la mobilité des porteurs de charges
$E_c$	Energie d'activation rapportée à la création des porteurs de charges
$\tau$	Temps de relaxation
$\sigma_{ac}$	Conductivité mesurée en courant alternatif
$\sigma_{dc}$	Conductivité diffusive
$\sigma'(\omega)$	Conductivité de polarisation
$\omega$	Pulsation
$\omega_{opt}$	Fréquence optique
$\chi^*(\omega)$	Susceptibilité complexe du diélectrique
$\chi'$	Susceptibilité réelle
$\chi''$	Susceptibilité imaginaire
$\epsilon^*$	Permittivité complexe

$\varepsilon_r$	Permittivité relative
$\varepsilon_s$	Permittivité statique
$\varepsilon_\infty$	Permittivité à haute fréquence
$\varepsilon'(\omega)$	Permittivité réelle
$\varepsilon''(\omega)$	Pertes diélectriques
$\tan\delta$	Angle de perte diélectrique
$a$	Section efficace
$i_p$	Courant de perte
$i_c$	Courant de charge
$G$	Conductance
$\hbar$	Constante de Planck
$c$	Vitesse de la lumière
$\tilde{\nu}$	Vibration d'un oscillateur
$A$	Absorption
$I$	Intensité
$s$	Exposant de la fréquence

### **Abréviations**

$T_f$	Température de fusion
$T_g$	Température de la transition vitreuse
SRO	Short-Range Order
IRO	Intermediate-Range Order
LRO	Long-Range Order
GRO	Global-Range Order
PM	Petite Maille
GM	Grande Maille
SIC	Spectroscopie d'Impédance Complexe
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
PTFE	Polytétrafluoroéthylène

## Résumé

Dans la présente étude, une série de verres phosphate de zinc dopés par différents ions de métaux de transition de la composition  $\text{Na}_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{TM}_x\text{P}_2\text{O}_7$  (avec, TM = Ni, Cu et Co), avec  $x = 0, 1, 2$  et  $5 \%$  en moles) ont été synthétisés. Les échantillons ont ensuite été caractérisés sur leurs structures, leurs propriétés électriques et diélectriques par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et spectroscopie d'impédance complexe. Les mesures ont été effectuées dans une gamme de fréquences comprises entre  $10^{-2}$  Hz et 1 MHz et à une température comprise entre 273 K et 473 K. L'étude des spectres IR-TF montre que l'introduction du dopant des métaux de transition dans la matrice vitreuse entraîne une dépolymérisation du réseau et l'évolution de la structure du verre avec la différence de taille des ions de métaux de transition i.e.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  induit un changement dans ses propriétés macroscopiques, en particulier la conductivité électrique et diélectrique. La dépendance en température de la conductivité totale peut être expliquée de manière adéquate en considérant les contributions des mécanismes ioniques et électroniques. Le phénomène de dispersion de la conductivité ac est analysé en utilisant la loi de puissance de Jonscher:  $\sigma_{ac}(\omega) = \omega^s$  et montre que le mécanisme de conduction dans les échantillons est expliqué par le modèle de saut corrélé à une barrière (CBH).

**Mots clés :** Verres phosphate, conductivité électrique, diélectrique, métaux de transition.

## Abstract:

In the present study, a series of zinc phosphate glass doped with different transition metal ions of the composition  $\text{Na}_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$  (where M = Ni, Cu and Co), with  $x = 0, 1, 2$  and  $5 \text{ mol } \%$ , are synthesized. Then, samples were characterized to determine structure, electrical and dielectric properties by means of Fourier transformation infrared spectroscopy and impedance spectroscopy technique. The measurements have been taken in the frequency range from  $10^{-2}$  Hz to 1 MHz and over the temperature range from 273 K to 473 K. The study of FT-IR spectra shows that the introduction of transition metal dopants to phosphate matrix results in a depolymerization of glass network and the glass structure evolution with transition metal size i.e.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  difference induces a change in its macroscopic properties, especially electrical conductivity and dielectric. The temperature dependence of ac conductivity can be adequately explained by considering the contributions from mixed ionic and electronic mechanisms. The ac conductivity versus frequency plots were analyzed by considering a Jonscher's power law:  $\sigma_{ac}(\omega) = \omega^s$ . A comparison between values of the index  $s$  with those numerically calculated from different conduction models revealed that correlated barrier hopping (CBH) is a fairly good model to describe the dominant ac conduction mechanism in the studied compositions.

**Keywords:** Phosphate glasses, electrical conductivity, ionic conductivity, dielectric behaviour, transition metals.