



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté des Sciences

Département de physique



N° d'ordre :.....

Série :.....

Thèse

Présenté pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Filière : Physique

Spécialité: Physique des Matériaux

Par: MAGHNI Cherif

Thème

**Étude par Simulation les Propriétés Chimico-physiques
du Diphosphate $A_2BP_2O_7$ Pur et Dopé par les Métaux
de Transition**

Soutenu publiquement le : 15/12/2022

devant le jury composé de :

M. SALMI Mohamed	Prof, Université de M'sila	Président
M. KHARROUBI Mohamed	Prof, Université de Djelfa	Directeur de thèse
M. BELOUADAH Rabah	Prof, ENS de BouSaada	Co-Directeur de thèse
M. DERROUCHE Yazid	Prof, Université de Djelfa	Examineur
M. DEGHEFEL Bahri	Prof, Université de M'sila	Examineur
M. IBRIR Miloud	Prof, Université de M'sila	Examineur
M. AOUADI Sassi	MCA, Université de Souk-Ahras	Examineur

Dédicace

Je dédie ce travail à...

... l'âme de mes parents...

Mes frères et mes sœurs...

Toute ma famille...

Tous mes collègues et amis...

*Tous mes professeurs et tous ceux qui m'ont un jour
enseigné une lettre ou un mot...*

*A eux tous, je resterai à tout jamais reconnaissant et
leur souhaite un avenir plein de joie, de bonheur
et de succès...*

Remerciements

*Mes remerciements vont premièrement à **ALLAH** pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné, me permettant de mener à terme ce présent travail.*

*J'adresse mes remerciements les plus profonds envers mon directeur de thèse, le professeur **KHARROUBI Mohamed**, Professeur à l'Université Ziane Achour de Djelfa pour ses conseils avisés tant sur le côté scientifique dans le traitement de mon sujet de thèse que sur le côté humain, pour la rigueur de son encadrement ainsi que pour les longs moments passés à corriger et discuter les projets de publications.*

Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour lui et toute sa famille.

*Je remercie mon co-directeur de thèse, le professeur **BELOUADAH Rabah**, pour sa stimulé et son aide tout au long de ce travail.*

*Je remercie aussi le Professeur, **SALMI Mohamed** qui m'ont honoré d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.*

*Je tiens à remercier chaleureusement les membres du jury : **DERROUCHE Yazid**, **DEGHFEL Bahri**, **IBRIR Miloud**, **AOUADI Sassi** d'avoir bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury de ma thèse.*

Je tiens également à remercier tous mes collègues à l'université.

Je voudrais également remercier tous les professeurs qui m'ont enseigné.

*J'exprime mes profondes gratitude à ma famille pour leurs encouragements, leur affection et leur soutien moral à mon égard, en particulier ma nièce **Fairouz**, qui s'est occupée de tous les aspects administratifs.*

*Je tiens également à remercier mes amis, chacun en son nom, en particulier **SARAOUI Abdelhafid**, pour leur aide scientifique et morale à mon égard.*

Merci.

Cherif. MAGHNI

Table des matières

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Références bibliographiques.....	3
----------------------------------	---

Chapitre I :

Généralités sur les verres

I.1 Introduction	6
-------------------------------	---

I.2 Généralité sur les verres	6
--	---

I.2.1 Les verres	6
-------------------------------	---

I.2.2 Définition du verre	7
--	---

I.2.3 Élaboration de verre	7
---	---

I.2.4 Définition de l'état vitreux	7
---	---

I.2.5 Formation de verre et condition de vitrification	9
---	---

a) Modèle de Goldschmidt.....	9
-------------------------------	---

b) Modèle de réseau aléatoire continu.....	9
--	---

c) Modèle de l'empilement compact désordonné.....	10
---	----

I.3 Classification de verre	11
--	----

I.3.1 Verre naturel	11
----------------------------------	----

I.3.2 Verre artificiel	11
-------------------------------------	----

a) Verre d'oxyde.....	11
-----------------------	----

b) Verre d'oxydes lourds	11
--------------------------------	----

c) Verre de phosphate	11
-----------------------------	----

d) Verre de chalcogénures	12
---------------------------------	----

e) Verre d'halogénures	12
------------------------------	----

f) Verre de fluorures.....	12
----------------------------	----

g) Verre organiques	13
---------------------------	----

h) Verre métallique	13
---------------------------	----

i) Autres verres.....	13
-----------------------	----

I.4 Les verres conducteurs ioniques	14
--	----

I.4.1 Composition générale d'un verre conducteur ionique	14
---	----

a) Les formateurs de réseau	14
-----------------------------------	----

b) Les modificateurs de réseau	14
--------------------------------------	----

c) Les composés intermédiaires	14
d) Les sels dopants	15
I.5 Caractéristiques cristallines de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	15
I.5.1 Caractérisation par diffraction des rayons X	15
I.5.2 Rappels sur la structure cristalline de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	15
I.5.3 Représentation du groupement P_2O_7	15
I.5.4 Localisation de zinc	16
I.5.5 Localisation du sodium	17
I.6 Conclusion	17
I.7 Références bibliographiques	18

Chapitre II:

Phénomène de transport ionique

II.1 Introduction	20
II.2 Le transport ionique	20
II.3 Généralités sur les mécanismes de transport ionique	22
II.4 Représentation microscopique du déplacement des charges	23
II.4.1 Mouvement des charges libres	23
II.4.2 Mouvement des charges confinées (liées)	28
II.5. Différents types de polarisation et propriétés diélectriques	31
a) Polarisation électronique (optique)	31
b) Polarisation ionique (atomique)	31
c) Polarisation d'orientation (dipolaire)	31
d) Polarisation de charge d'espace (Maxwell-Wagner-Sillars).....	32
II.5.1 Courants de polarisation	34
II.6 Relation entre phénomène de polarisation et conductivité en courant continu	41
II.7 Mesure des énergies d'activation ΔE_{dc}	43
II.7.1 Déterminée l'énergie d'activation ΔE_{dc} par mesure la conductivité ionique	43
II.8 Conclusion	45
II.9 Références bibliographiques	46

Chapitre III :***Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

III.1 Introduction	49
III.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	49
III.2.1 Le potentiel chimique des électrons dans le cortège électronique du cation	51
III.2.2 Echange de charge électronique entre deux espèces : le cation et son site d'accueil	54
III.2.3 Evaluation de la variation d'énergie électronique δE_{elec} au cours d'un saut	55
a) Énergie covalente	56
b) Energie électrostatique	56
c) Energie de polarisation	56
III.3 Conclusion	57
III.4 Références bibliographiques	58

Chapitre IV :***Techniques expérimentales***

IV.1 Introduction	59
IV.2 Méthodes d'analyses et de caractérisation	59
IV.2.1 Généralités	59
IV.2.2 Spectroscopie Infrarouge	60
a) Principe de la spectroscopie IR-TF	61
b) Principe de fonctionnement de l'appareil infrarouge à transformée de Fourier	63
c) Types de spectromètres	65
d) Fonctionnement du spectromètre IR- FT	65
e) Identification des vibrations	66
IV.2.3 La spectroscopie d'impédance complexe (SIC)	67
a) Rappels théoriques	67
b) Montage expérimental	70
IV.3 Conclusion	73
IV.4 Références bibliographiques	74

Chapitre V :
Résultats et interprétation

V.1 Introduction	77
V.2 Elaboration des verres	77
V.2.1 Elaboration des verres de phosphate de la phase pure (Na₂ZnP₂O₇)	77
V.2.2 Elaboration des verres de phosphate dopés aux métaux de transition (Na₂Zn_(1-x)M_xP₂O₇) de la phase dopée (avec M = Ni⁺², Co²⁺ et Cu²⁺)	78
V.3 Caractéristiques physico-chimiques	79
V.3.1 Caractérisation structurale	79
V.4 Mesures électriques des verres de phosphate de zinc	83
V.4.1 Détermination de l'énergie d'activation ΔE_{dc}	84
V.5 Evaluation qualitative de l'énergie d'extraction dans l'interprétation d'une série de résultats expérimentaux	87
V.5.1 Evaluation de la variation de l'énergie covalente ΔE_{cov}	87
V.5.2 Le terme électrostatique ΔE_{elec}	89
V.5.3 Evaluation de la variation de l'énergie de polarisation ΔE_{pol}	90
V.6 Conclusion	95
V.7 Références bibliographiques	97
 Conclusion générale et Perspectives	 99
 Références bibliographiques	 101

Liste des figures

Figure I.1 : Variation du volume spécifique V ou de l'enthalpie H avec la température T au cours d'un refroidissement d'un liquide.....	8
Figure I.2 : Représentation du groupement $[P_2O_7]$	16
Figure I.3 : Représentation d'un tétraèdre de zinc entouré de quatre entités $[P_2O_7]$	16
Figure I.4 : Projection d'un feuillet $[ZnP_2O_7]$ sur le plan (xOy)	17
Figure I.5 : Projection de la structure de $PM-Na_2ZnP_2O_7$ sur le plan (xOz)	17
Figure II.1 : Visualisation de l'énergie potentielle de surface expérimentée par un cation en mouvement dans un verre d'oxydes. Cette barrière d'énergie est associée aux interactions coulombiennes (ΔE_B) et aux forces de contrainte (ΔE_S) et décrit les forces mécaniques agissant sur le cation.....	21
Figure II.2 : Mise en évidence de la nature diffusives et dissipative de la propagation du champ électrique, (a) et de l'existence de phénomènes concomitants, dus à la présence des deux états libres ρ_l et liés ρ_p , (b) créant ainsi un courant de polarisation \vec{j}_p et de diffusion \vec{j}_{dc}	23
Figure II.3 : Représentation du modèle de conduction en courant continu par une succession de barrières de hauteur identique	26
Figure II.4 : Courbe de conductivité électrique d'un verre. On y observe à 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).....	29
Figure II.5 : Domaines de prédominance des principales polarisations observés en fonction de la fréquence d'étude. (u.a. signifie unité arbitraire).....	33
Figure II.6 : Illustration schématique des différents mécanismes de polarisation.....	33
Figure II.7: Représentation du modèle du double puits de potentiel, entre les minima(ou sites) 1 et 2, avant et après l'application d'un champ électrique, qui fournit l'énergie Δe fonction de la distance, ϵ_i est l'énergie d'une particule située dans le site, son état d'équilibre.....	35

Figure II.8 : a) Représentation théorique de l'adsorption théorique de Debye b) Diagramme de Cole-Cole.....	40
Figure II.9 : Représentation combinée des phénomènes de polarisation et de conduction ionique.....	41
Figure II.10 : 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).....	42
Figure II.11 : Représentation type d'un diagramme de Nernst-Einstein lorsque le matériau étudié subit ou ne subit pas de transformation de phase du premier ordre.....	44
Figure II.12 : Représentation type d'un diagramme de Nernst-Einstein lorsque le matériau étudié subit une transformation complexe soit lié au passage progressif d'un mode de conduction à un autre (a) soit lié à un changement de phase de type ordre/désordre modèle (VTF) (b).....	44
Figure IV.1 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.....	60
Figure IV.2 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	63
Figure IV.3 : Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson et chemin optique dans le spectromètre IR-TF.....	64
Figure IV.4 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif.....	65
Figure IV.5 : Schéma de principe d'un spectromètre IR-TF.....	66
Figure IV.6 : Circuit équivalent du montage en SIC.....	68
Figure IV.7 : Schéma d'ensemble du dispositif de mesure des pertes diélectriques ou de la conductivité des échantillons, sous des pressions contrôlées de vapeurs.....	70
Figure IV.8 : Schéma du principe de fonctionnement de l'impédancemètre.....	71
Figure V.1 : Courbe de température typique pour la préparation d'un verre $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	78

- Figure V.2 :** Spectres d'absorption infrarouge des verres de phosphate de type $\text{Na}_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ pour les concentrations $x = 0, 1, 2$ et 5 % mole (avec $\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ et Cu^{2+}), à l'ambiante, a) NZPO 1, b) NZPO 2 et c) NZPO 3, respectivement.....81
- Figure V.3 :** Courbe de conductivité électrique σ_{ac} en fonction de la fréquence à différentes températures de mesure pour le verre de phosphate de zinc non dopé et dopé par le Ni^{2+} (NZPO 1) pour les concentrations : (a): 0 % mole, (b): 1 % mole, (c): 2 % mole, (d): 5 % mole, respectivement.....84
- Figure V.4 :** 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.....86
- Figure V.5 :** Variation de l'énergie d'activation ΔE_{dc} en fonction du rayon ionique R_C à la température de traitement 373 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) Ni^{2+} , (NZPO 2) Co^{2+} , (NZPO 3) Cu^{2+} pour les concentrations (1, 2 et 5 % mole).....87
- Figure V.6 :** Variation de terme d'énergie covalente en fonction du rayon du cation R_C89
- Figure V.7 :** Variation de terme d'énergie électrostatique en fonction du rayon du cation R_C89
- Figure V.8 :** Variation de terme d'énergie de polarisation en fonction du rayon du cation R_C91
- Figure V.9 :** Evolution de l'énergie covalente (courbe continue) et d'activation (courbe discontinue) en fonction du rayon des dopants de verre phosphate R_C92
- Figure V.10 :** Comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés d'un verre de phosphate de zinc dopés aux ions de métaux de transition à la concentration: (a) 1% mole, (b) 2% mole, (c) 5% mole, respectivement.....94

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Rapport F_C/F_A pour quelques halogénures formateurs de verres.....	10
Tableau I.2 : Paramètres cristallins du verre de phosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	15
Tableau IV.1 : Symboles employés pour la dénomination des modes de vibration moléculaire.....	67
Tableau V.1 : Composition molaire des verres préparés.....	79
Tableau V.2 : les valeurs de $\frac{(\mu_{0,C} - \mu_{0,G})^2}{4(\eta_C + \eta_G)}$ (eV), $\frac{(\mu_{0,C} - \mu_{0,G})}{2(\eta_C + \eta_G)}$, et $\frac{1}{4(\eta_C + \eta_G)}$ (eV ⁻¹) pour chaque cation.	88
Tableau V.3 : les valeurs de rayon et de nombre de valence et SED^{-1} (densité électronique de surface) pour chaque cation.	91
Tableau V.4 : Valeurs des Paramètres obtenus à partir de l'ajustement non linéaire des moindres carrés des données expérimentales de tous les échantillons de verres.....	95

Introduction générale

Introduction générale

La conception et la fabrication de matériaux nouveaux, constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [1]. Dans lequel la physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques. Au 20^{ème} siècle, le développement formidable de la science et la technologie a promu le verre à un rang d'un matériau noble pour plusieurs applications fines [2,3]. La technologie verrière utilisée actuellement a permis d'atteindre des performances remarquables dans tous les domaines, dans lequel, le verre est un matériau essentiel dans les technologies émergentes, il constitue également un champ de recherche fondamentale actif et stimulant. Il présente des propriétés intéressantes en raison de son caractère amorphe, qui sont loin d'être entièrement comprises. La part réservée aux autres familles de verre dit "verres spéciaux", notamment les verres phosphates, est infime jusqu'à aujourd'hui. En raison de la richesse structurale des phosphates, les propriétés physico-chimiques qui leur sont associées sont très variées. Elles sont liées aussi bien à la nature des éléments associés aux groupements phosphates qu'au degré d'ouverture de la charpente formée, qui peut être dense, ouverte voire même microporeuse. Au dernier siècle, beaucoup d'intérêt a été consacré à la chimie des phosphates, un nombre important de nouveaux matériaux ont été clairement caractérisés. Plutôt négligée dans la première moitié du siècle dernier, la chimie du phosphate fut développée rapidement au cours des quarante dernières années, ce développement peut s'expliquer par plusieurs facteurs : le progrès des analyses chromatographiques et surtout l'amélioration de l'analyse de diffraction structurale aux rayons X qui ont été des outils fondamentaux de résolution structurale. Mais ce regain d'intérêt s'explique également par les applications des phosphates eux-mêmes [4].

Les verres dopés aux ions de métaux de transition font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches ces dernières années, en raison de leurs éventuelles applications telles que; les lasers [5,8], dispositifs photo-conducteurs [9-12], matériaux magnétiques [13], luminophores [14], matériaux cathodiques [15] pour batteries [16-21], les dispositifs de communications à fibre optique [22-26]...etc. Ces ions présentent aussi un fort intérêt fondamental, car leurs propriétés découlent de leur interaction avec le matériau environnant [27-30].

Parmi les méthodes qui ont grandement fait avancer la physique des matériaux, la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), qui a valu le prix de Nobel à Walter. Kohn en 1998 [31]. Elle présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être prédic-

tive sur l'ensemble des matériaux et enfin d'être utilisable sur des systèmes de très grandes tailles. Elle s'impose aujourd'hui au niveau de la recherche comme un outil très puissant, utilisé dans presque tous les domaines d'actualité de la physique grâce à leur succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux.

L'objectif de notre travail est l'étude de l'influence du dopage de la concentration en ions dopants sur l'énergie de surface des verres de phosphate élaborés. Ainsi, on peut utiliser cette énergie pour déterminer des paramètres liés à cette surface, à l'aide de quelques points pris de courbes expérimentaux confrontés aux prédictions du modèle théorique simple basé sur la Théorie de la fonctionnelle de densité DFT. Il s'agit d'étudier les propriétés Chimico-physiques de ces matériaux amorphes.

Ce travail s'articule autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à 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, a fait l'objet du phénomène de transport ionique, ceci permettra une compréhension des analyses qui se feront par la suite. Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Nous y détaillerons la spectroscopie d'impédance complexe qui permet d'accéder à la conductivité électrique et, par la suite, à la mobilité ionique des porteurs de charges dans le réseau vitreux. Nous présenterons également une autre technique permettant d'étudier les propriétés structurales de ces verres : la Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier. Dans le quatrième chapitre, nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) qui fournit une expression mathématique simple permet d'étude l'évolution de l'énergie de surface. Le dernier chapitre, présente une partie importante de ce travail. Ce chapitre est composé en deux principales parties. La première partie concerne l'élaboration des échantillons des phases pures et dopées, la seconde, concerne l'interprétation théorique fondées, sur les concepts d'électronégativité et de potentiel chimique qui permettent de trouver qualitativement les comportements qui peuvent aider à distinguer la nature des interactions prépondérantes qui s'établissent entre le réseau ionique et le cation au cours du processus de saut.

Ce manuscrit est clôturé par une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats sont regroupés.

Références bibliographiques :

- [1] P. Arnaud, "chimie physique", édition Dunod, (2001).
- [2] A. Ayadi, "Technologie du Verre", édition OPU, 7, (2004).
- [3] Y. Bréchet, "La science des matériaux : du matériau de rencontre au matériau sur mesure". La lettre du Collège de France, (2013).
- [4] F. Errassifi, A. Menbaoui, H. Autefage, L. Benaziz, S. Ouizat, V. Santran, S. Sarda, A. Barroug, A. Lebugle, H. Sfihi, C. Rey, Adsorption on non-apatitic calcium phosphates: Applications to drug delivery. In "Advanced in Bioceramics and biotechnologies, Advanced in Bioceramics and biotechnologies, Ceramic Transactions", 218, 159-174, (2010).
- [5] J. E. Marion and M. J. Weber Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 28, 271-287, (1991).
- [6] J. H. Campbelle, T. I. Suratwela, Continuous melting of phosphate laser glasses. Journal of Non - crystalline solids. 263-264, (2000).
- [7] J. H. Campbell and T. I. Suratwala, J. Non-Cryst. Solids, 263, 264, 318-341, (2000).
- [8] B. Sylvain, Thèse: Étude des amplificateurs et lasers 1 μ m de forte puissance à base de fibre double gaine dopé Ytterbium, Université Rennes 1, (2002).
- [9] S. E. Ralph, S. Perkowitz, N. Katzenellenbogen and D. Grischkoowsky, J. Opt. Soc Am. B 11, 2528 (1994).
- [10] Q. Wu and X. -C. Zhang, Applied Physics Letters. 71, 1285, (1997).
- [11] P. Gu, M. Tani, K. Sakai and T.-R. Yang, Applied Physics Letters. 77, 1798, (2000).
- [12] S. Kono, M. Tani, P. Gu and K. Sakai, Applied Physics Letters. 77, 4104, (2000).
- [13] R. Brissonneau, Magnétisme et matériaux magnétiques pour l'électrotechnique, Hermes, Paris, 253-265, (1997).
- [14] A. Garcia-Murillo, C. Le Luyer, C. Garapon, C. Dujardin, E. Bernstein, C. Pedrini, J. Mugnier, Optical Materials, 19, 161, (2002).
- [15] S. T. Myung et al., Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives. ACS Energy Lett. 2, 196-223, (2017).

- [16] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144, 2581-2586, (1997).
- [17] A. Ait Salah, P. Joswiak, J. Garbarczyk, K. Benkhouja, K. Zaghbi, F. Gendron and C. M. Julien, "Local structure and redox energies of lithium phosphates with olivine - and Nasicon-like structures". *Journal of Power Sources*, 140, 370-375, (2005).
- [18] J. Janek and W. G. Zeier, "A solid future for battery development", *Nat. Energy*, 1, 9, 1–4, (2016).
- [19] J. C. Bachman *et al.*, "Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction", *Chem. Rev.* 116, 1, 140–162, (2016).
- [20] S. W. Song, K. C. Lee, and H. Y. Park, "High-performance flexible all-solid-state micro-batteries based on solid electrolyte of lithium boron oxynitride", *J. Power Sources*, 328, 311–317, (2016).
- [21] D. Kuepper *et al.*, "The Future of Battery Production for Electric Vehicles", (2018).
- [22] P. C. Becker, N. A. Olsson, J. R. Simpson, *Erbium-Doped Fiber Amplifiers*, Academic Press, ISBN 0-12-094590-3, (1999).
- [23] A. Q. Le Quang, J. Zyss, I. Ledoux, V. G. Truong, A. M. Jurdyc, *Chemical Physics*, 318, (2005).
- [24] V. Martinez, A. M. Jurdyc, D. Vouagner, C. Martinet, et B. Champagnon, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2421, (2005).
- [25] M. Haque, K. K. C. Lee, S. Ho, L. A. Fernandes, P. R. Herman, Chemical-assisted femtosecond laser writing of lab-in-fibers. *Lab Chip* (14), 3817-3829, (2014).
- [26] P. Vaiano, B. Carotenuto, M. Pisco, A. Ricciardi, G. Quero, M. Consales, A. Crescitelli, E. Esposito, A. Cusano, Lab on Fiber Technology for biological sensing applications: Lab on Fiber Technology for biological sensing applications. *Laser & Photonics Reviews* (10), 922-961, (2016).
- [27] L. L. Hench, Elsevier Science, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 563-568, (2001).

- [28] R. C. Ewing, L.M. Wang, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 48, 673-699, (2002).
- [29] A. Royon, K. Bourhis, M. Bellec, G. Papon, B. Bousquet, Y. Deshayes, T. Cardinal, L. Canioni, Silver Clusters Embedded in Glass as a Perennial High Capacity Optical Recording Medium. *Advanced Materials* (22), 5282-5286, (2010).
- [30] E. Smetanina, B. Chimier, Y. Petit, N. Varkentina, E. Fargin, L.Hirsch, T. Cardinal, L. Canioni, G. Duchateau, Modeling of cluster organization in metal-doped oxide glasses irradiated by a train of femtosecond laser pulses. *Physical Review, A* 93, (2016).
- [31] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals". *Reviews of Modern Physics*, 71(5), 1253-1266, (1999). The Nobel Foundation (1998).

Chapitre I :

Généralités sur les Verres

I.1 Introduction :

Le verre a été l'un des premiers matériaux utilisés par les hommes, préhistoriques pour réaliser des outils tranchants : l'obsidienne (silicate naturel d'aluminium), verre d'origine volcanique est composé à environ quatre-vingts pour-cent (80 %) de silice. La première fabrication de verre par l'homme date de 12000 ans avant JC, il s'agit d'émaux décorant les céramiques. Puis vient l'élaboration de flacons par la technique du noyau (sort de moulage) 1500 avant JC, et le soufflage au premier siècle.

Enfin, la fabrication du verre plat par coulée sur une table métallique fut découverte en France aux XVII^{ème} siècle. Ce procédé, modernisé et automatisé (laminage, polissage,...), fut utilisé jusqu'à l'invention de la technique dite « float », qui consiste à couler le verre sur un bain d'étain, cette technique rend inutile le laminage et le polissage.

Dans le domaine scientifique, jusqu'à XX^{ème} siècle, la a portée essentiellement sur la composition du verre. En particulier, l'invention d'instruments optique a fortement contribué à l'avancée des connaissances sur les verres (ajout d'oxyde de plomb pour augmenter l'indice de réfraction, diversification des compositions des verres d'optique par ajout d'oxyde de bore et de phosphore). L'intérêt pour la structure du verre ne date en revanche que la seconde moitié du XX^{ème} siècle, fortement simulée par l'apparition de technologies modernes mettant en œuvre des verres (la conductivité ionique est encore largement étudiée, et en particulier pour être utilisées en tant qu'électrolyte dans les microbatteries tout solide par exemple).

I.2 Généralité sur les verres :

I.2.1 Les verres :

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, bien connu depuis l'antiquité (ainsi que certains objets faits avec ce matériau) dans le langage scientifique sa portée est à plut vaste, mais aussi plus difficile de la définir avec précision et sujette à évolution.

Un solide non-cristallin peut être obtenu essentiellement par trois voies différentes, en conservant (bloquant) le désordre structural d'une phase liquide, en profitant du caractère désordonné d'une phase gazeuse ou en désorganisant une phase cristalline [1].

I.2.2 Définition du verre :

A la connaissance des gens, le verre est un matériau fragile et transparent, de côté scientifique sa porte il semble plus difficile à définir avec précision mais généralement on peut dire que le verre est un solide non cristallin, amorphe au rayon x c'est-à-dire comme celle d'un liquide figé, il possède une structure désorganisée dépourvue d'ordre à longue distance et n'a aucune périodicité dans l'arrangement des atomes. Pour mieux comprendre de verre il faut passer à la définition de l'état vitreux comme nous verrons plus tard.

I.2.3 Élaboration de verre :

On peut obtenir le verre par trois voies différent:

- 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.2.4 Définition de l'état vitreux :

Le verre est produit de manière classique par refroidissement rapide d'un liquide pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire.

Pour étudier et comprendre ce processus avec plus de précision, on peut suivre l'évolution d'une variable thermodynamique telle que par exemple le volume spécifique V en fonction de la température T (Figure I.1). En partant d'un liquide aux températures élevées, lors de refroidissement le volume V décroît; lorsqu'on atteint le point de solidification (T_F) deux phénomènes peuvent se produire: pour un traitement de durée infinie, le liquide sera cristallisé dont le volume spécifique V se contracte (une discontinuité survient) et devient plus faible que celle de liquide surfondu cet état décrit par la pente de la courbe étant toute fois inférieure à celle de liquide initiale (environ 1/3). Dans le deuxième cas, si le refroidissement est continu et rapide, le liquide peut se trouver dans un état de surfusion thermodynamiquement métastable dans un domaine de température inférieure à la température de fusion ce cas est

indiqué par une portion de courbe prolongeant celle du liquide. Après le passage de ce domaine, le liquide va progressivement se figer pour donner naissance d'un verre à température ambiante cet état correspond à une coude de la courbe de refroidissement qui correspond la température de transition vitreuse, ce coude diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin correspondant.

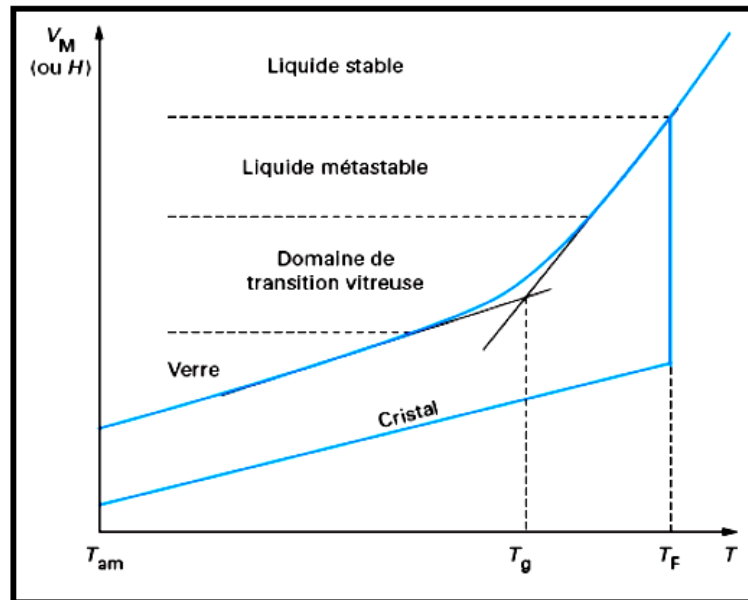


Figure I.1 : Variation du volume spécifique V ou de l'enthalpie H avec la température T au cours d'un refroidissement d'un liquide [1].

T_g : température de transition vitreuse.

T_F : température de solidification.

Zarzycki [1], donne donc la définition d'un verre : le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux. La température de transition vitreuse, noté T_g , est la température où interviennent des changements assez brutaux de diverses propriétés du verre comme par exemple la densité, l'indice de réfraction, le coefficient de dilatation non-linéaire, la chaleur spécifique ou encore la viscosité. Elle correspond par convention à une viscosité du verre égale à 10^{12} Pa.sec, soit (10^{13} Poises) [2].

La valeur de T_g dépend toutefois de l'histoire thermique du verre. En effet, plus la vitesse de trempe est rapide, plus la transition vitreuse a lieu à haute température. Ainsi, il serait plus correct de parler d'un intervalle des températures T_g , dont les bornes seraient fixées par les valeurs mesurées pour les vitesses de refroidissement les plus élevées et les plus lentes. En outre, en raison de sa nature instable, le verre peut vieillir, c'est-à-dire voir varier dans le temps certains de ces grandeurs d'état. Ce phénomène sera favorisé à une température typiquement

de l'ordre de 0,8-0,9 Tg [3]. Très en dessous de Tg, on considère souvent que la structure du verre est celle du liquide surfondu à la température de transition vitreuse. C'est en particulier le cas des silicates est plus généralement des verres d'oxydes qui présentent des transitions vitreuses à des températures très supérieures à la température ambiante.

La transition vitreuse a été surtout étudiée du point de vue cinétique par l'intermédiaire d'une propriété physique, la chaleur spécifique ou l'indice de réfraction par exemple.

La description relaxationnelle de la transition vitreuse conduit à admettre une dépendance du point de transition avec la durée de la mesure liée à un processus physique d'étude déterminé.

I.2.5 Formation de verre et condition de vitrification :

De nombreuses tentatives ont été faites pour expliquer la formation de verre, plusieurs approches structurales très empiriques ont été proposées, l'une basée sur des considérations cristallographiques et les autres sur la nature de liaison.

a) Modèle de Goldschmidt :

En 1926 Goldschmidt [4] a été influencé par les études sur les cristaux tentait de prévoir l'existence de verre d'oxyde simple A_2O_3 , la vitrification peut avoir lieu si le rapport entre le rayon cationique R_C et le rayon anionique de l'oxygène R_A est compris entre 0,2 et 0,4 ($R_G=R_C/R_A$) or d'après les considérations classiques de cristalochimie. Pour des valeurs de R_G supérieure à 0,4 on observe que la vitrification est plus difficile. Cet intervalle proposé implique une coordination tétraédrique. Cependant, ce critère est insuffisant, il y a des oxydes (par exemple BeO) [1] qui pourtant satisfont au critère étant impossible à vitrifier.

b) Modèle de réseau aléatoire continu :

En 1932 Zachariasen [5] a repris le problème de BeO. Il était fondé à son analyse sur les considérations suivantes:

- Les forces de liaison interatomiques, les propriétés mécaniques et la densité dans le verre et dans le cristal doivent être semblables.
- Comme les cristaux la structure vitreuse repose sur un réseau tridimensionnel étendu de petites unités structurales liées entre elles aléatoirement.

Zachariasen avait proposé des quatre conditions essentielles aux-elles devait satisfaire la structure d'un verre d'oxyde A_xO_y .

- 1- Chaque cation A doit être entouré par de trois ou quatre oxygènes forment ainsi un polyèdre (triangulaire ou tétraèdre).
- 2- Ces polyèdre ne peuvent être reliés que par des sommets et non par une arête ou une face.
- 3- Aucun oxygène échange à plus de deux cations A.
- 4- La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Les règles précédent sont proposées pour les oxydes simples et lorsqu'on ajoute aux ces oxydes des oxydes alcalin M_2O ou alcalino-terreux MO , il faut que:

L'échantillon contient un pourcentage suffisant des cations entourés par des polyèdres d'oxygène (cations formateurs).

Certains atomes d'oxygène ne soient simplement liés qu'à deux de ces cations A et ne forment pas avec d'autres cations M.

c) Modèle de l'empilement compact désordonné :[1]

Suite aux multiples recherches sur les verres fluorés, en 1989 Poulain [6] à proposer le modèle d'empilement compact mixte cationique et anionique; ce modèle concerne les verres halogénés. Selon Poulain, la formation de verre dépend des forces cationiques et anioniques. Il a proposé le critère suivant:

$$2,5 < F_C/F_A < 10,0$$

dans le-quel F_C et F_A sont respectivement les forces ioniques de cation et de l'anion. (La force ionique est le rapport de la charge Z sur le rayon ionique r). Le rôle de la force ionique est illustré en comparant les formateurs des verres halogènes (tableau I.1). La diminution de la force anionique du fluor à l'iode est sensiblement compensée par celle des forces cationiques.

Formateur	BeF_2	$ZnCl_2$	$BiBr_3$	CdI_2
F_C/F_A	9,6	6,0	6,1	4,8

Tableau I.1: Rapport F_C/F_A pour quelques halogénures formateurs de verres.

I.3 Classification des verres :

I.3.1 Verre naturel :

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature, ce sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification survient lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit une brusque refroidissement. Parmi ces verres, on peut citer par exemple les Obsidiennes et les Pechstein [1].

I.3.2 Verre artificiel :

Bien que des substances très variées puissent former des verres, seul un nombre restreint de ceux-ci ont acquis une importance pratique. Dans ce qui suit, nous citons les principaux types de verres, leurs caractérisations principales et leurs domaines d'utilisation.

a) Verre d'oxyde :

Les verres d'oxyde sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart de verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tels que: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 .

b) Verre d'oxydes lourds :

Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes : PbO , WO_3 , GeO_2 , Sb_2O_3 [7], As_2O_3 [8], TeO_2 [9]. Ils forment des verres avec des indices de réfractifs plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à $8\mu\text{m}$. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments optiques de précision (lentilles objectives), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection) ou guide d'onde pour la transmission des signaux.

A titre exemple en trouve :

c) Verre de phosphate :

Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV et leur faible transparence dans l'IR. Les verres de phosphate sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares tels que Er^{3+} . Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts) [10]. Cependant, les verres de phosphate s'accompagnent d'une faible durabilité chimique. Pour palier cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice

phosphatée en modifiant sa composition. De séries de verre phosphaté ont été développées tel que le verre boro-phosphaté qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique).

d) Verre de chalcogénures :

On appelle un chalcogène les éléments S, Se, Te. Ils peuvent former de verre eux-mêmes à eux tout seul ou avec l'association d'autres éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) et le groupe V (Sb, As) [11]. Ils forment des verres binaires tel que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 ou ternaires tel que $As_2S_3-Ag_2S$, $Sb_2S_3-Ag_2S$, $B_2S_3-Li_2S$. Dans un domaine de vitrification plus étendu. La plupart des verres chalcogénures sont opaques dans le domaine de visible et transparents dans l'infrarouge (jusqu'à $30\mu m$). Ils possèdent également une température de ramollissement entre $100-300C^\circ$ et une faible résistance chimique. De ce fait, ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouges, xérographie,...).

e) Verre d'halogénures :

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iodure ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme : $ZnCl_2$, $BiCl_3$, $CdCl_2$, ou d'autres verres halogénés comme : $ZnBr_2$, PbI_2 . Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique [12].

f) Verre de fluorures:

Les fluorures comme les oxydes peuvent former des verres en raison de leur rayon ionique de l'ion F^- très voisin de l'ion O^{2-} ($R_{F^-} = 1,285$; $R_{O^{2-}} = 1,35$). Les verres de BeF_2 et les fluorobérylates forment des verres iso structuraux de silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Béryllium Fluor) issu du système $BaF_2-CaF_2-AlF_3-BeF_2$ [13] ont été proposés.

La révolution des verres fluorés, fut enclenchée en 1975 par la découverte d'une nouvelle série, dont le formateur est le fluorure de zirconium. Le parrain de cette découverte fut Michel Poulain. Depuis, ces verres ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur bonne transparence dans l'infrarouge (jusqu'à l'ordre de $10\mu m$); ces matériaux sont de sérieux candidats pour la réalisation de fibres optiques pour télécommunications [14]. Signalons aussi que d'autres verres fluorés à base de fluorure d'aluminium [15] ou de fluorure d'indium [16] ont été découverts.

g) Verres organiques :

Il existe des polymères vitreux comme les poly méthacrylates qui forment des verres sous l'appellation commerciale "Plexiglas" "Altuglas". Il y a des nombreux composants organiques qui conduisent à des verres tels que : le Salol et le Glycérol. Les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au dessus de $2 \mu\text{m}$. En revanche, ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications ($1,5 \mu\text{m}$) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.

h) Verres métalliques:

Les premiers alliages métalliques amorphes furent obtenus en couches minces, mais le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrite en 1960 et c'est un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques se partagent en deux classes principales:

- Alliage métal-métalloïde, où le métal est un métal de transition: Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde: Si, Ge, P, B. On trouve par exemple $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ et $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ et le verre commercial $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.
- Alliage métal-métal: On a $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$, $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$, $\text{Zr}_{72}\text{CO}_{28}$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$. On a également $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$

Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison des leurs propriétés mécaniques remarquables. L'une de ces propriétés le plus intéressantes est leur haute résistance à la corrosion. C'est pour quoi ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion.

i) Autres verres :

Le réseau anionique de certains verres est constitué d'anions mixtes : verres oxyhalogénés ($\text{O} + \text{X}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ou chalcogalogénés (S ou Se ou $\text{Te} + \text{X}$). C'est le cas des verres fluophosphates. Les verres oxyiodés formés entre le métaphosphate d'argent AgPO_3 et l'iodure AgI .

La substitution partielle de l'oxygène par l'azote conduit, en particulier, à un renforcement de la durabilité chimique. Ces verres oxynitrurés sont du type silico-aluminate - M - Si - Al - O - N ($\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mn}, \dots$), ou phosphate M - M' P - O - N ($\text{M} = \text{Na}, \text{M}' = \text{Mn}, \text{Fe}$, par exemple) [17].

I.4 Les verres conducteurs ioniques :

Les verres conducteurs ioniques sont encore largement étudiés, et en particulier pour être utilisés en tant qu'électrolyte dans les micro-batteries tout solide. En effet, en plus de posséder des conductivités ioniques satisfaisantes, ils présentent, comme nous venons de le voir, de nombreux avantages comparés aux matériaux cristallisés.

I.4.1 Composition générale d'un verre conducteur ionique :

Un verre conducteur ionique est un mélange complexe de différents composés, chacun jouant un rôle bien particulier parmi lesquels on peut distinguer : les formateurs, les modificateurs, les composés intermédiaires et un sel dopant [18,19].

a) Les formateurs de réseau :

Ce sont des composés tels que les oxydes ou les chalcogénures de silicium, de bore, de phosphore, de germanium ou d'arsenic qui ont tendance à donner très facilement des verres par refroidissement rapide. Ils sont constitués d'unités structurales élémentaires liées entre elles en un réseau mono-, bi- ou tri-dimensionnel. Les unités structurales élémentaires sont constituées d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes.

b) Les modificateurs de réseau :

Ce sont des oxydes ou des chalcogénures alcalins, alcalino-terreux ou métalliques. Ils induisent, après dissociation du modificateur, des changements structuraux dans le réseau du formateur. Les anions du modificateur sont incorporés au réseau du formateur qui devient localement chargé négativement. Les cations sont accommodés interstitiellement dans la matrice vitreuse. Ce sont ces cations qui sont à l'origine de l'apparition du phénomène de conduction ionique.

c) Les composés intermédiaires :

Ces composés, sont habituellement des oxydes ou des chalcogénures, sont incorporés dans le réseau du formateur, modifiant ainsi sa structure tridimensionnelle. Ils peuvent jouer, suivant les situations, soit le rôle de formateur soit le rôle de modificateur de réseau.

d) Les sels dopants :

Ce sont par exemple des halogénures ou des sulfates contenant le même cation que le modificateur. Pour eux, la matrice vitreuse agit comme un solvant. Ils induisent un accroissement de la conductivité ionique par une augmentation du nombre de porteurs mobiles et par une redistribution des sites négatifs utilisables pour le mouvement des cations.

I.5 Caractéristiques cristallines de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$:

I.5.1 Caractérisation par diffraction des rayons X :

La poudre polycristalline de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ est préparée à 750°C pendant 12 heures. L'indexation de son diagramme de poudre, réalisée à partir des résultats annoncés par Majling et al [20], conduit aux paramètres cristallins rassemblés dans le (tableau I.2).

Néanmoins, des raies supplémentaires de très faibles intensités (inférieures à un pour-cent de raie 100) sont observés. Ils ont été interprétés par I. Belharouak [21]

Composé	Symétrie	Paramètres	
		a = b (Å)	c (Å)
$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	Quadratique	7,68	10,26

Tableau I.2 : Paramètres cristallins du verre de phosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

I.5.2 Rappels sur la structure cristalline de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$:

Les monocristaux en forme de plaquettes. L'un d'entre eux a été étudié sur film par les techniques Laüé, Weissenberg et Buerger [21, 22]. La symétrie de la maille est quadratique, avec comme classe de Laüé apparente $4/\text{mm}$.

I.5.3 Représentation du groupement P_2O_7 :

Rappelons que le groupement $[\text{P}_2\text{O}_7]$ est l'unité anionique de base dans tous les diphosphates [23]. L'entité $[\text{P}_2\text{O}_7]$ est formée de deux tétraèdres $[\text{PO}_4]$ qui mettent en commun un oxygène pontant O1 dans la configuration représentée sur la Figure I.2. On peut remarquer essentiellement que la distance phosphore-oxygène pontant (P-O1) est supérieure à toutes les distances phosphore-oxygènes terminales (P-O2 et P-O3).

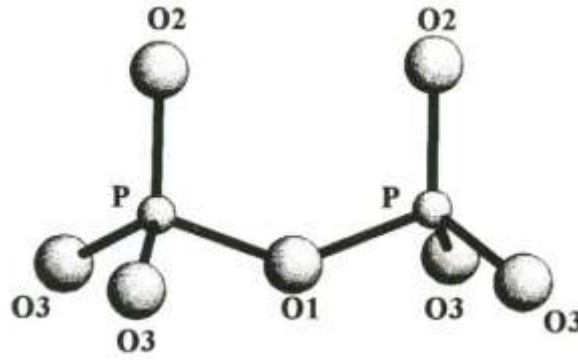


Figure I.2 : Représentation du groupement $[P_2O_7]$.

I.5.4 Localisation de zinc :

Les atomes de zinc sont situés dans les tétraèdres $[ZnO_4]$. Chaque tétraèdre est lié à quatre groupements $[P_2O_7]$, partageant ainsi quatre sommets (oxygènes O3) (Figure I.3). L'entité $[ZnP_2O_7]$ ainsi formée se développe dans le plan (xOy) pour former un feuillet. Dans ce feuillet, les unités $[ZnP_2O_7]$ sont liées à quatre autres unités identiques par mise en commun de sommets. Les feuillets adjacents sont générés par le plan de glissement c, formant ainsi la charpente de la structure de ce phosphate (Figure I.4).

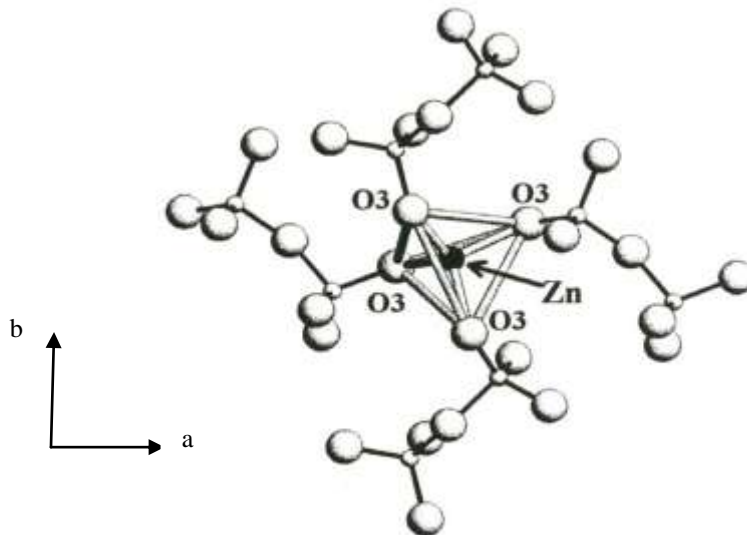


Figure I.3 : Représentation d'un tétraèdre de zinc entouré de quatre entités $[P_2O_7]$.

Ce type de structure en feuillets, souvent rencontré dans plusieurs diphosphates de formules chimiques $A_2BP_2O_7$, confère à ces matériaux des propriétés de clivage perpendiculairement à la direction cristallographique c.

I.5.5 Localisation du sodium :

Les atomes du sodium occupent l'espace inter-feuillets (Figure I.5) et sont localisés dans des polyèdres à huit sommets. Les distances sodium-oxygène variant de 2,34 à 2,73 Å [21].

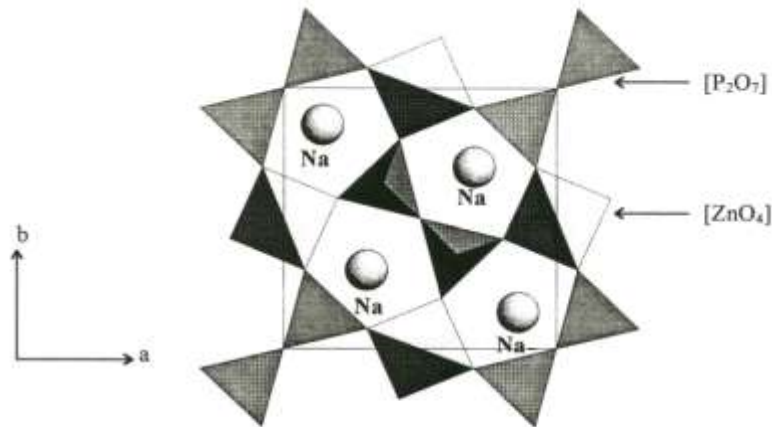


Figure I.4 : Projection d'un feuillet $[ZnP_2O_7]$ sur le plan (xOy) .

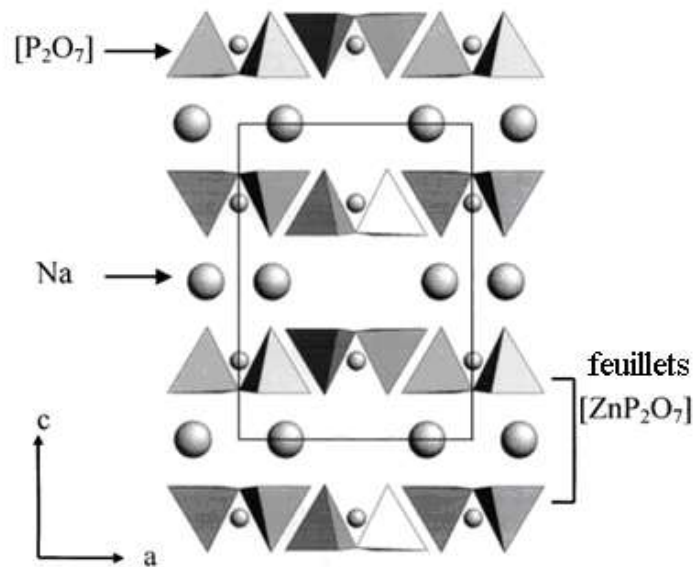


Figure I.5 : Projection de la structure de $PM-Na_2ZnP_2O_7$ sur le plan (xOz) .

I.6 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans un premier temps, des généralités sur les verres, une définition détaillée de l'état vitreux a été abordée. Dans un second temps, nous avons décrit le phénomène de transition vitreuse, ainsi que les différents critères de vitrification selon l'aspect structural ou cinétique.

I.7 Références bibliographiques :

- [1] J. Zarzycki, Les verre et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [2] A. Bunde, K. Funke, and M.D. Ingram, « Ionic glasses : History and challenges », *Solid-State Ionics*, 105, 1-13, (1998).
- [3] J. M. Saiter, A. Assou, J. Grenet et C. Vautier, Quantification of relaxation processes in amorphous materials., *Phil. Mag*, 64, (1991).
- [4] V. M. Goldschmidt, *Skifter Norske Videns kaps Akad. (OSLO) I. Math. naturwiss. KI. Nr8*, 7, 156, (1926).
- [5] W. H. Zachariansen, the Atomic arrangement in glass, *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 3841-3851, (1932).
- [6] M. Poulain, modèle lacunaire du verre et dévitrification, *calorim. Anal. Thème*, 28, 311, (1997).
- [7] B. Dubois, Thèse doctorat de l'université de Bordeaux 1, (1984).
- [8] M. Imakoa, H. Hasegawa, *Phys. Chem. Glasses.* 21 2, 67, (1980).
- [9] C. J. Prebende, J. Cottrant, B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, *Revue de Chimie Minérale.* t23, 231, (1986).
- [10] L. Petit, Thèse doctorat de l'université de Bordeaux, (2002)
- [11] J. E. Shelby, *Introduction to glass Science and Technology*, Royal Society of Chemistry, (2005).
- [12] L. Charef Khodja, Mémoire de Magister de l'université de Biskra, (2010).
- [13] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 138, (1957).
- [14] M. Kodama, N. Nakashima, T. Matsushita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 2227, (1993).

- [15] M. Kodama, Anomalous behavior of ultrasonic velocity in rubidium borate glasses, *Journal of the American Ceramic Society*. 74 (10), 2603, (1991).
- [16] J. Krauthramer, H. Krauthramer, *Ultrasonic Testing of Materials*, 4th Ed., Narosha, New Delhi, (1993).
- [17] S. Parmentier, Thèse doctoray de l'Université de Limoges, (2010).
- [18] J. L. Souquet, A. Kone, and M. Levy, « Theory and applications of amorphous solid for electrochemical cells », In Balkanski M. Akridge J.R., editor, *Solid state microbatteries*, pp.301, New York, (1990).
- [19] M. Massot, « Les verres conducteurs ioniques - Propriétés et applications », *Mécanique Matériaux Electricité*, 437, 15, (1991).
- [20] J. Majling, S. Palco, F. Hanic and J. Petrovic, 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 (3), 294-297, (1974).
- [21] I. Belharouak, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1, (1999).
- [22] L. Gacem, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1, (2010).
- [23] J. Majling, S. Palco, F. Hanic and J. Petrovic, *J. Solid State Chem*, (1974).

Chapitre II:
Phénomène de Transport
Ionique

II.1 Introduction :

Le transport ionique et diffusion ioniques dans les verres sont deux aspects des mêmes déplacements, de charge ou de matière, dans la structure d'un verre. Le transport ionique concerne non seulement la conductivité électrique, mais aussi tous les phénomènes de diffusion ionique qui procèdent des mêmes mécanismes. Le concept développé de la formation et de migration de défauts pour les cristaux ioniques explique, permet de comprendre la forte sensibilité du transport ionique avec la composition du verre.

Depuis quelques dizaines d'années, les verres conducteurs ioniques sont très étudiés en raison de leurs bonnes propriétés de transport ionique. Plus que pour une simple raison de conductivité ionique supérieure, leurs avantages par rapport aux matériaux cristallisés sont liés à leur nature désordonnée, nécessité importante pour toute application industrielle à grande échelle. A long-temps précédé la compréhension des mécanismes mis en jeu. Comme c'est souvent le cas pour de nombreuses propriétés des verres, pour l'utilisation ou l'optimisation du transport ionique.

Comprendre les phénomènes de transport ionique à l'échelle atomique est depuis longtemps un sujet de recherche soumis à controverse, en général, l'addition d'une faible quantité de cations modificateurs dans un matériau vitreux permet d'augmenter considérablement la conductivité ionique. Dans ce chapitre, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux solides où la conduction est attribuée à des déplacements d'ions, pour interpréter ensuite les propriétés dynamiques des structures qui environnent ces charges. Nous avons été ainsi amenés à donner une illustration des processus microscopiques qui accompagnent leurs mouvements, et à proposer une première série de conjectures susceptibles de nous guider dans le traitement théorique des différents résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

Lors de l'application d'un champ électrique à un verre, des mécanismes de conduction et de polarisation peuvent être observés. Ils dépendent des caractéristiques du verre qui sont représentées par la conductivité ionique, et polarisation. Il est donc nécessaire de rappeler, certains aspects fondamentaux des phénomènes de polarisation (diélectrique) et de conduction pour bien les distinguer.

II.2 Le transport ionique :

Le transport des ions se différencie de celui des électrons par deux facteurs principaux :

- la taille des espèces transportées est incomparablement plus importante et les simples effets stériques peuvent, à eux seuls, expliquer que les mobilités ioniques sont inférieures, de plusieurs ordres de grandeurs, aux mobilités électroniques,
- le transport d'ions résulte en un transport de matière.

Le mécanisme de transport peut se matérialiser par une série de sauts au-dessus de barrières de potentiel, qui permet aux ions de se mouvoir d'un site à un autre [1]. Ces barrières de potentiel sont créées par la structure locale du matériau et sont modifiées par le champ électrique extérieur appliqué.

La conductivité ionique est associée au déplacement des ions dans la matrice d'un site à un autre par un mécanisme de « saut » de cation (*hopping en anglais*). Les différents sites sont représentés par des potentiels dont l'énergie dépend de la structure locale du verre et de la nature chimique du cation. L'énergie potentielle est associée plus précisément aux interactions électrostatiques entre le cation et un oxygène non pontant (NBO) ainsi qu'aux forces de contraintes, soit l'énergie nécessaire à la « dilatation » du réseau, formé d'oxygènes pontants (BO), pour permettre aux cations de se déplacer d'un site à l'autre. La nature chimique du cation est associée à la force de liaison entre le cation et l'oxygène, non pontant ainsi qu'à sa taille. La visualisation du saut de cation et de l'énergie potentielle associée est représentée à la Figure II.1.

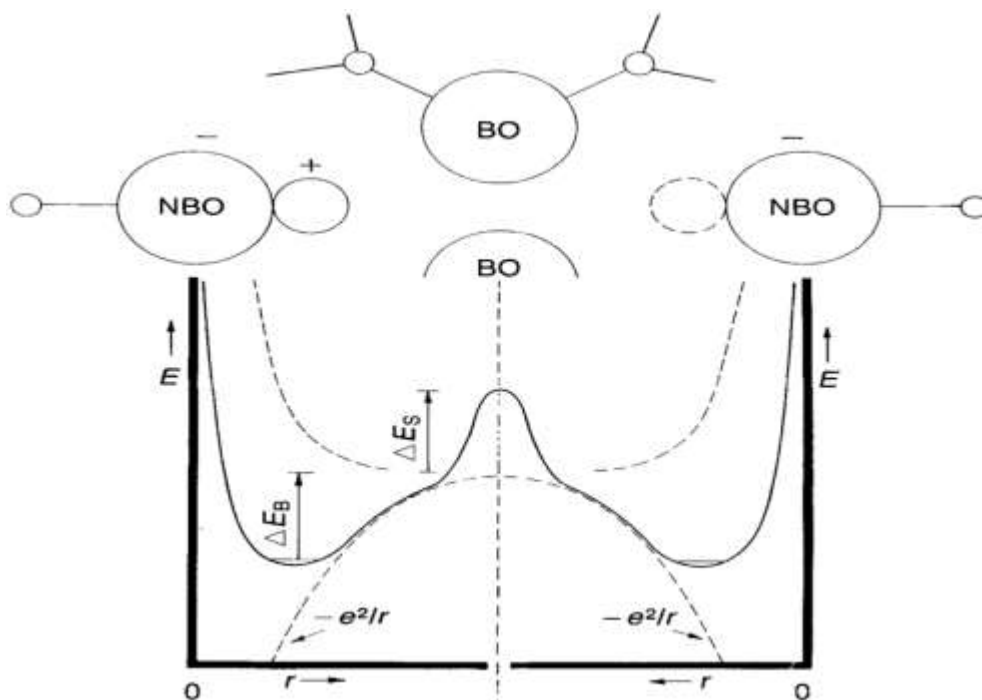


Figure II.1 : Visualisation de l'énergie potentielle de surface expérimentée par un cation en mouvement dans un verre d'oxydes. Cette barrière d'énergie est associée aux interactions coulombiennes (ΔE_B) et aux forces de contrainte (ΔE_S) et décrit les forces mécaniques agissant sur le cation [2].

La mobilité des ions dans un verre peut généralement être décrite à l'échelle atomique par l'un des deux phénomènes suivants : d'une part, certains modificateurs de réseau (comme par exemple Na_2O dans un verre à base de silice) peuvent couper les chaînes du réseau en y formant des charges négatives qui sont compensées par les cations du modificateur. La quantité d'ions mobiles est alors décrite par la constante de l'équilibre de dissociation, on parle de la « théorie de l'électrolyte faible ». D'autre part, on peut également avoir de dopage, comme Co dans le système $\text{Na}_2\text{O-ZnCoO-P}_2\text{O}_5$. Dans ce cas, la quantité d'ions mobiles (CO^{2+}) est directement proportionnelle au taux de dopage (comportement de type électrolyte fort) [3].

II.3 Généralités sur les mécanismes de transport ionique :

Historiquement, la conduction ionique a été étudiée depuis fort longtemps. E. Warburg [4] en 1884 débuta par des composés cristallins. L'intérêt pour les verres à conduction ionique est plus récent. Mais il a progressé d'une manière significative ces vingt dernières années du fait de l'utilisation de ces matériaux comme électrolyte solide.

Les propriétés de transport de ces électrolytes ont été l'objet de très nombreux travaux dont les grandes lignes sont regroupées dans quelques ouvrages. Parmi lesquels on peut citer ceux de P. Hagenmuller, W. Van Gool et E.C. Subbarao [5-7].

La plupart des matériaux vitreux présentent une large distribution de lacunes permanentes susceptibles d'accueillir des cations (ou anions). Les ions faiblement liés au réseau covalent peuvent migrer sous l'action d'un gradient de potentiel électrique. La particularité des verres réside en outre dans le fait que ce réseau isotrope et homogène peut souvent exister dans un très large domaine de composition.

Les barrières de potentiel dépendent des mécanismes mis en jeu. Les principaux mécanismes de transport des ions dans la matrice vitreuse sont au nombre de quatre et sont les suivants [8,9]:

- **Mécanisme lacunaire** : s'il y a une lacune dans un réseau, un ion voisin du même type que l'ion manquant peut migrer dans cette lacune.
- **Mécanisme interstitiel** : si un ion est assez petit (en général un cation), celui-ci peut occuper un site interstitiel et peut ensuite se déplacer vers d'autres sites interstitiels.
- **Mécanisme d'interstitialité** : combinaison des deux précédents mécanismes. C'est un mécanisme concerté où un ion quitte un site interstitiel et où un autre ion vient occuper la lacune ainsi créée.

- **Mécanisme de groupe** : mécanisme de placement en force plutôt typique des gros atomes mettant en jeu plusieurs atomes.

En général, l'addition d'une faible quantité de cations modificateurs dans un matériau vitreux permet d'augmenter considérablement la conductivité ionique. De nombreux modèles ont été élaborés afin de comprendre et de déterminer les mécanismes de transport des ions à l'origine de cette conductivité. Deux grands modèles sont actuellement utilisés. Le premier développe une approche statique, prenant en compte la composition chimique du verre pour expliquer les variations de la conductivité ionique, le second prône une approche plus dynamique en étudiant l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence de mesure.

II.4 Représentation microscopique du déplacement des charges :

II.4.1 Mouvement des charges libres :

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} 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.2).

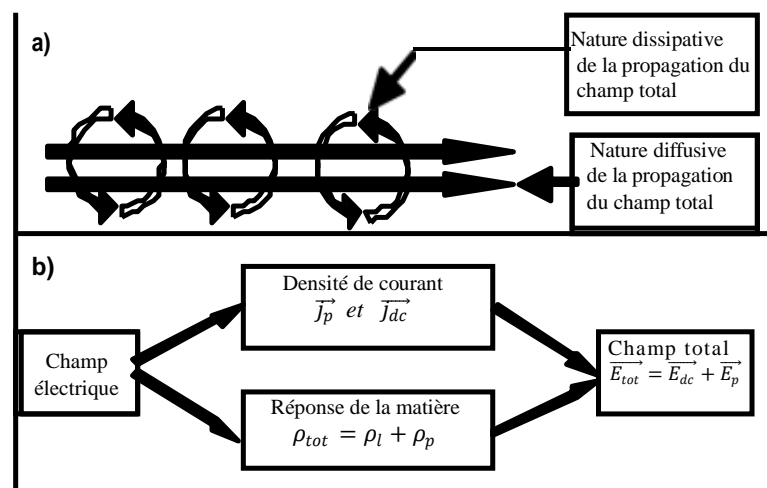


Figure II.2: Mise en évidence de la nature diffusive et dissipative de la propagation du champ électrique, (a) et de l'existence de phénomènes concomitants, dus à la présence des deux états libres ρ_l et liés ρ_p , (b) créant ainsi un courant de polarisation \vec{J}_p et de diffusion \vec{J}_{dc} .

La conductivité d'un matériau résulte de la somme de sa conductivité électronique σ_e et de sa conductivité ionique σ_i . Les verres conducteurs ioniques ont une conductivité électronique négligeable. Ainsi, la conduction est entièrement assurée par des ions qui se déplacent sous l'action d'un champ électrique. La conductivité σ_i d'un matériau est donnée par la relation [10,11] :

$$\sigma_i = n \cdot Z_e \cdot \mu \quad (\text{II.1})$$

où :

n est la concentration en porteurs mobiles (cations),

μ est la mobilité des porteurs de charge électrique,

Z_e est leur charge électrique.

Dans le cas des conducteurs ioniques cristallisés, la concentration en porteurs de charges est identifiée à la concentration de défauts intrinsèques ou extrinsèques. Mais à cause de la structure désordonnée des verres, le nombre de défauts seul ne convient pas pour décrire le phénomène de transport ionique. Or, notamment à cause de leur faible épaisseur, il est difficile de mesurer la mobilité et le nombre de porteurs de façon séparée dans les couches minces, et donc de déterminer lequel de ces deux termes contribue de plus à la conductivité ionique.

Anderson et Stuart [12] ont élaboré un modèle de calcul permettant de déterminer l'énergie d'activation de la conductivité ionique d'un verre en fonction de sa composition. Ce modèle suppose que tous les cations sont équivalents et que pour participer au phénomène de conduction, un cation doit franchir une barrière de potentiel (énergie d'activation) composée de deux termes énergétiques : l'un électrostatique et l'autre provenant de l'énergie nécessaire à la déformation du réseau pour que le cation passe d'un site à l'autre ΔE_μ . La contribution électrostatique ΔE_s correspond à l'énergie nécessaire pour séparer l'ion d'un oxygène non-pontant et pour le déplacer à une distance égale à la moitié de celle existante entre deux atomes d'oxygène non-pontants adjacents. Ce calcul fait ainsi intervenir la mobilité des porteurs de charges. Grâce à ce calcul, Anderson et Stuart ont pu mettre en évidence que la diminution de l'énergie d'activation qui est observée lorsque la quantité de modificateurs est augmentée provient principalement d'une diminution de l'énergie électrostatique.

Ravaine et Souquet [13], ont quant à eux, élaboré le modèle de « l'électrolyte faible » qui dépend de la concentration en porteurs de charge. Ce modèle repose sur une analogie entre les verres et les liquides. Le réseau du formateur s'apparente alors au solvant et un modificateur au soluté. Ces auteurs considèrent que les seuls porteurs de charge mobiles à un instant t sous l'effet d'un champ électrique sont les ions provenant de la dissociation partielle du soluté.

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 , 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. Cela signifie que la charge se déplace sans obstacle pendant un temps caractéristique τ avant de rencontrer un obstacle.

La relation de la force un champ électrique continu imposé, elle est donnée comme suit :

$$\vec{F}_e = Z_e \cdot \vec{E} \quad (\text{II.2})$$

où :

Z_e : est la charge des porteurs mobiles,

\vec{E} : est le champ électrique appliqué.

D'autre côté, 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 m ;

$$\vec{f} = -k \cdot \vec{v} \quad \text{avec} \quad k = \left(\frac{m}{\tau}\right) \quad (\text{II.3})$$

où :

\vec{v} est alors la vitesse moyenne de porteur mobile.

à l'instant du choc;

$$\sum \vec{F} = 0 \quad (\text{II.4})$$

c'est-à-dire :

$$\vec{F}_e = -\vec{f} \quad (\text{II.5})$$

d'où :

$$(Ze) \cdot \vec{E} = \left(\frac{m}{\tau}\right) \cdot \vec{v} \quad (\text{II.6})$$

donc :

$$\vec{v} = \frac{Ze \cdot \tau}{m} \cdot \vec{E} = \mu \cdot \vec{E} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{Ze \cdot \tau}{m} \quad (\text{II.7})$$

Si on désigne ρ_λ la densité des charges libres, on aura par la densité de courant de diffusion :

$$\vec{J}_\lambda = \frac{\rho \cdot (Ze)^2 \cdot \tau}{m} \cdot \vec{E} = \sigma_{dc} \cdot \vec{E} \quad (\text{II.8})$$

avec :

$$\sigma_{dc} = \frac{\rho \cdot (Ze)^2 \cdot \tau}{m} \quad (\text{II.9})$$

Il est à noter que ce modèle simple est tout à fait cohérent avec le modèle proposé par *Nernst-Einstein*, qui rend compte à partir des lois de diffusion le phénomène de conduction en courant continu :

$$\sigma_{dc} = \frac{\rho_l \cdot (Ze)^2 \cdot D_\sigma}{K \cdot T} \quad (\text{II.10})$$

où :

D_σ est le coefficient de diffusion de l'espèce ionique considéré ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

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

T est la température (K).

Sur la base des observations mentionnées ci-dessus, nous pouvons décrire ce phénomène au microscope.

S'appuyant sur la découverte empirique qui est toujours observée dans les aluminosilicates, c'est-à-dire que la conductivité σ_{dc} est un processus thermiquement actif [14]. Cela signifie que lorsqu'un cation "libre" se déplace dans un solide, il doit traverser une série de barrières d'énergie potentielle égale à la valeur limite ΔE_μ . Évidemment, dans le modèle de filtrage, c'est la barrière la plus élevée rencontrée sur le chemin de propagation qui impose sa valeur au système.

On peut représenter schématiquement le processus par (Figure II.3), dans le cas d'un système monodimensionnel.

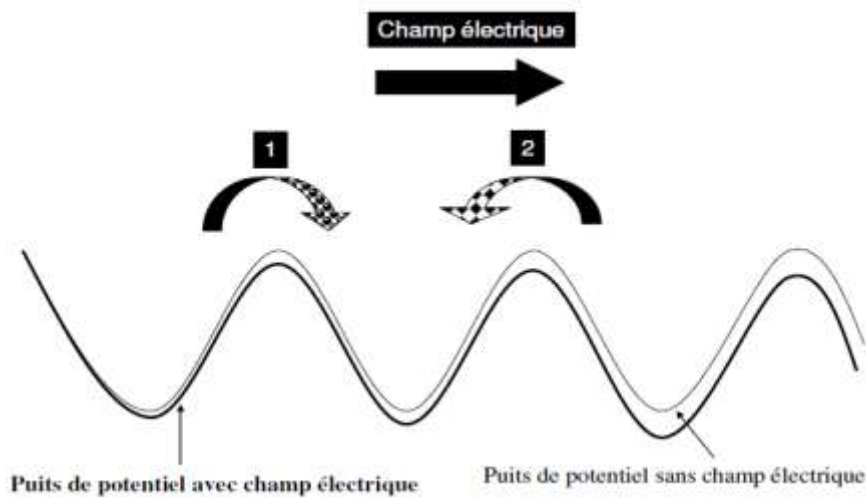


Figure II.3 : Représentation du modèle de conduction en courant continu par une succession de barrières de hauteur identique [15].

En présence d'un champ électrique, cette barrière de potentiel peut être perturbée, de sorte qu'un saut de direction (1) devient plus probable que l'opposée (2).

Pour un cation de charge Ze , cette variation est égale à $(Ze \cdot \lambda \cdot E)$ où λ est la distance séparant deux minima. Ainsi, dans ce cas, le nombre de sauts par unité de temps dans la direction direct du champ électrique sera égal à :

$$\Gamma_1 = \Gamma_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_\mu - 1/2 Ze \cdot \lambda \cdot E}{KT}\right) \quad (\text{II.11})$$

et dans la direction opposée au champ:

$$\Gamma_2 = \Gamma_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_\mu + 1/2 Ze \cdot \lambda \cdot E}{KT}\right) \quad (\text{II.12})$$

A partir des équations (II.11) et (II.12), le nombre de sauts effectifs dans la direction du champ multiplié par la distance parcourue à chaque saut, i.e. la distance λ , est donné la vitesse nette de migration des ions dans cette direction. Ainsi, nous pouvons écrire l'égalité suivante :

$$v = \lambda \cdot (\Gamma_1 - \Gamma_2) \quad (\text{II.13})$$

On a, le terme $\frac{Ze \cdot \lambda \cdot E}{KT}$ est plus inférieur à un ($\frac{Ze \cdot \lambda \cdot E}{KT} \ll 1$), on peut simplifier l'expression de la vitesse comme suivant :

$$v = \frac{\lambda^2 \cdot \Gamma_0 \cdot Ze \cdot E}{KT} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_\mu}{KT}\right) \quad (\text{II.14})$$

A partir de l'équation (II.7), La relation de la mobilité μ des cations peut être déduite comme suit :

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{\lambda^2 \cdot \Gamma_0 \cdot Ze}{KT} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_\mu}{KT}\right) \quad (\text{II.15})$$

En remplaçant l'équation (II.15) dans l'équation (II.1), on obtient :

$$\sigma_i = \sigma_{dc} = n \cdot Ze \cdot \mu = \frac{n \cdot \lambda^2 \cdot \Gamma_0 \cdot (Ze)^2}{KT} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_\mu}{KT}\right) \quad (\text{II.16})$$

Cette dernière équation, est l'équation de Nernst-Einstein pour la conductivité en courant continu σ_{dc} .

Le nombre de porteurs « libres » n'est pas nécessairement une constante indépendante de la température. Dans les solides, on considère généralement que les cations ne sont pas tous libres et qu'il faut donc fournir une énergie pour qu'ils puissent le devenir. Nous devons donc aussi considérer que n est thermiquement activée selon la relation suivante :

$$n = n_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_s}{KT}\right) \quad (\text{II.17})$$

où :

n_0 : représente le nombre total d'ions apportés par le modificateur dans le verre,

ΔE_s est l'énergie de création (de saut) des porteurs mobiles,

D'autre part, l'expression de la mobilité est déduite du coefficient de diffusion à partir de l'équation de Nernst- Einstein :

$$\mu K T = Ze D_\sigma \quad (\text{II.18})$$

avec :

$$D_{\sigma} = \lambda^2 \cdot \Gamma_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{\mu}}{KT}\right) \quad (\text{II.19})$$

où :

D_{σ} est coefficient de diffusion de porteurs mobiles,

ΔE_{μ} est l'énergie de migration des porteurs mobiles.

En effet, d'un point de vue général, la variation de la conductivité ionique en courant continu σ_{dc} avec la température est représentative de la diffusion de l'ion le plus rapide dans la matrice.

En remplaçant les équations (II.17) dans l'équation (II.16), on obtient :

$$\sigma_{dc} = \frac{(Ze)^2 \cdot n_0 \cdot \lambda^2 \cdot \Gamma_0}{KT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_s + \Delta E_{\mu}}{KT}\right) \quad (\text{II.20})$$

On remarque que le comportement de σ_{dc} suit approximativement en fonction de la température une loi d'Arrhenius :

$$\sigma_{dc} = \left(\frac{\sigma_0}{T}\right) \exp\left(\frac{-\Delta E_{dc}}{KT}\right) \quad (\text{II.21})$$

avec :

$$\sigma_0 = \frac{(Ze)^2 \cdot \lambda^2 \cdot n_0 \cdot \Gamma_0}{K} \quad (\text{II.22})$$

et

$$\Delta E_{dc} = \Delta E_s + \Delta E_{\mu}. \quad (\text{II.23})$$

où :

σ_{dc} est la conductivité en courant continu de l'échantillon,

σ_0 est le facteur pré-exponentiel,

ΔE_{dc} est l'énergie d'activation du mouvement des ions.

II.4.2 Mouvement des charges confinées (liées) :

Une autre approche, dite « dynamique » est également utilisée. L'approche statique ne tenant pas compte de l'interaction des ions et de la dynamique du phénomène, cette approche vise à étudier l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la fréquence, dans le but de déterminer les interactions dépendantes du temps intervenant entre les ions de la matrice vitreuse.

Par opposition au mouvement des charges libres, celui des charges confinées est caractérisé par une mobilité réduite des porteurs de charges.

Ce deuxième type de déplacement est décrit par des sauts occasionnels, des charges confinées, intervenant sur des distances restreintes [16,17]. Habituellement, les porteurs de

charges impliqués, oscillent sous l'effet de l'agitation thermique, tout en restant localisés dans le site d'accueil.

Le système de charges confinées est représenté par une population de dipôles où chaque saut est analogue à la réorientation d'un dipôle.

En absence de champ électrique, ces dipôles sont orientés de façon aléatoire, de telle sorte que le moment dipolaire résultant est nul. Par opposée en présence d'un champ électrique, une partie de ces dipôles a tendance à s'orienter préférentiellement selon la direction du champ appliqué, créant ainsi un moment dipolaire. Dans l'hypothèse d'un champ alternatif, le moment dipolaire tente de suivre l'évolution de ce champ, il apparaît alors une conductivité de polarisation, symbolisée par $\sigma'(\omega)$ qui dépend de la fréquence du champ. La polarisation qui apparaît alors, est connue sous le nom de polarisation d'orientation ou dipolaire. Il s'agit du phénomène de relaxation diélectrique, pour lequel la durée de saut caractéristique τ peut varier de 10^{-12} à des temps beaucoup longs.

On peut distinguer selon le domaine de fréquences deux comportements :

- à basses fréquences, la conductivité est indépendante de la fréquence, seul l'aspect de diffusion du transport ionique est considéré (σ_{dc})
- à hautes fréquences, la conductivité augmente avec la fréquence ($\sigma'(\omega)$). Le premier terme σ_{dc} est un processus de conduction bien différent de celui de $\sigma'(\omega)$. Il implique des mouvements à longues distances avec transport de matière et correspond à un phénomène de diffusion. Le second terme $\sigma'(\omega)$. Apparaît à plus hautes fréquences. Il traduit les interactions qui affectent le mouvement des espèces [18].

Dans la majorité des cas, la conductivité réelle mesurée σ_{dc} est correctement représentée quand on considère qu'elle est la somme de deux termes :

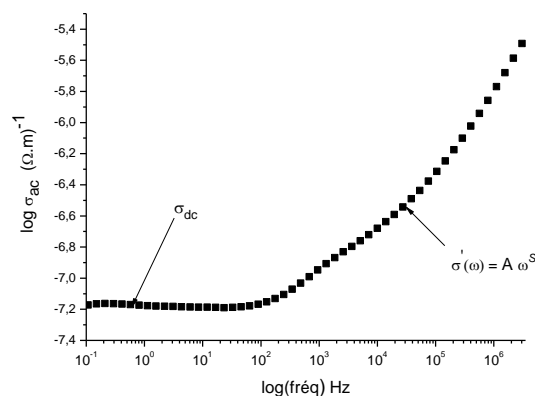


Figure II.4 : Courbe de conductivité électrique d'un verre [14]. On y observe à basse fréquence la polarisation interfaciale, le plateau lié à la conductivité en courant continu puis à haute fréquence la polarisation intrinsèque à l'échantillon (réorientation dipolaire).

Une conductivité continue σ_{dc} (indépendante de la fréquence) vient se superposer à la composante diélectrique ou de polarisation $\sigma'(\omega)$. La conductivité totale peut donc s'écrire si l'on considère les deux processus indépendants (Les phénomènes de la dispersion de conductivité dans les solides sont généralement analysés en utilisant la loi de puissance de Jonscher) [19,20]:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad (\text{II.24})$$

où :

σ_{dc} est la conductivité en courant continu,

ω est la pulsation (la fréquence angulaire).

avec,

$$\sigma'(\omega) = A(T)\omega^{S(T,\omega)} \quad (\text{II.25})$$

où, A est une constante dépend de la température, S est l'exposant de puissance [21,22].

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

Maintenant, nous trouvons la relation de la vitesse d'un ensemble des porteurs des charges libres, puis la conductivité de polarisation $\sigma'(\omega)$, selon de la fréquence de champ électrique appliquée. Quand le champ appliqué est de la forme suivante :

$$E = E_0 \cdot \exp(-i\omega t) \quad (\text{II.26})$$

La fréquence du champ électrique est suffisante pour exclure toute possibilité d'établissement d'un état stationnaire, malgré la présence des deux forces précédentes appliquées aux porteurs de charge (\vec{F}_e et \vec{f}), alors l'équation fondamentale de dynamique peut s'écrire :

$$\Sigma \vec{F} = m \cdot \vec{\gamma} \quad (\text{II.27})$$

c'est-à-dire :

$$(Ze) \cdot \vec{E} - m \cdot \frac{\vec{v}}{\tau} = m \cdot \frac{d^2\vec{v}}{dt^2} \quad (\text{II.28})$$

on simplifie l'équation :

$$\frac{d^2\vec{v}}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \cdot \vec{v} = \frac{Ze}{m} \cdot \vec{E} \quad (\text{II.29})$$

On trouve donc :

$$\frac{d^2v}{dt^2} + \frac{v}{\tau} = \frac{Ze}{m} \cdot E_0 \cdot \exp(-i\omega t) \quad (\text{II.30})$$

C'est une équation différentielle de deuxième d'ordre, ses solutions sont bien connues, elle est de la forme : $v(t) = v_0 \cdot \exp(-i\omega t)$.

En remplaçant cette solution dans l'équation (II.30), On trouve ainsi :

$$v(t) = \frac{(Ze)\cdot\tau}{m} \cdot \frac{1+i\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \cdot E(t) \quad (\text{II.31})$$

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

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{1+\omega^2\tau^2} \quad (\text{II.32})$$

Cette relation clarifiée, pour des ions mobiles libres, que la conductivité en courant alternatif $\sigma'(\omega)$, est quasi constant à basse fréquence, i.e. lorsque $\omega^2 \cdot \tau^2 \ll 1$, Alors que lorsque la fréquence augmente et qu'ainsi $\omega^2 \cdot \tau^2 > 1$, elle est diminuée.

Par opposition au mouvement des charges libres, celui des charges liées correspond à 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 » sur de longues distances et donner lieu à un phénomène de transport.

II.5 Différents types de polarisation et propriétés diélectriques:

Pour les matériaux diélectriques, l'application d'un champ électrique induit des mouvements des porteurs de charges. L'effet de ces mouvements est appelé polarisation induite.

La caractérisation dynamique du diélectrique est gouvernée microscopiquement essentiellement par l'orientation dipolaire : on rappelle ci-dessous les différentes formes de polarisation [23].

- a) **Polarisation électronique** : ce type de polarisation apparaît dans les domaines de fréquence qui caractérisent aussi le rayonnement électromagnétique dans l'ultraviolet et le visible. Il correspond à la déformation des couches externes du nuage électronique des différents atomes constitutifs du matériau étudié. Le temps de relaxation associé à ce phénomène est de l'ordre de 10^{-15} secondes.
- b) **Polarisation ionique (atomique)** : elle est due à l'induit un déplacement des ions positifs par rapport aux ions négatifs sous l'action d'un champ appliqué. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au Téra Hertz ($f < 10^{12}$ Hz).
- c) **Polarisation d'orientation (dipolaire)** : (ou de Debye). Elle correspond à l'alignement sous le champ des dipôles permanents présents dans le diélectrique. (à l'ordre de Giga Hertz) [24,25].

d) Polarisation de charge d'espace (Maxwell-Wagner-Sillars) : elle s'observe dans les matériaux qui présentent de nombreuses « *charges libres* », qu'elles soient ioniques ou électroniques. Elle intervient surtout 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 même 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 correspondre à l'accumulation de charges au niveau de la séparation des différents constituants du diélectrique, comme aux joints de grain par exemple.

La polarisation interfaciale peut intervenir dans certaines applications. Elle correspond à des dynamiques très lentes, et provient de l'accumulation de charges aux interfaces entre différentes phases (électrode/diélectrique) ou matériaux de permittivités et de conductivités différentes [26]. 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. Ce type de polarisation est encore appelé effet Maxwell-Wagner et Sillars et se manifeste en basse fréquence (10^{-1} à 10^2 Hz) suivant la conductivité de la charge. Les temps de vie de ce type de polarisation ou c'est-à-dire type de couple charge/site, 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. Toutefois, ce handicap peut être contourné dans certains cas, en utilisant différents procédés, suivant le type de spectroscopie utilisé : la spectroscopie d'impédance complexe (SIC).

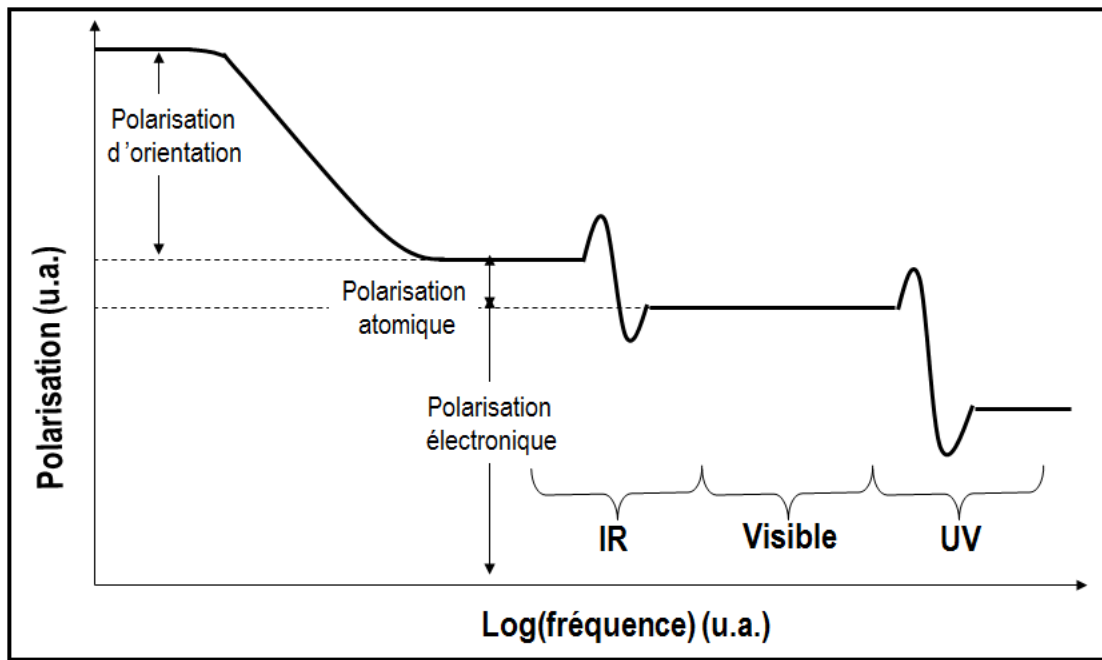


Figure II.5 : Domaines de prédominance des principales polarisations observés en fonction de la fréquence d'étude. (u.a. signifie unité arbitraire).

La [figure II.6](#) présenté les différents types de polarisation.

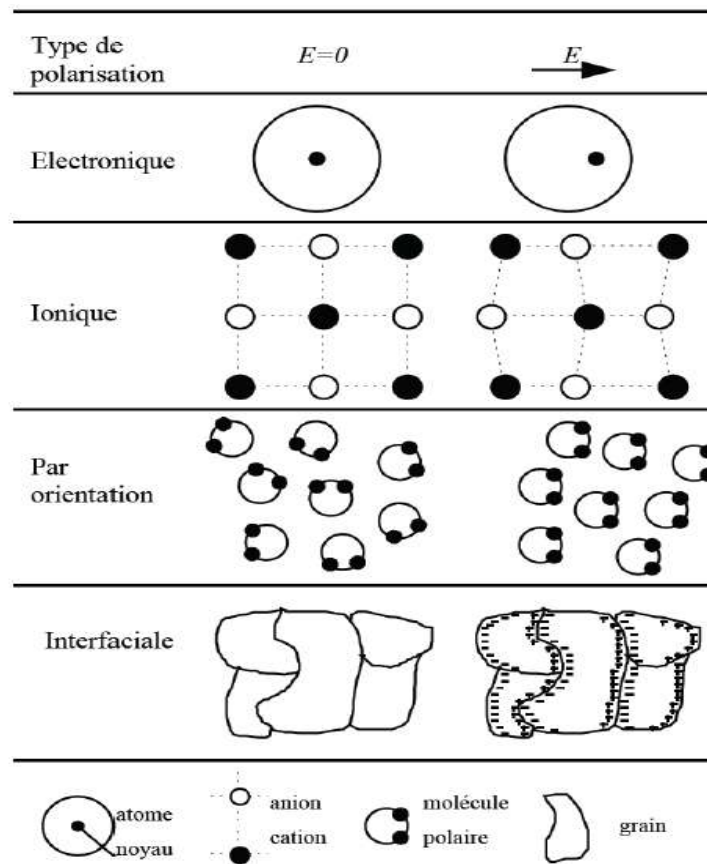


Figure II.6 : Illustration schématique des différents mécanismes de polarisation [27].

En effet, on peut dire que l'application d'un champ électrique à une température donnée, induit les porteurs de charges dépiégées 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 plus ou moins corrélée et localisée. Ils suivent un mouvement d'ensemble sur des distances restreintes [28,29]. Tandis que, qu'en l'absence d'un 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. 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 possède 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 une distance moyenne $\lambda_{liées}$ entre deux sites voisins sur le temps moyen $\tau_{liées}$. Ce dernier est évidemment proportionnel à distance moyenne 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. Nous avons donc, à une température donnée, une distribution de dipôles ou couples porteurs de charge-site qui est à l'origine d'un courant de polarisation dans le matériau.

Dans la mesure où il existe plusieurs types de dipôles ou plusieurs types de couples charge/site, il nous est possible par décomposition du courant de polarisation à différentes températures de déterminer leur distribution en temps de relaxation et en énergies.

II.5.1 Courants de polarisation :

Les Courants dans les matériaux diélectriques sont appelées *les courants de polarisation*, sont des phénomènes facilement observables dans les matériaux ne contenant pratiquement que des porteurs des charges liées. Ces matériaux, 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 le vecteur de polarisation en tout point du diélectrique : \vec{p} . La distribution de porteurs de charges liées dans leurs sites d'accueil au sein du matériau diélectrique est équivalente au courant électrique dû à la polarisation. On a observé expérimentalement que la polarisation d'un milieu diélectrique met un certain temps à apparaître, elle n'est donc pas instantanée, ce qui caractérise la nature des porteurs de charges liés et leur localisation dans le milieu diélectrique. L'état initial dépolarisé et l'état final dépolarisé, séparés par une barrière d'énergie, ont un temps de relaxation qui retarde l'apparition du phénomène de polarisation.

La [figure II.7](#) représente le phénomène de polarisation associé au processus de saut ionique entre états locaux.

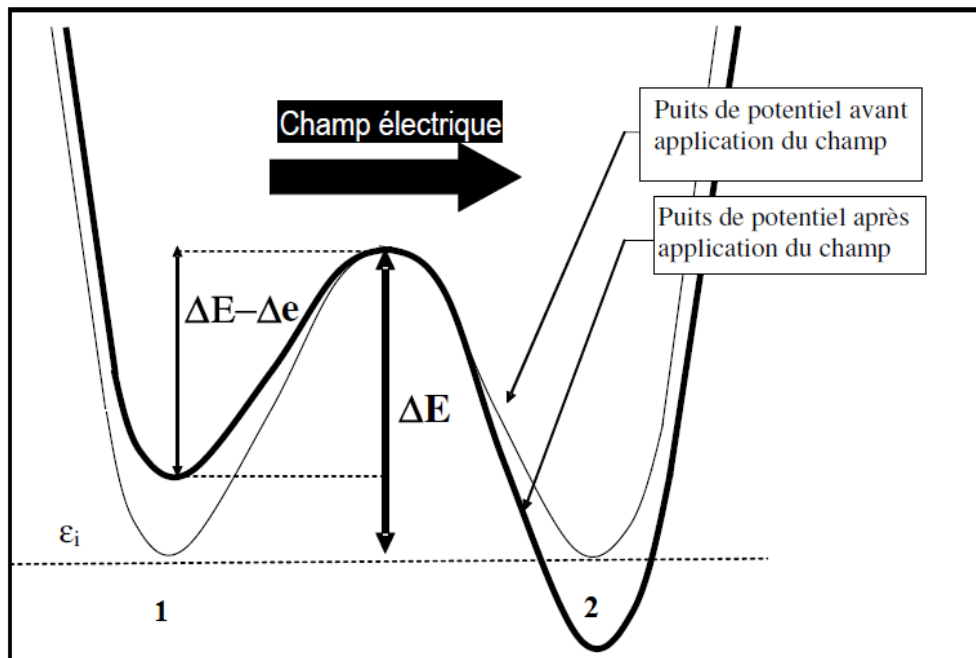


Figure II.7 : Représentation du modèle du double puits de potentiel, entre les minima (ou sites) 1 et 2, avant et après l'application d'un champ électrique, qui fournit l'énergie Δe fonction de la distance, ϵ_i est l'énergie d'une particule située dans le site, son état d'équilibre.

Le temps caractéristique de ce phénomène s'écrit par la forme suivante :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad (\text{II.33})$$

où :

ΔE est l'énergie nécessaire à la réorientation du dipôle considéré (comme une barrière d'activation),

τ_0 le facteur pré-exponentiel. Ce facteur, est inversement proportionnel à la fréquence d'oscillation propre au porteur de charge piégé.

Lorsque, on ne tient compte que du mouvement oscillatoire, alors, 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. Donc, l'évolution de la probabilité d'occupation de ce site est donnée par :

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = -\Gamma'_i \Gamma_i \quad (\text{II.34})$$

où :

Γ_i : la probabilité d'occupation de ce site i ,

Γ'_i : la probabilité d'extraire un porteur de charge de son site d'accueil.

L'ion porteur de la charge, atteindre un nouvel état situé piégé, provoqué par le processus de saut (il faut également tenir compte de l'énergie apportée par le champ électrique à chaque particule qui a effectué un saut). La densité de courant J_p , provoqué par ce déplacement correspond au signe prés, à la variation temporelle de la polarisation d'orientation qui en est la cause ;

$$J_p = \frac{-dp}{dt} = -n_i \cdot Ze \cdot \lambda_i \cdot \cos(\alpha_i) \cdot \frac{d\Gamma_i}{dt} \quad (\text{II.35})$$

où :

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

λ_i : est la distance de saut,

α_i : l'angle entre l'axe de saut et la direction du champ électrique.

Dans un système idéal, l'intégration de l'équation (II.34), en fonction du temps, comme suivant :

$$\Gamma_i(t) = \Gamma_i(0) + [\Gamma_i(\infty) - \Gamma_i(0)] \exp\left(-\frac{1}{\tau} \cdot t\right) \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{1}{\Gamma'_i} \quad (\text{II.36})$$

A l'équilibre, la distribution des particules aux sites est régie par la distribution de Maxwell-Boltzmann, on peut écrire :

$$\Gamma_i(0) = n_i \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{KT}\right) \quad (\text{II.37})$$

où :

ε_i est l'énergie d'une particule située dans le site i , dans son état d'équilibre.

et aussi déterminer :

$$\Gamma_i(\infty) = n_i \cdot \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon_i + E \cdot Ze \cdot \lambda_i \cdot \cos(\alpha_i)}{KT}\right)\right] \quad (\text{II.38})$$

En remplaçant les équations (II.37) et (II.38) dans l'équation (II.36), On trouve ainsi :

$$\Gamma_i(t) = n_i \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{KT}\right) + n_i \cdot \left[\exp\left[-\left(\frac{\varepsilon_i + E \cdot Ze \cdot \lambda_i \cdot \cos(\alpha_i)}{KT}\right)\right] - \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{KT}\right) \right] \exp\left(-\frac{1}{\tau} \cdot t\right) \quad (\text{II.39})$$

On dérive cette équation par rapport au temps ;

$$\frac{d\Gamma_i(t)}{dt} = -\frac{n_i}{\tau} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{KT}\right) \cdot \left[\exp\left(-\frac{E \cdot Ze \cdot \lambda_i \cdot \cos(\alpha_i)}{KT}\right) - 1 \right] \exp\left(-\frac{1}{\tau} \cdot t\right) \quad (\text{II.40})$$

Dans les conditions expérimentales utilisées, on a, le terme $\left(\frac{E \cdot Ze \cdot \lambda_i \cdot \cos(\alpha_i)}{KT}\right)$ est plus inférieur à un $\left(\frac{E \cdot Ze \cdot \lambda_i \cdot \cos(\alpha_i)}{KT} \ll 1\right)$, On peut donc utiliser l'approximation suivante:

$$\left[\exp\left(-\frac{E \cdot Ze \cdot \lambda_i \cdot \cos(\alpha_i)}{KT}\right) - 1 \right] \approx 1 - \frac{E \cdot Ze \cdot \lambda_i \cdot \cos(\alpha_i)}{KT} \quad (\text{II.41})$$

Ainsi, l'équation (II.40) devient la suivante :

$$\frac{d\Gamma_i(t)}{dt} = \frac{n_i}{\tau} \cdot \frac{E \cdot Ze \cdot \lambda_i \cdot \cos(\alpha_i)}{KT} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{KT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{1}{\tau} \cdot t\right) \quad (\text{II.42})$$

En remplaçant l'équation (II.42) dans l'équation (II.35), On trouve ainsi :

$$J_p(t) = \frac{-dp(t)}{dt} = -\frac{E \cdot [n_i \cdot Ze \cdot \lambda_i \cdot \cos(\alpha_i)]^2}{KT \cdot \tau} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{KT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{1}{\tau} \cdot t\right) \quad (\text{II.43})$$

Cette relation montre, que la réponse du courant lorsqu'on applique une brusque variation de champ électrique, peuvent se déplacer des charges liées de l'échantillon sur de courtes distances, suit une loi exponentielle.

L'équation (II. 43), peut être simplifiée comme suit :

$$J_p(t) = \frac{-dp(t)}{dt} = A \cdot E \cdot \exp\left(-\frac{1}{\tau} \cdot t\right) \quad (\text{II.44})$$

avec : $A = -\frac{[n_i \cdot Ze \cdot \lambda_i \cdot \cos(\alpha_i)]^2}{KT \cdot \tau} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{KT}\right)$.

Il est en connaissant la loi de variation, en fonction du temps, du champ électrique qui lui est imposé, nous pouvons déterminer l'évolution temporelle : $J_p(t)$ pour la densité du courant circulant dans l'échantillon, pour assimilée de la variation du champ électrique appliqué. Il suffit de partager l'intervalle entre l'état initial et l'état final, i.e., 0 et t , respectivement des périodes initiales, $d\alpha$, toutes égales. Pour la réponse transitoire de cette densité de courant à une brusque variation élémentaire du champ, que nous avons calculé précédemment ;

$$J_p(t) = A \cdot \int_0^t \exp\left[-\frac{1}{\tau} \cdot (t - t')\right] \cdot \frac{dE'}{dt'} dt' \quad (\text{II.45})$$

où :

t' : est une variable d'intégration muette.

D'après l'équation (II.26), la dérivée du potentiel dans l'équation (II.45), elle s'écrit :

$$\frac{dE'(t')}{dt'} = -E_0 \cdot i\omega \cdot \exp(-i\omega t') \quad (\text{II.46})$$

Pour transformer l'équation (II.45), au forme simple, nous utilisons l'intégration par partie et changement de variable, $t' = t - \varphi$, elle devient sous la forme suivante :

$$J_p(t) = A. \int_0^t \exp(-\frac{1}{\tau} \cdot \varphi) \cdot \frac{dE(t-\varphi)}{d\varphi} d\varphi \quad (\text{II.47})$$

L'équation (II.47), permet finalement d'écrire avec l'équation (II.46) :

$$J_p(t) = A. i\omega. E_0. \exp(-i\omega t) \cdot \int_0^t \exp(-\frac{1}{\tau} \cdot \varphi) \cdot \exp(i\omega\varphi) d\varphi \quad (\text{II.48})$$

donc :

$$\frac{J_p(t)}{E_0 \cdot \exp(-i\omega t)} = A. i\omega. \int_0^t \exp(-\frac{1}{\tau} \cdot \varphi) \cdot \exp(i\omega\varphi) d\varphi \quad (\text{II.49})$$

soit :

$$\frac{J_p(\omega)}{E(\omega)} = A. i\omega. \int_0^t \exp(-\frac{1}{\tau} \cdot \varphi) \cdot \exp(i\omega\varphi) d\varphi \quad (\text{II.50})$$

Pour calculer l'intégrale suivant $\int_0^t \exp(-\frac{1}{\tau} \cdot \varphi) \cdot \exp(i\omega\varphi) d\varphi$, on utilise la transformée de **Laplace** de la fonction $\exp(-\frac{1}{\tau} \cdot \varphi)$, donc sa valeur est :

$$\int_0^t \exp(-\frac{1}{\tau} \cdot \varphi) \cdot \exp(i\omega\varphi) d\varphi = \frac{1}{1+i\omega\tau} \quad (\text{II.51})$$

En remplaçant l'équation (II.51) dans l'équation (II.50), On trouve ainsi :

$$\frac{J_p(\omega)}{E(\omega)} = A. \frac{i\omega}{1+i\omega\tau} \quad (\text{II.52})$$

Cette équation montre la relation entre la densité de courant et le champ électrique alternatif, en fonction de pulsation ω expérimentalement, ce rapport est proportionnel à l'inverse de l'impédance Z_p^* du circuit électrique équivalent étudié théoriquement, qui apparaît ainsi comme une grandeur complexe , d'où:

$$Z_p^*(\omega) = A. \frac{i\omega}{1+i\omega\tau} \quad (\text{II.53})$$

Le facteur de proportionnalité qui relie ce rapport à l'inverse de l'impédance, rend simplement compte des caractéristiques géométriques de l'échantillon.

Les calculs d'impédance à partir des représentations par circuits électriques équivalents conduisent à [30]:

$$Z_p^*(\omega) = \frac{1}{i.C_0.\varepsilon_p^*.\omega} \quad (\text{II.54})$$

où :

ε_p^* est la permittivité complexe (ou la constante diélectrique complexe) de l'échantillon,

C_0 est la capacité du condensateur considéré s'il était rempli de vide.

En faisant correspondre les deux équations (II.53) et (II.54), on trouve ainsi :

$$\frac{A.i\omega}{1+i\omega\tau} = \frac{1}{i.C_0.\varepsilon_p^*.\omega} \quad (\text{II.55})$$

Finalement, si l'on attribue aux échantillons étudiés une permittivité relative ε_s par rapport au vide, l'expression devient :

$$\varepsilon_p^* = \frac{\varepsilon_s}{1+i\omega\tau} \quad (\text{II.56})$$

La permittivité diélectrique complexe de l'échantillon étudié ε_p^* , est une grandeur complexe qu'on peut écrire sous la forme :

$$\varepsilon_p^* = \varepsilon_p' - i\varepsilon_p'' \quad (\text{II.57})$$

où :

ε_p' : est la permittivité diélectrique réelle ou relative ou constante diélectrique, représente le transfert d'énergie par les courants de déplacement,

ε_p'' : est la permittivité diélectrique imaginaire traduit la dissipation d'énergie liée au déplacement ou à la réorientation des porteurs de charges. Correspond à la perte d'énergie due au retard de la polarisation.

Les signes des parties réelles et imaginaires des propriétés étudiées sont choisis de manière à obtenir des valeurs positives pour chaque valeur mesurée.

Dans les diélectriques réels, la polarisation est la somme de nombreux processus avec des temps de relaxation différents. Ainsi, 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 concerne la technique, i.e. SIC, que nous utilisons dans cette étude. Ces contributions sont rassemblées sous le terme ε_∞ . On aboutit finalement à le modèle proposé par Debye [31], qui décrit le comportement d'un échantillon diélectrique, contenant un seul type de dipôles, en fonction de la pulsation ω du champ électrique qui lui est appliquée, suit une loi du type :

$$\varepsilon_p^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+i\omega\tau} \quad (\text{II.58})$$

En séparant les parties réelle et imaginaire de l'équation (II.58) donne,

$$\varepsilon_p'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2} \quad (\text{II.59})$$

et

$$\varepsilon_p''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad (\text{II.60})$$

soit :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon_p''(\omega)}{\varepsilon_p'(\omega)} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega\tau}{(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty + \omega^2\tau^2)} \quad (\text{II.61})$$

où :

$\tan(\delta)$: est la tangente de perte (δ est l'angle de perte).

$\varepsilon_p'(\omega)$, $\varepsilon_p''(\omega)$ et $\tan(\delta)$, représentent caractéristiques de la réponse diélectrique des matériaux dipolaires. Ces équations (II.58) - (II.61) sont appelées équations de Debye; (Figure II.8).

Que l'on peut aussi écrire :

$$Y_1 = \frac{\varepsilon_p' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{II.62})$$

$$Y_2 = \frac{\varepsilon_p''}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{II.63})$$

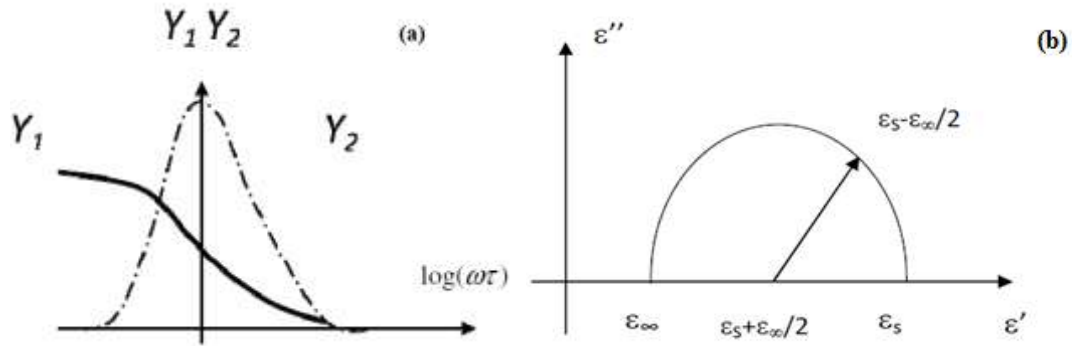


Figure II.8 : a) Représentation théorique de l'adsorption théorique de Debye b) Diagramme de Cole-Cole.

La Figure II. (8.b) représentant $\varepsilon''(\omega)$ en fonction de $\varepsilon'(\omega)$, dit diagramme de Cole-Cole [32], est un demi-cercle de rayon $\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2}$ centre en $(\varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2}; 0)$. Elle permet d'apprécier les écarts entre le comportement réel du système et la théorie à temps de relaxation unique qui vient d'être exposée.

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.8a). Cet effet à maximum est connu sous le nom d'absorption dipolaire de Debye.

À partir de l'équation (II.55) on peut également montré que la partie réelle de la conductivité de polarisation qui est définie par : $\sigma_p'(\omega) = \varepsilon_0 \omega \cdot \varepsilon_p''(\omega)$, devient comme suivant :

$$\frac{\sigma_p'(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{II.64})$$

II.6 Relation entre phénomène de polarisation et conductivité en courant continu :

Nous avons rappelé dans les deux sous-chapitres précédents, les représentations des deux phénomènes de polarisation et de conduction ionique puis les calculs qui conduisent à exprimer les conductivités correspondantes les équations. (II.32) et (II.64). 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.9) et un modèle de sauts de charges « liées » (Figure II.9). 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 :

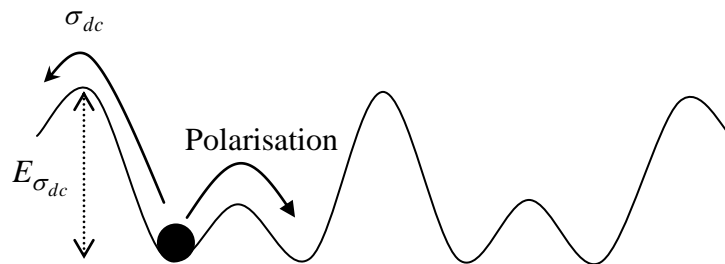


Figure II.9 : Représentation combinée des phénomènes de polarisation et de conduction ionique.

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.

En fait, dans la plupart des systèmes réels, la conductivité mesurée en courant alternatif $\sigma_{ac}(\omega)$ apparaît comme la somme de deux termes, le premier relié à la composante diffusive σ_{dc} et le seconde aux pertes diélectriques. On écrit la loi qualifiée d'universelle par Jonscher [33].

$$\sigma_{ac}'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_p'(\omega) \quad (\text{II.65})$$

Cela signifie que ces contributions agissent en parallèle, autrement dit que les permittivités et conductivités s'additionnent. Nous résumons sur la (figure II.10) 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 :

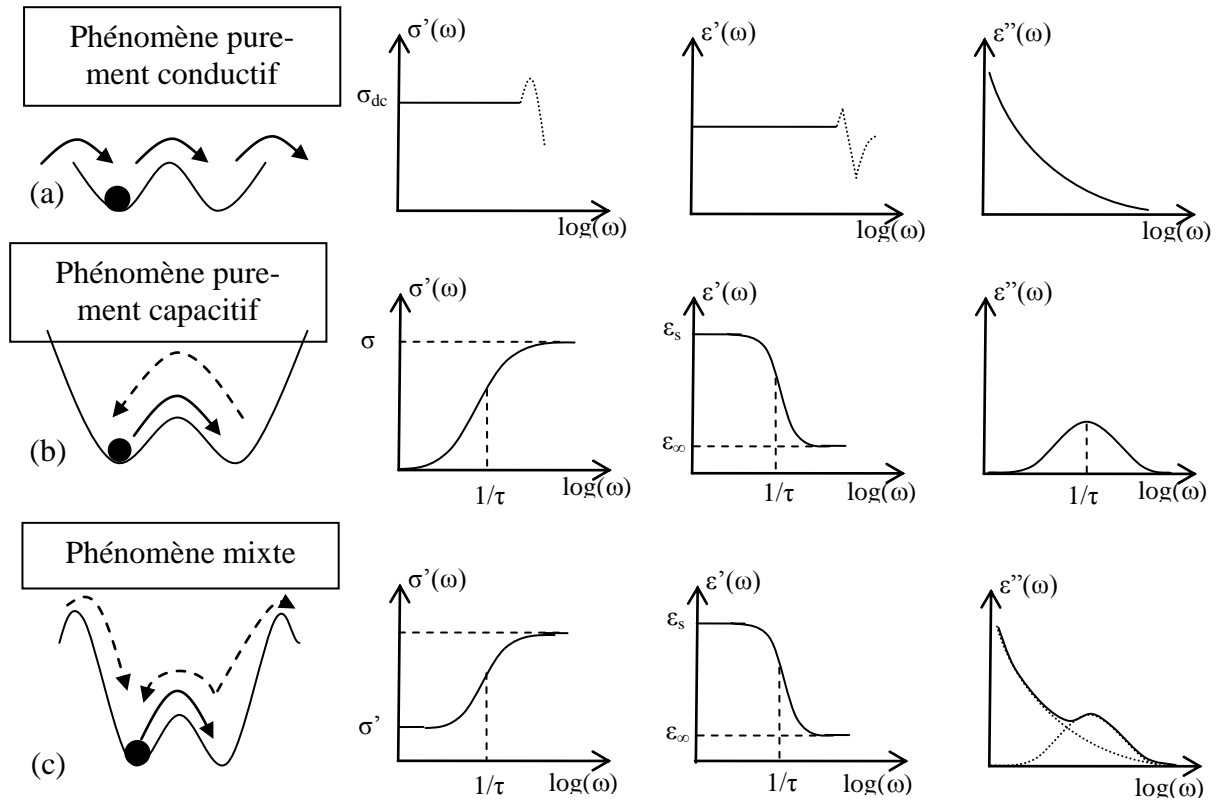


Figure II.10 : spectres de conductivité réelle, de permittivité réelle et de permittivité imaginaire (appelées également pertes diélectriques). Cas d'un processus de conduction pur (a), de réorientation dipolaire pure (b) et d'un mélange des deux contributions (c)

On peut considérer que la plus grande barrière d'énergie possible associée au processus de polarisation (Figure II.10) correspond à celle nécessaire à la transition ion lié \rightarrow ions libre et qu'elle peut en conséquence être assimilée à la barrière ΔE_s équation (II.23). Connaissant ΔE_s via les mesures de polarisation et ΔE_{dc} via les mesures de conductivité dc, il est alors possible d'accéder à la barrière ΔE_μ caractéristique de la mobilité. Cette approche a déjà été validée dans le cas de verre ionique [33].

II.7 Mesure des énergies d'activation ΔE_{dc} :

II.7.1 Déterminée l'énergie d'activation ΔE_{dc} par mesure la conductivité ionique :

Dans notre travail, nous ne souhaitons nous intéresser qu'à la composante de conductivité en courant continu. D'après la (Figure II.3), la valeur de σ_{dc} à une température donnée peut être extraite à partir de la valeur obtenue dans la zone de fréquence où $\sigma'(\omega)$ est constante.

Il est ainsi possible de remonter aux valeurs de ΔE_{dc} en mesurant plusieurs isothermes puis en traçant l'évolution de la conductivité dc en s'appuyant sur le modèle de Nernst-Einstein (équation II.21):

$$\sigma_{dc}(T) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-\Delta E_{dc}}{KT}\right) \quad (\text{II.66})$$

Qui exprimé en logarithme conduit à l'expression :

$$\log(\sigma_{dc} \cdot T) = \log(\sigma_0) + \log\left(e^{-\frac{\Delta E_{dc}}{KT}}\right) \quad (\text{II.67})$$

Le tracé de la fonction $\log(\sigma_{dc} \cdot T) = f(1/T)$ permet à priori de pouvoir remonter aux valeurs de σ_0 et de ΔE_{dc} .

Plusieurs cas sont alors observables :

- i) le tracé de la fonction $\log(\sigma_{dc} \cdot T) = f(1/T)$ conduit à une droite dont le coefficient directeur est ΔE_{dc} et l'ordonnée à l'origine $\log(\sigma_0)$. Cela signifie que les paramètres σ_0 et ΔE_{dc} sont des paramètres indépendants de la température. Cette situation est la plus répandue puisque les termes σ_0 et ΔE_{dc} n'ont à priori aucune raison d'être fortement dépendant de la température dans un matériau à l'état d'équilibre tant qu'il ne subit pas de transformation de phase. Si le matériau subissait dans le domaine de température étudié un changement de phase du 1^{er} ordre, σ_0 et ΔE_{dc} serait alors brutalement modifiée et la fonction $\log(\sigma_{dc} \cdot T) = f(1/T)$ apparaîtrait scindée en deux droites caractérisant chacune les deux phases. Ces comportements sont représentés sur la figure suivante :

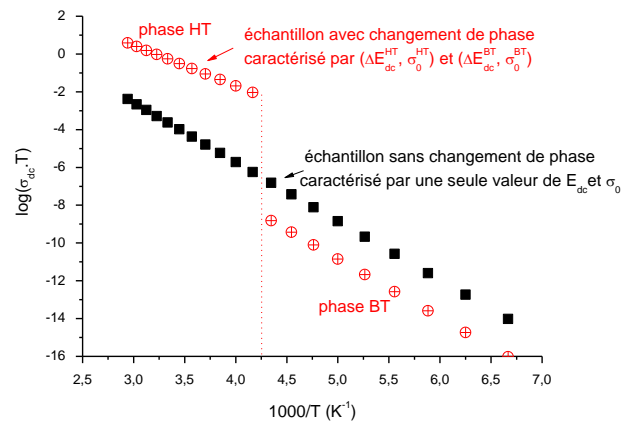


Figure II.11 : Représentation type d'un diagramme de Nernst-Einstein lorsque le matériau étudié subit ou ne subit pas de transformation de phase du premier ordre.

ii) le tracé de la fonction $\log(\sigma_{dc} \cdot T) = f(1/T)$ conduit à une courbe non linéaire. Selon la courbure, cela peut indiquer soit le changement progressif du mécanisme de conduction soit des changements de phases de 2^{ème} ordre. Dans la première situation, i.e. changement de mécanisme de conduction, il suffit d'étendre le domaine de température étudié de manière à pouvoir caractériser chacun des mécanismes au-delà de la zone de transition. On peut ainsi accéder aux valeurs de σ_0 et ΔE_{dc} pour chacun d'eux. Dans le deuxième cas, la situation est plus difficile car les termes σ_0 et ΔE_{dc} n'ont plus de sens absolu mais uniquement local (voir Figure II.12). Le modèle qui rend compte de ce type de phénomène est explicité plus en détails dans le chapitre IV.

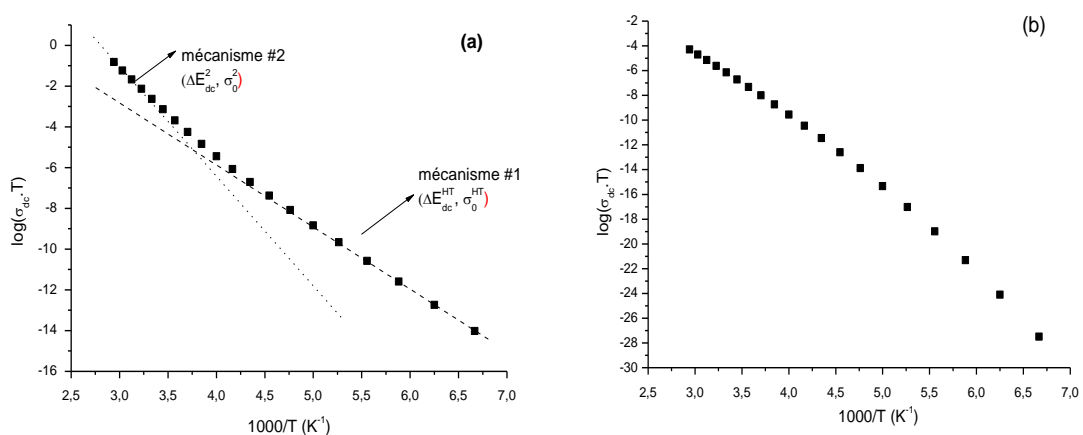


Figure II.12 : Représentation type d'un diagramme de Nernst-Einstein lorsque le matériau étudié subit une transformation complexe soit lié au passage progressif d'un mode de conduction à un autre (a) soit lié à un changement de phase de type ordre/désordre modèle (VTF) (b).

II.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les principaux types de population, telle que les termes de diffusion et polarisation, le dernier, est décrit comme un processus de saut 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 : **libres** et charges **liées**.

Nous avons montré que le comportement de transport ionique dépend essentiellement des **énergies d'activation** qui caractérisent l'échantillon. Les méthodes, que nous avons mises en œuvre dans ce travail, nous ont permis d'abord de déterminer ces **énergies d'activation** des charges libres qui peuvent être détectées qu'il existe deux types de démarche pour parvenir à ce but, c'est le principe d'étude du chapitre III.

II. 9 Références bibliographiques :

- [1] P. J. Vuarchex, "Les diélectriques", Techniques de l'Ingénieur, (2013).
- [2] S. W. Martin, "Ionic conduction in phosphate glasses", *Journal of the American Ceramic Society*, 74(8), 1767-1784, (1991).
- [3] M. Kharroubi, H. Assad, S. Balme, L. Gacem, C. Maghni, Influence of Zn /Co Ratio on Dielectric Behaviour of $\text{Na}_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{P}_2\text{O}_7$ Glasses, *Ionics*, 22(12), 2355–2361, (2016).
- [4] E. Warburg, *Wiedem, Ann. der Physik und Chemie*, 21, 622, (1884).
- [5] W. Van Gool, *Fast Ion Transport in Solids*, North-Holland. Amsterdam, (1973).
- [6] P. Hagenmuller and W. Van Gool, Editors, *Solid Electrolytes*, Academic Press, New York, (1978).
- [7] E. C. Subbarao, *Solid Electrolytes and Their Applications*, Plenum Press, (1980).
- [8] J. E. Huheey, E. A. Keiter, et R. L. Keiter, *Chimie inorganique*. De Boeck Supérieur, (1996).
- [9] S. M. Sze, *Semiconductor devices: physics and technology*. John Wiley & Sons, (2008).
- [10] A. Chandra, A. Bhatt, A. Chandra, "Ion Conduction in Superionic Glassy Electrolytes: An Overview", *Journal of Materials Science & Technology*, 29(3), 193-208, (2013).
- [11] S. Bhattacharya, A. Ghosh, "Conductivity spectra in fast ion conducting glasses: Mobile ions contributing to transport process", *Physical Review B*, 70(17), (2004).
- [12] O. L. Anderson and D. A. Stuart, "Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods", *Journal of the American Ceramic Society*, 37(1), 573, (1954).
- [13] D. Ravaine and J. L. Souquet, "A thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses. part 1: Correlation of the ionic conductivity with the chemical potential of alkali oxide in oxide glasses", *Phys. Chem. Glasses*, 18(2), 27, (1977).

- [14] A. Diby, G. Kra, D. H. Boigny, "étude des transformations et thermiques et des propriétés électriques des verres du système $(Ag_2Te)_x(GeTe_2)_{1-x}$ ($0 < x < 1$) en fonction de la composition". J. Soc. Ouest-Afr. Chim, 024, 45-53, (2007).
- [15] M. Kharroubi, Étude par Analyse Thermogravimétrique et Spectroscopie d'Impédance Complexe du système Montmorillonite-eau, thèse de doctorat de l'Université d'Oran, (2009).
- [16] B. Hilczer, *Elektrety i piezopolimery*, PWN, Warszawa, (1992).
- [17] S. R. Elliot, "A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors", *Advances in Physics*, 36(2), 135-217, (1987).
- [18] J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications". John Wiley and Sons, Wiley Interscience, Second Edition, (2005).
- [19] S. Chouaib, A. Ben Rhaiem, and K. Guidara, "Dielectric relaxation and ionic conductivity studies of $Na_2ZnP_2O_7$ ", *Journal of Indian Academy of Sciences*, 34(4), 915–920, July, (2011).
- [20] A. K. Jonscher, "The universal dielectric response", *Nature*, 267(5613), 673–679, June, (1977).
- [21] A. R. Long, "Frequency-Dependent Loss in Amorphous Semi-Conductors", *Advances in Physics*, 31(5), 553-637, (1982).
- [22] The Philosophical Magazine: "Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors", *A Journal of Theoretical Experimental and Applied Phys-Ics, Series 8*, 22, 903-922, (1970).
- [23] R. Coelho, B. Aladenize, "Les Diélectriques : propriétés diélectriques des matériaux isolants", *Traité des nouvelles technologies, série matériaux*, Hermès, Paris, (1993).
- [24] A. R. Von Hippel, "Dielectrics and waves", Artech House, Boston London, (1995).
- [25] A. K. Jonscher, "Dielectric Relaxation in Solids", Chelsea Dielectrics Press, London, (1983).
- [26] J. R. Macdonald, "Relaxation in systems with exponential or Gaussian distribution of activation energies", *J. Appl. Phys.* 61(2), 700-713, (1987).

- [27] S. Orłowska, "Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale", Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, (2003).
- [28] S. Golin, "Polarization conductivity in p-type germanium", *phys. Rev.* 132, 178, (1963).
- [29] H. Frölich, *Theory of dielectrics*. Oxford University, London, (1949).
- [30] D. K. Pradhan, R. N. P. Choudhary, B. K. Samantaray, "Studies of Dielectric Relaxation and AC Conductivity Behavior of Plasticized Polymer Nanocomposite Electrolytes", *Int. J. Electrochem. Science*, 3, 597 – 608, (2008).
- [31] P. Debye, "Polar molecules", *Chemical Catalogue Company*, New York, 109-124, (1929).
- [32] K. S. Cole, R. H. Cole, "Dispersion and Absorption in Dielectrics", *J. Chem. Phys.* 9, 341, (1941).
- [33] A. K. Jonscher, "Analysis of alternative current properties of ionic conductors", *J. Mater. Science*, 13, 553-562, (1978).

Chapitre III :

**Théorie de la Fonctionnelle
de la Densité (D.F.T)**

III.1 Introduction :

Pour comprendre les différentes propriétés physiques des matériaux, il est nécessaire d'étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. L'une de ces méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT développée par Hohenberg et Kohn [1].

En effet, elle est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides.

III.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité sont celles qui dans la pratique sont utilisées en sciences des matériaux. Leur validité n'a été acquise qu'à posteriori, par l'expérience accumulée pendant ces dernières années. Cette théorie a été élaborée dans les années 60 par Hohenberg- Kohn [2] et Kohn-Sham [3]. C'est une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème de N fermions en interaction qui donne en principe exactement l'état fondamental solution de cette équation, moyennant la connaissance d'une certaine fonctionnelle de la densité électronique du système. Ce dernier restant inconnu, on doit recourir à diverses approximations.

L'idée fondamentale de cette théorie est de prendre la densité électronique de l'état fondamental $n(r)$ comme variable principale, et d'écrire toute autre grandeur en fonction de cette variable. Cette théorie est basée sur un principe variationnel, qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental.

Thomas (1927) et Fermi [4,5] furent les premiers à avoir introduit la densité électronique dans leurs calculs. Après leurs travaux, la DFT a été relancée de nouveau en 1964 par Hohenberg-Kohn [2] et Kohn-Sham [3], et ce n'est qu'à l'issue de leurs travaux (Kohn-Sham), au milieu des années 60, que la DFT a permis de traiter de façon réaliste le problème à N corps. Ils ont traité le problème à N corps à l'aide des équations de type de Schrödinger à une seule particule nommées "les équations de Kohn-Sham", la résolution de ces équations conduit à l'énergie totale $E[n(r)]$, et à la densité électronique $n(r)$ de l'état fondamental.

Notre objectif consiste, plus modestement, à entreprendre la fabrication d'un outil qui permette d'utiliser commodément les résultats obtenus par des calculs fondés sur la Méthode d'Egalisation des Electronégativités, ou plus généralement sur les principales lois énoncées à partir des développements théoriques de la D.F.T. Nous cherchons à obtenir ainsi un schéma global d'interprétation des évolutions observées quand on effectue des mesures de relaxation diélectrique, sur des échantillons de verres.

Evidemment, ce travail constitue un cadre beaucoup trop étroit pour que ce problème puisse y être traité dans son ensemble. Nous avons donc volontairement restreint notre attention, dans cet ouvrage, à l'étude de l'influence des cations dopants sur la structure vitreuse.

Cependant, cet ouvrage fait aussi partie d'un effort de plus longue haleine, dont l'ambition avouée, est bien d'élaborer cet instrument de médiation indispensable entre les concepts récemment définis grâce aux progrès des travaux théoriques, et l'interprétation des mesures de relaxation diélectrique, que nous sommes l'un des rares laboratoires à effectuer sur des verres.

L'utilisation, désormais courante de la D.F.T, a permis en effet de progresser considérablement, dans l'étude des réactions chimiques, en construisant de nouvelles notions, comme Hard and Soft Acides and Bases [3]. Cet effort s'est étendu à la réactivité hétérogène et plus particulièrement aux verres susceptibles d'être utilisés comme catalyseurs, donnant ainsi l'occasion de définir, encore, de nouvelles grandeurs comme le concepts de CSA (Charge Sensitive Activity), élaboré par W.J. Mortier et R.F.Nalewajski, sur les zéolites [4,5].

La démarche que nous nous proposons de suivre maintenant, s'inscrit donc tout naturellement dans la suite logique des travaux précédemment réalisés au laboratoire. Il s'agit d'essayer de construire un instrument de médiation qui permette d'utiliser les résultats les plus récents de la D.F.T (densité fonctionnelle théorique) pour comprendre les comportements observés sur nos échantillons quand on met en œuvre une technique expérimentale elle-même relativement récente : la relaxation diélectrique.

Dans cette partie, nous allons tenter de montrer que la valeur de l'énergie d'interaction ion- réseau déterminé à partir des mesures de relaxation diélectrique, peut aussi être évaluée qualitativement à partir d'une approche basée sur le concept de la D.F.T. Dans des travaux ultérieurs [6], ils ont montré qu'il est possible de déterminer, par des mesures de relaxation diélectrique, l'énergie ΔE_{ex} associée au dépiégeage des cations substitués à la surface des verres oxyde. Cette énergie constitue l'une des composante de l'énergie d'activation ΔE_{odc} associée au phénomène de conduction dans ces solides. En effet, on écrit habituellement :

$$\Delta E_{\sigma dc} = \Delta E_{ex} + \Delta E_{mig} \quad (\text{III.1})$$

Où, ΔE_{mig} désigne l'énergie de migration, nécessaire au déplacement dans le solide des espèces chargées, déjà extraites de leur site d'accueil.

L'hypothèse fondamentale de cette approche consiste à supposer que l'énergie d'extraction ΔE_{ex} peut être étudiée de la même façon que celle de la pseudo-réaction chimique suivante :



Où, M désigne le cation responsable de la réorientation dipolaire et "site M^+ " l'espèce formée par le cation piégé dans son site. Ce type de mécanisme a déjà été étudié par plusieurs auteurs [7,8], ils ont montré que les échanges électroniques qui l'accompagnent peuvent être décrits en déterminant le potentiel chimique des électrons dans son milieu d'environnement. Cette évaluation du potentiel chimique des électrons, dans chacune des deux espèces mise en jeu, aboutit à donner une estimation du transfert de charge δN , qui intervient entre le cation et le site, au cours de processus d'échange. Il est possible de calculer la partie électronique δE_{el} de l'énergie de saut qui permet à un cation de s'extraire de son site d'accueil.

On s'aperçoit alors que cette énergie est décomposable en une somme de trois contributions qui peuvent être répertoriées de la façon suivante :

L'énergie covalente δE_{cov} s'additionne à l'énergie produite par le travail électrique électrostatique δE_{elect} et à la variation d'énergie de polarisation δE_{pol} des espèces concernées.

III.2.1 Le potentiel chimique des électrons dans le cortège électronique du cation :

L'énergie du cortège électronique de toute espèce chimique (atome, ion, groupements d'atomes.), peut toujours être considéré comme une fonctionnelle de sa densité électronique en chaque point de l'espace, suivant la théorie de la fonctionnelle de densité, développée depuis une vingtaine d'années à partir des théorèmes de Hellman-Feynman et de Hohenberg-Kohn [2,9]. Nous pouvons alors chercher à calculer comment évolue l'énergie du nuage électronique d'un cation, quand il se déplace pour s'extraire de son site d'accueil. Au cours d'un déplacement élémentaire sur son parcours de saut, sa charge électronique varie de δN_c et le potentiel auquel il est soumis de la part de son environnement, varie de δV_{ex} . On peut alors exprimer δE_c la variation élémentaire de l'énergie du nuage électronique de ce cation, en effectuant un développement limité au second ordre :

$$E = E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V_{ex}} \cdot (N - N_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{V_{ex}} \cdot (N - N_0)^2 + \dots + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V_{ex,c}^2}\right) - (V_{ex} - V_{ex,0}) + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial V_{ex}}\right)_{V_{ex},N} \delta N \cdot \delta V_{ex} \quad (\text{III.3})$$

E_0 : l'énergie de l'état de référence.

N_0 : population électronique correspondant à E_0 .

On appelle '*densité électronique*' en un point de l'espace, repéré par son rayon de vecteur r , la quantité $\rho(r)$ telle que :

$$N = \int_0^\infty \rho(r) dr \quad (\text{III.4})$$

où, N est le nombre total d'électrons.

On appelle '*potentiel chimique*' des électrons, la grandeur :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right) \quad (\text{III.5})$$

et la "*dureté*" la quantité :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right) \quad (\text{III.6})$$

La dureté traduit la résistance du potentiel chimique à tout changement du nombre des électrons. Plus pratiquement elle représente la variation d'électronégativité que subit l'atome quand il perd ou gagne un électron à charge nucléaire constante.

Finalement, l'énergie peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E = E_0 + \mu(N - N_0) + \eta(N - N_0)^2 \quad (\text{III.7})$$

μ : désigne le potentiel chimique des électrons, et η la dureté de l'espèce caractérisée par l'énergie E_0 de son nuage électronique dans lequel $N = N_0$.

Ce calcul implique implicitement que l'énergie E du cortège électronique, des espèces considérées, dépend exclusivement de la densité électronique.

La question qui se pose maintenant, comment évolue le potentiel chimique du nuage électronique d'un cation quand sa charge électrique varie δN_c lorsqu'il affecte un déplacement élémentaire dans son site d'accueil ?

Nous allons considérer que l'énergie d'un nuage électronique dépend d'une part, du transfert d'électron δN entre le site et le cation, et d'autre part, de la modification du potentiel

externe $V_{ex,c}(r)$ qu'exercent les atomes du réseau sur le nuage électronique du cation. Les lois de l'électrostatique indiquent aussi qu'il est toujours possible d'écrire.

$$\delta E = \rho(r) \cdot \delta V_{ex,c}(r) \quad (\text{III.8})$$

Un déplacement infinitésimal du cation dans le site se traduit donc par une modification élémentaire $\delta V_{ex,c}(r)$ et provoque une variation $\delta \mu_c$ du nombre des électrons du nuage électronique situé sur ce cation.

Les variations entraînent une variation $d\mu$ du potentiel chimique du nuage électronique telle que :

$$\delta \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V_{ex}} \delta N + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V_{ex}} \right)_N \delta V_{ex}(r) \quad (\text{III.9})$$

On appelle fonction de Fukui :

$$f(r) = \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial V_{ex,c}(r)} \quad (\text{III.10})$$

On peut exprimer la modification du potentiel chimique des électrons du cation par la relation suivante:

$$\delta \mu_c = \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial N_c} \right)_{V_{ex}} \cdot \delta N_c + \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial V_{ex,c}} \right)_N \cdot \delta V_{ex,c}(r) \quad (\text{III.11})$$

d'autre part, on a :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right) = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) = 2\eta \quad (\text{III.12})$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V_{ex,c}(r)} \right) = \frac{\partial}{\partial V_{ex,c}(r)} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial E}{\partial V_{ex,c}(r)} \right) = \frac{\partial \rho}{\partial N} \quad (\text{III.13})$$

On retrouve ainsi la relation établie par W.j. Mortier et al **[10, 11]**.

$$\delta \mu = 2\eta_c \delta N_c + \int_0^\infty \left(\frac{\partial f_c(r)}{\partial N_c} \right) \delta V_{ex,c}(r) dr \quad (\text{III.14})$$

où ;

η_c : est la dureté caractérisant le système électronique du cation, dont la densité des électrons vaut $\rho_c(r)$ en chaque point de l'espace.

III.2.2 Echange de charge électronique entre deux espèces : le cation et son site d'accueil :

Au cours d'un déplacement élémentaire du cation dans le voisinage de son site d'accueil, l'échange de charge électronique s'effectue uniquement entre le cation et le site, en est donc amené à écrire :

$$\delta N = \delta N_c = -\delta N_s \quad (\text{III.15})$$

δN_s :

ce qui nous permet de calculer ensuite les variations associées aux potentiels chimiques des électrons appartenant respectivement au cortège du cation :

$$\delta \mu_c = 2\eta_c \delta N_c + \int_0^\infty \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N_c} \right) \delta V_{ex,c}(r) dr \quad (\text{III.16})$$

et celui du site ;

$$\delta \mu_s = 2\eta_s \delta N_s + \int_0^\infty \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N_s} \right) \delta V_{ex,s}(r) dr \quad (\text{III.17})$$

On aboutit donc à l'expression des potentiels chimiques des électrons des deux espèces:

$$\mu_c = \mu_{0,c} + 2\eta_c \delta N_c + \int_0^\infty \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N_c} \right) \delta V_{ex,c}(r) dr \quad (\text{III.18})$$

$$\mu_s = \mu_{0,s} + 2\eta_s \delta N_s + \int_0^\infty \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N_s} \right) \delta V_{ex,s}(r) dr \quad (\text{III.19})$$

L'équilibre chimique entre les deux espèces entraîne l'égalité des potentiels chimiques telle que :

$$\mu_s = \mu_c \quad (\text{III.20})$$

Ce qui conduit à déterminer la charge échangée au cours d'un déplacement élémentaire du cation :

$$\delta N = \frac{(\mu_{0,c} - \mu_{0,s}) + \int_0^\infty \left[\frac{\partial \rho_c(r)}{\partial N_c} \delta V_{ex,c}(r) - \frac{\partial \rho_s(r)}{\partial N_s} \delta V_{ex,s}(r) \right] dr}{2(\eta_s + \eta_c)} \quad (\text{III.21})$$

III.2.3 Evaluation de la variation d'énergie électronique δE_{elec} au cours d'un saut :

On écrit maintenant l'équation (III.22) qui donne l'énergie électronique d'un système, de telle façon qu'on puisse obtenir, la variation de l'énergie du nuage électronique du cation δE_c qui provoque une variation élémentaire de charge δN_c et une variation du potentiel externe $\delta V_{ex}(r)$ en un point du système repéré par son rayon vecteur r :

de (III.8) on a :

$$\begin{aligned} \delta E_c = & \mu_{0,c} \delta N_c + \int_0^\infty \rho_c(r) \cdot \delta V_{ex,c}(r) dr + \eta_c (\delta N_c)^2 & (III.22) \\ & + \dots \dots \delta N_c \int_0^\infty \left(\frac{\partial \rho_c(r)}{\partial N_c} \right) \delta V_{ex,c}(r) dr + \dots \\ & + \iint \left(\frac{\partial \rho_c(r)}{\partial V_{ex}(r')} \right) \delta V_{ex}(r) \delta V_{ex}(r') dr dr' \end{aligned}$$

d'où ;

$$\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial V_{ex}} = \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \quad , \quad \frac{\partial^2 E}{\partial V_{ex,c}(r) \partial V_{ex,c}(r')} = \frac{\partial \rho(r)}{\partial V_{ex}(r')} \quad (III.23)$$

On prend alors l'expression (III.21) donnant δN , et dans l'expression de la variation de l'énergie donné par l'équation (III.22) calculée d'une part sur le cation et d'autre part sur le site d'accueil. On obtient ainsi la variation de l'énergie électronique correspondant à un déplacement élémentaire du cation dans le voisinage de leur site d'accueil :

$$\delta E_{elec} = \delta E_c + \delta E_s \quad (III.24)$$

$$\begin{aligned} \delta E_{elec} = & (\mu_{0,c} - \mu_{0,s}) \delta N + (\eta_c + \eta_s) (\delta N)^2 + \int_0^\infty \frac{\partial \rho_c(r)}{\partial N_c} \delta V_{ex,c}(r) dr \\ & + \int_0^\infty \frac{\partial \rho_s(r)}{\partial N_s} \delta V_{ex,s}(r) dr + \dots \\ & + \delta N \left[\int_0^\infty \left(\frac{\partial \rho_c(r)}{\partial N_c} \right) \delta V_{ex,c}(r) - \int_0^\infty \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\partial N_s} \right) \delta V_{ex,s}(r) \right] dr \\ & + \dots \iint \frac{\partial \rho_c(r)}{\partial V_{ex,c}(r')} \delta V_{ex,c}(r) \delta V_{ex,c}(r') dr dr' \\ & + \iint \frac{\partial \rho_s(r)}{\partial V_{ex,s}(r')} \delta V_{ex,s}(r) \delta V_{ex,s}(r') dr dr' \end{aligned}$$

on peut écrire cette énergie sous la forme :

$$\begin{aligned}
\delta E_{elec} = & \frac{\left[(\mu_{0,c} - \mu_{0,s}) + \int_0^\infty \left[\left(\frac{\partial \rho_c(r)}{\partial N_c} \right) \delta V_{ex,c}(r) - \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\partial N_s} \right) \delta V_{ex,s}(r) \right] dr \right]^2}{4(\eta_s + \eta_c)} \quad (III.25) \\
& + \int_0^\infty \rho_c(r) \delta V_{ex,c}(r) dr + \int_0^\infty \rho_s(r) \delta V_{ex,s}(r) dr \\
& + \dots \iint \frac{\partial \rho_c(r)}{\partial V_{ex,c}(r')} \delta V_{ex,c}(r) \delta V_{ex,c}(r') dr dr' \\
& + \iint \frac{\partial \rho_s(r)}{\partial V_{ex,s}(r')} \delta V_{ex,s}(r) \delta V_{ex,s}(r') dr dr'
\end{aligned}$$

Cette énergie est donc la somme de trois termes :

a) Énergie covalente :

La variation de l'énergie covalente, provoquée par l'échange des charges :

$$\delta E_{cov} = \frac{\left[(\mu_{0,c} - \mu_{0,s}) + \int_0^\infty \left[\left(\frac{\partial \rho_c(r)}{\partial N_c} \right) \delta V_{ex,c}(r) - \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\partial N_s} \right) \delta V_{ex,s}(r) \right] dr \right]^2}{4(\eta_s + \eta_c)} \quad (III.26)$$

L'expression mathématique de cette énergie covalente contient un carré qui peut être développé pour obtenir une somme de trois termes :

$$\begin{aligned}
\delta E_{cov} = & \frac{[\mu_{0,c} - \mu_{0,s}]^2}{4(\eta_s + \eta_c)} \quad (III.27) \\
& + \frac{(\mu_{0,c} - \mu_{0,s})}{2(\eta_s + \eta_c)} \int_0^\infty \left[\left(\frac{\partial \rho_c(r)}{\partial N_c} \right) \delta V_{ex,c}(r) - \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\partial N_s} \right) \delta V_{ex,s}(r) \right] dr \\
& + \frac{1}{4(\eta_s + \eta_c)} \left[\int_0^\infty \left[\left(\frac{\partial \rho_c(r)}{\partial N_c} \right) \delta V_{ex,c}(r) - \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\partial N_s} \right) \delta V_{ex,s}(r) \right] dr \right]^2
\end{aligned}$$

b) Energie électrostatique :

Cette énergie est due au déplacement des charges dans un potentiel électrostatique :

$$\delta E_{electros} = \int_0^\infty \rho_c(r) \delta V_{ex,c}(r) dr + \int_0^\infty \rho_s(r) \delta V_{ex,s}(r) dr \quad (III.28)$$

c) Energie de polarisation :

$$\begin{aligned}
\delta E_{pol} = & \iint \frac{\partial \rho_c(r)}{\partial V_{ex,c}(r')} \delta V_{ex,c}(r) \delta V_{ex,c}(r') dr dr' \quad (III.29) \\
& + \dots \iint \frac{\partial \rho_s(r)}{\partial V_{ex,s}(r')} \delta V_{ex,s}(r) \delta V_{ex,s}(r') dr dr'
\end{aligned}$$

Nous pouvons toujours considérer que l'énergie associée à l'extraction d'un cation hors du site d'accueil possède une composante électronique dont l'évolution résulte de la somme de trois termes :

$$\delta E = \delta E_{cov} + \delta E_{électros} + \delta E_{pol} \quad (\text{III.30})$$

Chacun de ces trois termes étant lui-même décomposable en une somme de deux contributions : celle du cation d'une part et celle du site d'autre part.

R.G Pearson souligne dans un article très récent [12], que l'énergie totale du saut doit aussi comprendre un terme de répulsion.

$$\delta E_{saut} = \delta E_{él} + \delta E_{répNN} \quad (\text{III.31})$$

Actuellement nous observons les évolutions de cette grandeur, δE_{saut} , en fonction des modifications des cations monovalentes échangés. Nous allons supposer, que les termes $\delta E_{élect}$ et $\delta E_{rép NN}$, qui correspondent aux travaux de forces électrostatiques subissent des variations nettement moins importantes, que ceux qui correspondent à des changements de la nature des cations.

Nous admettons ainsi que les évolutions observées de grandeur peuvent être attribuées uniquement aux variations des contributions δE_{cov} et δE_{pol} de l'équation (III.24).

L'objectif de ce travail consiste à évaluer le comportement de ces deux énergies, sur le mécanisme de sauts, pour un système du verre phosphate dopé avec les métaux de transition.

III.3 Conclusion :

Les méthodes de calcul permettent en principe, plus modestement, à entreprendre permette d'utiliser commodément les résultats obtenus par des calculs fondés sur la Méthode d'Egalisation des Electronégativités, ou plus généralement sur les principales lois énoncées à partir des développements théoriques de la D.F.T. Nous cherchons à obtenir ainsi un schéma global d'interprétation des évolutions observées quand on effectue des mesures de conductivité électrique, sur des échantillons vitreux.

III.4 Références bibliographiques :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864, (1969).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phy Rev. 136, 864, (1964).
- [3] W. Kohn, L. J. Sham, Phy Rev. 140, 1133, (1965).
- [4] L. H. Thomas, "The Calculations of Atomic Fields". Proc. Camb. Phil. Soc, 23, 542, (1927).
- [5] E. Fermi. Rend. Accad. Lincei, 6, 602, (1927).
- [6] F. Henn, S. Devautour-Vinot, J. C. Giuntini, and G. Maurin. Alkali Metal Bonding Energy and Activation Energy for dc Conductivity in Porous and Glassy Solid Oxides. J. Phys. Chem. B, 108, 37, 13936-13943, (2004).
- [7] S. Devautour, J. C. Giuntini, F. Henn, J. M. Douillard, J. V Zanchetta, J. Vanderschuren, J. Phys. Chim. B.103, 3275, (1999).
- [8] S. Devautour, J. C. Giuntini, F. Henn, J.M. Douillard, J.V Zanchetta, J. Vanderschuren, C. R Acad. Sci. Paris II C, 577, (1998).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham .Phys. Rev. A, 140, 1133, (1965).
- [10] W. J. Mortier, S. K. Gosh, and S. Shankar, J.Am. Chem. Soc .108, 4315, (1986).
- [11] K. A. Van Genechten, W. J. Mortier and P. J .Geerlings, J.Chem. Phys. 86, 5063, (1987).
- [12] R. G. Pearson, J. Chem. Educ. 76,267, (1999).

Chapitre IV :

Techniques Expérimentales

IV.1 Introduction :

Ce chapitre est consacré aux techniques de caractérisation structurale et électrique des échantillons vitreux élaborés. Afin de mieux comprendre la relation entre les mécanismes de conduction et la structure de ces verres, des analyses structurales ont été réalisées par les spectroscopies infrarouges (IR) et impédance complexe (SIC), les principes de ces deux techniques expérimentales ainsi que les protocoles de mesure adoptés sont décrits.

IV.2 Méthodes d'analyses et de caractérisation :

IV.2.1 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 (*c.f.* Chapitre II). A 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 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 adapté 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 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 font l'objet d'une littérature abondante.

IV.2.2 Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie IR est utilisée comme outil d'analyse minéralogique, en parallèle avec la diffraction des rayons X, cette méthode utilisée pour d'évaluation et optimiser l'élaboration de la formule de maille des matériaux.

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 supérieurs. La longueur d'ondes des bandes d'adsorption est caractéristique de types particuliers de liaisons chimiques, elle trouve sa plus grande utilité dans l'identification des molécules organiques et organométalliques.

Les énergies de vibration des liaisons moléculaires se trouvent dans le domaine infrarouge. Ce domaine est divisé en trois zones (Figure IV.1) :

- 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 $1000 \mu\text{m}$.

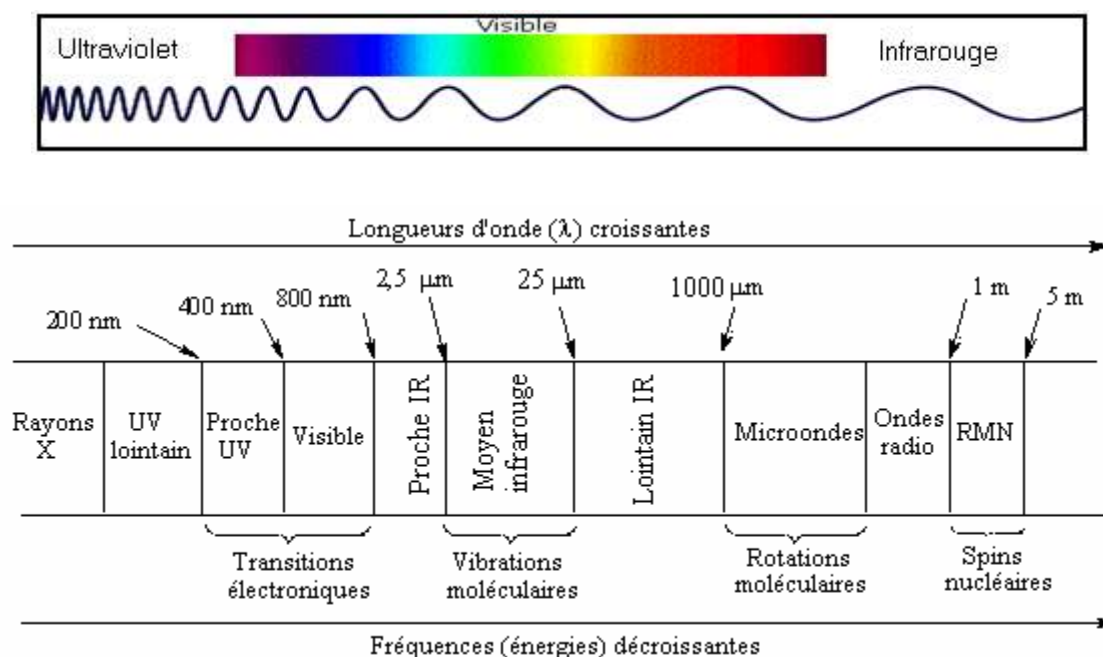


Figure IV.1 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

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'auto-guidage 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.

a) Principe de la spectroscopie IR-TF :

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [1-5]. 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 grandeur des différents types de constante de force [6-10]. 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 [11-17].

Le mode transmission infrarouge a été le plus largement utilisé [18-20], en raison de sa simplicité de mise en œuvre. Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui la constituent. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Les analyses sont le plus souvent effectuées en transmission par la transmittance T défini par :

$$T = I/I_0 \quad (\text{IV.1})$$

où, I et I_0 représentent respectivement l'intensité transmise par l'échantillon et l'intensité de la source, la transmittance est souvent remplacée par son pourcentage ($T\%$) ou par l'absorption A défini par [21] :

$$A = -\log_{10} T \quad (\text{IV.2})$$

Un spectre infrarouge est traditionnellement présenté en transmittance (fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage en l'axe des abscisses en fonction du nombre d'ondes (inverse de la longueur d'onde), sur un axe dirigé vers la gauche.

Pour rappel, les relations entre les diverses grandeurs sont présentées :

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c \quad (\text{IV.3})$$

où :

$\bar{\nu}$ est le nombre d'onde (exprimé en cm^{-1})

λ est la longueur d'onde (exprimée en μm)

ν est la fréquence (exprimée en Hz ou s^{-1})

c est la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

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

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{IV.4})$$

avec :

h est la constante de Planck, ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$).

Ces techniques sont basées sur le fait que chaque liaison chimique dans un échantillon absorbe les radiations infrarouges à des fréquences Caractéristiques. L'analyse chimique quantitative repose sur la loi de **Beer-Lambert** [17]:

$$\log(I_0/I) = A_i = \varepsilon_i \cdot l \cdot C_i \quad (\text{IV.5})$$

Cette loi exprime la relation de proportionnalité existant entre l'absorbance A_i (déterminée grâce à la hauteur ou à l'aire du pic) et les trois paramètres qui sont l'absorptivité ε_i de la solution absorbant la lumière, l'épaisseur l de la cellule de mesure et la concentration C_i de l'espèce chimique analysée [22].

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} ($2,5 - 25 \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. 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.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

b) Principe de fonctionnement de l'appareil infrarouge à transformée de Fourier :

Notre analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (IR-TF) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. (Figure IV.2) décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

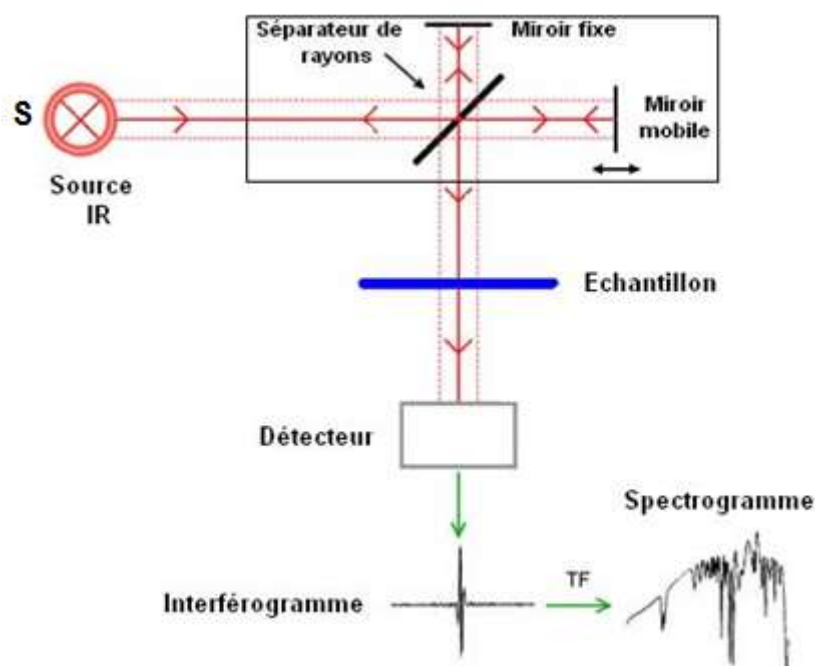


Figure IV.2 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source S est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mo-

bile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure IV.3), c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

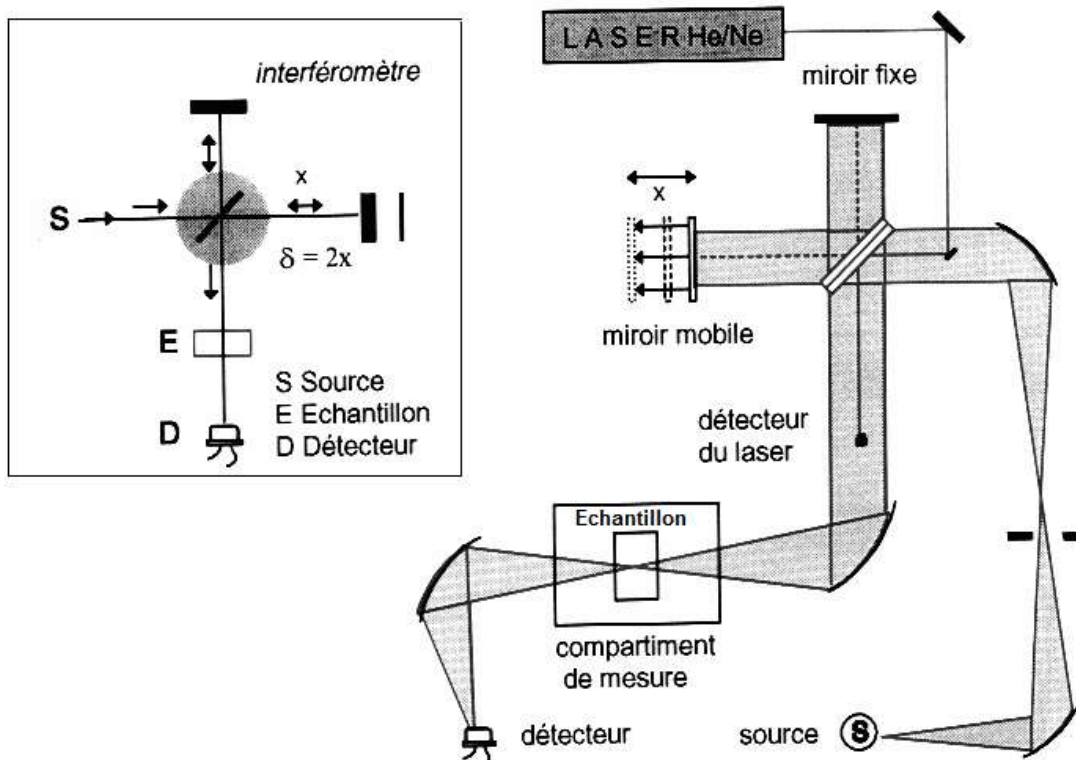


Figure IV.3 : Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson et chemin optique dans le spectromètre IR-TF.

Le principe de la spectrométrie par transformée de Fourier est de générer un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson. Le spectre est obtenu par la transformée de Fourier de cet interférogramme. Une radiation électromagnétique Infra-Rouge (IR) émise par la source est séparée en deux rayons par une lame mince à face parallèles appelée séparatrice (beam splitter). Son épaisseur est choisie de telle sorte que son pouvoir de transmission soit égal à son pouvoir de réflexion dans le domaine de fréquence étudié. Il y a une combinaison des vibrations lumineuses donnant lieu à une interférence des deux ondes qui sera constructive ou destructive suivant la position du miroir mobile.

c) Types de spectromètres :

Il existe deux grands types d'appareils. Leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde.

i) Spectromètres dispersifs :

Les premiers spectromètres infrarouges sont de type dispersif. Ces appareils sont conçus selon le schéma de principe représenté sur (Figure IV.4) :

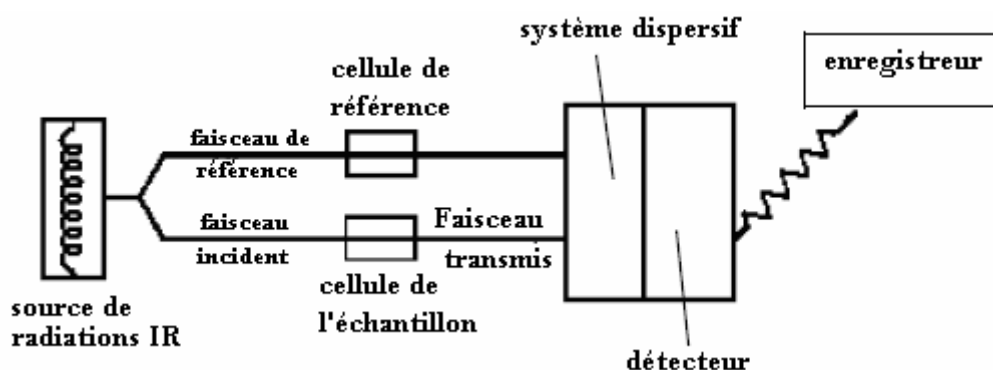


Figure IV.4 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif.

Ces instruments séparent les fréquences de l'énergie émise à partir de la source infrarouge à l'aide d'un prisme (en chlorure de sodium utilisable jusqu'à 650 cm^{-1} ou en bromure de potassium utilisable jusqu'à 400 cm^{-1}) ou de réseaux, éléments dispersifs plus efficaces (bloc de silice sur lequel on a gravé des traits, métallique en surface).

Le détecteur mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon. Il en résulte un spectre qui est le tracé de l'intensité en fonction du nombre d'onde $I = f(\bar{\nu})$. Les détecteurs utilisés antérieurement étaient de type thermique (thermocouples).

ii) Spectromètres à transformée de Fourier (IR-TF) (non dispersifs) :

Les spectromètres IR-TF ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences *simultanément*. Ce dispositif est l'*interféromètre*.

d) Fonctionnement du spectromètre IR-TF :

Un spectromètre IR-TF comporte essentiellement cinq parties (Figure IV.5) :

- Une source lumineuse.
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après).
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre IR-TF peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type:
 - ❖ pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les deux faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate),
 - ❖ photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

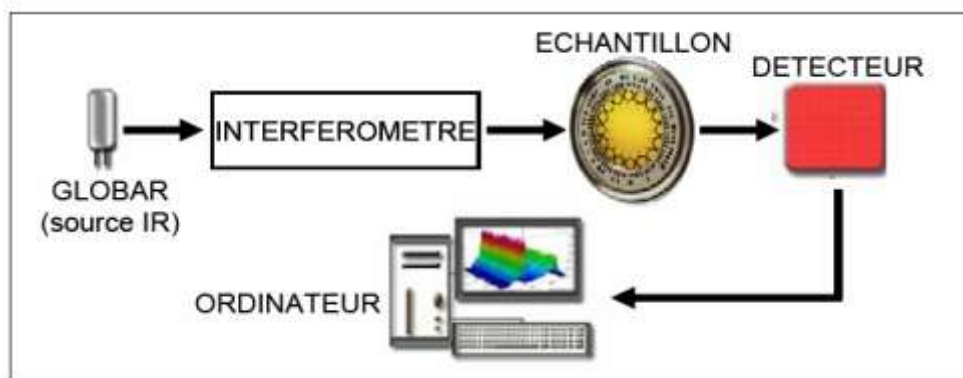


Figure IV.5 : Schéma de principe d'un spectromètre IR-TF.

e) 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 [8-12]. Cependant, l'état de film mince du matériau et le procédé tout à fait particulier de synthèse amène à des conformations moléculaires originales. 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 IV.1](#) suivant regroupe les symboles employés dans cette étude pour la dénomination des vibrations moléculaires.

Symbole	Mode de vibration
Vibrations de déformation (<i>bending</i>)	
δ	Déformation symétrique dans le plan (<i>scissoring</i>)
Vibrations d'élongation (<i>stretching</i>)	
ν_s	Élongation symétrique
ν_{as}	Élongation antisymétrique

Tableau IV.1 : Symboles employés pour la dénomination des modes de vibration moléculaire.

IV.2.3 La spectroscopie d'impédance complexe (SIC) :

a) Rappels théoriques :

La S.I.C apparaît comme une méthode de choix pour l'étude des mécanismes à la fois de relaxation diélectrique et de conduction dans un grand nombre de matériaux [23-25], où le transport de charges est assuré par des ions.

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, on assimile le système (échantillon + électrodes de mesure) à un circuit équivalent, représenté sur la (Figure IV.6). Il est formé d'une capacité montée en parallèle avec une résistance R_{dc} (où $R = 1/G$, G_{cd} étant la conductance du diélectrique). La mesure consiste alors à évaluer respectivement les composantes conductrices G_{cd} et capacitive C_{dc} du circuit équivalent.

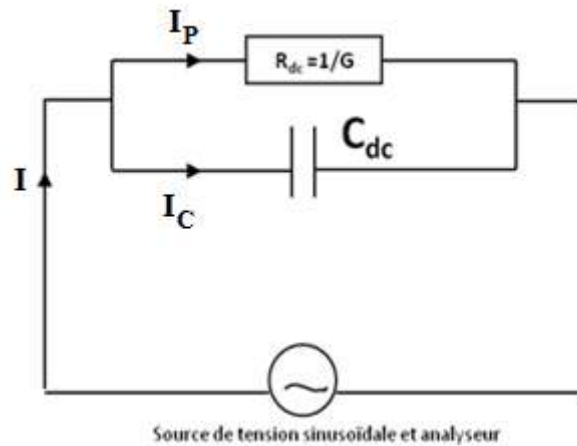


Figure IV.6 : Circuit équivalent du montage en SIC.

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

$$C_0 = \epsilon_0 \cdot \frac{S}{e} \quad (\text{IV.6})$$

Dans cette expression, ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), S et e sont respectivement la surface et la distance entre les armatures du condensateur.

A 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 :

$$C = C_0 \cdot \epsilon_r \quad (\text{IV.7})$$

où : ϵ_r représente le constant diélectrique relatif d'un diélectrique parfait ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$). Lorsqu'un condensateur avec pertes est à une tension sinusoïdale $V = V_0 \cdot \exp(i\omega t)$ de pulsation ω , un courant de perte I_P s'ajoute au courant de charge I_C , au total :

$$I = I_P + I_C \quad (\text{IV.8})$$

Pour un circuit parallèle G, C équivalent :

$$I_P = V \cdot G, \quad I_C = V \cdot i \cdot C \cdot \omega \quad \text{avec } i^2 = -1 \quad (\text{IV.9})$$

donc :

$$I = V \cdot (G + i \cdot C \cdot \omega) \quad (\text{IV.10})$$

Si Z^* est l'impédance du circuit :

$$Z^* = \frac{1}{G + i \cdot C \cdot \omega} \quad (\text{IV.11})$$

La permittivité globale ϵ^* du diélectrique, et C_0 sont reliées par l'expression :

$$Z^* = \frac{1}{i \cdot C_0 \cdot \epsilon^* \cdot \omega} \quad (\text{IV.12})$$

Les équations (IV.11) et (IV.12), il vient :

$$i \cdot C_0 \cdot \epsilon^* \cdot \omega = G + i \cdot C \cdot \omega \quad (\text{IV.13})$$

On divisant les deux nombres par $i \cdot C_0 \cdot \omega$, on obtient ;

$$\varepsilon^* = \frac{C}{C_0} - i \frac{G}{C_0 \cdot \omega} \quad (\text{IV.14})$$

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

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \quad (\text{IV.15})$$

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

$$\varepsilon_r' = \frac{C}{C_0} \quad (\text{IV.16a})$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{G}{C_0 \omega} \quad (\text{IV.16b})$$

On remarque que les propriétés capacitive et conductrice correspondent respectivement aux parties réelle et imaginaire de la permittivité et que ε_r' apparaît comme le constant diélectrique réel du condensateur, alors que ε_r'' est appelé **facteur de perte** ou d'absorption diélectrique.

Autrement, ε_r'' est une composante conductrice, représentant la capacité du matériau à transporter des charges électriques. Le facteur de perte ε_r'' est relié à l'énergie requise pour les mouvements moléculaires, c'est-à-dire l'énergie dissipée en présence d'un champ électrique. Il a deux origines : soit l'énergie perdue par l'orientation des dipôles, soit l'énergie perdue par le déplacement des espèces ioniques (conduction ionique) [26].

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

$$\varepsilon_r'' = \frac{\sigma_{ac}}{\varepsilon_0 \omega} \quad (\text{IV.17})$$

Sachant que σ_{ac} est égale à :

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{R} \frac{e}{S} = G \frac{e}{S} \quad (\text{IV.18})$$

avec :

R est la résistance de l'échantillon.

S est la surface de l'échantillon.

e est l'épaisseur de l'échantillon.

On montre que, σ_{ac} peut être considérée comme la somme de deux termes [27,28].

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad (\text{IV.19})$$

d'où ; σ_{dc} est la conductivité mesurée en courant continu en fait référence au phénomène diffusif des porteurs de charges. $\sigma'(\omega)$ désigne, la conductivité de polarisation créée par la réorientation dipolaire des porteurs de charges (*c.f.* Chapitre II). Dans certains cas, il arrive que le

premier terme vient 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 [29].

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 σ_{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.

b) Montage expérimental :

L'échantillon constitue le diélectrique d'un condensateur, inséré dans un circuit relié à l'appareil de mesure "Novocontrol". Le schéma de l'ensemble du montage électrique est représenté sur la figure suivante :

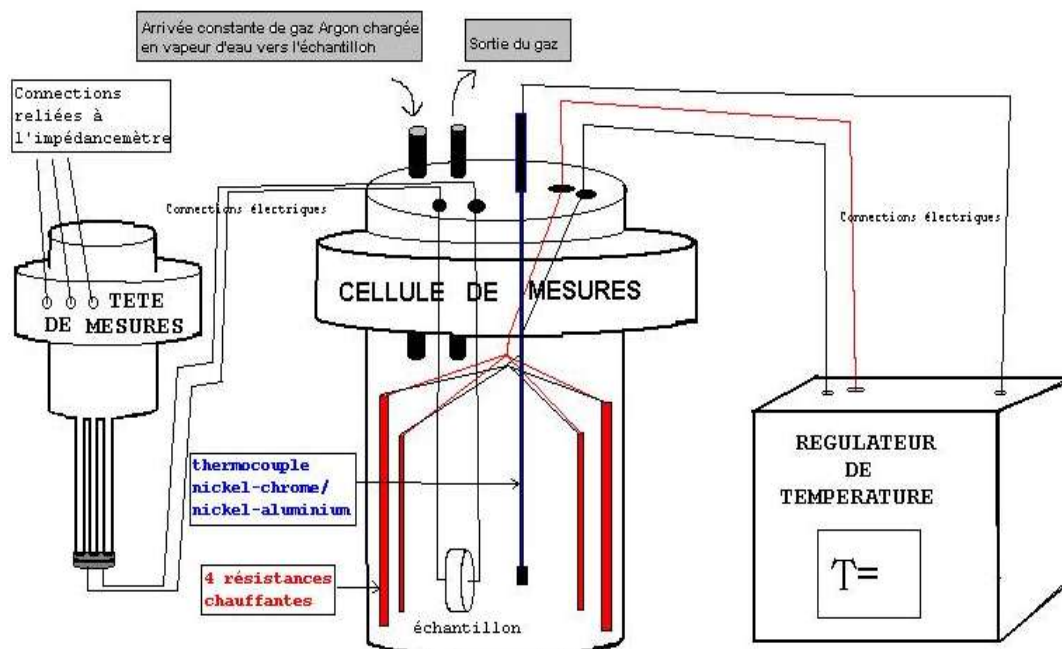


Figure IV.7 : Schéma d'ensemble du dispositif de mesure des pertes diélectriques ou de la conductivité des échantillons, sous des pressions contrôlées de vapeurs.

Les mesures électriques effectuées sur l'échantillon sont réalisées à l'aide d'un pont d'impédance de marque « *Novocontrol* ». Le principe de fonctionnement de cet appareil, est illustré sur la (figure IV.8), dans une des branches contient l'échantillon alors qu'une autre est constituée d'un circuit parallèle de résistances et capacités variables.

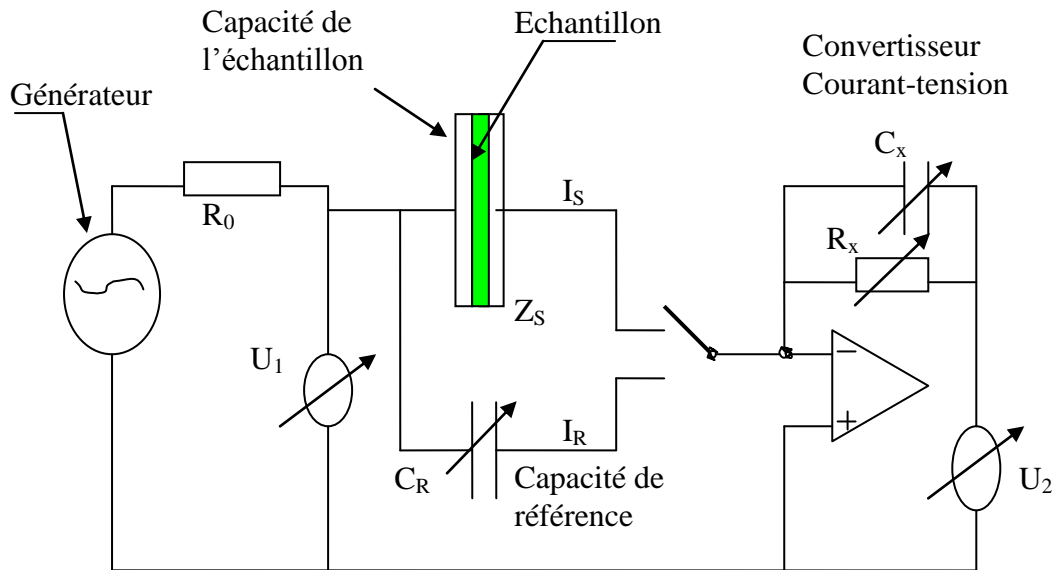


Figure IV.8 : Schéma du principe de fonctionnement de l'impédancemètre.

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 $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ à $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

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 :

$$V_G = \frac{Z_2 V_G}{(Z_1 + Z_2)} \quad (\text{IV.20})$$

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

soit:

$$V_R = \frac{V_G Z_G Z_{me}}{(Z_{éch} Z_G + Z_{éch} Z_{me} + Z_G Z_{me})} \quad (IV.21)$$

Lorsque le commutateur change de position, on lit :

$$V_{éch} = \frac{Z_1' V_G}{(Z_1' + Z_2')} \quad \text{Où :} \quad Z_1' = \frac{Z_{éch} Z_{me}}{(Z_{éch} + Z_{me})} \quad \text{et} \quad Z_2' = Z_G$$

on en tire :

$$V_{éch} = \frac{V_G Z_{éch} Z_{me}}{(Z_{éch} Z_G + Z_{éch} Z_{me} + Z_G Z_{me})} \quad (IV.22)$$

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 :

$$\frac{V_{éch}}{V_G} = \frac{Z_{éch}}{Z_G} \quad (IV.23)$$

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).

$$Z_x = -m_R Z_R \quad (IV.24)$$

où :

$$Z_R = \frac{-i}{2\pi \cdot f \cdot C_R}, \quad m_R = \frac{U_{2R}}{U_{1R}} \quad (IV.25)$$

on sait que :

$$I_S = \frac{-U_{2S}}{Z_x} \quad (IV.26)$$

et ;

$$Z_S = \frac{U_{1S}}{I_S} = \frac{-U_{1S}}{U_{2S}} \cdot Z_x \quad (IV.27)$$

donc ;

$$Z_S = \frac{m_R}{m_S} Z_R \quad (IV.28)$$

avec :

$$m_s = \frac{U_{2s}}{U_{1s}} \quad (\text{IV.29})$$

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 chauffée.

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. Une étude préliminaire a montré que les résultats expérimentaux sont reproductibles avec une incertitude de 3,5%.

IV. 3 Conclusion :

Nous avons décrit dans ce chapitre les principes de deux méthodes expérimentales de détermination structurale et électrique, l'infrarouge (IR) et la SIC, nous aboutissons à des lois expérimentales permettant d'évaluer l'évolution de la structure vitreuse en fonction de la composition ainsi les énergies d'activation électriques de porteurs de charges. Ces énergies caractérisent des sites localisés et par conséquent, elles déterminent l'hétérogénéité et la réactivité de surface des verres.

IV. 4 Références bibliographiques :

- [1] W. Brugel. "An Introduction to Infrared Spectroscopy", Methuen & Co. Ltd., (1962).
- [2] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared & Raman Spectroscopy ". Academic Press, (1975).
- [3] M. Diem, "Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy ". Wiley, (1994).
- [4] C. N. Banwell and E. M. McCash, "Fundamentals of Molecular Spectroscopy ". McGraw Hill, (1994).
- [5] J. M. Brown, "Molecular Spectroscopy ". Oxford University Press, (1998).
- [6] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. In Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules ". D. Van Nostrand Company, Inc., (1945).
- [7] B. Wojtkowiak et M. Chabanel, "Spectrochimie Moléculaire. Technique et Documentation" , (1977).
- [8] H. Haken and H. C. Wolf, "Molecular Physics and Element of Quantum Chemistry: Introduction to Experiments and Theory ". Springer, (1995).
- [9] R. L. Carter, "Molecular Symmetry & Group Theory". John Wiley & Sons, (1998).
- [10] J. L. McHale, "Molecular Spectroscopy". Prentice Hall, (1999).
- [11] R. T. Conley, "Infrared Spectroscopy". Alin and Bacon Inc., (1966).
- [12] G. Svehla, "Comprehensive Analytical Chemistry. In Analytical Infrared Spectroscopy ", 6. Wilson and Wilson's, (1976).
- [13] P. C. Painter and M. M. Coleman, "The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Applications to Polymeric Materials". Wiley Interscience, (1982).
- [14] P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy". Wiley, (1986).
- [15] D. I. Bowers and W. F. Maddams, "The Vibrational Spectroscopy of Polymers". Cambridge University Press, (1989).

- [16] N. P. G. Roeges, "A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures ". J. Wiley & Sons, (1993).
- [17] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lihtner, and R. G. Cooks, "Organic Structural Spectroscopy ". Prentice-Hall Inc, (1998).
- [18] J. A. Seelenbinder, C. W. Brown, P. Pivarnik, A.G. Rand, "Colloidal cold filtrates as metal substrates for surface-enhanced infrared absorption spectroscopy ", *Analytical Chemistry*, 71, (1999).
- [19] O. Masatoshi, A. Ken-Ichi, I. Masahiko, U. Hiroshi, N. Ryujiro, "Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy: Mechanism and application to trace analysis in Analytical Sciences", 7, 503-506, (1991).
- [20] S. J. Huo, Q. X. Li, Y. G. Yan, Y. Chen, W. B. Cai, Q. J. Xu, M. Osawa, "Tunable surface - enhanced infrared absorption on Au nanofilms on Si fabricated by self-assembly and growth of colloidal particles", *Journal of Physical Chemistry B*, 109, (2005).
- [21] A. E Bjerke, P. Griffiths, "Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy of P-Nitrothiophenol on Vapor-Deposited Platinum Films". *J. Applied Spectroscopy*, 56, 1275, (2002).
- [22] J. L. Le Quéré, E. Sémon, "Les couplages Chromatographie en Phase Gazeuse Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (CPG/IRTF) dans l'analyse des acides gras d'origine biologique. *Analisis Magazine*", 26(3), (1998).
- [23] J. R. Macdonald, "Theory of AC Space-Charge Polarization Effects in Photoconductors, Semiconductors", and Electrolytes, *Physical Review*, 92(1), 4-17, (1953).
- [24] J. Ross. Macdonald-(John Wiley&sons), "Impedance spectroscopy", New York: Wiley, (1987).
- [25] L. Zekri ,N. Zekri and J. P. Clerc, "Modeling of impedance spectroscopy of Composites by électrique network", *J. Phys D: Appl. Phys*, 37, 535-539, (2004).
- [26] M. B. Heman, "Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre", Thèse doctorat de L'Université du Sud Toulon-Var, (2008).

- [27] S. Chouaib, A .Ben Rhaïem, and K .Guidara, "Dielectric relaxation and ionic conductivity studies of $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ ", *Journal of Indian Academy of Sciences*, 34(4), 915-920, (2011).
- [28] A. K. Jonscher, "The universal dielectric response", *Nature*, 267, 673-679, (1977).
- [29] H. Assad, M. Kharroubi, "Dielectric studies and Cole-Cole plot analysis of $\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{ZnO} - x\text{CoO} - \text{P}_2\text{O}_5$ glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 560, 120721, (2021).

Chapitre V :

Résultats et Interprétation

V.1 Introduction :

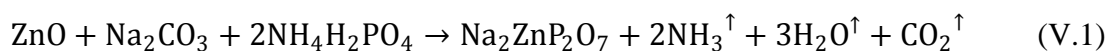
Dans cette partie, nous allons tenter de montrer que la valeur de l'énergie d'interaction ion- réseau déterminée à partir des mesures de relaxation diélectrique, peut aussi être évaluée qualitativement à partir d'une approche basée sur le concept de la *D.F.T* (*density functional theory*). Il s'agit d'essayer de construire un instrument de médiation qui permette d'utiliser les résultats les plus récents de la théorie de la *D.F.T*.

V.2 Elaboration des verres :

L'élaboration des verres de phosphate obéit pour l'essentiel aux techniques verrières classiques à savoir le mélange soigneux des produits de départ, la fusion du mélange, l'affinage de quelques heures à haute température, le mélange liquide est coulé dans un moule en enfin l'étape indispensable du 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 du verre dépendra de la pureté finale, en majeure partie, des éléments utilisés pour former le polycristal. Il est donc important de choisir des produits chimiques de haute pureté.

V.2.1 Elaboration des verres de phosphate de la phase pure ($\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$) :

Le mélange est traité thermiquement suivant le profil décrit sur la [figure \(V.1\)](#). Il a été optimisé afin d'assurer la décomposition des réactifs au cours de la montée en température. Le diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ a été préparé à partir de mélange intime de quantités stœchiométriques de Na_2CO_3 ($\geq 99,5$ %, Sigma-Aldrich), ZnO ($\geq 99,5$ %, Riedel) et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\geq 99,5$ %, POCH). Les mélanges sont tous d'abord chauffés par palier jusqu'à 633 K, ce qui permet un dégagement progressif d'ammoniac et d'eau. Le produit est ensuite porté à 993 K pour décomposer le carbonate, puis à 1093 K pour provoquer la réaction totale. Finalement, le verre obtenu est porté à 573 K pendant 2 heures pour améliorer sa stabilité mécanique, un mélange des produits s'écrit selon la réaction suivante **[1-3]** :



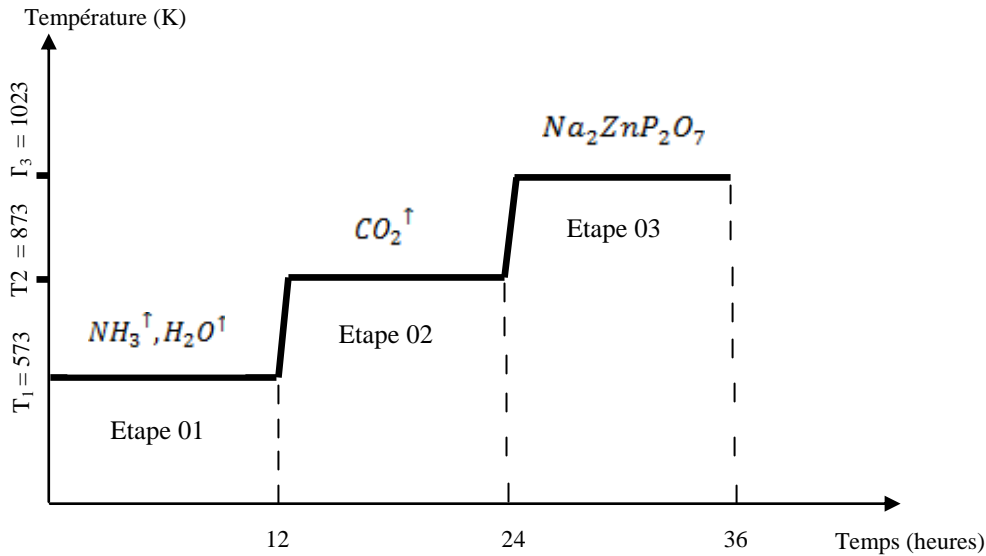
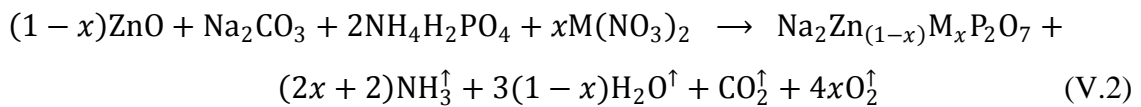


Figure V.1 : Courbe de température typique pour la préparation d'un verre $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

V.2.2 Elaboration des verres de phosphate dopés aux métaux de transition ($\text{Na}_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$) de la phase dopée (avec $\text{M} = \text{Ni}^{+2}$, Co^{2+} et Cu^{2+}) :

La phase pure élaborée précédemment a été dopée par des ions de métaux de transition (i.e., Ni^{+2} , Co^{2+} et Cu^{2+}) pour différentes concentrations dont la formule $\text{Na}_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($x=1, 2$ et 5 % mole), cette phase a été obtenue par chauffage des quantités molaire de ZnO , Na_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, le cycle thermique est identique à celui décrit pour l'élaboration de la phase pure [4] selon le schéma réactionnel suivant :



avec, $\text{M} = \text{Ni}$, Cu , Co , les phases dopées ont été élaborées à partir des produits de haute puretés.

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 V. 1).

verres	NZPO 1				NZPO 2			NZPO 3		
x % mole	0%	1%	2%	5%	1%	2%	5%	1%	2%	5%
P_2O_5	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
Na_2O	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
CoO	00,00	00,00	00,00	00,00	00,25	00,50	01,25	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

Tableau V.1 : Composition molaire des verres préparés.

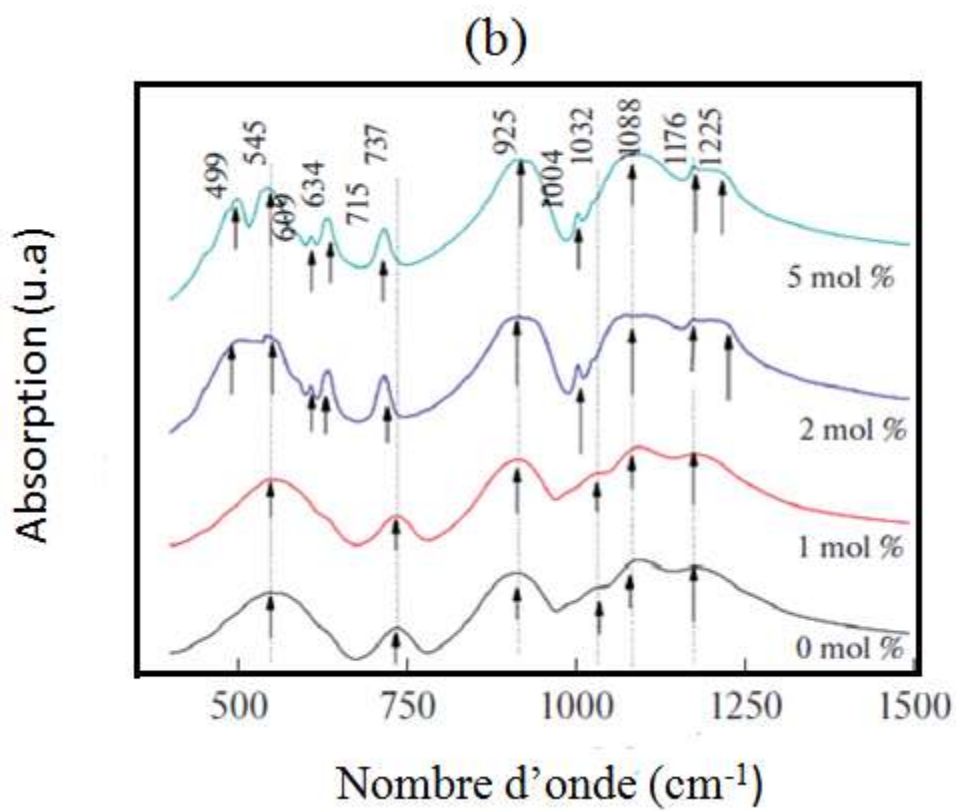
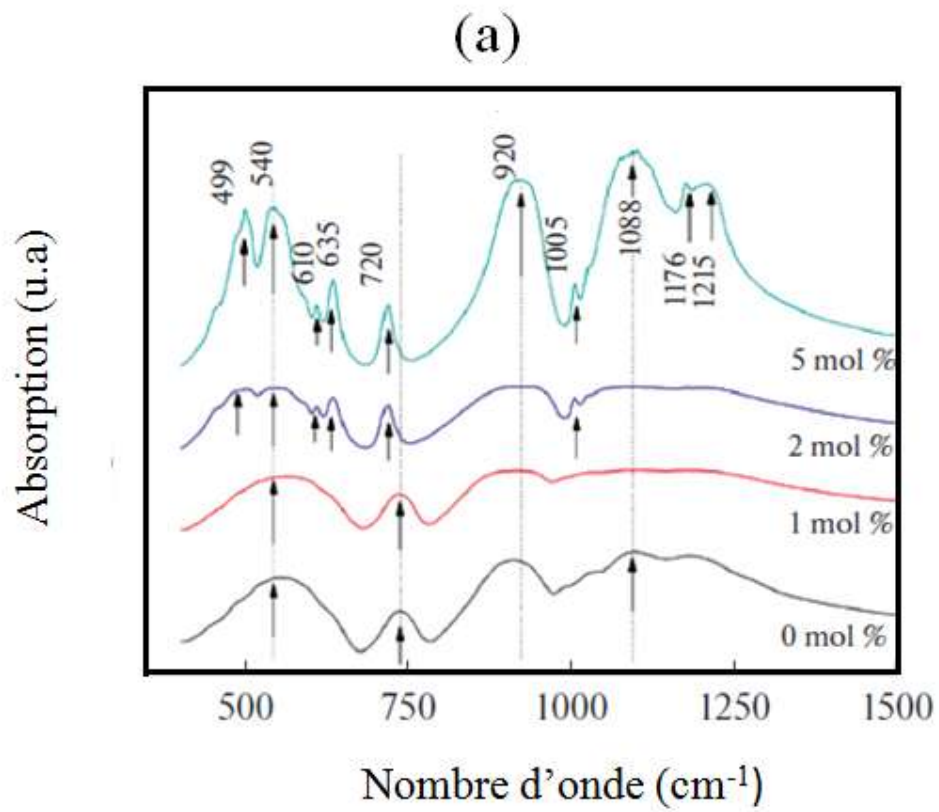
V.3 Caractéristiques physico-chimiques :

V.3.1 Caractérisation structurale :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF: Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une méthode d'analyse structurale basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le verre. L'intérêt de la spectrométrie infra rouge réside dans le fait que chaque spectre est une empreinte caractéristique des fonctions chimiques contenues dans chaque composé (c.f. chapitre IV).

L'appareil utilisé est un spectromètre Nicolet Avatar 330 IR-TF, fonctionnant dans une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont pastillés à l'aide d'une mini presse dans du bromure de potassium KBr de pureté spectroscopique à raison de 2 mg de produit pour 150 mg de KBr.

Les spectres infrarouges des différents échantillons sont représentés sur la [figure \(V.2\(a-c\)\)](#) L'analyse des différents spectres montre qu'ils sont constitués des bandes dont des nombres d'ondes caractéristiques. Une description détaillée affectation de toutes les bandes est difficile, mais nous pouvons attribuer certains d'entre eux, par comparaison avec des composés similaires [\[5,6\]](#).



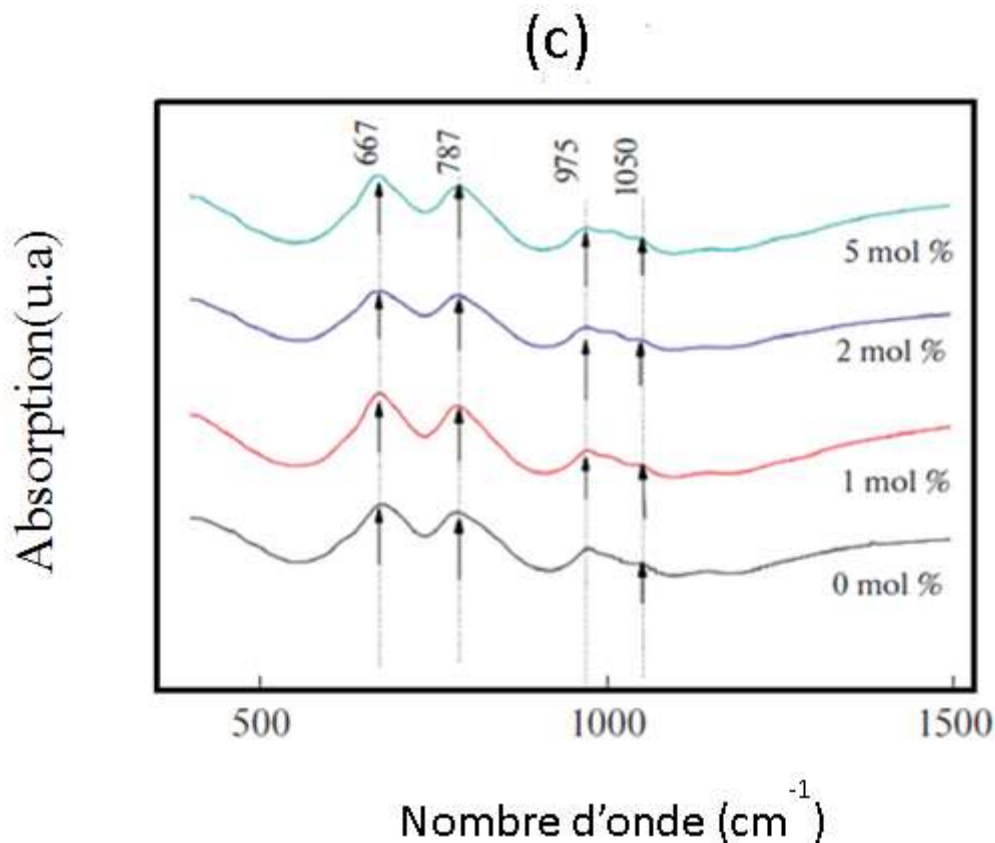


Figure V.2 : Spectres d'absorption infrarouge des verres de phosphate de type $\text{Na}_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ pour les concentrations $x = 0, 1, 2$ et 5 % mole (avec $\text{M} = \text{Ni}^{+2}, \text{Co}^{2+}$ et Cu^{2+}), à l'ambiante, (a) NZPO 1, (b) NZPO 2 et (c) NZPO 3, respectivement.

La [Figure V.2 \(a-c\)](#) représente les différents spectres IR pour différentes concentrations des ions de métaux de transition (MTs). En remarque de manière plus nette que pour les fortes concentrations des MTs, une déformation du front d'absorption fondamentale est observée. Donc, les spectres d'absorptions des échantillons augmentent avec l'augmentation de concentration des métaux de transition.

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

La [figure V.2 \(a\)](#) présente les spectres IR-FT 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 que 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 apparaître les pics aux nombres d'ondes :

- La bande située vers 1180 cm^{-1} et 1215 cm^{-1} correspond aux modes de vibrations - PO^3 [7].
- La bande située vers 1005 cm^{-1} correspond aux modes de vibrations P-O-P [7].

- Une bande intense située vers 920 cm^{-1} correspond à l'élongation antisymétrique du pont P–O–P [8].
- Celle observée alentours de 720 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation symétrique vs (POP) [9,10].
- En revanche celle observée à 635 cm^{-1} pour l'échantillon qui contient 2% et 5% du dopant correspond à la vibration de NiO [9,10].
- 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 [11].

❖ Spectres d'adsorption des phases dopées par le cobalt (Co^{2+}) :

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

- La bande située vers 1180 cm^{-1} et 1225 cm^{-1} correspond aux modes de vibrations - PO^3 [7].
- La bande située vers 1003 cm^{-1} correspond aux modes de vibrations P-O-P [7].
- Une bande intense située vers 925 cm^{-1} correspond à l'élongation antisymétrique du pont P–O–P [8].
- Celle observée alentours de 740 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation symétrique vs (POP) [9,10].
- En revanche celle observée à 634 cm^{-1} pour l'échantillon qui contient 2 % et 5 % du dopant correspond à la vibration de CoO [9,10].
- 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 [11].

Dans le verre de phosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ non dopé des liaisons $P - O - \dots \text{Na}^+$ existent, lorsque on ajoute le nickel ou le cobalt, ce dernier, remplacent les ions Na^+ [12], dans ce cas les ions divalents ont lieu entre deux chaînes de phosphate pour former des liaisons $P - O - \dots \text{Ni}^{2+}$ ou $P - O - \dots \text{Co}^{2+}$.

❖ Spectres d'adsorption des phases dopées par le cuivre (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 [13], (c.f figure V.2 :(c)).

L'examen des spectres permet de monter que :

- Les bandes à 634 cm^{-1} ne sont pas été observées dans le cas de verres dopé par le Cu.
- Une bande à 910 cm^{-1} est observée dans ces échantillons.
- À 925 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 Cu^{2+} fait déplacer la bande vers un nombre d'onde plus élevé en raison du remplacement Na_2O par CuO [14,15].

V.4 Mesures électriques des verres de phosphate de zinc :

Les études des phénomènes de transport ionique des échantillons élaborés ont été effectuées par spectroscopie diélectrique (cf. chapitre II). 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 1 V sous atmosphère d'azote inerte. Avant de faire les mesures, les échantillons sont soumis à un traitement thermique (TT_K) de 2 h après lequel une première mesure sur une gamme de fréquence de 10^{-2} à 10^6 Hz. Ensuite, la température est abaissée jusqu'à 273 K afin d'effectuer des mesures sur la même gamme de fréquence à des températures comprises entre 273 K et 473 K avec pas de 10 K.

Une évolution typique de la conductivité totale en fonction de la fréquence est présentée sur la figure V.3 (a-d), en prenant les verres non dopés et dopés par le Ni^{2+} (NZPO 1) comme exemples. Les résultats sont présentés pour certaines températures de 283 K jusqu'à 473 K.

Aux hautes températures et aux basses fréquences, la conductivité est quasiment constante et la valeur du plateau donne approximativement la valeur de la conductivité statique (σ_{ac}) où dc signifie « direct current ». Pour tous les échantillons vitreux élaborés, nous avons constaté la présence d'un plateau à basse fréquence à partir d'une certaine température dont la valeur nous permet de déterminer la conductivité dc (σ_{dc}).

La conductivité totale σ_{ac} est extraite du signal de conductivité en courant alternatif, et en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué pour différentes températures.

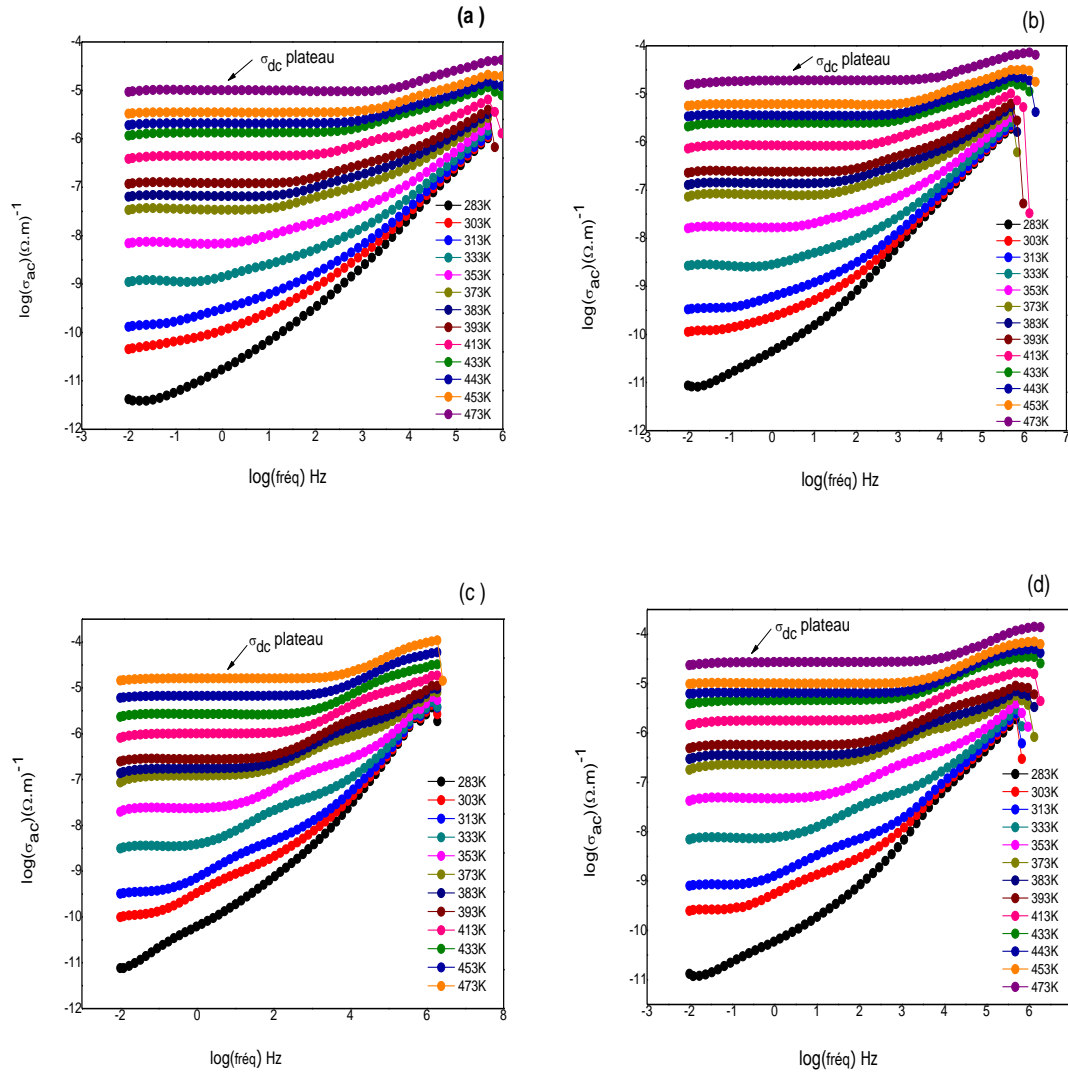


Figure V.3 : Courbe de conductivité électrique σ_{ac} en fonction de la fréquence à différentes températures de mesure pour le verre de phosphate de zinc non dopé et dopé par le Ni^{2+} (NZPO 1) pour les concentrations : (a): 0 % mole, (b): 1 % mole, (c): 2 % mole, (d): 5 % mole, respectivement.

Ces courbes présentent deux régions différentes selon le domaine de fréquence. La conductivité suit bien une loi décrite par une équation de la forme :

$\sigma_{ac}(\omega) = \log \sigma_{dc} + \log \delta(\omega)$, dans laquelle le premier terme, obtenu à de basse fréquence, par contre le deuxième pour les hautes fréquences, est du à la polarisation.

V.4.1 Détermination de l'énergie d'activation ΔE_{dc} :

La diffusion des ions est thermiquement activée, la conductivité suit la loi d'Arrhenius:

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

où :

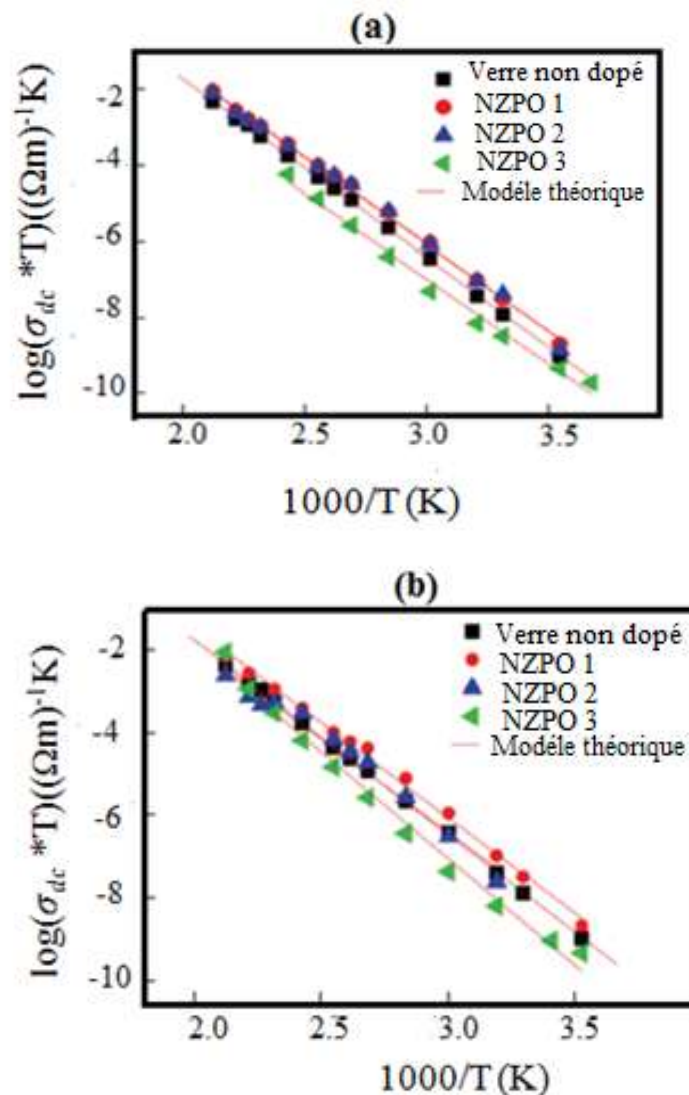
σ_0 : est le facteur pré-exponentiel,

ΔE_{dc} : est l'énergie d'activation de diffusion (eV),

K_B : est la constante de Boltzmann.

En effet, nous avons fait le choix de tracer le logarithme du produit en fonction de $1000/T$ où T est la température absolue exprimée en K. Dans ce diagramme, dit diagramme d'Arrhenius, les courbes se réduisent à des droites ce qui prouve que la conductivité suit bien la loi d'Arrhenius caractéristique d'un phénomène de transport thermiquement activé et un facteur pré-exponentiel ainsi l'énergie d'activation associée (Équation (V.3)). L'ajustement des points expérimentaux avec cette loi nous permet d'obtenir l'énergie d'activation de la conduction à travers la pente de la droite ainsi que le facteur pré-exponentiel σ_0 .

$(\sigma_{dc} * T) = f(1000/T)$ sont des droites qui permettent de constater que la conductivité $T \cdot \sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_{dc}}{KT}\right)$; (Figure V.4(a-c)).



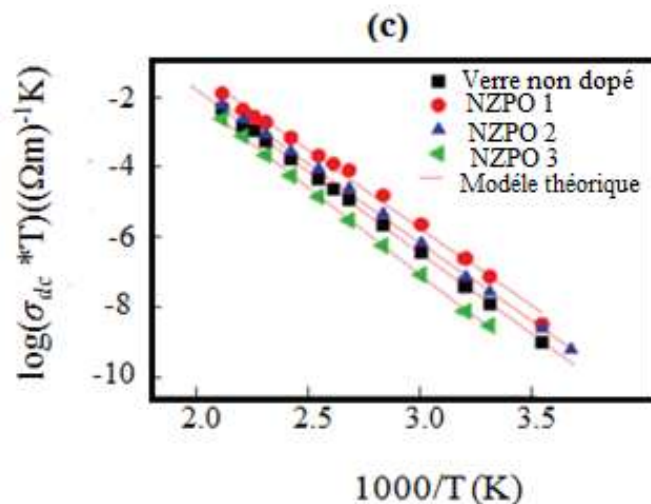


Figure V.4 : Diagramme d'Arrhenius représentatif du logarithme du $(\sigma_{dc} * T)$ en fonction de l'inverse de la température pour le verre pur et dopé aux métaux de transition (NZPO 1) Ni^{2+} , (NZPO 2) Co^{2+} et (NZPO 3) Cu^{2+} pour les concentrations (a) 1 % mole, (b) 2 % mole, (c) 5% mole, respectivement.

Les énergies d'activation obtenues pour tous les verres, après ajustement des points expérimentaux, sont présentées sur la (figure V.5). Nos résultats sont globalement en accord avec ceux trouvés dans la littérature [16]. 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). On peut dire que, les valeurs plus faibles de l'énergie d'activation trouvées pour les verres dopés avec le Co^{2+} et le 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 caractérisation IR, pour les deux ions de métaux de transition; Ni^{2+} et Co^{2+} .

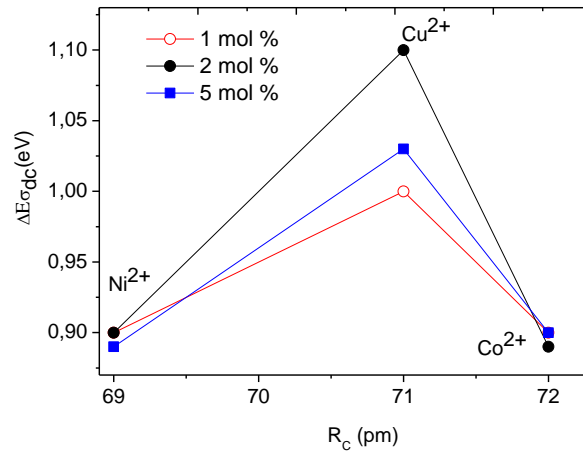


Figure V.5 : Variation de l'énergie d'activation ΔE_{dc} en fonction du rayon ionique R_C à la température de traitement 373 K pour des verres de type $Na_2Zn_{(1-x)}M_xP_2O_7$ en fonction du rayon ionique R_C des dopants, (NZPO 1) Ni^{2+} , (NZPO 2) Co^{2+} , (NZPO 3) Cu^{2+} pour les concentrations (1, 2 et 5 % mole).

V.5 Evaluation qualitative de l'énergie d'extraction dans l'interprétation d'une série de résultats expérimentaux :

Dans le chapitre IV, nous avons montré qu'il est possible de déterminer, par des mesures de relaxation diélectrique, l'énergie associée au dépiégeage des cations dopés à la surface des réseaux vitreux. Cette énergie constitue l'une des composantes de l'énergie d'activation déterminée expérimentalement associée au phénomène de conduction dans ces solides. On s'aperçoit que cette énergie est décomposable en une somme de trois contributions qui peuvent être répertoriées de la façon suivante [17].

L'énergie covalente ΔE_{cov} s'additionne à l'énergie produite par le travail électrique ΔE_{elec} développée inévitablement au cours du saut, et à la variation d'énergie de polarisation ΔE_{pol} des espèces concernées.

V.5.1 Evaluation de la variation de l'énergie covalente ΔE_{cov} :

Cette énergie associée au transfert électronique de charge entre les deux espèces chimiques le cation et son site d'accueil constitué par les atomes oxygènes. Ce site assimilable à une espèce chimique qui aurait les caractéristiques (la position et le volume), de la cavité qui accueille le cation. L'ensemble des électrons de valence des atomes d'oxygènes, situés au bord de cette cavité, constitue un nuage susceptible d'échanger éventuellement une partie de sa charge électronique avec le cation piégé dans son site.

Ainsi, le cation est initialement piégé dans un puits de potentiel dont les caractéristiques sont déterminées par les charges présentes dans le réseau environnant le site qui l'accueille.

Nous avons cherché à évaluer les évolutions de cette énergie en fonction de la nature des cations échangés. Pour ce faire nous avons pris les valeurs de $\mu_{0,c}$ et η_c telles qu'elles sont données par R.G.Parr et R.G Pearson [18] telles qu'il est possible de les calculer à partir des différentes énergies d'ionisation des éléments correspondantes. Nous avons ainsi pu calculer les résultats représentés dans le tableau V.2 :

cations	$\frac{(\mu_{0,c} - \mu_{0,s})^2}{4(\eta_c + \eta_s)}$ (eV)	$\frac{(\mu_{0,c} - \mu_{0,s})}{2(\eta_c + \eta_s)}$	$\frac{1}{4(\eta_c + \eta_s)}$ (eV ⁻¹)
Ni ²⁺	8,1	0,777	0,019
Cu ²⁺	9,8	0,863	0,019
Co ²⁺	7,2	0,741	0,019

Tableau V.2: les valeurs de $\frac{(\mu_{0,c} - \mu_{0,s})^2}{4(\eta_c + \eta_s)}$ (eV), $\frac{(\mu_{0,c} - \mu_{0,s})}{2(\eta_c + \eta_s)}$, et $\frac{1}{4(\eta_c + \eta_s)}$ (eV⁻¹) pour chaque cation [18].

On constate immédiatement, sur ce tableau, que les valeurs portées dans la seconde colonne varient beaucoup plus, et sont largement plus élevées que celle qui figure dans la troisième colonne. Nous avons donc supposé en première approximation, que l'évolution de la contribution de l'énergie covalente, à l'énergie de saut en fonction de la nature des cations, par des valeurs proportionnelle à celles qui sont portées dans la seconde colonne de tableau V.2.

L'ajustement des résultats expérimentaux est représenté sur la figure (V.6), elle correspond à la fonction polynôme suivante :

$$\Delta E_{cov} \approx -1.15 R_C^2 + 1.62 \times 10^2 R_C - 5.68 \times 10^3 \quad (V.4)$$

Les paramètres d'ajustement ont été obtenus pour ΔE_{cov} en unités de eV et pour R_C en unités de pm.

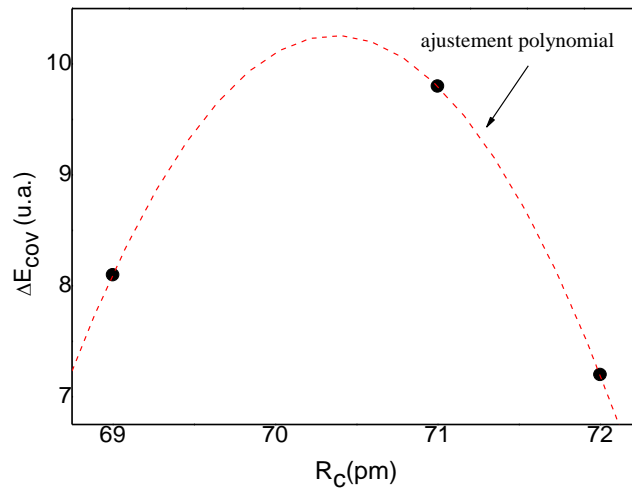


Figure V.6 : Variation de terme d'énergie covalente en fonction du rayon du cation R_C .

V.5.2 Le terme électrostatique ΔE_{elec} :

Il convient de supposer que le terme électrostatique est proportionnel à l'inverse du rayon du cation, le coefficient de proportionnalité est lié à la constante de Madelung, qui est indépendante des cations métaux de transition et dépend uniquement du réseau rigide qui n'est pas affectée par le mouvement de la charge, comme dans le modèle d'Anderson et Stuart (modèle A-S) [19]. Pourvu que les charges sur le cation et sur la charpente soient de sens opposé, alors on peut écrire

$$\Delta E_{elec} \propto \frac{1}{R_C + R_O} \quad (V.5)$$

Où : R_O est le rayon de l'ion O^{2-} avec sa charge de $-2e$ ($R_O = 140$ pm). L'évolution de cette énergie est reportée sur la (Figure V.7).

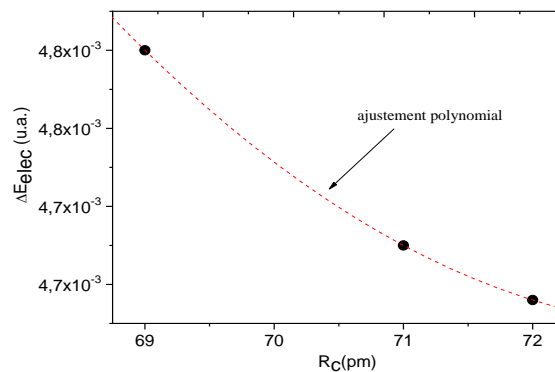


Figure V.7 : Variation de terme d'énergie électrostatique en fonction du rayon du cation R_C .

V.5.3 Evaluation de la variation de l'énergie de polarisation ΔE_{pol} :

Pour donner une première estimation de l'énergie de polarisation des cations, nous avons défini un paramètre simple qui rend compte à priori de la sensibilité du nuage électronique d'un ion à une modification du potentiel externe auquel il est soumis. Nous avons appelé ce paramètre "pénétrabilité" définie par [20]:

$$\sigma_{ex,c} = \frac{4\pi R_C^2}{q^-} \quad (V.6)$$

où :

R_C : est le rayon du cation,

q^- : correspondant à la somme des charges des électrons de valence.

Il apparaît clairement que cette grandeur doit être liée à la basicité du réseau ionique, puisque ce terme englobe le concept de densité électronique $\rho(r)$ et en particulier ses variations au cours d'un processus de saut lorsque le potentiel externe fluctue.

Dans ce qui précède nous avons vu que la variation de l'énergie de polarisation au cours d'un saut est la somme de deux termes de même forme, ainsi la contribution du cation s'écrit :

$$\delta E = \iint \left[\frac{\partial \rho_c(r)}{\partial V_{ex,c}(r')} \right] \delta V_{ex,c}(r) \delta V_{ex,c}(r') dr dr' \quad (V.7)$$

Dans cette intégrale, le terme $\frac{\partial \rho_c(r)}{\partial V_{ex,c}(r')}$ rend compte de la variation de la densité électronique dans le cortège. Si on considère avoir représenté un ion par une sphère comme modèle contenant des charges, l'évaluation de la variation de l'énergie de polarisation se ramène alors au problème de l'influence de ce potentiel électrostatique sur cette sphère chargée électriquement. Dans ce type d'approche, la densité surfacique des charges de la sphère joue un rôle prépondérant.

Nous avons donc supposé que l'influence d'une variation $\delta V_{ex,c}(r)$ du potentiel externe est d'autant plus importante que la densité surfacique des charges électronique est faible sur la couche externe du cation. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons attribué à chacun de ces cations, une variation de l'énergie de polarisation d'autant plus grande, au cours d'un saut, que la surface spécifique attribuable à chacun des électrons de leur couche périphérique est importante.

Nous avons supposé que l'évolution de la conductivité de l'énergie de polarisation, pouvait être représentée, en première approximation, par des valeurs proportionnelles à celles qui sont portées dans la colonne dans le [tableau V.3](#) suivant :

cations	Rayon (pm)	Nombre de valence	SED ⁻¹ (pm ²)
Ni ²⁺	69	8	7,47.10 ³
Cu ²⁺	71	9	7,03.10 ³
Co ²⁺	72	7	9,30.10 ³

Tableau V.3: Les valeurs de rayon et de nombre de valence et SED⁻¹(densité électronique de surface) pour chaque cation.

Nous avons alors supposé que l'évolution de la contribution de l'énergie de polarisation, $\Delta E_{C,pol}$, à l'énergie de saut du cation, pouvait être représentée, dans un premier approximation, par des valeurs proportionnelles au DES rapportées dans le (Tableau V.3), et tracées en fonction de R_C sur la (Figure V.8). On peut voir que les valeurs de DES⁻¹ sont très proches. Comme pour ΔE_{cov} , on peut représenter ΔE_{pol} par une fonction polynome de second ordre, dont les paramètres sont déterminés à partir d'une procédure d'ajustement des moindres carrés. L'ajustement à nos données est illustré à la (Figure V.8) et correspond à la fonction polynome suivante :

$$\Delta E_{pol} \approx 830 R_C^2 - 11.64 \times 10^4 R_C + 4.09 \times 10^6 \quad (V.8)$$

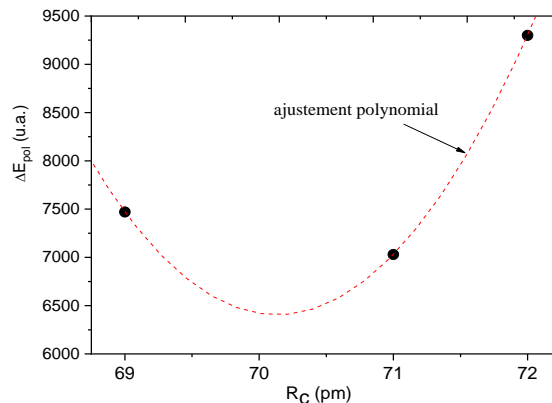


Figure V.8 : Variation de terme d'énergie de polarisation en fonction du rayon du cation R_C .

Les grandeurs qui apparaissent dans les tableaux (V.2) et (V.3) ont été calculées au prix d'une série d'approximations extrêmement simplificatrices. Nous tenons à souligner qu'à aucun cas les valeurs qui figurent dans ces tableaux ne constituent une estimation des valeurs réelles des énergies concernées. Le seul intérêt que nous leur attribuons, réside dans les illustrations, que ces évaluations nous fournissent, et qui nous permettent d'imaginer, par analogie les évolutions de chacune de ces énergies en fonction du dopant.

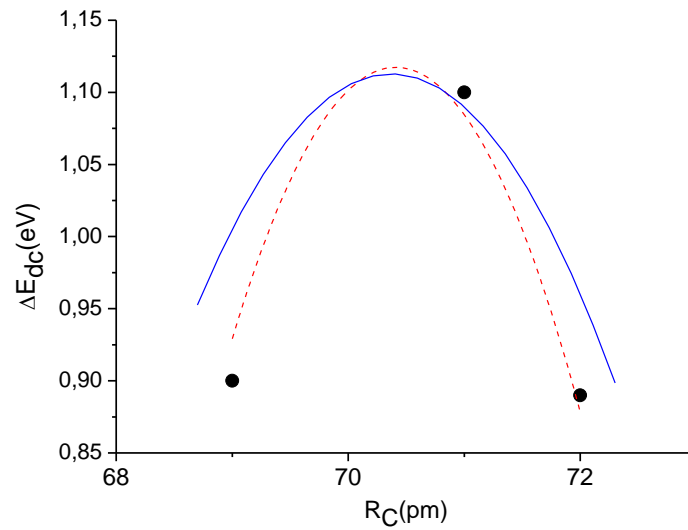


Figure V.9 : Evolution de l'énergie covalente (courbe continue) et d'activation (courbe discontinue) en fonction du rayon des dopants de verre de phosphate R_C .

En conclusion, les interprétations fondées, sur les concepts d'électronégativité et de potentiel chimique, permettent de trouver qualitativement les comportements qui peuvent aider à distinguer la nature des interactions prépondérantes qui s'établissent entre le réseau ionique et le cation au cours du processus de saut.

Beaucoup d'améliorations doivent être apportées, notamment dans le développement des calculs des différents termes qui composent l'énergie, c'est le principal objectif des travaux qui sont en cours.

Désormais, cette analyse de ce comportement est fondée à l'aide d'une version simple d'une représentation complexe de la liaison ionique basée sur une approche simplifiée de la méthode d'égalisation d'électronégativité. De plus, un modèle microscopique, avec quelques approximations, basé sur les principes de la théorie fonctionnelle de la densité, est proposé et comparé favorablement aux données expérimentales extraites de l'énergie d'activation en courant continu ΔE_{dc} d'un cation hors de son site.

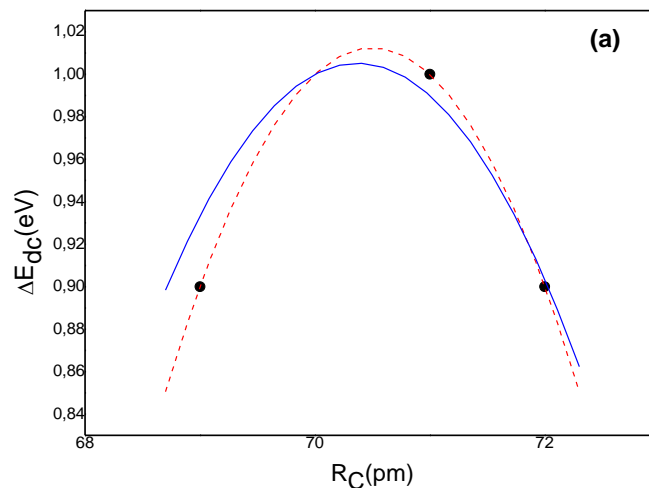
Cette procédure est effectuée par la sommation de chacun des termes dérivés d'énergie. La dépendance de ΔE_{dc} sur R_C est alors donnée par :

$$\Delta E_{saut} = x_{elec} \Delta E_{elec} + x_{cov} \Delta E_{cov} + x_{pol} \Delta E_{pol} \quad (V.9)$$

Les paramètres ajustables x_i , peuvent être obtenus à partir d'ajustement des données expérimentales avec une combinaison linéaire des fonctions dérivées, ΔE_{elec} (Eq. (V.5)), ΔE_{cov} (Eq. (V.4)) et ΔE_{pol} (Eq. (V.8)) pour tous les échantillons. Les paramètres actuels correspondent au produit du poids de chaque contribution par le coefficient de proportionnalité qui relie

les valeurs d'énergie mesurées à leurs expressions simplifiées associées (équations (V.4) et (V.8)). Par conséquent, le paramètre x_{cov} qui est sans dimension, donne une valeur d'énergie, tandis que x_{elec} et x_{pol} sont en unités de eV pm et eV pm⁻², respectivement. Cependant, il est possible de faire une comparaison entre les valeurs obtenues pour les différents verres de phosphate de zinc dopés aux ions de métaux de transition. Dans un premier temps, la procédure des moindres carrés non linéaires est réalisée pour un jeu de paramètres librement ajustable x_{elec} , x_{cov} et x_{pol} qui respecte les contraintes imposées. Ce résultat clé montre que la conductivité ionique des échantillons de verre phosphate dopés aux métaux de transition étudiés dépend des trois termes électrostatique, covalent et de polarisation. Ensuite, nous fixons à zéro un ou deux de ces paramètres pour vérifier si leur contribution améliore sensiblement la qualité de l'ajustement. Si ce n'est pas le cas, nous considérons alors que le paramètre n'a pas besoin d'être pris en compte. Dans ce cas, l'ajustement conduit à contraindre le paramètre x_{cov} à positif tandis que x_{pol} reste négatif (voir le [Tableau V.4](#)). Cela signifie par exemple que la déformation, c'est-à-dire la polarisabilité du cation ainsi que la covalence de la liaison ionique, joue un rôle important dans la liaison métaux de transition-verre.

Maintenant on va s'intéresser par le fit à l'aide d'un programme OriginLab, des courbes expérimentales de la conductivité ΔE_{dc} en utilisant (l'équation V.9). Les paramètres correspondants x_i (ajustement contraint et non contraints) obtenus par la procédure d'ajustement non linéaire des moindres carrés sont indiqués dans le ([Tableau V.4 \(a-c\)](#)).



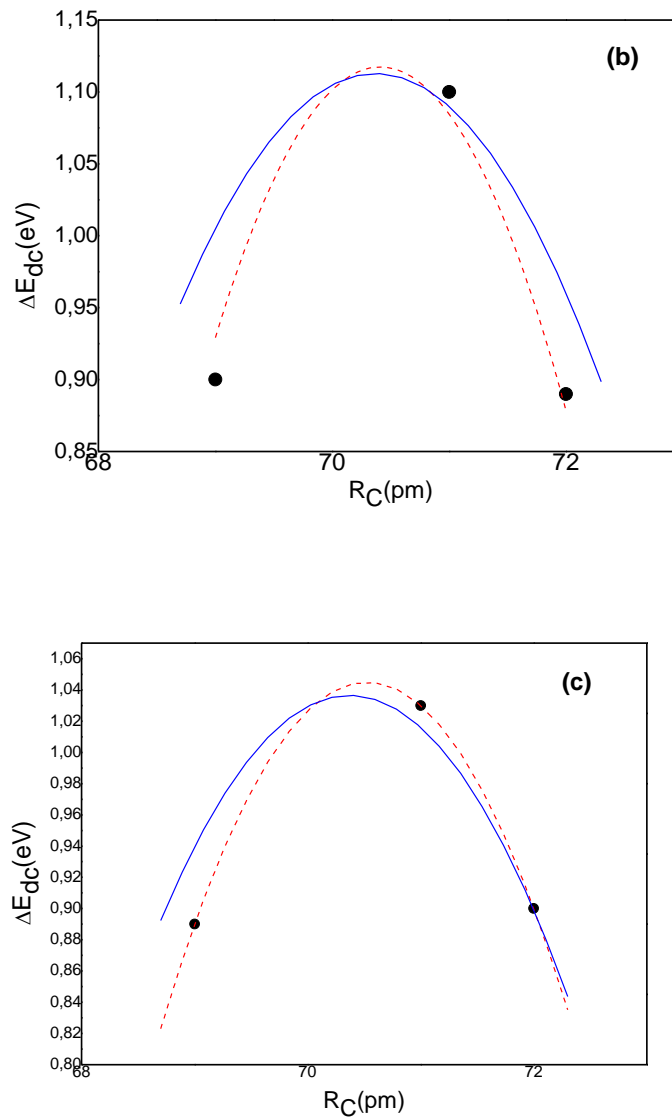


Figure V.10 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés d'un verre de phosphate de zinc dopés aux ions de métaux de transition à la concentration: (a) 1% mole, (b) 2% mole, (c) 5% mole, respectivement.

La [Figure V.10](#), illustre l'ajustement entre les résultats expérimentaux et théoriques, pour les différentes températures de traitement, les paramètres d'ajustement contraints et non contraints sont rassemblés dans le [tableau V.4](#). Une aussi simulation du signal expérimental n'a été possible qu'en ayant recours aux la modèle théorique de la théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT).

Le [Tableau V.4](#) résume les résultats obtenus lorsque les non contraintes (ont été libérées) et contraintes de la procédure d'ajustement des paramètres x_{elec} , x_{cov} et x_{pol} .

x % mole	$x_{elec} (eV \cdot pm)$	x_{cov}	$x_{pol} (eV \cdot pm^{-2})$	\mathcal{R}^2 (Coefficient de corrélation)
1 %	$2,24 \cdot 10^1$	$-3 \cdot 10^{-5}$	$30 \cdot 10^{-5}$	1,00
2 %	$-9,1 \cdot 10^1$	$-7 \cdot 10^{-5}$	$61 \cdot 10^{-5}$	1,00
5%	$-3,85 \cdot 10^1$	$-4 \cdot 10^{-5}$	$40 \cdot 10^{-5}$	1,00
1 %	0	$2 \cdot 10^{-5}$	$-6 \cdot 10^{-5}$	1,00
2 %	0	$2 \cdot 10^{-5}$	$-11 \cdot 10^{-5}$	1,00
5%	0	$2 \cdot 10^{-5}$	$-8 \cdot 10^{-5}$	1,00

Tableau V.4 : Valeurs des Paramètres obtenus à partir de l'ajustement non linéaire des moindres carrés des données expérimentales de tous les échantillons de verres.

La [Figure V.10](#) confirme clairement l'évolution monotone de l'énergie d'activation ΔE_{dc} de la conductivité, déterminée sur des verres de phosphate de zinc dopés aux ions des métaux de transition, ce qui révèle que le terme de l'énergie covalente ΔE_{cov} est prépondérant.

On peut déduire de ce comportement, que l'interaction entre le verre phosphate et les cations de métaux de transition, est clairement caractérisée par l'acidité de surface polyanionique constituant le réseau vitreux. En effet, l'incorporation des modificateurs de réseau tels que les ions de métaux de transition dans la structure du verre induit des défauts dans la structure dus à la dépolymérisation des anions phosphate, ce qui augmente la concentration en ions Na^+ . Ces résultats sont en accord avec les résultats de la spectroscopie diélectrique [16]. Morinaga et al [21], en ont déduit que la matrice phosphate a un effet réducteur plus élevé sur les métaux de transition.

V.6 Conclusion :

Nous avons effectué une étude complète des propriétés électrique et diélectrique en fonction de la fréquence, de la température et de la composition sur des verres de phosphate dopés aux ions de métaux de transition. Dans un premier temps, nous sommes intéressés à l'étude vibrationnelle par infrarouge IR-TF des échantillons élaborés, et surtout savoir le rôle du dopant (métal de transition) dans ces verres. Parmi les principaux résultats, nous pouvons ressortir le fait que l'ajout du dopant dans le verre dans la composition est suivi d'une ouverture du réseau. Cette tendance est expliquée par une dépolymérisation du réseau vitreux. Dans un second temps, une deuxième partie est consacrée à l'étude des phénomènes électriques des échantillons élaborés, 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 1MHz. Les résultats expérimentaux décrits dans ce chapitre montrent que l'énergie d'activation, hors du site qui l'accueille à la surface de verre, varie d'un métal de transition à un autre, caractérisant le réseau polyanionique de ce solide.

L'application de la méthode DFT, ne peut évidemment pas déboucher, sur une évaluation quantitative des énergies considérées. Elle permet cependant de trouver qualitativement des comportements qui peuvent aider à distinguer la nature des interactions prépondérantes qui s'établissent entre le réseau et le cation au cours du processus de saut. Il souligne également que (SIC) peut-être l'un des outils pratiques pour l'étude des propriétés de surface.

V.7 Références bibliographiques:

- [1] J. Majling, S. Palco, F. Hanic, and J. Petrovic, 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, 294-297, (1974).
- [2] F. Erragh, A. Boukhari, A. Sadel, and E. M. Holt, Disodium Zinc Pyrophosphate and Disodium (Europium) Zinc Pyrophosphate, *Acta Crystallographica.* 54, 1373- 1376, (1998).
- [3] B. Vijaya Kumar, M. Vithal, "Luminescence ($\text{M}=\text{Mn}^{2+}$, Cu^{2+}) and Electron Spin Resonance ($\text{M}=\text{Gd}^{3+}$, Cu^{2+}) of $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ ": M, *Physica B: Condensed Matter*, 407, 2094-2099, (2012).
- [4] I. Belharouak, P. Gravereau, C. Parent, J. P. Chaminade, E. Lebraud and G. le Flem, "Crystal Structure of $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$: Reinvestigation", *Journal of Solid State Chemistry*, 152, 466-473, (2000).
- [5] N. Santha, V. Nayar and G. Keresztury , *Spectrochim. Acta A*49, 47, J, (1993).
- [6] V. P .Mahadevan Pillai, B. R. Thomas, V .Nayar and K. H. Lii, *Spectrochim. J. Acta A*55, 1809, (1999).
- [7] T. Satyanarayana, I.V. Kityk, M. Piasecki, P. Bragiel, M. G. Brik, Y. Gandhi, and N. Vee-raiah, Structural investigations on $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$: CoO glass ceramics by means of spectroscopic and dielectric studies, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 104-245, (2009).
- [8] Y. Moustafa and K. El-Egili, Infrared spectra of sodium phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 240, 144-153, (1998).
- [9] H. Benqlilou-Moudden, B. Desbat, P. Vinatier, and A. Levasseur, Infrared spectroscopic study of LiCoO_2 thin films, *J. Solid State Chem*, 165, 42-47, (2002).
- [10] Q. Hongxia, W. Zhiqiang, Y. Hua, Z. Lin, and Y. Xiaoyan, Preparation and characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method, *J. Nanometer*, 795-928, (2009).
- [11] S. M. Abo-Naf, M. S. El-Amiry, and A. A. Abdel-Khalek, FT-IR and UV-Vis optical absorption spectra of γ -irradiated calcium phosphate glasses doped with Cr_2O_3 , V_2O_5 and Fe_2O_3 , *J. Opt. Mater*, 30, 900-909, (2008).

- [12] L. Gacem, A. Artemenko, D. Ouadjaout, J. P. Chaminade, A. Garcia, M. Pollet, and O. Viraphong, ESR and fluorescence studies of Mn-doped $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ single crystal and glasses, *Solid State Science*, 11, 1854-1860, (2009).
- [13] C. Stähli, S. M. Maziar, K. E. Waters, and S. N. Nazhat, Characterization of aqueous interactions of copper doped phosphate-based glasses by vapour sorption, *Acta Biomater*, 10, 3317-3326, (2014).
- [14] P. Shih, S. Yung, and T. Chin, "FTIR and XPS studies of P_2O_5 - Na_2O - CuO glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, 244, 211-222, (1999).
- [15] A. Chahine, M. Et-Tabirou, M. El Benaissi, M. Haddad, and J. L. Pascal, "Effect of CuO on the structure and properties of $(50 - x/2)\text{Na}_2\text{O} - x\text{CuO}-(50x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ glasses", *J. Mater. Chem. Phys*, 84, 341-347, (2004).
- [16] C. Kalai, M. Kharroubi, S. Balme, A. Belbel, and F. Lalam, Effect of Transition- metal Ions (Ni^{2+} , Cu^{2+} and Co^{2+}) on the Electric and Dielectric Properties of Zinc Sodium Phosphate, *Glass Physics and Chemistry*, 45, 6, 472-481, (2019).
- [17] R. F. Nalewajski, R. G. Parr, "Legendre transforms and Maxwell relations in density functional theory", *J. Chem. Phys.* 77, 399-407, (1982).
- [18] R. G. Parr, G. Riph. Pearson, "Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity", *J. Am. chem. soc.* 105, 7512-7516, (1983).
- [19] O. L. Anderson, D. A. Stuart, "Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods", *J. Am. Ceram. Soc.* 37, 573-580, (1954).
- [20] J. C. Giuntini, G. Maurin, S. Devautour, F. Henn, J. V. Zanchetta, "Experimental evidence of polarization effects on exchangeable cations trapped in zeolites", *J. Chem. Phys.* 113, 4498, (2000).
- [21] K. Morinaga, H. Yoshida, H. Takebe, Compositional dependence of absorption spectra of Ti^{3+} in silicate, borate, and phosphate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (12), 3113-3118, (1994).

Conclusion générale

Et Perspectives

Conclusion générale et Perspectives

Au fil de cette dissertation, nous avons mis l'accent sur l'étude des verres de 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 (273 K à 473 K).

Des études antérieures [1-3], ont permis de représenter la conductivité électrique de diffusion par des sauts des cations, constitué dans le cas particulier des verres, par un ion de dopage et le site dans lequel il se trouve piégé. La description du cation piégé dans son site d'accueil par une particule confinée dans un seul puits de potentiel et l'excitation occasionnelle de cette particule, sous les effets combinés des fluctuations thermique et de l'application d'un champ électrique, ce sont deux schémas classiques qui se trouvent dans la plupart des illustrations des mécanismes de saut à l'échelle microscopique. Cette approche nous a alors permis grâce aux mesures réalisées en SIC de trouver l'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons que nous avons choisi. En effet, les études impédancemétriques 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 σ_{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 Na^+ dans la structure. Par contre, pour le verre phosphate dopé au cuivre, la conductivité électronique devient prépondérante. Cette interprétation est en accord avec ceux rapportés par la spectroscopie IR.

L'application de la méthode DFT, ne peut évidemment pas déboucher, sur une évaluation quantitative des énergies considérées. Elle permet cependant de trouver qualitativement des comportements qui peuvent aider à distinguer la nature des interactions prépondérantes qui s'établissent entre le réseau et le cation au cours du processus de saut.

Beaucoup d'améliorations doivent être apportées, notamment dans le développement des calculs des différents termes qui composent l'énergie, c'est le principal objectif des travaux qui sont actuellement en cours.

Concernant **des perspectives**, ces verres dopés font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches ces dernières années, en raison de leurs éventuelles applications telles que, les lasers, dispositifs photoconducteurs, luminophores, matériaux cathodiques pour batteries, les dispositifs de communication à fibre optique, etc. Ces ions présentent aussi un fort intérêt fondamental, car leurs propriétés découlent de leur interaction avec le matériau environnant. Beaucoup d'améliorations doivent être apportées, notamment dans le développement des calculs des différents termes qui composent l'énergie, c'est le principal objectif des travaux à notre laboratoire de recherche qui sont actuellement en cours.

Références bibliographiques :

- [1] M. Kharroubi, H. Assad, L. Gacem and C. Maghni. 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. *International Journal of Ionics*, (2016).
- [2] C. Kalai, M. Kharroubi, S. Balme, A. Belbel, and F. Lalam. Effect of Transition-metal Ions (Ni^{2+} , Cu^{2+} and Co^{2+}) on the Electric and Dielectric Properties of Zinc Sodium Phosphate. *Glass Physics and Chemistry*, 45, 6, 472-481, (2019).
- [3] M. Khelloufi, M. Kharroubi, L. Gacem, S. Balme, H. Assad. Electrical conductivity and dielectric properties of rare earth ions (Ce^{3+} , Pr^{3+} and Eu^{3+}) doped in zinc sodium phosphate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 567, (2021)

المخلص:

يقترح العمل المقدم هنا طريقة جديدة لتفسير قياسات التحليل الطيفي (SIC). من خلال تطبيق مفهوم معادلة الكهربية على نتائج SIC، نظهر أنه من الممكن الحصول على تقييم تجريبي للإمكانات الكيميائية للإلكترونات الأيونات المشوبة والموقع المضيف في الزجاج. من الواضح أن تطبيق هذا النموذج لا يمكن أن يؤدي إلى تقييم كمي للطاقات المدروسة. ومع ذلك، يمكن أن يساعد نوعياً في التمييز بين طبيعة التفاعلات الراجعة التي تنشأ بين الشبكة الزجاجية والكاتيون أثناء عملية القفز.

الكلمات الدالة:

زجاج الفوسفات، المعادن الانتقالية، نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، التوصيل الأيوني، التحليل الطيفي (SIC).

Abstract:

The aim of this work proposes a new interpretative approach for complex impedance spectroscopy (CIS) technique. Employing the concept of electronegativity equalization to CIS results, we show that it is possible to obtain an experimental interpretation of the chemical potential of the electrons of the dopant ions and of the host site in glasses. The application of this model, obviously can't lead to a quantitative evaluation of the considered energies. However, it can qualitatively help distinguish the nature of the preponderant interactions that are established between the glass grid and the cation during the jump process.

Keywords:

Phosphate glasses, transition metals, density functional theory (DFT), ionic conductivity, complex impedance spectroscopy (CIS).

Résumé:

Le présent travail propose une nouvelle méthode d'interprétation des mesures de la spectroscopie d'impédance complexe (SIC). En appliquant le concept d'égalisation de l'électronégativité aux résultats de la SIC, nous montrons qu'il est possible d'obtenir une évaluation expérimentale du potentiel chimique des électrons des ions dopants et du site d'accueil dans les verres. L'application de ce modèle ne peut évidemment pas conduire à une évaluation quantitative des énergies considérées. Cependant, il peut aider qualitativement à distinguer la nature des interactions prépondérantes qui s'établissent entre le réseau vitreux et le cation au cours du processus de saut.

Mots clés:

Verres de phosphate, métaux de transition, théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), conductivité ionique, spectroscopie d'impédance complexe (SIC).