

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Ziane Achour de Djelfa
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

جامعة زيان عاشور الجلفة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option: Sciences des Matériaux

Spécialité: Chimie Physique des Matériaux et Nanomatériaux

Par: MAGHNI CHERIF

Thème

**L'Effet du Dopage sur la Conductivité Ionique
dans un Verre Diphosphate**

Soutenu publiquement le : 07/06/2015

Devant le jury composé de:

M. Kamel GUESMI	Prof, Université de Djelfa	Président
M. Mohamed KHARROUBI	MC-A, Université de Djelfa	Promoteur
M. Ahmed HAOUZI	Prof, Université de Tiaret	Examineur
M. Yazid DERROUCHE	MC-A, Université de Djelfa	Examineur
M. Ferhat MARHOUN	MC-A, Université de Laghouat	Examineur

Dédicace

Je dédie ce travail :

A...

... 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 un mot...*

*A eux tous, je souhaite un avenir plein de joie, de
bonheur et de succès...*

Remerciements

Mes remerciements vont premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il ma donnée durant toutes ces années d'étude.

J'exprime mes profondes gratitudes à ma famille Pour leurs encouragements, leur affection et leur soutien moral à mon égard.

Ainsi, j'adresse mes sincère remerciements à Monsieur Dr. Mohamed KHARROUBI, Maitre de conférences classe A à l'Université Ziane Achour de Djelfa pour m'avoir proposé ce sujet et pour la grande aide qu'il m'apporté tout au long de ce travail.

Je suis très honoré que Monsieur Kamel GUESMI, Professeur à l'Université Ziane Achour de Djelfa, ait accepté de présider ce jury.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Dr. Yazid DERROUCHE, Maitre de conférences classe A à l'Université Ziane Achour de Djelfa et Dr. Ferhat MARHOUN, Maitre de conférences classe A à l'université de Laghouat et Monsieur Ahmed HAOUZI, Professeur à l'université de Tiaret d'avoir bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury de cette mémoire.

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

Je tiens également à remercier mes amis, S.ABDELHAFID, R.SAMIR, B.AZIZ, Ch.MORAD, Kh.ZOHIR, Z.CHAIB, B.AHMED, Z.BENALIA, B.ABDELJEBAR, H.ALI, R.ABDELKARIM, R.MOHAMED, B.OMAR pour leur aide morale et scientifique.

Merci.

Ch. Maghni

Résumé:

Dans ce manuscrit, le matériau étudié est un verre diphosphate de zinc. L'étude que nous avons abordée a consisté à caractériser tout d'abord ce matériau par des techniques connues, comme l'Infrarouge, DSC et spectroscopie d'impédance complexe (SIC). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'analyse par spectroscopie d'impédance complexe (SIC). Il s'agit d'étudier les propriétés électriques de ces matériaux amorphes. Les mesures de conductivité σ_{ac} ont été réalisées dans le domaine de température 273-473K. Les mesures électriques ont révélé que la loi de Jonscher est suivie et que la conduction s'effectue par sauts ioniques entre sites localisés dans ce système.

Abstract:

A series of zinc phosphate glass containing different concentrations of Nickel $\text{Na}_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{P}_2\text{O}_7$ (were $x = 0, 1, 2$ and 5%) was synthesized by the conventional solid state phase reaction method and analysed by DSC and impedance spectroscopy. The dielectric properties of these samples were measured using impedance spectroscopy technique over a frequency range of 10^{-2} Hz to 1MHz at several temperatures in the range of 273-473K. The direct current conductivity process is thermally activated. The power-law parameters were estimated and their dependence on concentration of Nickel ions is discussed.

المخلص:

في هذا العمل، المادة المدروسة هي زجاج ثنائي فوسفات الزنك NZPO. وكنا قد تناولنا في هذه الدراسة التوصيف الأولي لهذه المادة من خلال تقنيات معروفة مثل الأشعة تحت الحمراء DSC، التحليل الطيفي (SIC). نحن مهتمون بشكل خاص في تحليل البيانات المتحصل عليها للعينات بواسطة الـ SIC، وهذا لدراسة الخواص الكهربائية لهذه المواد غير المتبلورة. أجريت قياسات الناقلية σ_{ac} في مجال درجات الحرارة 273-473K. وقد أثبتت القياسات الكهربائية صحة قانون Jonscher، وأن التوصيل يتم بواسطة القفز الأيوني بين المواقع المحلية الموجودة في هذا النظام.

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.....	6
Figure I.2	: Représentation du groupement $[P_2O_7]$	13
Figure I.3	: Représentation d'un tétraèdre de zinc entouré de quatre entités $[P_2O_7]$	13
Figure I.4	: Projection d'un feuillet $[ZnP_2O_7]$ sur le plan (xOy).....	14
Figure I.5	: Projection de la structure de PM- $Na_2ZnP_2O_7$ sur le plan (xOz).....	14
Figure II.1	: Représentation de $\log \sigma_{ac}$ en fonction de la fréquence.....	22
Figure II.2	: Illustration schématique des différents mécanismes de polarisation.....	24
Figure II.3	: Représentation type d'un diagramme de Nernst-Einstein lorsque le matériau étudié subit ou ne subit pas de transformation de phase du premier ordre.....	25
Figure II.4	: 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).....	26
Figure III.1	: Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.....	31
Figure III.2	: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	33
Figure III.3	: Schéma de principe de l'interféromètre Michelson.....	34
Figure III.4	: Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif.....	35
Figure III.5	: Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.....	36
Figure III.6	: Circuit équivalent du montage en SIC.....	37

Figure III.7 : Représentation schématique de l'ensemble : Échantillon + électrodes bloquantes.....	40
Figure III.8 : Schéma du principe de fonctionnement de l'impédancemètre.....	42
Figure III.9 : Comparaison des signaux de perte diélectrique d'un verre NZPO dopé par le Nickel à T= 373K avec et sans les électrodes bloquantes.....	46
Figure III.10 : Diagramme Cole-Cole d'une relaxation de type Debye.....	47
Figure III.11 : Diagramme de $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ d'une relaxation de type Cole-Cole.....	48
Figure III.12 : Diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ pour une relaxation de type Davidson-Cole.....	49
Figure III.13 : Diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ correspondant au modèle de Havriliak et Negami.....	50
Figure IV.1 : Courbe de température typique pour la préparation d'un verre $Na_2ZnP_2O_7$	54
Figure IV.2 : Les spectres IR du verre diphosphate Pure et dopé par le Nickel (Ni^{2+}) à des concentrations différentes	55
Figure IV.3 : Courbes d'analyse thermique (DSC) d'un verre NZPO pur et dopé par le Nickel (Ni^{2+}) pour des concentrations différentes	57
Figure IV.4 : Courbes de conductivité électrique d'un verre NZPO pur et dopé par le Nickel à des concentrations différentes: (a): NZPO pur (0% de Ni^{2+}), (b): 1% de Ni^{2+} , (c): 2% de Ni^{2+} , (d): 5% de Ni^{2+}	59
Figure IV.5 : Diagramme d'Arrhenius représentatif du logarithme du ($\sigma_{dc} . T$) en fonction de l'inverse de la température pour des composés vitreuses du système NZPO pur et dopé: (a): NZPO pur (0% de Ni^{2+}), (b): 1% de Ni^{2+} , (c): 2% de Ni^{2+} , (d): 5% de Ni^{2+}	60

Figure IV.6 : L'évolution de l'énergie d'activation ΔE_{dc} de diffusion en fonction du pourcentage de la concentration de Ni^{2+} (% molaire)	61
Figure IV.7 : Comparaison entre les signaux expérimentaux et calculés d'un verre diphosphate, de la phase pure et dopée par le Ni^{2+} à des concentrations différentes: (a): NZPO pur (0% de Ni^{2+}), (b):1% de Ni^{2+} , (c): 2% de Ni^{2+} , (d): 5% de Ni^{2+}	64
Figure IV.8 : Variation des paramètres de A et S en fonction de la température à des concentrations différentes du dopant: (a): 0% de Nickel, (b): 1% de Nickel, (c): 2% de Nickel, (d): 5% de Nickel.....	66
Figure IV.9 : Evolution de coefficient de dispersion A en fonction du pourcentage du dopant de Ni^{2+} à différentes températures de traitement.....	67
Figure IV.10 : Evolution de l'exposant S en fonction du pourcentage de dopant de Ni^{2+} à différentes températures de traitement.....	67

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Rapport F_C/F_A pour quelques halogénures formateurs de verres.....	9
Tableau I.2 : Paramètres cristallins du phosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	12
Tableau IV.1 : Modes de vibration des liaisons phosphate / oxygène	56
Tableau IV.2 : Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système NZPO.....	57
Tableau IV.3 : Energie d'activation ΔE_{dc} de la phase pure et dopée par le Ni^{2+} à des concentrations différentes	60

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I : Synthèse bibliographique - Généralités sur les verres	
I.1 Introduction	4
I.2 Généralité sur les verres	4
I.2.1 Définition du verre	4
I.2.2 Élaboration de verre	5
I.2.3 Définition de l'état vitreux	5
I.2.4 Formation de verre et condition de vitrification	7
a) Modèle de Goldschmidt_	7
b) Modèle de réseau aléatoire continu_	7
c) Modèle de l'empilement compact désordonné_	8
I.3 Classification de verre	9
I.3.1 Verre naturel	9
I.3.2 Verre artificiel	9
a) Verre d'oxyde	9
b) Verre d'oxydes lourds	9
c) Verre de phosphate	10
d) Verre de Chalcogénures	10
e) Verre d'Halogénures	10
f) Verres de Fluorures_	11
g) Verre Organiques	11
h) Verre métallique	11
I.4 Caractéristiques cristallines de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	12
I.4.1 Caractérisation par diffraction des rayons X	12
I.4.2 Rappels sur la structure cristalline de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	12
I.4.3 Représentation du groupement P_2O_7	12
I.4.4 Localisation de zinc	13
I.4.5 Localisation du sodium	14
I.5 Conclusion	15
I.6 Références bibliographiques	16

Chapitre II: Phénomène de transport ionique dans les verres

II.1 Introduction	17
II.2 Verres conducteurs ioniques	17
II.2.1 Composition générale d'un verre conducteur ionique	17
a) Les formateurs de réseau	17
b) Les modificateurs de réseau	18
c) Les composés intermédiaires	18
d) Les sels dopants	18
II.3 Généralités sur les mécanismes de transport ionique	18
II.4 Représentation microscopique du déplacement des charges	19
II.4.1 Mouvement des charges libres	19
II.4.2 Mouvement des charges confinées (liées)	21
II.5. Différents types de polarisation	23
a) Polarisation électronique (optique)	23
b) Polarisation atomique (ionique)	23
c) Polarisation d'orientation (dipolaire)	23
d) Polarisation de charge d'espace	23
II.6 Mesure des énergies d'activation ΔE_{dc}	24
II.6.1 Tracé des courbes de Nernst-Einstein	24
II.7 Conclusion	26
II.8 Références bibliographiques	27
Chapitre III : Matériels et méthodes	
III.1 Introduction	29
III.2 Méthodes d'analyses et de caractérisation	29
III.2.1 Généralités	29
III.2.2 Spectroscopie Infrarouge	30
a) Principe de la spectroscopie IRTF	32
b) Types de spectromètres.....	35
i) Spectromètres dispersifs.....	35
ii) Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR)	
(non dispersifs).....	36
c) Fonctionnement du spectromètre FT-IR	36

III.2.3 Spectroscopie d'impédance complexe	37
III.2.3.1 Rappels théoriques	37
III.2.3.2 Montage expérimental	39
III.2.3.3 Analyse des spectres d'impédance	44
III.2.3.4 Analyse de relaxation diélectrique	45
III.2.3.5 Modèles de la relaxation diélectrique	45
a) Modèle de relaxation de Debye	45
b) Modèle de Cole-Cole	47
c) Modèle de Davidson-Cole	48
d) Modèle de Havriliak-Negami	49
III.3 Conclusion	51
III.4 Références bibliographiques	52
Chapitre IV : Résultats expérimentaux et interprétation	
IV.1 Introduction	53
IV.2 Elaboration des verres diphosphates	53
IV.2.1 Elaboration du verre $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ de la phase pure	53
IV.2.2 Elaboration du verre $\text{Na}_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{P}_2\text{O}_7$ de la phase dopée par le Nickel (Ni^{2+})	54
IV.3 Caractéristiques physico-chimiques	55
IV.3.1 Spectroscopie de Vibration Infrarouge	55
IV.3.2 Mesures thermiques (DSC)	56
IV.4 Mesures électriques du verre diphosphate	58
IV.4.1 Mesures électrodes sans de bloquantes	58
IV.4.2 Détermination de l'énergie d'activation ΔE_{dc}	59
IV.4.3 L'effet du dopage	61
IV.5 Interprétation des résultats expérimentaux	61
IV.5.1 Modélisation du phénomène de polarisation	61
IV.5.2 Comparaison entre l'expérience et le modèle théorique	62
IV.6 Conclusion	68
IV.7 Références bibliographiques	69
Conclusion générale	70

Introduction Générale

Introduction générale

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. La technologie verrière utilisée actuellement a permis d'atteindre des performances remarquables dans tous les domaines.

En raison de la richesse structurale des phosphates, les propriétés physicochimiques 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 [1].

Les phosphates cristallisés constituent une large et diverse famille structurale allant des orthophosphates aux polyphosphates [2]. En plus de leurs caractéristiques cristallographiques, certains possèdent des propriétés physiques remarquables qui ont conduit à de nombreuses applications, citons :

- Les phases de type NASICON, $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ et apparentées, reconnues pour leur conductivité ionique exceptionnelle [3,4].
- L'olivine LiFePO_4 , matériau de choix dans les batteries au lithium [5,6].
- L'intérêt des phosphates vitreux est également important comme matériaux lasers NaPO_3 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ dopés au Nd^{3+} [7,8], pour les vitrocéramiques [9], comme matériaux destinés au confinement des déchets [10],...etc.

Dans ce manuscrit, le matériau étudié est un verre diphosphate. L'étude que nous avons abordée a consisté à caractériser tout d'abord ce matériau par des techniques connues, comme l'Infrarouge, DSC, spectroscopie d'impédance complexe (SIC). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'analyse par spectroscopie

d'impédance complexe (SIC). Il s'agit d'étudier les propriétés électriques de ces matériaux amorphes.

La spectroscopie d'impédance complexe (SIC) est une méthode de choix pour parvenir à décrire qualitativement et quantitativement les mécanismes de conduction dans les systèmes aussi divers que les solides divisés polycristallins que les milieux amorphes ou vitreux.

A la suite de l'analyse des résultats expérimentaux, nous proposons une interprétation en développant des modèles qui rendent compte de l'évolution du phénomène de transport ionique dans ces verres.

Ce mémoire est divisé en quatre 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 second chapitre consacre aux notions fondamentales de la polarisation d'orientation qui apparaît dans les solides, où la conduction est attribuée à des déplacements d'ions, puis donner une illustration microscopique de ce type de phénomène.

Le troisième chapitre sera un exposé sur les techniques utilisées pour effectuer le travail de recherche exposé dans le dernier chapitre.

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 de la phase pure et dopée, la deuxième partie expose en détail l'analyse des résultats expérimentaux qui ont été mise en œuvre pour identifier les paramètres diélectriques $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé par le Ni^{2+} utilisant le modèle de Jonscher.

Références bibliographiques

- [1] 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).
- [2] A. Durif, Crystal Chemistry of Condensed Phosphates, Ed. Plenum Press. (1995).
- [3] J. B. Goodenough, H. Y. P Hong and J. A. Kafalas, Mat. Res. Bull. 11, 203-220, (1976).
- [4] C. Durio, A. Daidouh, N. Chouaibi, C. Pico, and M. L. Veiga, "Electrical behavior of new orthophosphates $\text{Na}_2\text{M}_3(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}_3 = \text{GaMn}_2, \text{GaCd}_2, \text{InMn}_2$ and FeMnCd) with alluaudite-like structure". Journal of Solid State Chemistry, 168(1), 208-216, (2002).
- [5] 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).
- [6] A. K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, and J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144, 2581-2586, (1997)
- [7] J. E. Marion and M.J. Weber Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 28, 271-287, (1991).
- [8] J. H. Campbell and T.I. Suratwala, J. Non-Cryst. Solids 263,264, 318-341, (2000).
- [9] L. L. Hench, Elsevier Science, Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 563-568, (2001).
- [10] R. C. Ewing, L.M. Wang, Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 48, 673-699, (2002).

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

(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 vingt 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 porté 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 stimulée par l'apparition de technologies modernes mettant en œuvre des verres (la conductivité ioniques sont encore largement étudiés, et en particulier pour être utilisés en tant qu'électrolyte dans les microbatteries tout solide par exemple).

I.2 Généralité sur les verres:

I.2.1 Définition du verre:

A la connaissance des gens, le verre est un matériau fragile et transparent, de coté 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 aucun périodicité dans l'arrangement des atomes. Pour mieux comprendre de verre il faut passer à la définition du l'état vitreux comme nous verrons plus tard.

I.2.2 Élaboration de verre:

On peut obtenir le verre par trois voies différent:

1-A 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-A partir d'une phase solide par la déformation de la structure cristalline sous l'effet du rayonnement ou des actions mécaniques.

3-A 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 suivi par un refroidissement très rapide (vitesse de refroidissement suffisamment rapide) pour éviter la recristallisation.

I.2.3 Définition de l'état vitreux:

Le verre est produire 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'un variable thermodynamique tel que par exemple le volume spécifique V en fonction de la température T (Figure I.1) [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 phénomène peuvent se produire: pour de 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 cette 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 trouve 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 figé pour donner naissance d'un verre à température ambiante cette état correspond à une coude de la courbe de refroidissement qui correspond la température de transition vitreuse ; cette coude diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin correspondant.

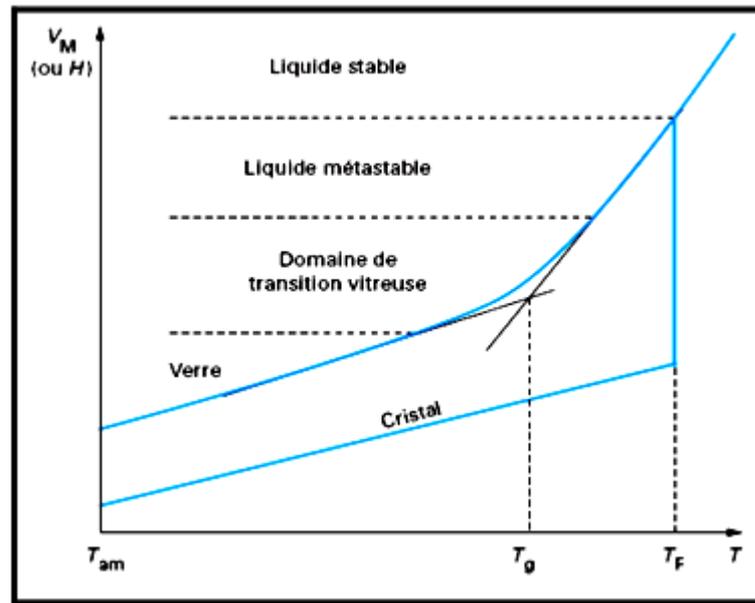


Figure I.1 : Variation du volume spécifique V ou de l'enthalpie H avec la température T au cours d'un refroidissement d'un liquide [1].

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 $0,8-0,9 T_g$ [3]. Très en dessous de T_g , on considère souvent que la structure du verre est celle du liquide surfondu à la température de transition vitreuse. S'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.2.4 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 cristallographie. 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 fondée à son analyse sur les considérations suivantes:

- Les forces de liaisons 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 essentiels aux quels devait satisfaire la structure d'un verre d'oxyde A_xO_y .

- 1- Chaque cation A doit être entouré par de trois ou quatre oxygène 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 contienne un pourcentage suffisant des cations entourés par des polyèdres d'oxygène (cations formateurs).

Certaines 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 propose le modèle d'empilement compact mixte cationique et anionique; ce modèle concernent les verres halogénés. Selon Poulain la formation de verre dépend des forces cationique et anionique. Il a proposé le critère suivant:

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

Dans le quel F_C et F_A sont respectivement les force ionique 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	6,1	4,8

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

I.3 Classification de verre

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 fondu arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit une brusque refroidissement. Parmi ces verres on peu 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 tel que: SiO₂, B₂O₃, GeO₂, P₂O₅.

b) Verre d'oxydes lourds:

Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes: PbO, WO₃, Sb₂O₃, As₂O₃, GeO₂, TeO₃. Ils forment des verres avec des indices de réfractions plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à 8µm. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments optiques de précision (lentilles objectifs), 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 phosphates sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares tels que l' Er^{3+} . Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts) [7]. Cependant, les verres phosphates 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 développé 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 calogène 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) [8]. Ils forment des verres binaires tel que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 ou ternaires tel que $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ [4]. 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 $30\mu\text{m}$). Ils possèdent également une température de ramollissement entre $100\text{-}300\text{C}^\circ$ et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie,...).

e) Verre d'Halogénures:

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iode 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 [9].

f) Verres 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 $BaF_2-CaF_2-AlF_3-BeF_2$ ont été proposés.

g) Verre 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 $2\mu m$. En revanche ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications ($1,5\mu m$) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.

h) Verre métallique:

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 $Pd_{80}Si_{20}$ et $Ni_{80}P_{20}$ et le verre commercial $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$.
- Alliage métal-métal: On a $Mg_{65}Cu_{35}$, $Au_{55}Cu_{45}$, $Sn_{90}Cu_{10}$, $Zr_{72}Co_{28}$, $Zr_{50}Cu_{50}$, $Ni_{60}Nb_{40}$. On a également $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{30}P_{20}$

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.4 Caractéristiques cristallines de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$

I.4.1 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 [10], 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 [11]

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 phosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

I.4.2 Rappels sur la structure cristalline de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ [11, 12]

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

I.4.3 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 [13]. 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).

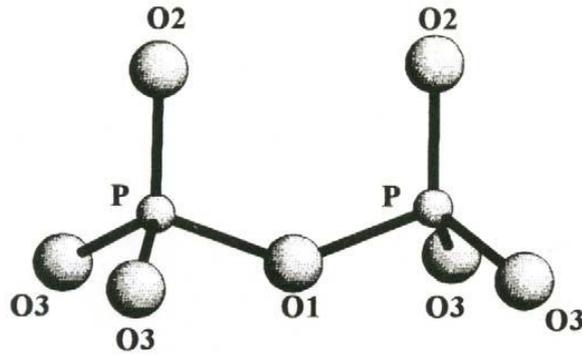


Figure I.2 : Représentation du groupement $[P_2O_7]$.

I.4.4 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).

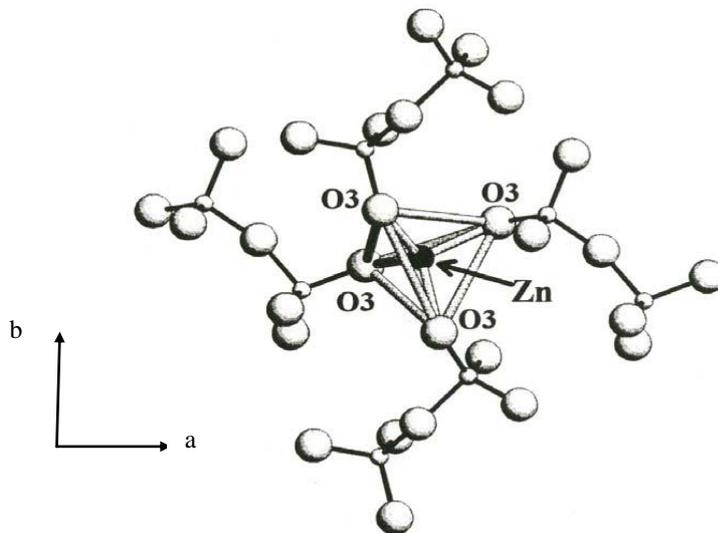


Figure I.3 : Représentation d'un tétraèdre de zinc entouré de quatre entités $[P_2O_7]$

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.4.5 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 varient de 2,34 à 2,73 Å [11].

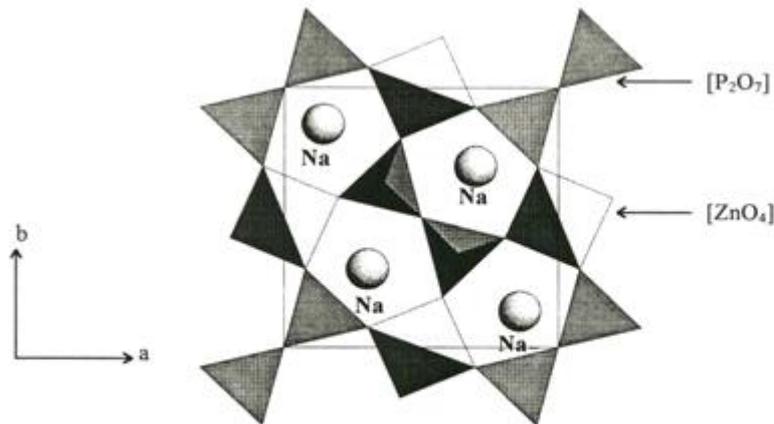


Figure I.4 : Projection d'un feuillet $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]$ sur le plan (xOy)

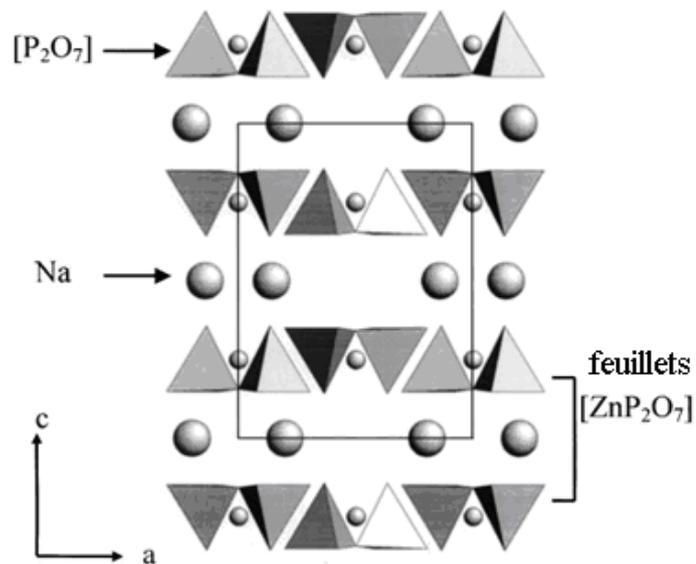


Figure I.5 : Projection de la structure de $\text{PM-Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ sur le plan (xOz)

I.5 Conclusion

Un verre est un solide amorphe isolant, qui peut illustrer comme un réseau tridimensionnel semblable à celui d'un cristal, mais dans lequel seul d'ordre à courte distance est conservé, et à cause de la température de transition vitreuse.

Les verres phosphate ont plusieurs avantages par rapport aux verres de silicate et de borate, en raison de leurs propriétés supérieures telles que le coefficient de dilatation thermique élevé, le faible point de fusion et de haute transmission UV [14, 15]. Mais on note un manque de vastes applications pratiques pour les verres phosphate qui souvent lié à leur durabilité chimique faible [16,17].

I.6 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, p. 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] M. T. Soltani, Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2005).
- [5] W. H. Zachariansen, *J. Chem. Soc.*54, 3841, (1932).
- [6] M. Poulain, modèle lacunaire du verre et dévitrification, *calorim. Anal. thème.*,28, 311, (1997).
- [7] L. Petit, Thèse doctorat de l'université de Bordeaux, (2002)
- [8] J. E. Shelby, *Introduction to glass Science and Technology*, Royal Society of Chemistry, (2005).
- [9] L. Charef Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2010).
- [10] J. Majling, S. Palco, F. Hanic and J. Petrovic, *Chem. Zvesti.* 28 (3) ,294-297, (1974).
- [11] I. Belharouak, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, N° 2110, (1999).
- [12] L. Gacem « Cristallogénèse et caractérisations du diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et dopé et de la solution solide de type pérovskite $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ », Université de Bordeaux 1, France, (2010).
- [13] J. Majling, S. Palco, F. Hanic and J. Petrovic, “Solid State Chem”, (1974).
- [14] R. K. Brow, "Review: The Structure of Simple Phosphate Glasses," *J. Non-Crist.Solid*, USA, (2000).
- [15] Y.M. Mustafa, A. El Adawy, *Phys. “Status Solid”*, (2000).
- [16] H.Yung, P.Y .Liu, T.S. Chin, *J.Am. Ceram. Soc*, (1997).
- [17] M.R. Reidmeyer, M. Rajaram, D.E Day, “Non-Cryst Solid”, (1986).

Chapitre II:

Phénomène de transport ionique dans les verres

II.1 Introduction

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.

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.

II.2 Verres conducteurs ioniques

Les verres conducteurs ioniques sont encore largement étudiés, et en particulier pour être utilisés en tant qu'électrolyte dans les microbatteries 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.

II.2.1 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 [1, 2].

a) 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) 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) 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) 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.

II.3 Généralités sur les mécanismes de transport ionique :

Historiquement, la conduction ionique a été étudiée depuis fort longtemps. G. Warburg [3] 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 [4, 5, 6].

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.

II.4 Représentation microscopique du déplacement des charges

II.4.1 Mouvement des charges libres

A 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.

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 [7,8] :

$$\sigma_i = n Z e \mu \quad (\text{II.1})$$

Où :

n est la concentration en porteurs mobiles

μ est la mobilité des porteurs électrique

Ze est leur charge électrique.

De plus, le nombre de porteurs mobiles est donné Par la relation :

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_C}{KT}\right) \quad (\text{II.2})$$

Où :

n_0 représente le nombre total d'ions apportés par le modificateur

ΔE_C est l'énergie de création de porteurs mobiles

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

T est la température de mesure.

L'expression de la mobilité est déduite du coefficient de diffusion à partir de l'équation de Nernst- Einstein :

$$\mu K T = Z e D \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$$D = \alpha \lambda^2 \nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_m}{KT}\right) \quad (\text{II.4})$$

Où :

α est un paramètre lié à la dimensionnalité du matériau

λ est la distance moyenne du saut

ν_0 est la fréquence de saut

ΔE_m est l'énergie de migration des porteurs mobiles

Donc :

$$\mu = \left[\left(\frac{\alpha \lambda^2 \nu_0 Z e}{KT} \right) \exp\left(\frac{-\Delta E_m}{KT}\right) \right] \quad (\text{II.5})$$

En combinant les équations (II.1), (II.2) et (II.5) on obtient :

$$\sigma_{dc} = \left[\frac{((Ze)^2 \lambda^2 n_0 \nu_0 \alpha)}{KT} \right] \exp\left[\frac{-(\Delta E_C + \Delta E_m)}{KT} \right] \quad (\text{II.6})$$

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

$$\sigma_{dc} = \left(\frac{\sigma_0}{T} \right) \exp\left(\frac{-\Delta E_{dc}}{KT}\right) \quad (\text{II.7})$$

Avec : $\sigma_0 = \left[\frac{((Ze)^2 \lambda^2 n_0 \nu_0 \alpha)}{K} \right]$ et $\Delta E_{dc} = (\Delta E_C + \Delta E_m)$

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.

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

Dans notre cas, la conductivité ionique a été mesurée entre 298K et 373K. Ce domaine de température est trop étroit pour que nous observions des variations notables du terme pré-exponentiel $\frac{\sigma_0}{T}$. Nous avons donc systématiquement utilisé la relation suivante:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_{dc}}{KT}\right) \quad (\text{II.8})$$

Cette expression permet une lecture directe de la conductivité ionique en fonction de la température et la détermination des valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel.

II.4.2 Mouvement des charges confinées (liées)

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 [9,10]. 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 à suivre l'évolution de ce champ, il apparaît alors une conductivité de polarisation, symbolisé 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:

- a) basses fréquences, la conductivité est indépendante de la fréquence, seul l'aspect diffusif du transport ionique est considéré (σ_{dc})
- b) 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 diffusif. Le second terme $\sigma'(\omega)$. Apparaît à plus hautes fréquences. Il traduit les interactions qui affectent le mouvement des espèces [11].

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 :

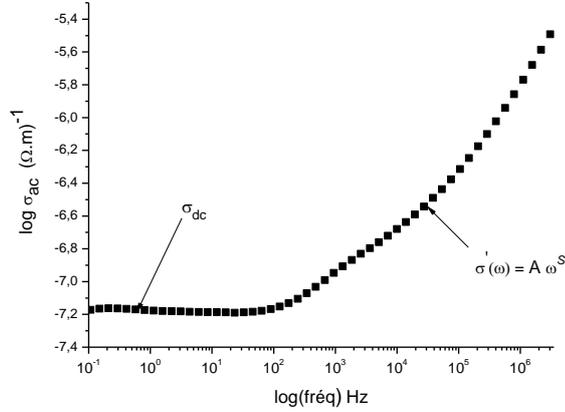


Figure II.1 : Représentation de $\log \sigma_{ac}$ en fonction de la fréquence

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) [12,13]:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad (\text{II.9})$$

Où :

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

ω est la pulsation (la fréquence angulaire) ($\omega = 2\pi f$)

f est la fréquence

Telle que :

$$\sigma'(\omega) = A(T)\omega^{S(T,\omega)} \quad (\text{II.10})$$

Où :

A est une constante pour une température particulière, S est l'exposant de puissance [14,15].

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. L'équation ci-dessus a été

utilisée pour ajuster les données de la conductivité σ_{ac} . Dans la procédure d'ajustement, A et S valeurs ont été variées simultanément à obtenir les meilleurs ajustements.

II.5. Différents types de polarisation:

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 induit.

La caractérisation dynamique du diélectrique est gouvernée microscopiquement essentiellement par l'orientation dipolaire : on rappelle ci-dessous les différentes formes de polarisation [16].

- a) **Polarisation électronique (optique):** est induite par la déformation du nuage électronique autour du noyau atomique (créant un dipôle induit). Cette polarisation peut être observée jusqu'à des fréquences optiques (10^{15} Hz).
- b) **Polarisation ionique (atomique) :** 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 champ des dipôles permanents présents dans le diélectrique. (à l'ordre de Giga Hertz) [17,18].
- d) **Polarisation de charge d'espace (interfaciale) et (l'effet Maxwell-Wagner-Sillars):** associée à la présence d'impuretés ou de défauts limitant le déplacement des porteurs de charge au sein du diélectrique. Ce déplacement a pour effet l'accumulation de charges au voisinage des électrodes. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au kilo Hertz voir extrêmement basses.

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 [19]. 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.

Aux pertes induites par polarisation s'ajoutent les pertes par conduction ionique observées essentiellement à haute température et basse fréquence.

La (Figure II.2) présente les différents types de polarisation.

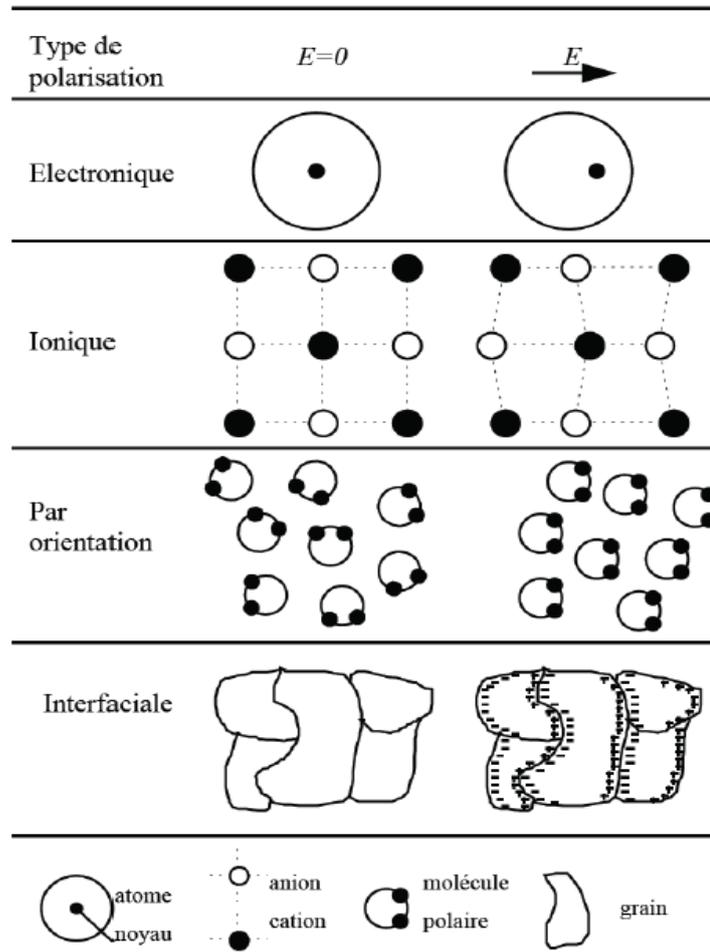


Figure II.2 : Illustration schématique des différents mécanismes de polarisation [20]

II.6 Mesure des énergies d'activation ΔE_{dc}

II.6.1 Tracé des courbes de Nernst-Einstein

Dans notre travail, nous ne souhaitons nous intéresser qu'à la composante de conductivité en courant continu. D'après la (Figure II.1), 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.7):

$$\sigma_{dc}(T) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left[\frac{-\Delta E_{dc}}{KT}\right] \quad (\text{II.11})$$

Qui exprimé en logarithme conduit à l'expression :

$$\log(\sigma_{dc} \cdot T) = \log(\sigma_0) + \log\left(e^{\frac{-\Delta E_{dc}}{KT}}\right) \quad (\text{II.12})$$

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 :

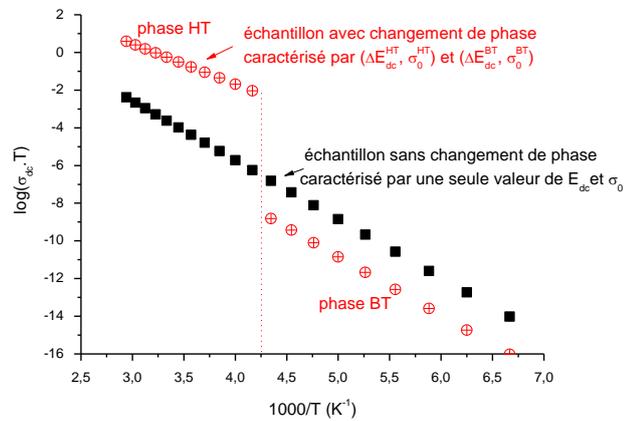


Figure II.3 : Représentation type d'un diagramme de Nernst-Einstein lorsque le matériau étudié subit ou ne subit pas de transformation de phase du premier ordre.

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'entre 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.4). Le modèle qui rend compte de ce type de phénomène est explicité plus en détails dans le sous-chapitre suivant:

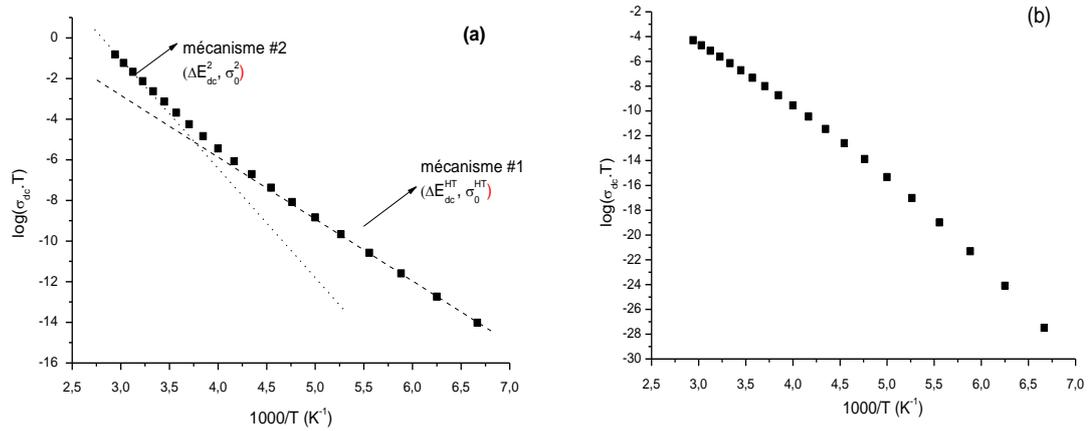


Figure II.4 : Représentation type d'un diagramme de Nernst-Einstein lorsque le matériau étudié subit une transformation complexe soit lié au passage progressif d'un mode de conduction à un autre (a) soit lié à un changement de phase de type ordre/désordre modèle (VTF) (b)

II.7 Conclusion

L'étude des modèles théorique pour modéliser de la conductivité dans les verres nous permettra par la suite d'effectuer la comparaison entre ces modèles et les résultats expérimentaux obtenus pour des échantillons de verre diphosphate dopé par le Nickel.

L'application d'un champ électrique à une substance diélectrique, polarise celle-ci, soit en y induisant des dipôles électriques dans le cas des substances non polaires, soit en provoquant l'alignement des dipôles permanents dans le cas des diélectriques polaires. Nous ferons l'hypothèse que les domaines de fréquences et d'intensités de champ électrique utilisés dans nos applications permettent d'éviter les phénomènes de claquage.

L'effet de polarisation interfaciale (effet Maxwell-Wagner) est pris en compte au travers des valeurs conductivités des particules issues de mesures expérimentales. La prise en compte du caractère faiblement conducteur des diélectriques en présence rend la polarisation dépendant de la fréquence.

II.8 Références bibliographiques

- [1] 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).
- [2] M. Massot, « Les verres conducteurs ioniques - Propriétés et applications », Mécanique Matériaux Electricité, 437, pp. 15, (1991).
- [3] G. Warburg, Ann. Phys, 21,622, (1884).
- [4] W.Van Gool, Fast Ion Transport in Solids, North-Holland. Amsterdam, (1973).
- [5] P. Hagenmuller et W.Van Gool, Academic Press, New York, (1978).
- [6] E. C.Subbarao, Solid Electrolytes and Their Applications, Plenum Press, (1980).
- [7] A. Pradel and M. Ribes, "Ionic conductive glasses", Materials Science and Engineering B, vol. 3, pp. 45–56, (1989).
- [8] H. L. Tuller, D.P. Button, and D.R. Uhlmann, "Fast ion transport in oxide glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 40, pp. 93–118, (1980).
- [9] H.Frölich, Theory of Dielectrics, Oxford University, London, (1949).
- [10] S. R. Elliot, Adv. Phys, 36, 135, (1987).
- [11] J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. John Wiley and Sons, Second Edition, Inc. U. S. A: Wiley-Interscience ,(2005).
- [12] S. Chouaib, A .Ben Rhaiem, 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, Vol. 34, No. 4, pp. 915–920, July, (2011).
- [13] A.K. Jonscher, "The 'universal' dielectric response", Nature, vol. 267, no. 5613, pp.673–679, June, (1977).
- [14] A.R. Long, Advances in Physics, 31, 553, (1982).
- [15] E. A. Davis et N. F. Mott, Phil. Mag., 22, 903, (1970).
- [16] R. Coelho, B. Aladenize, "Les Diélectriques : propriétés diélectriques des matériaux isolants", Traité des nouvelles technologies, série matériaux, Hermès, Paris, (1993).
- [17] A. R. Von Hippel, "Les matériaux diélectriques et leurs applications", Dunod, Paris, (1961).
- [18] A. K. Jonscher, "Dielectric Relaxation in Solids", Chelsea Dielectrics Press, London, (1983).

- [19] J. R. Macdonald, "Relaxation in systems with exponential or Gaussian distributions of activation energies", *J. Appl. Phys.* 61(2), pp700-713, janvier, (1987).
- [20] 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).

Chapitre III :

Matériels et méthodes

III.1 Introduction

Les techniques d'analyse ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser les éléments le constituant. Elles existent depuis longtemps mais ont considérablement progressé depuis le développement de l'informatique et de l'électronique.

Aujourd'hui les méthodes d'analyse sont beaucoup plus accessibles grâce à des logiciels fonctionnels donnant des informations directement exploitables.

Les analyses de recherche et de développement est à l'heure actuelle largement utilisée dans les laboratoires, et l'analyse permet de contrôler l'efficacité des procédés du début à la fin du processus de fabrication.

Le but de ce chapitre, nous avons décrit les principales méthodes d'analyse utilisées dans notre mémoire, il existe plusieurs méthodes physico-chimiques d'analyse des verres pour caractériser au mieux le verre, nous citerons en particulier :

1. la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**TFIR**)
2. la Spectroscopie d'impédance complexe(**SIC**)

III.2 Méthodes d'analyses et de caractérisation

III.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 dans (le chapitre II). A coté 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 adaptée qu'à l'étude de quelques cations (comme Li pour la RMN ou H pour la RMN et la spectroscopie neutronique).

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

III.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 (dans ce cas le verre).

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 :

- Proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5 \mu\text{ m}$.
- Moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à $25 \mu\text{ m}$.
- Lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{ m}$. (Figure III.1).

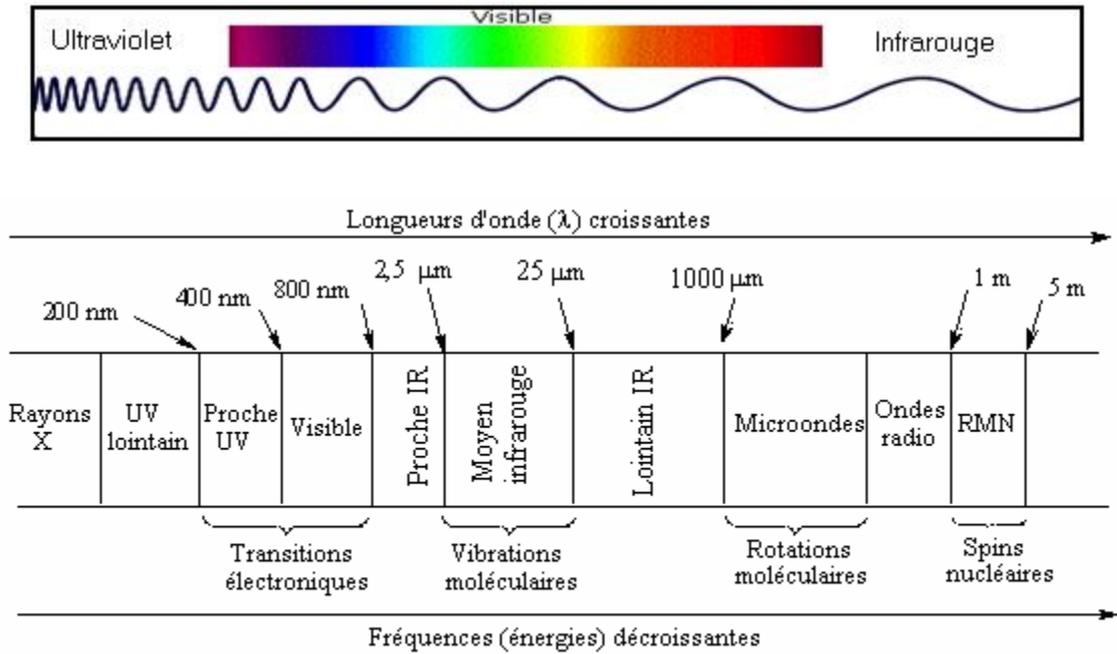


Figure III.1 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

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'autoguidage par infrarouge des missiles. L'infrarouge peut aussi servir pour les appareils de visée nocturne. En thérapie, les rayons infrarouges activent les processus cellulaires, en particulier la cicatrisation.

Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence. Même si les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyenne IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé.

Les spectromètres IR sont construits à partir d'éléments principaux, avec quelques différences au niveau des matériaux utilisés ou de leur montage selon le domaine de l'IR exploité et selon le type d'interaction entre la matière et le rayonnement.

a) Principe de la spectroscopie IRTF

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. Le spectre obtenu représente $I/I_0 = f(\bar{\nu})$ avec: I = intensité absorbée, I_0 = intensité initiale, $\bar{\nu}$ nombre d'onde = $1/\lambda$ exprimé en cm^{-1} .

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

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

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

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 ($3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

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** :

$$\log(I_0/I) = A_i = \varepsilon_i \cdot l \cdot C_i \quad (\text{III.2})$$

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 que 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 [1].

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 réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25 \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

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 en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

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

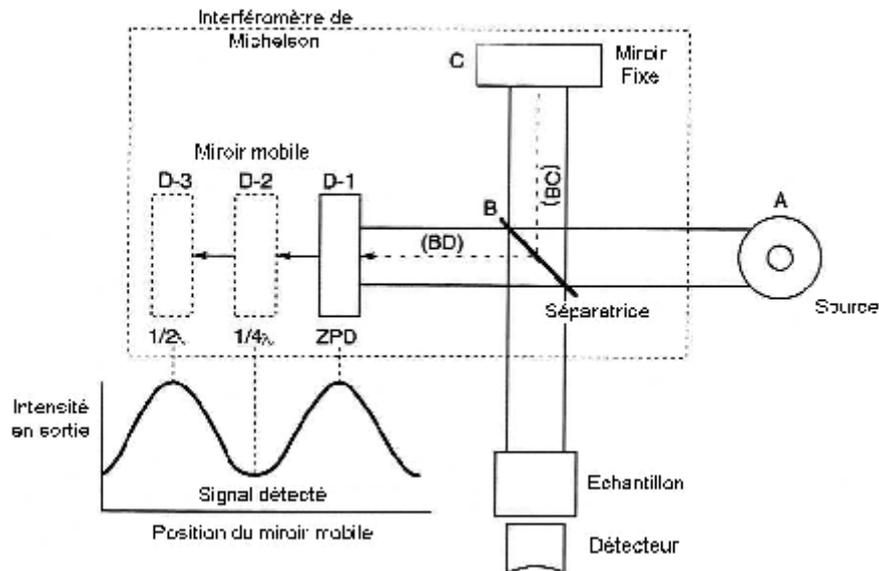


Figure III.2 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Le faisceau infrarouge provenant de la source A 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 mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, 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 III.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.

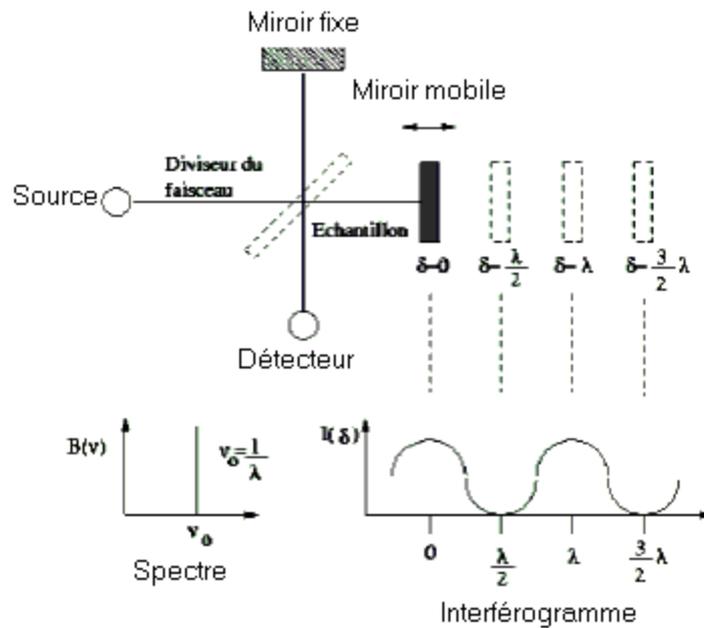


Figure III.3 : Schéma de principe de l'interféromètre Michelson.

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 (beamsplitter). 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 combinaison des vibrations lumineuses donnant lieu à une interférence des deux ondes qui sera constructive ou destructive suivant la position du miroir mobile.

b) 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 (La Figure III.4):

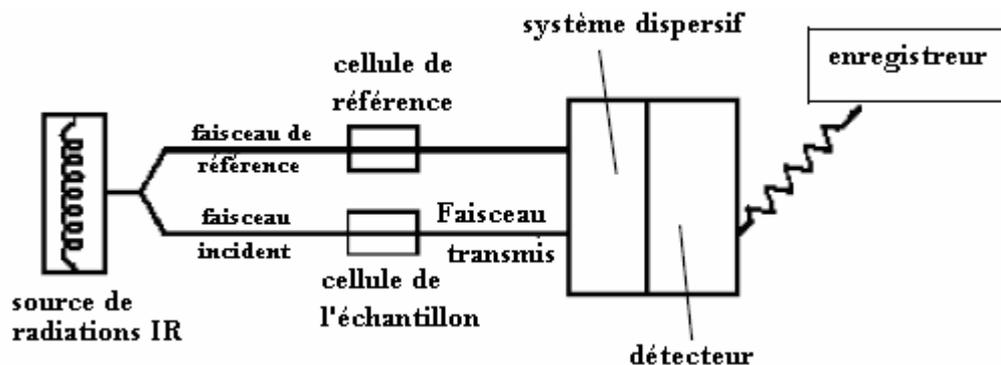


Figure III.4 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif

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).

Les inconvénients de ces appareils sont :

- la relative lenteur des mesures (étant donné que l'instrument mesure chaque fréquence individuellement, l'enregistrement d'un échantillon prend de 10 à 15 minutes).

- la relative insensibilité (la détection nécessite une quantité raisonnable de produit pour une analyse exploitable). Actuellement, il est nécessaire de détecter 0,01% d'un composé dans une matrice ou 10 ppb d'une substance dans l'air.

- la complexité mécanique (existence de certaines parties mobiles toutes sujettes à des problèmes de casse mécanique).

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

Les spectromètres FT-IR 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*.

c) Fonctionnement du spectromètre FT-IR

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure III.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 FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type:
 - ❖ pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 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.

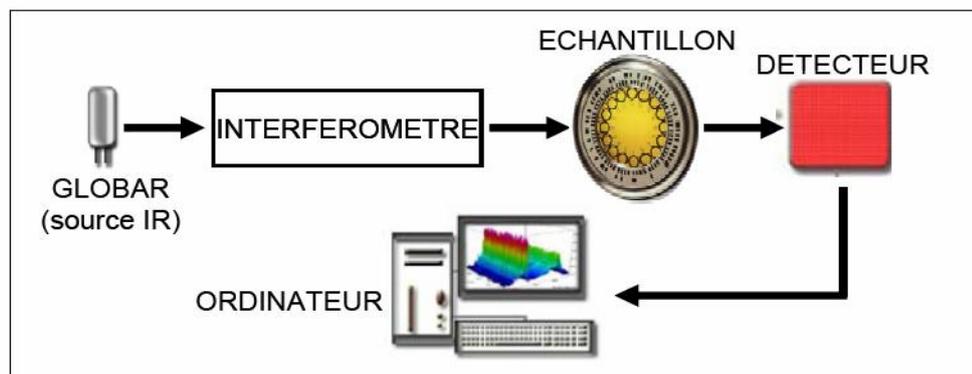


Figure III.5 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

III.2.3 Spectroscopie d'impédance complexe

III.2.3.1 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 [2], 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 III.6). Il est formé d'une capacité montée en parallèle avec une résistance R_{dc} (où $R = 1/G$, G_{dc} étant la conductance du diélectrique). La mesure consiste alors à évaluer respectivement les composantes conductrices G_{dc} et capacitive C_{dc} du circuit équivalent.

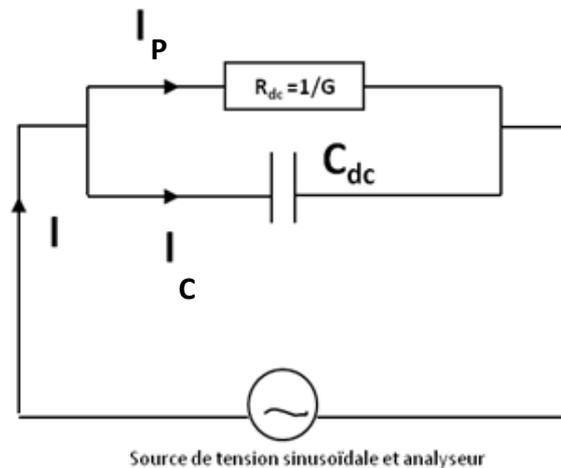


Figure III.6 : Circuit équivalent du montage en SIC

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

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (\text{III.3})$$

Dans cette expression, ε_0 est la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), S et e sont respectivement la surface et la distance entre les armatures du condensateur.

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 :

$$C = \varepsilon_r C_0 \quad (\text{III.4})$$

Où ε_r représente le constant diélectrique relatif d'un diélectrique parfait. Dans le cas idéal, ε_r est réel. Mais dans la réalité, pour tenir compte des pertes associées dissipées, la permittivité, mesurée en courant alternatif, est toujours définie comme une grandeur complexe :

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \quad (\text{III.5})$$

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

$$\varepsilon_r' = \frac{C}{C_0} \quad (\text{III.6a})$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{G}{C_0 \omega} \quad (\text{III.6b})$$

Où: ω étant la pulsation.

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.

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 :

$$\varepsilon_r'' = \frac{\sigma_{ac}}{\varepsilon_0 \omega} \quad (\text{III.7})$$

Sachant que σ_{ac} est égale à :

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{R S} = G \frac{e}{S} \quad (\text{III.8})$$

Où :

R est la résistance du système.

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 [3,4].

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad (\text{III.9})$$

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

Etant 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.

III.2.3.2 Montage expérimental

L'échantillon constitue le diélectrique d'un condensateur, inséré dans un circuit relié à l'appareil de mesure "NOVOCONTROL". Lorsque les échantillons étudiés présentent une conductivité de type diffusif relativement importante, un autre type de montage a été le quel envisagé.

Dans ce cas, une étude menée au laboratoire a montré que l'utilisation d'électrodes bloquantes et non injectantes, appelées aussi électrodes de haute impédance, s'avère être une solution adéquate pour s'affranchir de la conductivité en courant continu σ_{dc} et obtenir ainsi un signal diélectrique "pur". C'est la raison pour laquelle des films de téflon de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur sont insérés entre l'échantillon et les électrodes métalliques. Le système est alors comparable à un condensateur multicouche [5,6], qui dérive du modèle développé par Maxwell-Wagner. Il est constitué d'un montage en série de trois circuits RC en parallèle, rendant compte respectivement du premier film de téflon, de l'échantillon et enfin du deuxième film de téflon, (Figure III.7).

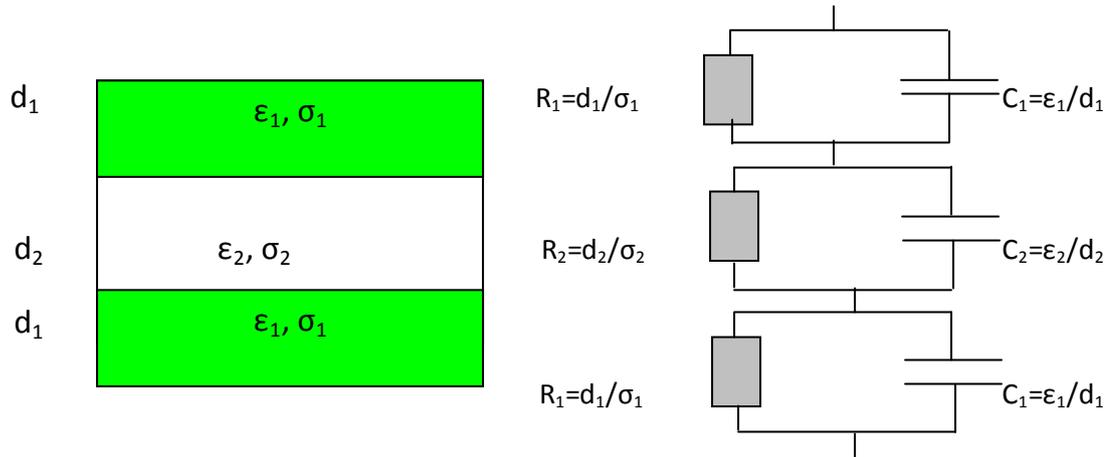


Figure III.7 : Représentation schématique de l'ensemble :
Échantillon + électrodes bloquantes

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

On rappelle en outre que les expériences ont toutes été réalisées dans un domaine de fréquence tel, que $\omega \leq 5.10^7$ Hz.

D'après le circuit équivalent reproduit sur la (Figure III.6). R_{me} la résistance mesurée peut être exprimée comme suit :

$$R_{me} = \frac{(R_1 + R_2)^2 + \omega^2 R_1^2 R_2^2 (C_1 + C_2)^2}{(R_1 + R_2) + \omega^2 R_1 R_2 (R_1 C_1^2 + R_2 C_2^2)} \quad (\text{III.10})$$

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

$$R_{me} = R_2 \frac{1 + \omega^2 R_1^2 (C_1 + C_2)^2}{1 + \omega^2 R_1 (R_1 C_1^2 + R_2 C_2^2)} \quad (\text{III.11})$$

Soit :

$$R_{me} = R_2 \left(\frac{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2}{1 + \omega^2 R_1 R_2 C_2^2} \right) \quad (\text{III.12})$$

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

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

$$C_{me} = \frac{R_1^2 C_1 + R_2^2 C_2 + \omega^2 R_1^2 R_2^2 C_1 C_2 (C_1 + C_2)}{(R_1 + R_2)^2 + \omega^2 R_1^2 R_2^2 (C_1 + C_2)^2} \quad (\text{III.13})$$

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

$$C_{me} = \frac{R_2 C_2 (1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2)}{R_2 (1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2)} \quad (\text{III.14})$$

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

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

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

Les expressions qui donnent la résistance mesurée :

$$R_{me} = R_2 \frac{1 + R_1 C_2 \omega^2}{1 + R_1 R_2 C_2^2 \omega^2} \quad (\text{III.15})$$

Et la capacité mesurée :

$$C_{me} = C_2 \left[\left(1 + \frac{R_1}{R_2} \right)^2 + (R_1 C_2 \omega)^2 \right]^{-1} \quad (\text{III.16})$$

Conduisent avec une bonne approximation, compte tenu de l'incertitude expérimentale à : $R_{me} = R_2$ et $C_{me} = C_2$

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

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

L'ensemble est alors raccordé à un pont de mesure Novocontrol. Cet appareil fonctionne suivant un principe d'équilibre d'un pont de Wheatstone, (Figure III.8), dont

une des branches contient l'échantillon alors qu'une autre est constituée d'un circuit parallèle de résistances et capacités variables.

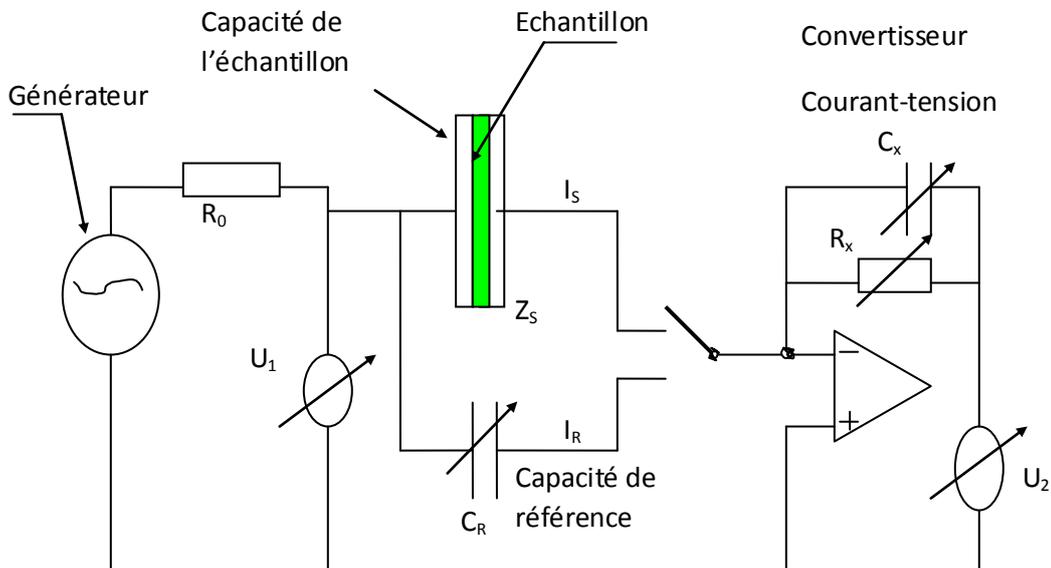


Figure III.8 : Schéma du principe de fonctionnement de l'impédancemètre

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°C à 400°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 :

$$V_G = \frac{Z_2 V_G}{(Z_1 + Z_2)} \quad (\text{III.17})$$

Où :

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

Soit:

$$V_R = \frac{V_G Z_G Z_{me}}{(Z_{éch} \cdot Z_G + Z_{éch} Z_{me} + Z_G Z_{me})} \quad (\text{III.18})$$

Lorsque le commutateur change de position, on lit :

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

On en tire :

$$V_{éch} = \frac{V_G Z_{éch} Z_{me}}{(Z_{éch} Z_G + Z_{éch} Z_{me} + Z_G Z_{me})} \quad (\text{III.19})$$

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 :

$$\frac{V_{éch}}{V_G} = \frac{Z_{éch}}{Z_G} \quad (\text{III.20})$$

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).

$$Z_x = -m_R Z_R \quad (\text{III.21})$$

Où :

$$Z_R = \frac{-i}{2.\pi.f.C_R}, \quad m_R = \frac{U_{2R}}{U_{1R}} \quad (\text{III.22})$$

On sait que :

$$I_S = \frac{-U_{2S}}{Z_x} \quad (\text{III.23})$$

Et ;

$$Z_S = \frac{U_{1S}}{I_S} = \frac{-U_{1S}}{U_{2S}} \cdot Z_x \quad (\text{III.24})$$

Donc ;

$$Z_S = \frac{m_R}{m_S} Z_R \quad (\text{III.25})$$

Avec :

$$m_S = \frac{U_{2S}}{U_{1S}} \quad (\text{III.26})$$

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 10MHz. Une étude préliminaire a montré que les résultats expérimentaux sont reproductibles avec une incertitude de 3,5%.

III.2.3.3 Analyse des spectres d'impédance

L'analyse des spectres expérimentaux obtenus par la spectroscopie d'impédance rapporte un arc semi-circulaire dans le plan complexe (plan de Cole-Cole). Ceci peut fournir des évaluations des paramètres R et C du circuit équivalent. Et par conséquent mené à une estimation quantitative des propriétés physiques notamment la conductivité électrique complexe, la relaxation du système, le constant diélectrique...etc.

Dans la pratique, le résultat expérimental s'avère rarement un demi-cercle bien centré sur l'axe des X , cela est généralement dû à plusieurs causes liées à la structure physique de l'échantillon. D'autres cas peuvent se présenter :

- L'arc ne traverse pas l'origine à cause de l'apparition d'autres arcs à des fréquences plus élevées.

- L'arc peut être distordu par d'autres temps de relaxation, en effet dans certains cas le temps de relaxation n'est pas une valeur unique mais distribuée discrètement.

Cependant quand un matériau possède une conductivité électrique apparente, la représentation de Cole-Cole du constant diélectrique devient moins utile à cause de la divergence ε'' à de basse fréquence. Dans ce cas d'autres représentations peuvent être intéressantes, basées sur l'impédance, ou la conductivité complexe du matériau, ou par la représentation graphique de la valeur réelle de la constante diélectrique ε' en fonction de la valeur réelle de la conductivité complexe σ' . Ces représentations peuvent être accentuées les données et éliminer la divergence due à la conductivité [7].

III.2.3.4 Analyse de relaxation diélectrique

Les méthodes diélectriques sont aujourd'hui largement utilisées pour l'étude et la caractérisation des matériaux granulaires, du fait de la large gamme de fréquence pouvant être étudiée avec une excellente résolution. Dans le cas des verres et dans une gamme de fréquence comprise entre 10^{-2} Hz et 10^6 Hz, les spectres de relaxation diélectrique (variation de la permittivité diélectrique relative complexe ε en fonction de la pulsation ω) peuvent être décomposés en une somme de réponses indépendantes suivant le principe de superposition. Chacune de ces réponses est appelée "relaxation" ou "mode de relaxation" et est associée à des mouvements de dipôles permanents dans le matériau (Blythe, 1979) [8]. Les spectres de relaxation diélectriques peuvent être décrits en utilisant différents modèles semi empiriques. Le modèle utilisé est celui d'Havriliak-Negami (Havriliak *et al*, 1997) [9]. En général, ce modèle peut comporter une, deux ou trois relaxations.

III.2.3.5 Modèles de la relaxation diélectrique

a) Modèle de relaxation de Debye

La relaxation dipolaire au sens de Debye est un processus purement visqueux sans force de rappel élastique [10]. Les expressions de la permittivité diélectrique complexe et de ses parties réelle et imaginaire sont respectivement données par les expressions :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{III.27})$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{III.28})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{III.29})$$

Où :

ω est la pulsation

τ est le temps de relaxation dipolaire

ε_{∞} est la permittivité à très haute fréquence par rapport à f_{\max}

ε_s est la permittivité statique à basse fréquence

$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}$ est la force diélectrique de la relaxation

On note que ε'' passe par un maximum pour $\omega = \omega_0 = \frac{1}{\tau}$ alors que ε' subit une inflexion.

Cette fréquence caractéristique correspond au maximum de dissipation de l'énergie dans le matériau. La représentation du spectre diélectrique de Debye est donnée par la (Figure III.9).

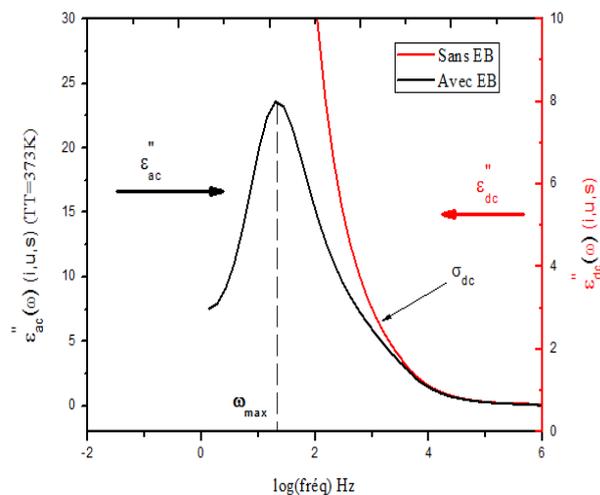


Figure III.9 : Comparaison des signaux de perte diélectrique d'un verre NZPO dopé par le Nickel à $T= 373K$ avec et sans les électrodes bloquantes

Le graphe représentant $\varepsilon''(\omega)$ en fonction de $\varepsilon'(\omega)$, dit diagramme de Cole-Cole, est un demi-cercle de rayon $\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{2}$ centre en $(\varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{2}; 0)$, (Figure III.10).

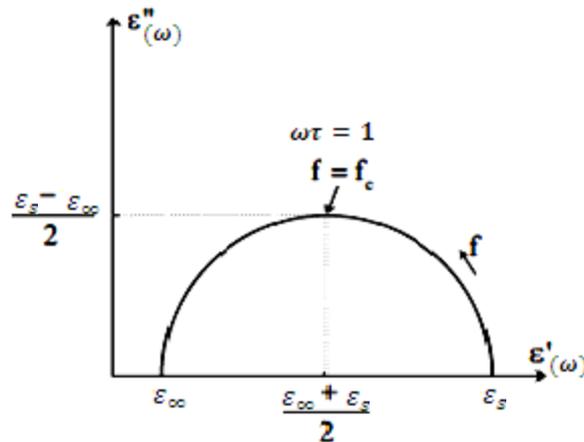


Figure III.10 : Diagramme Cole-Cole d'une relaxation de type Debye.

Des études sur les phénomènes de relaxation diélectrique dans différents types de matériaux solides [5], ont montré que souvent la réponse en régime dynamique d'un grand nombre de matériaux s'éloigne considérablement des prédictions du modèle de Debye. A cause de l'inhomogénéité et des environnements différents que peuvent avoir les diverses molécules dans ces milieux ; les dipôles ne sont pas équivalents et la constante de temps τ n'est pas unique et elle doit être définie à l'aide d'une certaine distribution.

b) Modèle de Cole-Cole

L'expression de la permittivité proposée par K.S. Cole et R.H.Cole (1942) [12] est :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha}} \quad (\text{III.30})$$

Avec : $0 < \alpha < 1$, ce facteur décrit la distribution des temps de relaxation.

La décomposition de cette relation en partie réelle et en partie imaginaire est donnée ; respectivement par les deux expressions au-dessous. Le diagramme de Cole-Cole d'une telle relaxation est un arc de cercle centré en dessous de l'axe des $\varepsilon'(\omega)$ et le décalage du centre du demi-cercle renseigne sur la valeur du paramètre de distribution α (Figure III.11).

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \left[1 + (\omega\tau)^{\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2} \right]}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha} + 2(\omega\tau)^{\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}} \quad (\text{III.31})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) (\omega\tau)^{\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha} + 2(\omega\tau)^{\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}} \quad (\text{III.32})$$

Le diagramme de Cole-Cole d'une telle relaxation est un arc de cercle centre en dessous de l'axe des $\varepsilon'(\omega)$ et les décalages du centre du demi-cercle renseignent sur la valeur du paramètre de distribution α (Figure III.11).

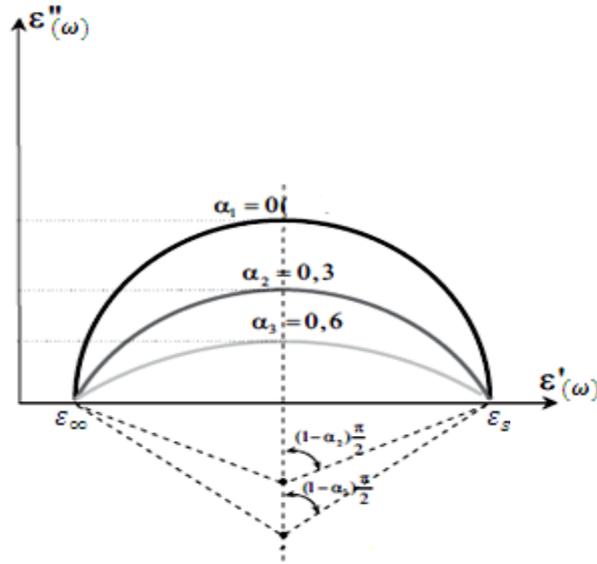


Figure III.11 : Diagramme de $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ d'une relaxation de type Cole-Cole

c) Modèle de Davidson-Cole

Davidson et Cole [13] ont proposé pour la permittivité l'expression suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{(1 + i\omega\tau)^{\beta}} \quad (\text{III.33})$$

Avec : $0 < \beta < 1$, il décrit l'asymétrie de la distribution des temps de relaxation.

La décomposition de la permittivité en partie réelle et imaginaire donne :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cos(\beta\varphi) \cos(\varphi^{\beta}) \quad (\text{III.34})$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \sin(\beta\varphi) \cos(\varphi^{\beta}) \quad (\text{III.35})$$

Avec : $\tan(\varphi) = \omega\tau$

La représentation de Davidson-Cole dans le diagramme de Cole-Cole a la forme d'une demi-poire avec un angle d'inclinaison de $\frac{\beta\pi}{2}$ par rapport à la tangente de la courbe (Figure III.12).

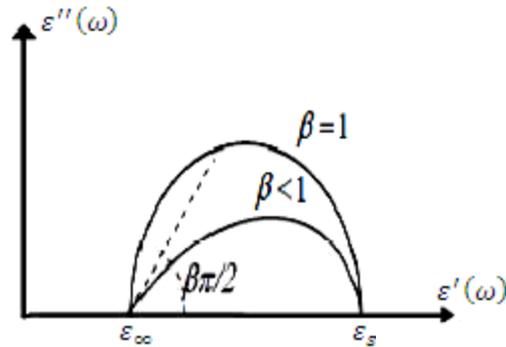


Figure III.12 : Diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ pour une relaxation de type Davidson-Cole.

d) Modèle de Havriliak-Negami

Les mesures de permittivité diélectrique relative réalisées sur des matériaux polymères peuvent être ajustées en utilisant des modèles empiriques. Le plus utilisé est le modèle d'Havriliak-Negami (Havriliak *et al*, 1997) [9]. Il permet de donner une équation analytique de la permittivité complexe ε en fonction de la pulsation du champ électrique ω . Dans le cas des verres et dans une gamme de fréquence comprise entre 10^{-2} Hz et 10^6 Hz, les spectres de relaxation diélectrique $\varepsilon(\omega)$ peuvent être décomposés en une somme de réponses indépendantes suivant le principe de superposition.

Chacune de ces réponses est appelée "relaxation" ou "mode de relaxation". Dans la gamme de fréquence précisée ci-dessus, il est improbable d'observer sur un même spectre la contribution de plus de 3 relaxations différentes. Pour chacune de ces relaxations, l'équation prédite par le modèle d'Havriliak-Negami est la suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha}]^{\beta}} \quad (\text{III.36})$$

Avec : $0 < \alpha \leq 1$ et $0 < \beta \leq 1$ qui sont respectivement les paramètres quantifiant la déviation symétrique et asymétrique de la relaxation par rapport à une relaxation de type Debye.

Les expressions de Debye, Cole-Cole et Davidson-Cole sont retrouvées respectivement pour les cas où :

- $\alpha = 1$ et $\beta = 1$: l'expression de Debye.

- $\beta = 1$ et $0 < \alpha < 1$: l'expression de Cole-Cole.

- $\alpha = 1$ et $0 < \beta < 1$: l'expression de Davidson-Cole.

Où :

ω est la pulsation du champ électrique (rad.s^{-1})

$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ est la dispersion diélectrique de la relaxation

τ est le temps de relaxation associé à la relaxation (s)

α est le paramètre donnant la largeur de la distribution des temps de relaxation

β est le paramètre de dissymétrie de la distribution des temps de la relaxation.

Cette expression est très utilisée dans les études des relaxations diélectriques observées dans les milieux polymères.

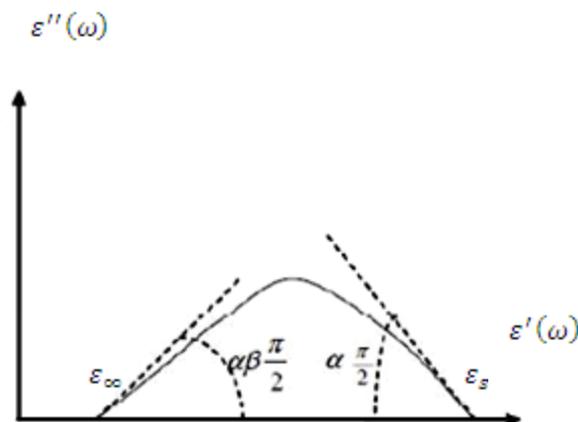


Figure III.13 : Diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ correspondant au modèle de Havriliak et Negami.

Nous avons vu précédemment qu'un matériau peut avoir plusieurs types de réponses diélectriques, résumées comme suit :

- Réponse de type Debye : Lorsque tous les dipôles le formant ont le même temps de relaxation et le même environnement.
- Réponse de type Cole-Cole : Lorsqu'il existe des fluctuations dans l'environnement dans le quel baignent les dipôles créant une distribution des temps de relaxation.

- Réponse de type Davidson-Cole : Lorsqu'à basse fréquence l'environnement se polarise du fait de l'orientation du dipôle. Alors qu'à haute fréquence, l'environnement ne suit plus le dipôle.
- Réponse du type Havriliak-Negami : il s'agit du cas général regroupant les réponses du type Cole-Cole et du type Davidson-Cole.

III.3 Conclusion

Nous avons décrit dans une partie de ce chapitre le principe de la technique de spectroscopie d'impédance complexe. Cette technique permet de faire une étude sur le phénomène de polarisation où les paramètres mesurables sont la permittivité et la conductivité. Nous avons montré ensuite que leur signal devient très difficile à extraire lorsque la composante diffusive masque fortement la seconde (terme de polarisation). Nous avons contourné cette difficulté à l'aide d'un montage judicieux dit montage multicouche, ainsi le signal diélectrique obtenu est pur. Dans une autre partie, nous avons décrit le principe de la spectroscopie infrarouge. Elle constitue en quelque sorte l'empreinte digitale du composé que l'on souhaite étudier. La position des bandes d'absorption permet de réunir d'importants renseignements sur la structure de la molécule ou des motifs élémentaires si on se place dans l'état solide. En effet chaque type de liaison absorbe dans une région bien définie, caractéristique du spectre. Cette technique est en plus très intéressante car elle permet de détecter des impuretés qui sont parfois indétectable par diffraction des rayons X, ceci est très important pour l'étude des propriétés optiques, et le traitement des résultats expérimentales du SIC dans le chapitre suivant.

III.4 Références bibliographiques

- [1] 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*”, vol.26, n°3, (1998).
- [2] J. R. Macdonald, *electrochem and interfacial electrochem*, 53, (1974).
- [3] 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*, Vol. 34, No. 4, pp. 915–920, July, (2011).
- [4] A. K. Jonscher, “The ‘universal’ dielectric response”, *Nature*, vol. 267, no. 5613, pp.673–679, June, (1977).
- [5] R. Coelho, B.Alodenize, *les diélectriques*, Ed. Hermès, Paris ,(1993).
- [6] K. W. Wagner, In: *Erklärung die dielektrischen Nachwirkungsvorgange auf Grund Maxwellscher vorstellungen*Archiv fur Elektrotechnik. 2, 371–387, (1914).
- [7] S. Sridhar, and yan-zhenn wei, A new graphcal representation for dielectric data *j.Chem.phys*, 994, (1993).
- [8] A. R. Blythe, *Electrical Properties of Polymers*, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, (1979).
- [9] Jr . S. Havriliak, S.J. Havriliak, ”Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials”, Munich, Hanser, (1997).
- [10] A. K. Jonscher, Presentation and interpretation of dielectric data, *Thin solid films*, 50,187-204, (1978).
- [12] K. S. Cole, R. H. J. Cole, Dispersion and absorption in dielectrics. I. Direct current characteristics, *J. Chem. Phys.* 10, 98-105, (1942).
- [13] D. W. Davidson et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*19, 1484, (1951).

Chapitre IV :
Résultats expérimentaux et
interprétations

IV.1 Introduction

Une partie importante de ce travail de mémoire a été dédié à comprendre l'influence du dopage des verres diphosphate sur le phénomène de transport ionique et relaxation diélectrique dans une gamme de fréquences comprises entre 10^{-2} Hz et 10^6 Hz. Pour ce faire, nous avons effectué cette étude par la technique de spectroscopie d'impédance complexe (SIC), pour des verres diphosphate en fonction de la concentration molaire du Nickel pour différentes température de traitement.

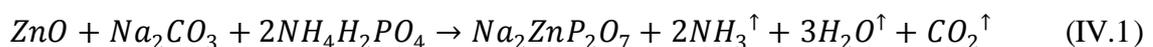
Dan ce chapitre est décomposé en deux principales parties, la première partie concerne l'élaboration des échantillons de la phase pure et dopée. La deuxième partie expose en détail l'analyse des résultats expérimentaux qui ont été mise en œuvre pour identifier les paramètres diélectriques $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé par le Ni^{2+} utilisant le modèle de jonscher [1].

IV.2 Elaboration des verres diphosphates

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

IV.2.1 Elaboration du verre $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ de la phase pure

Le composé a été synthétisé par $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ classique Procédé céramique. Des quantités stœchiométriques de Na_2CO_3 , ZnO et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ étaient bien broyés, mélangés, et progressivement chauffée premier à 573 K pour dégagement progressif d'ammoniac et d'eau. Le produit est en ensuite porté à 873 K pour décomposer le carbonate, puis à 1023 K pour provoquer la réaction totale. Une autre voie consiste à porter à 1023 K un mélange des produits de départ NaPO_3 , ZnO selon la réaction suivante [2]:



La (Figure IV.1) représente les différents Cycles de température pour élaboration de la phase pure du verre diphosphate en fonction du temps écoulé (h).

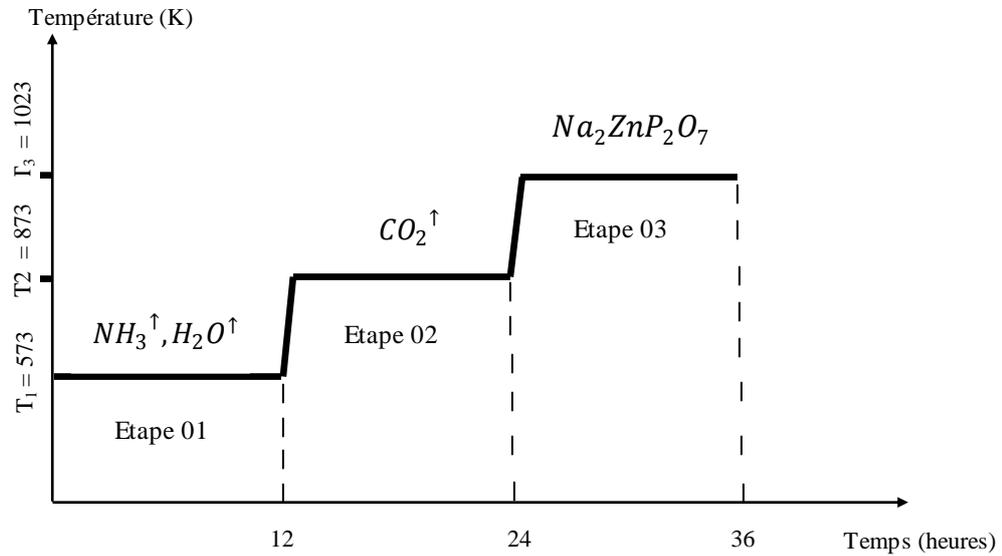
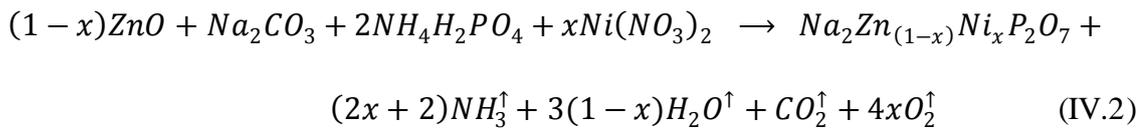


Figure IV.1 : Courbe de température typique pour la préparation d'un verre $Na_2ZnP_2O_7$.

IV.2.2 Elaboration du verre $Na_2Zn_{(1-x)}Ni_xP_2O_7$ de la phase dopée par le Nickel (Ni^{+2})

Cette phase (dopée) a été élaboré à partir des produits de haute pureté, environ 99,9% en proportion stœchiométrique, le cycle thermique est celui décrit pour la phase dopée selon le schéma réactionnel suivante :



IV.3 Caractéristiques physico-chimiques

IV.3.1 Spectroscopie de Vibration Infrarouge

Les analyses en spectroscopie infrarouge ont été effectuées sur un interféromètre à transformée de Fourier type "Nicolet Avatar 330 FT-IR" sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Une description détaillée affectation de toutes les bandes est difficile, mais nous pouvons attribuer certains d'entre eux, par comparaison avec des composés similaires [3,4].

Les spectres infrarouges des composés $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ purs et dopés, sont présentés sur la (Figure VI.2).

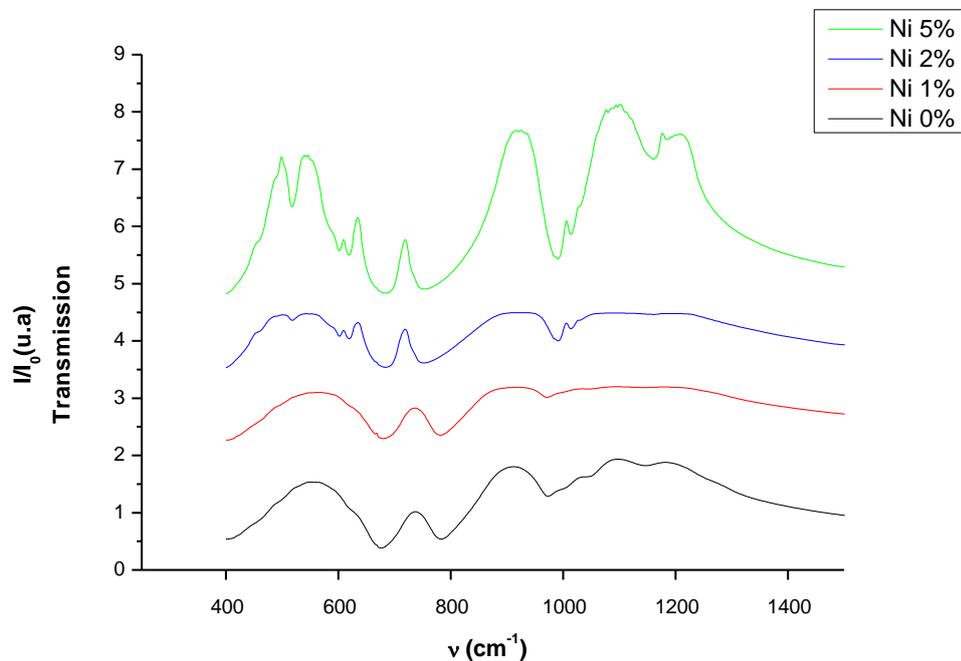


Figure IV.2 : Les spectres IR du verre diphosphate Pure et dopé par le Nickel (Ni^{2+}) à des concentrations différentes.

La (Figure IV.2) représente les différents spectres IR à des concentrations différentes de Nickel. En remarque de manière plus nette que pour les fortes concentrations de Nickel, une déformation du front d'absorption fondamentale est observée. Donc, les spectres d'absorptions des échantillons augmentent avec l'augmentation de concentration du Nickel. Ce dernier présente les bandes de vibrations caractéristiques suivantes :

- vers 1184 cm^{-1} se situe une bande large et intense correspondant aux vibrations d'élongation antisymétriques des groupes $-\text{PO}_3$;

- une autre bande intense située vers 983 cm^{-1} correspond à l'élongation symétrique des groupes $-\text{PO}_3$
- la bande la plus caractéristique du groupement se situe vers 684 cm^{-1} et correspond à la vibration symétrique du pont P-O-P .
- la bande la plus caractéristique du groupement se situe vers 780 cm^{-1} et correspond à la vibration antisymétrique du pont P-O-P .
- vers 518 cm^{-1} se trouve la vibration de déformation de la liaison de P-O des groupes $-\text{PO}_3$.

Le tableau suivant résume les modes de vibrations pour les liaisons phosphate-Oxygène :

Type de liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration
P-O	518	Déformation de la liaison (δ)
P-O-P	684	Symétrique (ν_s)
P-O-P	780	Élongation antisymétrique (ν_{as})
$-\text{PO}_3$	983	Élongation symétrique (ν_s)
$-\text{PO}_3$	1184	Élongation antisymétrique (ν_{as})

Tableau IV.1 : Modes de vibration des liaisons phosphate / oxygène [3,4]

IV.3.2 Mesures thermiques (DSC)

Cette mesure (cf. Figure IV.3) permet de déterminer :

T_g : la température de transition vitreuse

T_c : la température de cristallisation

T_x : la température du début de cristallisation.

Les mesures de DSC ont été effectuées dans un domaine de température variant de la température ambiante à 600°C avec une vitesse de chauffe 10° par minute dans le cas des verres ($x = 0, 1\%, 2\%$ et 5%) afin de déterminer les températures vitreuse T_g et cristallisation T_c . T_g se manifeste par un décrochement de la ligne de base dans le sens endothermique dû à la variation brusque de la chaleur spécifique.

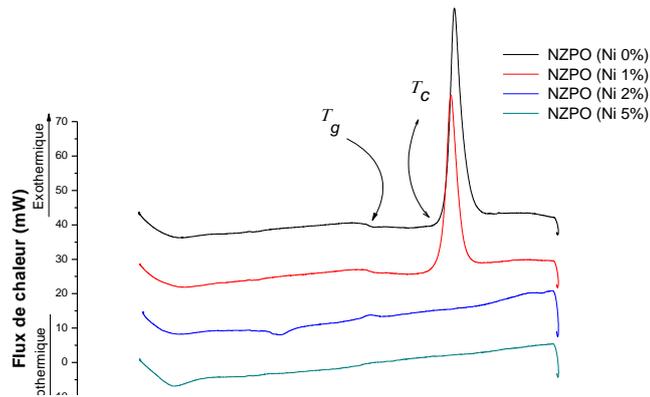


Figure IV.3 : Courbes d'analyse thermique (DSC) d'un verre NZPO pur et dopé par le Nickel (Ni^{2+}) pour des concentrations différentes.

Le (Tableau IV.2) rassemble les ces températures en fonction de la concentration du dopant.

Concentration du Nickel (% molaire)	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔT (°C)
0% de Ni^{2+}	301,1	417,7	116,6
1% de Ni^{2+}	302,1	408,3	106,2
2% de Ni^{2+}	190,5	307,1	116,6

Tableau IV.2 : Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système NZPO.

L'effet exothermique a été obtenu. Cet effet est probablement dû à des changements de structure dans le matériau et/ou à l'agglomération de particules dans le verre diphosphate pur et dopé par le Nickel (Ni^{2+}), au dessus du point de ramollissement provoquant une perte d'énergie.

L'analyse des valeurs obtenues laisse apparaître une baisse de température de transition vitreuse quand la concentration du dopant augmente. Les valeurs élevées de T_g indiquent que notre échantillons sont stables, cette stabilité décroît quand la teneur en Nickel augmente. La valeur du T_g est un indicateur de la rigidité du verre.

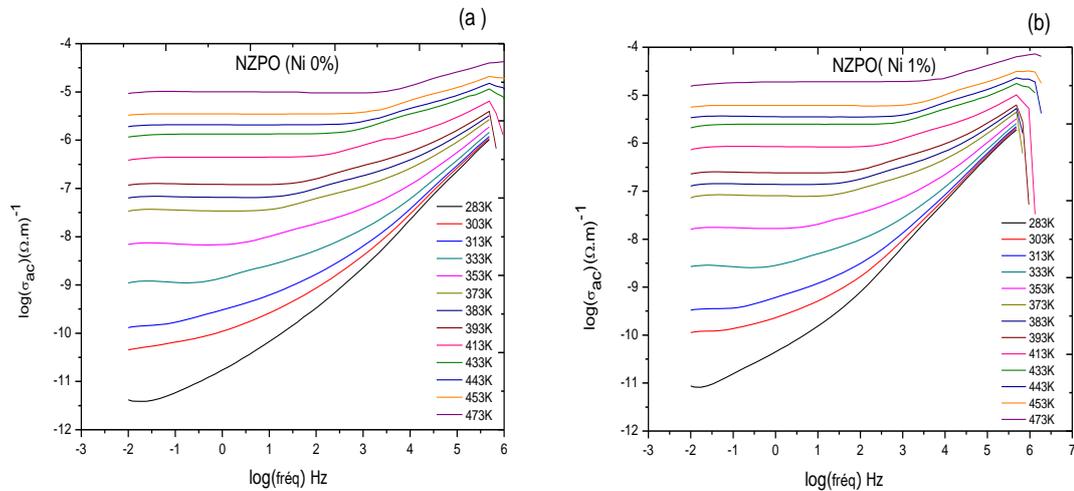
IV.4 Mesures électriques du verre diphosphate

IV.4.1 Mesures électrodes sans de bloquantes

L'étude de la conductivité en courant continu consiste à observer des porteurs de charge dans les échantillons (cf. chapitre III) soumis à un champ électrique périodique. Les mesures de conductivité σ_{ac} ont été réalisées dans le domaine de température 283-473K sur quatre échantillons du verre NZPO Pur et dopé par le Nickel (Ni^{2+}) à des concentrations différentes. Sur la (Figures. IV.4), nous avons représenté la conductivité en coordonnées d'Arrhenius.

Les mesures de conductivité en fonction de la fréquence ont été effectuées, pour chaque composition, en fonction de la température.

La figure illustre l'évolution caractéristique de la conductivité en courant alternatif σ_{ac} en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué, à différentes températures et pour quatre échantillons de concentrations différentes du dopant (Ni^{2+}) appartenant au système NZPO.



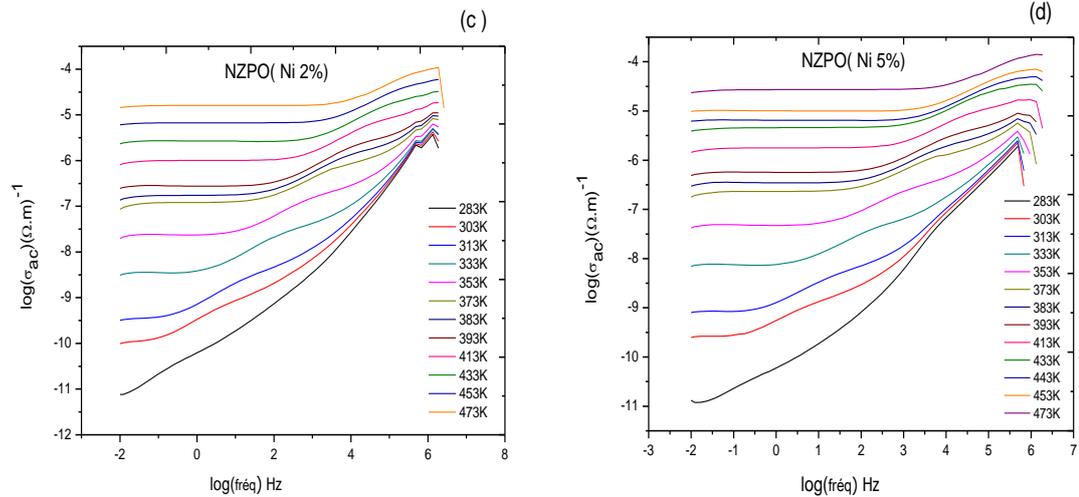


Figure IV.4: Courbes de conductivité électrique d'un verre NZPO pur et dopé par le Nickel à des concentrations différentes
 (a): NZPO pur (0% de Ni^{2+}), (b): 1% de Ni^{2+} , (c): 2% de Ni^{2+} , (d): 5% de Ni^{2+}

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

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

IV.4.2 Détermination de l'énergie d'activation ΔE_{dc}

Les courbes de $\text{log}(\sigma_{dc} * T) = f(1000/T)$ sont des droites qui permettent de constater que la conductivité augmente d'une part avec la concentration du dopant et d'autre part avec la température tout en obéissant à la loi d'Arrhenius: $T \cdot \sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_{dc}}{KT}\right)$.

L'augmentation de la conductivité avec la température traduit une modification de la structure [5].

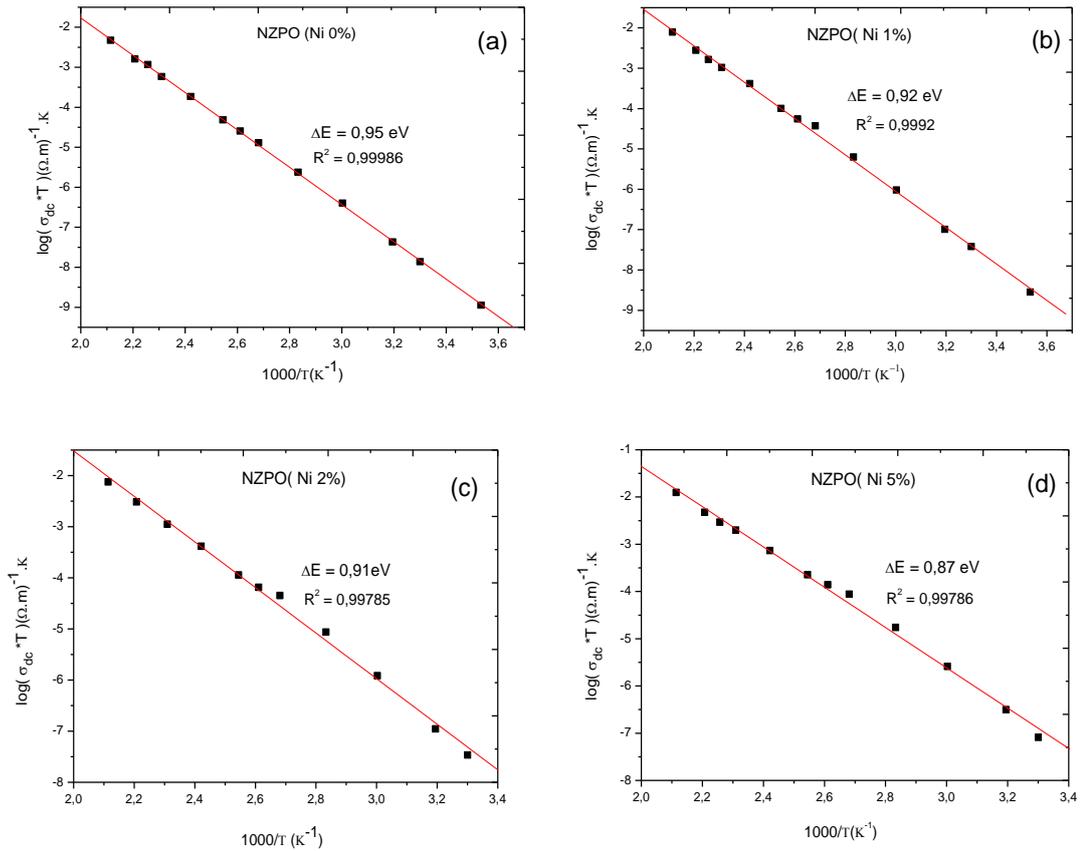


Figure IV.5 : Diagramme d'Arrhenius représentatif du logarithme du $(\sigma_{dc} \cdot T)$ en fonction de l'inverse de la température pour des composés vitreux du système NZPO pur et dopé
(a): NZPO pur (0% de Ni^{2+}), (b): 1% de Ni^{2+} , (c): 2% de Ni^{2+} , (d): 5% de Ni^{2+} .

L'analyse du (Tableau IV.3) montre que l'énergie d'activation diminue quand la concentration du dopant augmente. Cela traduit le fait que des modifications structurales interviennent lorsque la composition change.

Concentration du Nickel (% molaire)	ΔE_{dc} (Energie d'activation) (eV)	R^2 (Coefficient de corrélation)
(0% du Ni^{2+}) $Na_2ZnP_2O_7$	0,95	0,999
(1% du Ni^{2+}) $Na_2Zn_{0,99}Ni_{0,01}P_2O_7$	0,92	0,999
(2% du Ni^{2+}) $Na_2Zn_{0,98}Ni_{0,02}P_2O_7$	0,91	0,997
(5% du Ni^{2+}) $Na_2Zn_{0,95}Ni_{0,05}P_2O_7$	0,87	0,997

Tableau IV.3: Energie d'activation ΔE_{dc} de la phase pure et dopée par le Ni^{2+} à des concentrations différentes.

IV.4.3 L'effet du dopage

Pour l'indication de l'effet du dopage sur la conductivité ionique, et à partir des résultats expérimentaux obtenus (Tableau IV.3), on peut tracer la courbe qui représente l'énergie d'activation ΔE_{dc} en fonction du pourcentage de la concentration (% molaire) du dopant. En conclusion on remarque que la conductivité dépend de la concentration x du dopant (Ni^{2+}).

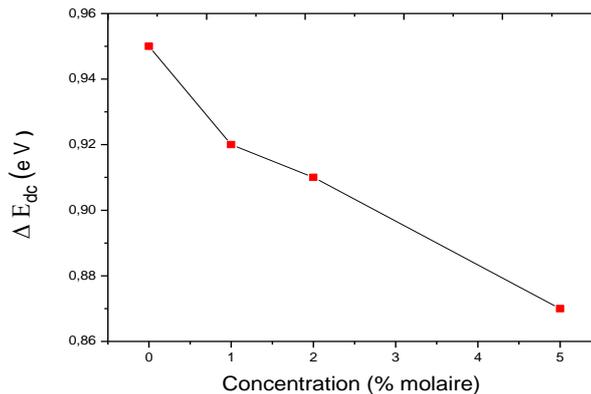


Figure IV.6 : L'évolution de l'énergie d'activation ΔE_{dc} de diffusion en fonction du pourcentage de la concentration de Ni^{2+} (% molaire).

IV.5 Interprétation des résultats expérimentaux

IV.5.1 Modélisation du phénomène de polarisation

La polarisation ionique: est due au mouvement des ions autour de leur position d'équilibre (est créée lorsque les noyaux se déplacent les uns par rapport aux autres). Lorsqu'un cristal ionique est plongé dans un champ électrique, les forces coulombiennes qui s'exercent sur les ions de signes opposés sont en sens inverse, de sorte que les ions tendent à s'écartier les uns des autres, cette action étant contrebalancée par les forces de cohésion du cristal.

Le modèle classique des oscillateurs harmoniques permet de rendre compte de ce phénomène [6, 7].

Les expositions anciennes des caractéristiques habituelles attendues pour une relaxation diélectrique associée au mécanisme de réorientation dipolaire, implique que sa forme ne dépend pas aux conditions expérimentales telles que le chauffage et le refroidissement et sur l'application d'un champ électrique continu constant (SIC). Au contraire, celle-ci est considérablement modifiée par les environnements expérimentaux

[8]. Le mécanisme de polarisation complexe qui correspond à la construction d'une capacité due à la diffusion et donc de l'accumulation de charges ioniques à l'échantillon /barrières isolantes.

Les mesures expérimentales montrent que la conductivité ionique σ_{ac} est indépendante de la fréquence pour les basses fréquences et suivie par une augmentation de la conductivité à haute fréquence (cf. Figure IV.4), tout à fait semblable à la grande majorité de matières solides. Pour rendre compte de ce fait expérimental, certains auteurs ont développé des modèles et proposé des mécanismes de conduction dans les verres conducteurs ioniques considérant des mouvements corrélés des ions [1, 9]. Les phénomènes de la dispersion de la conductivité dans les solides sont généralement analysés en utilisant la modèle de Jonscher [1]:

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

Avec ;

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^S \quad (IV.4)$$

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

A est une constante pour une température particulière et S est l'exposant de puissance, généralement avec les valeurs entre: $0 < S \leq 1$.

L'exposant S représente le degré d'interaction entre les ions mobiles et les environnements les entourant. Le mécanisme de transport est expliqué par la chaleur processus de saut activé entre deux sites séparés par une barrière d'énergie. Maintenant on va s'intéresser par le fitting à l'aide d'un programme Origin, des mesures de conductivité σ_{ac} utilisant (l'équation IV.4) a été utilisée pour simuler de la conductivité σ_{ac} . Les valeurs d'ajustement sont A et S .

IV.5.2 Comparaison entre l'expérience et le modèle théorique

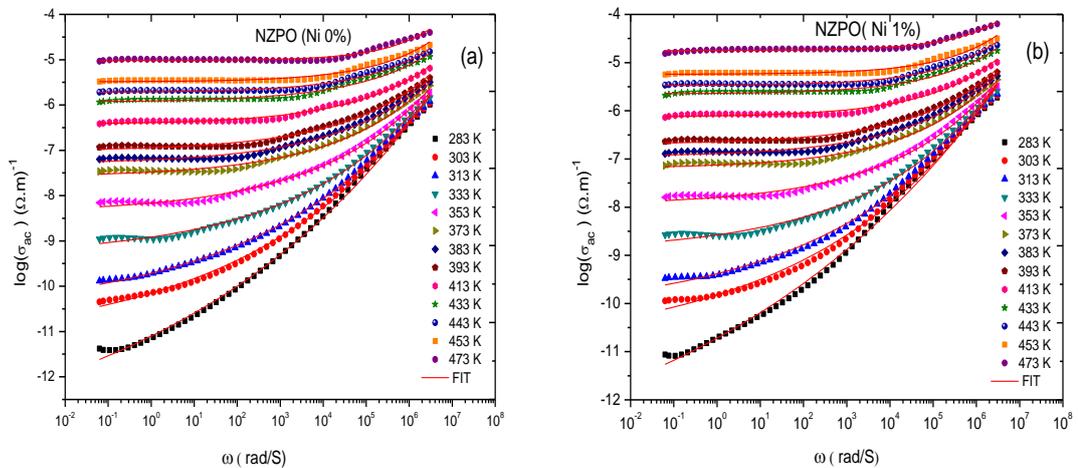
La figure (Figures IV.5) illustre le fitting des résultats expérimentaux obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance complexe, telles que les valeurs de la conductivité ionique σ_{ac} à des concentrations différentes du dopant (Ni^{2+}) pour les quatre échantillons. Il peut être observé que la conductivité σ_{ac} indépendant de la fréquence angulaire pour les basses fréquences et suivies par dispersion de la conductivité aux fréquences supérieures en toutes les températures. Lorsque la température augmente, la région fréquence augmente indépendants et fréquence région

dépendant des baisses qui peuvent être attribués à la détente en raison de l'apparition de processus de conduction [10].

Le saut de la fréquence (ω_s), à dont la relaxation de conductivité commence à apparaître, on observe à se déplacer vers les fréquences plus élevées avec élévation de la température. La dépendance de la fréquence observée peut être décrit par la modèle universelle formé à la loi de Jonscher (voir l'équation IV.4) [11,1].

Maintenant on va s'intéresser par le fit à l'aide d'un programme OriginLab, des courbes expérimentales de la conductivité σ_{ac} en utilisant (l'équation IV.4). Les valeurs de S peut être obtenue à partir des pentes des parcelles identifier $\log(\sigma_{ac})$ en fonction de $\log(\omega)$ et A de l'interception pou toute les échantillons.

La (Figures IV.7), confirment la concordance parfaite entre les résultats expérimentaux et théoriques, pour les différentes températures de traitement, les paramètres d'ajustement sont rassemblés dans la (Figures IV.7). Une aussi bonne simulation du signal expérimental n'a été possible qu'en ayant recours aux la loi de Jonscher.



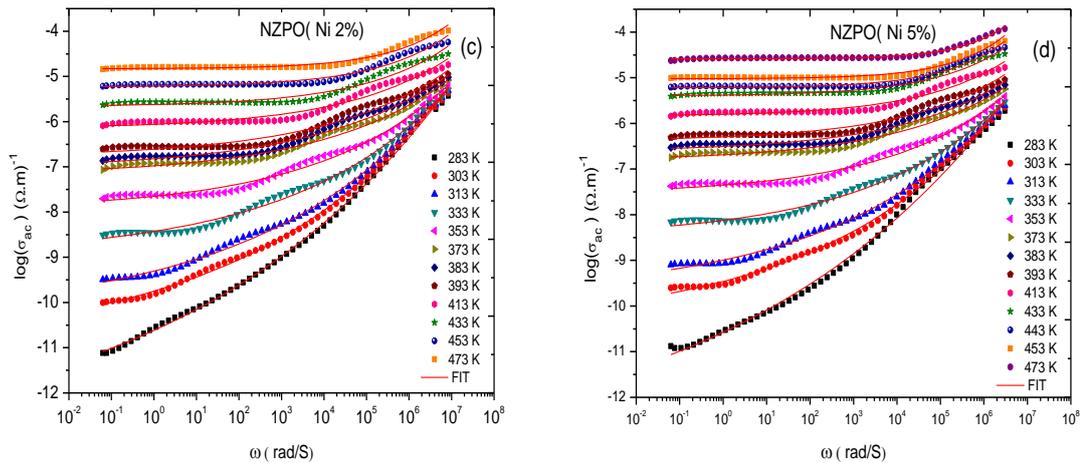


Figure IV.7 : Comparaison entre les signaux expérimentaux et calculés d'un verre diphosphate, de la phase pure et dopée par le Ni^{2+} à des concentrations différentes (a): NZPO pur (0% de Ni^{2+}), (b):1% de Ni^{2+} , (c): 2% de Ni^{2+} , (d): 5% de Ni^{2+} .

Cette analyse est fondée sur le modèle de Jonscher, qui attribue les mécanismes de saut des cations, responsables de la polarisation dans ces matériaux, à des fluctuations thermiques et sous l'effet du champ électrique. La fonction $\sigma_{ac}(\omega)$, utilisée pour rendre compte des résultats obtenus expérimentalement, apparaît comme la somme de deux fonctions, le premier, pour le domaine des basses fréquences (la conductivité de diffusion), et le second, pour le domaine des hautes fréquences (conductivité de polarisation).

On peut voir de manière plus nette que S est inférieur à un ($S < 1$) pour tous les échantillons (0%, 1%, 2% et 5%) dopé par le Nickel.

Ainsi, on peut observer que les valeurs de Coefficient de dispersion A diminuent, par contre, les valeurs de l'exposant S augmentent en fonction de l'augmentation de la température (voir la Figure IV.8), et aussi bien que l'augmentation de la concentration (voir la Figure IV.9 et 10). A prend la valeur minimale de 0,00141 lorsque la concentration est de 5% et la température est de 473K ; l'exposant S prend la plus grande valeur de 0,4176 à la même concentration et la même température, alors que la plus grande valeur de A est 1,29407 à la concentration 2% et la température à 303K, par contre, la valeur de S est supérieure et atteint 0,09413 à la même concentration et de la température.

Il semble que la concentration 2% dispose d'une fonction spéciale dans le processus de transport ionique.

La conductivité σ_{dc} , est un processus qui implique des mouvements à longues distances et correspond à des phénomènes de diffusion. La conductivité de polarisation $\sigma(\omega)$ ne procède pas du même processus, et correspond à des mouvements locaux des ions. Cette conductivité de polarisation est donc dépendante de la fréquence. Ainsi, l'étude de $\sigma(\omega)$ passe par la mesure des paramètres A et S .

Nous avons montré que les barrières d'énergies sont engendrées par la relaxation des cations sodium Na^+ distribués dans des sites du réseau NZPO dopé par le Nickel, parce que la concentration et la distribution des sites équivalents seraient affectés par la composition (présence de Ni), et les paramètres de saut seraient affectés par la température et la concentration et à son tour affecté les exposants.

D'après les études précédentes on peut expliquer le comportement observé de la conductivité en fonction de la fréquence en utilisant le modèle de relaxation de saut [12], selon lequel un ion saute à partir d'un site à autre site vacant voisin à basse fréquence alors que la région de dispersion est caractérisée par le saut aléatoire des ions mobiles et la conductivité est corrélée à la houblonnage avant-arrière des ions conduit à la longue portée diffusion des ions à l'extrémité de haute fréquence [13]. L'augmentation de la conductivité σ_{ac} peut être attribuée à la diminution de la barrière d'activation à des fréquences plus élevées par rapport aux fréquences plus basses [14].

Ces résultats montrent que les valeurs sont obtenues du coefficient de dispersion A et l'exposant S ici sont clairement associés au mouvement de cations sodium et de l'environnement eux dans tout au long de la structure vitreuse. Et lorsque l'on enrichit l'échantillon par le nickel, les valeurs de l'énergie d'activation vont diminuer, et puisque le phénomène de relaxation dans ce cas de diphosphate est associés à la polarisation ionique basé sur la diminution du coefficient de dispersion A , compensée par une augmentation l'exposant S , dépendant de la température et de la concentration du dopage, et la fréquence du champ électrique appliqué (Figure IV. 8) et (Figure IV.9 et 10).

D'après l'image que nous nous sommes donnée pour illustrer le phénomène de dispersion de la conductivité dans les verres, et le mécanisme de transport s'explique par le processus de saut activé thermiquement entre deux sites séparés par une barrière d'énergie, suivant de l'interaction de l'ion sodium avec son environnement en fonction de la variation de la température, et l'augmentation de la concentration du dopage.

Une illustration de l'évolution des paramètres A et S déterminées en fonction de la température sur la (Figure IV.8).

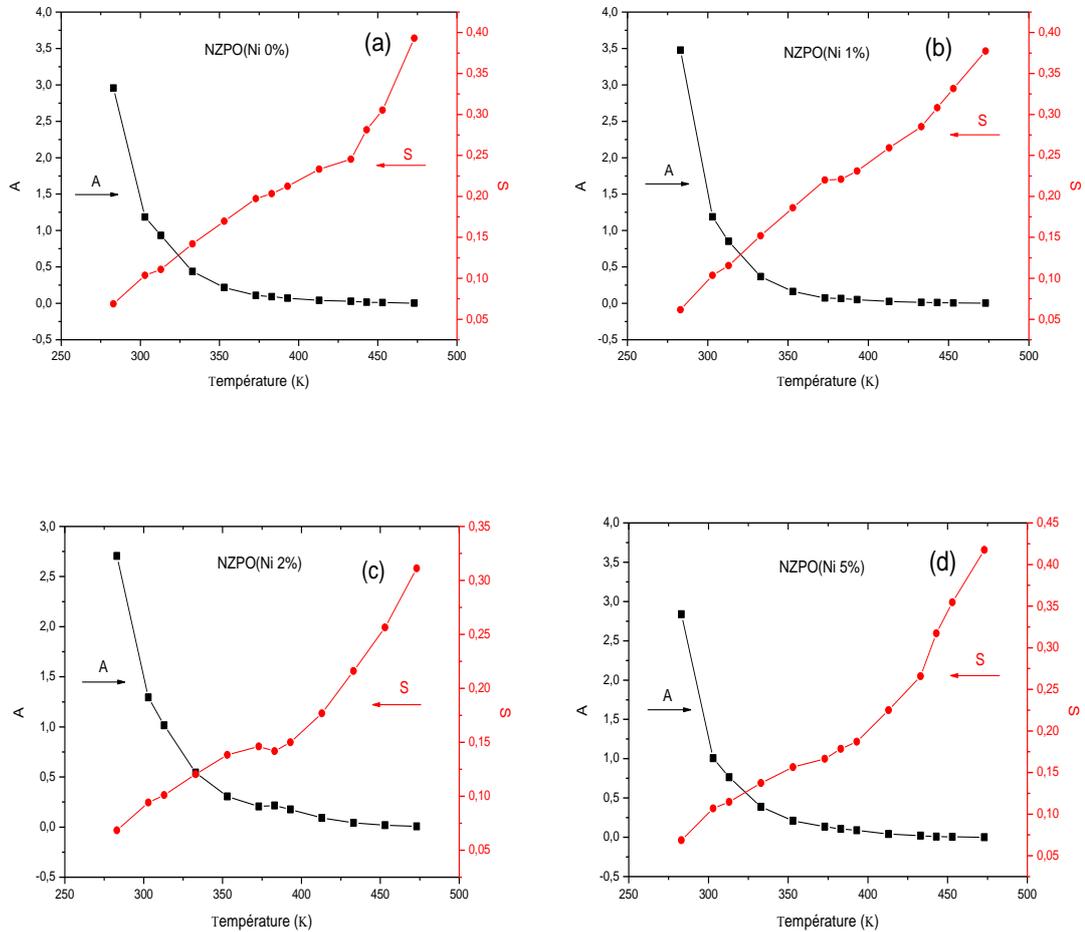


Figure IV.8 : Variation des paramètres de A et S en fonction de la température à des concentrations différentes du dopant

(a): 0% de Nickel, (b): 1% de Nickel, (c): 2% de Nickel, (d): 5% de Nickel.

Cette figure illustre l'effet de la température sur la diffusion de cations sodium (Na^+) et l'environnement eux, rend compte parfaitement du passage des cations mobiles avec l'augmentation de la température dans le verre diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé par le Nickel pour les quatre échantillons.

Une illustration de l'évolution des paramètres A et S déterminées en fonction du pourcentage de dopant (Ni^{2+}) à différentes températures sont représentés dans les (Figure IV.9 et 10).

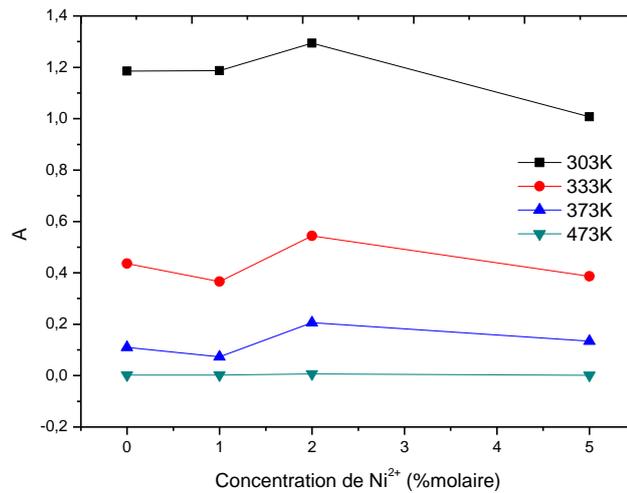


Figure IV.9 : Evolution de coefficient de dispersion A en fonction du pourcentage du dopant de Ni^{2+} à différentes températures de traitement.

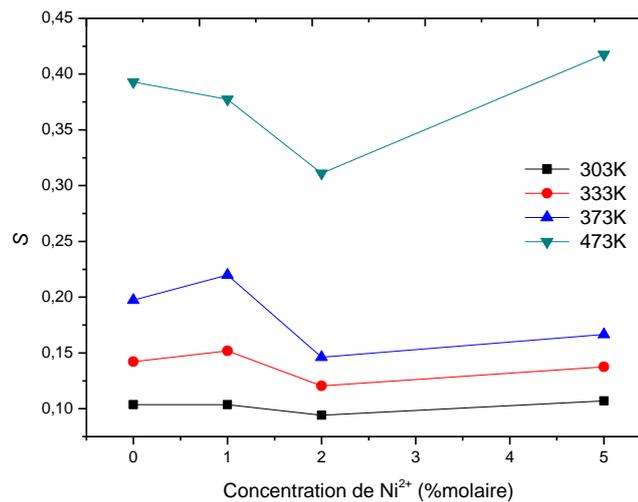


Figure IV.10 : Evolution de l'exposant S en fonction du pourcentage de dopant de Ni^{2+} à différentes températures de traitement.

Ces figures (IV.9 et 10) illustrent l'effet du dopage sur la diffusion de cations sodium (Na^+) à différentes températures, ce dopage induit une croissance de la conductivité ionique par une augmentation du nombre de porteurs mobiles et par une redistribution des sites négatifs qui pourraient faciliter le déplacement des cations sodium dans le verre diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé par le Nickel.

IV.6 Conclusion

L'élaboration des verres revêt une grande importance, car la qualité des résultats obtenus dépendent essentiellement d'elle. Le premier résultat important que l'on peut tirer concernant les mesures par la DSC, les échantillons en verres des phases pures et dopées sont thermiquement stables, que l'on peut les étudier pour les mesures de conductivité. La dépendance de la conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence obéir à la loi universelle de Jonscher.

IV.7 Références bibliographiques

- [1] A. K. Jonscher, “The ‘universal’ dielectric response”, *Nature*, vol. 267, no. 5613, pp.673–679, June, (1977).
- [2] L. Gacem « Cristallo-genèse et caractérisation du diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et dopé et de la solution solide de type pérovskite $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ », Univ-Biskra, Algérie, (2010).
- [3] N. Santha, V. Nayar and G. Keresztury , *Spectrochim. Acta A49*, 47, J (1993).
- [4] V. P .Mahadevan Pillai, B. R. Thomas, V .Nayar and K. H .Lii, *Spectrochim .Acta A55*, 1809, J (1999).
- [5] J. Kalyzuny, D. Lezal, E. Mariani, J. Zavadil, *Chalcogenide Letters*, Feb (2004).
- [6] S. Orłowska, Thèse de doctorat de l’Ecole Centrale de Lyon, (2003).
- [7] S. Berthier, *Optique des Milieux Composites*, Polytechnica, Paris, (1993).
- [8] A. Mejdoubi, « Étude par simulation numérique des propriétés diélectriques d’hétérostructures multiphasiques contenant des inclusions de forme arbitraire », Université de Bretagne Occidentale, France, (2007).
- [9] B. Louati, M. Gargouri , K. Guidara and T. Mhiri. *Phys.Chem. Solids*, 66 ,762, J (2005).
- [10] N. K. Karan, B. Natesan, R.S. Katiyar, “Structural and lithium ion transport studies in pyrophosphate glasses” *Solid State Ionics*, vol. 177(17-18), pp. 1429-1436, (2006).
- [11] A.K. Jonscher, “Analysis of the alternating current properties of ionic conductors” *J. Mater. Sci.*, vol.13(2), pp. 553-562,(1978).
- [12] J. C. Dyre, Th.B. Schroder, “Ac hopping conduction at extreme disorder takes place on the percolating cluster”, *Phys. Stat. Sol. B*, vol. 230, pp.5, (2002).
- [13] J. M. Le Meins, O. Bohnke, G. Courbion, : “Ionic conductivity of crystalline and amorphous $\text{Na}_3\text{A}_{12}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ “, *Solid State Ionics*, vol.111(1-2). pp.67-75, (1998).
- [14] M.V. Madhava Rao, S. Narender Reddy, A. Sadananda Chary, K. Shahi, “Complex impedance analysis of RbNO_3 and $\text{RbNO}_3:\text{A}_{12}\text{O}_3$ dispersed solid electrolyte systems”, *Physica B*, vol. 364, pp. 306–310. (2005).

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce mémoire a été dédié à l'étude du phénomène de transport ionique dans des verres phosphates dopés par un métal de transition (Ni^{2+}). Cela revêt une importance capitale car ces cations sont connus pour jouer un rôle primordial sur les propriétés physique des matériaux.

Elle pose en effet des problèmes fondamentaux qui marquent nos limites dans la connaissance des propriétés des solides, et elle possède en même temps des possibilités d'applications industrielles dans les multiples domaines.

Le but visé consistait à mettre au point des méthodes d'analyses l'état de surface, fondée sur l'analyse par mesure de relaxation diélectrique. Ces mesures permettent de donner une image assez précise sur l'influence de la concentration et la température sur le phénomène de transport ionique dans ce type de matériaux.

Les expériences d'analyse thermique que nous avons réalisée pour tous les échantillons purs et dopés permettent de confirmer l'état vitreux des échantillons grâce à la manifestation de la température de transition vitreuse T_g .

Parallèlement à ces études expérimentales, utilisé un modèle phénoménologique à partir de la loi de Jonscher. Dans ce modèle, il est admis que le mouvement des porteurs de charge s'effectue par sauts au-dessus d'une barrière énergétique séparant deux sites.

Les calculs montrent que l'exposant S de la fréquence est un paramètre généralement compris entre 0 et 1 et qui croit lorsque la température augmente.

A une température donnée, quelle que soit la composition, aux basses fréquences nous avons observé une évolution très faible de la conductivité tandis qu'aux fréquences élevées la conductivité croit rapidement avec la fréquence.

De plus, l'introduction du Nickel dans le diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, nous a permis de voir que l'augmentation de la conductivité ionique, lorsque le Ni^{2+} est ajouté, cet élément intervenant comme modificateur de la structure.