

Les matériaux vitreux inorganiques s'avèrent être de bons candidats pour les applications optiques, notamment dans le domaine de télécommunication. Parmi ces matériaux, les verres de phosphates ont un potentiel intéressant. En effet, ils sont caractérisés par une grande fenêtre de transmission, une bonne transparence dans l'ultraviolet, une faible constante thermo-optique. Pour les applications en optique non-linéaire, ils doivent aussi posséder un indice non-linéaire élevé. Les verres de phosphate contenant de l'oxyde dans leur formulation répondent à ce critère [1]. Toutefois, l'amélioration de la réponse optique non-linéaire de ces verres nécessite une meilleure connaissance de leur structure afin d'améliorer leurs performances [2].

Sous l'effet d'un champ électromagnétique à travers d'un diélectrique, l'onde est absorbée par le matériau: la quantité d'énergie absorbée dépend alors des facteurs de pertes diélectriques et magnétiques et des propriétés de conduction. Ces matériaux à fortes pertes diélectriques/magnétiques sont dits absorbants. C'est le cas d'oxydes tels que ZnO, CuO, NiO, ZrO₂, MnO₂, Co₂O₃ et d'autres céramiques au-dessus d'une certaine température, cette pénétration de champ permet d'affecter tous les atomes du diélectrique ce qui montre la perte diélectrique où la conduction ionique (Figure 1) [3].

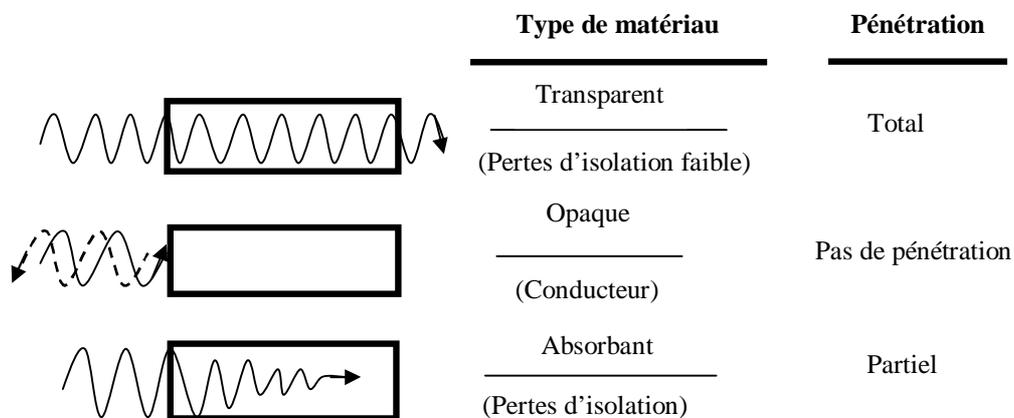


Figure 1 : Interaction des micro-ondes avec la matière.

L'utilisation des verres de phosphate dans l'industrie reste relativement marginale puisque la grande majorité des verres industriels est constituée d'au moins 70% de silice. L'explication réside dans la faible durabilité chimique des verres de phosphate [4], qui a beaucoup limité leur développement. A l'opposé, l'oxyde de silicium SiO₂ confère aux verres de silicate des propriétés remarquables (inaltérabilité, résistance aux chocs thermiques) et son abondance naturelle leur assure un bas prix de revient. On peut noter toutefois que les verres

de phosphate de sodium, soluble dans l'eau, ont été fabriqués en quantités appréciables. De même, quelques applications très spécifiques comme celles qui demandent une résistance à l'acide fluorhydrique ou une bonne transparence dans l'ultraviolet font appel à des verres de phosphate insolubles. De manière générale, les verres de phosphate ont surtout fait l'objet d'études fondamentales visant une meilleure connaissance de leur structure et donc une meilleure compréhension de leur propriété. Ainsi, de part leurs nombreuses propriétés, les verres de phosphate ont des domaines d'application très vastes.

Citons en premier lieu, les verres des systèmes $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ou encore les verres d'oxy-nitride qui sont utilisés comme **matrice de stockage des déchets radioactifs**. Ces verres de phosphate ne doivent en aucun cas s'hydrolyser, ni se dévitrifier lors d'une élévation de température et ils doivent posséder un haut pouvoir de stabilisation des particules radioactives pour le stockage de ces déchets. Par rapport au verre de stockage de référence, le borosilicate, le verre de phosphate $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ présente plusieurs avantages : un taux de corrosion mille fois plus faible, une température de travail plus basse 100 à 250°C et une plus faible viscosité entre 800 et 1000°C [1].

Un deuxième domaine où les verres de phosphate sont très intéressants est celui des applications **biomédicales**. Les apatites (composition à base de $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$), sous forme vitreuses ou vitrocéramiques, sont développés pour palier les défauts osseux du corps humain, en raison de leur composition similaire au minéral qui constitue l'os. Les matériaux à base de phosphate de calcium sont également de bons candidats comme matériaux bio-résorbables du fait de leur comportement vis-à-vis de la solubilité, depuis que celle-ci peut être contrôlée en modifiant leur composition chimique. Ils peuvent alors être employés comme fils résorbables pour les points de structure ou encore pour la fixation de l'os avec un implant. Ces propriétés de biocompatibilité ont motivé un nombre d'études extrêmement important sur cette famille de composés phosphatés.

Un troisième type d'application des verres des phosphates est celui des **scellements verre-aluminium pour l'électronique**. Par rapport à la plupart des verres des silicates, les verres de phosphate possèdent un **coefficient de dilatation thermique** 36 fois plus grand ($\alpha = 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) pour les verres de silice contre ($\alpha = 18 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) pour les verres de phosphate [4]. Cette grande valeur du coefficient de dilatation est très importante pour les scellements parce que les deux matériaux à sceller doivent posséder des coefficients relativement proches. Par exemple, la plupart des connectiques de composants électroniques sont fabriqués avec des matériaux relativement denses tels que l'acier inoxydable, ce qui pose

souvent des problèmes de poids, notamment pour les applications aérospatiales. Un gain de poids important peut être obtenu en remplaçant l'acier inoxydable par des alliages à base d'aluminium. Les verres de phosphate, pour les scellements entre des alliages à base de cuivre (utilisés comme contacts électriques) et d'aluminium, présente des propriétés que ne possèdent pas les compositions à base de silicate. En particulier, le scellement doit avoir lieu à basse température ($< 525^{\circ}\text{C}$) pour éviter la fusion de l'alliage aluminium, et le verre doit posséder un fort coefficient de dilatation thermique pour s'adapter au métal, excluant ainsi tout risque de fracture qui pourrait se produire suite à l'apparition de contraintes différentielles [4].

Les verres de phosphate peuvent aussi être utilisés dans les **lasers solides ou dans les systèmes optiques**. En effet, ils ont une **grande fenêtre de transmission et une bonne transparence dans l'ultraviolet**. Et leur constante **thermo-optique** proche de zéro se traduit par un indice de réfraction pratiquement indépendant de la température. L'avantage d'utiliser des matériaux vitreux inorganiques pour ce genre d'application réside dans la possibilité d'adapter les propriétés optiques en modifiant leur composition chimique. De plus, ils sont faciles à élaborer et à mettre en forme, contrairement en monocristaux. L'insertion d'ion de terres rares dans la matrice vitreuse phosphate permet d'augmenter considérablement leurs propriétés. Même si les verres de silicate sont les plus employés, les verres de phosphate sont également intéressants. Ainsi, les verres de phosphate dopé au néodyme ont leur place dans les lasers de fusion à haute puissance (tel que le laser mégajoule LMJ qui doit servir à simuler des essais nucléaires) [5]. Les verres de phosphate co-dopés à l'erbium et à l'ytterbium offrent des possibilités significatives dans les domaines de la communication optique, des radars laser et en télémétrie [6].

Les verres à base de phosphate de zinc caractérisé par une **température de transition vitreuse basse**, qui mélange à des polymères, donnent des composites **verres-polymères** [7, 8, 9]. Ils sont utilisés dans l'élaboration de composants électronique. Et aussi, les verres de phosphate d'argent utilisés comme **conducteurs ioniques** de part leurs **propriétés diélectriques** [10,11].

Cependant leurs applications sont limitées en raison d'une température de transition vitreuse et d'une tenue mécanique trop faible par rapport aux matériaux cristallins.

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de l'étude à l'échelle microscopique des processus de polarisation ionique dans les verres phosphate dopé, et la description de cette étude a été élaborée en vue d'apporter les éléments d'information nécessaire à la

compréhension d'un point de vue fondamentale du phénomène de conduction ionique observé dans ces verres.

Le mémoire s'organise autour de quatre chapitres :

Chapitre I :

Ce chapitre offre un aperçu général sur les verres phosphate et leurs formation, et explique la différence entre la structure vitreuse amorphe et la composition cristalline de ces matériaux.

Chapitre II :

Le chapitre II, a fait l'objet du phénomène de polarisation et de la relaxation diélectrique, ceci permettra une compréhension des analyses qui se feront par la suite.

Chapitre III:

Nous avons décrit dans le troisième chapitre le principe de la spectroscopie d'impédance complexe (SIC) et le modèle multicouches de Maxwell-Wagner. Et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier au but de définir la composition de l'échantillon.

Chapitre IV :

Le quatrième chapitre rapporte un compte rendu sur les différents résultats expérimentaux obtenus sur le verre diphosphate pur et dopé, suivie d'une interprétation.

Références bibliographiques

- [1] A.FLAMBAR, « RMN l'oxgène-17 et nouvelles methodologies de RMN des solides appliquées à la caractérisation des matériaux phosphates », Université de Lille I, (2005).
- [2] L.PETIT, « Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé ». Université de Bordeaux I, C.M.C.B, (2002).
- [3] S.CHARMOND, « Développement d'un four Microonde monomode et filtrage de poudres céramique et métallique », Institut polytechnique de Grenoble, (2009).
- [4] Y.B.PENG, D.E. DAY, « Glass technol », (1991a, b).
- [5] J.H.CAMPBELL, T.I. SURATWALA, "Non cristal solids " (2000).
- [6] G.KURZ, S.BRESSAN, « Schtt info » 111 (1999).
- [7] S.DEQUESNE, M.LE BRAS, S.BOURBIGOT, R.DELOBEL, « Phosphate Research Bulletin » 10 (1999).
- [8] C.J.QUINN, G.H.BELL, J.E.DICKINSON, «Proceedings of the XVIth International Congress on glass », vol 4, (1992).
- [9] H.G BEAL, « Low temperature glasses for polymer melt blend », Proc. XVII Int. Cong. On glass, Beijing, China, (1995).
- [10] J.E.DICKINSON, « Chimica Chronica », New series (1994).
- [11] M.ZGIRSKI, J.GARBARCZYK, S.GIERLOTKA, B.PALOSZ, M.WASIUCIONEK, J.NOWINSKI, « Solid Stat Ionics» (2005).