

## I. Généralités sur les verres et leur formation

### I.1 Préface

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<sup>ème</sup> 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<sup>ème</sup> siècle, la recherche 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<sup>ème</sup> siècle, fortement stimulée par l'apparition de technologies modernes mettant en œuvre des verres (télécommunication par fibre optique, xérographie par exemple).

### I.2 Système vitreux

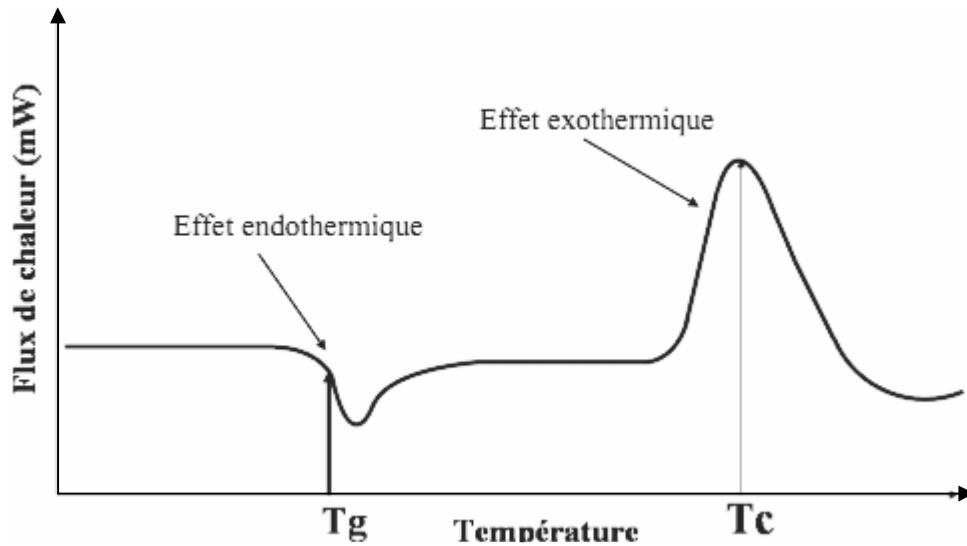
#### I.2.1 Définition thermodynamique de l'état vitreux

Dans une démarche plus scientifique, il est nécessaire de passer de concept de verre au concept d'état vitreux, le mot *état* étant pris dans son sens thermodynamique. D'une manière générale, la définition de l'*état vitreux* s'est dégagée de l'étude de plus en plus approfondie des propriétés thermodynamiques et structurale du verre.

Pendant de nombreuses années on a cherché à définir le verre de manière simple, notamment du point de vue de sa transparence, cependant, cela ne suffit pas. En effet, certains verres sont non transparents dans le visible, alors que certains cristaux, par exemple « le quartz ». Lorsque l'on compare les courbes d'analyse thermique ou enthalpique différentielle

d'un verre et d'un cristal (Figure I.1) [1], on constate la présence de deux phénomènes supplémentaires sur la courbe du verre :

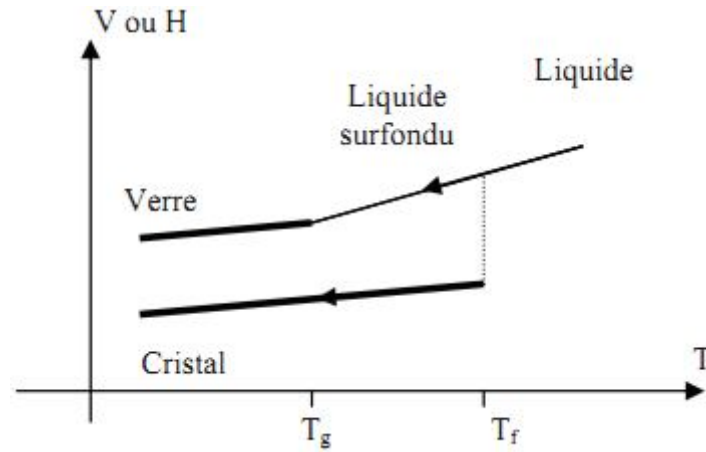
- Une réaction endothermique : la transition vitreuse.
- Une réaction exothermique : la cristallisation.



**Figure I.1** : Schéma d'une courbe d'analyse thermique pour un verre :  $T_g$  est la température de transition vitreuse,  $T_c$  est la température de cristallisation.

Le verre est élaboré de manière classique par refroidissement rapide d'un liquide. Lors de cette trempe, lorsque l'on atteint la température de solidification  $T_s$ , deux phénomènes peuvent avoir lieu. Si le liquide cristallise on observe une discontinuité de certaines grandeurs physiques (Figure I.2) [1], telle que l'enthalpie ou le volume spécifique.

Si la vitesse de refroidissement est suffisante pour éviter le phénomène de cristallisation, le liquide passe dans un état surfondu. De la baisse de température résulte un figeage progressif de la structure par accroissement de la viscosité ou du temps de relaxation vers un ordre de plus basse énergie libre. Lorsque les atomes ne peuvent plus se réarranger suffisamment rapidement pour que la structure soit en équilibre avec la température imposée (à l'échelle de temps de la durée de l'expérience, typiquement 60 sec, le système se fige dans un état désordonné métastable vis-à-vis sont énergie libre : l'état vitreux.



**Figure I.2** : Variation du volume spécifique V ou de l'enthalpie H avec la température T au cours d'un refroidissement d'un liquide.

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.

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  $0,8-0,9 T_g$  [2]. 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.

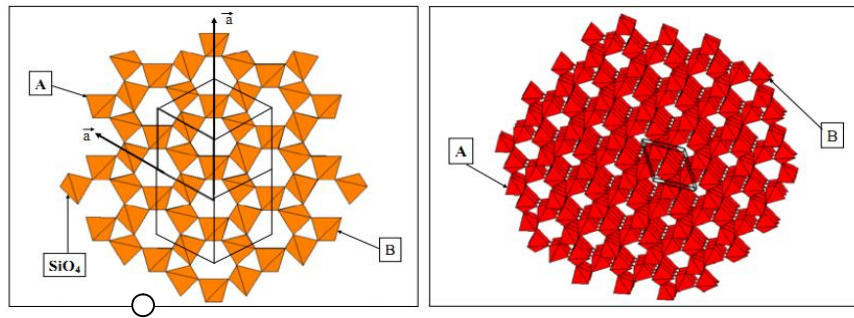
### I.2.2 Définition structurale de l'état vitreux

Les composés vitrifiables, tout au moins dans des conditions expérimentales réalistes appartiennent à des espèces chimique très déférentes avec des températures de transitions vitreuses se situant dans une large gamme de température, entre 100 K et 1500-2000 K. quelque exemples peuvent être cités :

- Oxyde (silice, phosphates, borates, silicates, tellurates...)
- Chalcogénures (systèmes AsS, GeS)
- Halogénures (verres fluorés,  $ZnCl_2$ )
- Sels fondus (système  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$ )
- Polymères
- Alliage métallique (Cu-Zn, Ni-Nb,.....)
- Composés moléculaires (glucose, glycérol)

Sur le plan structural ce qui va différentier un cristal d'un verre va apparaitre sur un diagramme de diffraction des rayons X.

Le cristal va être caractérisé par des pics de Bragg correspondant à une distribution ordonnée des atomes dans les trois directions de l'espace. La position et l'intensité de ces pics permet de résoudre la structure, c'est-à-dire déterminer les positions des atomes les uns par rapport aux autres à l'intérieure de la maille élémentaire. Par définition la maille élémentaire est la plus petite partie de l'espace ou s'inscrit un nombre entier  $Z$  de motif cristallin, c'est-à-dire, la plus petite entité structurale organisée renfermant tous les atomes d'un composé. La maille élémentaire se répète à l'infinie dans les trois directions de l'espace ce qui introduit la notion *d'ordre à grande distance*.



**Figure I.3** : (a) représente la projection de la structure du quartz alpha perpendiculairement à l'axe  $c$  de la maille hexagonale. Les mailles en traits fins sont déduites de la maille en trait plus épais par des opérations de translation parallèlement aux deux directions des axes  $a$ . ces translations peuvent se développer à l'infini. La même opération de translation peut s'effectuer le long de l'axe  $c$ . les tétraèdres A et B sont choisis de manière arbitraire. La figure (b) est une illustration de l'ordre à grande distance. Les données cristallographiques permettent de calculer exactement toute distance A-B.

La (Figure I.3) [3], illustre le concept d'ordre à grande distance (figure (a)). Elle représente une projection de la structure du quartz  $\alpha$  et la trace de cinq mailles élémentaires. La structure est constituée de tétraèdre  $\text{SiO}_4$ , par exemple A, est lié à un autre tétraèdre  $\text{SiO}_4$  par exemple B choisi de manière arbitraire par des relations géométriques très strictes déduites du modèle structurale ; Toute distance entre A et B peut être calculé exactement. Il y a donc une corrélation entre A et B et envisageant un nombre de maille infini, la localisation d'un groupement silicate tel que a impose à l'infini la position d'un groupement  $\text{SiO}_4$  tel que B ce qui traduit « un ordre à grande distance », ici l'infini. Il y a donc une « corrélation géométrique » entre A et B et dans ce cas limite la longueur de cette corrélation est infini [3].

### I.2.3 Ordre dans les verres

- **Echelles d'ordre dans les verres**

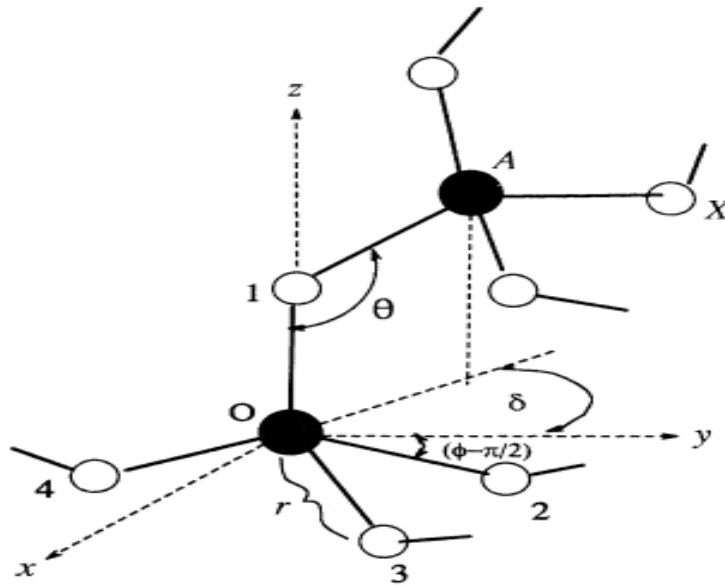
Contrairement aux solides cristallins, les solides amorphes ne comportent pas d'ordre à longue distance [1]. La structure d'un solide amorphe se caractérise par la présence de plusieurs échelles d'ordre [4,5]. Un exemple de verre étudié dans ce paragraphe, une composition de type  $AX_4$  où chaque atome A est entouré de 4 atomes X, formant une structure tétraédrique (Figure I.4).

L'ordre à petite échelle (« *Short-Range Order* » : *SRO*) caractérise l'environnement proche de chaque constituant atomique, chaque voisin (et son environnement) étant considéré semblable aux autres. L'angle inter-tétraédral  $\theta$  ainsi que la distance interatomique A – X notée  $r$  sont des paramètres propres au SRO. Par contre, l'angle diédral  $\delta$ , n'appartient pas au SRO. L'agencement des différentes structures tétraédrales correspond à une organisation sur une échelle plus grande que l'on appelle ordre à échelle intermédiaire (« *Intermediate-Range Order* » : *IRO*). Cet ordre est à considérer dans les matériaux amorphes et en particulier quand il n'y a pas de symétrie parfaite dans la distribution spatiale des entités  $AX_4$ . La dimension caractéristique du SRO est de l'ordre de 5 Å, celle de l'IRO de l'ordre de 10 Å.

Les données expérimentales concernant ces paramètres géométriques sont résumées dans le tableau I.1. L'angle inter-tétraédral moyen donné, relatif aux liaisons Si – O – Si, est une valeur moyenne mesurée. La détermination de sa distribution ainsi que sa valeur locale dans certaines structures particulières sont nécessaires à la compréhension de l'IRO. L'angle O – Si – O, c'est à dire l'angle tétraédral  $\phi$ , est très proche de 109,5 °, les tétraèdres étant presque parfaits [7].

L'ordre à longue échelle (« *Long-Range Order* » : *LRO*) correspond à la possibilité de répétitions de l'IRO, pouvant donner naissance à une périodicité s'étendant sur une grande échelle. On parle alors de microcristaux de verres [6].

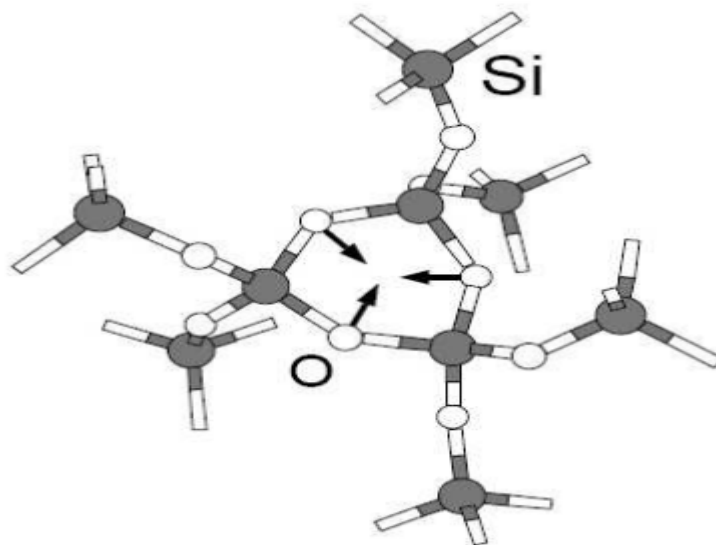
Enfin, l'ordre à échelle globale (« *Global-Range Order* » : *GRO*) caractérise l'organisation à l'échelle macroscopique. Cet ordre est une sorte de rupture du LRO, car autrement, la structure du verre serait cristalline. Le GRO régit des propriétés telles que l'homogénéité et l'isotropie du verre.



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

	$SiO_2$	$GeO_2$
$r$	1,61 Å	1,74 Å
$\theta_{exp}$	151°	133°

**Tableau I.1** : Données expérimentales pour  $SiO_2$  et  $GeO_2$ . [7,8]



**Figure I.5** : Représentation schématique d'un anneau contenant 3 atomes de  $Si$ . Les flèches indiquent le déplacement des atomes d'oxygène du mode de respiration.

### I.2.4 Les règles de Zachariasen

Les connaissances actuelles relatives à la structure des verres sont en accord avec les règles énoncées par le physicien américain (bien que Norwégien d'origine) W.H.Zachariasen en 1932, tout au moins dans le cas des oxydes. Cristallographe de formation, il écrivit en 1945 une monographie intitulée « Theory of X-ray diffraction in crystals », son objectif, dans sa réflexion sur l'état vitreux, fut d'examiner en quoi la structure des verres pouvait se rapprocher de celle des cristaux et comment, dans le cas des oxydes, était-il possible d'observer des arrangements atomiques similaires ?

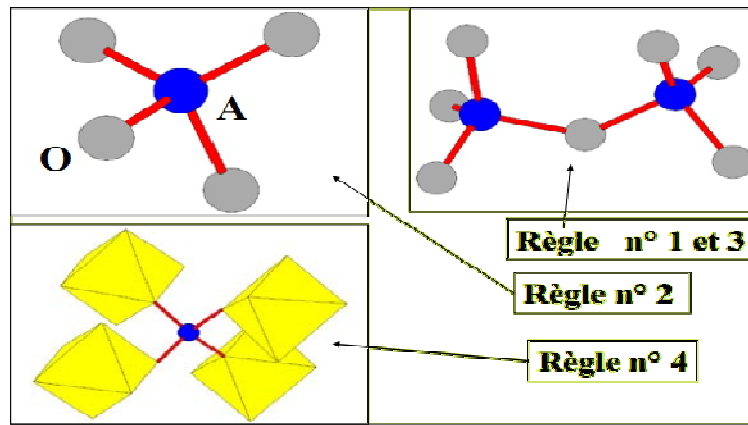
Partant de l'hypothèse que les verres sont constitués de groupements oxygénés  $[AO_n]$ , ces règles s'énoncent de la manière suivante [8]:

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

Ces quatre règles sont illustrées sur la (Figure I.6).

Comme le font remarquer les auteurs de la référence [9], seules les deux premières règles sont importantes. Par exemple, dans les verres phosphates les caractérisations structurales les plus avancées mettant en évidence pour certaines compositions, par exemple  $NaPO_4$ , l'existence de chaînes phosphatées où les tétraèdres  $[PO_4]$ , à l'intérieur de la chaîne, partagent seulement deux de ses sommets avec les groupements phosphates voisins.



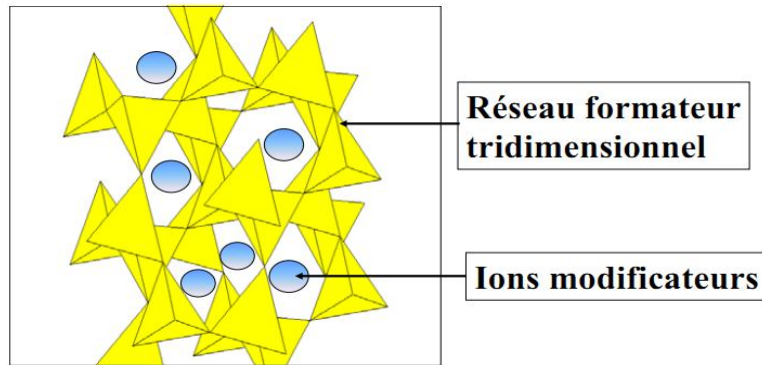


**Figure I.6** : Schéma illustrant chacune des règles de Zachariasen. Le polyèdre de base est un tétraèdre  $AO_4$ , dans le cas de la règle n°4 (bas de la figure) il partage ses sommets avec quatre octaèdres oxygénés.

### I.2.5 Conséquences des règles de Zachariasen [3]

La deuxième règle fait mention des groupements structuraux où le nombre d'atome d'oxygène entourant l'atome central A est faible : 3 et 4. Ces groupements sont respectivement  $BO_3$ ,  $PO_4$ ,  $SiO_4$ ,  $BeO_4$ ,  $AsO_4$ ,  $VO_4$ ,  $AlO_4$ , et  $GeO_4$ . Tous ses groupements sont caractérisés par des liaisons très *covalentes* entre l'atome central et l'atome d'oxygène et l'état vitreux ne détruit pas ces liaisons. En s'associant entre eux, ces groupements peuvent former des ensembles plus au moins étendus dans une ou plusieurs directions de l'espace. Les oxydes d'élément tel que A sont donc des *oxydes formateurs* de verre et les atomes d'oxygène communs à deux groupements voisins seront considérés comme formant un *pont* entre ces groupements d'où leur nom d'atome *d'oxygène pontant* (Figure I.7). Il existe un consensus pour adopter le terme de « réseau formateur ». La notion de réseau doit être prise dans le sens de connexion et de continuité des éléments constitutifs et non dans le sens de la « disposition régulière des atomes au sein d'un cristal »[3].

L'introduction d'oxyde basique dans un système vitreux tel que  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ...etc. Va avoir pour effet la rupture de liaisons pontantes au sein de la charpente covalente, d'où la formation de liaison dites *non pontantes* (avec des atomes d'oxygène non pontants), dans le verre qui sont en fait des liaisons métal-oxygène ionique. Ces oxydes à l'origine de la modification de la charpente covalente seront appelés *oxydes modificateurs*.

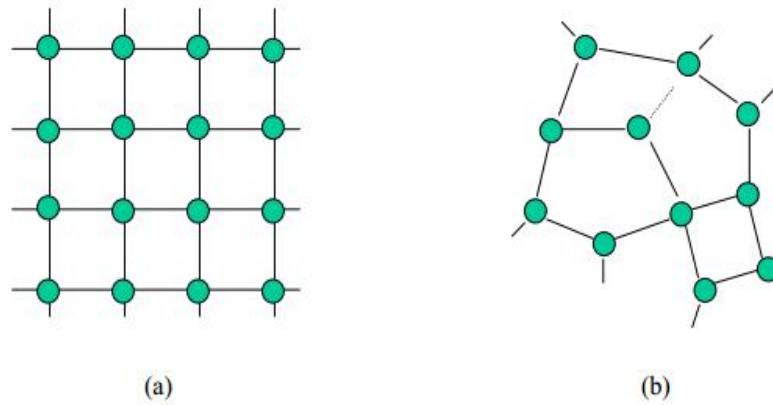


**Figure I.7** : Représentation schématique de la structure d'un verre oxygéné.

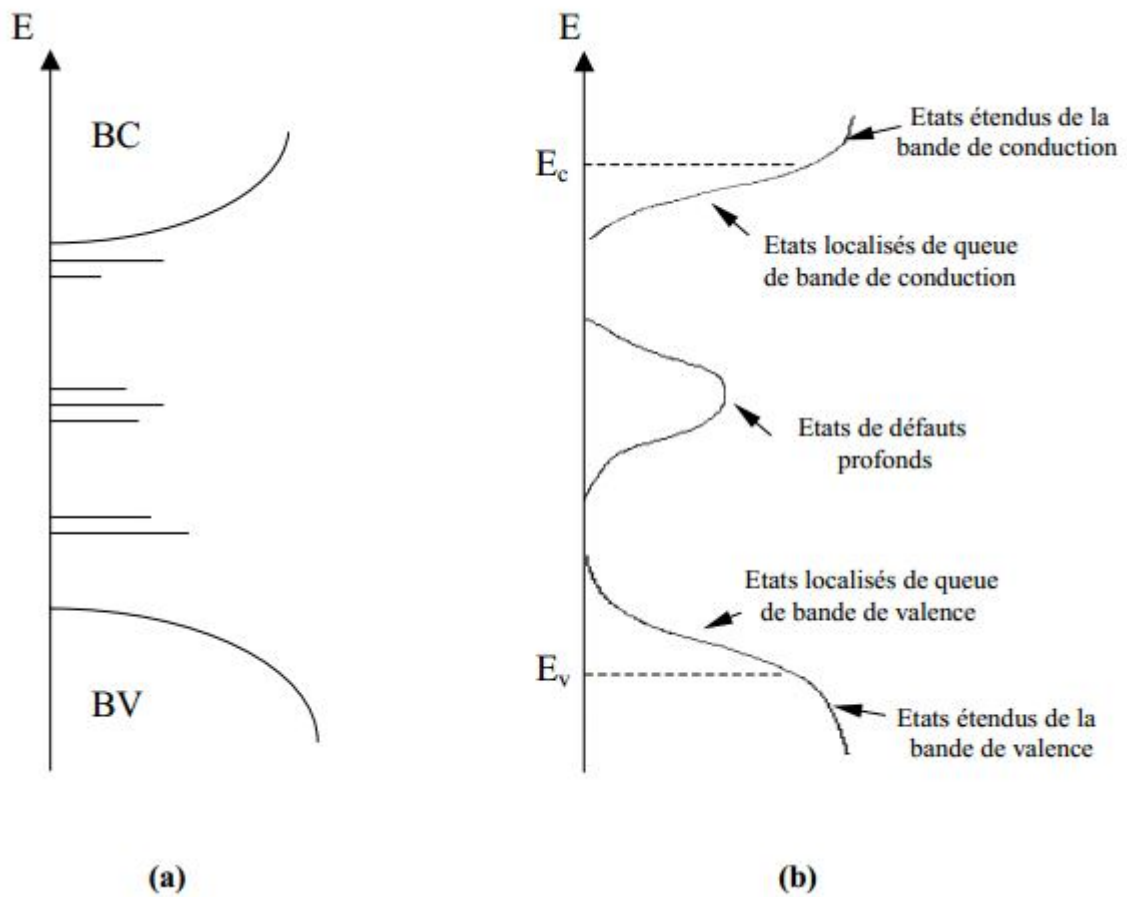
### I.3 Structure amorphe et transition de l'état cristallin à l'état amorphe [10]

Dans un cristal parfait, les atomes sont ordonnés, le réseau est périodique et l'existence de bandes est prédictible grâce au théorème de Bloch. Les différents types des défauts que nous pouvons rencontrer dans cette structure peuvent créer des états discrets dans les bandes interdites. Pour ce qui est de la structure amorphe, les atomes sont disposés de façon non périodique. L'ordre atomique à grande distance a disparu mais l'existence d'un ordre local préserve l'existence d'une bande de valence et d'une bande de conduction.

Comme le schématise la (figure I.8(b)), la structure peut être assez désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angle variables. La présence de liaisons pendantes dans une telle structure crée des états de défauts profonds dans la bande interdite. Quant au désordre et aux distorsions des angles entre les liaisons, ils sont à l'origine de l'apparition d'une queue de bande de conduction et d'une queue de bande de valence dans la bande interdite du matériau (figure I.9(b)). La (figure I.9) [10], montre le passage de l'état cristallin, caractérisé par des bandes de conduction et de valence bien marquées, séparées par une bande interdite pouvant contenir des états discrets (en faible nombre, associés aux défauts ponctuels ou impuretés du matériau) à l'état amorphe, caractérisé par une densité d'états qui chute quasi-exponentiellement avec l'énergie aux extrémités des bandes de valence et de conduction.



**Figure I.8** : Vue schématique de l'arrangement atomique dans la structure : (a) cristalline, (b) amorphe (les distorsions de la structure sont exagérées sur le dessin).



**Figure I.9** : Distribution de densité d'états dans la structure (a) cristalline et (b) la structure amorphe.

## I.4 Les mouvements d'atomes dans un corps amorphe [11]

Les positions mutuelles de l'atome, à un instant déterminé (à  $10^{-13}$  seconde près) dans un amorphe et dans le liquide correspondant sont en fait très semblable, presque identique. Ce qui différencie les deux états, ce sont les mouvements des atomes.

En schématisant beaucoup deux cas extrêmes, nous pouvons considérer que dans le liquide une molécule donnée (ou un atome), à cause de son mouvement et de celui de ces voisines, diffuse ; c'est-à-dire de sa trajectoire irrégulière l'écart en moyenne de son point de départ, de plus en plus à mesure que le temps passe. Par opposition, dans un solide amorphe, comme dans le cristal, la molécule est attachée à un site : elle vibre constamment, mais reste encagée dans un petit volume de position fixe.

En fait, toute situation réelle est intermédiaire entre ces schémas simplistes. D'une part, dans le liquide, la molécule vibre dans la cage formée par ses voisines pendant un certain temps, c'est  $\tau_0$ , avant de sauter dans une position voisine ce qui est le processus élémentaire de la diffusion. Dans le solide amorphe, le temps d'encagement  $\tau_0$  devient très long, mais néanmoins il peut se produire aussi de temps en temps un saut en un site voisin. Le temps caractéristique  $\tau_0$  varie pour une substance donnée avec la température et à température donnée, dépend de la nature de la substance.

Ce sont les images dynamiques de la structure des amorphe qui vont expliquer les variations de leurs propriétés avec la température.

## I.5 Le verre et les autres états de la matière condensée

En regroupant les définitions thermodynamique et structurales de l'état vitreux, le verre peut être considéré comme un solide non cristallin dans un état hors d'équilibre, obtenue par figeage d'un liquide et présentant le phénomène de transition vitreuse.

De cette définition résultent un certain nombre de conséquences [3] :

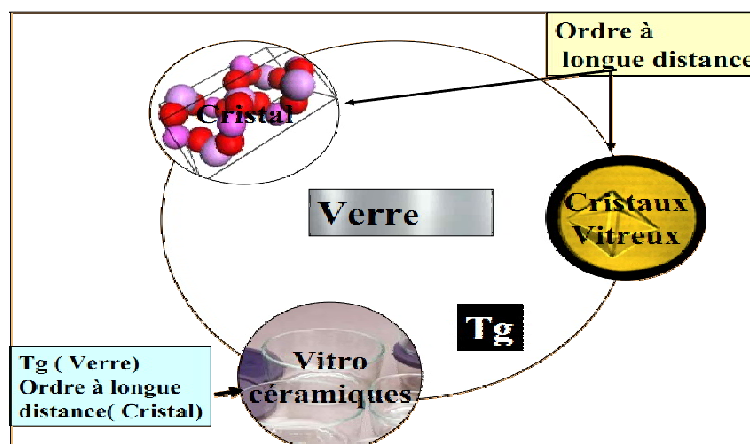
1. Le verre n'est pas un cristal dans la mesure où il n'a pas une distribution périodique à longue distance : l'analyse scientifique lève donc l'ambiguïté rencontrée dans l'appellation « cristal » de certains verres à l'oxyde de plomb.
2. Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse : au sens de la cristallographie, il se caractérise donc par l'absence de réflexion de Bragg. Toutefois, des solides non cristallins peuvent être obtenus par d'autres méthodes que le figeage

d'un liquide : par exemples, la condensation de la vapeur sur une paroi froide, la déstructuration du cristal par les rayonnements ( $\alpha$ , neutron – effet métamicté dans les cristaux naturels) ou par onde de choc. Les matériaux obtenus ne présentent pas toujours une transition vitreuse tout au moins observable. Dans la terminologie actuelle on les classera sous le nom d'amorphes restes flous.

En se référant au seul critère structural, tout solide non cristallin et un *amorphe* et parmi les amorphe ceux présentant une transition vitreuse sont des verres.

3. L'état vitreux est un état hors d'équilibre. Spontanément, mais avec des cinétiques très variables, il tend vers l'état cristallisé, ce qui induit dans le temps intermédiaire un nouveau type de solide contenant dans sa partie vitreuse des cristaux : les *vitro-céramiques*. En maîtrisant le processus de cristallisation des nouveaux matériaux ont été élaborés à des fins utilitaires. On peut citer comme exemple le « zerodur », vitrocéramique à très faible coefficient de dilatation thermique. Les composites, ainsi formés, allient les propriétés des phases cristallisées et vitreuses.

4. Il existe des matériaux qui se comportent comme des verres du point de vu de la thermodynamique et qui sont cristallins au titre de cristallographie : *les cristaux vitreux*. Ce sont majoritairement des composées moléculaires dont l'exemple « emblématique » et le cyclohexanol. Ce composé possède une température de transition vitreuse de 150 K mais aucun changement de structure n'est observé de part et de l'autre de cette température. D'autres exemples ont été également répertoriés tels que le cycloheptane, le cyclohexène le cycloheptanol, l'éthanol, etc. et quelques composés minéraux tel que  $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}...$ etc. l'existence des cristaux vitreux pose un certains nombre de problème théoriques qui sont loin d'être résolus [12].



**Figure I.10** : Schéma explicatif de la place de l'état vitreux par rapport à d'autres formes de la matière condensée.

L'ensemble de ces remarques est résumé à la (figure I.10) [3], qui illustre la place de l'état vitreux vis-à-vis des autres états de la matière condensée en retenant deux paramètres : la température de la transition vitreuse et l'aspect structural lié à l'ordonnement des atomes.

- Le *verre* se trouve donc à la frontière d'autres états de matière condensée.
- Le *cristal* qui se différencie par un ordre à longue distance du motif structural,
- Les *vitrocéramiques* qui sont un composite de verre et de cristaux et possèdent donc les propriétés de l'état vitreux et de l'état cristallin,
- Les *cristaux vitreux* qui sont bien des entités cristallisées au sens de la cristallographie mais qui présentent une température de transition vitreuse.

## I.6 Les caractéristiques cristallines de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$

### I.6.1 Caractérisation par diffraction des Rayons X

La poudre polycristalline de  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  est préparée à  $750^\circ\text{C}$  pendant 12 heures. L'indexation de son diagramme de poudre, réalisée à partir des résultats annoncés par Majling et al [13], conduit aux paramètres cristallins rassemblés dans le tableau I.2.

Néanmoins, des rais supplémentaires de très faibles intensités (inférieures à un pour cent de raie 100) sont observés. Ils ont été interprétés par I. Belharouak [14]

Composé	Symétrie	Paramètres	
		a = b (Å)	c(Å)
$\text{Na}_2\text{Zn P}_2\text{O}_7$	Quadratique	7,68	10,25

**Tableau I.2** : Paramètres cristallins du phosphate  $\text{Na}_2\text{Zn P}_2\text{O}_7$ .

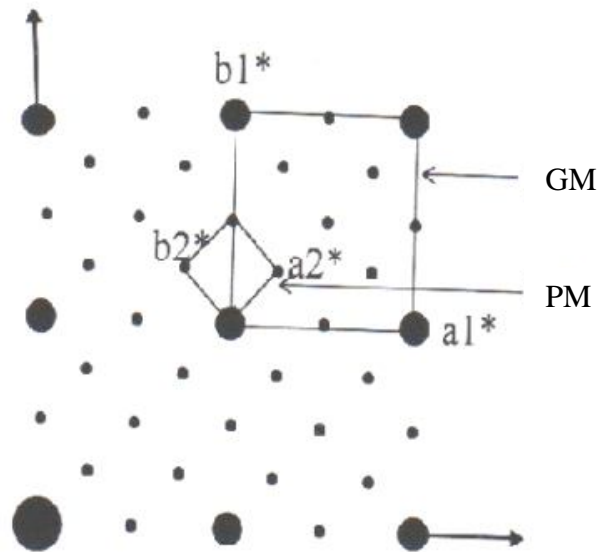
### I.6.2 Rappels sur la structure cristalline de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ [14, 15]

Des monocristaux en forme de plaquettes ont fait l'objet de cette étude. L'un d'entre eux a été étudié sur film par les techniques Laüé, Weissenberg et Buerger. La symétrie de la maille est quadratique, avec comme classe de Laüé apparente 4/mmm.

### I.6.3 Structure de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ : petite maille (PM)

Parmi les 12671 réflexions enregistrées ( $I > 2\sigma$ ), on peut sélectionner 2122 réflexions de forte intensité. La résolution structurale de  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  est faite dans un premier temps en utilisant une « petite maille » PM compatible uniquement avec les taches fortes du réseau réciproque. Ensuite, est proposé un modèle structural qui prend en compte la totalité des réflexions observées (12671 réflexions). On peut noter cependant que les réflexions compatibles avec le modèle de la petite maille PM (1) peuvent se déduire celles compatibles avec la grande maille GM (2) selon des relations simples (Figure I.11) :

$$h_1 = \frac{h_2 - k_2}{4} ; k_1 = \frac{h_2 + k_2}{4}, \quad l_1 = l_2$$



**Figure I.11:** Représentation schématique du plan réciproque  $(hkl)^*$  ( $l=1,2,\dots$ )

l'explication des indices d'un réseau réciproque  $(hkl)$  : pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, les indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  des réflexions mesurables sont limités par la loi de Bragg

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (\text{I.1})$$

Puisque  $-1 \leq \sin \theta \leq 1$ ,  $d_{hkl}$  doit être inférieur à  $\lambda/2$ .

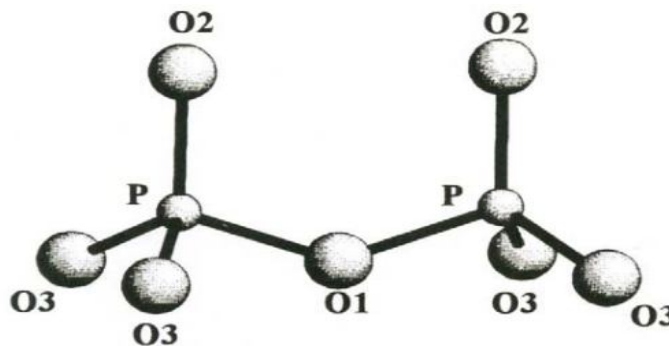
Donc les caractéristiques cristallographiques sont données par le tableau suivant :

Formule chimique	$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$
Symétrie	Quadratique
Groupe d'espace	$\text{P4}_2/\text{mmm}$
Paramètres	
a	7,685 Å
c	10,265 Å

**Tableau I.3 :** Caractéristiques cristallographiques de PM-  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ .

#### I.6.4 Description de la structure dans l'hypothèse PM

Rappelons que le groupement  $[\text{P}_2\text{O}_7]$  est l'unité anionique de base dans tous les diphosphates [16]. 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.12). 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).



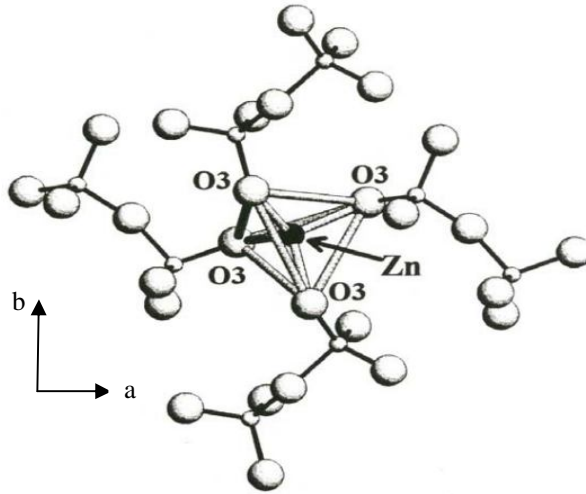
**Figure I.12:** Représentation du groupement  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ .

- **Localisation de Zn**

Les atomes de zinc sont situés dans les tétraèdres  $[\text{ZnO}_4]$ . La distance Zn-O est égale à 1,92 Å. Chaque tétraèdre est lié à quatre groupements  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ , partageant ainsi quatre sommets (oxygènes O3) (Figure I.13). L'entité  $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]$  ainsi formé se développe dans le plan (xOy) pour former une feuille. Dans ce feuillet, les unités  $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]$  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 se phosphate (Figure I.14).



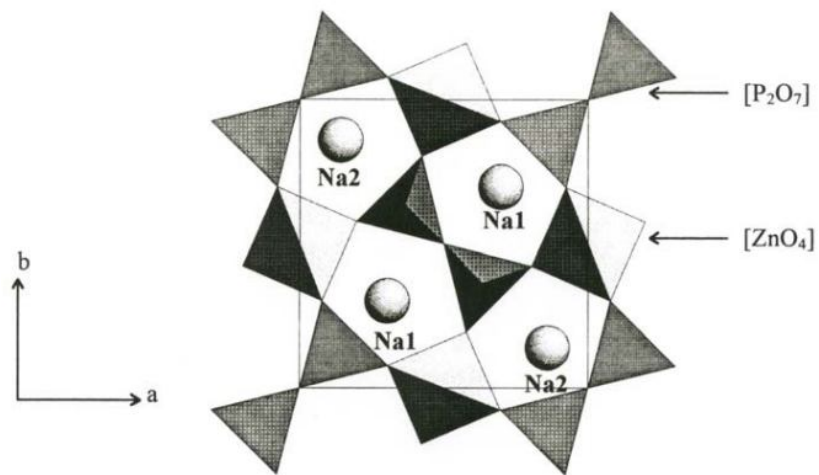
**Figure I.13:** Représentation d'un tétraèdre de zinc entouré de quatre entités  $[P_2O_7]$ .

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  $c$ . Comme nous allons le voir un peu plus loin, la croissance cristalline de  $Na_2Zn P_2O_7$  se fait suivant l'axe  $c$ .

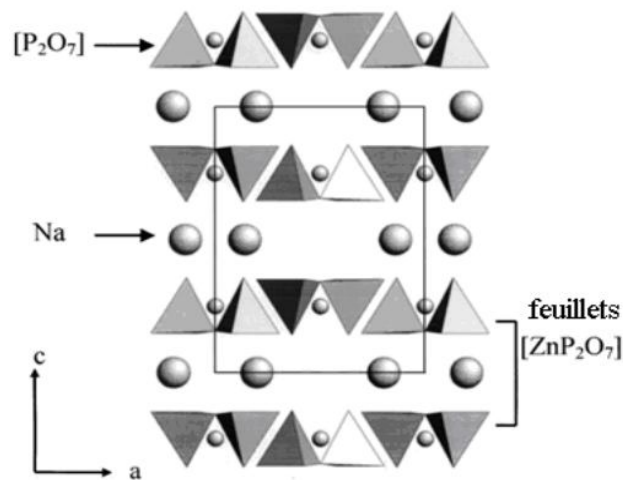
- **Localisation de Na**

Les atomes du sodium occupent l'espace inter-feuillets (Figure I.15) et sont localisés dans des polyèdres à huit sommets. Les distances sodium-oxygène varient de 2,34 à 2,73 Å [17].

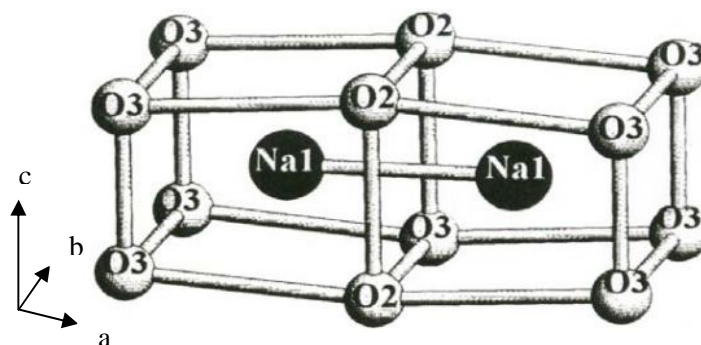
Il est intéressant pour la suite de ce paragraphe de remarquer l'existence de deux types de distances sodium-sodium. Le premier est court, égale à 3,067 Å (Na1-Na1) : elle sépare deux atomes de sodium situés dans des polyèdres partageant une face commune (Figure I.16). En revanche, les polyèdres qui mettent une arête en commun (Figure I.17) contiennent les atomes de sodium (Na2) distants de 4,285 Å l'un de l'autre.



**Figure I.14:** projection d'un feuillet  $[ZnP_2O_7]$  sur le plan  $(xOy)$

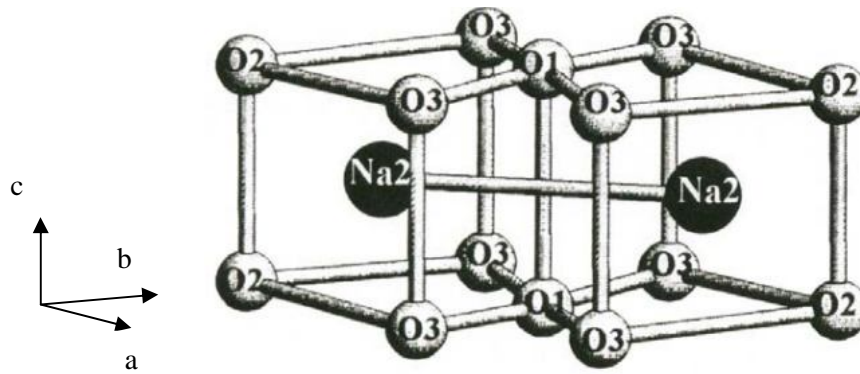


**Figure I.15:** Projection de la structure de  $PM-Na_2 ZnP_2O_7$  sur le plan  $(xOy)$



**Figure I.16:** Association de deux polyèdres contenant les atomes de sodium Na1 tel que

$$d_{Na1-Na1} = 3,067 \text{ \AA}$$



**Figure I.17:** Association de deux polyèdres contenant les atomes de sodium Na<sub>2</sub> tel que  $d_{\text{Na}_2} = 4.285 \text{ \AA}$

### I.6.5 Structure de Na<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : grande maille (GM)

La proposition d'un modèle structural basé sur la grande maille GM passe tout d'abord par la recherche d'un groupe d'espace en symétrie quadratique qui puisse prendre en considération toutes les réflexions du réseau réciproque (12671 réflexions avec  $I > 2\sigma(I)$ ).

Les étapes de cette recherche sont résumées de la manière suivante :

1. Sur (hkl) : pas de règles particulières, ceci est compatible avec un mode P.
2. Sur (hk0) :  $h+k=2n$  (certaines réflexions vérifient même la règle  $h+k = 4n$ , mais il y a un grand nombre d'entre elles qui ne le satisfait pas).
3. Sur (0kl) :  $k=2n$  (mise en défaut par quelques réflexions faibles avec I et  $4\sigma(I)$ ).
4. Sur (00l) :  $l=2n$ .

Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau I-4 :

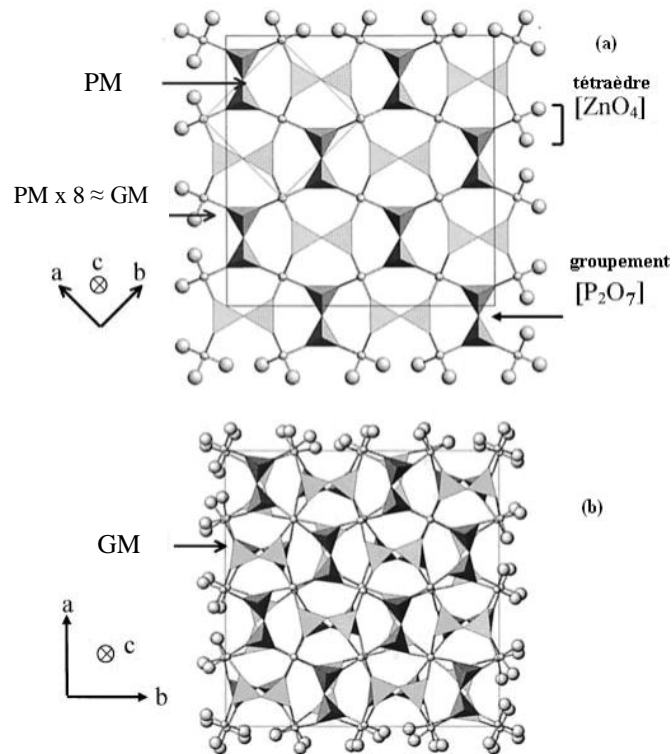
Données cristallographiques	
Formule	Na <sub>2</sub> ZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Masse molaire	285,229 g
Système cristallin	Quadratique
Groupe d'espace	P <sub>4</sub> <sub>2</sub> /n
Paramètres cristallins	a= 21,771 (3) Å b= 21,771 (3) Å c= 10,285 (2) Å
Volume	4874,8 (1) Å <sup>3</sup>

**Tableau I.4 :** Données cristallographiques de GM-Na<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### I.6.6 Description de la structure : modèle GM [18]

La structure de  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  dans GM est sensiblement voisine de celle décrite dans PM. Il s'agit d'assemblage de feuillets parallèles  $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]_\infty$  perpendiculairement à l'axe cristallographique  $c$ . les atomes de zinc occupent six tétraèdres interconnectant chacun quatre groupements  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ . Quant aux atomes de sodium, ils occupent des polyèdres de coordinance sept (Na3, Na4, Na6, Na7) et huit (Na1, Na2, Na5 et Na8) répartis dans l'espace inter-feuillet en partageant des faces ou des arêtes. Comme pour la PM-  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ , il existe entre les atomes des sodiums des distances Na-Na courtes et longues. Les distances Na-Na courtes sont respectivement 3,08 Å ( $d_{\text{Na1-Na5}}$ ) et 3,04 Å ( $d_{\text{Na4-Na7}}$ ) et résultent de la mise en commun des faces communes entre les polyèdres oxygénés entourant le sodium. Si les polyèdres partageant des arêtes, les distances Na-Na sont plus longue et égales à 3,73 Å ( $d_{\text{Na1-Na6}}$ ), 3,63 Å ( $d_{\text{Na1-Na8}}$ ) ou 3,56 Å ( $d_{\text{Na2-Na7}}$ ) par exemple.

La différence principale entre les structures de  $\text{NaZnP}_2\text{O}_7$  entre les deux conceptions de petite et grande maille est illustrée dans la (Figure I.18). Cette dernière représente deux projections suivant l'axe de feuillets  $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]_\infty$  dans PM (exactement 8\*PM) et GM. La projection des feuillets  $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]_\infty$  dans la grande maille GM montre que ces derniers sont décalés les uns par rapport aux autres, ce qui se traduit par une délocalisation de part et d'autre de l'oxygène pontant dans les groupements  $[\text{P}_2\text{O}_7]$  autour de la position moyenne de cet oxygène dans PM. En revanche, la projection des feuillets  $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]_\infty$  dans la petite maille PM ne montre pas une telle délocalisation : autrement dit un feuillet cache parfaitement un autre (Figure I.18 (a)).



**Figure I.18:** Projection des feuillets  $[ZnP_2O_7]$  dans (a)  $PM-Na_2ZnP_2O_7$  et (b)  $GM- Na_2ZnP_2O_7$

### I.7 Le cobalt (Co) [19]



**Figure I.19:** le cobalt (Co)

Le cobalt est le premier métal de transition du groupe VIII-B, il possède une configuration électronique externe de  $3d^7 4s^2$ .

Il partage avec les deux autres membres du groupe VIII-B en l'occurrence, le fer et le nickel la caractéristique de pouvoir être ferromagnétique. Comme le fer, le cobalt est exclusivement présent sous deux états d'oxydation +2 et +3.

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement : l'eau, la terre et les roches. Il présente certains bienfaits pour l'homme, cependant, à des concentrations trop importantes il peut être nocif.

Lorsque le cobalt (III) est engagé dans un complexe, il acquiert une stabilité remarquable, La majorité de ses complexes sont diamagnétiques. Il peut aussi être utilisé comme un agent de séchage ou un catalyseur dans la polymérisation de glycérides insaturés.

Il présente une affinité pour les atomes d'azotes et les atomes d'oxygène donneurs d'électrons. Il montre aussi une aptitude remarquable à donner des complexes mixtes octaédriques.

Le cobalt est biologiquement essentiel, il est identifié comme un constituant de nombreuses enzymes. Par ailleurs le cobalt (III) constitue l'atome central de la vitamine B<sub>12</sub>.

- **Principales utilisations**

L'Institute de Développement de Cobalt répertorie les différentes applications du cobalt comme suit [20] :

- *Métallurgie* : fabrication de superalliages, de revêtements résistants à l'usure, d'acier à coupe rapide, de prothèses et d'alliages résistants à la corrosion.

- *Alliages magnétiques* : étant donné ses propriétés moléculaires, le cobalt compte parmi les principaux composants de divers alliages magnétiques, y compris les alliages alnico (aluminium / nickel et cobalt) et les matériaux magnétiques souples et durs.

- *Carbures métalliques (frittés)* : Le cobalt sert de liant dans les carbures au tungstène et dans la fabrication des outils utilisés pour la coupe et le perçage. Compte tenu de ses propriétés liantes, il est également employé dans la production des meules et des scies diamantées.

- *Produits chimiques* : le cobalt entre dans la composition de piles, de catalyseurs, d'adhésifs et de pigments. Il trouve des applications dans divers domaines, notamment l'électroplastie, l'agriculture et la médecine.

## I.8 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 les verres de silicate et de borate, en raison de leurs propriétés supérieures telles que le coefficient de dilatation thermique élevé, faible point de fusion et de haute transmission UV [21, 22]. Le manque de vastes applications pratiques pour les verres phosphate à été souvent liée à leur durabilité chimique faible [23,24].

Le  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  est un verre phosphate, mais nous avons décrit leur état cristallin, car la chose commune qui nous intéresse entre un verre et un cristal c'est que dans un site on a un atome piégé dans un volume disponible.

Donc les conducteurs solides des ions tels que les verres capables de conduire le courant électrique causé par le mouvement des ions. Le chapitre suivant, dont le but est d'étudier le phénomène de polarisation dans les verres solide en générale sous des conditions expérimentales importantes.

## I.9 Références bibliographiques

- [1] J. Zarzycki, « Les verres et l'état vitreux », Masson Ed. Paris, 1982.
- [2] J.M. Saiter, A. Assou, J. Grenet et C. Vautier, « Quantification of relaxation processes in amorphous materials », *Phil. Mag.*, 64 (1991).
- [3] J-J. Videau et G. Le Flem. « Les verres phosphates de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux ». Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, CNRS, Université de Bordeaux, France 2010.
- [4] F. L. Galeener. «The structure and vibrational excitations of simple glasses. *Jou-ral of Non crystalline Solids*», (1990).
- [5] R. A. Barrio, F. L. Galeener, E. Martínez, and R. J. Elliott. « Regular ring dynamics in AX<sub>2</sub> tetrahedral glasses ». *Physical Review B*, (1993).
- [6] J. C. Phillips. « Giant enhancement of network coherence through mixed-alkali-metal-oxide addition to rapidly quenched vitreous silica ». *Physical Review B*, (1985).
- [7] L. Giacomazzi, P. Umari, and A. Pasquarello. « Medium-range structural properties of vitreous germania obtained through first-principles analysis of vibrational spectra ». *Physical Review Letters*,(2005).
- [8] T. Tamura, G.-H. Lu, R. Yamamoto, and M. Kohyama. « First-principles study of neutral oxygen vacancies in amorphous silica and Germania ». *Physical Review B*, (2004)
- [9] M.G. Ingraham, Frederik W. H. Zachariasen (1906-1979) «biographical Memoir », National Academy of Sciences, Washington D.C. Ed., (1992).
- [10] K.RERBAL, « Etats électroniques localisés dans a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H massif et poreux: Spectroscopie IR et photoluminescence », Institut des sciences et technologies Paris, France (2004).
- [11] E. ADAM, P. BOUFFENDOU, A. DARRASPPEN, R.FIX, S. JOUVE, O. WELKER, « Méthode d'analyse des composé amorphe », Ecole des Mines de Saint-Etienne,France.
- [12] A. Fuchs, « Cristaux vitreux et transition vitreuse », Thèse, Université de Paris XI, France, (1983).
- [13] J. Barton, C. Guillemet, « Le verre, Science et Technologie », EDP Sciences Ed. Paris,(2008).
- [14] F. ERRAGH, A. BOUKHARI, A. SADEL and E. M. HOLT, «Acta Cryst ». (1998).



- [15] L. GACEM, « Cristallogenèse 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).
- [16] J. MAJLING, S. PALCO, F. HANIC and J. PETROVIC, « Solid State Chem », (1974).
- [17] Belharouak, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, N° 2110, (1999).
- [18] N.BENBELKACEM « Synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées », Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2012).
- [19] Cobalt Development Institute. « Cobalt Facts » (site consulté en janvier 2009) [en anglais] : <http://www.thecdi.com/cobaltfacts.php>
- [20] M.T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, J. Solid State Chem., (1983).
- [21] R.K. BROW, « Review: The Structure of Simple Phosphate Glasses », J. Non-Cryst.Solid, USA (2000).
- [22] Y.M. MUSTAFA, A. El Adawy, Phys. « Status Solid » (2000).
- [23] H.YUNG, P.Y .LIU, T.S. CHIN, J.Am. CERAM. Soc (1997).
- [24] M.R. REIDMEYER, M.RAJARAM, D.E Day, « Non-Cryst Solid » (1986).