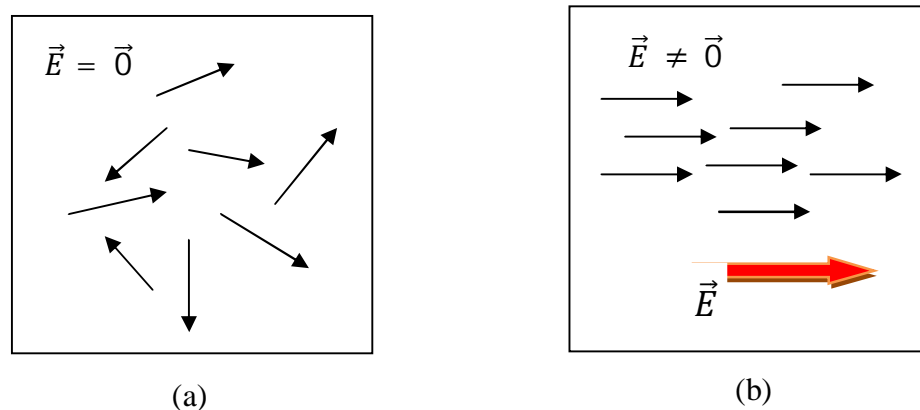


### III.1 Introduction

Comme nous l'avons décrit au chapitre précédent, le phénomène de polarisation est communément attribué aux mouvements des porteurs de charges présents dans le système. En l'absence de champ électrique, les dipôles susceptibles d'apparaître dans le matériau sont orientés de façon aléatoire de telle sorte que leur résultante est nulle (figure III.1.a). Pour observer une polarisation notable, il est donc nécessaire de perturber la répartition de ces dipôles, par l'application d'un champ électrique. Dans ces conditions, une partie des dipôles s'orientent suivant la direction du champ appliqué (figure III.1.b).



**Figure III.1 :** (a) En absence du champ, la distribution spatiale des moments dipolaires est aléatoire ( $\vec{P} = \vec{0}$ ), (b) L'application du champ provoque une orientation privilégiée des dipôles ( $\vec{P} \neq \vec{0}$ )

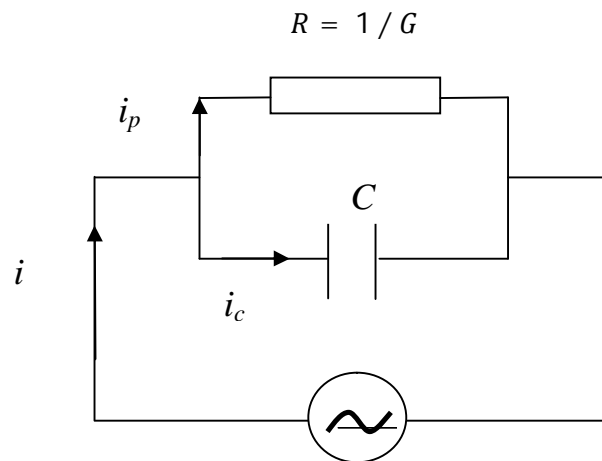
L'étude de la relaxation diélectrique à déterminer comment un champ électrique se propage dans le matériau, à partir de l'évaluation de la polarisation observée. Dans ce travail la technique choisie est la spectroscopie d'impédance complexe (SIC), elle permet de déterminer les paramètres liés aux pertes diélectriques à savoir la distribution et les énergies des espèces chargées du système.

### III.2 La spectroscopie d'impédance complexe (S.I.C)

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 des matériaux [1], où le transport de charges est assuré par des ions.

### III.2.1 Principe de mesure

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, pour chaque fréquence, le déphasage entre le courant traversant l'échantillon et la tension imposée. Pour cela, on assimile le système (échantillon+ électrode de mesure) à un circuit équivalent, représenté dans la figure (III.2). Il est formé d'une capacité montée en parallèle avec une résistance  $R$  (où  $R = 1/G$ ,  $G$  étant la conductance du diélectrique). La mesure consiste à déterminer la composante conductrice  $G$ , et la composante capacitive  $C$  du circuit parallèle équivalent au condensateur.



**Figure III.2 :** Circuit équivalent du montage S.I.C

La capacité d'un condensateur ayant pour diélectrique (le vide) est donnée par l'expression suivante :

$$C_0 = \epsilon_0 \cdot \frac{S}{e} \quad (\text{III.1})$$

Dans cette relation  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m),  $S$  et  $e$  étant respectivement la surface et la distance entre les armatures.

A partir de l'étude des diélectriques, *Faraday* a montré que l'introduction d'une matière isolante (diélectrique) entre les armatures fait croître sa capacité qui devient égale à :

$$C = C_0 \cdot \epsilon_r \quad (\text{III.2})$$

Où  $\epsilon_r$  désigne la constante diélectrique relative ( $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ ).

Lorsqu'un condensateur avec pertes est à une tension sinusoïdale  $V = V_0 \cdot \exp(j\omega t)$  de pulsation  $\omega$ , un courant de perte  $i_p$  s'ajoute au courant de charge  $i_c$ , au total :

$$i = i_p + i_c \quad (\text{III.3})$$

Pour un circuit parallèle G,C équivalent :

$$i_p = V \cdot G \quad , \quad i_c = VjC\omega \quad \text{avec } j^2 = -1 \quad (\text{III.4})$$

Donc ;

$$i = V(G + jC\omega) \quad (\text{III.5})$$

Si Z est l'impédance du circuit :

$$Z = \frac{1}{G+jC\omega} \quad (\text{III.6})$$

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

$$Z = \frac{1}{jC_0\omega\varepsilon^*} \quad (\text{III.7})$$

Les équations (III.6) et (III.7), il vient :

$$jC_0 \cdot \varepsilon^* \cdot \omega = G + jC\omega \quad (\text{III.8})$$

On divisant les deux nombres par  $jC_0 \cdot \omega$ , on obtient ;

$$\varepsilon^* = \frac{C}{C_0} - j \frac{G}{C_0 \cdot \omega} \quad (\text{III.9})$$

Et que l'on peut écrire :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \cdot \varepsilon'' \quad (\text{III.10})$$

Avec ; 
$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0} \quad (\text{III.10a})$$

Et ; 
$$\varepsilon'' = \frac{G}{C_0 \cdot \omega} \quad (\text{III.10b})$$

$\varepsilon'$  apparaît comme étant le constante diélectrique réelle du condensateur, elle rend compte des propriétés capacitives du diélectrique.

$\varepsilon''$  proportionnelle à la conductance G, est une composante dissipative, caractérisant les pertes diélectriques. On l'appelle *facteur de perte*.

Autrement,  $\varepsilon''$  est une composante conductrice, représentant la capacité du matériau à transporter des charges électriques. Elle est également appelée indice de perte. Le facteur de perte  $\varepsilon''$  est relié à l'énergie requise pour les mouvements moléculaires, c'est-à-dire l'énergie dissipée en présence d'un champ électrique. Il a deux origines : soit l'énergie perdue par l'orientation des dipôles, soit l'énergie perdue par le déplacement des espèces ioniques (conduction ionique) [2].

Une autre façon d'exprimer le caractère résistif d'un condensateur consiste à faire appel à la notion de conductivité de polarisation  $\sigma'(\omega)$  de façon suivant :

$$\sigma'(\omega) = \frac{1}{R} \cdot \frac{e}{S} = G \cdot \frac{e}{S} = \varepsilon'' C_0 \cdot \omega \cdot \frac{e}{S} \quad (\text{III.11})$$

alors,  $\varepsilon''(\omega)$  peut être reliée à  $\sigma'(\omega)$  par :

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma'(\omega)}{\varepsilon_0 \cdot \omega} \quad (\text{III.12})$$

Le terme  $\varepsilon''(\omega)$  est particulièrement important parce qu'il représente une perte globale de l'énergie dans le diélectrique.

$$W = \frac{\omega}{8\pi} E_0^2 \varepsilon'' \quad (\text{III.13})$$

$W$  : Étant l'énergie de dissipation par unité de volume.

$E_0$  : La valeur maximum du champ appliqué.

Comme nous avons indiqué au chapitre précédent, dans la plus part des systèmes réels, la conductivité mesurée en courant alternatif  $\sigma_{ac}(\omega)$  apparaît comme la somme de deux termes, le premier relié à la composante diffusive  $\sigma_{dc}$  et le seconde aux pertes diélectriques. On écrit la loi qualifiée d'universelle par Jonscher [3,4].

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad (\text{III.14})$$

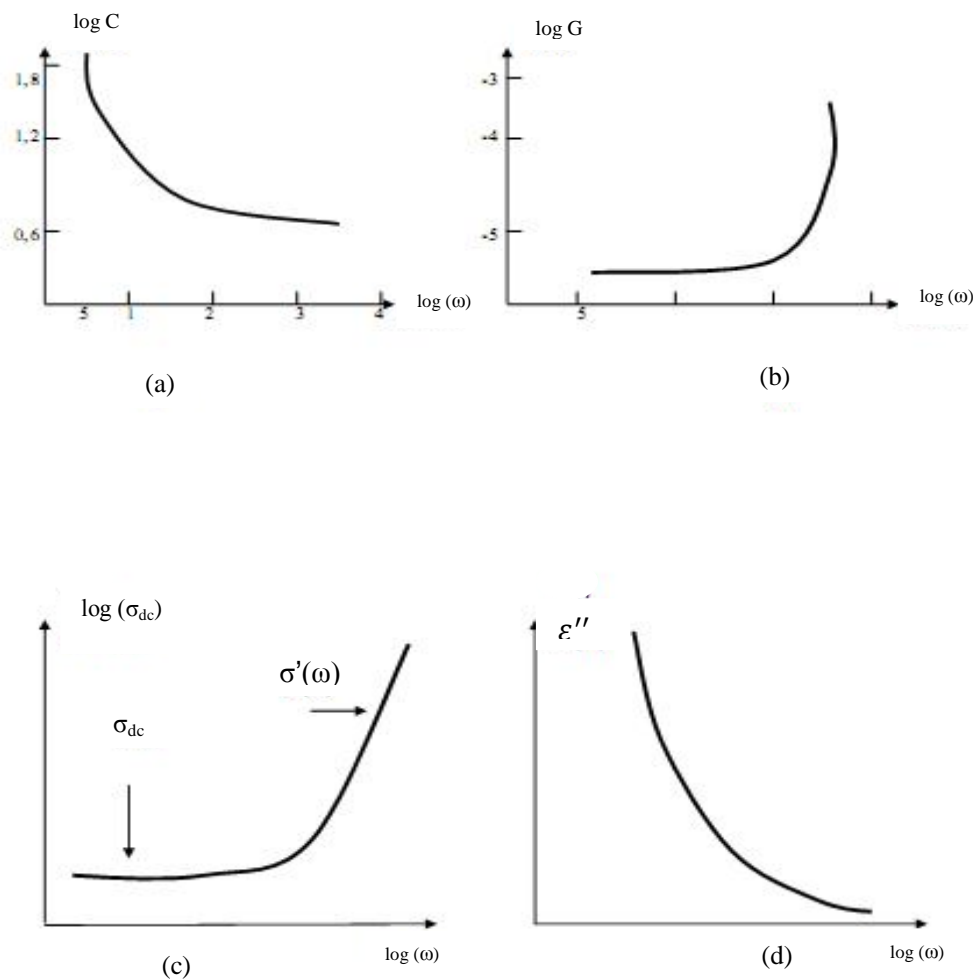
$\sigma'(\omega)$  est appelée conductivité de la polarisation, elle dépend de la fréquence. Il arrive des cas où le premier terme vienne masquer le second que l'on cherche à évaluer par les mesures de S.I.C.

On peut alors contourner cette difficulté à l'aide d'un montage judicieux, qui comme nous verrons par la suite, fait intervenir l'usage multicouche. A partir de la mesure de la conductance  $G$  et de la capacitance  $C$ , on peut obtenir à partir des équations III.11 et III.13, à une température donnée :

1. Les évolutions de la conductivité  $\sigma_{ac}(\omega)$  en fonction de la fréquence.
2. Les évolutions des parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique, en fonction de la fréquence.

La (Figure III.3) donne les représentations logarithmiques de la variation de la capacité (a), de la conductance (b) et de la conductivité totale (c) et de la permittivité  $\varepsilon''(\omega)$  (d) en fonction de la fréquence.

Dans la mesure où elles sont adaptées à l'étude de la relaxation dipolaire, seule la représentation (d) a retenu notre attention.



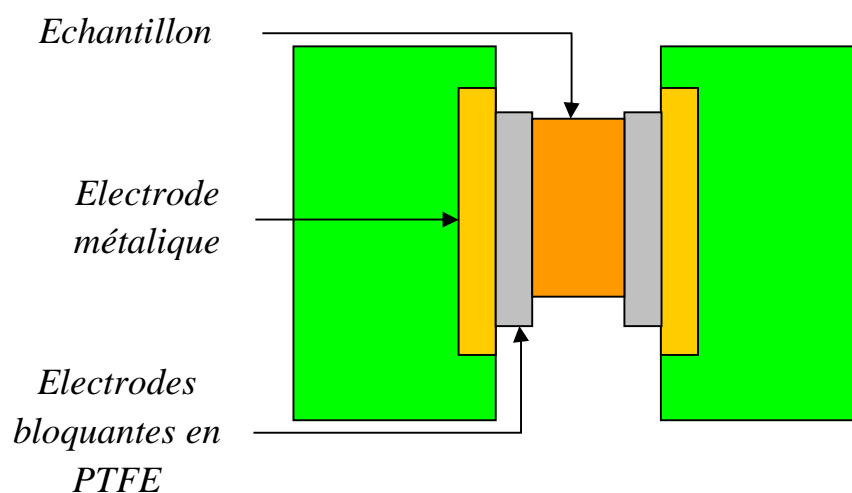
**Figure III.3 :** La variation logarithmique en fonction de la fréquence, (a) de la capacité, (b) de la conductance, (c) de la conductivité totale et (d) de la permittivité  $\varepsilon''$ .

### III.2.2 Echantillon et appareil de mesure

Dans tous les cas, les échantillons de verre étudié se présentent sous forme de poudre compactée à  $5 \cdot 10^8$  Pa sous un vide de 0,1 Pa. Les pastilles obtenues sont des cylindres ayant une épaisseur de l'ordre de  $e_2 \approx 1 \text{ mm}$ . et un diamètre de 13 mm sur chacune des deux faces de la pastille. Les études préliminaires déjà menées [5,6] montrent que l'utilisation de films isolants et non injectant, placés entre les surfaces de l'échantillon et les électrodes métalliques, s'avère être une solution adéquate pour s'affranchir de la conductivité en courant continu  $\sigma_{dc}$  et obtenir ainsi un signal diélectrique pur .

Le système est alors comparable à un condensateur multicouche [7,8]. Qui dérive du modèle développé par *Maxwell-Wagner* et que nous allons maintenant décrire de façon plus détaillée. Dans toutes les études que nous avons réalisées, nous avons utilisé comme barrière isolante des films de Polytétrafluoroéthylène (PTFE) d'une épaisseur de  $e_1 \approx 10 \mu\text{m}$ .

L'ensemble des mesures effectuées au cours de ces travaux a été réalisé, par l'intermédiaire d'un spectromètre de relaxation diélectrique novocontrol (modèle Broadband Concept 40). Il s'agit d'équilibrer un pont de Wetson dont une des branches contient l'échantillon alors qu'une autre est constituée d'un circuit parallèle de résistances et capacités variables. Cette méthode permet d'accéder à des valeurs de résistances très élevées (jusqu'à  $10^{15} \Omega$ ) et de pertes diélectriques très faibles.



**Figure III.4 :** Porte d'échantillon.

### III.3 Effet de Maxwell-Wagner

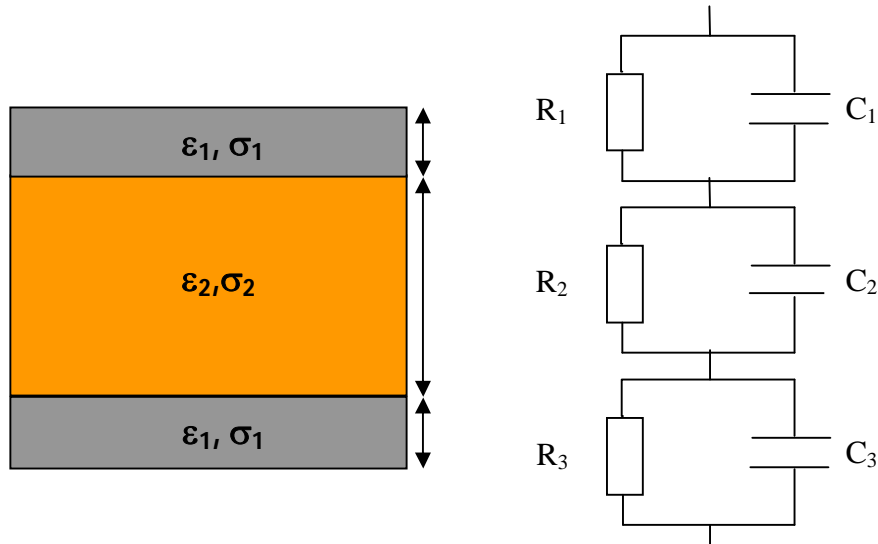
Nous avons expliqué dans les paragraphes précédents qu'une des difficultés majeures à laquelle nous nous sommes confrontés lors de l'analyse des données expérimentales de conductivité résulte de la superposition des phénomènes diffusifs d'une part et relaxation diélectrique d'autre part.

Ainsi lorsque le terme de conduction en continu devient important, il est très difficile d'extraire du signal global la composante de polarisation sans entraîner d'erreurs substantielles sur la détermination des paramètres qui la caractérisent.

#### III.3.1 Principe

La solution que nous avons retenue consiste, comme nous l'avons déjà souligné, à placer l'échantillon entre deux lames d'isolant. Cette méthode présente quelques inconvénients, mais elle a pour principal avantage d'être très simple à mettre en œuvre. Nous allons maintenant démontrer, à partir du schéma équivalent représenté sur la (figure III.5), comment ce montage permet d'éliminer la composante continue sans modifier la forme de la réponse diélectrique, c'est-à-dire la forme du spectre de  $\varepsilon''(\omega)$ . Ceci va être confirmé dans la partie résultats expérimentaux.

❖ **Notation :** Indice 1 pour le Téflon et indice 2 pour l'échantillon.



**Figure III.5 :** Schématisation du montage de l'échantillon entre deux films de Téflon et le circuit équivalent

Le système est associé à un circuit équivalent de trois condensateurs de capacité complexe  $C_1^*, C_2^*, C_3^*$  en séries [9], la capacité résultante s'écrit :

$$\frac{1}{C^*} = \frac{1}{C_1^*} + \frac{1}{C_2^*} + \frac{1}{C_3^*} = \frac{d}{\varepsilon^*} = \frac{2 \cdot j \cdot \omega \cdot \tau_1 \cdot e_1}{(1 + j \cdot \omega \cdot \tau_1) \cdot \varepsilon_1} + \frac{j \cdot \omega \cdot \tau_2 \cdot e_2}{(1 + j \cdot \omega \cdot \tau_2) \cdot \varepsilon_2} \quad (\text{III.15})$$

On peut mettre sous la forme :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau} - j \frac{\varepsilon_0}{\omega \cdot \tau_{dc}} \quad (\text{III.16})$$

Où  $\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_\infty$  sont les permittivités réelles mesurées à basse et haute fréquence.

$$\tau = \frac{e_1 \cdot \varepsilon_1 + e_2 \cdot \varepsilon_2}{\sigma_1 \cdot e_2 + \sigma_2 \cdot e_1} \cdot \varepsilon_0 \quad (\text{III.17})$$

$$\varepsilon_\infty = \frac{e_1 \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \cdot e_2 + \varepsilon_2 \cdot e_1} \quad (\text{III.18a})$$

et 
$$\varepsilon_s = d \cdot \frac{e_1 \cdot \varepsilon_1 \cdot \sigma_2^2 + e_2 \cdot \varepsilon_2 \cdot \sigma_1^2}{(\sigma_1 \cdot e_2 + \sigma_2 \cdot e_1)^2} \quad (\text{III.18b})$$

Et finalement ; 
$$\tau_{dc} = \frac{\varepsilon_0}{e_2} \cdot \left[ \frac{(\sigma_1 \cdot e_2 + \sigma_2 \cdot e_1)}{\sigma_1 \cdot \sigma_2} \right] \quad (\text{III.19})$$

Ce dernier terme ne fait intervenir que la partie conductrice du système. Dans la mesure où dans le cas présent,  $\sigma_1$  est très nettement inférieur à  $\sigma_2$  (avec  $\sigma_2 = 10^8 \sigma_1$ ) et  $e_1$  est également négligeable face à  $e_2$  ( $e_2 \approx 100 \cdot e_1$ ), alors  $\sigma_1 \cdot e_2$  est très inférieur à  $\sigma_2 \cdot e_1$ . la relation précédente devient :

$$\tau_{dc} = \frac{\varepsilon_0 \cdot e_1}{e_2 \cdot \sigma_1} \quad (\text{III.20})$$

D'après l'équation III.16, il est possible d'écrire la partie imaginaire de la permittivité de la manière suivante :

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (\text{III.21})$$

D'après l'équation III.21, l'intensité du signal de  $\varepsilon''(\omega)$  ne dépend que la valeur de  $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$  et après quelques simplifications, on aura :

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \varepsilon_1 \cdot \frac{e_2}{e_1} \quad (\text{III.22})$$

Ainsi, lorsque l'épaisseur  $e_2$  de la pastille augmente,  $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$  croit, ce qui se traduit par l'augmentation de l'intensité du signal de la partie imaginaire de la permittivité.

Toute cette étude prouve sans ambiguïté que l'utilisation de films isolants entre les électrodes et l'échantillon, supprime la conductivité  $\sigma_{dc}$ .



### III.3.2 Détermination des paramètres caractéristiques de sauts

Pour pouvoir caractériser le système par les grandeurs qui nous intéressent, comme par exemple les énergies de saut des porteurs de charge entre les états localisés, il est nécessaire d'exprimer sous forme mathématique la partie imaginaire de la permittivité  $\varepsilon''(\omega)$ . Pour cela, il faut avoir recours à des modèles tenant compte du déplacement des porteurs de charges. Deux cas sont alors envisagés.

### III.4 Système idéal [Debye]

Debye, décrit un modèle qui porte son nom, il considère que l'échantillon est constitué de dipôles identiques, c'est à dire caractérisés par le même temps de relaxation  $\tau$  [10].

L'expérience montre qu'un condensateur reste chargé après la coupure des circuits, cela signifie que la polarisation, et la dépolarisation d'un diélectrique ne sont pas instantanées. La polarisation d'un échantillon est donc fonction d'une part de la valeur du champ électrique  $E(t)$  à l'instant  $t$  et d'autre part de la valeur  $E(t - \theta)$  du champ aux instants antérieurs ( $t - \theta$ ). En admettant que la relation de linéarité entre  $\vec{P}$  et  $\vec{E}$  reste toujours valable, on aura :

$$P(t) = \varepsilon_0 \cdot \int_0^t F(\theta) \cdot E(t - \theta) \cdot d\theta \quad (\text{III.23})$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$F(\theta) \rightarrow 0 \quad \text{quand} \quad \theta \rightarrow \infty \quad (\text{III.24})$$

$$F(\theta) \rightarrow \chi = P_0/E_0 \quad \text{quand} \quad \theta \rightarrow 0 \quad (\text{III.25})$$

$F(\theta)$  : est la caractéristique du milieu diélectrique et peut être liée à des grandeurs physiques mesurables.

$\chi$  : est la susceptibilité diélectrique.

$P_0$  et  $E_0$  : sont respectivement la polarisation et le champ en régime continu.

Debye type a choisi pour  $F(\theta)$  l'expression suivante :

$$F(\theta) = a \cdot e^{-\frac{\theta}{\tau}} \quad (\text{III.26})$$

Dans cette expression, la grandeur  $\tau$  a la dimension d'un temps, il s'agit du temps de relaxation. Chaque type de dipôle est caractérisé par un temps de relaxation  $\tau$ , il dépend de l'énergie

$\Delta\varepsilon$  de réorientation des dipôles et de la température T. classiquement il est admis que ce temps varie suivant une loi de type Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{k.T}\right) \tag{III.27}$$

$\tau_0$  : est le temps de relaxation naturel et l'inverse de la fréquence  $\nu_0$  caractéristique du porteur de charge piégé dans son site.

k : est le constante de Boltzman.

On peut obtenir les expressions réelles et imaginaires de la permittivité du milieu en fonction de la fréquence, et on écrit :

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

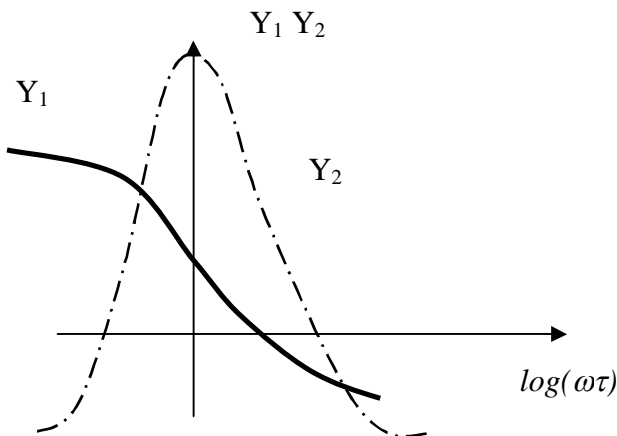
$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \tag{III.29}$$

Pour explicité le rôle de la fréquence sur la variation de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ , il est commode de mettre les expressions III.28 et III.29 sous la forme :

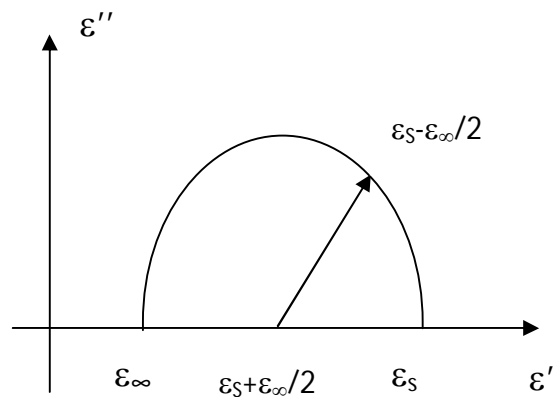
$$Y_1 = \frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \tag{III.30}$$

$$Y_2 = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \tag{III.31}$$

Où,  $\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_\infty$  représentent respectivement les valeurs de la permittivité à fréquence nulle et à haute fréquence, ces deux expressions sont connues sous le nom de relations de Debye.



**Figure III.6 :** Représentation théorique du dipolaire de Debye



**Figure III.7 :** Diagramme de l'absorption Cole-Cole.

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

La courbe  $Y_2 = f(\log \omega \tau)$  est une courbe asymptotique à 0 pour  $\omega \rightarrow \infty$  et  $\omega \rightarrow 0$ , elle passe par un maximum pour  $\log \omega \tau = 0$  (Figure III.6). Cet effet à maximum est connu sous le nom d'absorption dipolaire Debye.

La formule III.29 montre que :

$$\frac{\partial \varepsilon''}{\partial \omega} = 0 \quad \text{pour : } \omega \tau = 1 \quad (\text{III.32})$$

Ce qui permet de déterminer le temps de relaxation.

On peut enfin remarquer que si l'on élimine  $\omega \tau$  entre les équations III.28 et III.29, on obtient la relation :

$$\left( \varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 + \varepsilon''^2 = \left( \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (\text{III.33})$$

Ce qui indique que la courbe représentative  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$  est un demi-cercle de rayon  $\left( \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)$  centré au point ;

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \quad ; \quad \varepsilon'' = 0 \quad (\text{III.34})$$

Cette représentation est connue sous le nom de diagramme de Cole-Cole [11]. Elle permet d'apprécier les écarts entre le comportement réel du système et la théorie à temps de relaxation unique qui vient d'être exposée.

### III.5 Système réel

Pour rendre compte de cet écart à la réalité certains auteurs [11,12] ont proposé de décrire les diélectriques par un ensemble de dipôles ; un solide sera représenté par une distribution des temps de relaxation  $G(\tau)$  [13,14] avec des temps  $\tau_i$  pour chaque type de saut. Dans ce nouveau système  $G(\tau)d\tau$  représente la fonction de dipôles dont le temps de relaxation est compris entre  $\tau$  et  $\tau + d\tau$ .

Cette fonction est normalisée par la relation suivante :

$$\int_0^\infty G(\tau) d\tau = 1 \quad (\text{III.35})$$

Les équations III.28 et III.29 et de la conductivité de polarisation peuvent s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon'(\omega) = A(T) \cdot \int_0^{\infty} G(\tau) \cdot \frac{1}{1+\omega^2 \cdot \tau^2} d\tau \quad (\text{III.36})$$

$$\varepsilon''(\omega) = B(T) \cdot \int_0^{\infty} G(\tau) \cdot \frac{\omega \cdot \tau}{1+\omega^2 \cdot \tau^2} d\tau \quad (\text{III.37})$$

$$\sigma'(\omega) = B(T) \cdot \int_0^{\infty} G(\tau) \cdot \frac{\omega^2 \cdot \tau}{1+\omega^2 \cdot \tau^2} d\tau \quad (\text{III.38})$$

Où  $A(T)$  et  $B(T)$  sont des termes dépendants uniquement de la température.

La difficulté consiste alors à évaluer la fonction de distribution en énergie  $G(\Delta E_j)$ . Lorsque les interactions dipôle-dipôle sont négligeables seules les fluctuations thermiques sont source de réarrangement géométrique.

La répartition statique peut alors être décrite par une somme de fonctions mathématiques de distribution de type gaussiennes [15,16].

$$\sum_j G(\Delta E_j) = G(\Delta E_{pol}) \quad (\text{III.39})$$

Dans cette hypothèse on suppose qu'à chaque classe de dipôle correspond une population de distribution de type gaussienne  $G(\Delta E_j)$ .

La détermination de la signification physique de cette fonction nécessite de modéliser le système étudié, pour déduire un certain nombre d'informations :

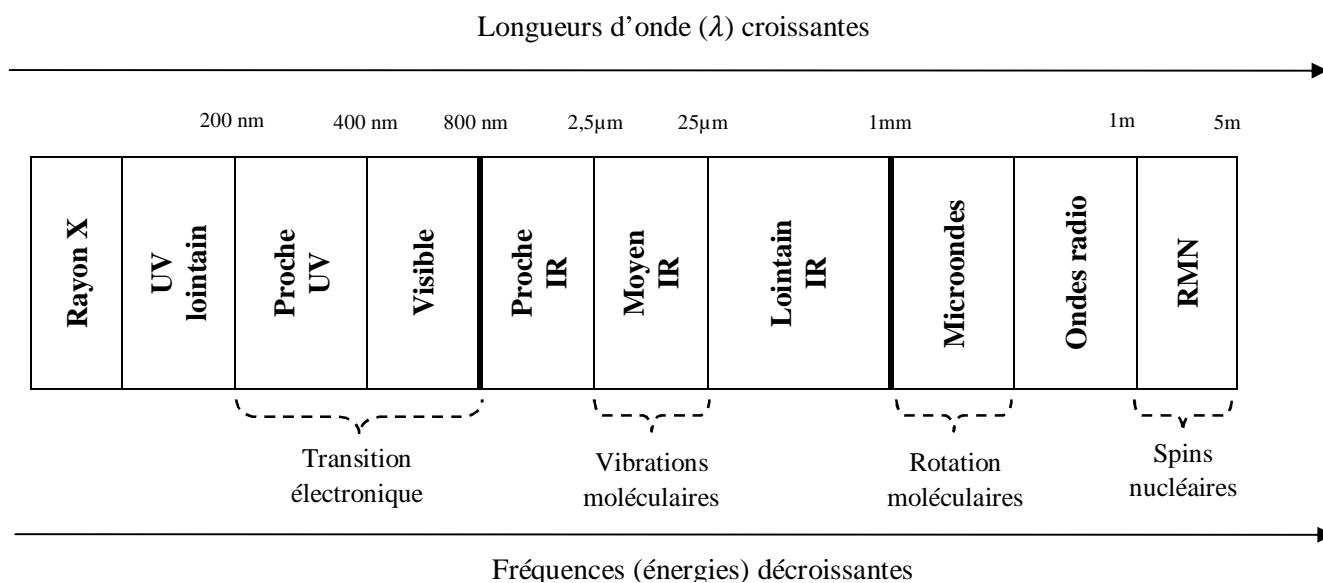
1. Le nombre de classes de dipôles.
2. L'énergie la plus probable dans chaque classe.
3. La proportion de chaque classe de dipôles par rapport aux autres classes.

### III.6 Spectroscopie de vibration infrarouge (IR)

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel.

Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories :

- le proche infrarouge (de 1 à 2,5  $\mu\text{m}$ ).
- le moyen infrarouge (de 2,5 à 25  $\mu\text{m}$ ).
- le lointain infrarouge (de 25 à 1000  $\mu\text{m}$ ).



**Figure III.8** : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

Les radiations infrarouges traversent facilement l'atmosphère, même brumeuse. On utilise cette propriété en photographie aérienne, pour prendre des vues panoramiques par temps couvert. L'infrarouge sert aussi au chauffage domestique ou industriel et au séchage des vernis et peintures, du bois, des cuirs, des papiers et pellicules photographiques, à la déshydratation des fruits et légumes. L'une des applications militaires les plus importantes concerne l'autoguidage par infrarouge des missiles. L'infrarouge peut aussi servir pour les appareils de visée nocturne. En thérapie, les rayons infrarouges activent les processus cellulaires, en particulier la cicatrisation.

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

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

### III.6.1 Principe de fonctionnement

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [17–21]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [22–26]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [27–33].

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

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

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda (\mu\text{m})} \quad (\text{III.40})$$

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

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{et} \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{III.41})$$

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

Pour un oscillateur harmonique simple :

$$\nu (\text{Hz}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad \text{ou} \quad \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi \cdot 10^2 \cdot c} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (\text{III.42})$$

Avec :

$f$  : Constante de force

$m$  : masse réduite,  $\left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i}\right)^{-1}$ .

$c$ , célérité des radiations électromagnétiques dans le vide.

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

$$E = hc/\lambda \quad (\text{III.43})$$

où  $h$  est la constante de Planck, et  $c$  la célérité [34].

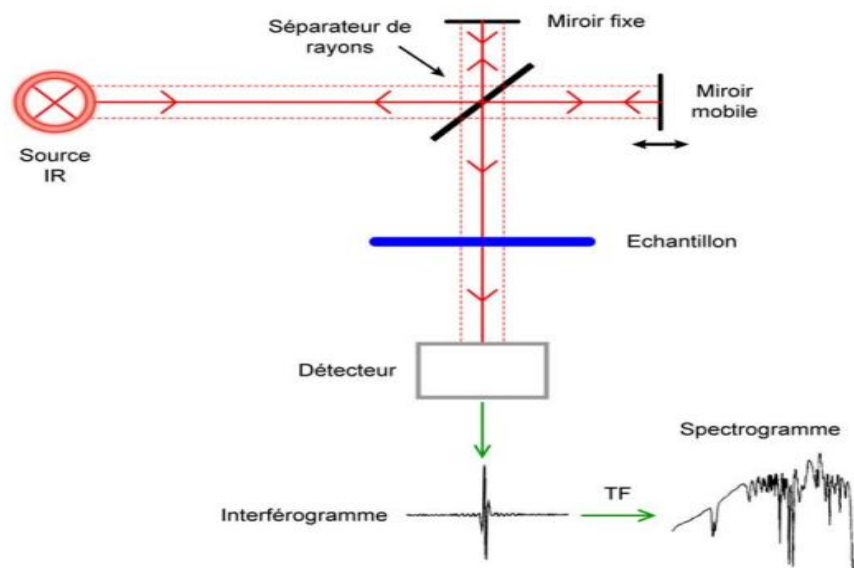
## III.6.2 Appareillage et protocole

- **Équipement**

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

La (figure III.9) représente le schéma de principe du fonctionnement de l'appareil. La source ETC (Electronically Temperature Controlled) EverGlo<sup>TM</sup> émet dans le centre infrarouge et la totalité du rayonnement est envoyée vers un interféromètre de Michelson, le cœur de l'instrument. L'intensité du rayonnement de la source est divisée en deux : 50% retournent à la source et 50% (deux fois 25%) sont recombinaés de manière cohérente et envoyés vers l'échantillon. L'intensité des interférences créées par le séparateur de rayons (beamsplitter, semi-réfléchissant composé d'un substrat en KBr recouvert de multiples couches diélectriques, Vectra-Piezo<sup>TM</sup>) est enregistrée par le détecteur (DTGS TEC, Deuterated TriGlycine Sulfate Temperature Electronically Controlled) en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile (c.-à-d. en fonction du temps) pour constituer un interférogramme.

La transformée de Fourier de cet interférogramme permet d'obtenir un graphe dans l'espace des fréquences qui est directement exploitable. Il existe de nombreuses configurations différentes pour placer l'échantillon entre le faisceau incident et le détecteur [30, 35–39], chacune ayant une spécificité propre aux informations recherchées et au type d'échantillon (nature et forme) à analyser.



**Figure III.9** : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

- **Mesures**

L'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge de films minces et ultra-minces est un cas particulier qui pose des problèmes différents de l'analyse d'échantillons massifs. Il existe des techniques dédiées à l'analyse des films ultra-minces et des interfaces [39]. Dans le cas des films minces (de 100 nm à quelques  $\mu\text{m}$ ) il est tout à fait possible de travailler en transmission totale simple avec quelques précautions. Les échantillons réalisés dans cette étude sont des verres de diphosphate séparés par un film mince de PTFE.

Le mode transmission infrarouge a été le plus largement utilisé [40-43], en raison de sa simplicité de mise en œuvre. Un tel spectre représente pour chaque longueur d'onde la transmittance  $T$  définit par :

$$T = I/I_0 \quad (\text{III.44})$$

où  $I$  et  $I_0$  représentent les intensités transmises de l'échantillon et d'une référence respectivement.

La transmittance est souvent remplacée par son pourcentage (%T) ou par l'absorption  $A$  définit par :

$$A = \log(1/T) \quad (\text{III.45})$$

### III.6.3 Identification des vibrations

Les relations entre les bandes d'absorption et la structure moléculaire font l'objet d'une importante bibliographie permettant d'indexer les spectres [24–28]. Cependant, l'état de film mince du matériau et le procédé tout à fait particulier de synthèse amène à des conformations moléculaires originales. Si cette bibliographie permet d'identifier facilement la nature des groupements moléculaires à l'origine



de l'absorption, il reste néanmoins préférable de se reporter à des études spécifiques sur ce type de matériaux.

Il existe une grande variété de vibrations moléculaires. Certaines sont très complexes et peuvent être multiples en fonction de la molécule étudiée. Il existe plusieurs dénominations possibles pour des vibrations identiques et il n'existe pas de standard en vigueur.

Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes : les vibrations de déformation (*bending*) et les vibrations d'élongation (*stretching*) qui se déclinent en fonction de leur symétrie.

Le tableau III.1 suivant regroupe les symboles employés dans cette étude pour la dénomination des vibrations moléculaires.

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

**Tableau III.1** : Symboles employés pour la dénomination des modes de vibration moléculaire [44].

Les mesures sont réalisées dans une gamme de nombres d'onde de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  et 120 balayages par spectre. La chambre de mesure est parcourue par un flux d'azote pour limiter les effets de l'absorption des composés atmosphériques [44].

### III.7 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 deux modèles pour caractériser un système, le modèle où l'échantillon considéré est constitué par des dipôles identiques, le modèle de système réel où l'échantillon est représenté par une distribution de temps de relaxation  $G(\tau)$ . La détermination de cette fonction nécessite la mise en œuvre d'une analyse du signal obtenu.

La spectroscopie infrarouge, est une technique expérimentale très largement utilisée. 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, de 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.8 Références bibliographiques

- [1] J.R. Macdonald, « Electrochem and interfacial electrochem 53 », (1974).
- [2] M.B. HEMAN, « Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre », L'Université du Sud Toulon-Var, (2008).
- [3] A. k Jonsher, « Dielectric relaxation in solids », Ed. chelsea dielectric press. London (1983).
- [4] S. Golin, « phys. Rev ».132 (1963) , 178
- [5] J.E. Bauerle, J. « Phys. Chem. Solids ». 30, (1969), 2657.
- [6] J.C Giuntini, J.V Zanchetta, F.Salam, « mat, sci, and eng », B33, (1995),75
- [7] F. HENN, J.C Giuntini, J.V Zanchetta, «phys.rev ».B4p( 1993),573
- [8] R.Coelho, B.Alodenize, « les diélectriques, Ed. Hermés, Paris (1993).
- [9] Wiener, abh. Math. « Phys. Akad ». wiss32, (1912).509.
- [10] P. Debye, « polar molecule », New-York (1929).
- [11] K. S, Cole, R.H Cole, J. « chem phys ». 9.341(1941).
- [12] G. Williams, D.C. Watt. « Trans. Farad. Soc ».661, (1970), 80.
- [13] B. Gross, « phys. Rev », 62 (1942).
- [14] J.R, Macdonald, J, « Chem, phys.36 » (1962).345.
- [15] K.W. Wagner, « Anallen der Physik », 40, (1913), 817.
- [16] L.Landau, E.Lfchitz, « Physique Statistique », MIR Ed, Moscou, (1967).
- [17] W. BRUGEL. « An Introduction to Infrared Spectroscopy ». Methuen & Co. Ltd., (1962).
- [18] N. B. COLTHUP, L. H. DALY, and S. E. WIBERLEY. « Introduction to Infrared & Raman Spectroscopy ». Academic Press, (1975).
- [19] M. DIEM. « Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy ». Wiley, (1994).
- [20] C. N. BANWELL and E. M. McCASH. « Fundamentals of Molecular Spectroscopy ». McGraw Hill, (1994).
- [21] J. M. BROWN. « Molecular Spectroscopy ». Oxford University Press, (1998).

- [22] G. HERZBERG. « Molecular Spectra and Molecular Structure. In Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules ». D. Van Nostrand Company, Inc., (1945).
- [23] B. WOJTKOWIAK et M. CHABANEL. « Spectrochimie Moléculaire. Technique et Documentation », (1977).
- [24] H. HAKEN and H. C. WOLF. «Molecular Physics and Element of Quantum Chemistry: Introduction to Experiments and Theory ». Springer, (1995).
- [25] R. L. CARTER. « Molecular Symmetry & Group Theory ». John Wiley & Sons, (1998).
- [26] J. L. McHALE. « Molecular Spectroscopy ». Prentice Hall, (1999).
- [27] R. T. CONLEY. « Infrared Spectroscopy ». Alin and Bacon Inc., (1966).
- [28] G. SVEHLA. « Comprehensive Analytical Chemistry. In Analytical Infrared Spectroscopy », volume 6. Wilson and Wilson's, (1976).
- [29] P. C. PAINTER and M. M. COLEMAN. « The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Applications to Polymeric Materials ». Wiley Interscience, (1982).
- [30] P. R. GRIFITHS and J. A. de HASETH. « Fourier Transform Infrared Spectroscopy ». Wiley, (1986).
- [31] D. I. BOWERS and W. F. MADDAMS. « The Vibrational Spectroscopy of Polymers ». Cambridge University Press, (1989).
- [32] N. P. G. ROEGES. « A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures ». J. Wiley & Sons, (1993).
- [33] J. B. LAMBERT, H. F. SHURVELL, D. A. LIGHTNER, and R. G. COOKS. « Organic Structural Spectroscopy ». Prentice-Hall Inc., (1998).
- [34] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, « Spectrometric identification of organic compounds », Wiley, (1991).
- [35] S. F. JOHNSTON. « Fourier Transform IR, a constant evolving technology ». Ellis Horwood, (1991).
- [36] B. C. SMITH. « Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy ». CRC Press, (1996).
- [37] F. M. MIRABELLA. « Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy ». J. Wiley & Sons, Inc., (1998).
- [38] J. M. CHALMERS and P. R. GRIFITHS. « The Handbook of Vibrational Spectroscopy », volume 1–2. John Wiley & Sons, Ltd., (2002).
- [39] V. P. TOLSTOY, I. V. CHERNISHOVA, and V. A. SKRYSHEVSKY. « Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films ». Wiley-Interscience, (2003).

- [40] J.A. Seelenbinder, C.W. Brown, P. Pivarnik, A.G. Rand, « Colloidal gold filtrates as metal substrates for surface-enhanced infrared absorption spectroscopy », *Analytical Chemistry*, 71 (1999).
- [41] K.-i.A. Masatoshi Osawa, Masahiko Ikeda, Hiroshi Uchihara, Ryujiro Nanba, « Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy: Mechanism and application to trace analysis, in, *Analytical Sciences* », (1991).
- [42] S.J. Huo, Q.X. Li, Y.G. Yan, Y. Chen, W.B. Cai, Q.J. Xu, M. Osawa, « Tunable surface - enhanced infrared absorption on Au nanofilms on Si fabricated by self-assembly and growth of colloidal particles », *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005).
- [43] Bjerke, E. Amy, Griffiths, R. Peter, « Surface -enhanced infrared absorption spectroscopy of p-nitrothiophenol on vapor-deposited platinum films, *Society for Applied Spectroscopy*», Frederick, MD.
- [44] M. BORELLA, «Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique », *École des Mines de Nancy, France* (2006).