

Algerian Democratic And Popular Republic  
Ministry Of High Education And Scientific Research



Ziane Achour University of Djelfa  
Faculty of the Exact Science and Computer Science  
Physics Department



Order N°:  
Series:

## THESIS OF DOCTORAT IN SCIENCE

Sector : Physics

Speciality : Physics of Materials

Presented by :

**KHELLOUFI Mokhtar**

### THEME

**Elaboration, Characterization and Study of the Electrical and Dielectric Properties of Rare Earth Doped Phosphate Glasses: Effect of the Ionic Radius of Dopant Cations**

Publicly defended on: 03/07/2024 before the jury :

Family name	First name	Grade	University	Quality
ABDESSAMAD	Mouffok	MC-A-	University of Djelfa	<b>Chairman</b>
KHARROUBI	Mohamed	Prof.	University of Djelfa	<b>Supervisor</b>
DIAF	Ahmed	Prof.	University of Khemis Miliana	<b>Examiner</b>
BOUREZG	Yousf Islem	MC-A-	University of M'sila	<b>Examiner</b>
RABAH	Moussa	MC-A-	University of Djelfa	<b>Examiner</b>
BENBOUZID	Yazid	MC-A-	University of Djelfa	<b>Examiner</b>

University Year : 2023/2024

*Dédicace*

**A .....**

**.....L'âme de mes parents**

**.....Ma famille grande et petite**

**.....Tous ceux qui m'ont appris à lire , à écrire et à penser**

**.....Mes étudiants**

**.....Tous mes collègues et amis....**

---

## Remerciements

**Je remercie infiniment Monsieur le Professeur Kharroubi Mohamed, mon directeur de thèse, qui a accepté de diriger cette recherche et d'en assurer le suivi jusqu'à son terme.**

**Je le remercie également pour ses remarques, ses conseils, sa compréhension et ses encouragements.**

**Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire Physico-chimie des Matériaux et Environnement de l'Université Ziane Achour de Djelfa sous la direction du professeur Kharroubi Mohamed.**

**Ce travail est un parcours scientifique et humain. Dans cet esprit je tiens à remercier les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à enrichir ce travail.**

**Enfin, ma gratitude va aux membres du jury qui ont bien voulu examiner ce travail.**

---

---

**Listes 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.....10
- Figure I.2 :** Classifications tétraédriques pour les composés verres de phosphate.....13
- Figure I.3 :** Représentation du groupement  $[P_2O_7]$ .....15
- Figure I.4 :** Représentation d'un tétraèdre de zinc entouré de quatre entités  $[P_2O_7]$ ...16
- Figure I.5 :** Projection d'un feuillet  $[ZnP_2O_7]$  sur le plan  $(xOy)$ .....17
- Figure I.6 :** Projection de la structure de  $PM-Na_2ZnP_2O_7$  sur le plan  $(xOz)$ .....17
- Figure II.1 :** Domaines de prédominance des principales polarisations observés en fonction de la fréquence d'étude. (u.a. signifie unité arbitraire).....28
- Figure II.2 :** Charges sur un condensateur à plaques parallèles : à gauche) un vide entre les plaques ; à droite) un diélectrique entre les plaques.....30
- Figure II.3 :** Relaxation de Debye. Dépendance en fréquence pour la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du modèle de Debye.....38
- Figure II.4:** Diagramme de Nyquist et circuit électrique équivalent associé pour divers circuits électriques .....39
- Figure III.1 :** Circuit équivalent du montage en SIC.....47
- Figure IV.1 :** Étapes de préparation des verres de phosphate.....56
-

- Figure IV.2** Variation de la conductivité  $\sigma_{ac}$  en fonction de la fréquence à différentes températures de traitement pour les verres élaborés a) non dopé, b) dopée au  $Ce^{3+}$ , b) dopée au  $Pr^{3+}$  et c) dopée à l' $Eu^{3+}$  (1 % en mole).....62
- Figure IV.3:** La variation de la conductivité en courant continu ( $\sigma_{dc} * T$ ), en fonction de  $(1/T)$  des verres élaborés a) non dopé et dopé par b)  $Ce^{3+}$ , c)  $Pr^{3+}$  et d)  $Eu^{3+}$  (pour  $x=1$  % mole).....63
- Figure IV.4:** La variation de la conductivité  $\sigma_{dc}$  et l'énergie d'activation  $\Delta E_{dc}$  des échantillons élaborés en fonction du rayon ionique  $R_c$  des dopants pour la concentration  $x = 1$  mole %.....64
- Figure IV.5 :** Variation de l'exposant  $s$  en fonction de la température des échantillons non dopé et dopés aux ions terres rares. La courbe continue représente l'ajustement théorique obtenu à partir de l'équation IV.4.....66
- Figure IV.6 :** Diagramme d'impédance complexe ( $Z'$  vs  $Z''$ ) des échantillons élaborés : a) non dopé b) dopé avec  $Ce^{3+}$ , c) dopé avec  $Pr^{3+}$  et d) dopé avec  $Eu^{3+}$  (1mol%).....69
- Figure IV.7 :** La variation du  $\log(\epsilon')$  en fonction de la fréquence à différentes de températures de traitement pour les verres de phosphate non dopé et dopé par les ions terres rares, a) non dopé, b) dopé avec  $Ce^{3+}$ , c) dopé avec  $Pr^{3+}$  et d) dopé avec  $Eu^{3+}$  (1 % mole).....73

---

**Figure IV.8 :** La variation de  $\log(\epsilon')$  en fonction du rayon ionique  $R_c$  pour différentes température de traitement des échantillons élaborés.....74

**Figure IV.9 :** La variation de facteur de perte diélectrique,  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence à différentes de températures de traitement pour les verres de phosphate non dopé et dopé par les ions terres rares, a) non dopé, b) dopé avec  $\text{Ce}^{3+}$ , c) dopé avec  $\text{Pr}^{3+}$  et d) dopé avec  $\text{Eu}^{3+}$  (1 % mole).....75

**Figure IV.10 :** Diagramme d'Arrhenius représentatif du logarithme du temps de relaxation  $\tau_{\text{relax}}$ , en fonction de l'inverse de la température des échantillons élaborés, a) non dopé, b) dopé avec  $\text{Ce}^{3+}$ , c) dopé avec  $\text{Pr}^{3+}$  et d) dopé avec l' $\text{Eu}^{3+}$  (1 % mole).....76

---

**Listes des tableaux :**

**Tableau I.1 :** Relation de la force de champ des cations à leur rôle dans les verres.....9

**Tableau IV.1 :** Fournisseurs et pureté des produits de départ pour l'élaboration des échantillons vitreux.....54

**Tableau IV.2 :** Composition molaire des verres élaborés.....57

**Tableau IV.3 :**Énergie d'activation  $\Delta E_{relax}$  et facteur pré-exponentiel  $\tau_0$  de la relaxation diélectrique déterminés à partir des graphiques d'Arrhenius.....77

---

## Sommaire

Liste des figures et des tableaux.....	.....
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
Références bibliographiques.....	4
 <b>Chapitre I : Généralités sur les verres</b> 	
I.1 Introduction .....	6
I.2 Structure des verres.....	6
I.3 Définition de l'état vitreux .....	9
I.4 Les verres de phosphate.....	12
I.4.1 Nomenclature des phosphates .....	13
I.4.2 Les verres de phosphate de sodium de zinc .....	15
I.4.2.1 Représentation du groupement $P_2O_7$ .....	15
I.4.2.2 Localisation de zinc .....	15
I.4.2.3 Localisation du sodium.....	16
I.5 Conclusion.....	18
I.6 Références bibliographiques.....	19
 <b>Chapitre II : Phénomène de transport ionique et relaxation diélectrique</b> 	
II.1 Introduction.....	21
II.2 Rappels sur la théorie phénoménologique de la conductivité .....	21
II.2.1 Le mouvement des charges libres .....	23
II.2.2 Le mouvement des charges liées .....	26
II.3 Les différents types de polarisation .....	27
II.3.1 La Polarisation d'orientation .....	27
II.3.2 La polarisation électronique .....	28
II.3.3 La polarisation atomique .....	29
II.3.4 La polarisation due aux charges d'espace .....	29
II.4 Le phénomène de relaxation diélectrique.....	29
II.5 La permittivité complexe.....	30
II.6 L'évolution du temps de relaxation avec la température .....	32
II.7 Relation de Debye :.....	38
II.8 Les éléments de modélisation d'un spectre d'impédance.....	38
II.9 Conclusion .....	40
II.10 Références bibliographiques.....	42
 <b>Chapitre III : La Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC)</b> 	
III.1 Introduction.....	45
III.2 Les différentes méthodologies expérimentales utilisées .....	45
III.3 Description du principe de la SIC.....	46
III.3.1 Rappels théoriques .....	46

---

III.3.2 Applications de la Spectroscopie d'Impédance .....	50
III.4 Conclusion.....	51
III.5 Références bibliographiques.....	52
<b>Chapitre IV : Résultats et Interprétation</b>	
IV.1 Introduction.....	54
IV.2 Élaboration des verres.....	54
IV.2.1 Les produits de départ .....	54
IV.2.2 Élaboration du verre $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (NZPO).....	54
IV.2.3 Élaboration du verre $\text{Na}_{2-3x}\text{M}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ .....	56
IV.3 Préparation des échantillons et analyse par SIC.....	57
IV.3.1 Modèles théoriques .....	58
IV.3.2 Caractérisation électriques et diélectriques des verres élaborés.....	60
IV.3.2.1 Caractérisation électrique .....	60
IV.3.2.2 Analyse impédance.....	67
IV.4 Mesures diélectriques .....	71
IV.4.1 Mesures des permittivités réelles en fonction de la fréquence.....	71
IV.4.2 Mesures des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	72
IV.5 Conclusion.....	77
IV.6 Références bibliographique.....	79
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>82</b>

---

## **INTRODUCTION GENERALE**

Depuis les années 1960, les ions de terres rares ont été étudiés comme les principaux et les plus efficaces pour générer des émissions laser dans le proche infrarouge et un éclairage visible grâce à des émissions de couleur pure ou à la somme de couleurs pour produire de la lumière blanche. En particulier, les ions  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  sont les plus souvent étudiés pour les émissions laser dans le proche infrarouge autour de 1,06 et 1,55  $\mu\text{m}$ , respectivement [1]. Les verres activés par des ions de terres rares suscitent un grand intérêt en raison de leurs applications dans les dispositifs photoniques et optoélectroniques tels que les lasers à l'état solide, les amplificateurs optiques et les batteries avancées. Les verres de phosphate sont l'une des matrices hôtes les plus prometteuses pour les oxydes de terres rares en raison de leur bonne capacité de formation de verre par rapport à plusieurs autres systèmes conventionnels.

Lorsque des éléments de terres rares sont ajoutés à la matrice de verre en tant que dopant, cela améliore la fusion du verre et renforce également certaines propriétés uniques du verre. Les verres de phosphate dopés à l'Eu, à l'Er, au Yb-Er et au Dy sont des candidats prometteurs pour les dispositifs de détection [2]. Les verres de phosphate dopés à l'euporium ont des applications importantes dans les technologies émergentes des matériaux optiques, y compris le verre nucléaire industriel.

L'euporium trivalent possède d'excellentes propriétés de luminescence. Parmi les nombreux verres dopés aux terres rares, les verres de phosphate dopés au samarium

---

suscitent également un intérêt actuel en raison de la haute solubilité des terres rares, ce qui en fait des matériaux prometteurs dans le domaine de la photonique et de l'optoélectronique [3]. Les verres contenant du samarium présentent un comportement inélastique en raison de l'instabilité de la valence, ce qui les rend adaptés à des applications à fort potentiel telles que l'affichage en couleur, les dispositifs de mémoire optique à haute densité, etc.

Notre objectif porte sur la conception des caractéristiques diélectriques et électriques des verres de phosphate de zinc dopés avec différents ions de terres rares de composition  $\text{Na}_{2-3x}\text{M}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$  ( $x = 0$  et 1 % molaire) (où  $M = \text{Ce}, \text{Pr}$  et  $\text{Eu}$ ). La conductivité et les propriétés diélectriques ont été mesurées sur une large plage de fréquences continues (de  $10^{-2}$  Hz à 1 MHz) et de températures (283 à 473 K) en utilisant la spectroscopie d'impédance. La variation de la conductivité, du diélectrique et de l'énergie d'activation a été étudiée et discutée grâce au rayon ionique des cations dopants.

Ce manuscrit s'articule de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous avons mis l'accent sur un rappel bibliographique qui touche la nature et la structure des verres. Une définition détaillée de l'état vitreux a été abordée. Puis nous avons décrit le phénomène de transition vitreuse, ainsi que les différents critères de vitrification selon l'aspect structural ou cinétique. Un autre point soulevé concerne l'architecture et l'évolution structurale des familles de verres de phosphate. Le deuxième chapitre, a fait l'objet du phénomène de transport ionique et de la relaxation diélectrique, ceci permettra une compréhension des analyses qui se

feront par la suite. Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Nous y détaillerons la spectroscopie d'impédance complexe qui permet d'accéder à la conductivité électrique et, par la suite, à la mobilité ionique des porteurs de charges dans le réseau vitreux. Le dernier chapitre expose l'étude du mode opératoire relative à l'élaboration des phases pures et dopées aux ions terres rares. Nous rapportons de même les résultats de conductivité électrique et diélectrique obtenus sur les différents verres élaborés en fonction de la fréquence, température et la nature du dopant. Ensuite, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la discussion de nos résultats expérimentaux et à leurs confrontations avec les données bibliographiques. Enfin, pour clore notre travail, nous présentons une conclusion générale où nous soulignons les points essentiels qui peuvent être dégagés de notre étude.

**Références Bibliographiques**

- [1] A. Jha, B. Richards, G. Jose, T. Teddy-Fernandez, P. Joshi, X. Jiang, J. Lousteau, *Prog. Mater. Sci.* 57 1426–1491, (2012).
- [2] M. Elisa, S.-M. Iordache , A.-M. Iordache, I.C. Vasiliu, C.E.A. Grigorescu, B.A. Sava, L. Boroica, A.V. Filip, M.C. Dinca, C. Bartha, N. de Acha, C. ElosuaAguado, *Journal of Non-Crystalline Solids* 556 120569, (2021).
- [3] V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, Th. Troster, W. Sievers, G. Wortmann, *Opt. Mater. (Amst.)* 29 1429–143, (2007).

# **Chapitre I :**

# **Généralités sur les verres**

### **I.1 Introduction :**

Le verre est l'un des plus anciens matériaux connus de l'homme encore utilisé aujourd'hui, avec des applications décoratives telles que les premières perles de verre de l'histoire ancienne jusqu'à la technologie des fibres optiques de l'internet d'aujourd'hui. L'obsidienne, formée naturellement à partir du magma volcanique refroidi, était utilisée comme outil de coupe à l'âge de pierre. L'heure exacte de la première synthèse du verre est inconnue, cependant des perles de verre fabriquées par les Égyptiens datant d'environ 5000 av. J.-C. ont été reconnues comme le plus ancien verre fabriqué par l'homme. Les Syriens ont inventé la technique de la canne à souffler pour la fabrication du verre vers 200 av. J.-C., tandis que les miroirs en verre revêtus de métal et les vitres sont devenus courants en l'an 79. Les fours de l'époque ne pouvaient pas atteindre des températures supérieures à 1000°C.

La recherche moderne poursuit la tradition d'Otto Schott en concevant de nouvelles compositions pour différentes applications. En 1969, Wilson a utilisé du verre d'aluminosilicate pour les ciments verre-ionomères à des fins dentaires [1]. Par contre, Hench a introduit un verre à base de silicate contenant du sodium, du calcium et du phosphate appelé bioglass pour des applications biomédicales [2].

### **I.2 Structure des verres :**

Les verres sont des matériaux amorphes, sans ordre cristallin à longue distance, qui présentent une température de transition vitreuse. Selon Tamman [3], le premier chercheur à étudier la constitution des verres, un verre peut être considéré comme un "liquide fortement sous-refroidi". Cependant, cette définition ne s'applique pas aux

---

verres sol-gel. Selon Zachariasen [4], les verres peuvent être définis comme des réseaux tridimensionnels désordonnés et infinis d'unités de construction de faible nombre de coordination, telles que les tétraèdres de silicate et de phosphate dans  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , respectivement. Il a défini les règles suivantes pour la formation de verres dans les systèmes d'oxydes [4].

- ✓ Un atome d'oxygène n'est pas lié à plus de deux atomes formateurs de verre.
- ✓ Le nombre de coordination de l'atome formateur de verre est petit.
- ✓ Les polyèdres d'oxygène partagent des coins les uns avec les autres, pas des arêtes ou des faces.
- ✓ Les polyèdres sont liés dans un réseau tridimensionnel. Le nombre de coordination des atomes constitutifs dans un verre détermine son rôle en tant que formateur de réseau, intermédiaire ou modificateur [4]. Selon Zachariasen, les ions dans les verres d'oxyde peuvent être classés comme suit.
- ✓ Les formateurs du réseau qui 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.
- ✓ Les modificateurs du 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.

- ✓ Les composés intermédiaires, qui 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.

Dietzel [5] a attribué cet environnement de coordination à la taille et à la polarisabilité des ions constitutifs. Il a appliqué la relation physique fondamentale pour l'attraction et la répulsion  $p$  entre les charges électriques  $Q_1$  et  $Q_2$  à une distance  $a$ .

d'où,

$$p = \frac{(z_1 e)(z_2 e)}{a^2} \quad (\text{I.1})$$

Pour les cations et les anions on aura :

$$k = \frac{(z_c e)(z_a e)}{(r_c + r_a)^2} = \frac{z_c z_a e^2}{a^2} \quad (\text{I.2})$$

où,

$k$  est la force d'interaction,  $Z_c$  et  $Z_a$  sont les valences du cation et de l'anion,  $e$  est la charge électronique et  $r_c$  et  $r_a$  sont les rayons des cations et des anions, respectivement.

Dietzel a introduit le terme  $F$  (force de champ), où :

$$F = \frac{Z_c}{a^2} \quad (\text{I.3})$$

Pendant le processus de formation du verre, un cation ayant une force de champ plus faible doit être satisfait d'une coordination plus élevée. Dietzel a relié la classification de Zachariasen des formateurs de réseau, des modificateurs et des intermédiaires à leur force de champ (Tableau I.1) [3].

Rôle dans la structure du verre	$\approx \frac{Z}{a^2}$	Exemple
Modificateur du réseau	0,1-0,4	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Ba <sup>2+</sup>
Intermédiaire	0,5-1,0	Al <sup>3+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Zn <sup>2+</sup>
formateurs du réseau	1,5-2,0	Si <sup>4+</sup> , P <sup>5+</sup> , B <sup>3+</sup> , Ge <sup>4+</sup>

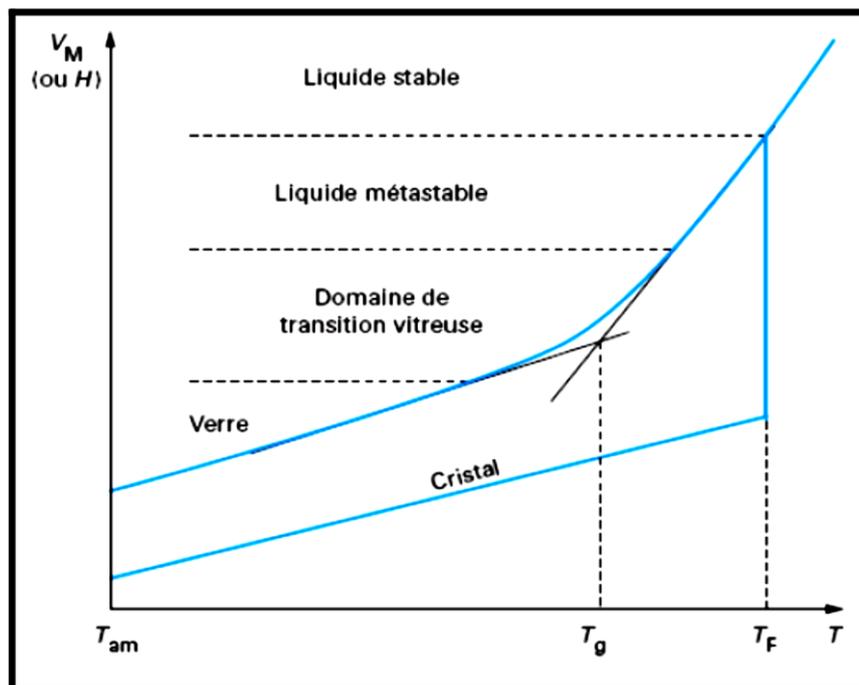
**Tableau I.1** : Relation de la force de champ des cations à leur rôle dans les verres [3].

### I.3 Définition de l'état vitreux :

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

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

(environ 1/3). Dans le deuxième cas, si le refroidissement est continu et rapide, le liquide peut se trouver dans un état de surfusion thermodynamiquement métastable dans un domaine de température inférieure à la température de fusion ce cas est indiqué par une portion de courbe prolongeant celle du liquide. Après le passage de ce domaine, le liquide va progressivement se figer pour donner naissance d'un verre à température ambiante cet état correspond à une courbe de la courbe de refroidissement qui correspond la température de transition vitreuse, ce coude diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin correspondant.



**Figure I.1** : Variation du volume spécifique  $V$  ou de l'enthalpie  $H$  avec la température  $T$  au cours d'un refroidissement d'un liquide [6].

$T_g$ : température de transition vitreuse.

$T_F$ : température de solidification.

---

Zarzycki [6], 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) [7].

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  $0,8-0,9 T_g$  [8]. 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. C'est en particulier le cas des silicates est plus généralement des verres d'oxydes qui présentent des transitions vitreuses à des températures très supérieures à la température ambiante.

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

La température  $T_g$  d'un matériau peut être déterminée par calorimétrie différentielle à balayage, par analyse thermique différentielle ou par dilatométrie. La transition vitreuse est en réalité un processus continu et donc le  $T_g$  n'est pas bien défini. Le  $T_g$  d'un matériau particulier dépend de l'historique thermique du matériau, ainsi le  $T_g$  déterminé en chauffant le même verre à des vitesses de chauffage/refroidissement différentes peut différer de 10 à 20 % [9].

#### **I.4 Les verres de phosphate:**

L'unité structurale de base des verres de phosphate est le tétraèdre  $PO_4$ . Le phosphore a une configuration électronique de  $[Ar] 3s^2, 3p^3$  et possède donc cinq électrons de valence. Dans les systèmes d'oxydes, la coordination privilégiée est tétraédrique, ce qui peut être considéré comme une hybridation  $sp^3$  des orbitales atomiques de la couche de valence du phosphore, le troisième électron p étant promu à une orbitale d de valence vide, où une forte liaison moléculaire de type  $\pi$  est formée avec les orbitales 2p sur les atomes d'oxygène.

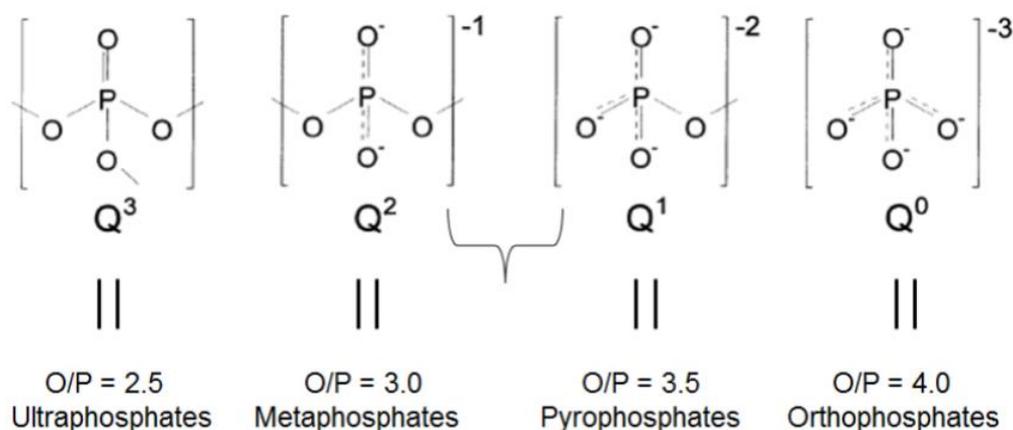
Le réseau de base formé dans les verres de phosphate est le pentaoxyde de phosphore,  $P_2O_5$ , dont la structure est composée d'unités  $PO_4$  partageant des coins. Chaque unité  $PO_4$  partage trois atomes d'oxygène sur quatre avec d'autres unités  $PO_4$ , tandis que le quatrième oxygène, appelé oxygène terminal ( $O_T$ ), est lié de manière double. Cela donne une formule moyenne par atome de phosphore de  $[PO_{2,5}]^0$ . Le  $P_2O_5$  cristallin existe sous trois formes cristallines polymorphes.

L'ajout d'oxydes modificateurs à la structure vitreuse dépolymérise le réseau [10] et augmente le nombre d'atomes d'oxygène non liants (NBO) au détriment des atomes

d'oxygène de pontage (BO), ce qui conduit à la formation d'oxygènes non liants (NBO) chargés négativement, qui sont équilibrés par des cations métalliques chargés positivement.

#### 1.4.1 Nomenclature des phosphates :

Les composés de phosphate sont connus pour former des réseaux de structures tétraédriques interconnectées [11]. Les liaisons phosphore-oxygène-phosphore sont réparties dans toute la structure, formant des anneaux et/ou des chaînes qui contribuent au réseau de phosphate à connectivité élevée, prototypique. Avec l'augmentation de la teneur en oxyde modificateur, les unités de phosphate sont dispersées dans le réseau en chaînes plus courtes ou en tétraèdres de phosphate simples qui se terminent en raison de l'équilibrage des charges avec les cations métalliques dans la structure. Ces structures de phosphate sont établies par la composition qui peut être décrite en utilisant la nomenclature  $Q^i$ , où "i" représente le nombre d'oxygènes de pontage ( $i = 0, 1, 2$  ou  $3$ ) associés à une unité de phosphate (Figure 1.2).



**Figure. I.2 :** Classifications tétraédriques pour les composés/verres de phosphate [12].

La [Figure I.2](#) montre la progression des changements dans les unités structurales lorsque des oxydes modificateurs sont ajoutés au réseau de phosphate. Pour les tétraèdres  $Q^3$  dans  $P_2O_5$ , il y a trois liaisons d'oxygène qui se connectent à d'autres tétraèdres de phosphore et une double liaison phosphore-oxygène. L'introduction d'un oxyde modificateur à  $P_2O_5$  entraîne la formation d'oxygènes non pontants et la dépolymérisation du réseau.

L'ajout d'oxydes monovalents ou divalents à une composition de verre de phosphate peut être représenté par la formule  $xR_2O(R'O) \cdot (1-x)P_2O_5$ . La plage de composition entre  $0 < x < 0,5$  est classée dans la gamme des ultraphosphates, caractérisée par des structures avec des unités  $Q^3$  et  $Q^2$ , dont les quantités relatives dépendent de la composition. Les compositions de phosphate sont classées en familles basées sur les unités présentes dans la structure. Les compositions de métaphosphate et de pyrophosphate sont définies comme  $x = 0,5$  ( $Q^2$ ) et  $x = 0,67$  ( $Q^1$ ), respectivement. La région intermédiaire entre  $0,5 < x < 0,67$  est la région des polyphosphates, où les structures en réseau sont dominées par un mélange d'unités  $Q^2$  et  $Q^1$ . Les compositions avec  $x > 0,67$  passent principalement à des unités  $Q^0$  et sont classées comme orthophosphates. L'utilisation de la composition pour prédire les changements dans les groupements structuraux du réseau de phosphate permet d'établir des liens entre les données compositionnelles analysées et la configuration attendue du réseau de phosphate.

### I.4.2 Les verres de phosphates de sodium de zinc :

Les monocristaux en forme de plaquettes. 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  $4/mnm$  [13].

#### I.4.2.1 Représentation du groupement $P_2O_7$ :

Rappelons que le groupement  $[P_2O_7]$  est l'unité anionique de base dans tous les diphosphates [14]. L'entité  $[P_2O_7]$  est formée de deux tétraèdres  $[PO_4]$  qui mettent en commun un oxygène pontant O1 dans la configuration représentée sur la Figure I.3. 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).

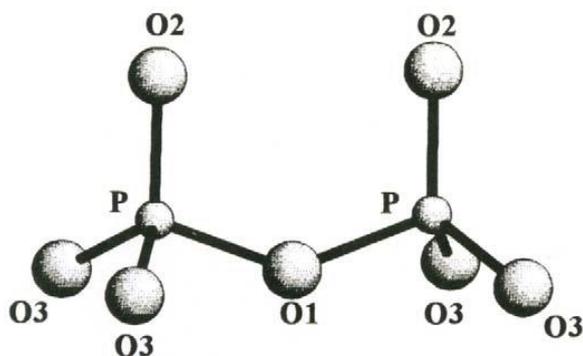
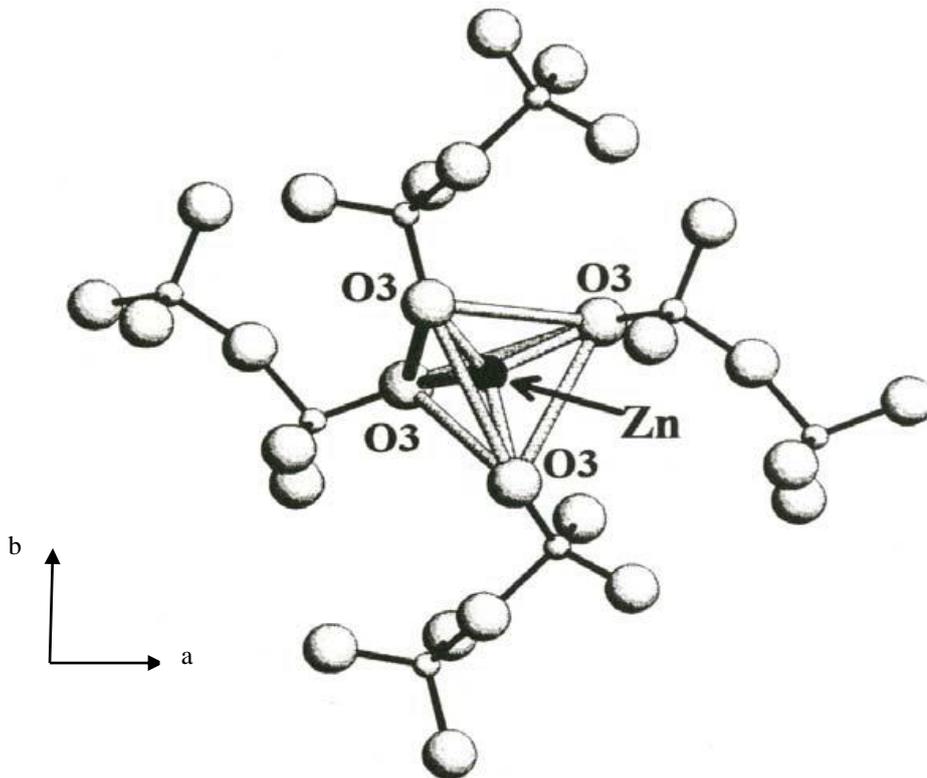


Figure I.3 : Représentation du groupement  $[P_2O_7]$ .

#### I.4.2.2 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.4). 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.5).



**Figure I.4 :** 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.4.2.3 Localisation du sodium :

Les atomes de sodium occupent l'espace inter-feuillets (Figure I.6) et sont localisés dans des polyèdres à huit sommets. Les distances sodium-oxygène varient de 2,34 à 2,73 Å [14].

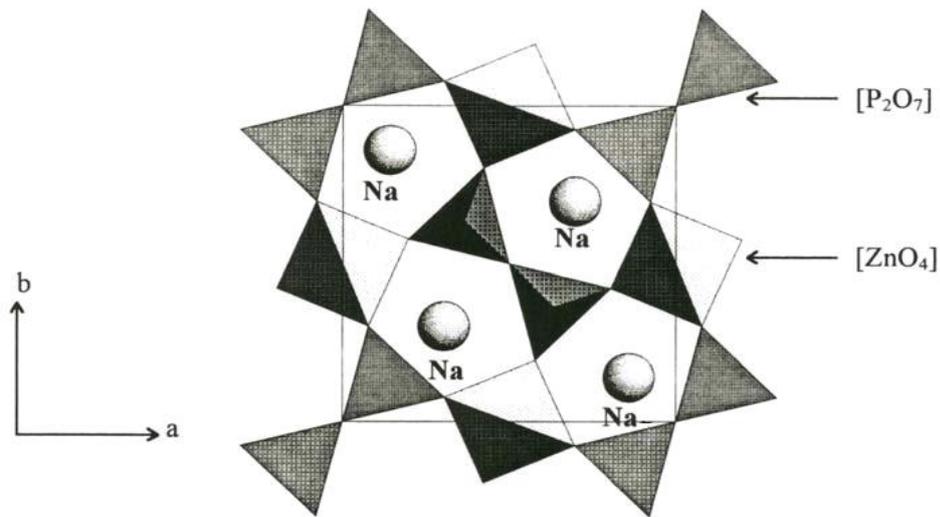


Figure I.5 : Projection d'un feuillet  $[ZnP_2O_7]$  sur le plan  $(xOy)$ .

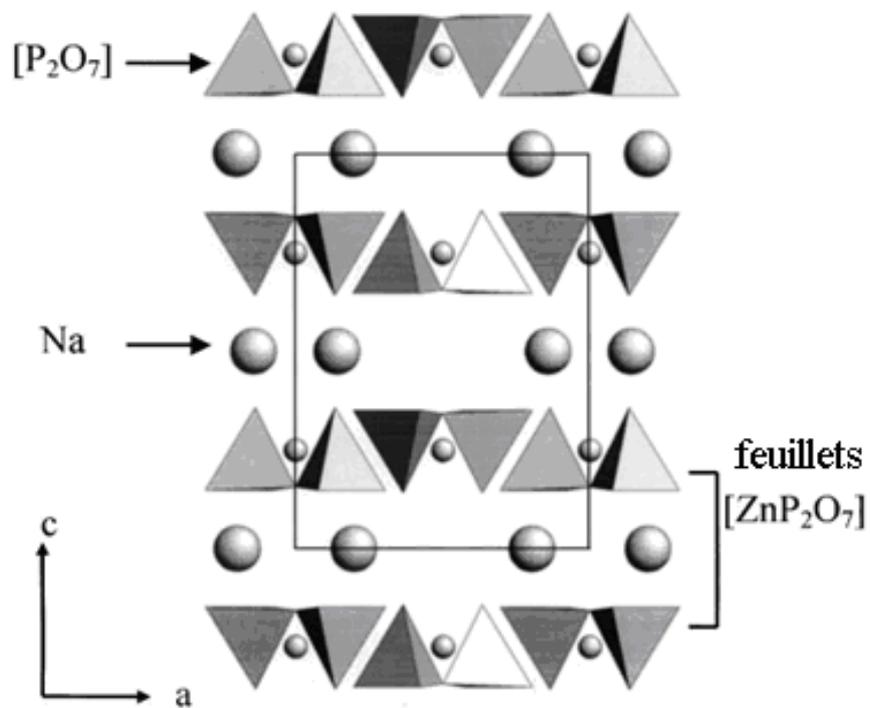


Figure I.6 : Projection de la structure de  $PM-Na_2ZnP_2O_7$  sur le plan  $(xOz)$ .

---

**I.5 Conclusion :**

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

**Références bibliographiques:**

- [1] Glocker and Winfrid, Glass Technology, Deutches Museum, Germany, (1992).
- [2] L. L. Hench, Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 17, 967-978 (2006).
- [3] W. Vogel, Chemistry of Glass, The American Ceramic Society, Ohio, USA, (1985).
- [4] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass. The Journal of the American Chemical Society, 54, 3841 (1932).
- [5] A. Dietzel, Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 48, 9-23 (1942).
- [6] R. H. Doremus, Glass Science, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, (1973).
- [7] J. Zarzycki, Les verre et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [6] A. Bunde, K. Funke and M.D. Ingram, Solid State Ionics, 105, 1-13, (1998).
- [8] J. M. Saiter, A. Assou, J. Grenet et C. Vautier, Quantification of relaxation processes in amorphous materials, Phil. Mag, 64 (1991).
- [9] S. R. Elliot, Physics of Amorphous Materials, Longman Scientific and Technical, Essex, England, (1983).
- [10] M. Kharroubi, H. Assad, S. Balme, L. Gacem, C. Maghni, Influence of Zn/Co ratio on dielectric behavior of  $\text{Na}_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{P}_2\text{O}_7$  glasses. International Journal of Ionics, The Science and Technology of Ionic Motion. 22, 2355 (2016).
- [11] J.R. Van Wazer, Phosphorus and its Compounds Volume I: Chemistry. New York: Interscience Publishers, Inc. 1, 954 (1958).
- [12] Brow, R.K., Review: the structure of simple phosphate glasses. Journal of Non Crystalline Solids, 28, 263-264 (2000).
- [13] I. Belharouak, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1, n° 2110 (1999).
- [14] J. Majling, S. Palco, F. Hanic and J. Petrovic, J. Solid State Chem 28, 294 (1974).

**Chapitre II :**  
**Phénomène de transport**  
**ionique et relaxation**  
**diélectrique**

## II.1 Introduction:

On appelle « *diélectrique* », une substance dans laquelle un champ électrique peut pénétrer. Cette propriété est l'opposée de celle qui caractérise les conducteurs, et on la retrouve généralement en examinant des composés de la famille des isolants. Mais il peut arriver qu'on s'intéresse aux propriétés diélectriques de matériaux plus favorables au passage du courant, tels que les électrolytes conducteurs ioniques, les semi-conducteurs ou même certains semi-métaux. Il s'agit alors d'observer la composante dissipative du phénomène de transport, où le caractère diélectrique de ces solides se manifeste par une polarisation induite sous l'effet du champ électrique. Cette propriété a été abondamment décrite depuis la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, pour interpréter l'ensemble des phénomènes associés au transport des charges [1, 2]. Les matériaux ainsi analysés sont aussi variés que nombreux. Parmi eux, on cite généralement les polymères [3], les verres [4] ou les céramiques [5]. Dans ce chapitre, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux solides où la conduction est attribuée à des déplacements d'ions, pour interpréter ensuite les propriétés dynamiques des structures qui environnent ces charges. Nous avons été ainsi amenés à donner une illustration des processus microscopiques qui accompagnent leurs mouvements, et à proposer une première série de conjectures susceptibles de nous guider dans le traitement théorique des différents résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

## II.2 Rappels sur la théorie phénoménologique de la conductivité:

On imagine d'abord qu'un champ électrique:  $\vec{E}$  est installé aux bornes d'un échantillon contenant des charges indiscernables que nous considérons, dans un premier temps,

comme étant des électrons pour faciliter l'exposé des relations de Maxwell. On cherche alors à comprendre comment l'influence sur ces charges, de ce champ électrique :  $\vec{E}$ , se propage à l'intérieur du matériau concerné. La description de ce phénomène fait appel aux équations de Maxwell, qui nous incitent à considérer le champ électrique comme la somme de deux composantes élémentaires.

- ✓ Un premier champ :  $\vec{E}_l$ , est dû au déplacement des « *charges libres* », dont la densité vaut :  $\rho_l$ . Il constitue la composante diffusive du champ total. On le détecte expérimentalement en effectuant des mesures en courant continu, lorsque :  $\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0$
- ✓ Le courant de diffusion, qui accompagne sa propagation, est alors colinéaire au vecteur induction électrique :  $\vec{D}$ .
- ✓ Un second champ :  $\vec{E}_p$ , est associé aux mouvements des « *charges liées* », dont la densité vaut :  $\rho_p$ . Dans la théorie de l'électromagnétisme, on appelle « *charges liées* » les charges qui participent au phénomène de polarisation. L'existence de ce champ crée donc, au sein du matériau, le vecteur polarisation :  $\vec{P}$ . C'est ce phénomène que nous étudions en détail dans la suite de ce travail.

Il est considéré comme la composante « *dissipative* » du champ total parce que ce processus n'est observable que si :  $\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \neq 0$ . Le déplacement des charges qu'il provoque est appelé : « *courant de polarisation* ». Il peut résulter par exemple, du caractère oscillant d'un champ alternatif.

---

Enfin, pour rendre compte de l'ensemble des phénomènes électriques observés, Maxwell a supposé initialement, qu'il existe simultanément deux catégories de porteurs de charges. Chacune d'elles se comporte de façon caractéristique, sous l'effet du champ électrique appliqué, ce qui équivaut à considérer qu'il existe aussi deux états possibles de ces espèces. On ne sait pas analyser conjointement les mécanismes de diffusion et de polarisation, sans développer un modèle qui rende compte des différents comportements microscopiques des porteurs de charges, sous l'effet de l'application d'un champ électrique. Ainsi, l'étude des propriétés des systèmes où la conduction est due à des déplacements d'électrons, nécessite de distinguer le comportement attribué aux « charges libres » de celui des « charges liées ».

### II.2.1 Le mouvement des charges libres:

A une température donnée et en absence de 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. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, la résultante des vitesses n'est plus nulle et elle laisse apparaître macroscopiquement une densité de courant  $\vec{J}_l$  communément appelée « densité de courant de migration ». Ce processus est plus généralement connu sous le nom de conductivité déterminée en courant continu. Il est symbolisé par :  $\sigma_{dc}$ .

Lorsque les charges libres sont accélérées par un champ électrique continu imposé, il s'exerce sur chacun d'entre elles une force  $\vec{F}_e$  telle que :

$$\vec{F}_e = q\vec{E} \quad (\text{II.1})$$

Si rien ne venait contrarier ce déplacement, sa vitesse ne cesserait de croître. L'expérience contredit cette hypothèse, il faut tenir compte du fait que les charges évoluent dans un milieu matériel qui limite par frottement les déplacements des charges. Alors, on introduit la notion de *libre parcours moyen* noté  $\lambda_l$ , il est d'ordre de  $10^2$  à  $10^3$  Å [6]. Cela signifie que la charge se déplace sans obstacle pendant un temps caractéristique  $\tau$  avant de rencontrer un obstacle,  $\tau$  est en fonction de la purté du matériau et est de l'ordre  $10^{-13}$  à  $10^{-12}$ sec [6]. Ce choc annule la vitesse, avant qu'elle ne reparte dans autre direction. La charge parcourt donc une distance  $\lambda_l$  pendant un tempst alors que sa vitesse moyenne est  $\vec{V}_{moy}$  est appelée vitesse de dérive ou vitesse d'enchainement ou vitesse drift.

Elle est donc soumise à une accélération  $\frac{\vec{V}}{\tau}$  qui correspond à la force de frottement nécessaire pour arrêter cette charge de masse  $m$  :

$$\vec{F}_f = -k\vec{V} = -\left(\frac{m}{\tau}\right)\vec{V} \quad (\text{II.2})$$

à l'instant de choc :

$$\vec{F}_f + \vec{F}_e = \vec{0} \quad (\text{II.3})$$

c'est-à-dire :

$$\vec{V} = \frac{q\tau\vec{E}}{m} = \mu\vec{E} \quad (\text{II.3})$$

où  $\mu$  désigne la mobilité de la charge, on aura par la densité de courant de diffusion :

$$\vec{J}_{diff} = \left(\frac{q^2\tau}{m}\right)\vec{E} = \sigma_{dc}\vec{E} \quad (\text{II.4})$$

avec,  $\sigma_{dc} = q^2\tau/m$ , ce modèle est très simple est cohérent avec celui proposé par Nernst-Einstein ( $\frac{D_{diff}}{\mu} = \frac{k_B T}{q}$ ), pour rendre compte à partir des lois de diffusion de phénomène de conduction en courant continu.

$$\sigma_{dc} = \frac{q^2 D_{diff}}{k_B T} \quad (II.5)$$

avec,  $D_{diff}$  est le coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ ),  $k_B$  est la constante de Boltzmann, et  $T$  est la température (K). En exprimant le coefficient de diffusion à partir de saut élémentaire [7] on aura finalement :

$$\sigma_{dc} = \frac{\alpha \lambda^2 q^2 v_0 N_0}{k_B T} \exp \left[ -\frac{(E_\mu + E_c)}{k_B T} \right] \quad (II.6)$$

$\alpha$  est la polarisabilité du milieu ( $\text{\AA}$ ),  $v_0$  la fréquence de vibration de la charge dans son site autour de sa position d'équilibre,  $N_0$  la concentration maximum des porteurs de charges,  $E_\mu$  et  $E_c$  sont les énergies d'activation rapportées respectivement à la mobilité et à la création des porteurs de charges. On remarque que le comportement de  $\sigma_{dc}$  suit approximativement en fonction de la température une loi d'Arrhenius :

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

dans laquelle :  $\sigma_0 = \frac{\alpha \lambda^2 q^2 v_0 N_0}{k_B}$  et  $\Delta E_{dc} = E_\mu + E_c$ .

Les forces qui s'appliquent aux porteurs de charges  $\vec{F}_e$  et  $\vec{F}_f$  restent les même, mais il peut advenir que la fréquence du champ électrique soit suffisante pour écarter toute possibilité de voir s'établir un état stationnaire, alors il suffit d'écrire l'équation fondamentale de dynamique :

$$\vec{F}_e + \vec{F}_f = m \cdot \vec{\gamma} \quad (II.8)$$

d'après les équations (II. 1) et (II. 2) on trouve :

$$\frac{dV}{dt} + \frac{V}{\tau} = \frac{q}{m} \cdot E_0 e^{-j\omega t} \quad (\text{II.9})$$

C'est une équation différentielle dont les solutions sont bien connues et de la forme  $V(t) = V_0 e^{-j\omega t}$ . Soit dans le cas présent :

$$V(t) = \frac{qE(t)}{m} \cdot \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} (1 + j\omega\tau) \quad (\text{II.10})$$

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

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{1+\omega^2\tau^2} \quad (\text{II.11})$$

Cette relation impose que la conductivité en courant alternatif ac varie comme l'inverse de la fréquence à basses fréquences.

### II.2.2 Le mouvement des charges liées :

Le mouvement des « *charges liées* » est caractérisé par une mobilité beaucoup plus réduite des porteurs de charges. De façon générale, ce deuxième type de déplacement est décrit par des sauts occasionnels de ces « *charges liées* », intervenant sur une distance restreinte [8-9].

Habituellement, les porteurs de charges impliqués oscillent sous l'effet de l'agitation thermique, tout en restant localisés dans des sites. Ce système de « *charges liées* » peut alors être représenté par une population de dipôles, où chaque saut est analogue à la réorientation d'un dipôle. En l'absence de champ électrique, tous ces dipôles sont

orientés de façon aléatoire, de telle sorte que le moment dipolaire résultant est nul. En revanche, sous l'effet de l'application d'un champ électrique, une partie de ces dipôles tend à s'orienter préférentiellement selon la direction du champ appliqué, créant ainsi un moment dipolaire détectable expérimentalement. Dans l'hypothèse d'un champ alternatif, ce moment dipolaire tente de suivre l'évolution du champ. Il apparaît ainsi une conductivité de polarisation, symbolisée par :  $\sigma'(\omega)$ , parce qu'on constate qu'elle dépend de la fréquence imposée. Cette polarisation est connue sous le nom de polarisation d'orientation ou dipolaire. On désigne aussi ce phénomène sous le nom de relaxation diélectrique, et on remarque habituellement que la durée des sauts qui le caractérisent, varie de  $10^{-10}$  seconde à des temps beaucoup plus longs.

### **II.3 Les différents types de polarisation :**

L'application d'un champ électrique provoque un faible déplacement des barycentres des charges positives et négatives se traduisant par l'apparition dans le volume initialement neutre, d'un moment dipolaire relié à ce champ électrique. C'est le phénomène de polarisation définit comme étant le moment dipolaire par unité de volume. L'application d'un champ électrique externe polarise donc un milieu diélectrique. Généralement, la polarisation d'un matériau diélectrique est due à la contribution de quatre mécanismes : la polarisation électronique, ionique, d'orientation et de charges d'espace (figure II.1).

#### **II.3.1 La Polarisation d'orientation :**

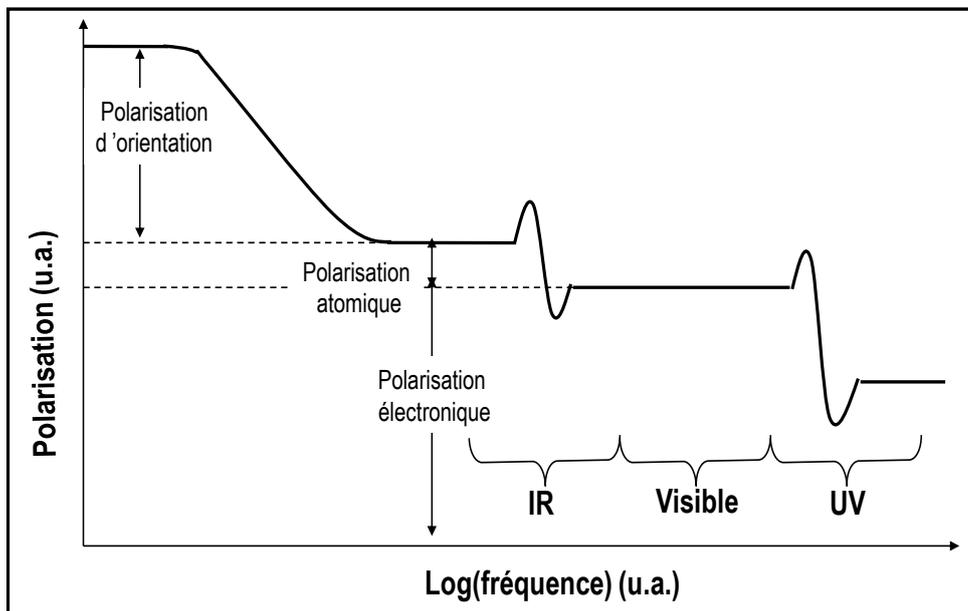
Dans son aspect le plus général, la polarisation, dans un solide soumis à un champ électrique extérieur variable, peut être la manifestation de plusieurs processus de

---

déplacements des charges [10]. Chacun d'entre eux est observable préférentiellement sur un domaine de fréquence particulier. Ces domaines de prédominance sont illustrés sur la figure suivante. Il se peut cependant, que plusieurs familles de polarisation interviennent au cours d'une même expérience. Il est donc indispensable de savoir reconnaître chacune d'entre elles, pour pouvoir les étudier correctement.

### II.3.2 La polarisation électronique :

Ce type de polarisation apparaît dans les domaines de fréquence qui caractérisent aussi le rayonnement électromagnétique dans l'ultraviolet et le visible. Il correspond à la déformation des couches externes du nuage électronique des différents atomes constitutifs du matériau étudié. Le temps de relaxation associé à ce phénomène est de l'ordre de  $10^{-15}$  secondes.



**Figure II.1:** Domaines de prédominance des principales polarisations observés en fonction de la fréquence d'étude. (u.a. signifie unité arbitraire).

### **II.3.3 La polarisation atomique:**

Cette polarisation prend naissance, lorsqu'un champ électrique est appliqué à un échantillon, qui présente des molécules polarisables, possédant des liaisons hétéropolaires. Un léger déplacement des atomes les uns par rapport aux autres engendre la création d'un moment dipolaire induit. Ce phénomène, qui dure de l'ordre de  $10^{-14}$  à  $10^{-12}$  secondes, s'observe dans le domaine de l'infrarouge.

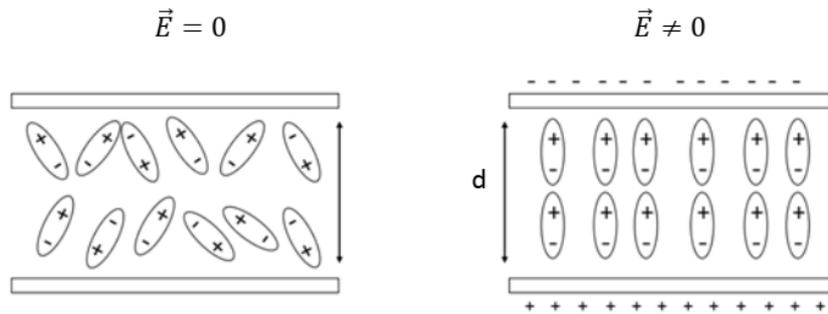
### **II.3.4 La polarisation due aux charges d'espace:**

Elle s'observe dans les matériaux qui présentent de nombreuses « charges libres », qu'elles soient ioniques ou électroniques. Elle intervient surtout lorsqu'il existe des interfaces entre deux solides de conductivité et de pertes diélectriques différentes. Le déplacement de ces charges entraîne la création d'une barrière, qui tente de s'opposer à la pénétration du champ électrique dans le solide. Les temps de vie de ce type de polarisation rentrent dans le même domaine d'existence que celui associé à la polarisation d'orientation. Ils peuvent durer de la microseconde à des durées bien plus importantes. Un cas particulier de ce type de polarisation est illustré par la polarisation interfaciale de Maxwell-Wagner et Sillard. Elle est caractéristique des systèmes à structure hétérogène. Elle peut correspondre à l'accumulation de charges au niveau de la séparation des différents constituants du diélectrique, comme aux joints de grain par exemple.

### **II.4 Le phénomène de relaxation diélectrique:**

Normalement, les diélectriques font référence aux isolants qui peuvent être polarisés par le champ électrique. Sous le champ électrique, les charges électriques ne se

déplacent pas à travers les diélectriques contrairement aux conducteurs ou semi-conducteurs. Cependant, l'application d'un champ électrique provoque tout de même l'accumulation de charges sur les électrodes - un côté de l'électrode devient chargé négativement et l'autre côté de l'électrode devient chargé positivement. En comparaison, dans un conducteur, les électrons libres peuvent se déplacer, pendant ce temps, les charges positives et négatives seront neutralisées sous l'effet du champ électrique. Comme le montre la (figure II. 2), un condensateur est constitué de deux électrodes parallèles.



**Figure II.2 :** Charges sur un condensateur à plaques parallèles : à gauche) un vide entre les plaques ; à droite) un diélectrique entre les plaques.

## II.5 La permittivité complexe

Lorsqu'on applique une différence de potentiel  $U$  entre les armatures d'un condensateur plane, de distance  $a$ , la densité superficielle  $D$  des charges (vecteur de déplacement), vaut, selon la loi de Gauss [11] :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{II.12})$$

est appelé constante diélectrique ou permittivité absolue,  $E$  est l'intensité du champ électrique entre les armatures. Si le milieu entre les armatures est un diélectrique, on pose :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (\text{II.13})$$

$\varepsilon_r$  est appelé la permittivité relative. C'est un nombre supérieur ou égale à 1, et  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$  est la constante diélectrique du vide.

on obtient alors :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = (\varepsilon_0 + \chi) \vec{E} \quad (\text{II.14})$$

avec,  $\chi = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1)$  est un facteur décrit la réponse d'un diélectrique sous un champ électrique, appelé la susceptibilité du matériau.

Ces équations traduisent le phénomène que nous avons observé expérimentalement : les charges présentes dans le diélectrique se disposent de telle façon qu'elles neutralisent en partie les charges fixées aux armatures, ce qui a pour conséquence de réduire leur contribution au champ électrique qui s'installe entre les armatures du condensateur. Pour estimer quantitativement cette influence, nous avons été amenés à définir la polarisation qui constitue une évaluation du nombre de dipôles qui peuvent apparaître par unité de volume, dans l'échantillon.

L'analyse microscopique des diélectriques, qui a été réalisée pour la première fois par P. Langevin [12], conduit à écrire en toute généralité :

$$\vec{p} = N \left( \alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \vec{E} \quad (\text{II.15})$$

$N$  désigne le nombre de dipôles qui peuvent être recensés dans l'échantillon.

$\alpha_e$  : est la polarisabilité électronique. Elle correspond à la déformation, sous l'effet du champ appliqué, des nuages d'électrons présents dans le diélectrique. Ce type de polarisation est habituellement étudié par spectroscopie visible ou UV.

$\alpha_a$ : est la polarisabilité atomique. Elle décrit les oscillations des atomes autour de leur position d'équilibre dans le matériau. Il s'agit des mouvements qui sont observés par spectroscopie infra – rouge ou Raman.

$\mu^2/3kT$ : est appelée polarisation d'orientation.  $\mu$  est le moment dipolaire créé par les charges prises deux à deux. Cette équation a été décrite à l'origine par P. Langevin [12].

On considère en général que les polarisations électronique et atomique s'installent suffisamment rapidement par rapport à la polarisation d'orientation, pour qu'il soit possible de les décrire comme des phénomènes instantanés. Quand on cherche à rendre compte des observations expérimentales réalisées sur des composés soumis à des champs électriques dont la fréquence est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^7$ , on suppose habituellement que seule la polarisation d'orientation est susceptible de provoquer des déphasages détectables à ces fréquences, et ni la polarisation atomique ni la polarisation électronique ne sont impliquées dans les modélisations élaborées pour interpréter les résultats obtenus.

## II.6 L'évolution du temps de relaxation avec la température :

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, lors d'étude des molécules polaires dans les diélectriques liquides sous l'effet d'un champ électrique appliqué, Debye a utilisé un modèle analytique pour analyser les relaxations diélectriques qui sont dues à des dipôles

présents dans le diélectrique. Debye considéra des dipôles, en excluant leurs possibles interactions, dans un milieu visqueux [13]. Il supposa, dans le cas exposé, que la polarisation augmente de manière exponentielle avec un unique temps de relaxation  $\tau$ . On aboutit finalement à la loi proposée par Debye en 1905 [13], qui décrit le comportement d'un échantillon diélectrique, contenant un seul type de dipôles, en fonction de la pulsation  $\omega$  du champ électrique qui lui est appliqué :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{II.16})$$

$\varepsilon_s$  : est la constante diélectrique pour un champ électrique statique.

$\varepsilon_\infty$  : est la constante diélectrique pour un champ électrique de fréquence infinie. Sa valeur est liée à l'indice de réfraction du composé considéré.

$\tau$  : est le temps de relaxation. Il correspond au temps mis par le dipôle pour revenir à sa position d'équilibre après avoir été orienté par un champ électrique.

La formule de Debye, telle qu'elle apparaît dans la relation (II. 16), permet d'attribuer principalement les variations de la permittivité complexe  $\varepsilon^*$ , observées expérimentalement en fonction de la température  $T$ , à l'évolution du temps de relaxation :  $\tau$ . Quand on trace en effet, la courbe représentative du comportement de la partie imaginaire :  $\varepsilon''(\omega)$  en fonction de la pulsation  $\omega$ , on constate généralement, que la position du maximum qui la caractérise, se déplace vers les hautes fréquences quand la température imposée à l'échantillon croît. L'expérience montre alors que, dans la plupart des cas, les évolutions de la permittivité statique  $\varepsilon_s$  et de la permittivité mesurée à des fréquence très élevée,  $\varepsilon_\infty$ , en fonction de la température, sont assez faibles pour être considérées comme négligeables par rapport aux effets de la

température sur le temps de relaxation  $\tau$ . C'est donc essentiellement la valeur du temps de relaxation  $\tau$ , qui varie quand on modifie la température de l'échantillon et qui provoque les évolutions observées expérimentalement.

On ne peut tenter d'établir une relation qui lie  $\omega$ , le temps de relaxation, à  $T$ , la température, sans faire appel à une modélisation microscopique, dont nous allons décrire maintenant les hypothèses fondamentales. Dans cette modélisation, nous considérons que chaque particule constituant le solide, est toujours placée au minimum d'un puits de potentiel quand elle est dans sa position d'équilibre. Elle ne peut participer au phénomène de polarisation, qu'en étant extraite de ce puits de potentiel. Ce processus de dépiégeage intervient quand la particule atteint un niveau d'énergie suffisant pour franchir une barrière de potentiel qui caractérise son environnement structurel.

Ce modèle propose une illustration du processus microscopique de saut dans les systèmes que nous avons observés au cours de ce travail. Cette interprétation est essentiellement fondée sur les deux hypothèses suivantes :

L'amplitude de ce mouvement dépend de la quantité de chaleur qui lui est fournie d'abord, et de la configuration de son environnement ensuite. Ces oscillations sont considérées comme harmoniques tant que le porteur de charge reste piégé dans le puits de potentiel. Parfois, l'amplitude des fluctuations thermiques devient suffisante, pour que se produise un saut qui peut extraire le porteur de charge de ce puits. Notons que lorsque ces fluctuations interviennent, le bilan des forces qui conservaient jusqu'alors le porteur de charge dans sa position, se trouve fortement modifié. La forme que nous

attribuons au puits de potentiel constitue donc une approximation, dont l'écart à la réalité s'accroît à l'instant du dépiégeage du porteur de charge, mais Prigogine, Mathot et Saraga[14,15] ont démontré que cette approximation pouvait se justifier dans la majorité des cas.

Quoiqu'il en soit le système peut toujours être décrit par un ensemble de particules piégées d'une part et extraites de leur site d'autre part.

On désigne alors par :  $\zeta_p$  et  $\zeta_d$ , les fonctions de partition canoniques respectives des états piégés et non piégés. Nous pouvons écrire la fonction de partition totale  $\zeta_t$  de notre système constitué par ces deux états [16] :  $\zeta_t = \zeta_p \cdot \zeta_d$ . Il est alors possible de calculer le rapport des probabilités entre ces deux états, après avoir désigné par  $f_p$  et  $f_d$  les probabilités de chacun d'eux. En utilisant l'énergie libre qui s'écrit :  $F = -k \ln(\zeta)$  nous trouvons [17] :

$$\frac{f_d}{f_p} = \frac{\zeta_d}{\zeta_p} = \exp\left[-\frac{(F_d - F_p)}{kT}\right] \quad (\text{II.17})$$

Dans ce modèle, le système évolue à pression constante. On est ainsi amené à définir une enthalpie libre de dissociation du couple porteur de charge site, reliée à un rapport des fréquences décrivant la probabilité d'existence du système entre chacun des deux états :

$$\frac{f_d}{f_p} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ex}}{kT}\right) \quad (\text{II.18})$$

Dans cette expression,  $\Delta G_{ex}$  est l'enthalpie libre de dépiégeage. Elle représente le travail nécessaire pour réaliser cet événement. Nous pouvons alors envisager les

termes enthalpique et entropique qui lui correspondent. Le terme enthalpique  $\Delta E_{ex}$  est l'énergie associée à la pseudo -réaction de dissociation du couple porteur de charge-site.  $\Delta S_{ex}$  le terme entropique, représente les variations de la géométrie du système dans lequel évolue le porteur de charge. Nous pouvons écrire :

$$\Delta G_{ex} = \Delta E_{ex} - T \Delta S_{ex} \quad (\text{II.19})$$

Sachant que le temps de relaxation est inversement proportionnel à la probabilité de présence dans un état, il s'écrit sous la forme :

$$\tau_d = \tau_0^* \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S_{ex}}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta E_{ex}}{kT}\right) \quad (\text{II.20})$$

en posant :

$$\tau_0 = \tau_0^* \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S_{ex}}{k}\right) \quad (\text{II.21})$$

nous obtenons finalement :

$$\tau_d = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_{ex}}{kT}\right) \quad (\text{II.22})$$

où,

$k$  : est la constante de Boltzmann,

$T$  : est la température absolue,

$\tau_0$  : est un facteur pré-exponentiel inversement proportionnel à la fréquence d'oscillation propre au porteur de charges piégé. En effet, chaque oscillation dans son puits amène ce porteur dans la position la plus favorable pour qu'un saut puisse s'accomplir.

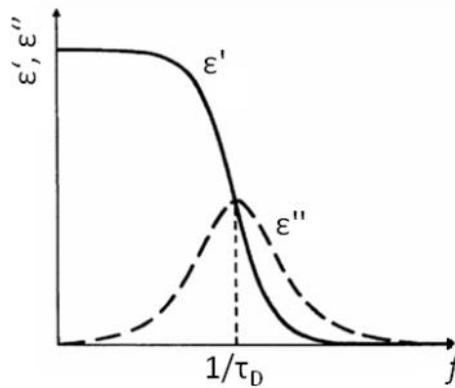
Cette fréquence représente donc le nombre de fois par seconde où le saut peut se produire si on ne tient compte que du mouvement oscillatoire. C'est l'un des évènements indépendants qui participe à la création d'un saut. Sa valeur peut être obtenue par un calcul de thermodynamique statistique, qui tient compte de la masse du porteurs de charges et de l'environnement créé par le site [10, 7].

Dans les systèmes ordonnés, tels que les milieux cristallins, la structure accueillant les porteurs de charge est périodique et rigide.  $\tau_0$  peut être considéré comme constant aux variations géométriques près. Les sites sont analogues à une distribution de polyèdres dans lesquels sont piégés les porteurs de charge. Sous l'effet de l'agitation thermique la surface de chacune des faces se modifie. Occasionnellement une des faces peut devenir suffisamment grande pour que le porteur de charge en perpétuelle agitation dans son site, le quitte. De la même manière un site vide peut accueillir un porteur de charge au travers de l'une de ces faces. On peut alors calculer une valeur de la section efficace de cette surface qui permet le passage du porteur de charge. Dans tous les cas, nous voyons que le temps de relaxation nécessaire pour le déplacement d'un porteur de charge d'un site à un autre dépend :

- ✓ de la nature des atomes créant le site, c'est à dire la barrière de potentielle  $\Delta E_{ex}$
- ✓ de leur géométrie, c'est à dire l'espace disponible permettant au porteur de charge d'osciller avec la fréquence  $\tau_0^{-1}$ .

### II.7 Relation de Debye :

Les matériaux qui présentent une seule constante de temps de relaxation peuvent être modélisés par la relation de Debye, qui apparaît comme une réponse caractéristique dans la permittivité en fonction de la fréquence (Figure II.3),  $\epsilon'$  est constant au-dessus et en dessous de la relaxation, avec la transition se produisant près de la fréquence de relaxation. De plus,  $\epsilon''$  est faible au-dessus et en dessous de la relaxation et atteint un pic dans la région de transition à la fréquence de relaxation.

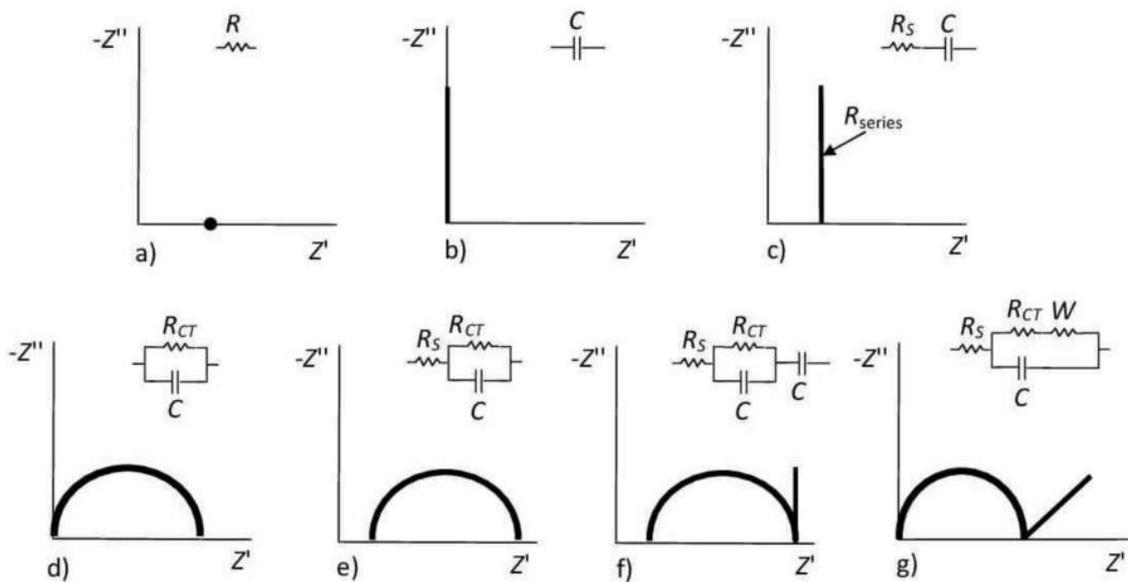


**Figure II. 3 :** Relaxation de Debye. Dépendance en fréquence pour la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du modèle de Debye.

### II.8 Les éléments de modélisation d'un spectre d'impédance:

Un diagramme de Nyquist, ayant la composante d'impédance réelle ( $Z'$ ) sur l'axe des x, et la composante imaginaire ( $Z''$ ) sur l'axe des y, est ajusté avec des circuits électriques équivalents pour obtenir les propriétés du dispositif de manière quantitative, comme le montre la Figure II. 4 [18]. De plus, la forme du diagramme de Nyquist fournit des informations sur les processus physiques se produisant sur les interfaces conductrices. Par exemple, une ligne parallèle à l'axe des y dans le diagramme de Nyquist signifie

que le circuit équivalent se compose uniquement d'un condensateur C (Figure II. 4b) ou d'un condensateur C en série avec une résistance de solution  $R_s$  (Figure II. 4c). Si le diagramme de Nyquist a une forme semi-circulaire avec une intersection, le circuit équivalent se compose d'un condensateur C en parallèle avec la résistance interfaciale R (Figure II. 4d) ou d'un condensateur C en parallèle avec la résistance de solution R en série avec la résistance de solution  $R_s$  (Figure II. 4e). L'examen visuel du diagramme de Nyquist combiné à la connaissance du dispositif permet de mettre en place un modèle de circuit équivalent de manière précise, détaillant correctement tous les processus impliqués (Figure II. 4f,g). Les données présentes dans le diagramme de Nyquist proche de l'origine sont associées au spectre haute fréquence.



**Figure II.4:** Diagramme de Nyquist et circuit électrique équivalent associé pour divers circuits électriques [19, 20].

D'autre part, si la SIC est appliquée sans compréhension des processus interfaciaux de base, il est difficile d'interpréter correctement les données et de choisir un circuit équivalent approprié. Ainsi, les éléments de circuit identifiés lors de l'ajustement d'un tracé de Nyquist peuvent fournir à la fois des données qualitatives et quantitatives, telles qu'une constante de temps ou une énergie d'activation pour chaque processus particulier [18]. L'analyse des données de la SIC n'est pas toujours simple. Par exemple, les propriétés redox sur les surfaces rugueuses ne peuvent pas être correctement décrites avec un élément capacitif seul, c'est pourquoi un élément de phase constante (CPE) est utilisé à la place. Pour une vue d'ensemble approfondie des aspects fondamentaux et appliqués de la SIC, le lecteur est invité à se référer à la littérature [21].

## II.9 Conclusion

Au cours de cette première approche de la polarisation, nous avons vu que ce phénomène caractérise l'influence des matériaux diélectriques sur la charge d'un condensateur, quand ils sont placés entre ses armatures. Les premières lois fondamentales, que nous avons examinées, rendent compte des évolutions observées, quand on étudie expérimentalement les propriétés de cette grandeur en fonction :

1. du champ électrique appliqué,
2. de la pulsation de ce champ, suivant la loi de Debye,
3. de la température à laquelle est soumis l'échantillon.

Ensuite nous avons décrit de même les différents porteurs de charges dans un échantillon soumis à un champ électrique. Deux types apparaissent : charges libres et charges confinées.

---

### Références Bibliographiques

- [1] J.C Giuntini, V.Mouton, J.V Zanchetta et al, Langmuir. 13, 1016 (1997).
  - [2] S. Devautour, J. Vanderschueren, J. C. Giuntini, F. Henn, J. V. Zanchetta, Journal of Applied Physics. 82, 5057 (1997).
  - [3] M. Kharroubi, H. Assad, L.Gacem and C. Maghni, International Journal of Ionics, 22, 2355-2361 (2016).
  - [4] R. Von Hippel, Dielectrics and waves. Artech House, Boston London, (1995).
  - [5] H. Mathieu, H. Fanet, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques. Dunod, Paris, (2009).
  - [6] R. Von Hippel, Dielectrics and waves. Artech House, Boston London, (1995).
  - [7] Halpern V., J. Phys. D, 27, 2628 (1994).
  - [8] P. Debye, Polar molecule, New-york, (1929).
  - [9] R.G. Parr, R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc, 105, 7512 (1983).
  - [10] A.K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids. Chelsea Dielectrics Press, London, (1983).
  - [11] J. Barton, C. Guillemet, Le verre science et technologie. EDP Sciences, ISBN : (2005).
  - [12] P. Langevin, Annales de Chimie et de Physique, 5, 70-127 (1905).
  - [13] S.L. Miller, D.M. Fleetwool, P.J. Mc. Whorter, Phil. Mag, 77, 1366 (1992).
  - [14] I. Prigogine, V Mathot, J. Chem. Phys, 20, 49 (1952).
  - [15] I. Prigogine, L. Saraga, J. Chem. Phys, 49, 49 (1952).
  - [16] R.M. Fowler, E.A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics. London: Cambridge University Press, (1965).
-

- [17] F. Buet, J.C. Giuntini, F. Henn et al., *Phil. Mag*, B66, 77, (1992).
- [18] C.L.C. Ellis, E.Smith, H. Javaid, GBerns, DVenkataraman, Chapter 6, Thomas, Academic Press: Cambridge, MA, USA, 163–196 (2018).
- [19] Z.O. Uygun, H.D. ErtuğrulUygun, *Actuators B Chem.* 202, 448–453 (2014).
- [20] T. Bertok, L. Lorencova, E. Chocholova, E. Jane, A. Vikartovska, P. Kasak, J. Tkac., *Chem. Electro. Chem*, 6 989–1003 (2019).
- [21] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Theory, Experiment, and Applications; Wiley: Hoboken, NJ, USA, pp. 1–595 (2005).

**CHAPITRE III :**  
**LA SPECTROSCOPIE**  
**D'IMPEDANCE COMPLEXE**  
**(SIC)**

### **III.1 Introduction :**

Nous avons vu au chapitre précédent que, dans les solides, le déplacement des charges ioniques donnait naissance à deux types de comportements distincts : la conduction et la polarisation. Nous avons également vu que l'on pouvait à l'échelle microscopique représenter ces deux comportements par un même mécanisme élémentaire de saut, dont la principale caractéristique est le temps de relaxation.

Ce nouveau chapitre rappelle le principe des différentes méthodes expérimentales qui sont à notre disposition et montre comment elles permettent, dans certaines conditions simplifiées, de mesurer les paramètres physiques d'un verre de phosphate dopé par les ions terres rares.

### **III.2 Les différentes méthodologies expérimentales utilisées : 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 dans 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  $250\text{ cm}^{-1}$ ) sont aussi utilisées pour résoudre, dans certain cas, une partie du problème posé. Ces méthodes, beaucoup plus lourdes, permettent notamment de caractériser la dynamique de certaines espèces ioniques et parfois les coefficients de diffusion. La spectroscopie IR lointain n'est pas facile à mettre en œuvre et dans de

---

nombreux solides, les vibrations du réseau se superposent aux absorptions associées à la vibration locale des cations.

La RMN et la spectroscopie neutronique sont les techniques puissantes mais leur application n'est, cependant adapté qu'à l'étude de quelques cations (comme Li pour la RMN ou H pour la RMN et la spectroscopie neutronique).

Comparées à ces autres méthodes expérimentales, les spectroscopies diélectriques sont 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.

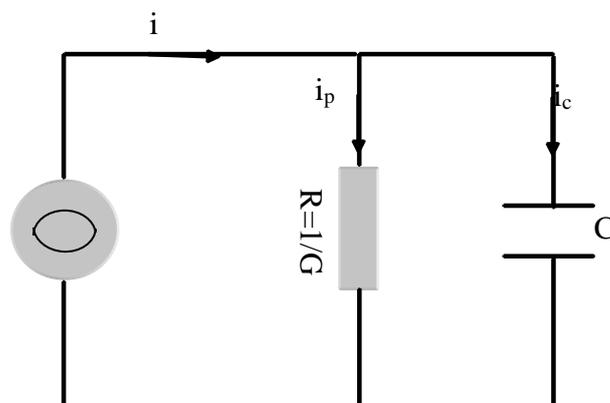
### **III.3 Description du principe de la SIC**

#### **III.3.1 Rappels théoriques :**

La spectroscopie d'impédance complexe est parfois appelée "Spectroscopie diélectrique" lorsque l'effet de polarisation, en réponse à un champ électrique, est exprimé en termes de permittivité complexe et de conductivité dépendant de la fréquence plutôt que d'impédance. La spectroscopie d'impédance complexe (SIC) est une technique puissante pour étudier les propriétés électrocinétiques des matériaux et de leurs interfaces [1]. Les données expérimentales de spectroscopie d'impédance peuvent être analysées en utilisant un modèle physique approprié (par exemple, le modèle de circuit équivalent) pour expliquer les processus physiques ou chimiques dans le

matériau/l'interface. La mesure d'SIC peut être réalisée en appliquant une tension alternative au système et en mesurant la réponse du courant alternatif

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 II.1). 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.1** :Circuit équivalent du montage en SIC

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

par :

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

Dans cette expression,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ),  $S$  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 :

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

où ;  $\varepsilon_r$  représente la constante diélectrique relative d'un diélectrique parfait. Dans le cas idéal,  $\varepsilon_r$  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 :

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \quad (\text{III.3})$$

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

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

$$\varepsilon_r'' = \frac{G}{C_0 \omega} \quad (\text{III.4.b})$$

$\omega$  : étant la pulsation.

$G$  : est l'admittance.

On remarque que les propriétés capacitive et conductrice correspondent respectivement aux parties réelle et imaginaire de la permittivité et que  $\varepsilon_r'$  apparaît comme la constante diélectrique réelle du condensateur, alors que  $\varepsilon_r''$  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  $\sigma_{ac}$  de la façon suivante :

$$\varepsilon_r'' = \frac{\sigma_{ac}}{\varepsilon_0 \omega} \quad (\text{III.5})$$

Sachant que  $\sigma_{ac}$  est égale à :

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{R} \frac{e}{S} = G \frac{e}{S} \quad (\text{III.6})$$

où,

$R$  est la résistance du système.

$S$  est la surface de l'échantillon.

$e$  est l'épaisseur de l'échantillon.

On montre, que  $\sigma_{ac}$  peut être considérée comme la somme de deux termes [2,3].

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad (\text{III.7})$$

$\sigma_{dc}$  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 capacitatives 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  $\sigma_{ac}$  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.3.2 Applications de la Spectroscopie d'Impédance :

La spectroscopie d'impédance a une large gamme d'applications. Elle peut être utilisée pour caractériser la microstructure des matériaux, étudier les dispositifs à l'état solide, les réactions électrochimiques et le processus de corrosion des matériaux. En science colloïdale, la spectroscopie d'impédance est généralement utilisée pour étudier les propriétés diélectriques et les aspects cinétiques de l'électrochimie. La recherche sur les propriétés diélectriques d'un verre de phosphate dopé aux ions terres rares a été examinée en détail dans le dernier chapitre.

La spectroscopie d'impédance a montré un fort potentiel depuis de nombreuses années et a jusqu'à présent démontré son efficacité dans un grand nombre d'applications, telles que la caractérisation des unités de stockage d'énergie [4], les applications biomédicales et biologiques [5,6], les tests de matériaux [7], la corrosion et les revêtements [8] ainsi que les capteurs inductifs [9], capacitifs [10] et conductifs [11]. La gamme d'applications est très large et les avantages qu'elle offre sont significatifs à condition qu'elle soit appliquée de la bonne manière. Dans chaque application, les forces spécifiques au domaine de la méthode sont au centre de l'intérêt, même si la

---

méthode peut offrir davantage d'avantages. La spectroscopie d'impédance est non invasive, car elle utilise de faibles amplitudes du signal d'excitation. Elle est capable d'effectuer des mesures en temps réel en utilisant des signaux à large bande de fréquences. Même si elle est généralement connue comme une méthode de caractérisation des matériaux et des systèmes en laboratoire, la spectroscopie d'impédance est de plus en plus utilisée pour des mesures en temps réel dans des solutions portables et embarquées en raison des développements favorables dans le domaine de la microélectronique.

#### **III.4 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.

---

**Références bibliographiques:**

- [1] J.R Macdonald, and W.B. Johanson, Theory in Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, (1987).
- [2] A.K.Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, Ed. Chelsea dielectric press London (1983).
- [3] S. Golin, Phys. Rev. 132, 178 (1963).
- [4] L. Zhang, P. Yongping, M. Chen, Materials Today Chemistry 28, 101353 (2023).
- [5] D. Bouchaala, O. Kanoun, and N. Derbel, Technisches Messen, 80, 373–378 (2013).
- [6] M. Guerhazi, O. Kanoun, and N. Derbel, Journal of Physics Conference Series, 434, 12058 (2013).
- [7] A. Sanli, C. Müller, O. Kanoun, C. Elibol, and M. F.-X. Wagner, Composites Science and Technology, 122, 18–26 (2016).
- [8] H. Zarrok, A. Zarrouk, B. Hammouti, R. Salghi, C. Jama, and F. Bentiss, Corrosion Science, 64, 243–252 (2012).
- [9] A. D van Nijen, M. Muttillio, R. Van Dyck, J. Poortmans, M. Zeman, Solar Energy Materials & Solar Cells 260, 112486 (2023).
- [10] M. Hosseinzadeh, S. A. Mozaffari, F. E. O. Isabella, P. Manganiello, Electrochimica Acta 427, 140844 (2022).
- [11] A. Olean-Oliveira, A. G. Brito, C. X. Cardoso , F. Marcos, , Polymer 258, 125291 (2022).

# **Chapitre IV :**

# **Résultats et Interprétation**

## IV.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous abordons tout d'abord la description de la méthode d'élaboration et de synthèse des différents échantillons vitreux du système  $\text{Na}_{2-3x}\text{M}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$  (avec  $x = 1$  mole % et  $M = \text{Ce}, \text{Pr}$  et  $\text{Eu}$ ). Ensuite, nous passons en revue la technique de caractérisation que nous avons utilisée pour l'étude des propriétés électriques et diélectriques de ces matériaux.

## IV.2 Élaboration des verres

### IV.2.1 Les produits du départ :

Les produits chimiques de départ utilisés pour la synthèse de nos verres sont pour l'essentiel, des produits commerciaux en poudre dont les puretés sont indiquées dans le

Tableau IV.1.

Produit de départ	Fournisseur	Pureté
$\text{Na}_2\text{O}$	SIGMA-ALDRICH	99,5 %
$\text{ZnO}$	RIEDEL	99,9 %
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	POCH	99,9 %
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	SIGMA-ALDRICH	99,9 %
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	SIGMA-ALDRICH	99,9 %
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	SIGMA-ALDRICH	99,9 %

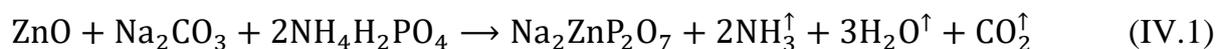
**Tableau. IV.1 :** Fournisseurs et pureté des produits de départ pour l'élaboration des échantillons vitreux.

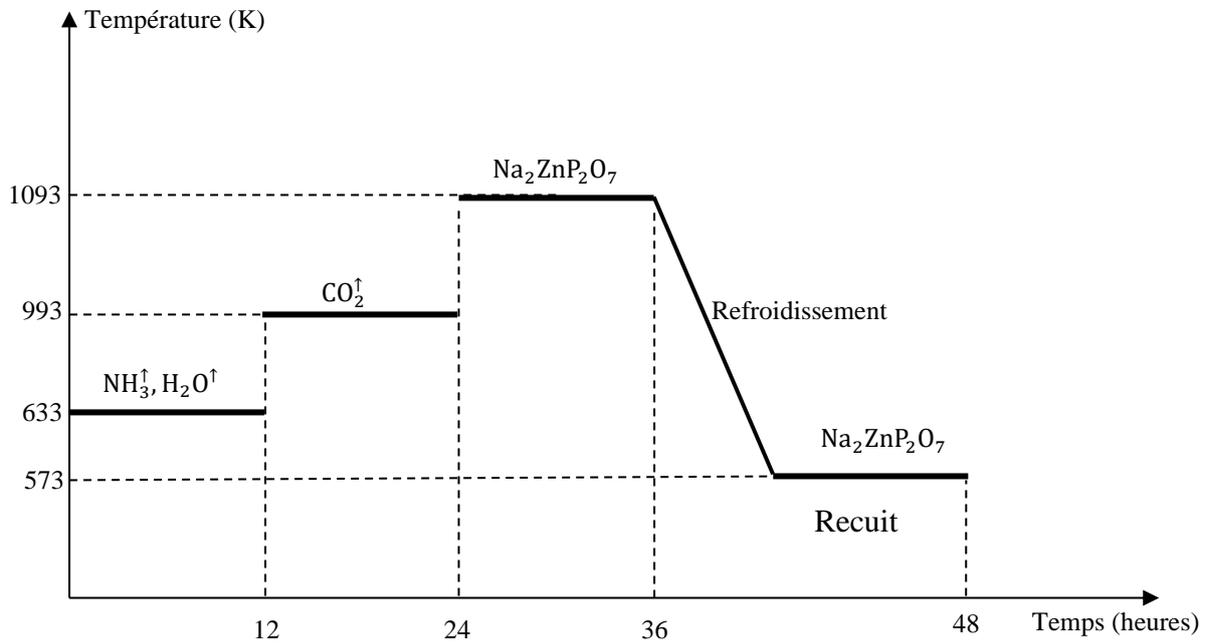
### IV.2.2 Élaboration du verre $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (phase non dopé):

Mailing et al [1], ont été les premiers à étudier le diagramme de phases du système  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  en identifiant et indexant la phase  $\text{Na}_4\text{ZnP}_2\text{O}_7$ . Erragh et al [2] ont proposés une structure cristalline pour  $\text{Na}_4\text{ZnP}_2\text{O}_7$ .

Le mélange est traité thermiquement suivant le profil décrit à la [figure \(IV.1\)](#). Il a été optimisé afin d'assurer la décomposition des réactifs au cours de la montée en température. Le diphosphate  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  a été préparé à partir de mélange intime de quantités stœchiométriques des produits de départ mentionnés dans le [tableau IV.1](#).

Les mélanges sont tous d'abord chauffés par palier jusqu'à 633 K, ce qui permet un dégagement progressif d'ammoniac et de l'eau. Le produit est ensuite porté à 993 K pour décomposer le carbonate, puis à 1093 K pour provoquer la réaction totale. Finalement le verre obtenu est porté à 573 K durant deux heures pour améliorer sa stabilité mécanique. Le verre est ensuite refroidi lentement pour atteindre la température ambiante après environ 24 heures, un mélange des produits s'écrit selon la réaction suivante [\[3\]](#) :





**Fig. IV.1 :** Étapes de préparation des verres de phosphate.

#### IV.2.3 Élaboration du verre dopé $\text{Na}_{2-3x}\text{M}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (avec $\text{M} = \text{Ce}, \text{Pr}$ et $\text{Eu}$ ) :

La phase pure élaborée précédemment a été dopée par des ions de terres rares (i.e ; Ce, Pr et Eu) à la concentration 1 mole %, ces échantillons ont été obtenue par chauffage des quantités molaire de ZnO, Na<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ( [Tableau IV.1](#)) le cycle thermique est identique à celui décrit pour l'élaboration de la phase pure. L'identification des échantillons élaborés et leurs compositions molaires sont reportées dans le [tableau IV. 2](#) suivant :

<b>Composition molaire ( mole %)</b>						
<b>Verre</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>ZnO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>NZPO</b>	50,000	25,000	24,000	00,000	00,000	00,000
<b>NZPO-Ce<sup>3+</sup></b>	50,125	25,063	24,686	00,125	00,000	00,000
<b>NZPO-Pr<sup>3+</sup></b>	50,125	25,063	24,686	00,000	00,125	00,000
<b>NZPO-Eu<sup>3+</sup></b>	50,125	25,063	24,686	00,000	00,000	00,125

**Tableau IV.2** : Composition molaire des verres élaborés.

### IV. 3 Préparation des échantillons et analyse par SIC:

Les études des phénomènes de transport ionique et diélectrique des échantillons élaborés ont été effectuées par spectroscopie d'impédance complexe (BDS 4000), décrite dans le [chapitre III](#). Les échantillons ont été compactés en pastille de 13 mm de diamètre puis recouverts d'une couche mince de platine déposé par un métalliseur (sputtering) afin d'optimiser le contact électrique entre l'échantillon et les électrodes du spectromètre. Du point de vue expérimental, les pastilles réalisées sont placées dans l'analyseur du spectromètre et soumis à une tension de 1 V sous atmosphère d'azote inerte. Avant de faire les mesures, les échantillons sont soumis à un traitement thermique (TT<sub>K</sub>) de 2 h après lequel une première mesure sur une gamme de fréquence de 10<sup>-2</sup> à 10<sup>6</sup> Hz. Ensuite, la température est abaissée jusqu'à 273 K afin d'effectuer des mesures sur la même gamme de fréquence à des températures comprises entre 273 K et 473 K avec un pas de 10 K.

### IV.3.1 Modèles théoriques :

La conductivité totale mesurée  $\sigma_{ac}(\omega)$  total à la fréquence angulaire  $\omega$  et à la température peut être écrite comme suit [4] :

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad (\text{IV.1})$$

Où  $\sigma_{dc}$  et  $\sigma'(\omega)$  sont les conductivités en courant continu et en courant alternatif dépendant de la fréquence, respectivement, et il est supposé que les conductivités en courant alternatif et continu sont dues à des processus complètement différents. Cependant, la conductivité en courant continu représente la conductivité en courant alternatif dans la limite  $\omega \rightarrow 0$  ; la séparation donnée par l'équation IV.1 n'est plus utile.

La conductivité  $\sigma_{dc}$  peut être calculée à partir de l'expression [5] :

$$\sigma_{ac} = \varepsilon' \varepsilon_0 \omega \tan(\delta) \quad (\text{IV.2})$$

Où  $\varepsilon'$  est la partie réelle de la constante diélectrique du matériau,  $\varepsilon_0$  est la constante diélectrique de l'espace libre et  $\tan(\delta)$  est la tangente de perte diélectrique.

Dans de nombreux matériaux semi-conducteurs et isolants, la conductivité en courant alternatif présente la forme [6] :

$$\sigma'(\omega) = A\omega^s \quad (\text{IV.3})$$

avec,  $A$  est une constante dépendante de la température et  $s$  est un exposant de fréquence, généralement compris entre 0 et 1. De nombreuses théories différentes sur la conduction en courant alternatif dans les semi-conducteurs amorphes ont été proposées pour

expliquer la dépendance en fréquence et en température de la conductivité en courant alternatif et de son exposant de fréquence  $s$ .

Différentes valeurs similaires trouvées par des autres auteurs responsables de la polarisation dans ces matériaux, à des fluctuations, " Quantum Mechanical Tunneling" (QMT) [7]. L'effet tunnel [7], "Nonoverlapping Small-Polaron Tunneling" (NSPT), "Overlapping Large-Polaron Tunneling"(OLPT), et sauts de barrières corrélés "Correlated Barrier Hopping" (CBH). Selon le modèle (QMT) l'expression de l'exposant de fréquence est donnée par l'équation suivante [8]:

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(1/\omega\tau_0)} \quad (\text{IV.4})$$

avec ;

$\tau_0$  : est la période de vibration atomique.

Cette équation prédit que  $s = 1$  est indépendante de la température. Dans le cas du modèle NSPT, il est généralement associé à une augmentation de  $s$  avec la température. Par contre le modèle OLPT, l'exposant de fréquence  $s$  dépend à la fois de la fréquence et de la température et il chute à une valeur minimale lorsque la température augmente, puis augmente lorsque la température augmente.

Enfin, dans le modèle de saut classique, l'exposant  $s$  est une valeur constante et est égale à l'unité [9]. Tous ces modèles ont été jugés en désaccord avec nos résultats. Par conséquent, la traduction de la valeur de  $s$  avec la température est en accord avec le modèle de sauts de barrières corrélés (CBH).

Ainsi, la conduction se produit par le saut des porteurs de charges au-dessus d'une barrière de potentiel entre deux sites. Un saut favorable entre deux états ne dépend plus seulement de la distance ou de la différence d'énergie, mais d'une corrélation entre les deux valeurs.

$$s = 1 - \left\{ \frac{6kT}{[W_M + kT \ln(1/\omega\tau_0)]} \right\} \quad (\text{IV.5})$$

avec ;

$W_M$  : est la hauteur maximale de la barrière de potentiel.

Une première approximation de cette équation donne l'expression simple de l'exposant de fréquence  $s$ :

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_M} \quad (\text{IV.6})$$

### IV.3.2 Caractérisation électriques et diélectriques des verres élaborés:

#### IV.3.2.1 Caractérisation électrique :

Un objectif important de ce travail de thèse est l'étude du transport ionique dans les verres dopés par des ions de terres rares (i.e.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ ). Une étude de la conductivité en courant continu consiste à observer des porteurs de charges dans les échantillons soumis à un champ électrique dans le domaine de température 303 K – 473 K.

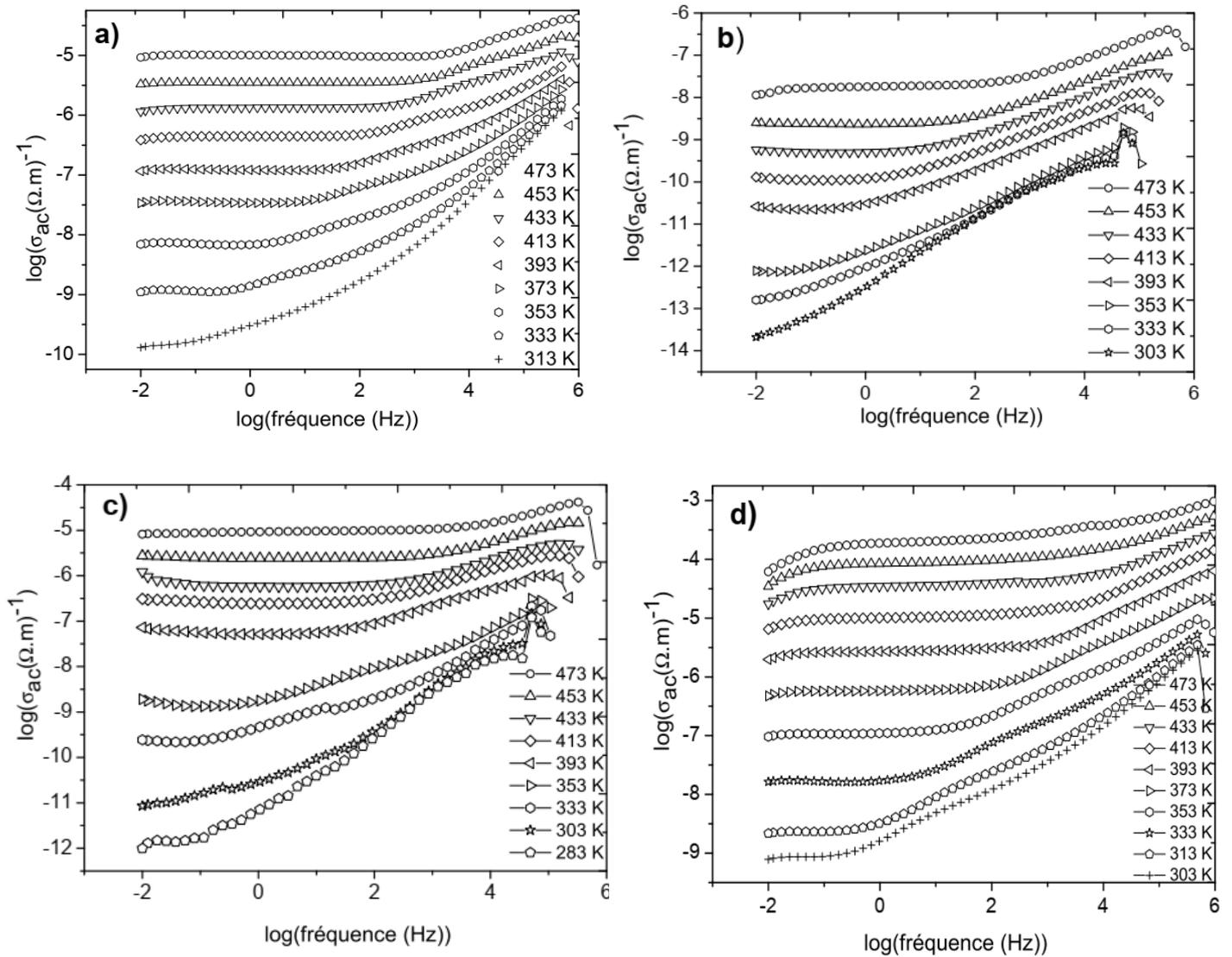
La [figure IV.2 \(a-d\)](#), présentent l'évolution de la conductivité électrique totale  $\sigma_{ac}$  du verre NZPO dopé aux ions terres rares pour un mole %. Les résultats montrent que la conductivité ionique  $\sigma_{ac}$  est indépendante de la fréquence pour les basses fréquences

---

et suivie par une augmentation de la conductivité à haute fréquence, tout à fait semblable à la grande majorité de matières solides [10].

À partir de la figure IV.2 (a-d), on observe que les spectres de conductivité en courant alternatif montrent deux régimes distincts dans la fréquence mesurée, (i) la région de plateau et (ii) la région de dispersion. La région de plateau correspond à une conductivité  $\sigma_{ac}$  indépendante de la fréquence qui est obtenue en extrapolant la valeur de conductivité à une fréquence nulle. À des fréquences plus élevées, la conductivité présente une dispersion. La conductivité indépendante de la fréquence peut être attribuée au transport à longue distance des ions alcalins mobiles en réponse au champ appliqué, où seule la diffusion réussie contribue à la conductivité en courant continu  $\sigma_{dc}$ . En plus, la distribution aléatoire des porteurs de charge ionique via un saut activé donne lieu à une conductivité indépendante de la fréquence à des fréquences plus basses, tandis qu'à des fréquences plus élevées, la conductivité présente une dispersion, augmentant grossièrement selon une loi de puissance et devenant finalement presque linéaire à des fréquences encore plus élevées [11].

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 [12]. Les phénomènes de la dispersion de la conductivité dans les solides sont généralement analysés en utilisant le modèle de Jonscher [6] d'écrit dans l'équation IV.1.



**Fig. IV 2 :** Variation de la conductivité  $\sigma_{ac}$  en fonction de la fréquence à différentes températures de traitement pour les verres élaborés a) non dopé, b) dopée au  $Ce^{3+}$ , b) dopée au  $Pr^{3+}$  et c) dopée à l' $Eu^{3+}$  (1 % en mole).

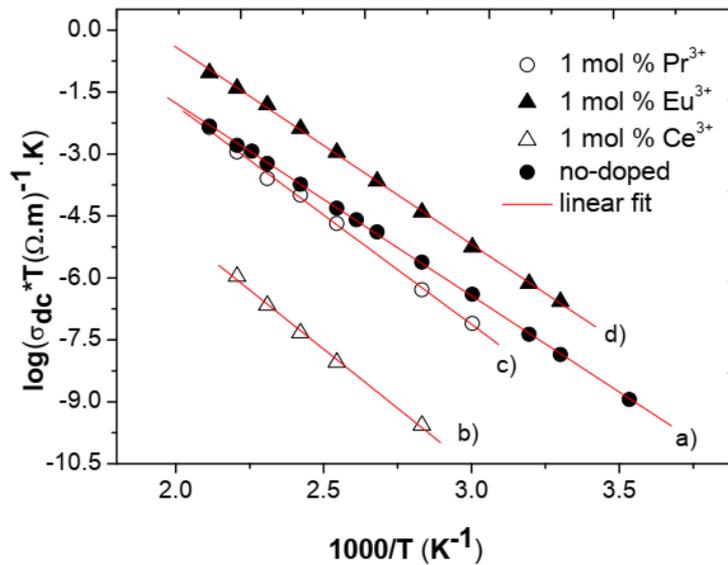
À partir des valeurs de la conductivité de diffusion  $\sigma_{dc}$  obtenues, il est possible de déterminer l'énergie d'activation  $\Delta E_{dc}$  du phénomène de transport ionique par l'application modèle d'Arrhenius [13]:

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

où ;

$\sigma_0$  : est un facteur pré-exponentiel impliquant la mobilité des ions et la densité des ions mobiles.  $\Delta E_{dc}$  : est l'énergie d'activation pour le transport des ions en courant continu (eV).  $k_B$  : présente la constante de Boltzmann ( $k_B = 8,6164 \cdot 10^{-5} \text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Nous avons reporté sur la [figure \(IV.3\)](#),  $\log \sigma_{dc}(T) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ . Nous pouvons remarquer que ces fonctions sont linéaires. Il est donc possible à partir du calcul de la pente des droites de déterminer l'énergie d'activation  $\Delta E_{dc}$ . La figure illustre la dépendance compositionnelle de la conductivité en courant continu,  $\sigma_{dc}$ , à 393 K et de l'énergie d'activation. Les résultats obtenus sont portés dans le ([tableau. IV. 2](#)). La plus haute valeur de cette énergie a été obtenue pour le verre dopé au  $\text{Ce}^{3+}$ , et diminue légèrement pour ceux dopés au  $\text{Pr}^{3+}$  et à l' $\text{Eu}^{3+}$  ([figure. IV.4](#)).

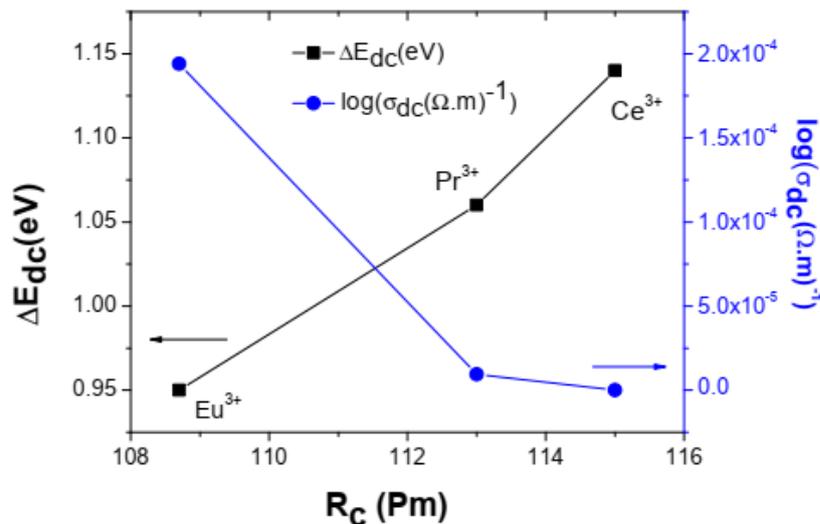


**Fig. IV. 3:** La variation de la conductivité en courant continu,  $(\sigma_{dc} * T)$ , en fonction de  $(1/T)$  des verres élaborés a) non dopé et dopé b)  $\text{Ce}^{3+}$ , c)  $\text{Pr}^{3+}$  et d)  $\text{Eu}^{3+}$  (pour  $x=1\%$  mole).

Echantillons	$\Delta E_{dc}$ (eV)	$\log(\sigma_0)$	$\sigma_{dc}(\Omega.m)^{-1}$
	$\pm 0.05$	$\pm 0.05$	at 393 K $\pm 0.05$
NZPO	0,95	7,32	$1,26 \times 10^{-7}$
NZPO-Ce <sup>3+</sup>	1,14	6,57	$2,00 \times 10^{-8}$
NZPO-Pr <sup>3+</sup>	1,06	8,77	$9,50 \times 10^{-6}$
NZPO-Eu <sup>3+</sup>	0,95	9,33	$1,94 \times 10^{-4}$

**Table IV. 2 :** Les paramètres d'Arrhenius obtenu par l'ajustement de la conductivité électrique des verres de phosphate de zinc dopés aux ions terres rares.

La conductivité  $\sigma_{dc}$  diminue à mesure que le rayon cationique augmente [14] ( $R_c(\text{Eu}^{3+}) = 108,7$  pm,  $R_c(\text{Pr}^{3+}) = 113$  pm et  $R_c(\text{Ce}^{3+}) = 115$  pm, respectivement), de plus, les énergies d'activation des verres dopés sont proches: 1,14 eV pour le Ce<sup>3+</sup>, 1,06 eV pour le Pr<sup>3+</sup> et 0,95 eV pour l'Eu<sup>3+</sup>, cela peuvent être attribués à la contribution des ions alcalins mobiles à travers un processus de conduction ionique [15].

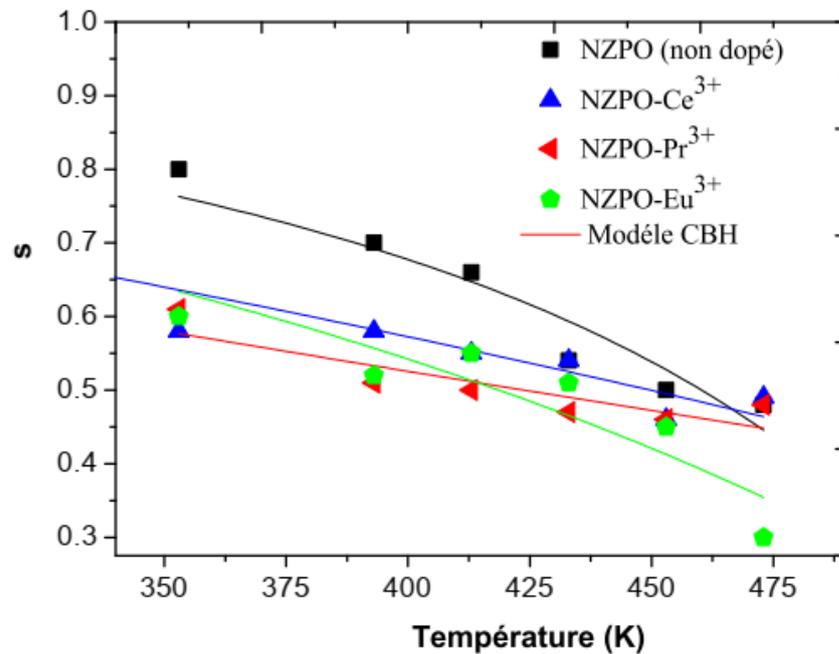


**Fig. IV 4 :** La variation de la conductivité  $\sigma_{dc}$  et l'énergie d'activation  $\Delta E_{dc}$  des échantillons élaborés en fonction du rayon ionique  $R_c$  des dopants pour la concentration  $x = 1$  mole %.

En effet, les verres sont connus pour posséder une structure dépourvue d'ordre à longue distance, donc la conduction provient d'un mécanisme de type interstitiel [16]. Les valeurs les plus élevées de  $\sigma_{dc}$  ont été trouvées pour le verre de phosphate de sodium de zinc dopé avec  $\text{Eu}^{3+}$ . Cela est probablement dû à une mobilité accrue des ions  $\text{Na}^+$  à l'intérieur d'un réseau de phosphate désordonné [17]. En effet, l'incorporation des ions  $\text{Eu}^{3+}$  favorise la dépolymérisation du réseau de verre. Il est bien connu que le dopage par des ions de terres rares du verre de phosphate augmente la dimensionnalité de la matrice vitreuse en convertissant les groupes  $\text{PO}^3$  en groupes  $\text{PO}^4$  [18–19]. Cela conduit à augmenter la rigidité du réseau de verre de phosphate et à entraver le mouvement des porteurs de charge. Des résultats similaires ont été précédemment rapportés par Nakayama et al. [20], de plus l' $\text{Eu}^{3+}$  est plus petit que le  $\text{Na}^+$  ( $R_c 113$  pm). Cela suggère la substitution de la position entre l' $\text{Eu}^{3+}$  et le  $\text{Na}^+$  car il pourrait occuper plus facilement les positions interstitielles que le  $\text{Pr}^{3+}$  et le  $\text{Ce}^{3+}$ . En effet, son rayon ionique plus petit induit une diminution de l'énergie de liaison électrostatique et facilite ainsi la migration des cations sodium.

La Figure IV.2 montre la dépendance en fréquence de la conductivité en courant alternatif ( $\sigma_{ac}$ ) des échantillons élaborés à différentes températures. Il est clair à partir de cette figure que la conductivité en courant alternatif augmente avec l'augmentation de la fréquence et de la température. L'exposant de fréquence  $s$  est obtenu par l'ajustement des données expérimentales en utilisant l'équation IV.4 et est tracé en fonction de la température dans la figure IV.5. L'exposant  $s$  diminue régulièrement avec l'augmentation de la température et est indépendant de la fréquence dans la plage de

fréquence étudiée. Un comportement similaire de la conductivité en courant alternatif avec la fréquence ( $\sigma_{ac} \propto \omega^s$ ) a également été observé dans les verres de phosphate dopés aux métaux de transition [21].



**Fig. IV. 5 :** Variation de l'exposant  $s$  en fonction de la température des échantillons non dopé et dopés aux ions terres rares. La courbe continue représente l'ajustement théorique obtenu à partir de l'équation IV.4.

La figure IV.5 montre que l'exposant de fréquence  $s$  diminue avec l'augmentation de la température, contrairement au modèle QMT, qui prédit un  $s$  indépendant de la température d'une valeur de 0,81. Le modèle QMT de petit polaron n'est également pas un mécanisme approprié pour expliquer nos résultats car il prédit une augmentation de  $s$  avec l'augmentation de la température, en contraste marqué avec l'observation expérimentale présentée dans cette figure. Le modèle QMT de grand polaron n'est pas non plus applicable au système actuel, car ce modèle prédit que  $s$  présente un minimum

à une certaine température et augmente ensuite de manière similaire au modèle QMT de petit polaron, ce qui n'est pas observé dans la figure. Dans le cas du modèle HOB simple, les hauteurs de barrière ne dépendent pas de la séparation entre les sites, la valeur de l'exposant de fréquence,  $s$ , est prédite comme étant unitaire, ce qui exclut l'applicabilité de ce modèle aux échantillons.

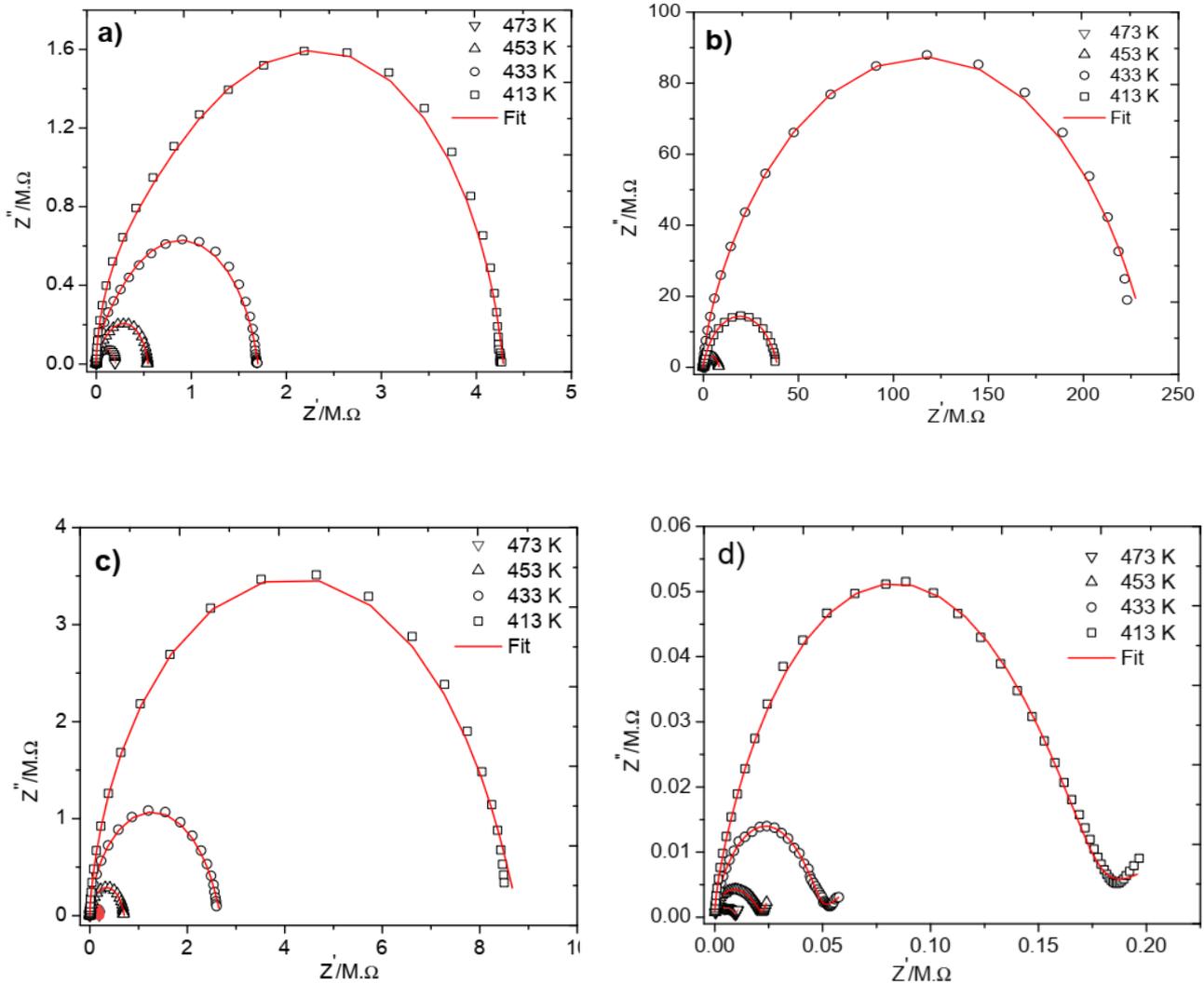
Dans le modèle CBH, la valeur de  $s$  diminue avec l'augmentation de la température. Par conséquent, il s'agit du mécanisme le plus adapté pour expliquer le comportement des données investiguées des verres de phosphate dopés aux ions terres rares. Ce modèle s'ajuste aux valeurs expérimentales de  $s$  en fonction de la température, réalisées à l'aide de l'équation IV. 5, comme il est indiqué dans la figure IV.4, l'ajustement semble raisonnable sur une gamme de température considérable de 303 à 374 K, le mécanisme CBH impliquant le transport de bipolarons donne une description satisfaisante des données expérimentales. De plus, les valeurs  $s$  les plus basses ont été mentionnées pour le verre dopé par  $\text{Eu}^{3+}$ . Cela indique généralement un degré élevé de modification dans la structure du matériau. Ce comportement peut être attribué à l'interaction d' $\text{Eu}^{3+}$  induisant la dépolymérisation de la structure du verre et influençant ainsi la conductivité en courant continu.

#### IV.3.2.2 Analyse d'impédance :

Les propriétés électriques des verres élaborés ont été mesurées par spectroscopie d'impédance complexe. Les mesures d'impédances complexes ont été tracées sous forme de diagramme Nyquist (l'impédance imaginaire en fonction de l'impédance réelle) pour les échantillons non dopé et dopés aux ions terres rares.

Cette présentation nous permet d'avoir des informations sur la nature des phénomènes s'opposant au passage du courant dans nos matériaux vitreux en fonction de la fréquence pour différentes températures de traitement.

La figure IV 6 (a-d) représente l'évolution de l'impédance complexe des différents verres sous la forme de diagrammes de Cole-Cole sur des gammes de températures qui varie entre 413 et 473 K. En remarque de manière plus nette que, à plus basse température, soit environ jusqu'à 413 K, il est possible d'observer des courbes (a-d) formant des demi-cercles qui sont caractéristiques d'un système résistif-capacitif en parallèle d'où le caractère inductif n'étant pas observé dans les verres [22]. De plus, à mesure que la température augmente, le déplacement de l'élargissement du demi-cercle se fait vers une fréquence élevée. Indépendamment de la composition, le rayon du demi-cercle diminue avec l'augmentation de température. Cela équivaut à une diminution de l'impédance réelle qui est associée à la résistance et une augmentation de l'impédance imaginaire, associée à la capacitance. En effet, plus la température augmente, plus les ions ont de l'énergie pour migrer et favorise ainsi une augmentation de la conductivité électrique et également l'accumulation de charges en surface du verre vers les électrodes métalliques, dont la concentration des ions sodium augmentent dans la structure vitreuse (dépolymérisation du réseau vitreux). Par contre, à plus haute température, soit à partir d'environ 473 K, les mesures ne présentent plus la forme d'un demi-cercle, autrement dit, l'impédance réelle ne varie presque pas.



**Fig. IV. 6 :** Diagramme d'impédance complexe ( $Z'$  vs  $Z''$ ) des échantillons élaborés : a) non dopé b) dopé avec  $\text{Ce}^{3+}$ , c) dopé avec  $\text{Pr}^{3+}$  et d) dopé avec  $\text{Eu}^{3+}$  (1 mol%).

En d'autres termes, la résistivité de l'échantillon diminue avec l'augmentation de la température, ce qui indique un mécanisme de conduction activé thermiquement. Ce comportement est généralement observé pour les matériaux semi-conducteurs. L'élargissement du tracé de Cole-Cole résulte de la migration ionique dans la matrice

vitreuse due à la distribution des temps de relaxation dans la réponse globale des échantillons [23,24]. Les données expérimentales montrent que pour les verres non dopés, dopés  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$ , le tracé de Cole-Cole est un demi-cercle déformé indépendamment de la température. Pour le verre de phosphate dopé par l' $\text{Eu}^{3+}$ , le tracé de Cole-Cole est déformé à des fréquences plus élevées. De plus, en remarque aussi la présence d'un bras de polarisation en fin de courbe qui montre qu'il y a une autre diffusion du porteur de charge à travers le matériau. Ce bras est appelé bras de polarisation et il apparaît à chaque fois qu'il y a une difficulté de passage d'un porteur au niveau de l'interface platine-verre. Souvent, sa présence indique la partie ionique de la conductivité [25]. Le bras à basse fréquence induit par la polarisation à l'interface suggère l'absence de limites de grains dans les verres dopés  $\text{Eu}^{3+}$ . Les spectres d'impédance expérimentaux sont ajustés par rapport à un circuit équivalent modélisé par  $[\text{R}_1 \parallel (\text{C}_1 + \text{R}_2) \parallel (\text{CPE}_1 + \text{R}_3) \parallel (\text{CPE}_2 + \text{R}_4)]$ .

Dans ce modèle,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  représentent la résistance et  $\text{C}_1$  la capacitance. Les  $\text{CPE}_1$  et  $\text{CPE}_2$  sont les condensateurs non idéaux (habituellement désignés comme éléments constants de phase) comme alternative appropriée à la place du condensateur [26]. La majeure partie du travail théorique qui en découle considère que le CPE peut être associé à une distribution de capacités et que, par conséquent, le dispositif expérimental le mieux adapté pour étudier ce phénomène est l'électrode idéalement polarisable. L'impédance du CPE (constant phase element) est définie par la fonction empirique:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (\text{IV.8})$$

Dans cette équation, où  $i$  représente l'unité imaginaire ( $i^2 = -1$ ),  $\omega$  est la fréquence angulaire,  $Q$  indique la valeur de la pseudo-capacitance de l'élément CPE et  $n$  est le déphasage, quand  $n = 1$ ,  $Q = C$ , et CPE est un condensateur idéal).

#### IV.4 Mesures diélectriques:

##### IV.4.1 Mesures des permittivités réelles en fonction de la fréquence:

La variation de la permittivité diélectrique,  $\epsilon'(\omega)$ , pour les verres fabriqués en fonction de la fréquence à différentes températures est présentée dans la [Figure IV.7 \(a-d\)](#). À des fréquences plus élevées,  $\epsilon'(\omega)$  approche une valeur constante,  $\epsilon'_\infty(\omega)$ , résultant de processus de polarisation rapide se produisant dans les verres sous champ appliqué [27] et avec la diminution de la fréquence,  $\epsilon'(\omega)$  augmente et atteint un plateau à basse fréquence,  $\epsilon'_s(\omega)$ , généralement associé aux effets de polarisation des ions mobiles et des défauts structuraux par rapport à la matrice vitreuse. Une forte augmentation de  $\epsilon'(\omega)$  aux fréquences les plus basses est causée par un phénomène interfacial appelé la polarisation de l'électrode. La polarisation de l'électrode observée résulte de la présence d'électrodes métalliques, qui ne permettent pas le transfert des ions mobiles dans le circuit externe. Par conséquent, les ions s'accablent près de l'électrode provoquant une grande polarisation du verre. En revanche, la diminution de la constante diélectrique ([Fig. IV.8](#)) avec la taille de l'ion de terres rares suggère une augmentation du degré de rigidité électrique dans le réseau de verre. Des résultats similaires ont été précédemment rapportés par Hariharan et al. [28].

#### IV.4.2 Mesures des pertes diélectriques en fonction de la fréquence :

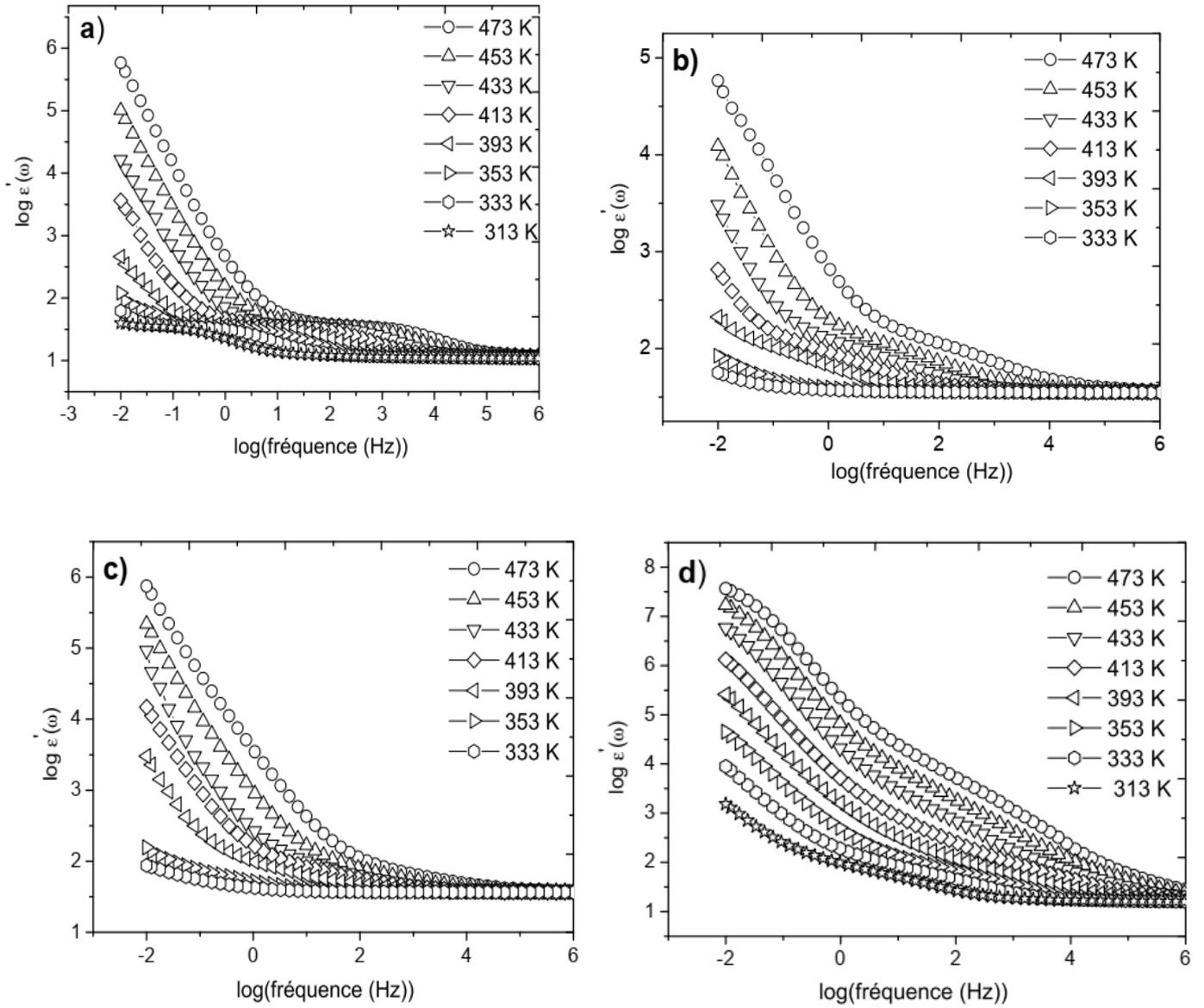
Les variations de la perte diélectrique,  $\tan \delta$ , en fonction de la fréquence à différentes températures pour tous les échantillons sont présentées dans la [Figure IV.9](#). Le maximum de  $\tan \delta$  se déplace vers des fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température, ce qui indique une relaxation diélectrique activée thermiquement [\[29,30\]](#). La nature des variations des paramètres diélectriques en fonction de la fréquence et de la température est similaire pour tous les verres de cette étude. En général, les pertes diélectriques à haute fréquence sont beaucoup plus faibles que celles qui se produisent à basse fréquence à une température spécifique. Ce type de dépendance de  $\tan \delta$  est généralement associé à des pertes par conduction.

La déviation maximale de  $\tan \delta$  vers des fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température qui déclenche les porteurs de charge thermiquement activés [\[31\]](#). Le temps de relaxation  $\tau_0$  peut être obtenu à partir de l'équation :

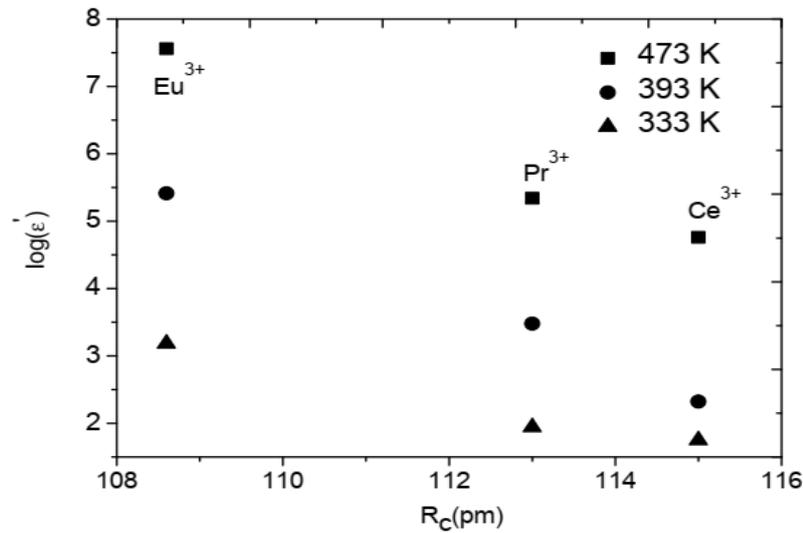
$$\tau\omega_{max} = 1 \quad (\text{IV.8})$$

La relation entre le temps de relaxation et la température est donnée par la relation :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_{relax}}{k_B T}\right) \quad (\text{IV.9})$$



**Fig. IV. 7** La variation du  $\log(\epsilon')$  en fonction de la fréquence à différentes de températures de traitement pour les verres de phosphate non dopé et dopé par les ions terres rares, a) non dopé, b) dopé avec  $\text{Ce}^{3+}$ , c) dopé avec  $\text{Pr}^{3+}$  et d) dopé avec  $\text{Eu}^{3+}$  (1 % mole).

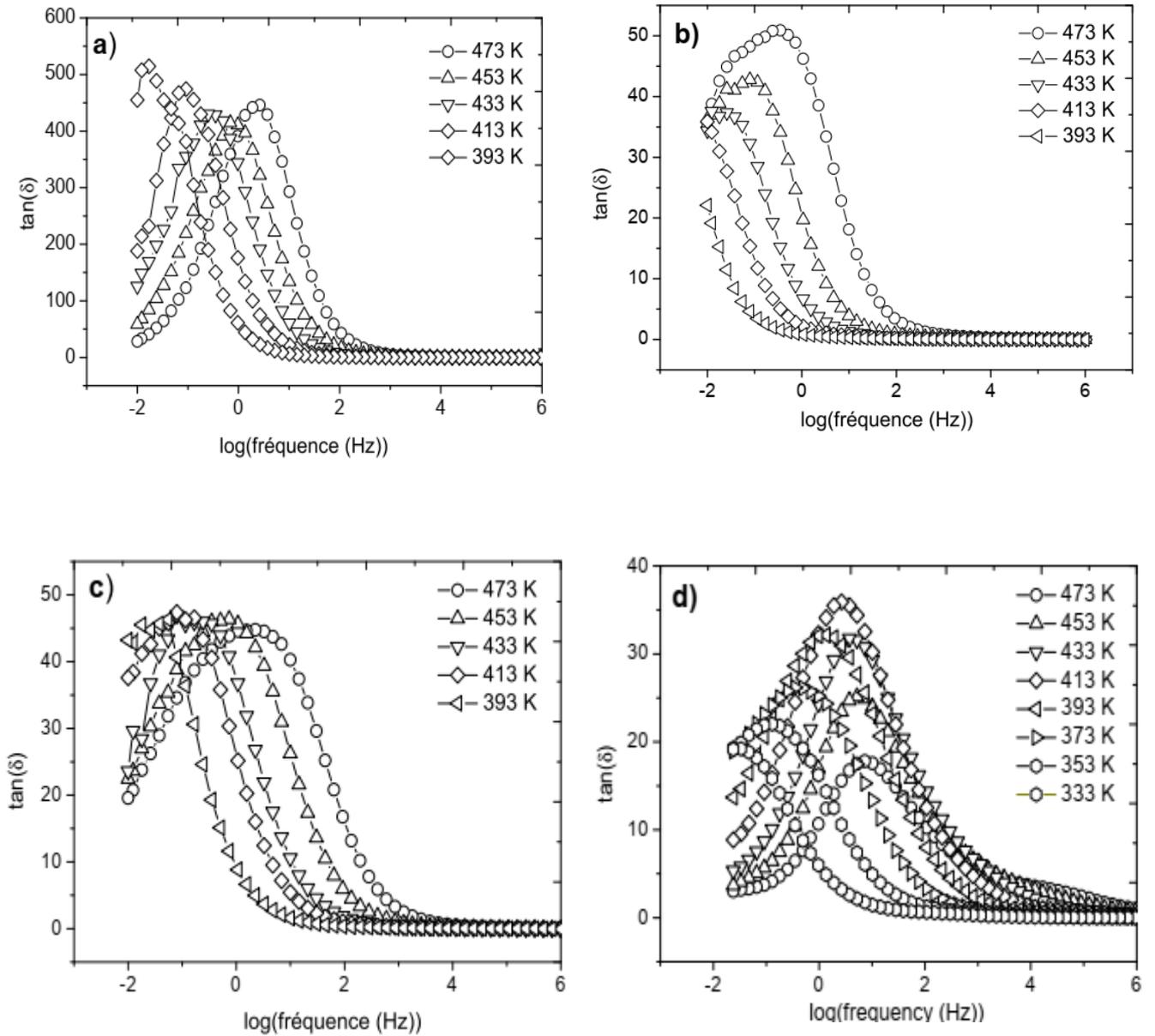


**Fig. IV. 8:** La variation de  $\log(\epsilon')$  en fonction du rayon ionique  $R_c$  pour différentes température de traitement des échantillons élaborés.

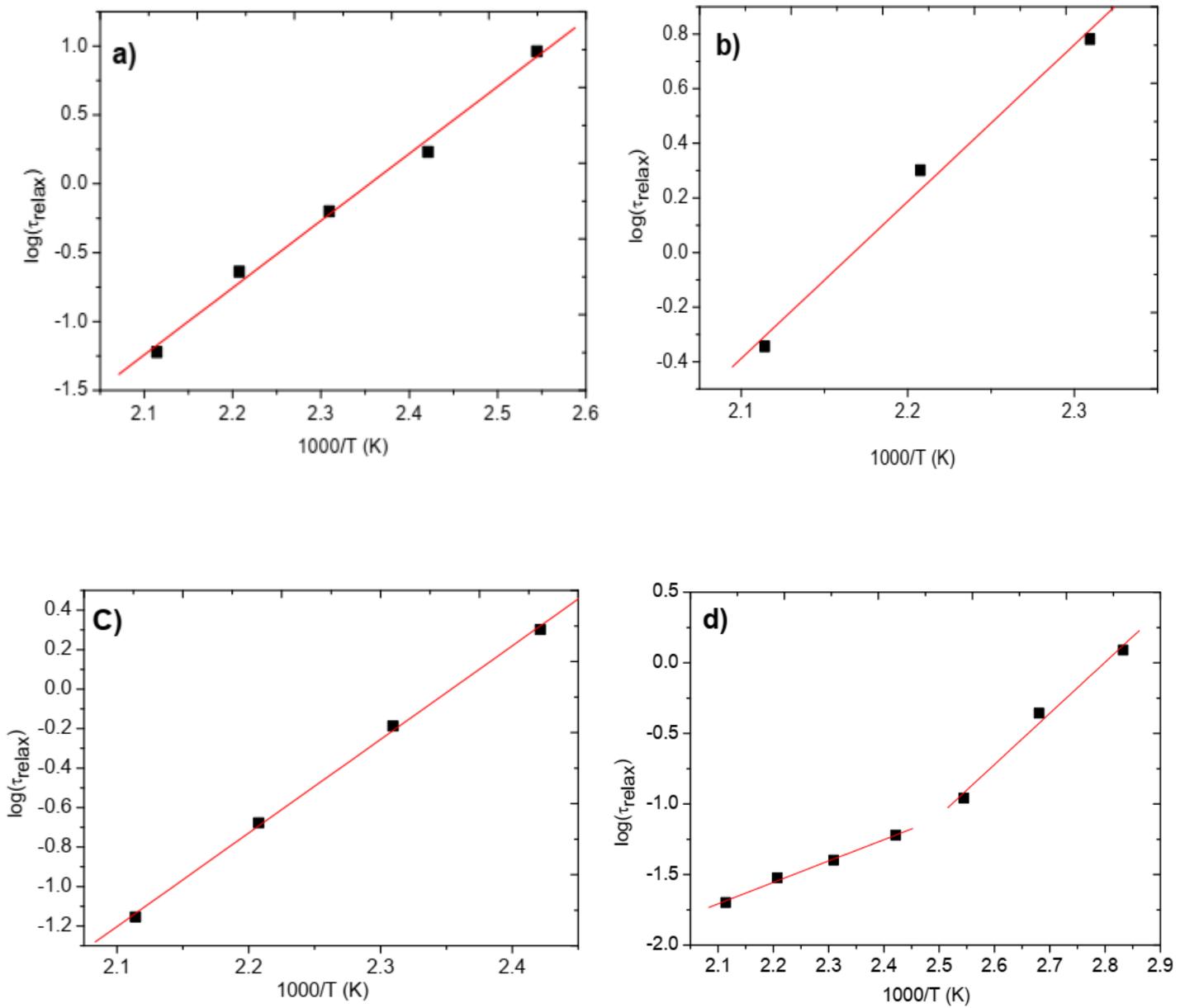
où  $\tau_0$  est une constante,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\Delta E_{relax}$  est la barrière d'activation pour le processus de relaxation déterminée à partir de la pente de l'ajustement linéaire dans l'équation IV. 9.

Les courbes d'Arrhenius du temps de relaxation sont rapportées dans la Figure. IV 10.

Pour les verres dopés par les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$ , la relaxation suit un régime unique thermiquement activé. On peut remarquer que les valeurs des énergies d'activation,  $\Delta E_{relax}$  et  $\Delta E_{dc}$  mesurées pour tous les verres sont presque similaires (voir Tableaux IV.2 et 3). Cela suggère que les deux phénomènes, c'est-à-dire le mouvement de réorientation des ions dipolaires et la diffusion ionique, suivent le même mécanisme. En revanche, pour le verre dopé à l' $\text{Eu}^{3+}$ , le processus de relaxation est également thermiquement activé, il suit deux régimes distincts, l'un à basse température (de 353 K à 393 K) et l'autre à haute température (de 413 K à 473 K). Ce résultat confirme le changement dans le mécanisme de conduction caractérisé par la mesure diélectrique.



**Fig. IV. 9 :** La variation de facteur de perte diélectrique,  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence à différentes de températures de traitement pour les verres de phosphate non dopé et dopé par les ions terres rares, a) non dopé, b) dopé avec  $\text{Ce}^{3+}$ , c) dopé avec  $\text{Pr}^{3+}$  et d) dopé avec  $\text{Eu}^{3+}$  (1 % mole).



**Fig. IV. 10 :** Diagramme d'Arrhenius représentatif du logarithme du temps de relaxation  $\tau_{\text{relax}}$ , en fonction de l'inverse de la température des échantillons élaborés, a) non dopé, b) dopé avec  $\text{Ce}^{3+}$ , c) dopé avec  $\text{Pr}^{3+}$  et d) dopé avec l' $\text{Eu}^{3+}$  (1 % mole).

La différence entre les valeurs de l'énergie d'activation,  $\Delta E_{relax}$  et  $\Delta E_{dc}$  (Tableaux IV 2 et 3) confirme que le transport ionique à travers le verre dopé à l' $\text{Eu}^{3+}$  n'est pas seulement dû au simple mécanisme de saut. Un comportement similaire a été observé par A.A. Ali et ses collègues [32] pour un verre de tellurite de baryum dopé avec le néodyme.

Echantillons	$\Delta E_{relax}(\text{eV})$	$\tau_0$ (sec)	$R^2$	
	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$		
NZPO	0,97	$3,4 \cdot 10^{-12}$	0,996	
NZPO-Ce <sup>3+</sup>	1,14	$4,0 \cdot 10^{-13}$	0,992	
NZPO -Pr <sup>3+</sup>	0,98	$7,0 \cdot 10^{-12}$	0,999	
NZPO-Eu <sup>3+</sup>	T >413 K	0,73	$7,5 \cdot 10^{-12}$	0,993
	T <393 K	0,30	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,998

**Tableau IV 3 :** Énergie d'activation  $\Delta E_{relax}$  et facteur pré-exponentiel  $\tau_0$  de la relaxation diélectrique déterminés à partir des graphiques d'Arrhenius (Figs. 7 (a-d)).

#### IV.5 Conclusion

Dans cette étude, les verres de phosphate de zinc dopés aux ions terres rares ont été synthétisés. Ensuite, une variété de propriétés électriques et diélectriques, y compris la constante diélectrique,  $\epsilon'(\omega)$ , la perte,  $\tan \delta$ , la conductivité totale,  $\sigma_{ac}$ , les spectres d'impédance dans une gamme de fréquence allant de  $10^{-2}$  Hz jusqu'à  $10^6$  Hz et dans la

---

plage de température varie de 303 à 473 K ont été mesurés en fonction de la nature du dopant des ions terres rares (i.e ;  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ ). Le verre dopé par l'euporium montre la conductivité la plus élevée et les énergies d'activation les plus faibles, des valeurs plus basses ont été trouvées pour le verre dopé par l' $\text{Eu}^{3+}$ . Ce comportement peut être attribué à l'interaction ionique entre les dopants influençant le phénomène de transport. L'analyse d'impédance complexe du transport ionique dans ces verres a été réalisée en utilisant une fonction de réponse d'impédance de type Cole-Cole. La dépendance en température de l'exposant  $s$  a été étudiée pour expliquer le mécanisme de conduction. Les résultats expérimentaux sont soutenus par le modèle CBH. La tendance décroissante des paramètres diélectriques avec la taille des ions de terres rares suggère un degré croissant de rigidité électrique dans le réseau de verre.

---

**Référence bibliographique**

- [1] J. Majling, S. Palco, F. Hanic and I. Petrovic, *Chem. Zvesti.* 28, 294 (1974).
- [2] F. Erragh, A. Boukhari, A. Sadel and E. M Holt, *Acta Cryst.* C54, 1373 (1998).
- [3] P. Singh, S. S Das, S. A. Agnihotry, *J Non-Cryst Solids*, 351, 3730 (2005).
- [4] S.R. Elliott, *Adv. Phys.* 36, 135 (1987).
- [5] S. Kurien, J. Mathew, S. Sebastian, S.N. Potty and K.C. George, *Mater.Chem. Phys.* 98, 470 (2006).
- [6] A. K. Jonscher. *Dielectric Relaxation in Solids*.Chelsea Dielectric, London. (1983).
- [7] Austin I.G, and Mott N.F, *Advances in Physics*, 50, 757-812 (2001).
- [8] I. Mohammed, K. Abd-Allah, and M. Y. Hassaan, *Egyptian Journal of Solids*, 27, 299-308 (2004).
- [9] G.E. Pike, *Physical Review B*,6, 1572 (1972).
- [10] A. Belahcene, M. Kharroubi, Y. Bourezg, M. Harfouche, and L. Gacem, *Phys. Status Solidi B*, 2300162 (2023).
- [11] K. Otto, *Phys. Chem. Glasses*, 7 (1) 29 (1966).
- [12] M. Kharroubi, H. Assad, L.Gacem and C. Maghni, *International Journal of Ionics*, 22, 2355-2361 (2016).
- [13] J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Analysis*, John Wiley & Sons, New York, (1987).

- 
- [14] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed, HarperCollins College, Publishers, New York., (1993).
- [15] A. Feltz, *Glass Science and Technology*, edited by D. R. Uhlmann, N.J. Kreidl, Academic Press Inc, New York, (1990).
- [16] S.W. Martin, *J. Amer. Ceram. Soc.* 74, 1767–1784 (1991).
- [17] F.A. Fusco, H.L. Tuller, *Mater. Sci. Eng. B*, 13, 157–164 (1992).
- [18] A. Wojciech, L. Pisarski, G. Tomasz, S. Marta, P. Joanna, *J. Alloys Compd.*, 587 90–98 (2014).
- [19] A. Matic, L. Borjesson, A. Wannberg, R.L. McGreevy, *Solid. S. Ionics*, 86 421–424 (1996).
- [20] S. Nakayama, T. Watanabe, T. Asahib, H. Kiyono, Y.L. Aung, M. Sakamoto, *Ceram. Int*, 36, 2323–2327 (2010).
- [21] C. Kalaia, M. Kharroubi, L. Gacem, S. Balme, A. Belbel, F. Lalam, *Glass Phys. Chem*, 45, 472–481 (2019).
- [22] V. F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. Hoboken, (2012).
- [23] D.K. Kanchan, K.P. Padmasree, H.R. Panchal, A.R. Kulkarni, *Solid state ionics*. 177, 475-482 (2006).
- [24] A. Langar, N. Sdiri, H. Elhouichet, M. Ferid, *Results Phys*, 7, 1022–1029 (2017).
-

- 
- [25] M. Kassem, Nouveaux verres de Chalcogénures CdX-AgI-As<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (X = Se ou Te) : Transport-Structure-Sensibilité ionique, Thèse de l'Université du Littoral Côte d'Opale (2010).
- [26] A. Ben Hafsia, N. Rammeh, M. Farid, M. Khitouni, *Ceram. Int*, 42, 3673–3680 (2016).
- [27] C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk, *Theory of electrical polarization*, Elsevier, Amsterdam, 399–406 (1978).
- [28] K. Hariharan, R.S. Kumar, AC conductivity and electrical relaxation studies on 10CuI–60AgI–30V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses, *Mater. Chem. Phys.* 60 28–38,(1999).
- [29] C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk, *Theory of electrical polarization*, Elsevier, Amsterdam,, pp 399–406, (1978).
- [30] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectric, London, (1996).
- [31] G.C. Psarras, E. Manolakaki, and G.M. Tsangaris, *Compos. Part A*, 34 1187–1198 (2003).
- [32] A.A. Ali, M.H. Shaaban, *Solid State Sci*, 12, 2148–2154 (2010).

## CONCLUSION GENERALE

Au fil de cette dissertation, nous avons mis l'accent sur l'étude des verres à base de phosphate dopés aux ions terres rares. Elle comporte les aspects d'exploration, de caractérisation et de mise en œuvre. Cette contribution s'inscrit dans le cadre de la synthèse de nouveaux systèmes vitreux à base d'oxyde de phosphate qui sont susceptibles de présenter une bonne propriété électrique, diélectriques et optiques spécifiques.

La première partie expérimentale de ce travail de thèse est consacrée au choix un matériau le plus simple possible, afin de faciliter l'interprétation des résultats : un verre de phosphate non dopé,  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  (échantillon de référence) et des verres dopés aux ions terres rares (i.e.,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ ) à un mole %. Nous avons défini un protocole de fabrication des échantillons qui permet de contrôler le degré de substitution du dopant, et qui permet d'obtenir des échantillons pouvant être utilisés par différents dispositifs de mesure. Ainsi, nous avons pu étudier indépendamment l'effet de la fréquence, de la température et de la nature du dopant sur les propriétés électriques et diélectriques dans ces matériaux amorphes.

Les analyses spectroscopiques ont été faites à l'université de Montpellier. Les mesures sont également très riches d'information, car elles ont été réalisées sur une très large gamme de fréquences.

En résumé, dans ce travail, nous avons synthétisé un nouveau matériau vitreux de composition  $\text{Na}_{2-3x}\text{M}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$  ( $x = 0$  et 1 % molaire) (où  $M = \text{Ce}, \text{Pr}$  et  $\text{Eu}$ ) a été synthétisé par des processus de fusion et de trempe. Ensuite, la conductivité et les propriétés diélectriques ont été étudiées dans la plage de fréquence de  $10^{-2}$  Hz à 1 MHz à différentes températures (de 283 K à 473 K). À partir des résultats, les conclusions suivantes peuvent être tirées. La conductivité et l'énergie d'activation des échantillons sont significativement affectées par le rayon ionique du dopant. Le verre dopé par l' $\text{Eu}^{3+}$  montre une conductivité plus élevée et une énergie d'activation la plus faible. Ce comportement peut être attribué à l'interaction ionique entre les dopants influençant le phénomène de transport. Une analyse d'impédance complexe du transport ionique dans ces verres a été réalisée en utilisant une fonction de réponse d'impédance de type Cole-Cole. La dépendance en température de l'exposant  $s$  a été étudiée pour expliquer le mécanisme de conduction. Les résultats expérimentaux sont soutenus par le modèle CBH. La tendance à la diminution des paramètres diélectriques avec la taille des ions de terres rares suggère un degré croissant de rigidité électrique dans le réseau de verre. Au terme de ce travail, il nous apparaît que les verres de phosphate dopés aux ions terres rares doivent être considérés comme des matériaux à fort potentiel, pour lesquels les échantillons ont aussi pu être étudiés par spectroscopie EXAFS, technique non disponible au sein du laboratoire, mais accessibles dans le cadre de collaborations. Toutefois, du fait du caractère intrinsèquement désordonné des verres, ces techniques ne permettent de révéler que des caractéristiques moyennes des verres.

Ainsi, en parallèle de ces études expérimentales, des simulations par dynamique moléculaire seront effectuées pour obtenir différents environnements vraisemblables, des ions de terre rare, dans la matrice vitreuse.