

IV.1 Introduction

Les méthodes diélectriques sont aujourd'hui largement utilisées pour l'étude et la caractérisation des isolants inorganiques, du fait de la large gamme de fréquence pouvant être étudiée avec une excellente résolution. Dans le cas des verres diphosphate de la formule chimique $Na_2ZnP_2O_7$ pour la phase pure, et $Na_2Zn_{(1-x)}Co_xP_2O_7$ pour la phase dopée à différentes concentration de cobalt (1%, 2% et 5%.mole).et dans une gamme de fréquence comprise entre 10^{-2} Hz et 10^6 Hz et à différentes températures, les spectres de relaxation diélectrique (variation de la permittivité diélectrique complexe ε^* en fonction de la pulsation ω), peuvent être décomposés en une somme de réponses indépendantes suivant le principe de superposition de « Wagner ». Chacune de ces réponses est appelée « relaxation » ou « mode de relaxation » et est associée à des mouvements de dipôles permanents dans le matériau [1].

Les spectres de relaxation diélectriques peuvent être décrits en utilisant différents modèles semi-empiriques. Dans ce manuscrit, le modèle utilisé est celui de (Debye). En général, ce modèle peut comporter une, deux ou trois relaxations.

Ce chapitre est décomposé en deux parties principales, la première partie concerne l'élaboration des échantillons de la phase pure et dopée. La deuxième partie expose en détail l'analyse des résultats expérimentaux qui ont été mise en œuvre pour identifier les paramètres diélectriques $Na_2ZnP_2O_7$ dopé par le Co^{2+} utilisant des techniques d'optimisation (Relation de Debye dans le cas réel et idéal).

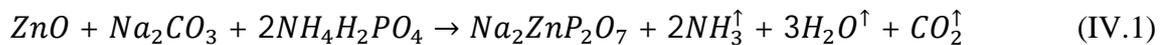
IV.2 Elaboration des verres Diphosphate

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

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

A notre connaissance, Mailing et al, 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 $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Erragh et al ont proposé une structure cristalline pour $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ [2].

Le diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ a été préparé à partir de mélanges intimes de quantités stœchiométriques de Na_2CO_3 , ZnO et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Les mélanges sont tous d'abord chauffés par palier jusqu'à 300°C , ce qui permet un dégagement progressif d'ammoniac et d'eau. Le produit est en ensuite porté à 600°C pour décomposer le carbonate, puis à 750°C pour provoquer la réaction totale. Une autre voie consiste à porter à 750°C un mélange des produits de départ NaPO_3 , ZnO selon la réaction suivante [3]:



La (Figure IV.1) décrit les différentes transitions de l'échantillon $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pour chaque température en fonction de temps.

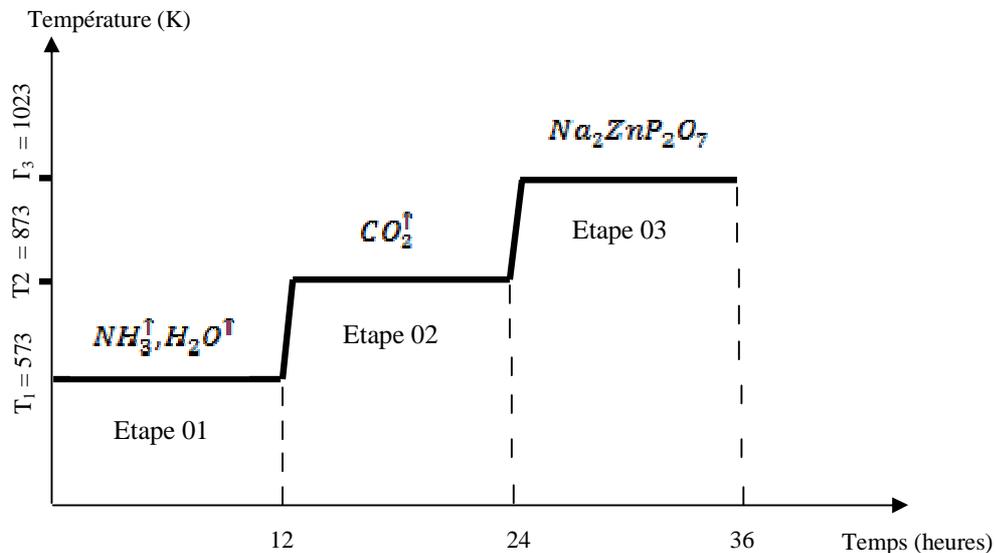
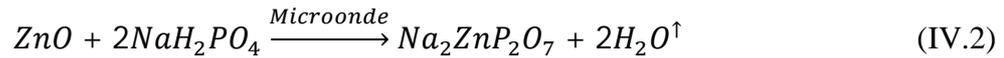


Figure IV.1 : Diagramme de chauffe de l'élaboration du verre $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

Il existe une autre méthode expérimentale pour préparer le diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Consiste de chauffer les quantités stœchiométriques des réactifs à une température égale à 720°C pendant 36 heures dans un fourneau à micro-onde [4,5].

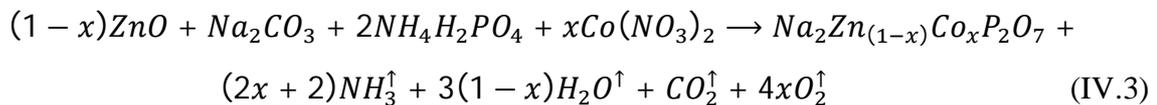
Pour la technique d'échauffement, on utilise un four à Micro-ondes d'une cuisine. Les quantités stœchiométriques de NaH_2PO_4 et ZnO sont soigneusement broyées à l'aide d'acétone de qualité spectrale et chauffé dans un four à micro-ondes de fonctionnement à une fréquence de 2,5 GHz, pour 5 à 7 cycles. Chaque cycle d'échauffement prend 1 min à 2 min de refroidissement. La fin du dernier cycle, l'irradiation été terminée et l'échantillon est refroidi dans le four, et la réaction possible qui décrit cette expérience est :



IV.2.2 Elaboration du verre $Na_2Zn_{(1-x)}Co_xP_2O_7$ de la phase dopé par le cobalt

$Na_2Zn_{(1-x)}Co_xP_2O_7$ a été obtenu à partir de chauffer les quantités molaire ZnO , Na_2CO_3 , $NH_4H_2PO_4$ et $Co(NO_3)_2$ pour des différentes température, le cycle thermique est celui décrit pour la phase pure [5].

La préparation de cette phase $Na_2Zn_{(1-x)}Co_xP_2O_7$ à partir des produits de haute pureté, environ 99,9% en proportion stœchiométrique, s'effectue selon le schéma réactionnel suivante :



IV.3 Les caractéristiques physico-chimiques

a) Spectroscopie de Vibration Infrarouge

Le spectre infrarouge du diphosphate, présenté sur la (Figure VI.2), a été réalisé entre 400 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre TFIR (voir chapitre III).

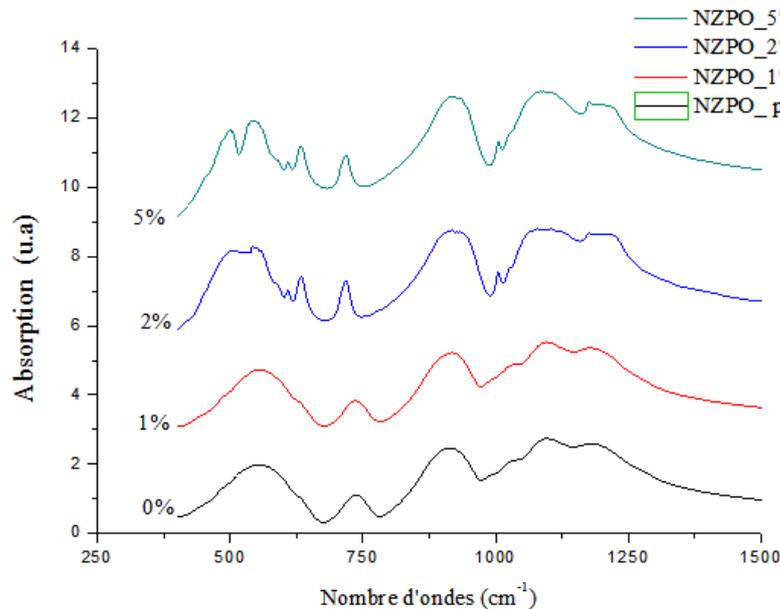


Figure IV.2 : Les spectres IR du verre diphosphate dopé par le cobalt à différentes concentrations.

b) Interprétation de la structure de verre dans les deux phases selon les spectres IR

La (Figure IV.2) représente les différents spectres IR pour différentes concentration de cobalt.

En remarque de manière plus nette que pour les fortes concentrations de cobalt, une déformation du front d'absorption fondamentale est observée. Donc, Les spectres d'absorptions des échantillons augmentent avec l'augmentation de concentration du cobalt.

Le groupement diphosphate ($\text{PO}_3\text{-O-PO}_3$) peut être décomposé en une liaison centrale P-O-P et deux groupements terminaux -PO_3 pyramidaux, les liaisons centrales étant les plus longues sont observées aux fréquences les plus faibles [6].

Les bandes observées expérimentalement sont en accord avec les données de la littérature :

- vers 1110 cm^{-1} se situe une bande large et intense correspondant aux vibrations d'élongation antisymétriques des groupes $-PO_3$;
- une autre bande intense située vers 975 cm^{-1} correspond à l'élongation antisymétrique du pont $P-O-P$.
- la bande la plus caractéristique du groupement se situe vers 740 cm^{-1} et correspond à la vibration symétrique du pont $P-O-P$.
- vers 540 cm^{-1} se trouve la vibration de déformation de la liaison de $P-O$ des groupes $-PO_3$.

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

Type de liaison	Longueur d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration
$P-O$	540	déformation de la liaison
$P-O-P$	740	Symétrique (δ)
$P-O-P$	975	Élongation antisymétrique (ν_{as})
$-PO_3$	1110	Élongation antisymétrique (ν_{as})

Tableau IV.I : Modes de vibration des liaisons phosphat / oxygène.

IV.4 Mesures diélectriques

Les quatre échantillons que nous avons étudiés se distinguent uniquement par leur concentration de cobalt : 0% (NZPO pur), 1%, 2% et 5%. Ces mesures diélectriques réalisées sur les échantillons ont permis de déterminer la permittivité diélectriques $\epsilon'_{ac}(\omega)$ (partie réel) et les pertes diélectriques $\epsilon''_{ac}(\omega)$ (partie imaginaire), dans des conditions thermiques, et sous un champ électrique.

Ces paramètres diélectriques expérimentaux sont définis par les relations mentionnés dans le chapitre précédent (chapitre II), pour montrés que le verre étudié, soit à l'état pur ou dopé, il perde sont état diélectrique à travers la polarisation de réorientation, pour identifier à travers le modèle semi-empirique les mouvements de dipôles permanents dans le matériau et leurs énergies d'activation E_{pol} .

IV.4.1 Comparaison entre les mesures réalisées avec et sans électrodes bloquantes

Pour étudier la réponse diélectrique du matériau en plaçant l'échantillon entre deux barrières isolantes [7]. Les barrières d'isolation, on entend des matériaux qui peuvent être considérés comme un diélectriques pur, c'est à dire des matériaux dont la résistance est suffisamment élevée pour s'assurer qu'aucun relaxation de polarisation se produit dans le temps étudié (ou fréquence de domaine). Dans cette étude, les barrières d'isolation ou les électrodes bloquantes sont faites d'épaisseur mince (d'ordre 10 μm) d'un film en PTFE (Polytétrafluoroéthylène).

L'idée de base derrière cette proposition est qu'aucun courant continu ne peut s'écouler à travers l'échantillon et par conséquent, que les effets de polarisation inter-faciale peuvent être limités autant que possible.

L'utilisation de ces barrières supprime visiblement la présence de la contribution à basse fréquence σ_{dc} et, par conséquent, on obtient un pic de pertes diélectriques centré à ω_{max} qu'il augmente avec l'augmentation de la température (Figure IV.3).

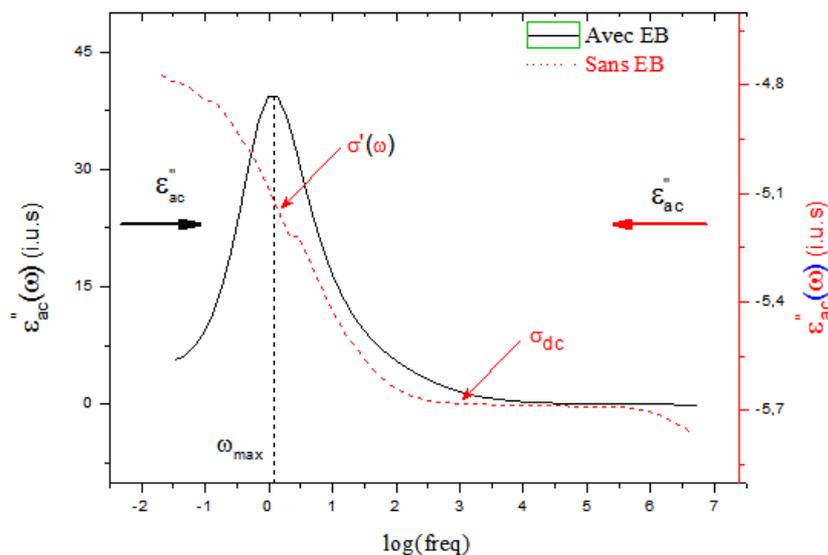


Figure IV.3 : Comparaison des signaux de perte diélectrique d'un verre à $T= 333\text{K}$ avec et sans les électrodes bloquantes.

Les (Figures IV.3) illustre parfaitement le rôle des électrodes bloquantes qui permet de diminuer la contribution diffusive de la conductivité σ_{dc} , de plus elle permet de vérifier l'additivité du deux contributions telle qu'elle est décrit dans l'équation suivante :

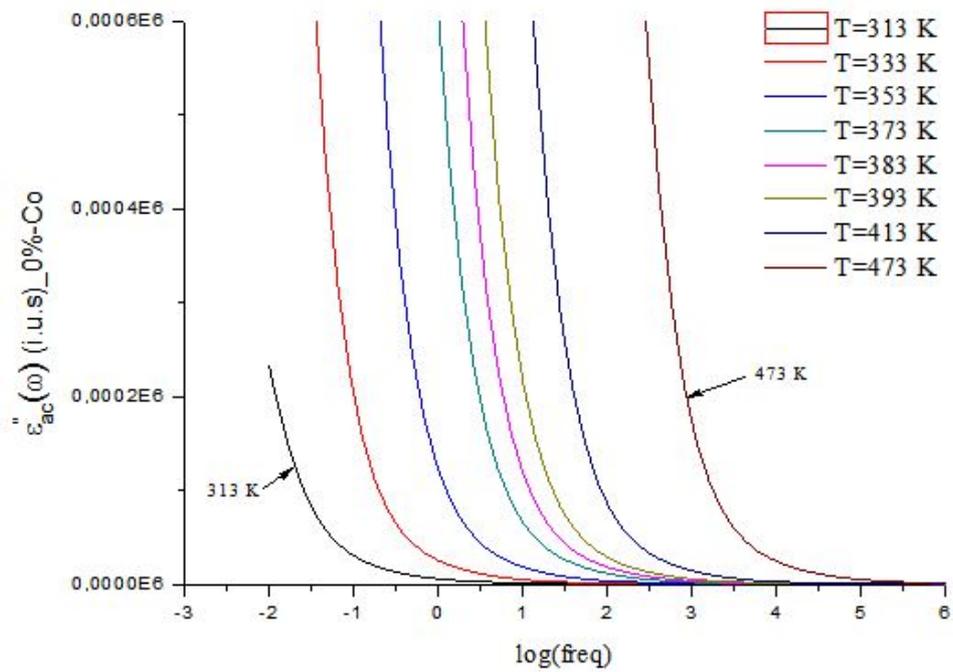
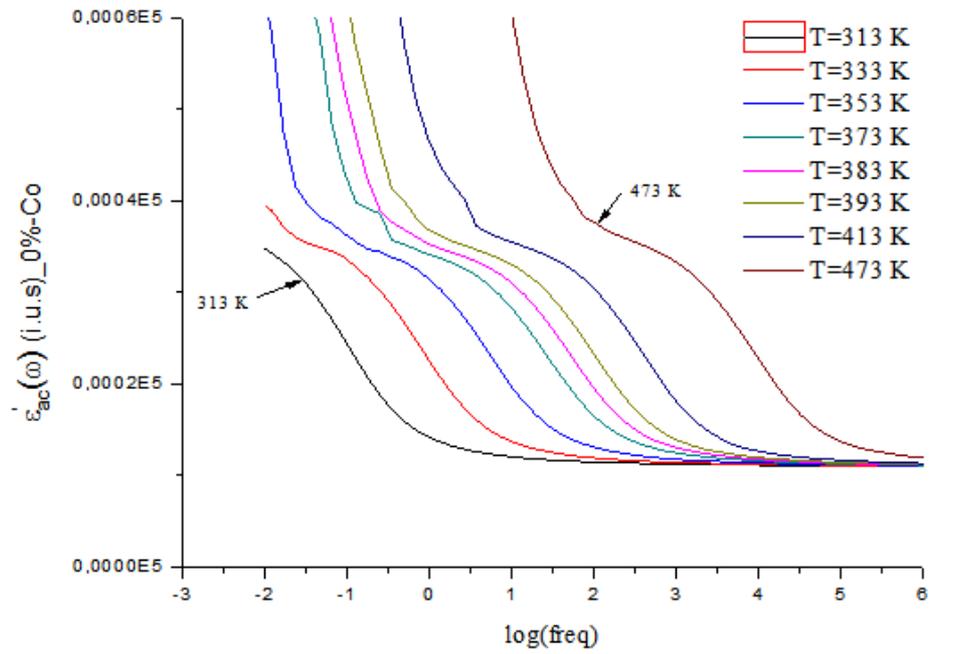
$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad (IV.4)$$

L'utilisation des barrières isolant mince n'a pas totalement empêché l'accumulation de charge d'espace à l'électrode métallique/ la barrière isolante/ l'interface de l'échantillon ionique. Bien de noter que l'utilisation des barrières plus épaisses qui permettraient de réduire cette indésirable polarisation inter-facial serait également considérablement affaiblir le signal global du diélectrique et donc empêcherait la mesure de la réponse de polarisation de relaxation.

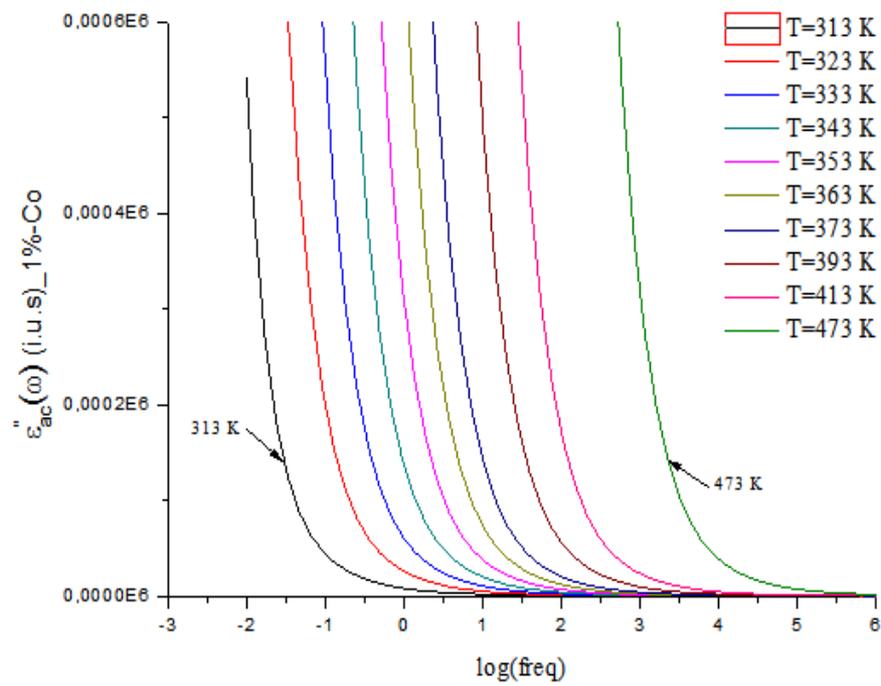
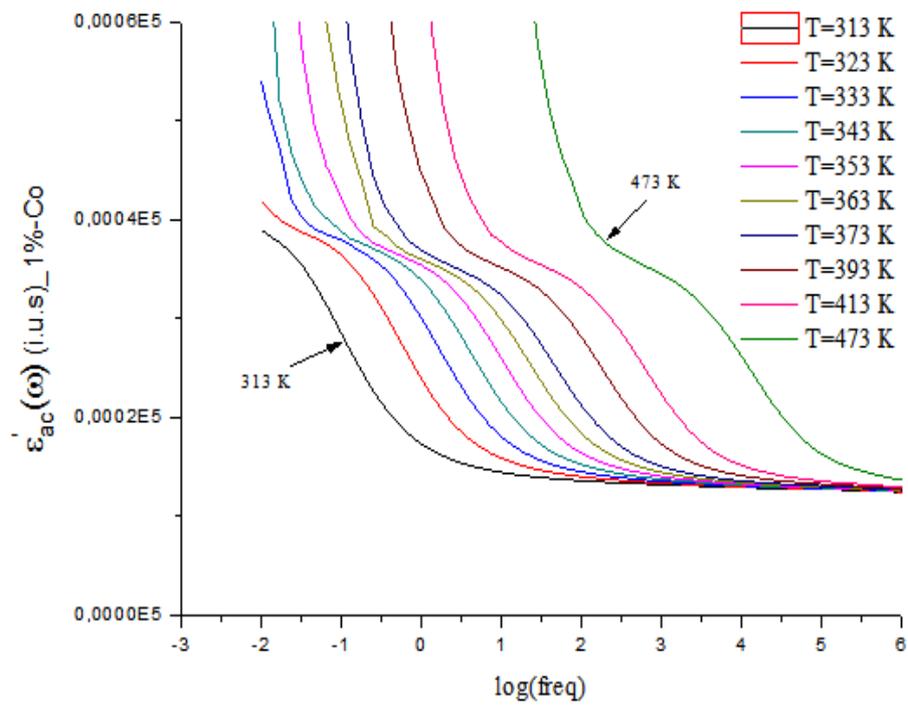
IV.4.2 Mesures des pertes diélectriques $\epsilon''_{ac}(\omega)$ en fonction de la fréquence

Les mesures diélectrique suivants sont effectués à l'aide de la spectroscopie d'impédance complexe (i.e chapitre III, §2), tel que chaque échantillon a été couvrir par un film diélectrique en PTFE, l'étude de l'état pur NZPO est utilisé comme un référence pour déterminer le processus de relaxation diélectrique à des différentes concentrations de cobalt, et de montré l'ion responsable de ce phénomène de conduction ionique.

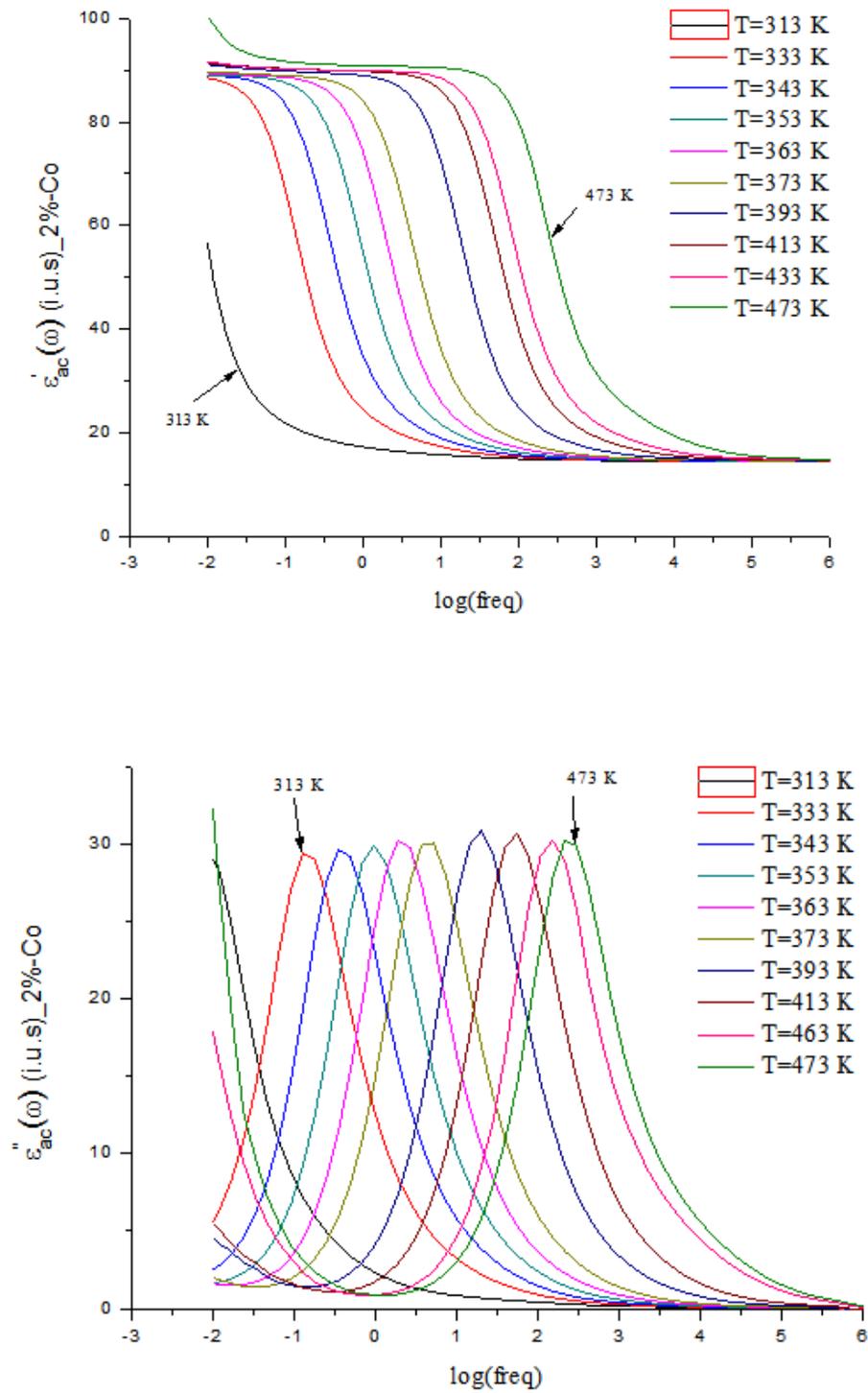
Les évolutions de $\epsilon'_{ac}(\omega)$ et $\epsilon''_{ac}(\omega)$ en fonction de la fréquence sont représentées dans les figures suivantes :



(a)



(b)



(c)

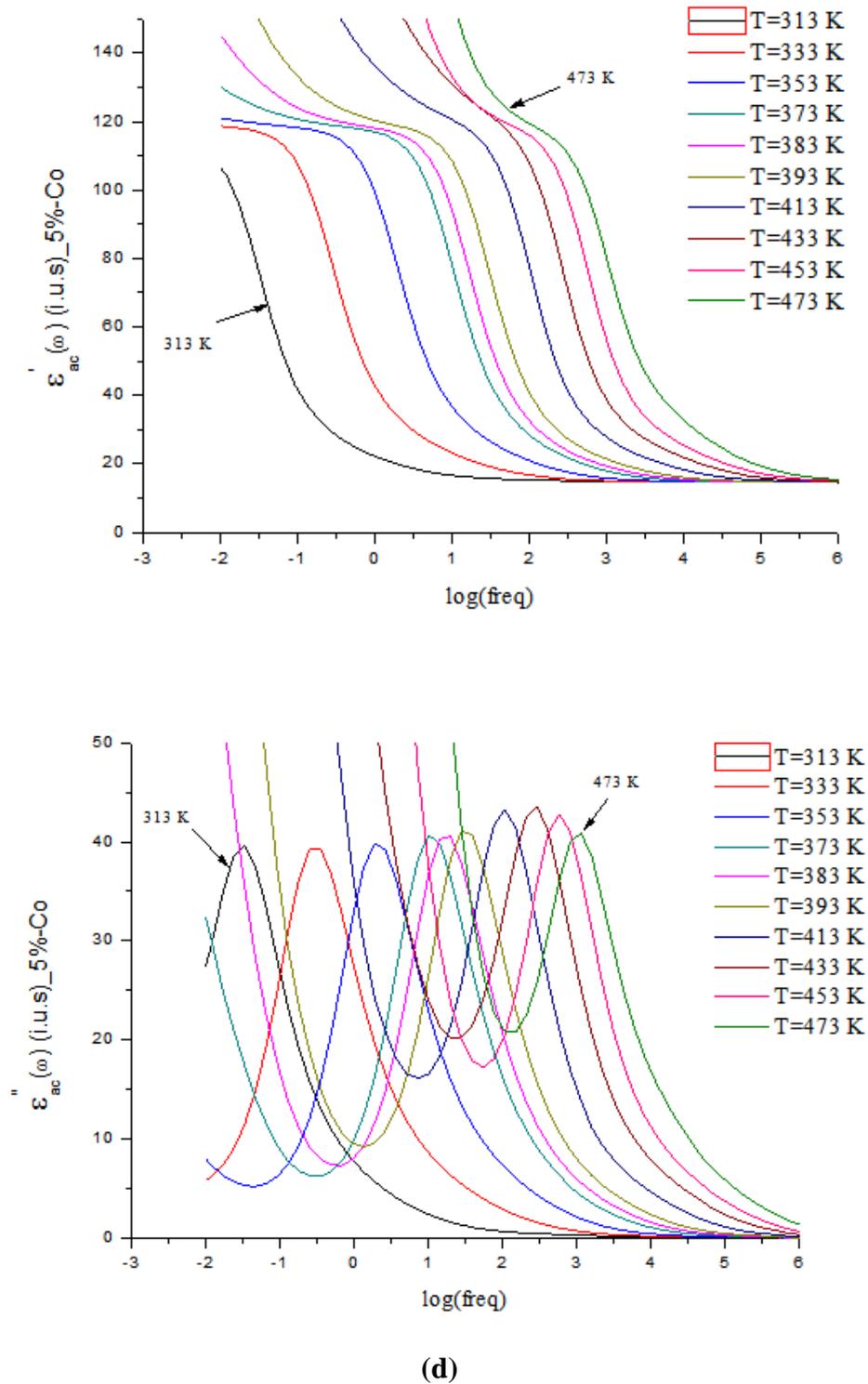


Figure IV.4: Evolution de $\epsilon'_{ac}(\omega)$ et $\epsilon''_{ac}(\omega)$ en fonction du logarithme de fréquence, a) NZPO pur (0% de Co^{2+}). b) avec 1% de concentration de Cobalt. c) avec 2% de concentration de Cobalt. d) avec 5% de concentration de cobalt.

La (Figure IV .4) montre les valeurs du temps de relaxation étant dépendante de la température, les modes de relaxations sont le plus souvent excentrés par rapport au domaine de fréquence utilisé. Autrement, que la (Figure IV.4) illustre les spectres des parties réels et imaginaires de la permittivité complexe $\varepsilon^*(\omega)$ pour différentes concentrations de cobalt.

D'après l'hypothèse suivant qu'il interprète le diélectrique parfait qui est caractérisé par $\varepsilon'' = 0$, et un "bon" diélectrique est caractérisé par un ε' constant, et une faible valeur de ε'' [6].

Remarquons que la variation de la permittivité réelle $\Delta\varepsilon'(\omega)$ en fonction de la fréquence et la température, pour les phases pure et dopée par 1% de cobalt est négligeable par rapport leur variation pour les phases dopées par 2% et 5% de cobalt. Et pour la partie imaginaire (pertes diélectrique) $\Delta\varepsilon''(\omega)$, remarquons que pour les deux premières phase (pure et 1% de cobalt) pas de variation en fonction de la fréquence, et l'autre coté des deux concentration(2% et 5% de cobalt) la variation de $\Delta\varepsilon''(\omega)$ est importante par rapport la fréquence et la transition thermique.

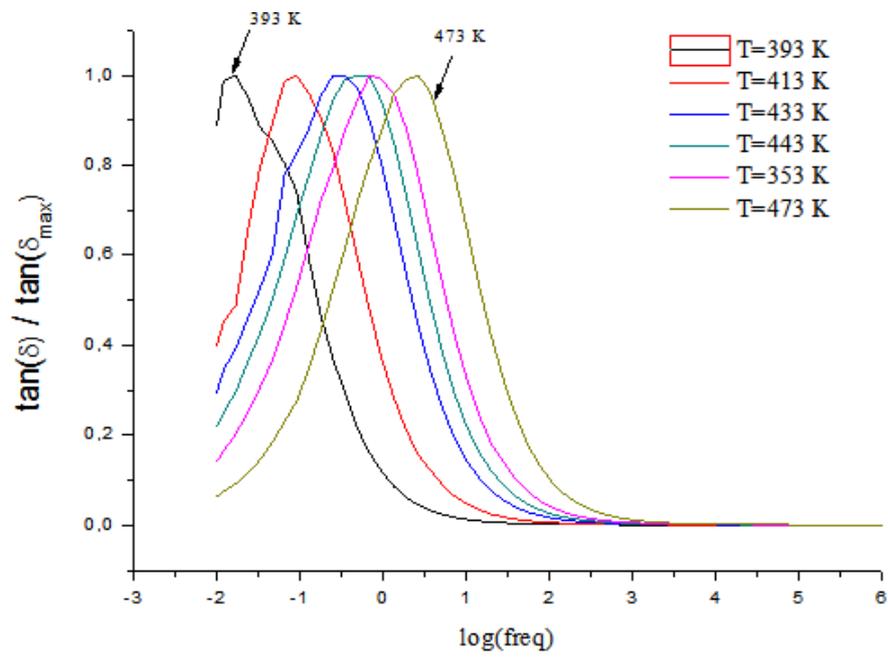
Autrement, la courbure de la permittivité réelle $\varepsilon'_{ac}(\omega)$ présente une transition des valeurs de $\varepsilon_s(\omega)$ à basse fréquence, vers les petits valeurs de $\varepsilon_\infty(\omega)$ pour des hautes fréquences. Et les réponses de la permittivité complexe $\varepsilon''_{ac}(\omega)$ sont des pics de forme gaussienne centrés à ω_{max} c'est le point de résonance, ou le point d'inflexion pour $\varepsilon'_{ac}(\omega)$ tel que $\omega_{max}\tau = 1$, ces réponses qui varie avec la fréquence montrés qu'il est adapté avec le modèle universel de Debye (i.e. chapitre III).

En guise que le phénomène de relaxation diélectrique suit la variation de la partie imaginaire de la permittivité complexe $\Delta\varepsilon''(\omega)$, donc le phénomène de polarisation d'orientation existe seulement pour les concentrations (2% et 5% de cobalt).

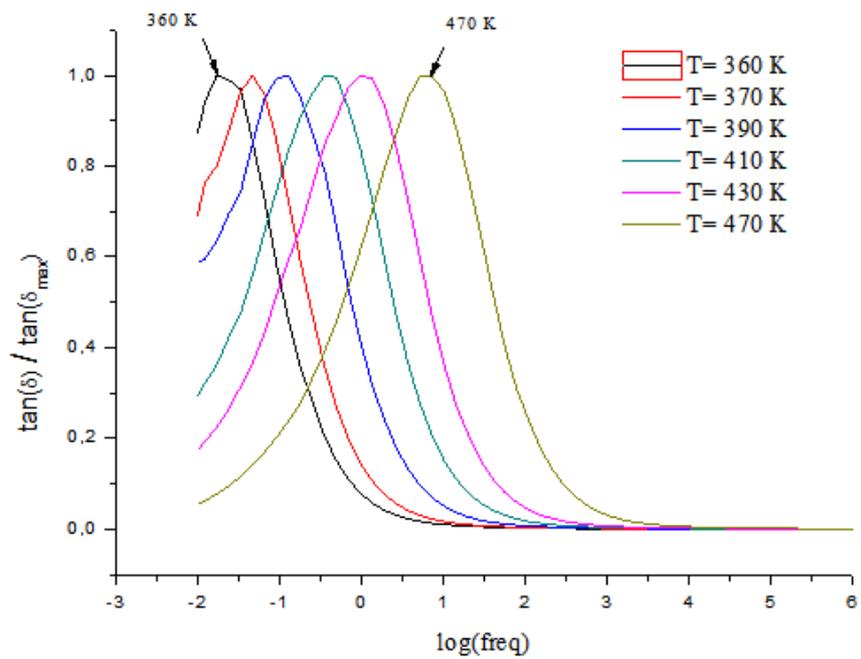
Les pertes diélectriques sont généralement exprimées en fonction de la tangente de perte diélectrique définie comme le rapport entre la partie imaginaire et la partie réelle de la permittivité complexe $\varepsilon^*(\omega)$:

$$\tan \delta = \varepsilon''_{ac}(\omega)/\varepsilon'_{ac}(\omega) \quad (IV.5)$$

Les (Figure VI.5) expriment les pertes diélectriques $\tan \delta$ pour les quatre échantillons :



(a)



(b)

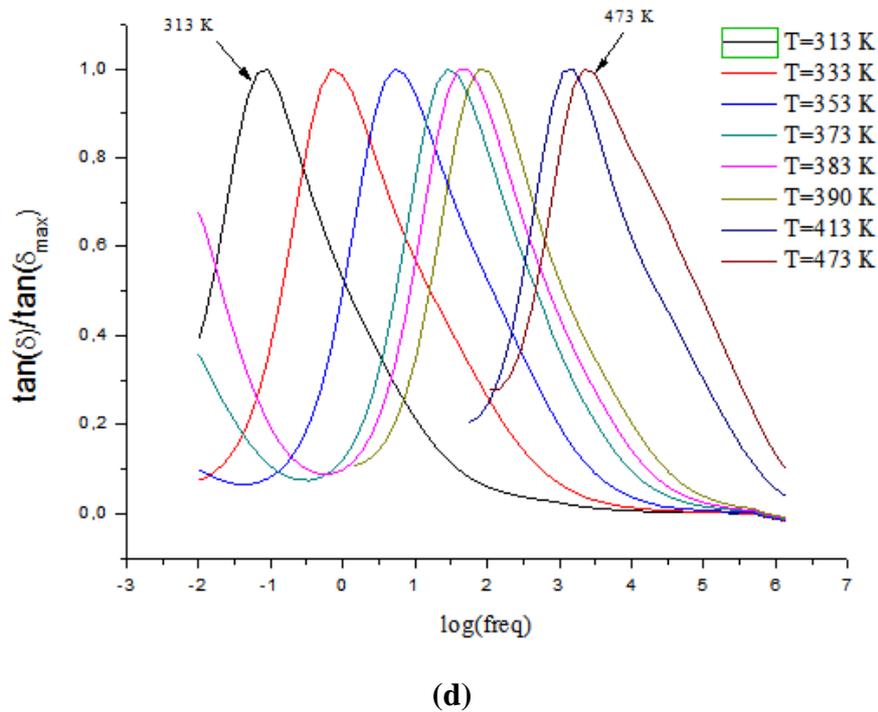
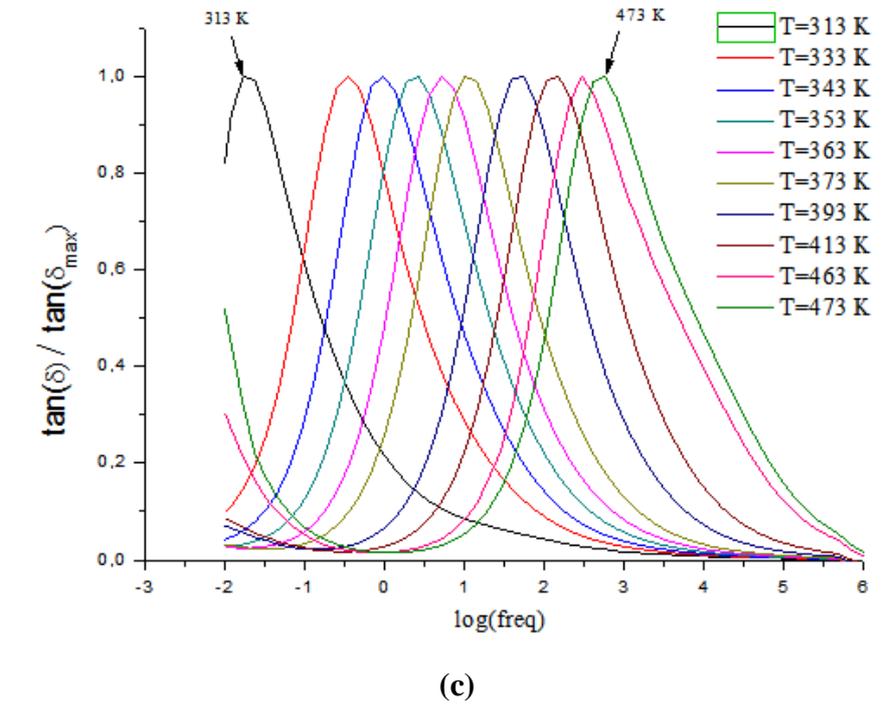


Figure IV.5 : Les pertes diélectriques $\tan \delta$ normalisées en fonction du logarithme de fréquence pour différentes températures de traitement. **(a)** la phase pure **(b)** dopé par le cobalt 1% **(c)** dopé par le cobalt 2% **(d)** dopé par le cobalt 5%.

Le changement dans les propriétés diélectrique du verre en fonction de la température et la fréquence indique que les pertes diélectriques augmentent quand la concentration de cobalt augmente, mais les résultats de $\tan \delta$ (Figure IV.5- (a) et (b)) liée à la phase pure et dopé (1%.mole de cobalt), montrent qu'il existe des pertes diélectriques, c'es-à-dire que le cobalt n'est qu'un intermédiaire pour renforcer le phénomène de polarisation de relaxation.

IV.4.3 Détermination de l'énergie d'activation E_{max} et du facteur pré-exponentiel τ_0

La détermination de l'énergie d'activation E_{max} et du facteur pré-exponentiel τ_0 qui est le temps de relaxation initial pour un système idéal, on doit tracer la courbe qui lie le temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température $\log \tau = f(1000/T)$, et cette courbe vient d'après le développement de la relation d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_{max}}{KT}\right) \quad (IV.6)$$

Où E_{max} (en eV): est l'énergie nécessaire à la réorientation d'un dipôle, elle est assimilée à la valeur énergétique de la barrière de potentiel à franchir par le porteur de charge pour effectuer un saut.

τ_0 : le temps de relaxation initial en sec.

T : la température en Kelvin.

K : le constante de Boltzman avec $K= 8,6164 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$.

La (Figure IV.6) montre l'ajustement des valeurs logarithmique de temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour un système idéal, et ces valeurs forment une ligne droite permet d'extraire la valeur de la pente pour déterminer E_{max} , et la valeur de l'interception avec l'axe des $\log(\tau)$ qui donne directement la valeur de τ_0 .

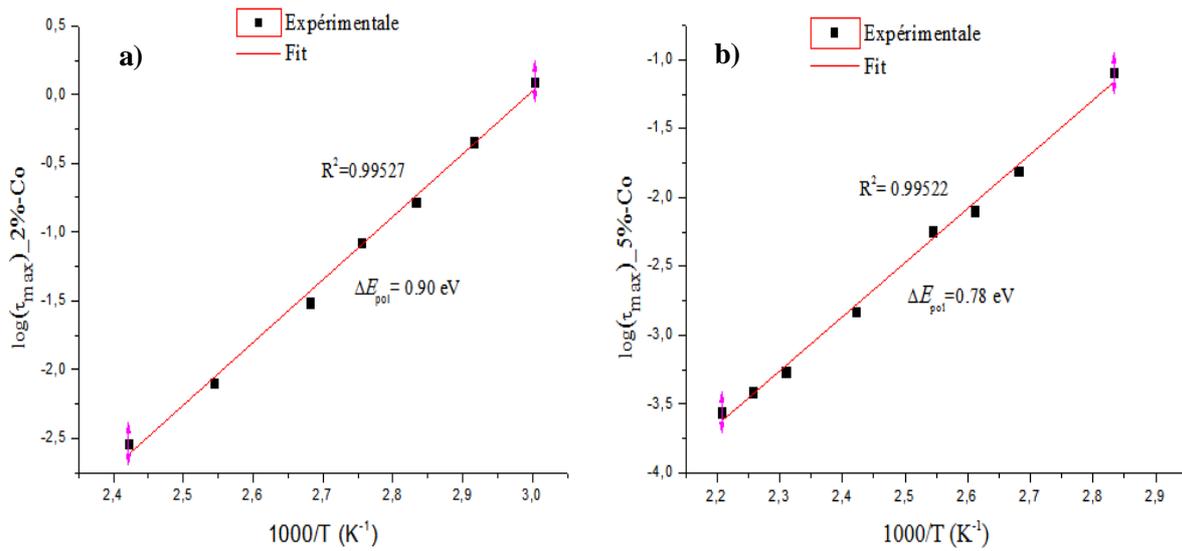


Figure IV.6 : Diagramme d'Arrhenius représentatif du logarithme du temps de relaxation τ_{\max} en fonction de l'inverse de la température (a) concentration de cobalt 2% (b) concentration de cobalt 5%.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant:

Concentration du Cobalt	E_{\max} (Energie d'activation)	τ_0 (facteur pré-exponentiel)	R^2 (Coefficient de corrélation)
2% du Co^{2+}	0,90 eV	$4,02 \cdot 10^{-14}$ sec	0,99527
5% du Co^{2+}	0,78 eV	$4,9103 \cdot 10^{-13}$ sec	0,99522

Tableau IV.2 : Les valeurs de l'énergie d'activation E_{\max} et le facteur pré-exponentiel τ_0 , d'un verre NZPO dopé par le cobalt pour les concentrations 2% et 5% du Cobalt (Co^{2+}), pour un système idéal.

IV.5 Interprétation des résultats expérimentaux

IV.5.1 Modélisation du phénomène de polarisation

Les expositions anciennes des caractéristiques habituelles attendues pour une relaxation diélectrique associée au mécanisme de réorientation dipolaire, implique que sa forme ne dépend pas aux conditions expérimentales telles que le chauffage et le refroidissement et sur l'application d'un champ électrique continu constant (SIC). Au contraire, celle-ci est considérablement modifiée par les environnements expérimentaux [8].

Il peut donc être conclu que se pose le mécanisme de polarisation complexe qui correspond à la construction d'une capacité due à la diffusion et donc de l'accumulation de charges ioniques à l'échantillon / barrières isolantes. Il convient de noter, par exemple un signal de polarisation de charge d'espace également se produit lorsqu'aucune barrière d'isolation n'est utilisée, mais, dans ce cas (avec la barrière de PTFE), il est encore plus prononcée et moins facilement de séparé la réponse dipolaire intrinsèque.

Ainsi, l'utilisation de la barrière d'isolation et les conditions non isothermes semble être un outil pratique expérimentale pour isoler la réponse diélectrique du matériau, et par conséquent de les analyser avec plus de confiance.

Par exemple, une analyse plus détaillée d'un pic $\varepsilon''(\omega)$ mesurée à $T = 333$ K a été réalisée pour des différentes concentrations de Cobalt (2%, 5%), (voir la (Figure IV.7)).

Comme déjà souligné à partir de la comparaison des différents spectres de $\varepsilon''(\omega)$, un modèle simple basé sur la distribution des barrières énergétiques $G(\Delta E_{pol})$ a été supposé de telle sorte que la fonction de relaxation des pertes diélectrique correspondante, il utilisé pour simulé les pics expérimentaux pouvait être déduite à partir de l'hypothèse suivant :

D'abord, la grandeur de la réponse de l'échantillon correspond à celle d'un ensemble de sauts ioniques indépendants qui maintenus à une température constante $T = 333$ K, alors la fonction de pertes diélectrique obéit la formule suivante :

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_0^\infty G(\Delta E_{pol}) \frac{\omega \tau_{pol}}{1 + \omega^2 \tau_{pol}^2} \quad (IV.7)$$

Où $G(\Delta E_{pol})$ est la fonction de distribution de dipôles sélectionnés par le même temps de relaxation (τ_{pol}) et la barrière de potentiel (ΔE), telle que :

$$G(\Delta E_{pol}) = \frac{A}{\gamma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp - \left[\frac{(E_{pol} - E_e)^2}{\gamma^2} \right] \quad (IV.8)$$

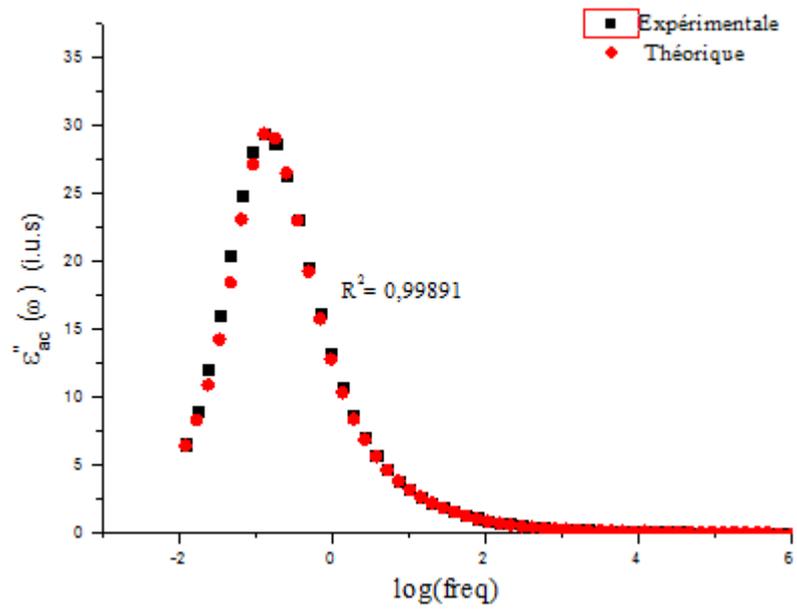
IV.5.2 Comparaison entre l'expérience et le modèle théorique

Les figures suivantes (Figures IV.7.8) illustrent la simulation des résultats expérimentaux de la spectroscopie d'impédance complexe, telles que les valeurs de la partie imaginaire de la permittivité complexe $\varepsilon''(\omega)$ ont été ajusté selon une distribution de type gaussienne, de but d'extraire le spectre des énergies d'activation.

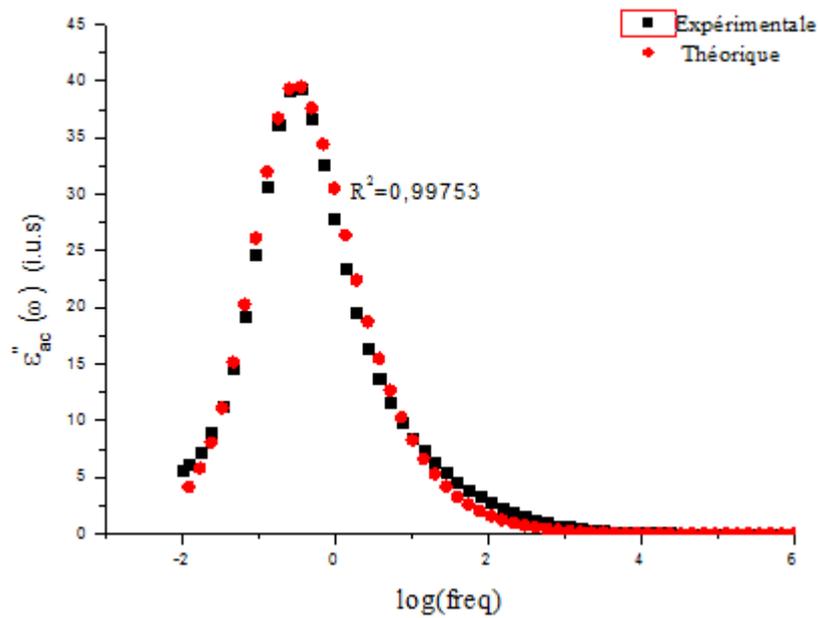
Dans ce qui précède, nous avons précisé comment il est possible d'exprimer le comportement de la permittivité complexe en fonction de la fréquence et de la température, sous la forme citée dans l'équation IV.7. Maintenant on va s'intéresser à la simulation à l'aide d'un programme Mathcad, des pics expérimentaux de la perte diélectrique utilisant l'équation IV.8.

Les (figures IV.7.a,b), confirment la concordance parfaite entre les résultats expérimentaux et théoriques, pour les différentes températures de traitement (dans notre cas TT = 333K et pour les autres TT voir l'annexe), les paramètres d'ajustement sont rassemblés dans le tableau IV.3. Une aussi bonne simulation du signal expérimental n'a été possible qu'en ayant recours aux fonctions de distributions $G(\Delta E_{pol})$.

La décomposition nous amène à les considérer comme une somme de 3 fonctions gaussiennes, telle que le prévoit la modélisation. Chaque fonction gaussienne est centrée autour d'une valeur de ΔE_e supposée la plus probable (Figure. IV.8).



(a)



(b)

Figure IV.7 : Comparaison entre les signaux expérimental et calculé d'un verre portée à $T = 333$ K. (a) dopé par 2%.mol de Cobalt, (b) dopé par 5%.mol de Cobalt.

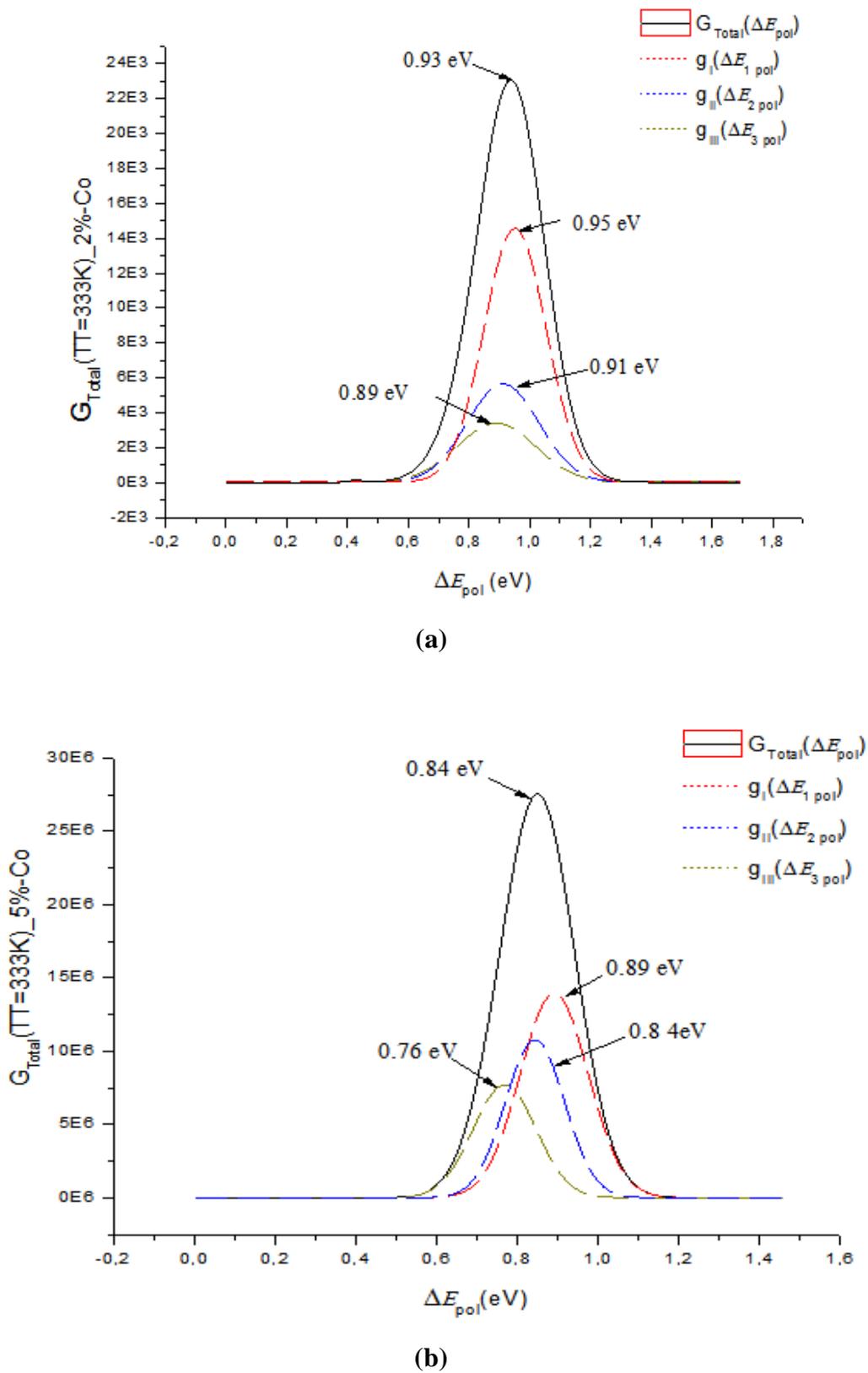


Figure IV.8 : Fonction de distribution en énergies d'un verre ZNPO dopé par le cobalt (a) dopé par 2% de Cobalt, (b) dopé par 5% de Cobalt.

Les quatre échantillons sont examinés pour différentes concentrations de cobalt (pur, 1%, 2% et 5%.mole), ils ont été étudiés par la SIC.

Les valeurs des énergies déterminés sur chaque échantillon sont calculées en utilisant une analyse par le logiciel Mathcad que nous avons le mentionné.

Cette analyse est fondée sur le modèle de Debye, qui attribue les mécanismes de saut des cations, responsables de la polarisation dans ces matériaux, à des fluctuations thermiques et sous l'effet du champ, créant une distribution gaussienne des temps de relaxation. Pour cette raison, on fait une analyse par distribution de temps de relaxation. On cherche à reproduire l'évolution observée expérimentalement sur les mouvements des charges, dans laquelle on a introduit une fonction de distribution $G(\Delta E_{pol})$ qui nous semble de nature à rendre compte du comportement de l'échantillon.

Dans ce but, nous avons supposé tout d'abord que les interactions entre les dipôles peuvent être négligées en première approximation et nous avons considéré ensuite que les différents niveaux d'énergie sur les quelle se positionnent les porteurs de charges, sont due à l'existence de fluctuation thermique et la variation du champ appliqué au sein de l'échantillon. Nous avons donc choisi d'assimiler la fonction $G(\Delta E_{pol})$ à une somme de gaussiennes.

La fonction $G(\Delta E_{pol})$, utilisée pour rendre compte des résultats obtenus expérimentalement, apparaît comme la somme de trois fonctions gaussiennes, centrées sur trois valeurs différentes de l'énergie ΔE_{pol} . Ces valeurs sont portées dans le tableau IV.3, où nous avons répertorié les énergies attribuées de la sorte, dans les différents sites susceptibles d'accueillir les cations en fonction des taux d'occupation des sites.

Chacune de ces gaussiennes élémentaires, issue de la décomposition des pics d'énergies, est associée à un type de site anionique. Les énergies associées aux sauts des cations de sodium dans les sites I, II et III, sont notés respectivement $\Delta E_{pol}(I)$, $\Delta E_{pol}(II)$ et $\Delta E_{pol}(III)$. Leurs valeurs sont attribuées sachant que pour les trois types de site des ions de sodium dans l'échantillon, il a été montré que $\Delta E_{pol}(I) > \Delta E_{pol}(II) > \Delta E_{pol}(III)$.

Le taux d'occupation des sites sont notées respectivement $A_i(I)$, $A_i(II)$ et $A_i(III)$, nous constatons qu'elles se classent, en générale, dans le même ordre numérique que les énergies associées, voir le tableau IV.3.

	Paramètres Gaussiennes	$\Delta E_{pol} (eV)$	γ	Aire	$A_i \%$
2% de Co^{2+}	G_{tot}	0,93	0,22397	6 484,88153	
	Site I	0,95	0,20406	3719,72601	57,36 %
	Site II	0,91	0,23652	1668,02469	25,72 %
	Site III	0,89	0,25933	1097,13083	16,92 %
5% de Co^{2+}	G_{tot}	0,84	0,18667	$6,43047 \cdot 10^6$	
	Site I	0,89	0,16826	$2,9398 \cdot 10^6$	45.71 %
	Site II	0,84	0,14679	$1,97939 \cdot 10^6$	30.78 %
	Site III	0,76	0,15704	$1,51128 \cdot 10^6$	23.51 %

Tableau IV.3 : Paramètres d'ajustement des trois gaussiennes pour les concentrations de 2% et 5% de Co^{2+} à $T=333$ K.

Nous avons montré que les pics d'énergies sont engendrés par la relaxation des cations sodium distribués dans trois types de sites du réseau NZPO dopé par le cobalt, notés I, II et III.

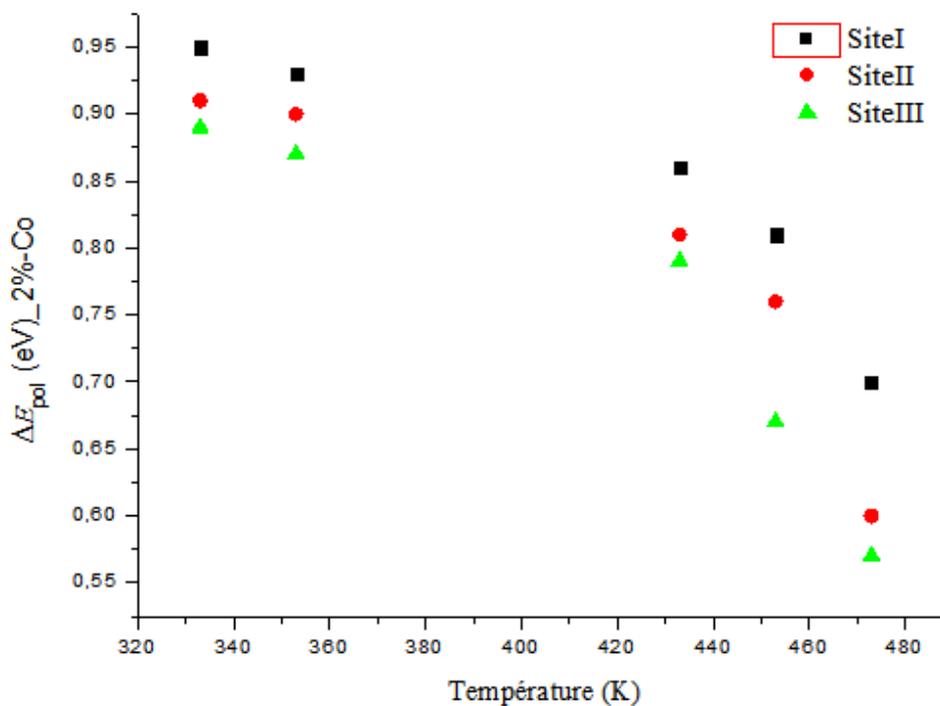
La plus faible valeur de l'énergie d'activation est centrée à 0,89 eV pour la concentration de 2%, et à 0.76 eV pour la concentration de 5%, tandis que le plus important se situe autour de 0,95 eV (2%.mole) et de 0.98 eV (5%.mole) qui sont proches à leurs valeurs centrales E_e .

Ces résultats montrent que la distribution obtenue ici est importante et souligne clairement que l'environnement des cations de sodium varie tout au long de la structure vitreuse. Et lorsque l'on enrichit l'échantillon par le cobalt, les valeurs de l'énergie d'activation vont diminuer, et puisque le phénomène de relaxation dans ce cas de diphosphate est associés à la polarisation ionique basé sur la diminution de la barrière énergétique ΔE_e , dépendant de la température et la fréquence du champ électrique appliqué (Figure IV.8).

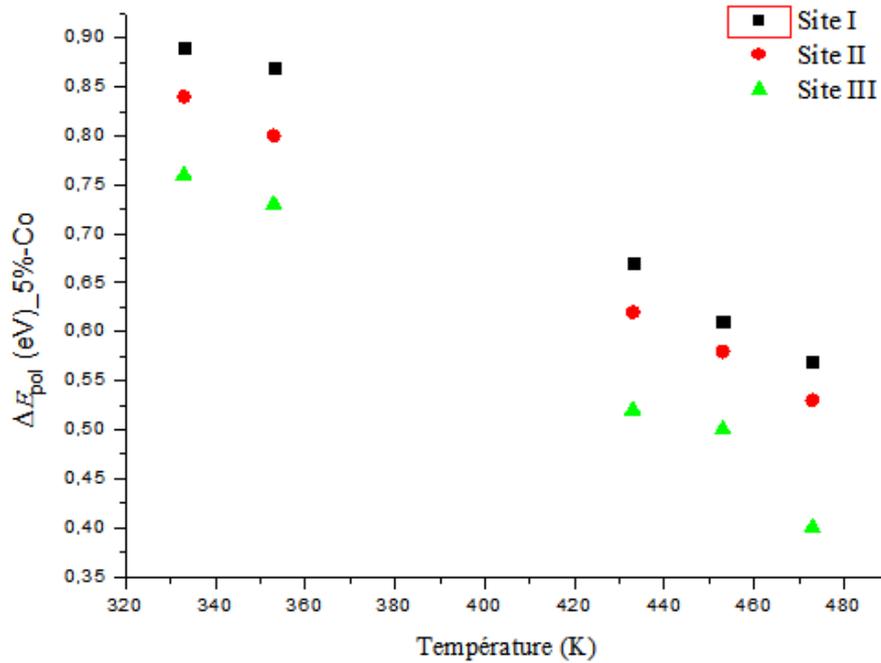
D'après l'image que nous nous sommes donnée pour illustrer le processus de relaxation diélectrique, les énergies rendent compte de l'hétérogénéité de l'interaction de l'ion sodium avec son environnement, suivant le type de site. Cela semble confirmer l'hypothèse qui attribue l'existence des trois fonctions gaussiennes aux variations de géométrie et l'environnement des sites d'accueil des ions sodium dans les trois types de sites accepteurs d'oxygène.

N.B : Les sites responsables du processus du phénomène de polarisation, ne sont pas exactement définis, mais ils pourraient être liés à l'interaction qui existe entre l'ion et son environnement.

Une illustration de l'évolution des énergies déterminées en fonction de la température sur la (Figure IV.8).



(a)



(b)

Figure IV.8 : Evolution de l'énergie des divers site, en fonction de la température (a) verre NZPO dopé par 2%.mol de Cobalt, (b) verre NZPO dopé par 5%.mol de Cobalt.

Cette figure illustre que, l'étude de coordinance de chaque cation inséré dans un site, et les distance de liaison de ce cation avec les atomes d'oxygène constituant le site, nous ont suggéré d'adopté la séquence des énergies précédente, dans le verre diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé par le cobalt que : $\Delta E_{pol}(I) > \Delta E_{pol}(II) > \Delta E_{pol}(III)$.

IV.6 Conclusion

L'étude des propriétés diélectriques des verres Diphosphate dopé par le cobalt dans un domaine de température (de 293K à 473K) et de fréquence (de 10^{-2} à 10^6 Hz) a conduit à la mise en évidence d'un phénomène de relaxation diélectrique à travers d'une polarisation dipolaire et charge d'espace, et cette dernière est éliminée par l'ajout d'un film PTFE.

Ce travail présente une analyse des mesures de la SIC sur un verre de diphosphate dopé avec du cobalt en concentrations différentes. Cette technique révèle un outil très intéressant pour l'analyse des mouvements de cations (le sodium, dans le présent ouvrage) dans ce verre. Dans ces matières, le sodium est supposé se déplacer à l'intérieur d'un site donné par un mouvement brownien dessus d'une barrière de potentiel ΔE_{pol} .

En raison, des fluctuations thermiques et de la complexité de la structure, il est possible de caractériser le verre par une fonction de répartition $G(\Delta E_{pol})$. Les résultats présentés ici démontrent qu'il est possible d'obtenir des renseignements précis sur la structure de ces matériaux: l'énergie des sites de surface et de sa répartition ainsi que la distribution des cations échangés dans ces sites.

Enfin, Grâce à cette analyse de la topologie, il est possible d'obtenir des informations sur l'hétérogénéité de la surface du verre NZPO dopé avec du cobalt.

IV.7 Référence Bibliographiques

- [1] Blythe A.R., Electrical Properties of Polymers, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, (1979).
- [2] J. Barthe, T. Barthe and D. Blanc, "Verres Réfract". 32 (6) (1978).
- [3] L. GACEM « Cristalogenèse et caractérisation du diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et dopé et de la solution solide de type pérovskite $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ », Univ-Biskra, Algerie (2010).
- [4] B. Vijaya Kumar, M.Vithal, «Luminescence ($\text{M}=\text{Mn}^{2+}$, Cu^{2+}) and Electron Spin Resonance ($\text{M}=\text{Gd}^{3+}$, Cu^{2+}) of $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ », Departement of chemistry, Osmania University, India (2012).
- [5] Belharouak, P. Gravereau, C. Parent, J.P. Chaminade, E. Lebraud and G. le Flem, J. Solid State Chem,(2000).
- [6] N.FINCK, «Effets de la température sur les mécanismes d'interaction entre les ions europium (III) et uranyle et le diphosphate de zirconium», Universté PARIS XI ORSAY, (2006).
- [7] M. Abid, M. Et-tabirou, M. Taibi, Materials Scien. And Engineer. B97 (2003) 20-24.
- [8] A.MEJDOUBI « Étude par simulation numérique des propriétés diélectriques d'hétérostructures multiphasiques contenant des inclusions de forme arbitraire », Université de Bretagne Occidentale, France (2007).