



HAL
open science

Verres et vitrocéramiques diélectriques titano-phosphatés pour le stockage électrostatique de l'énergie

El Mehdi Haily

► To cite this version:

El Mehdi Haily. Verres et vitrocéramiques diélectriques titano-phosphatés pour le stockage électrostatique de l'énergie. Matériaux. Université Moulay Ismail, 2020. Français. <NNT : >. <tel-03168049v2>

HAL Id: tel-03168049

<https://theses.hal.science/tel-03168049v2>

Submitted on 15 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

THESE DE DOCTORAT

N. O. 040/2020

Présentée par :

HAILY El Mehdi

Discipline : Chimie

Spécialité : Physico-Chimie des matériaux

Verres et vitrocéramiques diélectriques titano-phosphatés pour le stockage électrostatique de l'énergie

Soutenue le 05/12/2020 devant le jury composé de :

Pr. BEJJIT Lahcen	PES, Ecole Supérieure de Technologie - Meknès	Président
Pr. BENMOKHTAR Said	PES, Faculté des Sciences - Ben M'sick	Rapporteur
Pr. EL OMARI Mohamed	PES, Faculté des Sciences - Meknès	Rapporteur
Pr. HADDAD Mustapha	PES, Faculté des Sciences - Meknès	Rapporteur
Pr. BENTAYAB Amar	PES, Faculté des Sciences - Meknès	Examineur
Pr. EL BOUARI Abdeslam	PES, Faculté des Sciences - Ben M'sick	Examineur
Pr. MANOUN Bouchaib	PES, Faculté des Sciences et Techniques - Settat	Examineur
Pr. BIH Lahcen	PES, ENSAM - Meknès	Directeur de thèse

HAILY EL Mehdi

Email: hailyelmehdi@gmail.com

RG: <https://www.researchgate.net/profile/El-Mehdi-Haily>

À la mémoire de ma grand-mère Khadija

*Puisse Dieu vous avoir en sa sainte miséricorde et que ce
travail soit une prière pour votre âme.*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Physico-Chimie la Matière Condensée (PCMC) de la Faculté des Sciences de Meknès sous la direction de Monsieur ***Lahcen BIH***. Cette thèse fut financée par la fondation OCP que je remercie énormément et fut incluse dans le projet «MAT-BIH-01-2017» dont je remercie tous les membres pour m'avoir aidé tout au long de mon travail.

Ma gratitude la plus profonde et la plus sincère va à mon directeur de thèse, Professeur ***Lahcen BIH***. Sans son soutien, sa disponibilité, ses encouragements et sa patience, cette étude n'aurait pas abouti. Ses excellents conseils, ses nombreuses suggestions et discussions précieuses ont non seulement rendu possible cette thèse, mais m'ont également appris une approche académique appropriée et méticuleuse de la recherche scientifique, pour laquelle je voudrais lui exprimer ma plus profonde reconnaissance et lui dire mille mercis.

Je tiens également à remercier le professeur ***Abdeslam EL BOUARI*** pour son aide, son enthousiasme et sa confiance non seulement pendant ma thèse, mais tout au long de mes études universitaires. Merci infiniment de m'avoir accueilli chaleureusement dans votre laboratoire, de m'avoir fait bénéficier de vos conseils avisés et de votre riche expérience dans la chimie des matériaux.

Je voudrais remercier les membres du jury, plus particulièrement, M. ***Lahcen BEJJIT***, Professeur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Meknès, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

J'exprime ma profonde gratitude aux professeurs, ***Said BENMOKHTAR***, ***Mohamed EL OMARI*** et ***Mustapha HADDAD***, rapporteurs de cette thèse, d'avoir accepté de faire partie de mon jury et de l'intérêt qu'ils ont porté à l'égard de mes travaux de recherche. Les remarques, conseils et critiques qu'ils m'ont donnés ont permis d'améliorer significativement la qualité de cette thèse. J'espère avoir, de mon côté, répondu à leurs attentes.

Merci à M. le professeur ***Bouchaib MANOUN*** pour être venue d'aussi loin examiner mes travaux, ainsi que pour ses encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer durant ce travail. Je remercie également les professeurs ***Abdeslam EL BOUARI*** et ***Amar BENTAYAB*** d'avoir bien voulu participer à ce jury de thèse.

Mes vifs remerciements s'adressent au M. ***Mimoun EL MARSSI***, Professeur et Directeur de Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) à l'Université de Picardie Jules Verne de m'avoir offert l'opportunité d'effectuer un stage au sein du LPMC, et M. ***Abdelilah LAHMAR***, Professeur et Ingénieur de Recherche à l'Université de Picardie

Jules Verne pour l'aide et l'intérêt qu'il a porté à mon stage à Amiens, pour avoir toujours répondu à mes questions et merci pour ses discussions fructueuses et son regard constructif sur mes travaux.

Je remercie M. *Mohamed AZROUR*, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques d'Errachidia de m'avoir accueilli et aidé à réaliser les analyses thermiques des verres.

Bien sûr, je n'oublie pas tous ceux que j'ai pu côtoyer à Meknès et qui m'ont soutenu, encouragé ou fait rire et en particulier mes comparses de laboratoire Meryem et Bouchra. Mais aussi Said, Hicham et Leila.

Un remerciement particulier pour mes collègues de laboratoire LPCMA, Sanaa, Said, Khalid, Ahmed, Asmaa, Hajar, Ibtissam et Hanane pour tous les échanges scientifiques et les moments passés ensemble, c'était une ambiance agréable. Je suis aussi très reconnaissant aux jeunes docteurs Hicham, Abderrahim, Abdessamad et Sadik avec qui j'ai pu partager le quotidien et confronter ma vision idyllique de la dure vie de thésard.

Avant de laisser la place au scientifique et entrer dans le vif du sujet, un dernier paragraphe doit être adressé à mes proches qui ont fait et font ce que je suis et qui feront ce que je serai. Sans eux, sans leur amitié, sans leur amour rien n'aurait été possible.

Je tiens tout d'abord à remercier Hafsa, Mahdi et Said, mes amis de fortune pour leur soutien continu et inconditionnel. Votre soutien lors de ces quatre années et bien avant a été précieux pour moi et je suis heureux de vous avoir comme amis et de pouvoir compter sur vous quoiqu'il arrive.

Je tiens à dire un immense merci à celle qui m'a consolé et supporté bien trop souvent depuis maintenant plus de quatre ans. Merci Fatima, pour le bonheur et le soutien moral constant que tu m'apportes au quotidien et pour tous ces moments passés ensemble. Ta place dans ces remerciements se trouve légitimement juste avant ma famille, car tu en fais partie.

Je remercie enfin ma famille pour tout ce qu'elle m'a apporté dans la vie. Merci à mes parents et mes grands-mères pour l'éducation qu'ils m'ont inculquée et les valeurs qu'ils m'ont transmises. Maman, Papa, merci pour votre soutien au cours de toutes ces années, pour avoir cru en moi et pour m'avoir encouragé à persévérer et viser toujours plus haut. Je remercie mon frère Mohammed pour m'avoir écouté, aidé et protégé durant toutes ces années et encore plus au cours des quatre dernières. Merci pour tout ce que tu as fait pour moi, pour lequel tu n'es pas toujours remercié à juste titre. Les cerises sont laissées à la fin, mes petites sœurs Ilham et Ikram. Merci pour votre gentillesse, confiance et Amour. Merci à tous, je vous aime.

Résumé

La présente thèse se concentre sur l'étude des verres et des vitrocéramiques phosphatés contenant du titane, en vue de leur utilisation comme matériaux diélectriques pour le stockage d'énergie.

Les verres des systèmes BaO-TiO₂-P₂O₅ (BaTP), Bi₂O₃-K₂O-TiO₂-P₂O₅ (BiKTP), BaO-K₂O-TiO₂-P₂O₅ (BaKTP) et BaO-Bi₂O₃-P₂O₅-BaTiO₃ (BBP-BT) ont été élaborés par la méthode conventionnelle de trempe rapide. Les vitrocéramiques relatives des verres des trois premiers systèmes ont été développées par cristallisation contrôlée, tandis qu'un verre du quatrième système a été utilisé comme agent de frittage pour élaborer les vitrocéramiques de BaTiO₃ par la méthode composite.

Les verres obtenus sont caractérisés par diffraction des rayons X afin de vérifier leur nature amorphe. La structure des verres a été étudiée par spectroscopie Raman et des informations supplémentaires ont été déterminées à partir des mesures de la densité et du volume molaire, et de l'analyse thermique différentielle. Les résultats ont révélé la présence de diverses unités structurales de phosphate dans les matrices de verre, principalement des pyrophosphates et des métaphosphates. En outre, il a été constaté que le TiO₂ pénètre dans le réseau vitreux en tant que modificateur, occupe les sites octaédriques et augmente la réticulation de la structure vitreuse. L'étude d'absorption optique des verres a confirmé l'existence des ions Ti³⁺ dans les matrices vitreuses, et il a été prouvé que le Bi₂O₃ induit un désordre structural élevé aux verres. La diffraction des rayons X a été encore utilisée pour identifier les phases cristallisées développées dans les vitrocéramiques. Elle a montré la formation de la phase cristalline BaTiO₃ dans le matériau à haute teneur en TiO₂ du système BaTP, la phase de type Nasicon MTi₂(PO₄)₃ ; (M=K, Ba_{0,5}) dans les matériaux des systèmes BiKTP et BaKTP, et la phase pérovskite BaTiO₃ dans toutes les vitrocéramiques composites du système BBP-BT.

Les propriétés diélectriques des vitrocéramiques ont été étudiées par spectroscopie d'impédance dans la gamme de fréquences de 10² à 10⁶ Hz à différentes températures de 300 à 573 K. Les résultats ont montré que les propriétés diélectriques augmentent avec l'introduction des oxydes TiO₂, Bi₂O₃ et BaO et du verre BBP dans les vitrocéramiques des systèmes BaTP, BiKTP, BaKTP et BBP-BT, respectivement. La vitrocéramique de composition chimique 5BaO-15K₂O-30TiO₂-50P₂O₅ a été sélectionnée comme meilleur matériau diélectrique pour le stockage d'énergie, en raison de ses paramètres diélectriques élevés et stables thermiquement et en fréquence, ainsi de ses paramètres optimaux de stockage d'énergie.

Mots clés : Verres phosphatés, vitrocéramiques, structure, propriétés optiques, propriétés diélectriques, propriétés électriques, stockage d'énergie.

Abstract

This thesis focuses on the study of phosphate glasses and glass-ceramics containing titanium, with particular regard to their use as dielectric materials for energy storage.

The glasses of the BaO-TiO₂-P₂O₅ (BaTP), Bi₂O₃-K₂O-TiO₂-P₂O₅ (BiKTP), BaO-K₂O-TiO₂-P₂O₅ (BaKTP) and BaO-Bi₂O₃-P₂O₅-BaTiO₃ (BBP-BT) systems were elaborated by the conventional rapid quenching method. The relative glass-ceramics of the first three glasses systems were developed by controlled crystallization, while a glass of the fourth system was used as a sintering aid for developing BaTiO₃ glass-ceramics by the composite method.

The obtained glasses are characterized by X-ray diffraction in order to verify their amorphous nature. The structure of the glasses was studied by Raman spectroscopy and additional informations are determined from density, molar volume measurements, and differential thermal analysis. The results revealed the occurrence of various structural units of phosphate in the glass-matrix, primarily pyrophosphates, and metaphosphates. In addition, it was found that TiO₂ penetrates the glassy network as a modifier, occupies the octahedral sites and increases the crosslinking of the glass structure. The optical absorption study of glasses confirmed the existence of Ti³⁺ ions in the glassy samples, and it was found that Bi₂O₃ induces a high structural disorder in glasses. X-ray diffraction has also been used to identify the crystallized phases developed in the glass-ceramics. It showed the formation of BaTiO₃ crystalline phase in the material with high TiO₂ content of BaTP system, MTi₂(PO₄)₃ (M=K, Ba_{0,5}) Nasicon type phase in the materials of BiKTP and BaKTP systems, and BaTiO₃ perovskite phase in all the composite glass-ceramics of BBP-BT system.

The dielectric properties of glass-ceramics were performed by impedance spectroscopy in the frequency range of 10² to 10⁶ Hz under various temperatures from 300 to 573 K. The results showed that the dielectric properties increase with the introduction of TiO₂, Bi₂O₃ and BaO oxides and BBP glass in the glass-ceramics of BaTP, BiKTP, BaKTP and BBP-BT systems, respectively. The glass-ceramic of 5BaO-15K₂O-30TiO₂-50P₂O₅ chemical composition was selected as the best dielectric material for energy storage, due to its high dielectric parameters and thermally and frequency stable, as well as its optimal energy storage parameters.

Keywords: Phosphate glasses, glass-ceramics, structure, optical properties, dielectric properties, electric properties, energy storage.

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
<hr/>	
Chapitre I : Mise au point bibliographique	5
<hr/>	
I. Introduction.....	6
II. Verres	6
II.1. Définition et transition vitreuse.....	6
II.2. Approche structurale de la formation des verres.....	8
II.3. Constituants des verres.....	11
III. Verres phosphatés.....	12
III.1. Généralités.....	12
III.2. Nomenclature et classification des phosphates.....	12
III.2.1. Les orthophosphates.....	12
III.2.2. Les phosphates condensés.....	13
III.2.3. Les adducts.....	13
III.2.4. Les hétéropolyphosphates.....	14
III.3. Caractéristiques structurales des verres phosphatés.....	14
III.3.1. Dépolymérisation.....	15
III.3.2. Disproportion.....	15
III.4. Applications des verres phosphatés.....	16
IV. Verres phosphatés contenant du titane	17
IV.1. Généralités.....	17
IV.2. Système Na ₂ O-TiO ₂ -P ₂ O ₅	18
IV.3. Système ZnO-B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ -TiO ₂	19
IV.4. Système K ₂ O-TiO ₂ -P ₂ O ₅	19
IV.5. Système SrO-TiO ₂ -P ₂ O ₅	20
IV.6. Système Na ₂ O-SrO-BaO-TiO ₂ -B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	20
IV.7. Système Li ₂ WO ₄ -TiO ₂ -Li ₂ O-P ₂ O ₅	20
IV.8. Système TiO ₂ -LiF-Bi ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	21
IV.9. Système TiO ₂ -Li ₂ O-CaF ₂ -P ₂ O ₅	22

V. Vitrocéramiques.....	22
V.1. Historique et définition des vitrocéramiques	22
V.2. Méthode de préparation des vitrocéramiques	23
V.2.1. Dévitrification	23
V.2.2. Méthode composite	26
V.3. Propriétés et domaines d'application	27
VI. Matériaux diélectriques pour le stockage d'énergie.....	28
VI.1. Propriétés diélectriques et capacité	28
VI.2. Classes des matériaux diélectriques	30
VI.3. Propriétés de stockage d'énergie	31
VI.4. Approche vitrocéramique pour le stockage électrostatique de l'énergie	33
VI.4.1. Vitrocéramiques élaborées par cristallisation contrôlée pour le stockage électrostatique de l'énergie	33
VI.4.2. Vitrocéramiques élaborées par méthode composite pour le stockage électrostatique de l'énergie	34
VII. Conclusion	36
VIII. Références bibliographiques.....	37

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales **41**

I. Introduction.....	42
II. Méthodes expérimentales	42
II.1. Élaboration des verres	42
II.1. Élaboration des vitrocéramiques	43
III. Techniques expérimentales physiques	44
III.1. Mesures de la densité et du volume molaire	44
III.2. Analyse Calorimétrie Différentielle à Balayage	44
IV. Techniques expérimentales structurales	45
IV.1. Spectroscopie Raman	45
IV.2. Diffraction des rayons X	47
IV.3. Microscopie électronique à balayage	48
V. Propriétés optiques des verres.....	49

V.1. Absorption UV-Visible	49
VI. Propriétés diélectriques, électriques et de stockage d'énergie des vitrocéramiques	50
VI.1. Spectroscopie d'impédance.....	50
VI.2. Analyse de polarisation (P-E)	52
VII. Conclusion	53
VIII. Références bibliographiques.....	54

Chapitre III : Caractérisation physique des verres et des vitrocéramiques 55

I. Introduction.....	56
II. Zone de formation des verres	56
III. Mesures de la densité et du volume molaire.....	59
III.1. Verres du système BaTP : BaO-TiO ₂ -P ₂ O ₅	60
III.2. Verres du système BiKTP : Bi ₂ O ₃ -K ₂ O-TiO ₂ -P ₂ O ₅	61
III.3. Verres du système BaKTP : BaO-K ₂ O-TiO ₂ -P ₂ O ₅	62
III.4. Vitrocéramiques du système BBP-BT : (Bi ₂ O ₃ -BaO-P ₂ O ₅)-BaTiO ₃	64
IV. Calorimétrie différentielle à balayage	65
IV.1. Verres du système BaTP : BaO-TiO ₂ -P ₂ O ₅	65
IV.2. Verres du système BiKTP : Bi ₂ O ₃ -K ₂ O-TiO ₂ -P ₂ O ₅	67
IV.3. Verres du système BaKTP : BaO-K ₂ O-TiO ₂ -P ₂ O ₅	68
V. Spectroscopie Raman	70
V.1. Verres du système BaTP : BaO-TiO ₂ -P ₂ O ₅	70
V.2. Verres du système BiKTP : Bi ₂ O ₃ -K ₂ O-TiO ₂ -P ₂ O ₅	73
V.3. Verres du système BaKTP : BaO-K ₂ O-TiO ₂ -P ₂ O ₅	74
V.4. Vitrocéramiques du système BBP-BT : (Bi ₂ O ₃ -BaO-P ₂ O ₅)-BaTiO ₃	76
VI. Diffraction des rayons X.....	77
VI.1. Vitrocéramiques du système BaTP : BaO-TiO ₂ -P ₂ O ₅	78
VI.2. Vitrocéramiques du système BiKTP : Bi ₂ O ₃ -K ₂ O-TiO ₂ -P ₂ O ₅	79
VI.3. Vitrocéramiques du système BaKTP : BaO-K ₂ O-TiO ₂ -P ₂ O ₅	81
VI.4. Vitrocéramiques du système BBP-BT : (Bi ₂ O ₃ -BaO-P ₂ O ₅)-BaTiO ₃	82
VII. Microscopie électronique à balayage	84

VII.1. Vitrocéramiques du système BBP-BT : $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-P}_2\text{O}_5)\text{-BaTiO}_3$	84
VIII. Conclusion	86
IX. Références bibliographiques.....	87

Chapitre IV : Propriétés optiques des verres **89**

I. Introduction.....	90
II. Étude d'absorption optique	90
III. Étude de la variation des paramètres optiques.....	92
III.1. Énergie de Gap	92
III.2. Énergie d'Urbach	95
IV. Conclusion	98
V. Références bibliographiques.....	99

Chapitre V : Propriétés diélectriques, électriques et de stockage d'énergie des vitrocéramiques **100**

I. Introduction.....	101
II. Propriétés diélectriques	101
II.1. Vitrocéramiques du système BaTP : $\text{BaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	101
II.2. Vitrocéramiques du système BiKTP : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	105
II.3. Vitrocéramiques du système BaKTP : $\text{BaO-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	107
II.4. Vitrocéramiques du système BBP-BT : $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-P}_2\text{O}_5)\text{-BaTiO}_3$	110
III. Propriétés électriques	112
III.1. Vitrocéramiques du système BaTP : $\text{BaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	113
III.2. Vitrocéramiques du système BiKTP : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	116
III.3. Vitrocéramiques du système BaKTP : $\text{BaO-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	117
IV. Performance de stockage d'énergie	118
IV.1. Vitrocéramiques du système BaTP : $\text{BaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	119
IV.2. Vitrocéramiques du système BiKTP : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	120
IV.3. Vitrocéramiques du système BaKTP : $\text{BaO-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	122
IV.4. Vitrocéramiques du système BBP-BT : $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-P}_2\text{O}_5)\text{-BaTiO}_3$	123

V. Conclusion	126
VI. Références bibliographiques.....	127
 <i>Conclusion générale</i>	 <i>128</i>
 <i>Annexe 1 : Liste des publications et des communications</i>	 <i>131</i>

Liste des figures

Figure I.1 : Comparaison entre une structure cristalline (a) et une structure vitreuse (b) du quartz SiO ₂ .	7
Figure I.2 : Variations du volume spécifique (V) et de l'enthalpie (H) en fonction de la température (T) lors du refroidissement d'un liquide.	8
Figure I.3 : Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren.	10
Figure I.4 : Notation Q _n dans les systèmes phosphatés.	14
Figure I.5 : Représentation schématique du traitement de la vitrocéramique.	23
Figure I.6 : Evolutions des taux de nucléation homogène et de croissance cristalline en fonction de la température pour les vitrocéramiques.	26
Figure I.7 : Diagrammes schématiques montrant comment la charge peut se stocker sur des plaques de condensateur sous vide (a) et comment un matériau diélectrique (gris) peut jouer un rôle entre elles (b).	28
Figure I.8 : Description schématique des caractéristiques de stockage d'énergie des diélectriques linéaires (a), ferroélectriques (b), antiferroélectriques (c) et ferroélectriques relaxeurs (d).	30
Figure I.9 : Illustration schématique de la méthode de calcul des propriétés de stockage d'énergie de la boucle P-E.	32
Figure II.1 : Schéma d'une cellule DSC.	45
Figure II.2 : Diagramme des états énergétiques impliqués dans la diffusion Raman.	47
Figure II.3 : Schéma du montage expérimental de Solartron Modulab MTS.	51
Figure II.4 : Schéma du montage expérimental de type Tower-Sawyer pour les mesures de polarisation P-E.	52
Figure II.5 : Aperçu de l'ensemble du processus d'élaboration et de caractérisation des verres et des vitrocéramiques suivi dans ce travail de thèse.	53
Figure III.1 : Diffractogrammes RX des verres des systèmes BaTP (a), BiKTP (b) et BaKTP (c).	57
Figure III.2 : Région de formation de verre dans le système ternaire BaO–TiO ₂ –P ₂ O ₅ (● Phase cristalline ; □ Verre).	58
Figure III.3 : Localisation des verres étudiés au sein des systèmes BiKTP et BaKTP : Bi ₂ O ₃ /BaO–K ₂ O–TiO ₂ –P ₂ O ₅ (□ Verre).	58
Figure III.4 : Variation de la densité et du volume molaire en fonction de la composition des verres xTiO ₂ –20BaO–(80-x)P ₂ O ₅ .	61
Figure III.5 : Variation de la densité et du volume molaire en fonction de la composition des verres xBi ₂ O ₃ –(20-x)K ₂ O–30TiO ₂ –50P ₂ O ₅ .	63
Figure III.6 : Variation de la densité et du volume molaire en fonction de la composition des verres xBaO–(20-x)K ₂ O–30TiO ₂ –50P ₂ O ₅ .	63
Figure III.7 : Variation de la densité des vitrocéramiques (100-x)BT-xBBP en fonction de la température de frittage.	65
Figure III.8 : Courbes DSC des verres xTiO ₂ –20BaO–(80-x)P ₂ O ₅ .	66
Figure III.9 : Courbes DSC des verres xBi ₂ O ₃ –(20-x)K ₂ O–30TiO ₂ –50P ₂ O ₅ .	67
Figure III.10 : Courbes DSC des verres xBaO–(20-x)K ₂ O–30TiO ₂ –50P ₂ O ₅ .	69
Figure III.11 : Spectres Raman des verres 20BaO–xTiO ₂ –(80-x)P ₂ O ₅ .	70
Figure III.12 : Spectres Raman des verres xBi ₂ O ₃ –(20-x)K ₂ O–30TiO ₂ –50P ₂ O ₅ .	73
Figure III.13 : Spectres Raman des verres xBaO–(20-x)K ₂ O–30TiO ₂ –50P ₂ O ₅ .	75
Figure III.14 : Spectres Raman des composites xBBP–(100-x)BT.	76
Figure III.15 : Diffractogrammes RX des vitrocéramiques 20BaO–xTiO ₂ –(80-x)P ₂ O ₅ .	78

Figure III.16 : Diffractogrammes RX des vitrocéramiques $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(20-x)\text{K}_2\text{O}-30\text{TiO}_2-50\text{P}_2\text{O}_5$	79
Figure III.17 : Diffractogrammes RX des vitrocéramiques $x\text{BaO}-(20-x)\text{K}_2\text{O}-30\text{TiO}_2-50\text{P}_2\text{O}_5$	81
Figure III.18 : Diffractogrammes RX des composites $(100-x)\text{BT}-x\text{BBP}$	83
Figure III.19 : Micrographies MEB de la surface polie des composites BBP-BT ; (a) BT, (b) BT-(x=2.5), (c) BT-(x=5) et (d) BT-(x=7.5).....	84
Figure IV.1 : Spectres d'absorption optique des verres des systèmes BaTP (a), BiKTP (b) et BaKTP (c).	91
Figure IV.2 : Tracés de Tauc des verres des systèmes BaTP (a), BiKTP (b) et BaKTP (c)...	94
Figure IV.3 : Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ des verres des systèmes BaTP (a), BiKTP(b) et BaKTP (c).....	97
Figure V.1 : Dépendance en fréquence de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques $\text{Tan } \delta$ (b) à température ambiante des vitrocéramiques du système BaTP.	103
Figure V.2 : Dépendance en température de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques $\text{Tan } \delta$ (b) à 1 MHz des vitrocéramiques du système BaTP.	103
Figure V.3 : Variations de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la teneur en TiO_2 des vitrocéramiques du système BaTP à température ambiante et 1 MHz.....	104
Figure V.4 : Dépendance en fréquence de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques $\text{Tan } \delta$ (b) à température ambiante des vitrocéramiques du système BiKTP.	106
Figure V.5 : Dépendance en température de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques $\text{Tan } \delta$ (b) à 1 MHz des vitrocéramiques du système BiKTP.....	106
Figure V.6 : Variations de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la teneur en Bi_2O_3 des vitrocéramiques du système BiKTP à température ambiante et 1 MHz.....	107
Figure V.7 : Dépendance en fréquence de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques $\text{Tan } \delta$ (b) à température ambiante des vitrocéramiques du système BaKTP.....	108
Figure V.8 : Dépendance en température de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques $\text{Tan } \delta$ (b) à 1 MHz des vitrocéramiques du système BaKTP.	108
Figure V.9 : Variations de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la teneur en BaO des vitrocéramiques du système BaKTP à température ambiante et 1 MHz.	109
Figure V.10 : Dépendance en température de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques $\text{Tan } \delta$ (b) à 1 MHz des vitrocéramiques du système BBP-BT.	111
Figure V.11 : Dépendance en fréquence de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques $\text{Tan } \delta$ (b) à température ambiante des vitrocéramiques du système BBP-BT.....	111
Figure V.12 : Variations de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la teneur en verre BBP des vitrocéramiques du système BBP-BT à température ambiante et 1 MHz.	112
Figure V.13 : Variation de la conductivité ($\log\sigma_{ac}$) en fonction de $1000/T$ à 1 MHz des vitrocéramiques du système BaTP.	114
Figure V.14 : Variation de la conductivité ($\log\sigma_{ac}$) en fonction de $1000/T$ à 1 MHz des vitrocéramiques du système BiKTP.....	116
Figure V.15 : Variation de la conductivité ($\log\sigma_{ac}$) en fonction de $1000/T$ à 1 MHz des vitrocéramiques du système BaKTP.	117
Figure V.16 : Boucles d'hystérésis PE des vitrocéramiques du système BaTP.	119
Figure V.17 : Boucles d'hystérésis PE des vitrocéramiques du système BiKTP.	121
Figure V.18 : Boucles d'hystérésis PE des vitrocéramiques du système BaKTP.	123
Figure V.19 : Boucles d'hystérésis PE des vitrocéramiques du système BBP-BT.	124

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classifications des oxydes selon Zachariasen et électronégativité du cation correspondant.	11
Tableau I.2 : Quelques applications des verres de phosphate.....	17
Tableau II.1 : Systèmes des verres et des vitrocéramiques élaborés et leurs compositions... ..	43
Tableau III.1 : Paramètres thermiques des verres étudiés.	67
Tableau IV.1 : Bande interdite optique et énergie d'Urbach des verres étudiés.	95
Tableau V.1 : Valeurs des paramètres diélectriques et électriques à température ambiante et 1 MHz des vitrocéramiques étudiées.	115
Tableau V.2 : Propriétés de polarisation et de stockage d'énergie des vitrocéramiques étudiées.....	120

Introduction générale

De nos jours, les appareils électroniques font partie de notre vie : ordinateurs, téléphones et appareils électriques en sont quelques exemples. La présence de composants électroniques augmente de plus en plus dans des secteurs tels que l'automobile et l'aéronautique, ainsi que dans les dispositifs ou les processus qui nécessitent une automatisation. L'un des principaux composants de ces appareils est le condensateur, dont la fonction principale est le stockage d'énergie.

Le développement de l'industrie électronique moderne est très dépendant des progrès réalisés dans la découverte des condensateurs à haute densité de stockage d'énergie [1]. Ces dernières années, les céramiques pérovskites ferroélectriques (FE) et antiferroélectriques (AFE) ont été les plus utilisées en raison de leurs propriétés diélectriques élevées [2]. Cependant, la faible rigidité diélectrique reste leur inconvénient majeur [2].

Très récemment, il a été suggéré que les verres d'oxydes pourraient être de bons candidats pour la nouvelle génération des condensateurs à haute densité de stockage d'énergie pour les applications d'alimentation portables ou pulsées [3]. Les verres sont utilisés depuis longtemps comme matériaux diélectriques dans la construction de condensateurs de haute performance, principalement pour les circuits radiofréquences. Généralement, un condensateur diélectrique en verre aura une valeur de capacité relativement faible. Cependant, compte tenu de leurs propriétés, les condensateurs diélectriques en verre offrent de réels avantages dans de nombreuses applications par rapport à toutes les autres formes de condensateurs, par exemple, capacité de température de fonctionnement élevée, taux de vieillissement nul, perte extrêmement faible et pas de bruit piézoélectrique.

Les matériaux composites sont particulièrement intéressants pour améliorer les performances des dispositifs par rapport aux matériaux monophasés et vitreux, car une densité énergétique élevée et une constante diélectrique élevée peuvent être obtenues avec des processus de fabrication évolutifs [4]. En particulier, le développement de la vitrocéramique, produite soit par cristallisation contrôlée de particules de céramique dans une matrice de verre ou par méthode composite en ajoutant du verre à la céramique, représente l'une des voies les plus prometteuses et les plus excitantes à cette fin. Cette approche est motivée par l'idée que la combinaison de matériaux céramiques de grande permittivité avec des verres à haute rigidité diélectrique pourrait conduire à une grande capacité de stockage d'énergie, car la

densité d'énergie est proportionnelle au produit de permittivité et au carré du champ électrique appliqué.

Dans le cadre de développement des matériaux ayant des propriétés physiques et diélectriques intéressantes, notre choix s'est porté sur une famille de matériaux inorganiques, en raison de la diversité des possibilités qu'elle présente. Il s'agit de l'étude des verres de phosphate. Ces matériaux qui sont à base de la première richesse nationale présentent un grand intérêt technologique en raison de leurs propriétés physiques uniques, telles qu'une température de fusion basse, un coefficient de dilatation thermique élevé et une transmission ultraviolette (UV), etc. [5–8]. Ces verres de phosphate offrent des applications potentielles dans de nombreux domaines de la science des matériaux, tels que la microélectronique, les matériaux photoniques, les amplificateurs optiques, les matériaux biomédicaux et les semi-conducteurs, etc. [9–12]. Cependant, la haute hygroscopicité, la faible durabilité chimique et la nature volatile des verres de phosphate limitent leurs applications [13]. Pour surmonter à ce problème, plusieurs travaux ont été menés pour augmenter leur résistance à l'humidité et leur durabilité chimique et les rendre plus stables en ajoutant des oxydes tels que TiO_2 , ZnO , K_2O , Fe_2O_3 , MoO_3 , etc. [14–16].

L'incorporation d'oxyde de titane (TiO_2) aux verres de phosphate modifie également les propriétés optiques et physiques du système de verre, ce qui les rend appropriés comme matériaux actifs pour les commutateurs optiques et les fibres de télécommunication [17–19]. Les verres contenant de l'oxyde de titane ont également des propriétés électriques intéressantes. Il est bien connu que le TiO_2 agit comme modificateur du verre et, en raison du petit rayon ionique de l'ion de titane, il peut facilement pénétrer dans le réseau de verre et conduit ainsi à des changements drastiques dans la matrice vitreuse. Le titane présente généralement deux états de valence dans les verres, à savoir l'ion trivalent Ti^{3+} qui occupe les sites octaédriques et l'ion tétravalent Ti^{4+} qui occupe les sites tétraédriques ou les sites pentaédriques TiO_5 . La possibilité d'apparition d'ions Ti^{3+} ou Ti^{4+} dépend du processus de fusion utilisé pour la préparation des échantillons de verre [20]. Cependant, dans les verres phosphatés, la stabilisation de l'ion Ti^{3+} est plus facile à réaliser [20]. De plus, le TiO_2 est considéré comme un bon agent de nucléation qui peut contribuer au développement des vitrocéramiques par cristallisation contrôlée des verres à travers des traitements thermiques.

Nous avons alors concentré nos efforts sur le développement de nouveaux verres et vitrocéramiques titano-phosphatés capables de présenter respectivement des propriétés

optiques et diélectriques intéressantes. Ces matériaux appartiennent aux systèmes : BaO-TiO₂-P₂O₅, Bi₂O₃/BaO-K₂O-TiO₂-P₂O₅ et (BaO-Bi₂O₃-P₂O₅)-BaTiO₃.

Ce manuscrit de thèse s'articule en cinq chapitres :

- Le **premier chapitre** est une mise au point bibliographique afin de situer ce travail dans le contexte actuel. Il présentera les bases fondamentales des verres, plus particulièrement des verres de phosphate, leur classification, leurs propriétés et leurs applications seront discutées. Ensuite, nous nous concentrerons sur le rôle structural du titane dans les verres de phosphate ainsi son effet sur les propriétés physico-chimiques. Dans une deuxième partie de ce chapitre, nous donnerons un aperçu sur les vitrocéramiques, leurs différentes méthodes de synthèse, leurs propriétés ainsi que leurs domaines d'utilisation seront exposés. Enfin, nous terminerons ce chapitre par un état de l'art sur l'approche vitrocéramique pour le stockage électrostatique de l'énergie.

- Le **deuxième chapitre** sera réservé aux différentes méthodes expérimentales ainsi qu'aux techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

- Le **troisième chapitre** exposera les résultats des analyses physiques des verres et des vitrocéramiques. Nous commencerons par confirmer la nature amorphe des verres élaborés et de déterminer leurs zones de formation. Puis, nous caractériserons les propriétés physiques des verres par les mesures de la densité et du volume molaire, et par l'analyse thermique. Par la suite, l'approche structurale des verres et des vitrocéramiques sera étudiée respectivement par la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X. La microscopie électronique à balayage sera utilisée dans la dernière partie de ce chapitre pour examiner la microstructure des vitrocéramiques composites.

- Le **quatrième chapitre** sera consacré à l'étude des propriétés optiques des verres par la spectroscopie UV-visible. Les paramètres optiques tels que la bande interdite et l'énergie d'Urbach seront déterminés, et leur variation par rapport à la composition des verres sera discutée.

- Le **cinquième chapitre** portera sur les résultats des propriétés diélectriques et électriques des vitrocéramiques, ainsi que sur leurs performances de stockage d'énergie.

Enfin, nous établirons, sous forme de conclusion générale, un bilan pragmatique de ces travaux de thèse, qui s'ouvriront sur quelques perspectives de recherche.

Références bibliographiques

- [1] A. Chauhan, S. Patel, R. Vaish, C.R. Bowen, *Materials* (Basel). 8 (2015) 8009–8031.
- [2] Y. Xu, H. Guo, X. Liu, Y. Feng, X. Tan, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 206–212.
- [3] N.J. Smith, B. Rangarajan, M.T. Lanagan, C.G. Pantano, *Mater. Lett.* 63 (2009) 1245–1248.
- [4] J.Y. Li, L. Zhang, S. Ducharme, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 132901.
- [5] X. Yu, D.E. Day, G.J. Long, R.K. Brow, *J. Non. Cryst. Solids* 215 (1997) 21–31.
- [6] B. Li, D. Wang, G. Chen, X. Liu, C. Yuan, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 19262–19269.
- [7] M.V.R. Rao, Y. Gandhi, L.S. Rao, G. Sahayabaskaran, N. Veeraiah, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 58–68.
- [8] I. Jlassi, N. Sdiri, H. Elhouichet, *J. Non. Cryst. Solids* 466–467 (2017) 45–51.
- [9] N. V. Nikonorov, G.T. Petrovskii, *Glas. Phys. Chem.* 25 (1999) 16–55.
- [10] E. Fargin, *Phosphorus Res. Bull.* 10 (1999) 490–496.
- [11] K. Franks, V. Salih, J.C. Knowles, I. Olsen, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 13 (2002) 549–556.
- [12] S. Kumar, P. Vinatier, A. Levasseur, K.J. Rao, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1723–1737.
- [13] H. Es-soufi, H. Bih, M. Azrour, B. Manoun, P. Lazor, *J. Appl. Surfaces Interfaces* 4 (2018) 1-3.
- [14] A. Shaim, M. Et-tabirou, *Phys. Chem. Glas.* 42 (2001) 381–384.
- [15] M. Jerroudi, L. Bih, M. Azrour, B. Manoun, I. Saadoune, P. Lazor, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 30 (2020) 532–542.
- [16] L. Bih, L. Abbas, A. Nadiri, H. Khemakhem, B. Elouadi, *J. Mol. Struct.* 872 (2008) 1–9.
- [17] R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 919–928.
- [18] J. Schneider, S.L. Oliveira, L.A.O. Nunes, H. Panepucci, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 317–324.
- [19] S. Krimi, A. El Jazouli, L. Rabardel, M. Couzi, I. Mansouri, G. Le Flem, *J. Solid State Chem.* 102 (1993) 400–407.
- [20] M. Kaur, A. Singh, V. Thakur, L. Singh, *J. Mol. Struct.* 1089 (2015) 95–101.

Chapitre I

Mise au point bibliographique

I. Introduction

Les verres phosphatés sont utilisés dans de nombreuses applications en raison de leurs divers avantages par rapport aux verres de borates et de silicates, en particulier tels que la basse température de fusion, le coefficient de dilatation thermique élevé et la transmission ultraviolette (UV), etc. [1–4]. Cependant, l'hygroscopicité élevée et la faible durabilité chimique des verres phosphatés limitent leurs applications [5,6]. Pour surmonter ce problème, plusieurs travaux ont été menés pour améliorer leur résistance à l'humidité et leur durabilité chimique, et les rendre plus stables en ajoutant des oxydes tels que TiO_2 , ZnO , K_2O , Fe_2O_3 , MoO_3 , etc. [7,8]. L'ajout de TiO_2 aux verres phosphatés peut également ajuster leurs propriétés physiques et chimiques [9]. Dans des recherches récentes, il a été indiqué que la présence d'oxyde de titane dans le réseau de phosphate élargit la fenêtre de transmission infrarouge et augmente l'indice de réfraction des verres, et il induit également un caractère diélectrique aux vitrocéramiques [10,11].

Dans la première partie de ce chapitre, nous donnerons des bases fondamentales sur les verres, ensuite nous nous intéresserons aux verres phosphatés, leur nomenclature ainsi les théories structurales qui l'accompagnent, puis nous nous concentrerons sur le rôle structural du titane dans les verres phosphatés ainsi son effet sur les propriétés physico-chimiques.

La deuxième partie sera réservée aux vitrocéramiques, après un bref historique et définition, nous présenterons les différentes méthodes d'obtention d'une vitrocéramique, nous décrirons ensuite les différentes propriétés que ces matériaux peuvent présenter ainsi que leurs domaines d'utilisation. Enfin nous terminerons par un état de l'art sur l'approche vitrocéramique pour le stockage électrostatique de l'énergie.

II. Verres

II.1. Définition et transition vitreuse

Le mot verre en langage courant correspond à une substance solide, transparente et fragile. En langage scientifique, il désigne généralement un matériau inorganique produit par fusion, qui a été refroidi dans des conditions particulières qui ont empêché sa cristallisation, et qui se caractérise par le phénomène de transition vitreuse [12,13].

D'un point de vue thermodynamique, le verre est un matériau hors équilibre (métastable), dont sa structure correspond à celle d'un liquide surfondu figé, le verre conserve

Le système se trouve alors dans un état hors équilibre. À mesure que la température diminue, l'augmentation de la viscosité du liquide va empêcher les atomes de se réarranger et la structure du liquide surfondu va être figée dans un état d'équilibre métastable appelé le verre. La gamme de température, où advient le passage de l'état surfondu à celui de verre, est définie comme la zone de transition vitreuse. La température de transition vitreuse (T_g) est définie par l'intersection des droites prolongeant à basse température le comportement du liquide surfondu et à haute température celui du verre.

La vitesse de refroidissement joue un rôle prépondérant sur la T_g . En effet plus le refroidissement est rapide plus la T_g sera élevée, car les éléments structuraux du verre auront eu moins de temps pour se réarranger et le liquide basculera plus vite vers l'état hors équilibre.

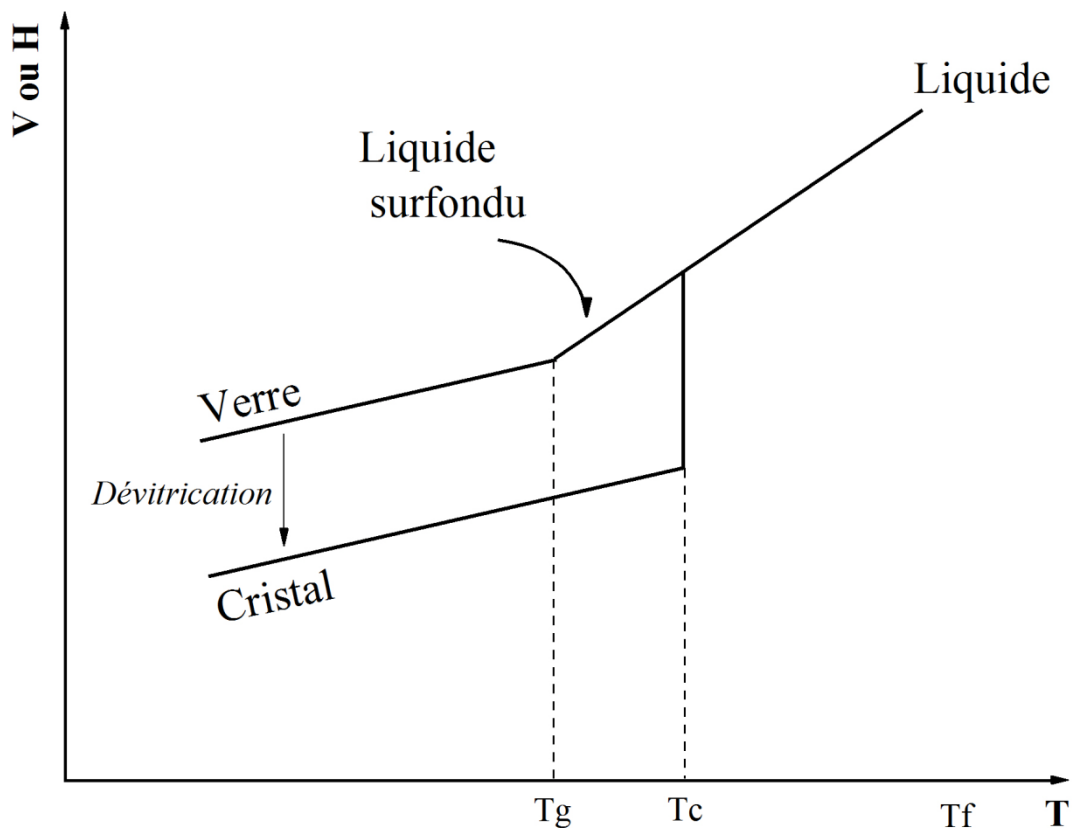


Figure I.2 : Variations du volume spécifique (V) et de l'enthalpie (H) en fonction de la température (T) lors du refroidissement d'un liquide.

II.2. Approche structurale de la formation des verres

Le premier effort pour relier la formation de verre à la structure a été fait par Goldschmidt à 1926, qui a attiré l'importance des rapports de rayon dans les oxydes de

formation de verre [12]. Il a indiqué que tous les oxydes formateurs de verre présentent un rapport r_c/r_a de 0,2 à 0,4 ; où r_c et r_a sont respectivement les rayons ioniques du cation et de l'anion. Cette valeur de r_c/r_a est également trouvée dans les oxydes où le cation est coordonné de quatre oxygènes, car le site tétraédrique a un rayon égal à 0,225 fois le rayon des atomes environnants. Bien que manquant d'appréciation du type de liaison et traitant tous les oxydes comme purement ioniques, les études de Goldschmidt ont stimulé la poursuite des travaux, à 1932, Zachariasen a formulé les fameuses règles de formation du verre qui portent maintenant son nom [13]. Le petit rapport de rayon implique un faible nombre de coordinations, l'exigence selon laquelle les structures doivent être désordonnées dans les verres, ce qui suggère que les structures ouvertes sont plus susceptibles de provoquer un tel désordre, car les polyèdres de coordination n'ont pas besoin de partager les arêtes et les faces puisque ce partage induit un ordre cristallin. En outre, Zachariasen a énoncé que les énergies des états vitreux et cristallins des oxydes formateurs de verre ne devraient pas être très différentes, car les propriétés mécaniques sont similaires dans les deux états. De plus, si l'énergie du verre est beaucoup plus élevée, elle peut induire une cristallisation. Ainsi, Zachariasen a formulé ses idées comme des règles pour la formation du verre qui sont les suivantes :

Dans un oxyde formateur de verre de formule A_mO_n :

- i.* L'atome d'oxygène ne peut être lié à pas plus de deux atomes A.
- ii.* Le nombre d'atomes d'oxygène entourant les atomes A doit être petit (en général 3 ou 4).
- iii.* Les polyèdres à oxygène ne partagent que des sommets entre eux, ni arêtes ni faces.
- iv.* Au moins trois sommets dans chaque polyèdre doivent être partagés.

Ces règles soulignent la présence du même type de polyèdres à oxygène de faible nombre de coordinations à être présents dans les deux états : cristallin et vitreux (énergies similaires). La perte de l'ordre cristallin est visualisée comme étant due à la variation des angles de liaison A-O-A, elle conduit ainsi à la formation d'un réseau aléatoire de polyèdres à oxygène. En revanche, dans les matériaux hautement ioniques, l'énergie cohésive est en grande partie due aux interactions coulombiques à longue portée qui partagent les arêtes et les faces des polyèdres d'oxygène. Par conséquent, les composés hautement ioniques ne sont pas de bons formateurs de verre ; MgO, Al₂O₃ et TiO₂ sont des exemples de ce type [12]. Dans le cas de B₂O₃, SiO₂ et P₂O₅, les règles de Zachariasen sont bien respectées. Alors que BO₃ est triangulaire, SiO₄ et PO₄ sont tétraédriques ; la liaison est significativement covalente et la construction d'une structure de sommets partagée devient facile, comme illustrée pour le cas

de SiO_2 sur la [figure I.1](#). Par conséquent, le modèle de Zachariasen définit un verre comme un réseau étendu de polyèdres d'oxygène à sommets partagés qui manque de périodicité et dont l'énergie est comparable à celle du réseau cristallin ordonné correspondant [13].

La zone de formation de verre des oxydes comme B_2O_3 , SiO_2 et P_2O_5 peut être étendue par l'ajout d'oxydes alcalins [12]. D'un point de vue chimique, cela conduit à une « modification » du réseau. Lorsque le verre est modifié, les polyèdres ne peuvent pas partager tous les sommets, comme montre la [figure I.3](#) pour le modèle du réseau désordonné de Zachariasen-Warren pour le cas de SiO_2 modifié par Na_2O [13,16]. L'effet de Na_2O est de « rompre » la liaison Si-O-Si et de former des terminaisons Si-O ; l'oxygène de pontage dans la structure est rompu. Ainsi, la structure est « dépolymérisée » ou « modifiée ». L'oxygène dans la liaison Si-O-Si est appelé « oxygène de pontage » ou « OP », tandis que l'oxygène de Si-O est appelé « oxygène non pontant » ou « ONP ».

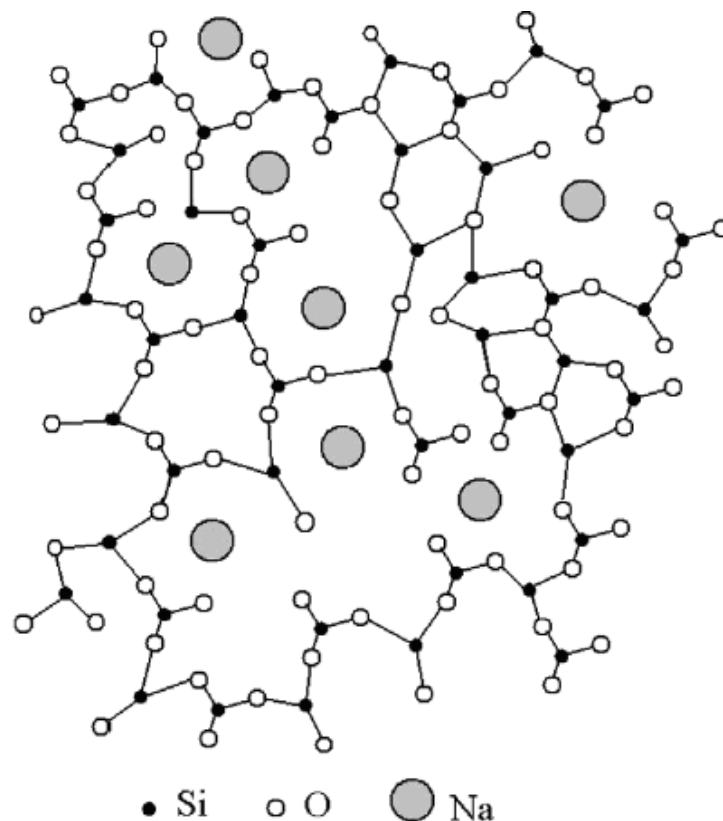


Figure I.3 : Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [13,16].

II.3. Constituants des verres

Le verre est un mélange complexe de différents composés. Selon les critères de Zachariasen et de Rawson [12,13], il est possible de classer les oxydes formant un verre en trois types selon le rôle qu'ils jouent dans la structuration du réseau vitreux :

- **Les oxydes formateurs** : sont des composés capables à donner facilement des verres par refroidissement rapide. Leurs groupes structuraux élémentaires, qui sont constitués d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes, sont liés par leurs sommets pour former un réseau mono, bi ou tridimensionnel.
- **Les oxydes modificateurs** : sont des composés qui ont un caractère ionique et qui ne peuvent pas former à eux seuls des verres. Mais ils contribuent au désordre de la matrice vitreuse par la rupture des liaisons du réseau vitreux en entités plus petites, ce qui résulte en la création des oxygènes non pontant.
- **Les oxydes intermédiaires** : sont des composés qui peuvent jouer le rôle de formateurs ou de modificateurs en fonction de la composition de verre, mais ne peuvent pas former un verre à eux seuls. Ils peuvent également jouer un rôle mixte, attribué à la formation des verres en modifiant ainsi la matrice vitreuse, si leur cation possède le même nombre de coordinations que le formateur et son énergie de liaison « cation-O » est comprise entre l'énergie de liaison « cation modificateur-O » et celle du « cation formateur-O ».

Les principaux constituants de verres ainsi l'électronégativité du cation correspondant sont regroupés dans le [tableau I.1](#). Les cations des oxydes formateurs possèdent une électronégativité plus élevée que celle des modificateurs, la liaison cation Formateur-Oxygène (F-O) est donc plus covalente que la liaison cation Modificateur-Oxygène (M-O). C'est généralement le cas pour la plupart des verres stables.

Tableau I.1 : Classifications des oxydes selon Zachariasen et électronégativité du cation correspondant.

Formateurs	χ	Modificateurs	χ	Intermédiaires	χ
SiO ₂	1,8	Li ₂ O	1,0	Al ₂ O ₃	1,5
B ₂ O ₃	1,9	Na ₂ O	0,9	TiO ₂	1,5
P ₂ O ₅	2,1	K ₂ O	0,8	PbO	1,8
GeO ₃	1,8	CaO	1,0	ZnO	1,5
V ₂ O ₅	2,0	SrO	1,0	CdO	1,4
As ₂ O ₃	1,6	BaO	1,0		

III. Verres phosphatés

III.1. Généralités

Les verres de phosphate sont formés par des tétraèdres d'atome de phosphore PO_4 . Le phosphore est l'élément 15 du tableau périodique, placé dans le groupe 15 et la période 3, sa configuration électronique est $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$. Il peut se lier à quatre atomes d'oxygène formant l'ion phosphate où l'un des quatre oxygènes est lié par une double liaison. Cela détermine que l'ion phosphate à cinq structures de résonance en raison de la délocalisation des électrons. La spécificité des verres phosphatés est due à la charge du phosphore plus élevée que celle des autres éléments générateurs d'oxydes vitrificateurs tels que Si^{4+} , Ge^{4+} et B^{3+} [17].

Les verres phosphatés ont été étudiés et commercialisés pour une variété d'applications, y compris les verres d'étanchéité, les matériaux bioactifs et les systèmes laser ou optiques [17–19]. Leurs propriétés souhaitables, telles que les basses températures de transition vitreuse (T_g), le coefficient de dilatation thermique élevé et les grandes régions de formation de verre, conduisent des recherches sur une variété de familles de phosphate binaire et ternaire [8,17,20,21]. Cependant ils sont moins durables chimiquement, cette propriété liée à leur caractère hygroscopique limite considérablement le développement industriel de ces verres, cependant il a été montré que l'introduction de quelques oxydes acides tels que : B_2O_3 et Al_2O_3 ou même d'amphotères comme : ZnO , TiO_2 , K_2O et Nb_2O_5 pourraient améliorer fortement la résistance à la corrosion [7,8,22,23].

III.2. Nomenclature et classification des phosphates

Les phosphates sont définis comme des composés qui contiennent des liaisons P–O. La liaison P–O a une longueur de 1,62 Å, avec des angles de liaison de 130° aux atomes O et 102° aux atomes P [24]. Durif et Averbuch-Pouchot ont établi la nomenclature la plus connue des phosphates en se basant sur le rapport O/P (nombre d'atomes d'oxygène sur celui d'atomes de phosphore dans l'anion phosphaté concerné) et l'environnement de phosphore dans la structure. Ces auteurs ont divisé les phosphates en quatre familles [25] :

III.2.1. Les orthophosphates

Ce sont des composés caractérisés par un anion unique formé d'un simple tétraèdre PO_4^{3-} isolé.

III.2.2. Les phosphates condensés

Les phosphates condensés sont ceux qui contiennent au moins une ou plusieurs liaisons P-O-P pour former la chaîne P_2O_7 sous forme de deux tétraèdres PO_4 liés par les sommets. Ce sont les familles de phosphates les plus utilisées et donc la plupart des recherches ont été menées dans ce domaine, dont le premier phosphate découvert était le $Na_4P_2O_7$ en 1827 comme origine des phosphates condensés par Clark, et élaboré ensuite en 1833 par Graham, ce qui a conduit après à la découverte de ces 3 sous-catégories des phosphates condensés :

III.2.2.a. Les polyphosphates

Sont constitués par une chaîne finie ou infinie de tétraèdres PO_4 pour former un polyphosphate de formule générale $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$.

La nomenclature des polyphosphates dépend de la valeur de n :

- ❖ Si $2 \leq n \leq 5$ il s'agit des oligophosphates.
 - $n=2$: $[P_2O_7]^{4-}$ il s'agit du diphosphate ou pyrophosphate.
 - $n=3$: $[P_3O_{10}]^{5-}$ il s'agit du triphosphate ou tripolyphosphate.
 - $n=4$: $[P_4O_{13}]^{6-}$ il s'agit du tétraphosphate ou tétrapolyphosphate.
- ❖ Si n tend vers l'infini : $[P_nO_{3n}]^{n-}$, il s'agit d'un polyphosphate à longues chaînes ou métaphosphate et peut être décrit par la formulation $(PO_3)^n$.

III.2.2.b. Les cyclophosphates

Sont des phosphates de formule générale $[P_nO_{3n}]^{n-}$, formés par l'association cyclique de n tétraèdres par les sommets avec [n=3, 4, 5, 6, 8, 9, 10 et 12]

III.2.2.c. Les ultrasphosphates

Totalement différent des deux premiers types des phosphates condensés, les ultrasphosphates sont basés sur la liaison de n-tétraèdres PO_4 par les trois sommets avec le tétraèdre adjacent ce qui mène à une forme géométrique. Ils ont la formule suivante $[P_{n+2m}O_{3n+5m}]^{n-}$.

III.2.3. Les adducts

Ce sont des composés contenant deux anions formant des unités indépendantes, le premier est un phosphate alors que le deuxième peut être un carbonate, un chromate, un sulfate...

III.2.4. Les hétéropolyphosphates

Appelés également hétéropolyanions, constitués par un enchaînement des tétraèdres de phosphate et d'autres anions (tungstène, molybdène, ...) reliés par les sommets ou les arêtes.

Il est également utile de classer les phosphates selon le niveau de condensation, c'est-à-dire le nombre d'atomes d'oxygène de pontage (OP). Cela se fait normalement en utilisant la notation Q^n couramment utilisée dans les systèmes de silicate. Dans cette notation, Q décrit le nombre de coordinations (quaternaire) et n le nombre d'atomes d'oxygène de pontage. Les espèces de phosphate dans le système P_2O_5 entièrement condensé sont notées Q^3 , tandis que les orthophosphates qui contiennent l'anion PO_4^{3-} isolé sont notés Q^0 , les métaphosphates sont nommés Q^2 et les pyrophosphates sont appelés Q^1 [17]. Les différentes spéciations des phosphates sont représentées schématiquement sur la figure I.4.

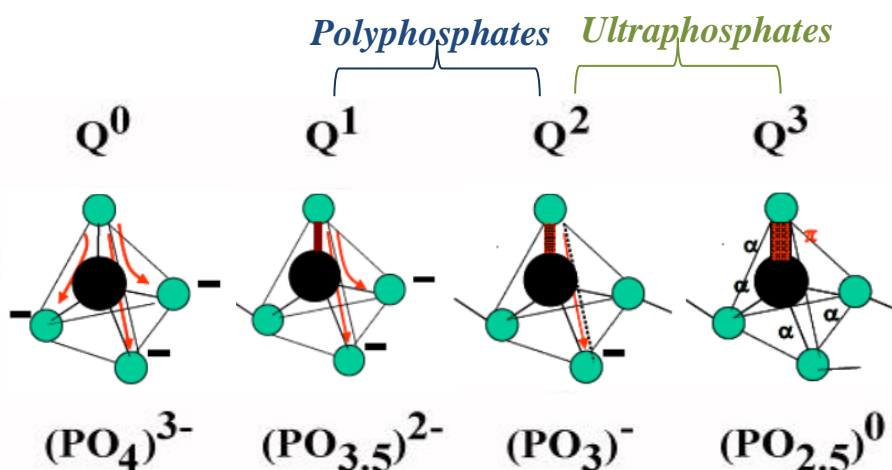


Figure I.4 : Notation Q^n dans les systèmes phosphatés [17].

III.3. Caractéristiques structurales des verres phosphatés

Les propriétés des verres de phosphate dépendent de leurs structures, qui sont à leur tour déterminées par la chimie, la concentration et les environnements de coordination des oxydes métalliques ajoutés aux verres et leurs effets sur les distributions d'anions de phosphate (longueur de chaîne) résultantes [17,26].

Les éléments constitutifs des verres de phosphate sont des tétraèdres de phosphate qui peuvent se lier pour former des unités P_n , qui sont des anions de phosphate avec des tétraèdres « n » qui forment des chaînes ou des anneaux de type polymère, et qui sont réticulés par des cations métalliques par l'oxygène non pontant [27]. La longueur moyenne des liaisons P-O dans les tétraèdres de phosphate est de 1,54 à 1,57 Å [17,26]. Pour l'oxygène de pontage

(OP), la longueur des liaisons P–O est de 1,61 à 1,64 Å ; pour l'oxygène non pontant (ONP), les longueurs des liaisons P–O diminuent systématiquement pour les tétraèdres Q³, Q², Q¹ et Q⁰ [26].

L'addition d'oxydes métalliques à un verre de phosphate peut se faire par deux réactions [28–30] :

III.3.1. Dépolymérisation

L'ajout d'oxydes métalliques à un verre de phosphate brise les chaînes de phosphate et par conséquent augmente le nombre moyen d'oxygènes non pontant par tétraèdre de phosphate, transformant les sites Qⁱ en sites Qⁱ⁻¹ dont la connectivité et la structure pour différents sites Qⁱ dans les verres binaires de phosphate sont cohérentes avec un modèle de dépolymérisation aléatoire écrit selon l'équation I.1 [17,31].



Les cations métalliques (M) existent dans les sites polyédriques des verres de phosphate et forment des structures chélatantes métalliques avec des liaisons ioniques M–O_{NP} aux oxygènes non pontant des anions de phosphate associés [32]. La longueur de la liaison M–O_{NP} dans les verres de phosphate est plus longue que celle de la liaison P–O dans les tétraèdres de phosphate. Généralement, la liaison M–O_{NP} présente la longueur moyenne la plus petite, la force la plus élevée et le nombre de coordination de l'oxygène pour les cations le plus petit [17]. Pour les cations à champ élevé avec une électronégativité plus élevée (par exemple, Mg²⁺, Ti³⁺, Al³⁺ et Fe²⁺), des liaisons covalentes M–O_{NP} se forment, ce qui réduit ainsi la covalence moyenne de la liaison P–O_{NP} [33,34]. La formation de liaisons M–O_{NP} plus fortes est conforme à l'augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) et à une meilleure durabilité chimique [35].

III.3.2. Disproportion

Les réactions de disproportion dans les verres fondus, qui sont liées à l'énergie de formation du verre, élargissent les distributions des anions de phosphate dans les verres [30,36]. La nature des cations métalliques ajoutés à une composition de verre affecte la distribution des anions de phosphate. Les cations avec des intensités de champ plus importantes sont associés à des verres avec des distributions plus larges d'anions de phosphate et ces cations sont également associés à des énergies libres de formation plus faible pour leurs

orthophosphates cristallins respectifs [30]. La disproportion du site Q^1 se produit comme suivant :



III.4.Applications des verres phosphatés

Les verres de phosphate ont été étudiés et commercialisés pour une variété d'applications en raison de leurs propriétés physiques utiles, notamment la durabilité chimique contrôlable en milieu aqueux, le coefficient de dilatation thermique élevé et les basses températures de fusion et de traitement [1,32]. Les propriétés et les applications des verres phosphatés varient considérablement selon les compositions.

Pour la réparation des tissus durs et mous, les verres de phosphate biodégradables peuvent être fabriqués sous forme d'échafaudages pour la régénération osseuse, de fibres de verre pour les systèmes d'administration antibactériens ou d'oligo-éléments et pour la régénération musculaire [37,38]. Les fibres de verre phosphaté conviennent également au renforcement d'implants biodégradables [39].

En tant que verres bioactifs, les verres $Na_2O-CaO-P_2O_5$ sont dégradables en milieu aqueux et présentent une bonne biocompatibilité et une faible toxicité avec une réponse inflammatoire minimale [40,41]. L'addition de cuivre et d'argent aux verres de phosphate est connue pour avoir des effets positifs sur le traitement local des infections [42,43].

Des verres phosphatés de fer ont été développés comme hôtes potentiels pour les applications d'élimination des déchets nucléaires. Ces verres avec des rapports Fe/P compris entre 1/3 et 2/3 peuvent être utilisés pour la vitrification des déchets nucléaires de haute activité (HLW) en raison de leur excellente durabilité chimique, qui peut être équivalente ou supérieure aux verres en silicate et borosilicate [44,45]. De plus, des teneurs en oxyde alcalin assez élevées (jusqu'à 20 mol%) peuvent être tolérées dans les verres phosphatés de fer sans détérioration de leur bonne durabilité chimique [46,47]. L'ajout de PbO améliore les propriétés de blindage contre les rayonnements de haute énergie, y compris les rayons gamma [48,49].

Des verres de phosphate chimiquement durables peuvent également être utilisés pour les applications suivantes : Des verres d'alumino-phosphate contiennent des alcalins qui présentent des températures de transition vitreuse inférieures à 400 °C ont été développés

pour les joints hermétiques spéciaux en raison de leurs coefficients de dilatation thermique élevés (supérieurs à $150 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [17]. L'introduction d'ions alcalins (par exemple, Li^+ et Na^+) dans le verre de phosphate est intéressante pour les applications de conduction ionique [17]. Les caractéristiques structurales des composés phosphatés de fer et de lithium (par exemple Li_xFePO_4) et des verres de phosphate de fer et de lithium avec des phases nanocristallines les rendent attrayants comme cathode pour les batteries rechargeables [50,51].

La faible dispersion optique et les indices de réfraction relativement élevés (par rapport aux verres optiques à base de silicate) font des verres phosphatés avec une bonne durabilité chimique, des matrices hôtes d'ions de terres rares et d'ions de métaux de transition pour les dispositifs optiques [17,52,53]. Les verres de phosphate avec des métaux de transition ou des ions de terres rares présentent également des propriétés semi-conductrices, des propriétés magnéto-optiques et des propriétés de transition magnétique intéressantes, qui peuvent être utilisées pour concevoir et appliquer comme verres de spin ou isolateurs optiques et commutateurs optiques [54–57]. Les verres de phosphate contenant des cations de fer divalents ont non seulement une transmittance élevée dans le domaine visible (400~700 nm), mais présentent également un effet Faraday important en raison des transitions de transfert de charge de O^{2-} à Fe^{2+} dans la plage quasi-ultraviolette à bleue appropriée pour une émission bleue de la diode laser [56]. Le [tableau I.2](#) regroupe quelques verres phosphatés et leurs domaines d'application.

Tableau I.2 : Quelques applications des verres de phosphate.

Verres de phosphate	Applications	Références
$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$	Bioactifs	[40,41]
$\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	Élimination des déchets nucléaires	[44,45,48]
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	Scellement pour l'électronique	[58]
$\text{M}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ (M=Na, Li)	Conducteurs ioniques	[50,59,60]
$\text{M}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ (M=Li, K) $\text{A}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ (A=Eu, Yb, Tb)	Dispositifs optiques	[52,56,61,62]

IV. Verres phosphatés contenant du titane

IV.1. Généralités

L'ajout de TiO_2 aux verres de phosphate améliore leur durabilité chimique, leur stabilité thermique et d'autres propriétés physiques [9,21,63]. Ces changements sont dus à l'incorporation d'unités structurales TiO_x dans le réseau structural de phosphate, qui s'accompagne de la formation de liaisons Ti-O-P et Ti-O-Ti [9,64]. Dans divers verres à base

de titane et de phosphate, les ions de titane existent dans plusieurs états de valence Ti^{4+} et Ti^{3+} et participent au sein du réseau de verre avec TiO_4 , TiO_6 et parfois avec les groupes TiO_5 (y compris les bipyramides trigonales) [63,64]. De plus, l'inclusion d'ions Ti^{4+} dans les réseaux de phosphate les rend pratiques pour les dispositifs optiques [10], car les orbitales d vides ou non remplies des ions Ti contribuent plus fortement aux polarisabilités non linéaires. De plus, lorsque le formateur d'oxyde P_2O_5 est mélangé à des matériaux à indices de réfraction linéaires élevés, tels que TiO_2 , les verres possèdent des indices de réfraction linéaires et non linéaires élevés et des propriétés semi-conductrices [10]. Les verres optiques non linéaires en titanophosphate liés aux distorsions des Ti-polyèdres sont largement étudiés pour les futures applications photoniques en raison du temps de réponse rapide, de la transparence élevée, de l'isotropie et de la bonne compatibilité avec les guides d'ondes et la fabrication des fibres [65].

Cependant, il existe peu de littérature sur les verres binaires TiO_2 - P_2O_5 , car ils se dévitrifient facilement et la région de formation de verre dans ce binaire est très étroite [66,67]. Il est rapporté que l'ajout des oxydes alcalins, alcalino-terreux ou de métaux de transition peut améliorer la capacité de formation de verre du système phosphate contenant du titane [68].

IV.2. Système Na_2O - TiO_2 - P_2O_5

L'étude de la structure des verres de composition $50Na_2O-xTiO_2-(50-x)P_2O_5$; (avec x varie de 0 à 15 mol%) a montré que TiO_2 joue un rôle de formateur de réseau, les structures sont constituées de Ti-octaèdres déformés liés à des unités métaphosphates et pyrophosphates par des liaisons P-O-Ti. Les unités métaphosphates $(P_2O_6)^{2-}$ et pyrophosphates $(P_2O_7)^{4-}$ coexistent. Les groupes métaphosphates sont les unités structurales prédominantes dans les verres avec de faibles teneurs en TiO_2 . Tandis que pour les verres riches en TiO_2 , les groupes pyrophosphates deviennent les prédominants [69].

Une autre étude portée sur une composition différente de la première a montré que le système $xNa_2O-yTiO_2-zP_2O_5$ ($37,1 \leq x \leq 50$; $5 \leq y \leq 35$; $27,9 \leq z \leq 45$) peut contenir une quantité importante de TiO_2 jusqu'à 35 mol%. Les propriétés spectroscopiques de ces verres ont été expliquées par l'existence d'entités titane-oxygène telles que TiO_5 possédant de faibles distances entre le titane et l'oxygène, et étant potentiellement actifs dans les propriétés non-linéaires. Tandis que l'étude de recristallisation de ces verres a permis d'identifier une nouvelle phase cristalline appartenant à la structure de type Nasicon $Na_5Ti(PO_4)_3$ [70].

IV.3. Système ZnO-B₂O₃-P₂O₅-TiO₂

Koudelka et al. ont étudié la structure des verres 50ZnO–10B₂O₃–40P₂O₅+xTiO₂ préparés par trempe rapide (pour x=28–64 mol%) par spectroscopie Raman, ³¹P et ¹¹B MAS RMN. Le dopage des verres en borophosphate de zinc avec TiO₂ a montré que le dioxyde de titane joue le rôle d'un oxyde intermédiaire, qui s'intègre dans le réseau structural. Cette incorporation augmente les forces de liaison à l'intérieur du réseau, ce qui se reflète dans l'augmentation des valeurs de température de transition vitreuse du verre. Une teneur relativement élevée en TiO₂ dans ces verres a entraîné l'apparition de bandes vibratoires distinctes d'unités structurales de titanate dans les spectres Raman. La formation d'octaèdres TiO₆ à l'intérieur du réseau a entraîné la dépolymérisation des chaînes de phosphate et de borate. Un tel nombre élevé de coordinations de Ti exigeait un nombre élevé d'atomes d'oxygène de liaison, ce qui a expliqué les changements observés dans la coordination du phosphate dans ces verres, ou selon les spectres ³¹P RMN MAS, avec une incorporation croissante de TiO₂ dans la structure du verre, les unités Q² et BO⁴ tétraédriques sont remplacées respectivement par les unités Q¹ et BO³ trigonales [71].

IV.4. Système K₂O-TiO₂-P₂O₅

la région de formation de verre dans le ternaire K₂O-TiO₂-P₂O₅ a été déterminée, il est montré que l'incorporation de K₂O dans le binaire TiO₂-P₂O₅ élargit la région de formation du verre et abaisse la température de fusion, et elle augmente également la stabilité des verres, et que pour obtenir des verres transparents, le rapport [K₂O]/[P₂O₅] ne doit pas dépasser 1 [72].

Les études structurales et optiques des verres de phosphate de titane et de potassium de composition proche de la stœchiométrie de la phase ferroélectrique KTiOPO₄ ont montré la formation de nano-inhomogénéités, dont la structure est similaire au motif structural de certains cristaux optiques non linéaires, favorise la non-linéarité optique de second ordre (SON). Le traitement thermique de ces verres à des températures proches de la température de transition vitreuse T_g stimule une amélioration remarquable du SON en maintenant la transparence et l'état amorphe. Alors quand la température de traitement thermique augmente, la génération de deuxième harmonique (SHG) atteint des valeurs comparables à celles des cristaux, avec une augmentation des réflexions de Bragg dans le diagramme de diffraction des rayons X du verre et une diminution de sa transparence [73].

IV.5. Système SrO-TiO₂-P₂O₅

Les verres du système SrO-TiO₂-P₂O₅ ont été préparés par la voie de trempe conventionnelle, leurs propriétés physiques telles que la densité, la micro-dureté et la température de transition vitreuse dépendaient de la teneur en TiO₂ dans les compositions de verre. L'étude structurale des verres a montré la formation de différents groupements structuraux de phosphate, la présence de titane dans les sites tétraédriques et octaédriques, et que l'ajout de titane résulte en un changement de quelques liaisons chimiques P-O-P par P-O-Ti. Sur la base des résultats obtenus par l'analyse thermique différentielle, la cristallisation des verres a été réalisée par des traitements thermiques à 850 °C pendant 4 h et 24 h. Les diagrammes DRX des verres traités pendant 4 h étaient amorphes et aucune phase cristalline n'a pu être identifiée tandis que ceux des verres traités pendant 24 h ont identifié la formation des phases cristallisées TiP₂O₇, Sr₃P₄O₁₃, Sr(PO₃)₂ [9].

IV.6. Système Na₂O-SrO-BaO-TiO₂-B₂O₃-P₂O₅

La cinétique de cristallisation des verres 33,33Na₂O-(10-x)SrO-xBaO-10TiO₂-30B₂O₃-16,67P₂O₅ a été étudiée par DSC, DRX et MEB. Les résultats ont montré que le mécanisme de cristallisation est surfacique. Ce processus de cristallisation est confirmé par les résultats des images MEB, mais quand la température de cristallisation du verre augmente de 500 °C à 625 °C, la cristallisation progressait de la surface vers le cœur. Sur la base des résultats de la DSC, les vitrocéramiques relatives à ces verres ont été élaborées par cristallisation contrôlée à 600 °C pendant 62 h, la diffraction des rayons X de ces matériaux a identifié la formation d'une phase ferroélectrique SrTiO₃ avec Na₄Ba₂(PO₃)₆ dans leur réseau à une substitution intermédiaire de Sr par Ba (x=2,5 ; 5 et 7,5 mol%) [74].

IV.7. Système Li₂WO₄-TiO₂-Li₂O-P₂O₅

Les verres du système (50-x)Li₂WO₄-xTiO₂-20Li₂O-30P₂O₅ avec (x = 0, 5, 8, 10 et 15 mol%) ont été préparés par voie de trempe à l'état fondu. Les auteurs ont trouvé les résultats suivants : les verres obtenus sont incolores en raison de l'absence de centres paramagnétiques tels que les ions W⁵⁺ et Ti³⁺ dans leur structure. Ils sont également stables et non hygroscopiques à température ambiante. Leurs propriétés thermiques sont renforcées par la présence de tungstène et de titane dans leur structure. En raison de leur teneur élevée en lithium, ces verres devraient présenter une conductivité électrique élevée, ce qui est indispensable pour produire des dispositifs à semi-conducteurs tels que des batteries et des

capteurs chimiques avec des sécurités et fiabilités élevées. Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) avec l'augmentation de la teneur en TiO_2 est liée à l'effet de réticulation du titane dans les verres. Les spectres IR ont indiqué la formation d'un groupe structural métaphosphate au lieu d'une unité pyrophosphate lorsque TiO_2 remplace Li_2WO_4 . L'étude optique des verres a montré que la variation du bord d'absorption optique, de la bande interdite optique et de l'énergie d'Urbach dépend de la composition du verre. Elle a indiqué que l'augmentation du rapport Ti/W dans le verre induit une diminution de la valeur énergétique de l'entrefer et l'augmentation du désordre structural des verres [21].

IV.8. Système TiO_2 -LiF- Bi_2O_3 - P_2O_5

Des verres LiF- Bi_2O_3 - P_2O_5 mélangés à différentes concentrations de TiO_2 (allant de 0 à 3,0 mol%) ont été préparés par la méthode classique de fusion, leurs propriétés thermiques, structurales, optiques, électriques et diélectriques ont été étudiées. Les résultats de l'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) suggèrent que le verre dopé avec 2 mol% de TiO_2 présente la capacité de formation de verre la plus élevée. La spectroscopie IR a indiqué que les ions phosphore, titane et bismuth participent au réseau vitreux avec des groupes orthophosphates, TiO_4 , TiO_6 et BiO_6 ; l'analyse de ces résultats a souligné également qu'il existe un degré croissant de désordre dans le réseau de verre avec une augmentation de la concentration de TiO_2 . Les spectres d'absorption optique des verres ont identifié des bandes dues aux transitions des ions Ti^{3+} , indiquant l'existence d'ions titane à l'état trivalent dans les verres. Concernant l'investigation des propriétés électriques et diélectriques des verres, Ramachandra Rao et al. ont rapporté que la conductivité en courant continu (σ_{dc}) augmente avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 jusqu'à 2 mol% et au-delà de cette concentration, la conductivité diminue. Ceci est expliqué par l'existence d'une conduction mixte (ionique et électronique) et que la conduction ionique semble prévaloir sur le saut des porteurs de charge dans les verres contenant plus de 2 mol% de TiO_2 . Le verre dopé avec 2 mol% de TiO_2 a présenté les valeurs les plus élevées de la constante diélectrique et des pertes parmi tous les verres étudiés. Alors que la variation de ces paramètres a été expliquée sur la base de la polarisation de la charge spatiale.

En récapitulatif, l'analyse de divers résultats expérimentaux a indiqué que les verres LiF- Bi_2O_3 - P_2O_5 dopés avec environ de 2 mol% de TiO_2 sont de meilleurs candidats pour

présenter des conductivités plus élevées, alors que les échantillons dopés avec une faible concentration de TiO_2 sont préférables pour obtenir une émission luminescence élevée [75].

IV.9. Système $\text{TiO}_2\text{-Li}_2\text{O-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

Des verres $\text{Li}_2\text{O-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ mélangés à différentes concentrations de TiO_2 (allant de 0 à 0,8 mol%) ont été préparés et cristallisés par la suite à 500 °C pour former des vitrocéramiques. Les vitrocéramiques sont caractérisées structurellement par la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. Les propriétés optiques ont été étudiées par l'absorption optique, tandis que les paramètres diélectriques à savoir (la permittivité, les pertes diélectriques et la conductivité) ont été examinés sur une large gamme de fréquences et de températures. La diffraction des rayons X a révélé la présence des phases cristallines TiP_2O_7 , LiPO_3 , et $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dans les vitrocéramiques. Tandis que l'analyse des résultats structuraux a indiqué que l'échantillon cristallisé avec 0,6 mol% de TiO_2 possède la densité la plus élevée, la résistance mécanique élevée et le réseau plus compact. Les études d'absorption optique et de sensibilité magnétique ont indiqué que les ions de titane existent à l'état Ti^{3+} plus que l'état Ti^{4+} . Cependant, la réduction semble être la plus faible de l'échantillon contenant 0,6 mol% de TiO_2 . Les résultats des études diélectriques ont montré que la vitrocéramique avec 0,6 mol% de TiO_2 présente les faibles valeurs des pertes diélectriques et de la conductivité, la variation de la permittivité et des pertes diélectriques a été expliquée sur la base du mécanisme de polarisation de la charge spatiale. Tandis que celle de la conductivité a été expliquée par le saut des porteurs de charge surtout à haute température, ou la conductivité alternative semble être liée à la fois aux mouvements électroniques et ioniques. Tous ces résultats ont suggéré que la vitrocéramique avec 0,6 mol% de TiO_2 présente le caractère isolant le plus élevé parmi tous les échantillons étudiés [11].

V. Vitrocéramiques

V.1. Historique et définition des vitrocéramiques

Les vitrocéramiques ont été développées au cours des années 1940 et 1950. Pendant cette période, S. D. Stookey a utilisé avec succès la vitrocéramique comme isolant électrique dans la technologie électronique [76–78]. Le brevet fondamental de Stookey était basé sur le concept que TiO_2 fonctionne comme un agent de nucléation dans un système de verre. De plus, ZrO_2 a été utilisé par Tasiro et Wada en 1963 comme agent de nucléation [77].

Les vitrocéramiques peuvent être considérées comme des matériaux intermédiaires entre le verre et la céramique et peuvent être adaptées pour produire le meilleur de leurs propriétés. Leur microstructure est caractérisée par la présence de cristallites maintenues ensemble par la phase vitreuse résiduelle. Les propriétés finales de la vitrocéramique sont contrôlées par la composition du verre parent et les conditions de cristallisation. L'un des principaux avantages de la vitrocéramique est qu'un excellent contrôle de la microstructure peut être obtenu en contrôlant les conditions de cristallisation [76,79]. Elles ont reçu beaucoup d'attention de la communauté ferroélectrique ainsi que de la communauté électro-optique, et elles sont appliquées principalement comme : Ustensiles de cuisine, plaques de cuisson, armures transparentes et diélectriques [79].

V.2. Méthode de préparation des vitrocéramiques

V.2.1. Dévitrification

La dévitrification ou la cristallisation du verre, comme le montre la figure I.5, est considérée comme un processus en deux étapes : nucléation et croissance [80]. Les taux de nucléation et de croissance en fonction de la température sont illustrés à la figure I.6. Les deux montrent des maximums en raison de la concurrence des paramètres thermodynamiques et cinétiques ; le degré de surfusion représente la force motrice thermodynamique pour la nucléation tandis que la viscosité de la masse fondue représente la barrière cinétique qui augmente à des températures suffisamment basses. La zone métastable de surfusion qui existe au-dessous de la température de fusion à l'équilibre du verre où aucune nucléation ne peut se produire est également représentée.

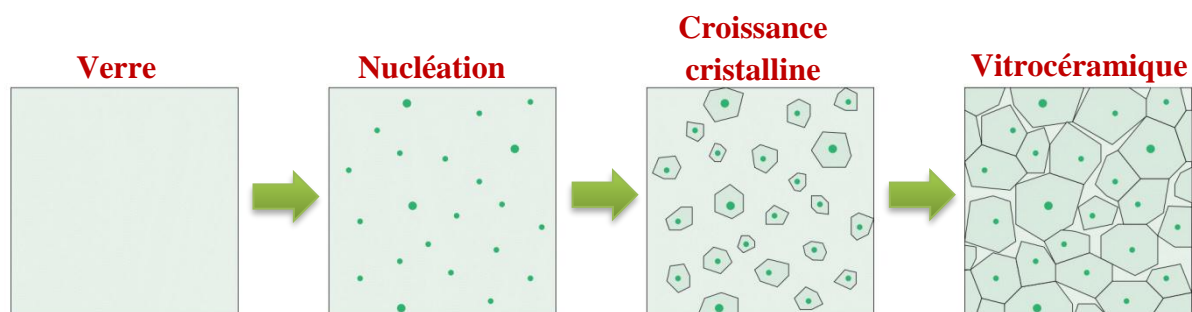


Figure I.5 : Représentation schématique du traitement de la vitrocéramique.

V.2.1.a. La nucléation

La nucléation peut être homogène ou hétérogène selon l'énergie libre de la matrice de verre.

- **Nucléation homogène**

L'énergie totale libre, lorsque de nouveaux nucléons se forment dans une matrice de verre, est la somme de deux facteurs opposés ; les changements d'énergie libre en surface et en volume. L'énergie libre augmente lorsque de nouvelles surfaces sont créées entre le verre et les phases cristallines et elle diminue lorsque la cristallisation convertit le verre en une phase plus ordonnée. Ainsi, l'énergie libre totale est exprimée comme suit :

$$\Delta F = -4/3\pi r^3 \Delta f_v + 4\pi r^2 \Delta f_s \quad \text{(Équation I.3)}$$

où ΔF est le changement total d'énergie libre, Δf_v et Δf_s sont les changements d'énergie libre dus respectivement au volume et à la surface [80]. Pour les nucléons de petit rayon, le terme d'énergie de surface domine et le nucléon est instable. À mesure que les nucléons augmentent en taille, le terme d'énergie volumique augmente, ce qui entraîne une énergie libre plus faible et des nucléons plus stables sont obtenus. Cela se poursuit jusqu'à ce qu'un rayon critique soit atteint, dont la valeur est obtenue lorsque l'équation ci-dessus est différenciée par rapport à r et égale à zéro. Le rayon critique r^* , et le changement d'énergie libre requis pour créer un noyau ΔF^* , sont donnés par :

$$r^* = 2\Delta f_s / \Delta f_v \quad \text{(Équation I.4)}$$

$$\Delta F^* = 16\pi (\Delta f_s)^3 / 3(\Delta f_v)^2 \quad \text{(Équation I.5)}$$

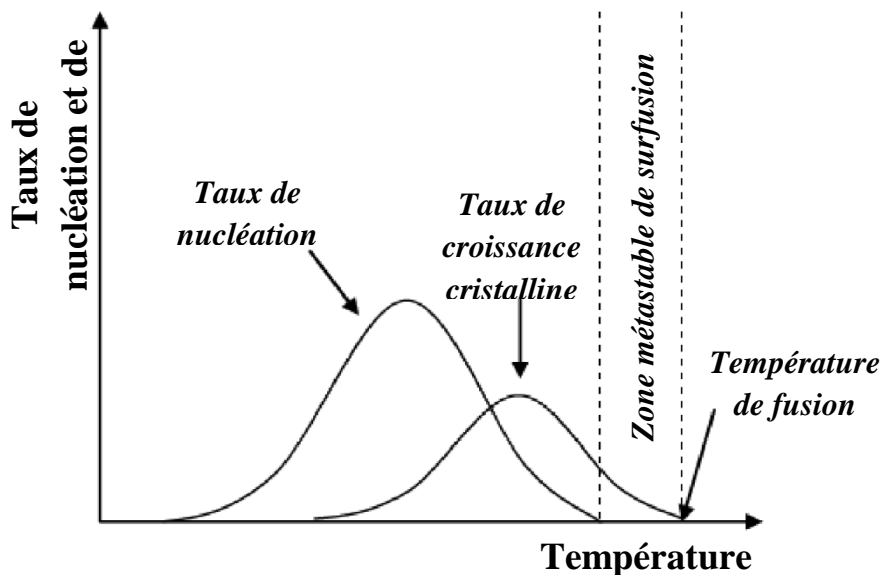


Figure I.6 : Evolutions des taux de nucléation homogène et de croissance cristalline en fonction de la température pour les vitrocéramiques [80].

À partir de la thermodynamique statistique et de la théorie de la diffusion, le taux de nucléation peut être dérivé pour le prédire en fonction de la courbe de température, comme illustré dans la [figure I.6](#). La nucléation homogène pure est rarement possible en raison de facteurs externes qui agissent comme des sites de nucléation hétérogène.

- **Nucléation hétérogène**

La nucléation hétérogène se produit en raison de facteurs externes (récipient en verre, interfaces verre-air) ou aux interfaces internes, telles que les inclusions, les impuretés... Le taux de nucléation augmente en raison de la diminution de l'énergie libre interfaciale (Δf_s), tandis que l'énergie libre du volume (Δf_v) reste la même. En plus de la diminution de l'énergie libre interfaciale entre l'hétérogénéité et la phase nucléée, la différence d'espacement du réseau entre elles devrait être inférieure à 15 % pour qu'une nucléation hétérogène se produise.

La dépendance de l'énergie d'activation pour la nucléation hétérogène (ΔF_c^*) de celle de la nucléation homogène (ΔF^*) peut être exprimée comme suit :

$$\Delta F_c^* = \Delta F^* f(\theta) \quad \text{(Équation I.6)}$$

où $f(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2/4$, est fonction de l'angle de contact (θ) à la jonction de la phase nucléée hétérogène à l'état fondu. De plus, l'angle de contact peut être déterminé en équilibrant les tensions de surface entre l'hétérogénéité, la fusion et la phase nucléée. Il est à noter que, l'énergie d'activation pour la nucléation hétérogène est faible, ce qui la rend facilement favorisée par rapport à la nucléation homogène.

V.2.1.b. Croissance cristalline

La vitesse de cristallisation dépend de la formation d'un nucléon de taille suffisante sur la face cristalline suivie de la croissance de ce nucléon en tant que couche sur la face cristalline. Le matériau doit diffuser vers le cristal sur une certaine distance pour que la croissance se produise et par conséquent l'énergie d'activation pour la diffusion présente une barrière pour la croissance du cristal. La vitesse à laquelle le matériau atteint l'interface cristal-liquide, la vitesse à laquelle le matériau est intégré dans la structure cristalline et la vitesse à laquelle l'énergie est libérée de l'interface cristal-verre sont tous des facteurs régissant la vitesse de croissance du cristal [80]. Les mécanismes de croissance des cristaux peuvent être par :

- i.* Croissance normale, où les atomes sont ajoutés ou retirés de tout site sur l'interface atomiquement plus rugueuse,
- ii.* Croissance de la luxation des vis, qui se déroule aux sites de croissance préférés au point de luxation,
- iii.* Croissance en surface, qui se produit principalement à la surface des nucléons, l'interface étant relativement plus lisse par rapport à la croissance normale.

Les morphologies cristallines peuvent être très différentes selon le mécanisme de croissance cristalline et les propriétés de l'interface cristal-verre. Deux des plus populaires sont la cristallisation sphérulitique et dendritique. Les cristaux qui se présentent en forme d'arbre ou de gerbe avec une ramification importante sont généralement appelés cristaux dendritiques. Les cristaux sphérulitiques sont composés de cristallites sous parallèles en forme d'aiguilles rayonnants à partir d'un centre distinct et formant une masse essentiellement sphérique.

V.2.2. Méthode composite

L'élaboration des vitrocéramiques par cristallisation contrôlée des verres reste limitée à quelques systèmes, car les cristaux qui apparaissent ne peuvent avoir qu'une composition relativement proche de celle du verre parent. Cependant, les vitrocéramiques peuvent être synthétisées par une autre méthode, appelée méthode composite, elle consiste à rendre la propagation d'une fissure plus lente et plus compliquée (augmenter l'énergie de rupture). Les vitrocéramiques élaborées par méthode composite représentent une nouvelle approche pour mixer deux matériaux dont les propriétés et les compositions sont radicalement différentes. Cette méthode se fait généralement par deux voies :

V.2.2.a. Dispersion dans le verre en fusion

Dans le cas où la viscosité du verre en fusion est assez faible, la réalisation de composite est possible, car cela permet une bonne dispersion des particules. L'homogénéité de la dispersion peut être assurée par mélangeage [81]. Cependant les hautes températures nécessaires à la fusion du verre ont pour conséquence une réactivité très importante entre les particules et le liquide. Les particules vont donc se dissoudre rapidement si l'étape de mélange est trop longue [81,82].

V.2.2.b. Techniques de frittage

Une poudre possède une surface spécifique très importante comparée à un matériau massif, son énergie totale (énergie volumique + énergie de surface) est donc plus importante

que celle du monolithe, et cherche à être diminuée. C'est cette diminution de l'énergie qui représente la force motrice du frittage, à température ambiante il excite une barrière énergétique à franchir pour permettre aux atomes de bouger. Pour franchir cette barrière d'énergie, il est nécessaire d'apporter de l'énergie au système par l'environnement ; cela peut être sous forme thermique (frittage naturel), mécanique (frittage sous pression) ou encore électrique (Spark plasma sintering). L'avantage principal des techniques de frittage est que la densification du matériau se fait sans atteindre la fusion, elles sont donc recommandées quand les problèmes de dissolution ou de réaction des particules se présentent. L'association des matériaux, qui constituent le composite, est souvent réalisée en mélangeant mécaniquement les deux matériaux (la phase cristalline et la matrice vitreuse) préalablement à l'étape de frittage [83,84].

V.3. Propriétés et domaines d'application

L'ajout de verre aux céramiques présente plusieurs avantages, tels que l'amélioration de leurs propriétés mécaniques et diélectriques, et la réduction de la température de frittage et de la porosité [85]. En effet, la présence de cristallites dans les vitrocéramiques permet de stopper la propagation des fissures du fait de la forte ténacité et de la dureté par rapport au verre. Les vitrocéramiques à très faible coefficient de dilation thermique ont une excellente résistance aux chocs thermiques et de bonnes propriétés thermomécaniques. Ceci explique leur utilisation dans les plaques de cuisson, plats et fours... [86].

En vitrocéramique, les propriétés ferroélectriques et diélectriques dépendent fortement des caractéristiques de la matrice de verre, de la fraction volumique et de la taille des cristaux [87]. Les vitrocéramiques sont cruciales dans le développement d'une énergie produite et contrôlée plus efficacement. elles sont considérées comme des cathodes efficaces ou des matériaux à électrolyte solide lorsqu'ils sont utilisés dans des batteries au lithium [88]. Les vitrocéramiques diélectriques présentent également un intérêt en raison de leurs utilisations dans les systèmes hyperfréquences à haute puissance, les systèmes d'alimentation distribuée, l'électronique de puissance et la puissance pulsée. Pour diminuer l'épaisseur des couches diélectriques dans un condensateur et réduire le poids des systèmes portables d'alimentation pulsée, il peut être nécessaire d'avoir une résistance élevée à la rupture diélectrique dans les matériaux. Dans tous les cas, un meilleur contrôle de la porosité est un aspect important de l'amélioration des performances de la vitrocéramique [89].

L'importance de la vitrocéramique dans de nombreuses applications (tels que les télécommunications, le radar et la navigation...) réside dans la possibilité d'utiliser des propriétés clés telles que la durabilité chimique, la résistance à l'abrasion, l'absence de porosité et le coefficient de dilatation thermique contrôlé. Toutes ces propriétés peuvent être manipulées en contrôlant la composition, la cristallisation, la morphologie et la taille des cristaux [90].

VI. Matériaux diélectriques pour le stockage d'énergie

VI.1. Propriétés diélectriques et capacité

Les matériaux qui possèdent une résistivité électrique élevée sont appelés diélectriques et peuvent présenter un comportement paraélectrique, ferroélectrique, pyroélectrique et piézoélectrique. Dans le cas du comportement paraélectrique et ferroélectrique, un champ électrique appliqué induit un changement de polarisation, tandis que pour les piézoélectriques et les pyroélectriques, l'effet est dû respectivement à l'application de la pression ou de la température [79].

Les ferroélectriques sont capables de maintenir la direction de leurs dipôles même en cas de suppression du champ électrique externe. Comme le montre la [figure I.7](#), lorsqu'un matériau diélectrique est positionné entre deux plaques parallèles, le matériau devient polarisé en raison du champ appliqué. Les matériaux diélectriques ont donc des implications technologiques et des utilisations importantes.

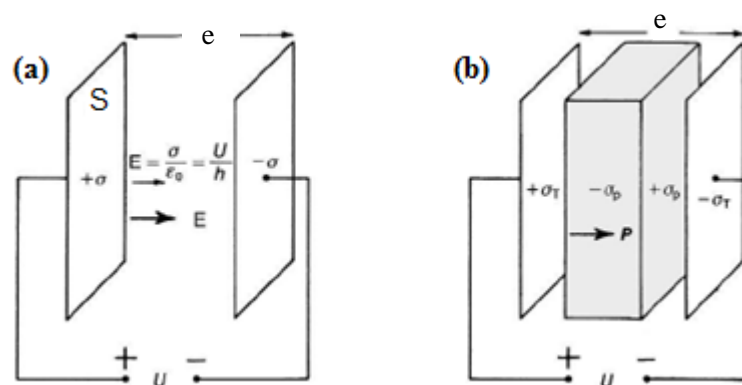


Figure I.7 : Diagrammes schématiques montrant comment la charge peut se stocker sur des plaques de condensateur sous vide (a) et comment un matériau diélectrique (gris) peut jouer un rôle entre elles (b).

La permittivité relative décrit la densité de flux qui résulte de l'application d'un champ électrique sur l'isolateur. La principale caractéristique d'un condensateur est qu'il est capable de stocker une charge électrique (Q). La charge d'un condensateur est donnée par l'équation :

$$Q = C.V \quad \text{(Équation I.7)}$$

où (V) est la tension appliquée et (C) est la capacité.

La capacité contient à la fois un facteur géométrique et un facteur matériel. Pour une grande surface de condensateur à plaques (S), et une épaisseur (e), la capacité géométrique dans le vide est donnée par l'équation suivante :

$$C_0 = \frac{S.\epsilon_0}{e} \quad \text{(Équation I.8)}$$

où ϵ_0 est la permittivité (constante diélectrique) du vide. Si un matériau diélectrique à une permittivité ϵ est inséré entre les plaques de condensateur, la capacité augmenterait selon :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon_r \quad \text{(Équation I.9)}$$

où ϵ_r est la permittivité relative ou la constante diélectrique relative. La capacité dépend de ϵ_r , de la surface des plaques parallèles (S) et de l'épaisseur du matériau diélectrique (e) selon :

$$C = \frac{S.\epsilon_0.\epsilon_r}{e} \quad \text{(Équation I.10)}$$

Pour décrire les matériaux diélectriques réels (non idéaux), qui possèdent à la fois des processus de polarisation (contribution capacitive) et de transport de charge (contribution résistive), on utilise le concept de permittivité relative complexe :

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - i.\epsilon_r'' \quad \text{(Équation I.11)}$$

où la partie réelle (ϵ_r') est la permittivité relative, la partie imaginaire (ϵ_r'') est appelée facteur de perte relative, qui est associé à la perte résistive et (i) est le nombre complexe [76,91]. Le facteur de dissipation ($\tan \delta$) est également une mesure couramment utilisée de la perte diélectrique :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad \text{(Équation I.12)}$$

VI.2. Classes des matériaux diélectriques

Les matériaux diélectriques peuvent être caractérisés comme linéaires ou non linéaires, selon la réponse de polarisation (P) sous un champ électrique appliqué (E). Leur comportement peut être décrit en termes d'équation simple :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon \cdot \mathbf{E} \quad (\text{Équation I.13})$$

Ce qui implique :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1) \cdot \mathbf{E} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \mathbf{E} \quad (\text{Équation I.14})$$

où D est le déplacement diélectrique et χ est la susceptibilité diélectrique.

Comme montre la [figure I.8](#), les types des matériaux diélectriques sont : diélectriques linéaires, ferroélectriques, antiferroélectriques et ferroélectriques relaxeurs [92].

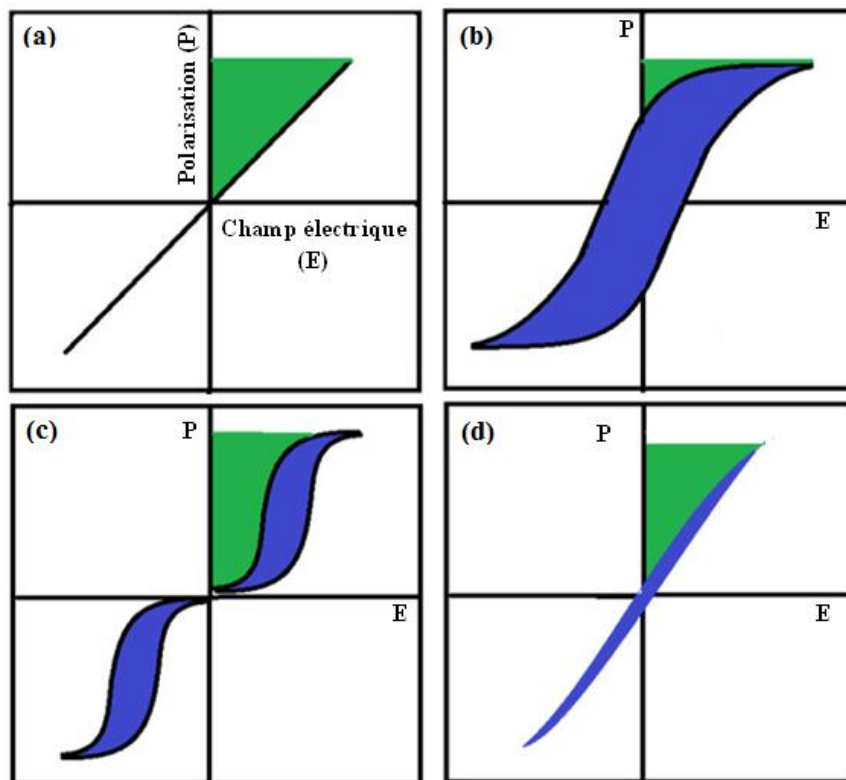


Figure I.8 : Description schématique des caractéristiques de stockage d'énergie des diélectriques linéaires (a), ferroélectriques (b), antiferroélectriques (c) et ferroélectriques relaxeurs (d).

Les diélectriques linéaires ne montrent aucun changement dans la permittivité, qui est représentée comme la dérivée de la courbe polarisation en fonction du champ électrique, l'alumine et les verres sont des bons exemples des diélectriques linéaires.

Les diélectriques non linéaires présentent des permittivités qui dépendent du champ, le comportement de polarisation-champ électrique est représenté par des boucles d'hystérésis caractéristiques des matériaux ferroélectriques, antiferroélectriques et des ferroélectriques relaxeurs.

Les matériaux ferroélectriques possèdent un moment dipolaire spontané à champ nul qui peut être réorienté par l'application d'un champ électrique. La permittivité des matériaux ferroélectriques aux champs faibles est élevée, tandis qu'elle diminue à une fraction de sa valeur d'origine aux champs élevés en raison des pertes de conduction ou d'hystérésis (comme indiqué par la zone à l'intérieur de la boucle) et perd une grande partie de l'énergie stockée à l'origine. Les céramiques telles que le titanate de baryum, le titanate de plomb sont des exemples des matériaux ferroélectriques [93].

Les antiferroélectriques comprennent deux réseaux polaires interpénétrés dont les directions de polarisation sont antipolaires donnant une polarisation nette et nulle dans le matériau. Lorsqu'un champ électrique d'une amplitude suffisante est appliqué, ils se convertissent à l'état ferroélectrique correspondant accompagné d'une augmentation soudaine de la polarisation. Il en résulte une densité d'énergie beaucoup plus élevée par rapport aux ferroélectriques. Des céramiques telles que le zirconate de plomb et le niobate de sodium sont des exemples typiques [94].

Les ferroélectriques relaxeurs sont plus attrayants pour le stockage d'énergie élevée en raison de leurs champs de dégradation relativement modérés, de leurs polarisations résiduelles plus petites et de leurs polarisations saturées plus importantes. La céramique $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ est un exemple typique de ces matériaux [95].

VI.3. Propriétés de stockage d'énergie

Généralement, les propriétés de stockage d'énergie des matériaux diélectriques sont caractérisées par les quatre paramètres suivants : densité de stockage d'énergie (W), densité d'énergie récupérable (W_{rec}), densité d'énergie perdue (W_{loss}) et efficacité de stockage d'énergie (η) [96,97].

La densité de stockage d'énergie est une mesure de l'énergie stockée par unité de volume, elle peut être extraite des boucles P-E et obtenue selon l'équation suivante :

$$W = \int E dP \quad (\text{Équation I.15})$$

La densité de stockage d'énergie récupérable (W_{rec} , équation I.16) est associée à la zone intégrée entre l'axe de polarisation et la courbe de décharge, comme illustrée par la zone verte dans la [figure I.9](#) ; en intégrant l'aire entre les courbes de charge et de décharge (la zone rouge dans la [figure I.9](#)), on peut obtenir l'énergie de perte (W_{loss} , équation I.17). L'efficacité du stockage d'énergie (η) est évaluée par l'équation I.18. Ces paramètres peuvent être calculés en utilisant les équations suivantes [98] :

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP \quad (\text{Équation I.16})$$

$$W_{loss} = \int_0^{P_{max}} E dP - W_{rec} \quad (\text{Équation I.17})$$

$$\eta = \frac{W_{rec}}{W_{rec} + W_{loss}} \times 100 \quad (\text{Équation I.18})$$

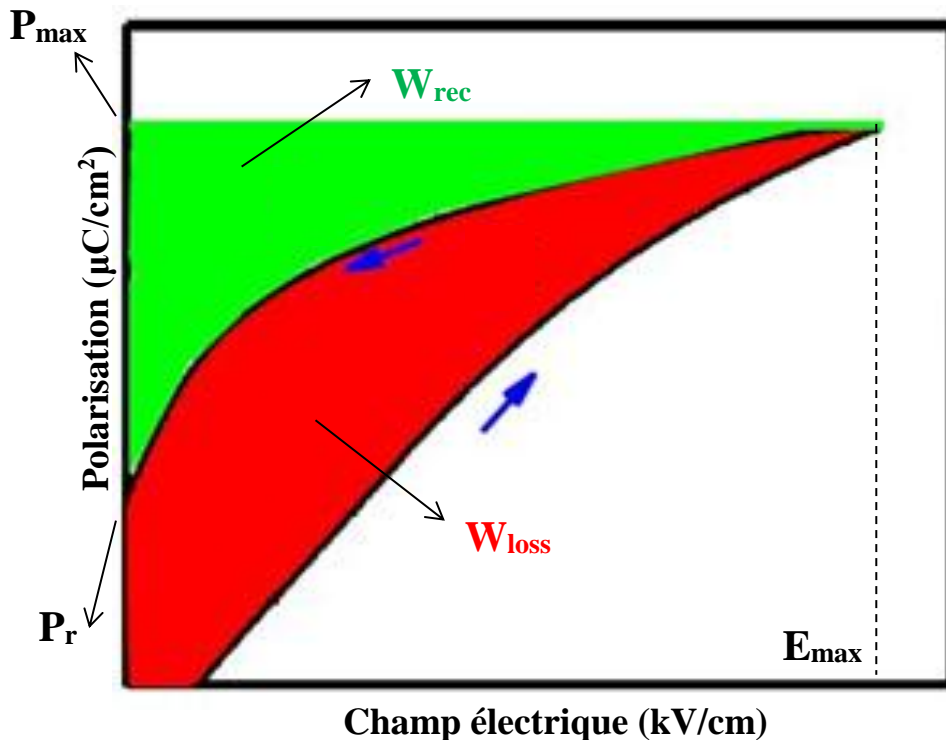


Figure I.9 : Illustration schématique de la méthode de calcul des propriétés de stockage d'énergie de la boucle P-E.

L'analyse ci-dessus indique qu'il existe trois conditions préalables à la conception d'un matériau diélectrique efficace pour une utilisation pratique avec un rendement élevé et une densité de stockage d'énergie récupérable élevée. Ces trois exigences doivent être satisfaites simultanément et sont une petite polarisation rémanente, une grande polarisation à saturation et un champ de claquage électrique élevé [100].

VI.4. Approche vitrocéramique pour le stockage électrostatique de l'énergie

Pour qu'un matériau possède des capacités élevées de stockage électrostatique de l'énergie, une permittivité relative et une résistance au claquage diélectrique élevées sont nécessaires ; c'est une tâche difficile, car les études théoriques et expérimentales sur les matériaux cristallins montrent généralement une relation contraire entre ces propriétés [101]. Le procédé de fabrication des vitrocéramiques soit par cristallisation contrôlée des verres ou par méthode composite peut permettre de combiner les polarisations plus importantes des ferroélectriques et les champs de claquage plus élevés des diélectriques linéaires, c'est pour cela l'approche vitrocéramique pour le stockage électrostatique de l'énergie a retenu l'attention de nombreux chercheurs dans les dernières décennies.

Les sections suivantes résument les résultats de recherches antérieures sur les études des propriétés diélectriques et de stockage d'énergie des vitrocéramiques élaborées par cristallisation contrôlée des verres et par méthode composite.

VI.4.1. Vitrocéramiques élaborées par cristallisation contrôlée pour le stockage électrostatique de l'énergie

Xue et al. ont étudié l'effet des concentrations de verre sur les capacités de stockage d'énergie des vitrocéramiques au niobate de la composition $(100-x)(40\text{BaO}-10\text{Na}_2\text{O}-50\text{Nb}_2\text{O}_5)-x(63\text{SiO}_2-12\text{BaO}-16\text{B}_2\text{O}_3-9\text{Al}_2\text{O}_3)$. Ils ont atteint une résistance au claquage diélectrique d'environ 130 kV/mm et une efficacité charge-décharge de 92,5 % avec une permittivité relative d'environ 50 [102]. Chen et al. ont rapporté qu'une vitrocéramique au niobate de phosphate a présenté une permittivité d'environ 90 et une perte diélectrique inférieure à 0,01 ; ce qui lui permet d'atteindre une densité d'énergie maximale de 9,1 J/cm³ à un champ électrique de 100 kV/cm [103]. Plus récemment, en 2019 Li et al. ont atteint une valeur maximale de permittivité de 155, de faibles pertes diélectriques (<0,003), une densité de stockage très élevée de 12,83 J/cm³ et une résistance à la rupture diélectrique de 1844 kV/cm pour la vitrocéramique de la composition $(15\text{SrO}-7\text{BaO}-10\text{K}_2\text{O}-32\text{Nb}_2\text{O}_5-28\text{B}_2\text{O}_3-8\text{P}_2\text{O}_5)$ [104].

Peu de recherches ont été menées sur les vitrocéramiques à base de titane pour le stockage d'énergie, malgré le fait qu'elles restent également un matériau intéressant pour les composants diélectriques puisque ses ions présentent des orbitales d vides ou non remplies qui contribuent fortement à la polarisabilité non linéaire [10]. Herczog a travaillé sur la cristallisation des verres adaptés à la composition du titanate de baryum BaTiO₃ en utilisant

des systèmes de formation de verre à base de silicate ou de borate. Les verres fabriqués ont été traités thermiquement à différentes températures. La fraction volumique maximale de la phase pérovskite BaTiO_3 estimée à partir des mesures de densité, était d'environ 60 %. L'objectif principal de ce travail était d'étudier la dépendance de la constante diélectrique de la taille des grains de BaTiO_3 . La taille des grains a été contrôlée dans la plage de 0,01 à 1 μm en faisant varier la vitesse de chauffage et la température de traitement thermique. Lorsque la teneur de BaTiO_3 dans la vitrocéramique augmentait de 30 à 60 % et la taille des grains était d'environ 1 μm , la constante diélectrique augmentait de 100 à 1200. Pour des tailles de grains inférieures ou égales à 0,2 μm , la permittivité relative a diminué et s'est révélée indépendante de la température ; cela a été attribué à la présence de défauts de surface dans les grains fins. La permittivité relative la plus élevée de 1300 à température ambiante a été atteinte à des tailles de grains moyennes d'environ 1 μm [105].

Gorzowski et al. ont cristallisé avec succès la phase titanate de strontium et de baryum $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ dans les vitrocéramiques élaborées par cristallisation contrôlée des verres du système $\text{BaO-SrO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Les résultats ont montré qu'une constante diélectrique de 1000 et une résistance au claquage de 800 kV/cm ont été atteintes ; cependant, la densité d'énergie maximale mesurée n'a été que 0,3 J/cm³. Cette valeur de densité d'énergie était plus faible que prévu ($\approx 3,5$ J/cm³ dans le cas d'un comportement diélectrique linéaire idéal) en raison de la présence de dendrites et de pores dans la microstructure [106].

VI.4.2. Vitrocéramiques élaborées par méthode composite pour le stockage électrostatique de l'énergie

L'ajout d'additifs de verre aux céramiques peut améliorer leurs propriétés de stockage d'énergie, cette technique a pour objectif d'abaisser la température de frittage des céramiques, et de réduire la porosité, pendant le frittage en phase liquide, une couche fine d'agent fondant enrobe les grains de la céramique, ce qui conduit à remplir les pores existants, et par conséquent la résistance à la rupture diélectrique augmente. Cette technique est utilisée principalement pour les céramiques synthétisées par réaction à l'état solide, qui génère des céramiques avec des températures de frittage élevées (> 1200 °C) et une microstructure poreuse.

Jusqu'à présent, les additifs de verre les plus étudiés sont les silicates et les borates. Par exemple, Sarkar et Sharma ont démontré que l'ajout de B_2O_3 et PbB_2O_4 à BaTiO_3 réduisait considérablement la température de frittage de 1300 °C à environ 800 °C, ce qui convient aux applications commerciales comme condensateurs multicouches. De plus, ils ont doublé la résistance au claquage diélectrique de BaTiO_3 par l'ajout de 10 mol% de PbB_2O_4 . Cependant,

cette amélioration de la résistance au claquage diélectrique s'est accompagnée d'une légère diminution de la constante diélectrique [107]. L'influence des verres sur le comportement de frittage et les propriétés des céramiques dépend de la teneur des additifs de verre ainsi de la réaction chimique entre les phases de verre et de céramique. Hsiang a étudié trois additifs de verre différents à BaTiO_3 ; $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BBS), $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (PBS) et $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ZBS). Les résultats ont indiqué que l'ajout de BBS et de PBS a provoqué la formation de plusieurs phases secondaires ce qui a conduit à une dégradation des propriétés diélectriques et à une densification de la céramique [108].

Wang et al. ont trouvé que la température de frittage des céramiques BaTiO_3 pourrait être réduite à environ $1100\text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant le verre $27,68\text{BaO-}6,92\text{SrO-}29\text{TiO}_2\text{-}22\text{SiO}_2\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2,4\text{BaF}_2$. Ils ont également constaté que la taille moyenne des grains réduisait et la densité de stockage d'énergie des céramiques augmentait progressivement avec l'augmentation de la concentration de verre ; la valeur de densité d'énergie la plus élevée de $0,32\text{ J/cm}^3$ a été obtenue pour l'échantillon avec 7 mol% du verre [109].

Plus récemment, Chen et al. ont étudié l'ajout de 50 à 90 % de verre $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$ (BBSZ) sur les propriétés diélectriques et ferroélectriques de BaTiO_3 . Les résultats ont montré que la température de frittage a été réduite à $400\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$, une deuxième phase $\text{Bi}_{24}\text{Si}_2\text{O}_{40}$ a été cristallisée et lorsque la concentration de BBSZ était supérieure à 60 mol%, certains pores d'environ 1 à $2\text{ }\mu\text{m}$ sont apparus. En global, les auteurs ont rapporté que les propriétés diélectriques et ferroélectriques de la phase BaTiO_3 ont diminué en raison de l'ajout des grandes proportions de verre [110].

L'analyse des résultats de recherches antérieures sur l'influence du verre sur les propriétés diélectriques et ferroélectriques des céramiques montre que ces propriétés peuvent être améliorées en contrôlant la composition et la teneur des additifs du verre.

VII. Conclusion

Un aperçu bibliographique sur les généralités des verres a été présenté dans ce chapitre, tandis qu'un intérêt particulier a été porté à la famille des verres phosphatés contenant du titane, qui sera étudiée dans ces travaux de thèse. Ces matériaux offrent de nombreuses applications potentielles dans le domaine de l'optique et ont une grande capacité pour se cristalliser pour le but de former des vitrocéramiques.

L'étude de vitrocéramiques constitue actuellement une thématique de recherche importante en raison de leurs propriétés exceptionnelles par rapport aux matériaux cristallins. Ce sont des matériaux totalement nouveaux, étudiés depuis peu et très prometteurs au vu des progrès réalisés ces dernières années. Les vitrocéramiques élaborées par cristallisation contrôlée des verres devraient minimiser les inconvénients des céramiques frittées et sont des candidats potentiels pour les condensateurs électroniques. De plus, ces matériaux offrent une opportunité unique d'explorer les propriétés diélectriques et la densité d'énergie dans les microstructures composites à phases amorphes et cristallines.

Les principaux objectifs de cette thèse sont d'élaborer de nouveaux verres titanophosphatés de bonnes propriétés optiques et de développer des vitrocéramiques avec des paramètres diélectriques élevés (permittivité élevée, pertes diélectriques faibles et conductivité électrique faible).

VIII. Références bibliographiques

- [1] R.K. Brow, D.R. Tallant, *J. Non. Cryst. Solids* 222 (1997) 396–406.
- [2] I. Jlassi, N. Sdiri, H. Elhouichet, *J. Non. Cryst. Solids* 466–467 (2017) 45–51.
- [3] J.-C. Chen, C.-L. Ko, D.-J. Lin, H.-Y. Wu, C.-C. Hung, W.-C. Chen, *J. Aust. Ceram. Soc.* 55 (2019) 799–806.
- [4] P.S. Rao, C. Rajyasree, A.R. Babu, P.M.V. Teja, D.K. Rao, *J. Non. Cryst. Solids* 357 (2011) 3585–3591.
- [5] H. Es-soufi, H. Bih, M. Azrou, B. Manoun, P. Lazor, *J. Appl. Surfaces Interfaces* 4 (2018) 1-3.
- [6] M. Laourayed, M. El Moudane, A. Guenbour, M. Tabyaoui, A. Bellaouchou, A. Ghanimi, A. Sabbar, *J. Mater.* 8 (2017) 2932–2939.
- [7] P.Y. Shih, *Mater. Chem. Phys.* 84 (2004) 151–156.
- [8] L. Bih, L. Abbas, A. Nadiri, H. Khemakhem, B. Elouadi, *J. Mol. Struct.* 872 (2008) 1–9.
- [9] H. Sinouh, L. Bih, M. Azrou, A. El Bouari, S. Benmokhtar, B. Manoun, B. Belhorma, T. Baudin, P. Berthet, R. Haumont, D. Solas, *J. Phys. Chem. Solids* 73 (2012) 961–968.
- [10] C.S. Rao, K. Seshulatha, Y.S. Gurupria, P. Sagar, M. VijayKumar, S. SaibabaVali, D. Ramanjaneyulu, S. Kotireddy, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 26217–26222.
- [11] G.M. Krishna, N. Veeraiah, N. Venkatramaiah, R. Venkatesan, *J. Alloys Compd.* 450 (2008) 486–493.
- [12] K.J. Rao, *Structural Chemistry of Glasses*, Elsevier, 2002.
- [13] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841–3851.
- [14] H. Scholze, *Glass: Nature, Structure, and Properties*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [15] P. Mezeix, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, Bretagne Loire, 2017.
- [16] B.E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, *J. Am. Ceram. Soc.* 19 (1936) 202–206.
- [17] R.K. Brow, *J. Non. Cryst. Solids* 263–264 (2000) 1–28.
- [18] I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen, J.C. Knowles, *Biomaterials* 25 (2004) 491–499.
- [19] L. Chen, D. He, F. Luan, L. Hu, W. Chen, *J. Alloys Compd.* 482 (2009) 261–263.
- [20] R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers, C.C. Phifer, *J. Non. Cryst. Solids* 191 (1995) 45–55.
- [21] H. Es-Soufi, L. Bih, B. Manoun, P. Lazor, *J. Non. Cryst. Solids* 463 (2017) 12–18.
- [22] M. Jerroudi, L. Bih, M. Azrou, B. Manoun, I. Saadoue, P. Lazor, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 30 (2020) 532–542.
- [23] Es-soufi, Thèse de Doctorat, Faculté Des Sciences de Meknès, University Moulay Ismail, 2018.
- [24] M.S. Hasan, Disertation, Faculty of Engineering, University of Nottingham, 2012.
- [25] M.-T. r se Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Topics in Phosphate Chemistry*, World Scientific, 1996.
- [26] L. Zhang, R.K. Brow, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3123–3130.
- [27] B.C. Sales, L.A. Boatner, J.O. Ramey, *J. Non. Cryst. Solids* 263 (2000) 155–166.
- [28] R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *J. Non. Cryst. Solids* 116 (1990) 39–45.
- [29] R.K. Brow, D.R. Tallant, J.J. Hudgens, S.W. Martin, A.D. Irwin, *J. Non. Cryst. Solids* 177 (1994) 221–228.
- [30] B.C. Sales, L.A. Boatner, J.O. Ramey, *J. Non. Cryst. Solids* 232 (1998) 107–112.
- [31] M. Tatsumisago, K. Yoneda, N. Machida, T. Hinami, *J. Non. Cryst. Solids* 95 (1987) 857–864.
- [32] B.C. Bunker, G.W. Arnold, J.A. Wilder, *J. Non. Cryst. Solids* 64 (1984) 291–316.

- [33] G.B. Rouse Jr, P.J. Miller, W.M. Risen Jr, *J. Non. Cryst. Solids* 28 (1978) 193–207.
- [34] B.N. Nelson, G.J. Exarhos, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 2739–2747.
- [35] P.Y. Shih, S.W. Yung, T.S. Chin, *J. Non. Cryst. Solids* 224 (1998) 143–152.
- [36] T.R. Meadowcroft, F.D. Richardson, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 54–70.
- [37] M.N. Rahaman, D.E. Day, B.S. Bal, Q. Fu, S.B. Jung, L.F. Bonewald, A.P. Tomsia, *Acta Biomater.* 7 (2011) 2355–2373.
- [38] E.A.A. Neel, I. Ahmed, J. Pratten, S.N. Nazhat, J.C. Knowles, *Biomaterials* 26 (2005) 2247–2254.
- [39] J. Choueka, J.L. Charvet, H. Alexander, Y.H. Oh, G. Joseph, N.C. Blumenthal, W.C. LaCourse, *J. Biomed. Mater. Res.* 29 (1995) 1309–1315.
- [40] I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen, J.C. Knowles, *Biomaterials* 25 (2004) 501–507.
- [41] J.E. Gough, P. Christian, C.A. Scotchford, C.D. Rudd, I.A. Jones, *J. Biomed. Mater. Res. An Off. J. Soc. Biomater. Japanese Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater.* 59 (2002) 481–489.
- [42] A.M. Mulligan, M. Wilson, J.C. Knowles, *J. Biomed. Mater. Res. Part A An Off. J. Soc. Biomater. Japanese Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater.* 67 (2003) 401–412.
- [43] A.M. Mulligan, M. Wilson, J.C. Knowles, *Biomaterials* 24 (2003) 1797–1807.
- [44] C.-W. Kim, D.E. Day, *J. Non. Cryst. Solids* 331 (2003) 20–31.
- [45] D.E. Day, Z. Wu, C.S. Ray, P. Hrma, *J. Non. Cryst. Solids* 241 (1998) 1–12.
- [46] W. Huang, D.E. Day, C.S. Ray, C.-W. Kim, A. Mogus-Milankovic, *J. Nucl. Mater.* 327 (2004) 46–57.
- [47] X. Yu, D.E. Day, G.J. Long, R.K. Brow, *J. Non. Cryst. Solids* 215 (1997) 21–31.
- [48] B.C. Sales, L.A. Boatner, *Science* (80-.). 226 (1984) 45–48.
- [49] B.C. Sales, L.A. Boatner, *Mater. Lett.* 2 (1984) 301–304.
- [50] P. Józwiak, J.E. Garbarczyk, M. Wasiucioneck, I. Gorzkowska, F. Gendron, A. Mauger, C. Julien, *Mater. Sci.* 27 (2009) 0137-1339.
- [51] S. Yang, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 505–508.
- [52] A.E. Marino, S.R. Arrasmith, L.L. Gregg, S.D. Jacobs, G. Chen, Y. Duc, *J. Non. Cryst. Solids* 289 (2001) 37–41.
- [53] N. Peyghambarian, A. Schülzgen, *Opt. Photonics News* 16 (2005) 36–41.
- [54] F.A. Wedgwood, A.C. Wright, *J. Non. Cryst. Solids* 21 (1976) 95–105.
- [55] J.L. Shaw, A.C. Wright, R.N. Sinclair, G.K. Marasinghe, D. Holland, M.R. Lees, C.R. Scales, *J. Non. Cryst. Solids* 345 (2004) 245–250.
- [56] H. Akamatsu, K. Fujita, S. Murai, K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 251908.
- [57] L. Abbas, L. Bih, A. Nadiri, Y. El Amraoui, D. Mezzane, B. Elouadi, *J. Mol. Struct.* 876 (2008) 194–198.
- [58] Y.B. Peng, D.E. Day, *Soc. Glas. Technol.* 32 (1991) 166–173.
- [59] M. Wasiucioneck, J. Garbarczyk, P. Kurek, W. Jakubowski, *Solid State Ionics* 70 (1994) 346–349.
- [60] P. Jozwiak, J.E. Garbarczyk, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2163–2166.
- [61] N. Shimoji, T. Hashimoto, H. Nasu, K. Kamiya, *J. Non. Cryst. Solids* 324 (2003) 50–57.
- [62] A. Kriltz, J. Erdsack, M. Müller, F.-W. Breitbarth, *Phys. Chem. Glas. J. Glas. Sci. Technol. Part B* 51 (2010) 146–149.
- [63] G.M. Krishna, N. Veeraiah, N. Venkatramaiah, R. Venkatesan, *J. Alloys Compd.* 450 (2008) 477–485.
- [64] A. Shaim, M. Et-tabirou, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 63–67.
- [65] E.M. Vogel, M.J. Weber, Dm. Krol, *Phys. Chem. Glas.* 32 (1991) 231–254.
- [66] A. Tang, T. Hashimoto, H. Nasu, K. Kamiya, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 55–66.

- [67] I.-H. Lee, H. Yu, N.J. Lakhkar, H.-W. Kim, M.-S. Gong, J.C. Knowles, I.B. Wall, *Mater. Sci. Eng. C* 33 (2013) 2104–2112.
- [68] H.A. ElBatal, E.M.A. Khalil, Y.M. Hamdy, *Ceram. Int.* 35 (2009) 1195–1204.
- [69] A. Shaim, M. Et-Tabirou, L. Montagne, G. Palavit, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 2459–2466.
- [70] S. Krimi, A. El Jazouli, L. Rabardel, M. Couzi, I. Mansouri, G. Le Flem, *J. Solid State Chem.* 102 (1993) 400–407.
- [71] L. Koudelka, P. Mos, J. Pospíš, L. Montagne, G. Palavit, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1837–1843.
- [72] A. Kriltz, J. Erdsack, M. Hotzel, G. Völksch, *Phys. Chem. Glas. J. Glas. Sci. Technol. Part B* 51 (2010) 150–158.
- [73] V.N. Sigaev, S. V Lotarev, P.D. Sarkisov, S.Y. Stefanovich, O. V Akimova, B. Champagnon, D. Vouagner, V. Califano, G.A. Komandin, A.A. Volkov, *J. Non. Cryst. Solids* 352 (2006) 4142–4148.
- [74] H. Sinouh, L. Bih, A. El Bouari, M. Azrour, B. Manoun, P. Lazor, *J. Non. Cryst. Solids* 405 (2014) 33–38.
- [75] M.V.R. Rao, Y. Gandhi, L.S. Rao, G. Sahayabaskaran, N. Veeraiah, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 58–68.
- [76] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, John Wiley & Sons, 2003.
- [77] W. Holand, G.H. Beall, *Glas. Technol.* (2012) 252–353.
- [78] S.D. Stookey, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 856–861.
- [79] T.C.S. of Japan, *Advanced Ceramic Technologies & Products*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [80] B. Rangarajan, *Dissertation in Engineering Science and Mechanics*, Pennsylvania State University, 2009.
- [81] J. Zhao, X. Zheng, E.P. Schartner, P. Ionescu, R. Zhang, T. Nguyen, D. Jin, H. Ebendorff-Heidepriem, *Adv. Opt. Mater.* 4 (2016) 1507–1517.
- [82] M. Dubernet, Y. Gueguen, P. Houizot, F. Célarié, J. -C. Sangleboeuf, H. Orain, T. Rouxel, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 151906.
- [83] H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, C. Hu, A.R. Boccaccini, I. Dlouhý, M.J. Reece, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14 (2013) 55007.
- [84] S. Guo, R. Sivakumar, Y. Kagawa, *Adv. Eng. Mater.* 9 (2007) 84–87.
- [85] X. Su, B.C. Riggs, M. Tomozawa, J.K. Nelson, D.B. Chrisey, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 18087–18096.
- [86] W. Höland, V. Rheinberger, E. Apel, C. van't Hoen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1521–1526.
- [87] J. Shankar, V.K. Deshpande, *Phys. B Condens. Matter* 406 (2011) 588–592.
- [88] E. Bernardo, G. Scarinci, S. Hreglich, *Glas. Sci. Technol.* 78 (2005) 7–11.
- [89] R.S. Chaliha, V.S. Tiwari, P.K. Gupta, K. Annapurna, A. Tarafder, B. Karmakar, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 22 (2011) 728–734.
- [90] D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, J.M. Ventura, M.A. Karakassides, O. Fabrichnaya, J.M.F. Ferreira, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1463–1471.
- [91] K.M. Rabe, M. Dawber, C. Lichtensteiger, C.H. Ahn, J.-M. Triscone, in: *Phys. Ferroelectr.*, Springer, 2007, pp. 1–30.
- [92] I. Burn, D.M. Smyth, *J. Mater. Sci.* 7 (1972) 339–343.
- [93] G.R. Love, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 323–328.
- [94] J.P. Dougherty, *Cardiac Defibrillator with High Energy Storage Antiferroelectric Capacitor*, 1996.
- [95] G.H. Haertling, C.E. LAND, *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1971) 1–11.

- [96] X. Dong, H. Chen, M. Wei, K. Wu, J. Zhang, *J. Alloys Compd.* 744 (2018) 721–727.
- [97] Y. Qiu, Y. Lin, X. Liu, H. Yang, *J. Alloys Compd.* 797 (2019) 348–355.
- [98] Y.Q. Li, H.X. Liu, Z.H. Yao, J. Xu, Y.J. Cui, H. Hao, M.H. Cao, Z.Y. Yu, in: *Mater. Sci. Forum, Trans Tech Publ*, 2010, pp. 2045–2048.
- [99] X. Hao, *J. Adv. Dielectr.* 3 (2013) 1330001.
- [100] N.H. Fletcher, A.D. Hilton, B.W. Ricketts, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 29 (1996) 253.
- [101] J. McPherson, J.Y. Kim, A. Shanware, H. Mogul, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2121–2123.
- [102] S. Xue, S. Liu, W. Zhang, J. Wang, L. Tang, B. Shen, J. Zhai, *J. Alloys Compd.* 617 (2014) 418–422.
- [103] G.H. Chen, J. Zheng, C.L. Yuan, C.R. Zhou, X.L. Kang, J.W. Xu, Y. Yang, *Mater. Lett.* 176 (2016) 46–48.
- [104] B. Li, D. Wang, G. Chen, X. Liu, C. Yuan, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 19262–19269.
- [105] A. Herczog, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 107–115.
- [106] E.P. Gorzkowski, M.-J. Pan, B. Bender, C.C.M. Wu, *J. Electroceramics* 18 (2007) 269–276.
- [107] S.K. Sarkar, M.L. Sharma, *Mater. Res. Bull.* 24 (1989) 773–779.
- [108] H.-I. Hsiang, C.-S. Hsi, C.-C. Huang, S.-L. Fu, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 658–663.
- [109] X. Wang, Y. Zhang, X. Song, Z. Yuan, T. Ma, Q. Zhang, C. Deng, T. Liang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 559–567.
- [110] M.-Y. Chen, J. Juuti, C.-S. Hsi, C.-T. Chia, H. Jantunen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 139–144.

Chapitre II

Méthodes et techniques expérimentales

I. Introduction

Ce chapitre décrit la démarche suivie au cours de cette thèse et les principales techniques expérimentales utilisées. Il se décompose en trois parties : d'abord, nous exposerons la méthode de synthèse des verres et des vitrocéramiques ainsi les choix des systèmes étudiés. Ensuite, nous présenterons une brève description des techniques de caractérisation physique et structurale utilisées ainsi les conditions expérimentales. Enfin, nous décrirons la technique d'absorption optique mise en œuvre dans l'étude des propriétés optiques de nos verres, la spectroscopie d'impédance et la polarisation P-E employées dans l'étude des propriétés diélectriques et de stockage d'énergie de nos vitrocéramiques.

II. Méthodes expérimentales

II.1. Élaboration des verres

Quatre systèmes de verre des compositions répertoriées dans le [tableau II.1](#) sont préparés par la méthode conventionnelle de trempe rapide à partir des précurseurs suivants : le dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Aldrich, 99%), le dioxyde de titane TiO_2 (Aldrich, 99,9%), le carbonate de baryum BaCO_3 (Aldrich, 99,6%), le carbonate de potassium K_2CO_3 (Aldrich, 99,6%) et l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 (Alfa Aesar, 99,99 %).

Ces précurseurs sont pesés à l'aide d'une balance microanalytique et mélangés soigneusement selon les coefficients stœchiométriques appropriés dans un mortier en agate pendant 30 minutes. Les mélanges sont ensuite transférés dans des creusets en alumine, et placés dans un four électrique où ils ont subi différents traitements thermiques successifs : premièrement à 300 °C pendant 6 heures pour libérer l'ammoniac et l'humidité, puis à 600 °C pendant 12 heures pour décomposer les carbonates et éliminer le dioxyde de carbone et finalement la température du four est augmentée jusqu'à ce que l'état fondu du verre s'atteigne (1400 °C pour le système BaTP, 1200 °C pour les systèmes BiKTP et BBP et 1350 °C pour le système BaKTP). Après, les mélanges sont agités plusieurs fois pour l'homogénéisation et trempés rapidement à température ambiante sur un moule cylindrique en aluminium et pressés par un pilon pour former des pastilles de verre de 1-2 mm d'épaisseur et de 1,2 cm de diamètre. Ensuite, les verres sont transférés immédiatement dans un four préchauffé et recuits à 300 °C pendant 6 heures pour éliminer les contraintes thermiques résultantes de ce refroidissement rapide qui pourraient détériorer le matériau trempé, par la suite ils sont conservés dans un dessiccateur avec du gel de silice pour les protéger contre l'humidité.

Tableau II.1 : Systèmes des verres et des vitrocéramiques élaborés et leurs compositions.

Système	Code du verre	Code VC	P ₂ O ₅	TiO ₂	BaO	K ₂ O	Bi ₂ O ₃
			Mol%				
<i>Système BaTP</i> 20BaO-xTiO₂- (80-x)P₂O₅	<i>x=5</i>	<i>GC-(x=5)</i>	75	5	20	-	-
	<i>x=10</i>	<i>GC-(x=10)</i>	70	10	20	-	-
	<i>x=20</i>	<i>GC-(x=20)</i>	60	20	20	-	-
<i>Système BiKTP</i> xBi₂O₃-(20-x)K₂O- 30TiO₂-50P₂O₅	<i>x=0</i>	<i>GC-(x=0)</i>	50	30	-	20	0
	<i>x=5</i>	<i>GC-(x=5)</i>	50	30	-	15	5
	<i>x=10</i>	<i>GC-(x=10)</i>	50	30	-	10	10
	<i>x=15</i>	<i>GC-(x=15)</i>	50	30	-	5	15
	<i>x=20</i>	<i>GC-(x=20)</i>	50	30	-	0	20
<i>Système BaKTP</i> xBaO-(20-x)K₂O- 30TiO₂-50P₂O₅	<i>x=0</i>	<i>GC-(x=0)</i>	50	30	0	20	-
	<i>x=5</i>	<i>GC-(x=5)</i>	50	30	5	15	-
	<i>x=10</i>	<i>GC-(x=10)</i>	50	30	10	10	-
	<i>x=15</i>	<i>GC-(x=15)</i>	50	30	15	5	-
	<i>x=20</i>	<i>GC-(x=20)</i>	50	30	20	0	-
<i>Système BBP-BT</i> x(10Bi₂O₃-10BaO- 80P₂O₅)-(100-x)BaTiO₃	<i>BBP</i>	-	80	-	10	-	10
		<i>BT-(x=0)</i>					
		<i>BT-(x=2.5)</i>					
		<i>BT-(x=5)</i>					
		<i>BT-(x=7.5)</i>					

II.1. Élaboration des vitrocéramiques

Les vitrocéramiques des systèmes BaTP, BiKTP et BaKTP sont développées par cristallisation contrôlée des verres dans l'air en se basant sur les résultats obtenus de l'analyse calorimétrie différentielle à balayage DSC (900 °C pendant 12 heures pour les systèmes BaTP et BaKTP ; 850 °C pendant 12 heures pour le système BiKTP), tandis que le verre BBP est utilisé pour développer des vitrocéramiques de BaTiO₃ par méthode composite.

La céramique BaTiO₃ est préparée en utilisant la méthode classique à l'état solide. Les précurseurs BaCO₃ et TiO₂ sont pesés à l'aide d'une balance microanalytique et mélangés soigneusement selon les compositions molaires appropriées en milieu éthanol, ensuite les poudres séchées sont calcinées à 1300 °C dans l'air pendant 4 heures.

Par la suite, la céramique BT est mélangée avec la poudre du verre BBP selon la composition chimique (100-x)BT-xBBP avec (x = 0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 mol%) pour former les vitrocéramiques ou les composites de BaTiO₃. Les poudres (100-x)BT-xBBP sont d'abord broyées en utilisant l'alcool polyvinylique (PVA) comme liant (4 % en poids de PVA/96 % en

poids de poudre), puis pressées en pastilles cylindriques (12 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur). Après cela, les pastilles sont chauffées à 450 °C pendant 4 heures pour éliminer le liant puis frittées à différentes températures de 850 à 1000 °C pendant 2 heures dans l'air et ensuite refroidies lentement à température ambiante.

III. Techniques expérimentales physiques

III.1. Mesures de la densité et du volume molaire

Les densités des verres et des composites sont déterminées à l'aide d'une balance de laboratoire (PS 510.R1, Meknès) selon la méthode d'Archimède en utilisant l'Orthophtalate de diéthyle comme milieu de suspension à 25 °C. Le principe de la méthode est qu'un échantillon est pesé dans l'air puis dans le liquide immergé. Ensuite, en utilisant ces deux valeurs et la densité du liquide immergé, la densité peut être calculée comme suit :

$$\rho = \left[\frac{m_a}{m_a - m_b} \right] \rho_{ort} \quad (\text{Équation II.1})$$

où m_a est la masse de l'échantillon mesurée dans l'air ; m_b est la masse du verre immergé dans l'Orthophtalate de diéthyle et $\rho_{ort} = 1,11 \text{ g/cm}^3$. L'incertitude expérimentale est estimée à $\pm 0,03$.

Le volume molaire des verres (V_m) est calculé à partir de la densité (d) et de la masse molaire (M) selon la relation suivante :

$$V_m = \frac{M}{d} \quad (\text{Équation II.2})$$

III.2. Analyse Calorimétrie Différentielle à Balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique analytique permettant la détection des phénomènes exothermiques et endothermiques (par exemple, transition vitreuse, cristallisation et fusion) dans un échantillon soumis à un changement de température. Pour cela, un échantillon étudié et un échantillon de référence sont placés dans un appareil DSC et soumis à un changement de température simultané comme illustré dans la [figure II.1](#). Dans cette condition, la différence de quantité de chaleur nécessaire pour changer la température des deux échantillons est mesurée en fonction du temps. Un traitement supplémentaire des données permet d'extraire les valeurs des températures de transition vitreuse, des points de cristallisation, etc.

Les températures caractéristiques des verres (Température de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f)) sont déterminées à l'aide d'un appareil (LABSYS, evo Analyzer, Errachidia). Une poudre de verre de 20 mg est placée dans un creuset en platine, ce dernier est fixé dans l'appareil avec un autre creuset vide utilisé comme référence, la chambre expérimentale est d'abord évacuée puis remplie d'azote. Les courbes sont enregistrées dans la plage de température de 25 à [850-1000 °C] avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

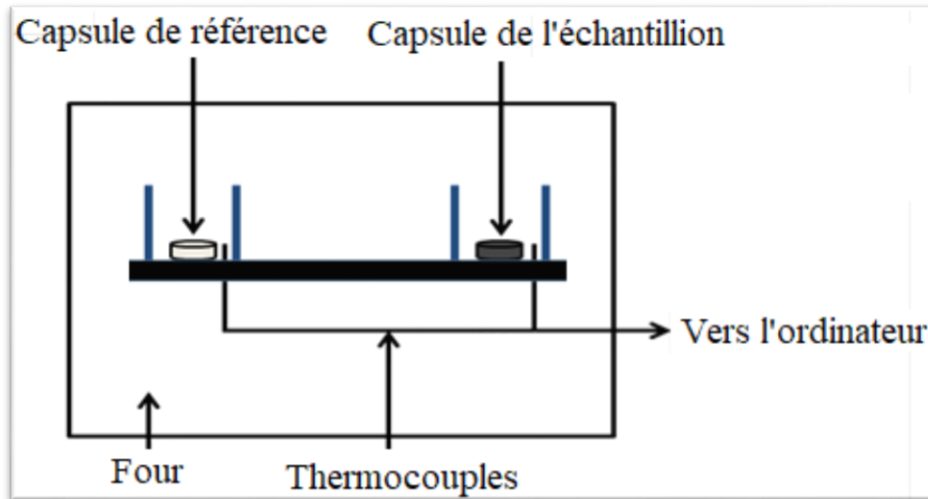


Figure II.1 : Schéma d'une cellule DSC.

IV. Techniques expérimentales structurales

IV.1. Spectroscopie Raman

L'approche structurale des verres et des composites est examinée par spectroscopie Raman. La spectroscopie Raman est une technique vibrationnelle permettant l'observation des modes vibratoires dans un système, elle repose sur la diffusion inélastique de la lumière d'excitation [1,2].

La lumière peut interagir avec la matière de différentes manières : par exemple elle peut être transmise, absorbée ou réfléchi. Une certaine fraction de la lumière transmise et/ou réfléchi peut à son tour être diffusée en raison d'irrégularités dans le milieu de propagation (telles que des fluctuations de composition). Lors d'une diffusion, la lumière interagit avec les nuages d'électrons des atomes, ce qui les déforme. Si la vibration se produit à la même fréquence qu'une lumière incidente (c'est-à-dire que seule la distorsion des nuages d'électrons est impliquée), alors un tel processus est appelé diffusion élastique, connu également sous le nom de diffusion de Rayleigh. La diffusion de Rayleigh est le processus dominant. Pendant la

diffusion élastique, l'énergie cinétique d'un photon incident est conservée et par conséquent la longueur d'onde de la lumière incidente ne sera pas modifiée. Si la vibration d'un dipôle induit implique des mouvements atomiques, elle fait changer la fréquence de vibration, et un tel processus est appelé diffusion inélastique (ou diffusion Raman). Contrairement à la diffusion élastique, l'énergie cinétique du photon diffusé de manière inélastique résultante peut être inférieure ou supérieure à celle du photon incident en raison des interactions avec le milieu. Ainsi, la longueur d'onde de la lumière incidente sera modifiée. La diffusion Raman est un processus faible. En fait, seulement un sur 10^6 - 10^8 des photons diffusés est diffusé de manière inélastique [3].

Considérons une situation où la plupart des motifs structuraux sont présents dans l'état fondamental de vibration (noté « 0 » sur la [figure II.2](#)). Sous l'interaction avec la lumière, une polarisation oscillante se produit dans ces motifs. Cette polarisation crée un état de courte durée appelé « état d'énergie virtuelle ». Cet état n'est pas stable et le système revient rapidement aux états vibratoires. La plupart du temps, il revient à l'état vibratoire fondamental. Dans ce cas, la diffusion de Rayleigh sera observée. Cependant, le système peut retourner à un état vibratoire d'énergie supérieure (état « 1 ») produisant un photon diffusé possédant une énergie inférieure (longueur d'onde plus longue). Un tel événement est appelé diffusion Stokes Raman. Dans le même temps, certains des motifs structuraux peuvent déjà être présents dans un état d'énergie plus élevée « 1 ». Si le système atteint maintenant un « état virtuel » et revient à l'état fondamental, il produira un photon diffusé possédant une énergie plus élevée (longueur d'onde plus courte). Un tel événement est appelé diffusion Raman anti-Stokes [4].

Étant donné que dans les conditions ambiantes, l'intensité de la diffusion de Stokes est beaucoup plus élevée que celle des anti-Stokes. Par ce moyen, tous nos spectres représentent la diffusion de Stokes Raman. Les déplacements Raman ($\Delta\omega$) sont généralement représentés en nombre d'ondes et sont donnés comme suit [5] :

$$\Delta\omega = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_i} \quad \text{(Équation II.3)}$$

où (λ_0) est la longueur d'onde d'excitation et (λ_i) est la longueur d'onde du spectre Raman.

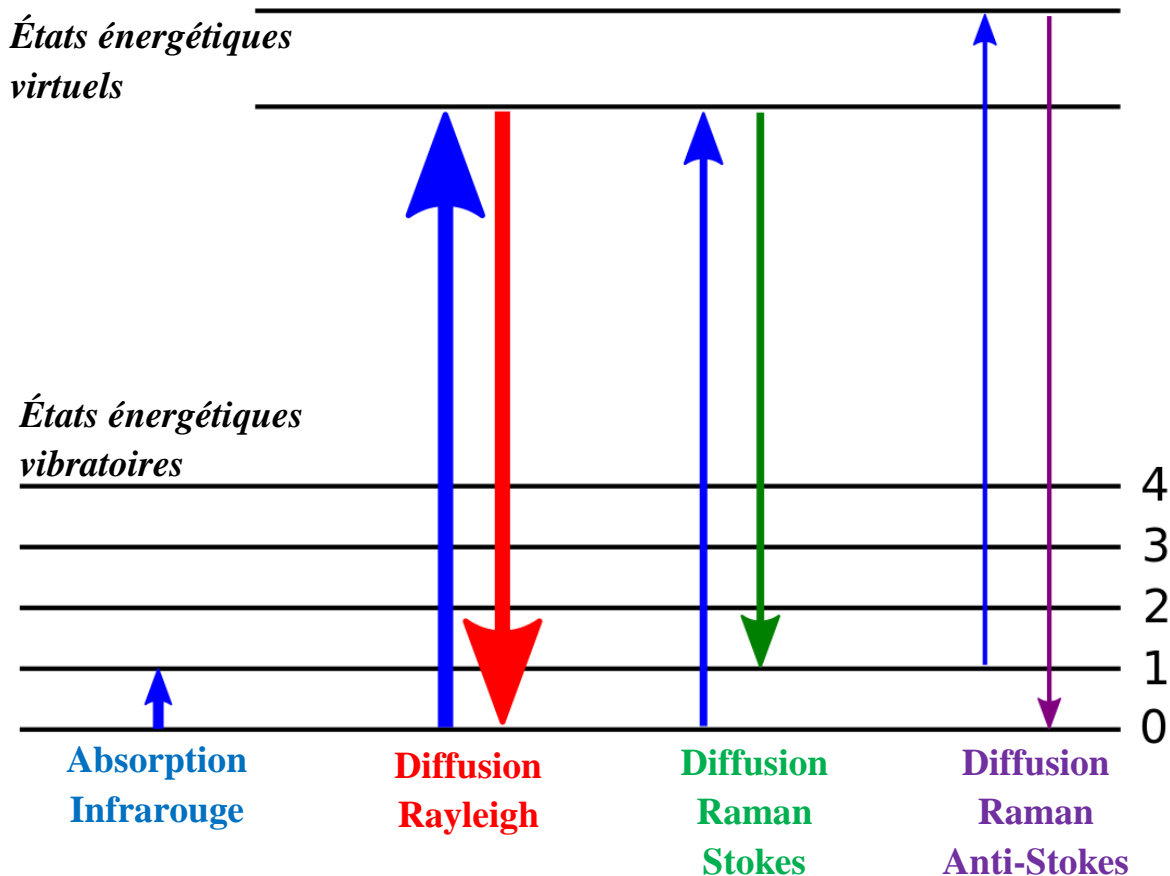


Figure II.2 : Diagramme des états énergétiques impliqués dans la diffusion Raman [6].

Les spectres Raman sont réalisés par un spectromètre (DXR 2, Casablanca) en utilisant une ligne d'excitation de 633 nm, les spectres sont obtenus dans une géométrie de rétrodiffusion entre 100 et 1400 cm^{-1} , où les modes vibratoires des échantillons dans la présente thèse sont actifs.

IV.2. Diffraction des rayons X

L'identification des phases cristallines des vitrocéramiques est réalisée à l'aide de l'analyse de diffraction des Rayons X (DRX). Cette méthode est basée sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin. Les rayons X sont générés par un tube à rayons cathodiques, ils sont ensuite passés par trois étapes de base : filtrés pour produire un rayonnement monochromatique, concentrés par un collimateur, et dirigés vers l'échantillon. L'interaction donnée entre l'échantillon et les rayons incidents produit une interférence constructive lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg [7].

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{Équation II.4})$$

où (λ) est la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et l'espacement du réseau dans un échantillon cristallin, (d) est la distance entre les plans cristallographiques dans le réseau cristallin et (θ) est l'angle de diffraction. Les rayons X sont ensuite détectés, traités et comptés, générant un motif de diffraction qui peut être considéré comme une « empreinte digitale » du matériau. Il fournit des informations sur la ou les phases cristallines présentes dans l'échantillon.

Dans ce travail, la diffraction des rayons X est effectuée à l'aide d'un diffractomètre (Phillips D5000, Rabat). Les diagrammes de diffraction des poudres des vitrocéramiques sont enregistrés en utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,15406 \text{ nm}$), dans la gamme d'angles 2θ entre 10° et 70° avec un balayage par pas de $0,04^\circ$. L'analyse des diagrammes de diffraction obtenus est exécutée à l'aide du logiciel HighScore Plus et de la base de données cristallographiques JCPDS pour identifier les phases présentes dans les échantillons.

IV.3. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour les vitrocéramiques élaborées par la méthode composite afin d'étudier l'effet de l'ajout de verre sur la morphologie de la céramique BaTiO_3 . La microscopie électronique à balayage (MEB) est un type de microscope électronique qui utilise l'interaction entre le faisceau d'électrons focalisé et l'échantillon pour fournir des informations sur la topographie et la composition de la surface de l'échantillon [8].

En principe, le faisceau d'électrons émis par un canon à électrons est condensé à une sonde fine pour le balayage de surface. Lorsque les électrons de haute énergie interagissent avec la surface de l'échantillon, ils produisent une diffusion élastique ou inélastique. La diffusion élastique produit les électrons rétrodiffusés (ESB) qui sont des électrons incidents diffusés par l'atome dans l'échantillon. La diffusion inélastique produit les électrons secondaires (SE), qui sont des électrons éjectés des atomes dans l'échantillon. Les électrons incidents interagissent avec l'échantillon dans un volume d'interaction en forme de larme. Les électrons secondaires sont réfléchis à de petits angles et ont une énergie beaucoup plus faible que les électrons incidents. Ils ne s'échappent que d'un volume près de la surface avec une profondeur de 5-50 nm. Sinon, les ESB sont généralement réfléchis sous de grands angles et préservent 60 à 80 % de l'énergie des électrons incidents. Avec une énergie élevée, ils peuvent s'échapper d'un niveau beaucoup plus profond dans la zone d'interaction avec une profondeur

de 50-300 nm. Pour cette raison, les électrons secondaires sont les principaux signaux permettant d'obtenir le contraste topographique [8].

Dans ce travail, la MEB est utilisée pour observer qualitativement les fractions de volume de cristallite et de verre et leur connectivité dans les vitrocéramiques. L'ensemble de l'installation est interfacé avec un ordinateur qui a permis l'enregistrement direct des micrographies. Avant d'observer la microstructure à l'aide d'un MiniSEM (Hirox SH-4000 M, Casablanca), les surfaces des pastilles des vitrocéramiques sont recouvertes d'une pulvérisation de carbone pendant 2 minutes afin de produire une surface conductrice.

V. Propriétés optiques des verres

V.1. Absorption UV-Visible

Les propriétés optiques des verres sont étudiées par les mesures d'absorption optique à l'aide de la spectroscopie Ultraviolet-Visible solide. Cette technique est basée sur la mesure de la quantité d'un rayonnement électromagnétique (la lumière) absorbé par un échantillon à une longueur d'onde donnée. Le principe de la mesure d'absorption est basé sur la comparaison du signal optique détecté avant (I_0) et après (I) passage à travers l'échantillon. L'absorbance (A) est donnée en pourcentage et peut être définie comme [9] :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{Équation II.5})$$

À partir des mesures de l'absorbance A des verres, le coefficient d'absorption α peut être calculé à partir de la formule suivante [9,10] :

$$\alpha (\lambda) = \left(\frac{2,303}{d} \right) A (\lambda) \quad (\text{Équation II.6})$$

où (d) est l'épaisseur de l'échantillon (en cm).

Dans ce travail, pour étudier l'absorption optique des verres, un spectrophotomètre (Jasco v 670, Benguerir) équipé d'une sphère intégrante de sulfate de baryum (BaSO_4) est utilisé, l'appareil est équipé de deux sources lumineuses : une lampe à arc au deutérium pour la lumière ultraviolette (UV) et une lampe halogène au tungstène pour la lumière visible et infrarouge (IR), la mesure est effectuée à température ambiante dans une gamme de longueurs d'onde de 250 à 1200 nm, avec une vitesse de balayage de 200 nm/min.

VI. Propriétés diélectriques, électriques et de stockage d'énergie des vitrocéramiques

VI.1. Spectroscopie d'impédance

Les propriétés diélectriques et électriques des vitrocéramiques sont étudiées par la spectroscopie d'impédance. Cette technique implique la mesure du rapport d'une tension sinusoïdale appliquée aux deux bornes d'un échantillon, à la composante sinusoïdale du courant circulant entre les bornes et résultant de la différence de potentiel appliquée, c'est-à-dire l'impédance complexe Z^* [11].

La tension U et le courant I sont exprimés comme suit :

$$U = U_0 \times \exp(i\omega t) \quad (\text{Équation II.7})$$

$$I = I_0 \times \exp(i(\omega t + \varphi)) \quad (\text{Équation II.8})$$

où (U_0) et (I_0) sont respectivement les amplitudes de tension et de courant, (ω) est la fréquence angulaire ($\omega=2\pi f$), et (φ) le déphasage angulaire entre la tension et le courant.

Alors que l'impédance complexe peut être extraite du rapport entre la tension et le courant :

$$Z(\omega) = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} \cdot \exp(i\omega t - i(\omega t + \varphi)) \quad (\text{Équation II.9})$$

Ce qui est équivalent en coordonnées cartésiennes :

$$Z(\omega) \frac{U_0}{I_0} \times \exp(\omega i \varphi) = |Z| \times \cos(\varphi) - i|Z| \times \sin(\varphi) \quad (\text{Équation II.10})$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) \quad (\text{Équation II.11})$$

où (Z') est la partie réelle de l'impédance complexe et représente la résistance, tandis que (Z'') est la partie imaginaire et représente la réactance.

La technique reflète ensuite la réponse collective des processus de polarisation microscopique sous un champ électrique externe. Il s'agit d'un outil de caractérisation utile et important dans la recherche et le développement de matériaux pour étudier les défauts, la microstructure, la chimie de surface et la conductivité électrique pour une large gamme de matériaux, y compris les diélectriques et les conducteurs ioniques [11].

La réponse macroscopique d'un matériau à un champ appliqué en fonction de la fréquence peut être spécifiée de différentes manières (mais équivalentes). Parmi les représentations les plus importantes des propriétés dépendantes de la fréquence d'un matériau figurent la permittivité complexe ϵ^* , l'admittance complexe Y^* et la conductivité complexe σ^* . Ces fonctions peuvent être écrites respectivement comme suit [11,12] :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*} \quad (\text{Équation II.12})$$

$$\mathbf{Y}^* = \mathbf{Y}' + \mathbf{jY}'' = \mathbf{j}\omega C_0 \epsilon^* \quad (\text{Équation II.13})$$

$$\sigma^* = \frac{Z^* \epsilon_0}{C_0} = \sigma' + \mathbf{j}\omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (\text{Équation II.14})$$

où C_0 est la capacité géométrique et ϵ_0 est la permittivité de vide. À partir de ces paramètres, la partie réelle de la permittivité peut être calculée selon l'équation I.9.

Dans ce travail, les paramètres diélectriques et électriques des vitrocéramiques sont mesurés à l'aide d'un système d'acquisition de données basé sur un Solartron (Modulab MTS, Meknès). Les pastilles des vitrocéramiques sont polies afin d'obtenir des surfaces planes, par la suite la laque d'argent est appliquée sur les faces opposées des pastilles pour former des électrodes. Après séchage, les vitrocéramiques sont montées dans le porte-échantillon de type probostat qui est conservé dans un four programmable comme montré dans le schéma du montage expérimental utilisé (figure II.3). Les données de capacité et de conductance sont enregistrées avec un balayage en fréquence décroissante de 1 MHz à 100 Hz afin de limiter les effets de polarisations aux basses fréquences, et à diverses températures de 30 à 300 °C. À partir de ces données, les constantes diélectriques telles que la permittivité (ϵ_r), le facteur de dissipation ($\tan \delta$), la conductivité (σ) et l'énergie d'activation (E_a) sont déterminées.

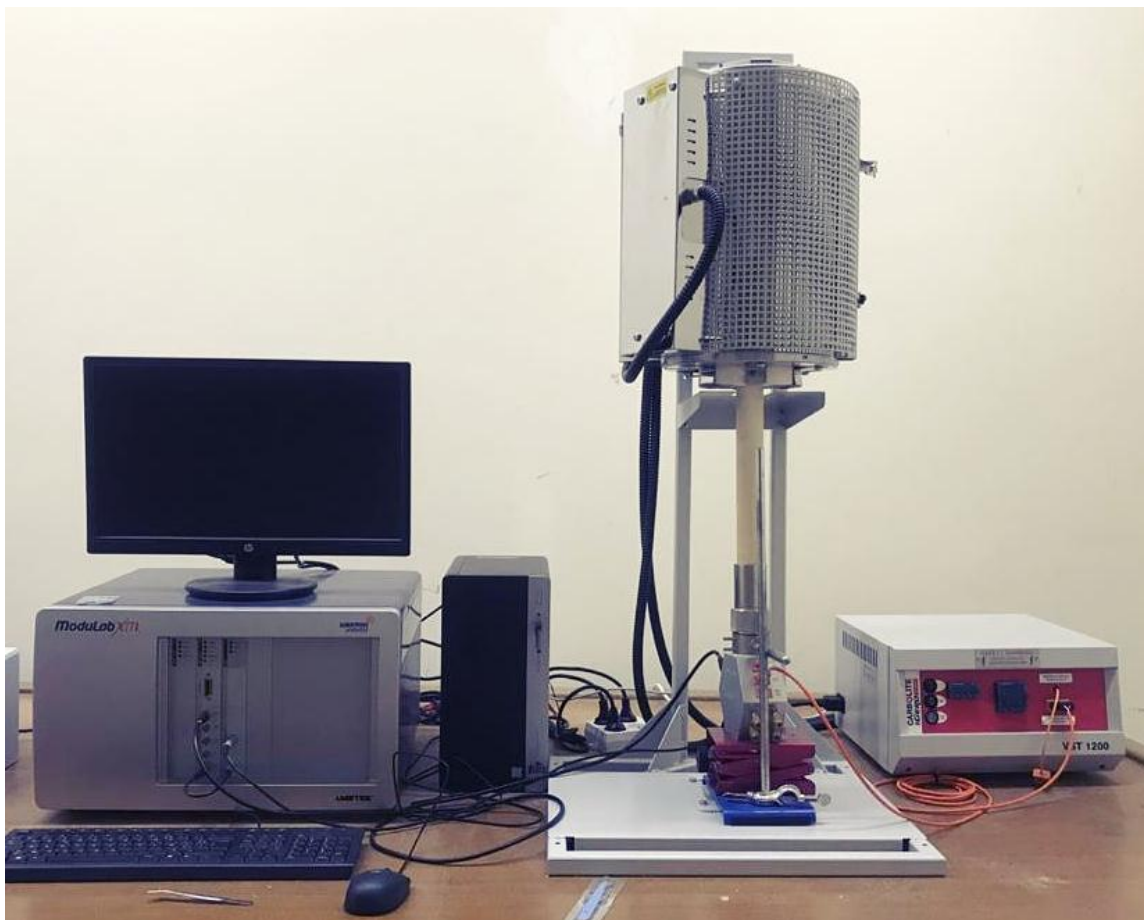


Figure II.3 : Schéma du montage expérimental de Solartron Modulab MTS.

VI.2. Analyse de polarisation (P-E)

Les mesures de polarisation P-E sont utilisées pour déterminer les paramètres caractéristiques de stockage d'énergie des vitrocéramiques : la polarisation maximale (P_{max}), la polarisation rémanente (P_r) et le champ coercitif (E_C) (champ nécessaire qu'il faut appliquer pour annuler la polarisation). La charge totale des condensateurs est surveillée en fonction de la tension appliquée. L'approche standard pour obtenir des courbes de polarisation est d'utiliser le circuit Sawyer-Tower [13]. Comme montre la [figure II.4](#), la mesure consiste à connecter en série à une source de tension alternative triangulaire, un condensateur échantillon (C) et un condensateur référence en céramique (C_0) de très faibles pertes diélectriques, mais de grande capacité ($C_0 \gg C$) de façon à minimiser la tension entre ses bornes et donc de charger au maximum l'échantillon avec la source utilisée. Une tension est alors appliquée aux bornes de l'ensemble "condensateur sous test (C) et condensateur référence (C_0) ». Les deux éléments portent la même charge, celle-ci est calculée à partir de la connaissance de C_0 et de la tension entre ses bornes (V_r). La chute de tension au condensateur de référence, proportionnelle à la charge de polarisation sur chaque condensateur, est mesurée et tracée sur la tension totale appliquée donnant une courbe d'hystérésis. La charge de polarisation est calculée comme suit :

$$P = \frac{C_r V_r}{S_E} \quad \text{(Équation II-15)}$$

où S_E est la surface du condensateur échantillon.

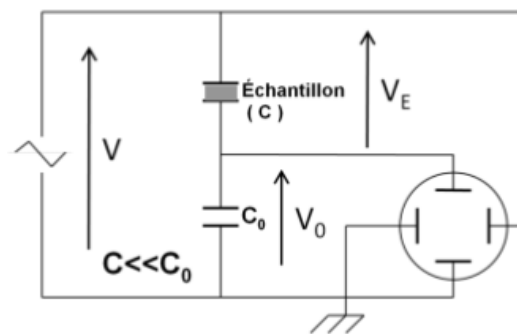


Figure II.4 : Schéma du montage expérimental de type Tower-Sawyer pour les mesures de polarisation P-E [13].

Dans ce travail, les mesures de polarisation P-E sont effectuées par un système de test ferroélectrique aixACCT (TF Analyzer 3000, Amiens) à température ambiante et une fréquence de 1 kHz.

VII. Conclusion

Pour conclure le deuxième chapitre, un aperçu de l'ensemble du processus suivi d'élaboration et de caractérisation des verres et des vitrocéramiques dans ce travail de thèse est représenté sous forme d'organigramme dans la [figure II.5](#).

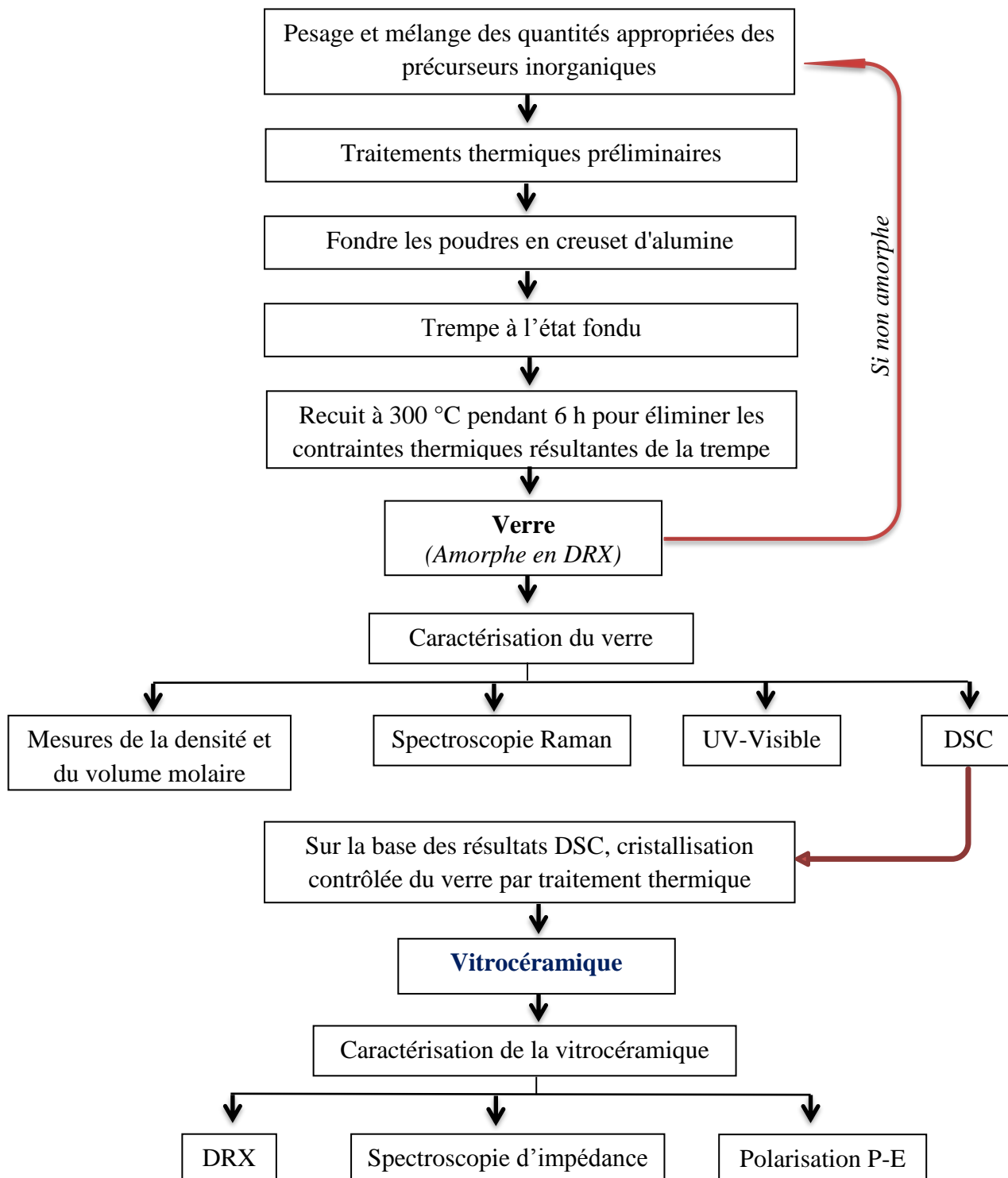


Figure II.5 : Aperçu de l'ensemble du processus suivi d'élaboration et de caractérisation des verres et des vitrocéramiques dans ce travail de thèse.

VIII. Références bibliographiques

- [1] C.V. Raman, A New Radiation, Indian Association for the Cultivation of Science, 1928.
- [2] G. Landsberg, L. Mandelstam, A Novel Effect of Light Scattering in Crystals, 1928.
- [3] E. Smith, G. Dent, Mod. Raman Spectrosc. Pract. Approach (2005) 1–21.
- [4] F. El-Diasty, Coherent Anti-Stokes Raman Scattering: Spectroscopy and Microscopy, Elsevier, 2011.
- [5] J. Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, X. Xie, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 200–202.
- [6] A. Marcelli, A. Cricenti, W.M. Kwiatek, C. Petibois, Biotechnol. Adv. 30 (2012) 1390–1404.
- [7] W.H. Bragg, W.L. Bragg, Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character 88 (1913) 428–438.
- [8] Y. Leng, Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods, John Wiley & Sons, 2009.
- [9] D.K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, John Wiley & Sons, 2015.
- [10] P.J. Dean, D.G. Thomas, Phys. Rev. 150 (1966) 690.
- [11] J.R. Macdonald, E. Barsoukov, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Citeseer, 2005.
- [12] J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, Springer, 1992.
- [13] C.B. Sawyer, C.H. Tower, Phys. Rev. 35 (1930) 269.

Chapitre III

**Caractérisation physique des verres et
des vitrocéramiques**

I. Introduction

Après avoir exposé les procédures d'élaboration des verres et des vitrocéramiques et les techniques de caractérisation physico-chimique employées et leurs principes. Nous détaillerons dans ce chapitre les résultats obtenus des analyses structurales. Nous commencerons par déterminer les zones de formation des verres des différents systèmes. Puis nous caractériserons les propriétés physico-chimiques telles que la densité, le volume molaire et les températures caractéristiques des verres, leurs variations en fonction des compositions seront discutées. Ensuite, nous étudierons l'approche structurale des verres par la spectroscopie Raman et nous identifierons les phases cristallines formées dans les vitrocéramiques par la diffraction des rayons X. La microscopie électronique à balayage sera utilisée dans la dernière partie de ce chapitre pour examiner la morphologie des vitrocéramiques élaborées par la méthode composite.

II. Zone de formation des verres

La présence de l'état amorphe a été vérifiée par la diffraction des rayons X qui a montré l'absence de pics cristallins dans toutes les compositions vitreuses étudiées, les diffractogrammes des verres étudiés sont illustrés dans la [figure III.1](#). La région de formation des verres du système ternaire BaTP : BaO-TiO₂-P₂O₅ est représentée dans la [figure III.2](#), tandis que la localisation des verres des systèmes BiKTP et BaKTP dans les quaternaires (Bi₂O₃ ou BaO)-K₂O-TiO₂-P₂O₅ est illustrée dans la [figure III.3](#). Tous les échantillons vitreux élaborés comme mentionnés dans la partie expérimentale étaient homogènes et transparents, ils sont exempts visiblement de cristaux et d'inhomogénéités, telles que des inclusions, des fissures ou des bulles d'air.

Selon nos expériences, la région de formation du verre des systèmes étudiés est située à proximité de l'oxyde formateur de verre P₂O₅. Nos tentatives pour élaborer des verres homogènes dans le binaire TiO₂-P₂O₅ à haute teneur en TiO₂ ont échoué et une combinaison de verre et de cristal a été obtenue, ce résultat est dû à la dévitrification partielle de la masse fondue lors de la trempe. Les verres élaborés sont stables et non hygroscopiques à température ambiante bien qu'ils soient riches en P₂O₅, ce qui indique que la stabilité chimique des verres dépend des teneurs des modificateurs BaO et K₂O et de l'intermédiaire TiO₂.

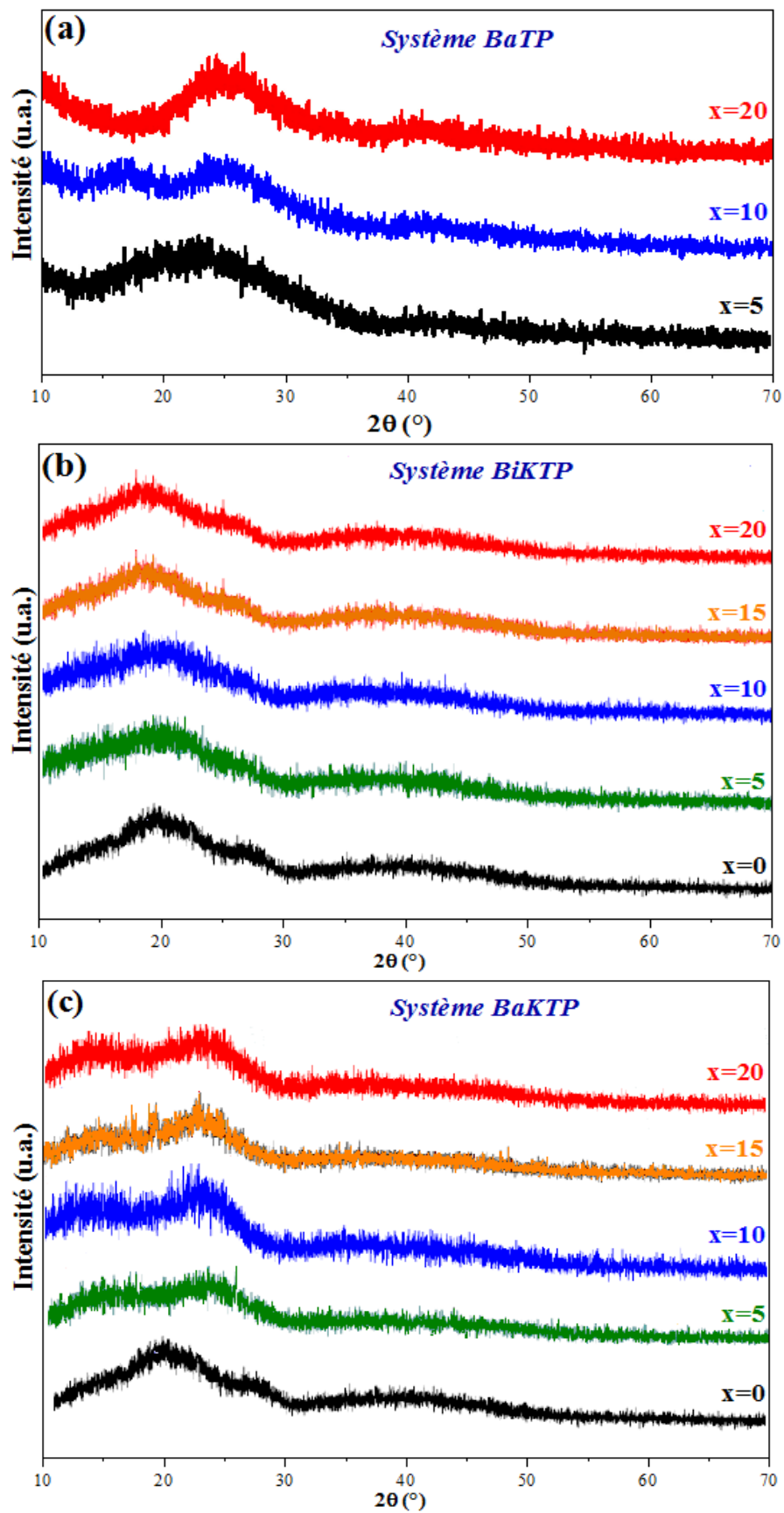


Figure III.1 : Diffractogrammes RX des verres des systèmes BaTP (a), BiKTP (b) et BaKTP (c)

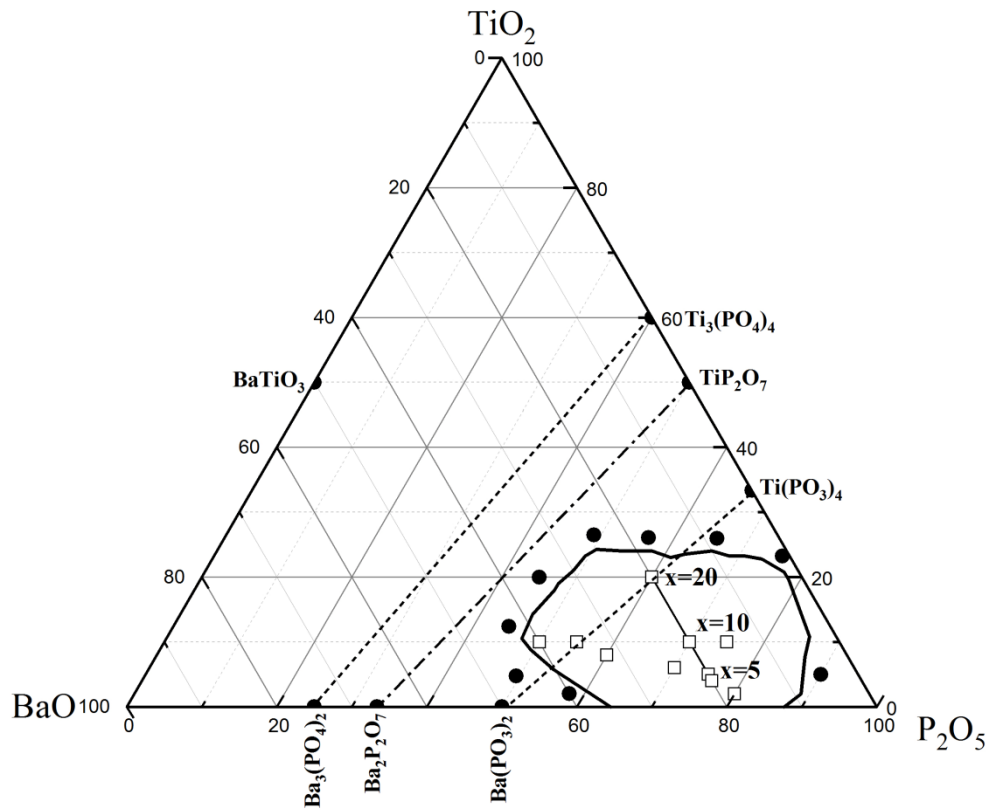


Figure III.2 : Région de formation de verre dans le système ternaire BaO–TiO₂–P₂O₅ (● Phase cristalline ; □ Verre).

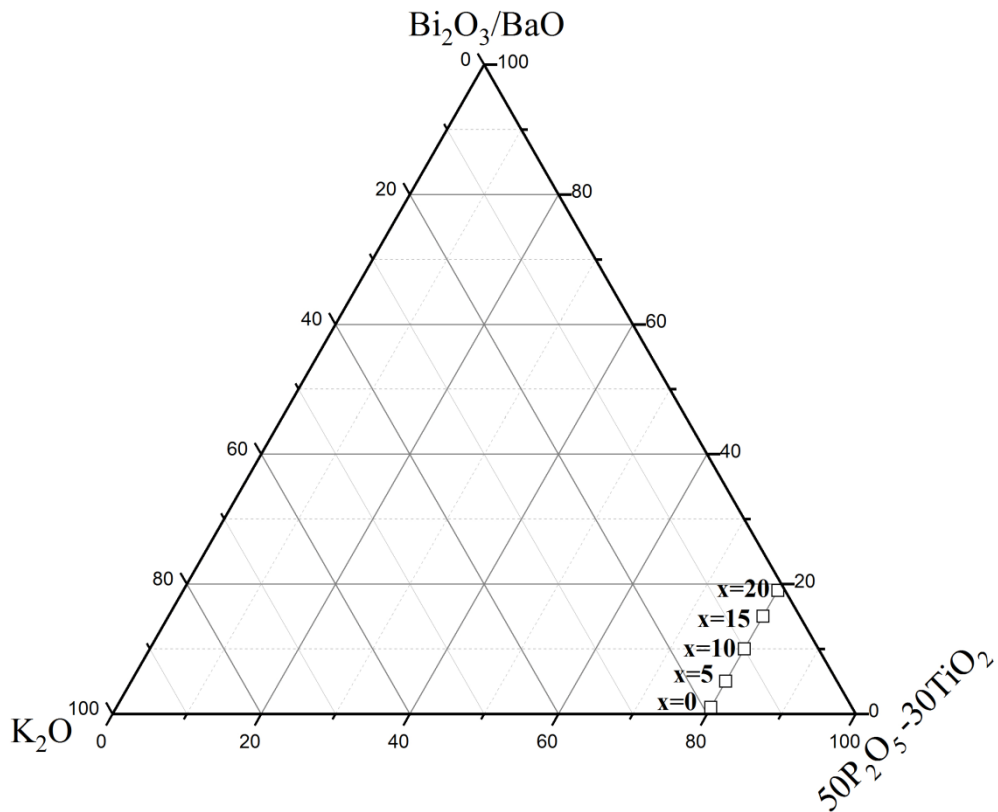


Figure III.3 : Localisation des verres étudiés au sein des systèmes BiKTP et BaKTP : Bi₂O₃/BaO–K₂O–TiO₂–P₂O₅ (□ Verre).

La couleur des verres du système BaTP passe progressivement du bleu ciel au bleu marine avec l'augmentation de la teneur en TiO_2 , tandis que tous les verres du système BiKTP présentent une couleur bleu marine, ce qui donne une idée que les verres de ces systèmes ont la capacité de promouvoir un électron d'un niveau énergétique à un autre, cette couleur suggère l'existence d'ions Ti^{3+} dans la matrice vitreuse. La formation de ces espèces réduites pourrait s'expliquer comme suit : (i) la trempe à l'état fondu ayant été réalisée à haute température, on peut anticiper la faible volatilisation du composé phosphaté et par conséquent la présence de quelques pertes d'oxygène dans la masse fondue [1], ce qui pourrait induire la transformation de l'élément métal de transition de l'état à haute valence Ti^{4+} en celui à faible valence Ti^{3+} . (ii) Du point de vue thermodynamique, il est également possible d'attribuer la formation de couleur bleue au composant P_2O_5 qui agit comme un réactif réducteur à haute température permettant la réduction favorable des cations Ti^{4+} en Ti^{3+} [2].

À partir de la [figure III.2](#), nous démontrons que des verres homogènes peuvent être élaborés dans le ternaire $\text{BaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ jusqu'à 20 mol% de TiO_2 . Le même résultat est déjà rapporté par Sinouh et al. pour les verres $\text{SrO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ [3]. La localisation des verres étudiés de la composition $20\text{BaO-xTiO}_2\text{-(80-x)P}_2\text{O}_5$ est indiquée sur la [figure III.2](#). Les lignes correspondant aux différentes familles de phosphate sont dessinées sur cette figure : la famille métaphosphate Q^2 correspond à la ligne $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-Ti}(\text{PO}_3)_4$, le groupe pyrophosphate Q^1 est représenté par la ligne $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-TiP}_2\text{O}_7$ et la famille orthophosphate Q^0 correspond à la ligne $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ti}_3(\text{PO}_4)_4$. Selon la [figure III.2](#), il est évident de considérer que la région de formation du verre est située principalement entre les zones métaphosphate et ultraphosphate. Il est également observé qu'une partie de la zone polyphosphate située entre les lignes $\text{Ti}(\text{PO}_3)_4\text{-Ba}(\text{PO}_3)_2$ et $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ appartient à la région de formation du verre.

Pour les systèmes BiKTP et BaKTP, il est constaté que l'incorporation de K_2O dans le binaire $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ élargit la région de formation du verre, des verres homogènes et stables peuvent être produits jusqu'à une teneur maximale en TiO_2 de 30 mol%, avec 50 mol% du formateur P_2O_5 . Il est également trouvé que l'ajout de K_2O diminue la température de fusion, et que pour obtenir des verres transparents, le rapport $[\text{K}_2\text{O}]/[\text{P}_2\text{O}_5]$ ne doit pas dépasser 1.

III. Mesures de la densité et du volume molaire

La densité est une propriété intrinsèque importante qui reflète la compacité des matériaux et elle peut fournir des informations sur la structure des matériaux vitreux [4]. Il est bien connu qu'il n'est pas facile de conclure exactement la structure et les arrangements

atomiques dans les verres sans utiliser différentes techniques. Cependant, les données de densité restent un test fondamental pour un modèle d'ordre à courte portée. À partir des mesures de densité, le volume molaire (V_m) peut être calculé, ce dernier est un paramètre important qui évalue essentiellement la compacité de la structure du verre et correspond fortement aux changements de la longueur de liaison et de l'espacement interatomique au sein du réseau vitreux. Si le V_m reste constant, on peut conclure que le cation introduit se place dans les cavités du réseau. Quand V_m augmente, cela veut dire que les cations introduits favorisent l'ouverture et l'expansion du réseau vitreux. Inversement, une diminution de V_m montre que les cations introduits ferment et renforcent le réseau avec contraction de l'empilement des ions oxygène [5].

III.1. Verres du système BaTP : BaO-TiO₂-P₂O₅

La dépendance de la densité et du volume molaire à la composition des verres du système BaTP : $x\text{TiO}_2\text{-}20\text{BaO}\text{-(}80\text{-}x\text{)P}_2\text{O}_5$ où ($x=5, 10$ et 20 mol%) est présentée dans la [figure III.4](#). La densité montre une tendance haussière à mesure que la teneur en TiO₂ augmente, sa valeur varie de $2,93 \text{ g/cm}^3$ pour le verre ($x=5$) à $3,33 \text{ g/cm}^3$ pour le verre ($x=20$). Il est à noter que l'augmentation de la densité est observée même si la masse molaire de TiO₂ ($79,86 \text{ g/mol}$) est inférieure à celle du formateur P₂O₅ ($141,94 \text{ g/mol}$). Par conséquent, on peut attribuer la dépendance de la densité avec la composition à la nature des connexions des polyèdres à l'intérieur des verres plutôt qu'à la variation de la masse molaire des composants du verre [6]. Et donc, l'augmentation de la densité indique que TiO₂ réticule le réseau vitreux en raison de sa capacité à augmenter les liaisons, ce qui résulte en une compression des polyèdres [6].

L'effet de réticulation de TiO₂ est pourrait être mis en évidence par l'étude de la dépendance du volume molaire à la composition des verres ([figure III.4](#)). Ce paramètre est une propriété physique importante, qui est pour évaluer la compacité de la structure du verre et correspond fortement aux changements de la longueur de liaison et de l'espacement interatomique. L'analyse de la [figure III.4](#) montre que le volume molaire diminue avec la teneur en TiO₂ de $48,15 \text{ cm}^3/\text{mol}$ pour le verre ($x=5$) à $39,50 \text{ cm}^3/\text{mol}$ pour le verre ($x=20$). Cette diminution du V_m suggère que l'introduction de TiO₂ dans le réseau induit une diminution soit de la longueur de liaison soit des distances interatomiques entre les groupes structuraux des polyèdres. Ces faits révèlent que TiO₂ favorise la réticulation du réseau vitreux et donc la fermeture de la structure.

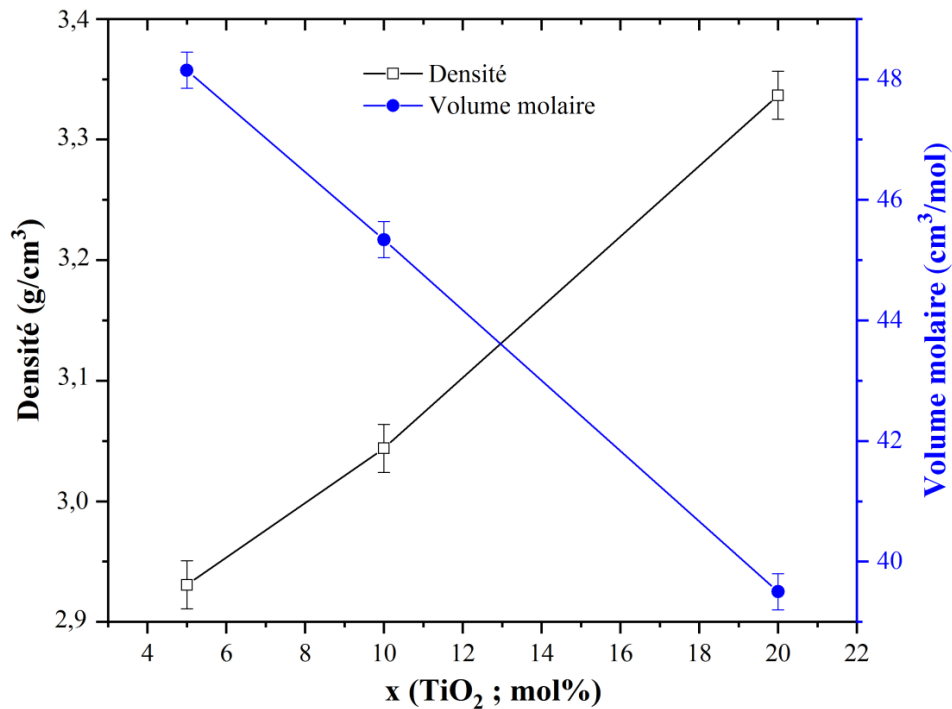


Figure III.4 : Variation de la densité et du volume molaire en fonction de la composition des verres $x\text{TiO}_2-20\text{BaO}-(80-x)\text{P}_2\text{O}_5$.

D'autre part, selon la variation du volume molaire, on peut se demander si l'introduction de TiO_2 dans le réseau induit la formation d'oxygène non pontant (ONP) ou au contraire produit les atomes d'oxygène pontant (OP). Ce point peut être affirmé en considérant que la longueur de liaison moyenne du phosphore-oxygène dans les verres dépend de la nature de l'oxygène (OP ou ONP), puisque la longueur de liaison du P-O_P est plus grande que celle du P-O_NP [7]. De cela, nous pouvons associer la diminution du V_m lorsque TiO_2 augmente à la création d'atomes ONP dans la structure du verre. Sur la base de ce résultat, nous pouvons anticiper que TiO_2 joue un rôle modificateur dans la structure du verre. Il semble que l'ajout de TiO_2 favorise la rupture des liaisons du réseau vitreux, ce qui diminue le volume molaire des verres et donc la réduction de l'ouverture de la structure.

III.2. Verres du système BiKTP : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

La variation de la densité (d) et du volume molaire (V_m) des verres $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(20-x)\text{K}_2\text{O}-30\text{TiO}_2-50\text{P}_2\text{O}_5$ en fonction de la teneur en Bi_2O_3 est représentée sur la figure III.5. Il est observé que la densité augmente en ajoutant l'oxyde de bismuth, elle est d'environ $2,58 \text{ g/cm}^3$ pour le verre ($x=0$) et elle augmente régulièrement jusqu'à $3,85 \text{ g/cm}^3$ pour le verre ($x=20$). Ce résultat est tout à fait logique puisque la masse molaire de Bi_2O_3 est supérieure à celle de K_2O . L'augmentation de la densité indique que la structure devient plus compacte

avec la substitution de K_2O par Bi_2O_3 . De l'approche structurale, on peut inférer que l'augmentation de la densité est due à la formation des unités structurales qui ont une densité élevée comme le BiO_6 dans le réseau vitreux [8].

La nature des connexions entre les différentes unités structurales entraîne la formation d'une structure compacte ou ouverte. Pour mieux comprendre l'effet de l'ajout de Bi_2O_3 sur la structure vitreuse, on a étudié la dépendance du volume molaire à la composition. D'après la [figure III.5](#), on observe que le volume molaire augmente avec l'augmentation de Bi_2O_3 , de $44,03 \text{ cm}^3/\text{mol}$ pour le verre ($x=0$) à $48,86 \text{ cm}^3/\text{mol}$ pour le verre ($x=20$). Cette tendance peut être attribuée à la substitution de K_2O qui a un $V_m=40,08 \text{ cm}^3/\text{mol}$ par un oxyde plus volumineux, tel que le Bi_2O_3 qui a un $V_m=52,35 \text{ cm}^3/\text{mol}$. L'augmentation du nombre d'oxygènes dans la structure lorsque Bi_2O_3 remplace K_2O facilitera la connexion des unités structurales en partageant leurs sommets et l'interaction entre Bi_2O_3 (BiO_6) et P_2O_5 (PO_4) pourrait former des liaisons P-O-Bi. De la combinaison des résultats de la densité et du volume molaire des verres du système BiKTP, il peut être déduit que l'ajout de Bi_2O_3 favorise l'ouverture de la structure vitreuse en augmentant la longueur de liaison et l'espacement interatomique.

III.3. Verres du système BaKTP : BaO-K₂O-TiO₂-P₂O₅

La dépendance de la densité et du volume molaire à la teneur en BaO des verres du système BaKTP : $x\text{BaO}-(20-x)\text{K}_2\text{O}-30\text{TiO}_2-50\text{P}_2\text{O}_5$ où ($x = 0, 5, 10, 15$ et $20 \text{ mol}\%$) est illustrée dans la [figure III.6](#). À partir de l'analyse de cette figure, on observe que la substitution de K_2O par BaO entraîne une augmentation de la densité de $2,58 \text{ g/cm}^3$ pour le verre ($x=0$) à $2,98 \text{ g/cm}^3$ pour le verre ($x=20$), cette augmentation indique que l'oxyde de baryum serre le réseau vitreux, ce qui le rend beaucoup plus compact, ce résultat est fort probable dû à la différence de la masse molaire de l'oxyde de baryum $M(\text{BaO})=153,32 \text{ g/mol}$ et celle de l'oxyde de potassium $M(\text{K}_2\text{O})=94,19 \text{ g/mol}$. En d'autres termes, il semble que l'augmentation observée de la densité résulte du remplacement d'une molécule plus légère par une autre plus lourde dans la structure du verre. De plus, il est à noter que la densité augmente presque linéairement avec la teneur en BaO, ce qui suggère que le remplacement de K_2O par BaO ne provoque pas de changement important dans la structure du verre [9].

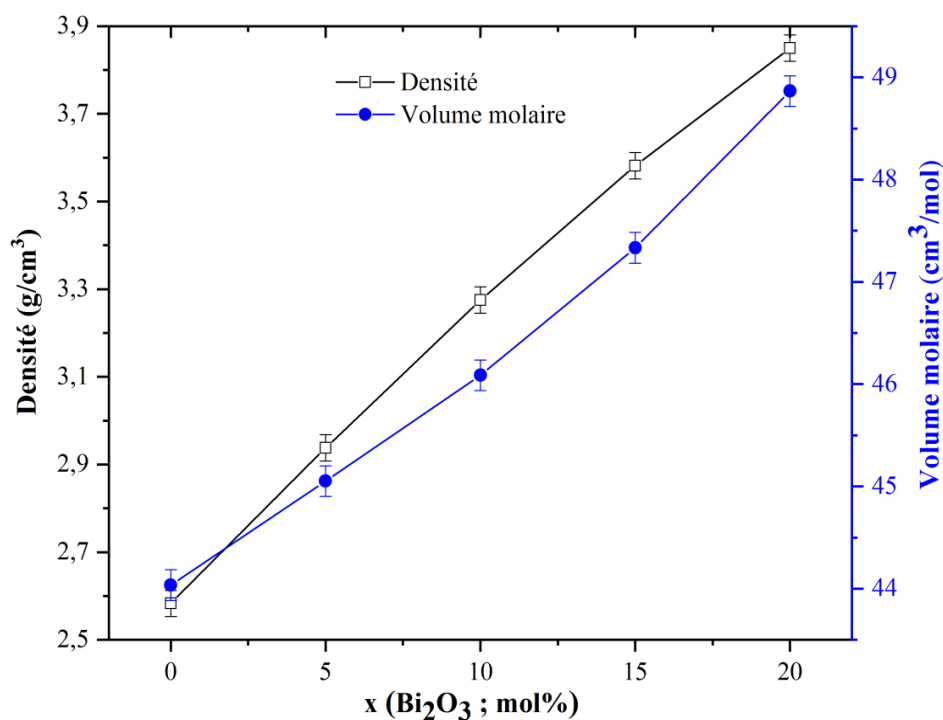


Figure III.5 : Variation de la densité et du volume molaire en fonction de la composition des verres $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(20-x)\text{K}_2\text{O}-30\text{TiO}_2-50\text{P}_2\text{O}_5$.

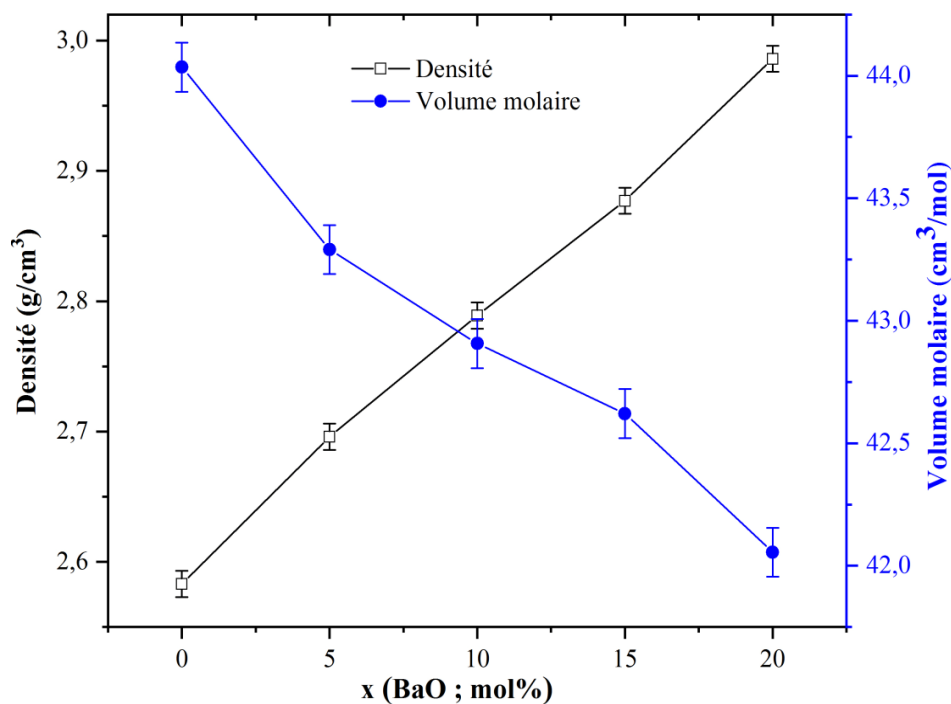


Figure III.6 : Variation de la densité et du volume molaire en fonction de la composition des verres $x\text{BaO}-(20-x)\text{K}_2\text{O}-30\text{TiO}_2-50\text{P}_2\text{O}_5$.

La variation du volume molaire en fonction de la teneur en baryum est également mise en évidence dans la [figure III.6](#). On peut voir que l'introduction de BaO dans les verres résulte

en une diminution du volume molaire de 44,03 cm³/mol pour le verre (x=0) à 42,05 cm³/mol pour le verre (x = 20), ceci confirme que l'oxyde de baryum favorise la réticulation de la matrice vitreuse [3,10]. Cela pourrait être compris en ce qui concerne le rayon ionique de Ba²⁺ (1,61 Å) qui est plus petit que celui de l'ion K⁺ (1,64 Å). De plus, la plus grande contribution à la diminution du volume molaire avec l'augmentation de la teneur en baryum est la grande différence entre le volume molaire de l'oxyde de baryum Vm(BaO)=26,80 cm³/mol et celui de l'oxyde de potassium Vm(K₂O)= 40,08 cm³/mol. Et donc, on peut constater que l'ajout de BaO dans les verres favorise la fermeture de la matrice vitreuse en diminuant l'espacement interatomique.

III.4. Vitrocéramiques du système BBP-BT : (Bi₂O₃-BaO-P₂O₅)-BaTiO₃

Les mesures de densité des vitrocéramiques du système BBP-BT sont réalisées afin de déterminer la température appropriée de frittage des composites, qui ont déjà subi des frittages à différentes températures, comprises entre 850 et 1000 °C. La densité expérimentale de la céramique BaTiO₃ se révèle être 5,67 g/cm³ tandis que celle du verre BBP est de 2,52 g/cm³. La [figure III.7](#) présente la variation de la densité en fonction de la température de frittage pour toutes les vitrocéramiques BT-x. Il est montré que les valeurs de la densité dépendent à la fois de la teneur en verre dans les composites BT et de la température de frittage. À une température de frittage fixe, la densité diminue en augmentant le taux de verre dans la vitrocéramique. Cela peut être compris en tenant compte du fait que le BaTiO₃ est plus dense que le verre BBP. La vitrocéramique à haute teneur en verre correspond à la vitrocéramique à plus faible densité. En outre, cette diminution peut être attribuée à la grande différence de la masse molaire entre le BaTiO₃ (233,195 g/mol) et le verre BBP (175,481 g/mol), l'introduction d'une molécule plus légère dans la structure au lieu d'une autre plus lourde diminue la densité.

De l'analyse de la [figure III.7](#), il est également montré que, quelle que soit la teneur en verre fixe, la densité varie de manière non linéaire avec la température. Un maximum de densité est obtenu pour une température de frittage de 900 °C. Cette dernière pourrait être considérée comme la température appropriée de frittage des vitrocéramiques BT. Il semble qu'à cette température, le verre se comporte comme un milieu visqueux et assure un bon mouillage des grains BT [11,12]. Cette hypothèse sera confirmée par des micrographies MEB dans la section VII.1.

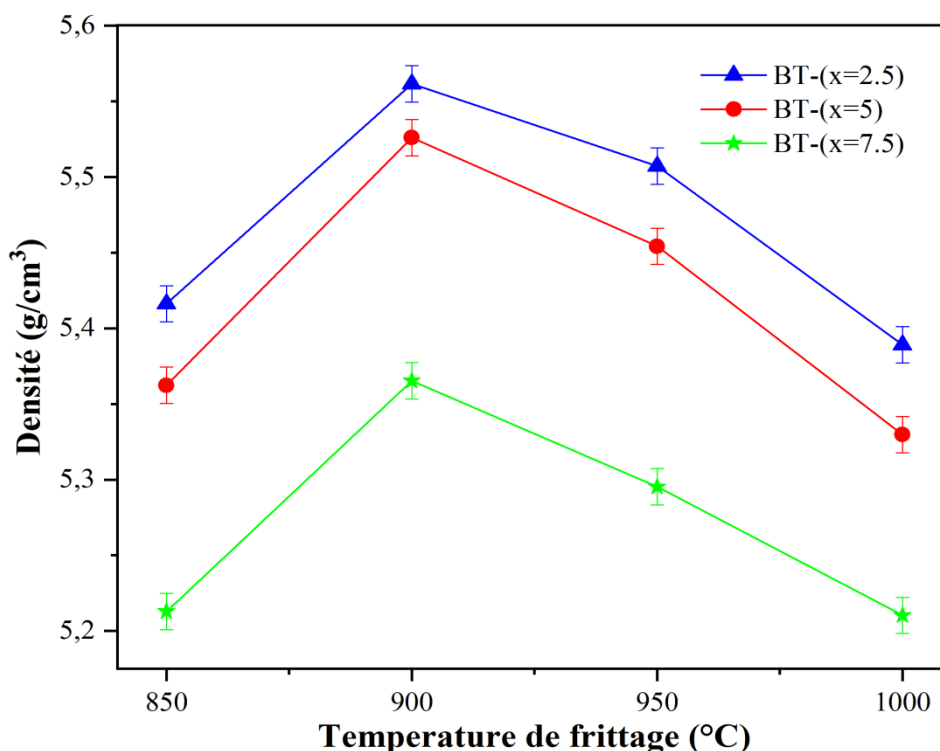


Figure III.7 : Variation de la densité des vitrocéramiques (100-x) BT-xBBP en fonction de la température de frittage.

IV. Calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse thermique calorimétrie différentielle à balayage permet de faire sortir les transformations subies par un échantillon soumis à une variation de température, elle permet de déterminer les températures caractéristiques d'un verre (T_g , T_c et T_f). La température de transition vitreuse est un paramètre important qui aide à comprendre la structure vitreuse, elle dépend de la force de liaison, du degré de densité de réticulation et de la compacité du réseau, une augmentation de chacun de ces paramètres contribue à l'augmentation de T_g .

IV.1. Verres du système BaTP : BaO-TiO₂-P₂O₅

Les courbes DSC des verres du système BaTP sont présentées dans la [figure III.8](#), et les valeurs de la température de transition vitreuse T_g , de la température de cristallisation T_c et du paramètre ($T_c - T_g$) pour tous les verres sont répertoriées dans le [tableau III.1](#).

La courbe DSC du verre ($x=0$) présente un changement endothermique à 643 °C dû à la température de transition vitreuse T_g suivi d'un autre pic exothermique à 798 °C caractéristique de la température de cristallisation. La substitution de P₂O₅ par TiO₂ conduit à une augmentation à la fois de T_g et de T_c . L'augmentation observée de T_g avec l'augmentation de x (mol%) indique que les liaisons dans la structure du verre deviennent plus

fortes [10]. De plus, l'augmentation de T_g avec l'augmentation de la teneur en TiO_2 pourrait être due à l'augmentation de la compacité et de la réticulation de la matrice vitreuse [13]. Les symptômes ci-dessus sont en accord avec le fait que le volume molaire diminue avec l'augmentation de la teneur en TiO_2 . La cristallisation des verres semble impliquer de nombreuses étapes, car les pics sont très larges, ils commencent à environ 785 °C et se terminent à 880 °C .

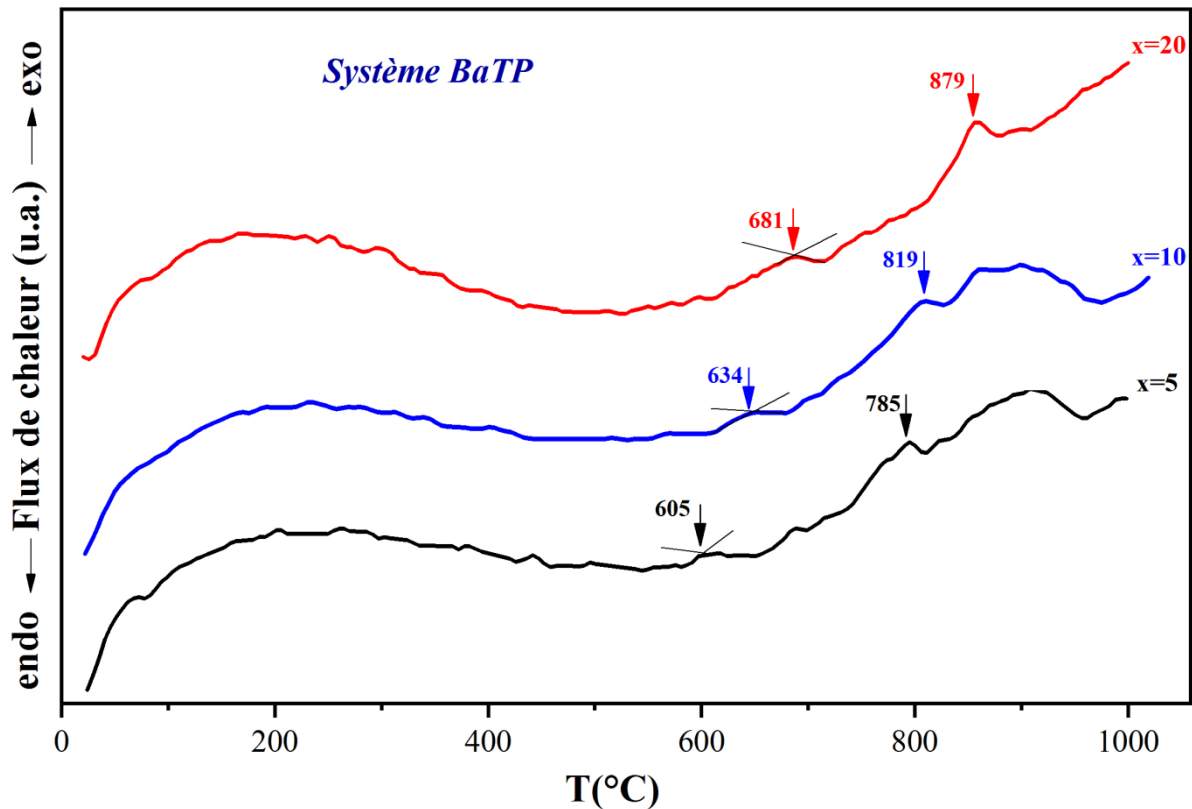


Figure III.8 : Courbes DSC des verres $xTiO_2-20BaO-(80-x)P_2O_5$.

Le paramètre (T_c-T_g) qui donne une idée sur la stabilité thermique du verre augmente avec l'augmentation de la teneur en TiO_2 , de 180 °C pour $(x=5)$ à 185 °C pour $(x=10)$ et 198 °C pour $(x = 20)$. Les valeurs les plus élevées de ce paramètre indiquent une stabilité thermique plus élevée des verres. On peut en conclure donc que le verre $(x=20)$ présente la plus grande stabilité thermique parmi les verres du système BaTP [10].

Tableau III.1 : Paramètres thermiques des verres étudiés.

Système	Verre	T _g (°C)	T _c (°C)	(T _c -T _g) (°C)
<i>Système BaTP</i> 20BaO-xTiO₂- (80-x)P₂O₅	<i>x=5</i>	605	785	180
	<i>x=10</i>	634	819	185
	<i>x=20</i>	681	879	198
<i>Système BiKTP</i> xBi₂O₃-(20-x)K₂O- 30TiO₂-50P₂O₅	<i>x=0</i>	580	750	170
	<i>x=5</i>	600	775	175
	<i>x=10</i>	608	789	181
	<i>x=15</i>	612	794	182
	<i>x=20</i>	618	802	184
<i>Système BaKTP</i> xBaO-(20-x)K₂O- 30TiO₂-50P₂O₅	<i>x=0</i>	580	750	170
	<i>x=5</i>	601	803	202
	<i>x=10</i>	605	825	220
	<i>x=15</i>	662	853	191
	<i>x=20</i>	668	882	214

IV.2. Verres du système BiKTP : Bi₂O₃-K₂O-TiO₂-P₂O₅

Les courbes DSC des verres du système BiKTP sont illustrées dans la [figure III.9](#), les températures caractéristiques des verres sont déterminées et rassemblées dans le [tableau III.1](#).

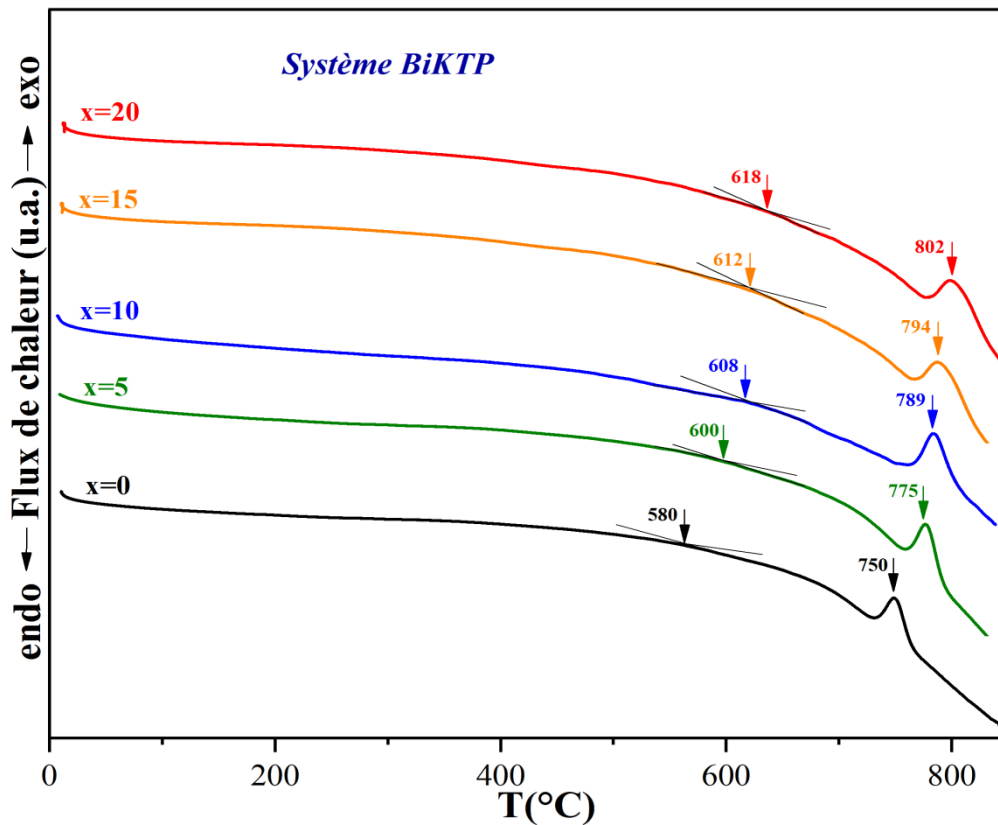


Figure III.9 : Courbes DSC des verres $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(20-x)\text{K}_2\text{O}-30\text{TiO}_2-50\text{P}_2\text{O}_5$.

La courbe DSC du verre sans Bi_2O_3 présente une déviation endothermique centrée à $580\text{ }^\circ\text{C}$ due à la température de transition vitreuse (T_g), suivie d'un pic exothermique à $750\text{ }^\circ\text{C}$ attribuable à la température de cristallisation (T_c). Le remplacement de K_2O par Bi_2O_3 conduit à une légère augmentation à la fois de T_g et T_c , jusqu'à ce qu'elles atteignent $618\text{ }^\circ\text{C}$ pour T_g et $802\text{ }^\circ\text{C}$ pour T_c pour le verre ($x=20$). De l'analyse de ces données, on peut conclure que l'augmentation de T_g indique que l'introduction de Bi_2O_3 favorise la compacité de la structure vitreuse par la création de fortes liaisons [14], en fait le remplacement de K_2O par Bi_2O_3 augmente le nombre d'oxygènes dans la structure, ce qui facilitera la réticulation de la structure par la connexion entre les polyèdres BiO_6 et PO_4 . Lorsque Bi_2O_3 est ajouté, des liaisons de pontage P-O-Bi se forment à l'intérieur du verre, ce qui renforce la structure vitreuse, et par conséquent la quantité d'oxygènes non pontant (ONP) diminue. En outre, à mesure que la T_g augmente avec l'augmentation de x (mol%), nous pouvons estimer que l'ajout de Bi_2O_3 augmente la force de liaison dans la matrice vitreuse, puisque l'énergie moyenne de liaison de Bi-O ($\approx 337,2\text{ kJ/mol}$) est supérieure à celle de K-O ($\approx 271,5\text{ kJ/mol}$) [15].

La stabilité thermique (ΔT) des verres du système BiKTP est calculée et répertoriée dans le [tableau III.1](#), plus la valeur de ce paramètre est élevée, plus la stabilité thermique est élevée [13]. De cela, on peut conclure que l'introduction de Bi_2O_3 dans les verres préparés améliore leur stabilité thermique. De plus, on peut noter que tous les verres préparés présentent des valeurs élevées de ΔT , ce qui peut être utile pour de nombreuses applications [16,17].

IV.3. Verres du système BaKTP : BaO-K₂O-TiO₂-P₂O₅

La [figure III.10](#) représente les courbes DSC des verres du système BaKTP, et le [tableau III.1](#) regroupe les valeurs des paramètres thermiques de chaque verre. Il est observé que le verre ($x=0$) présente un point d'inflexion centré à $580\text{ }^\circ\text{C}$ attribué à la température de transition vitreuse (T_g) et un pic exothermique à $750\text{ }^\circ\text{C}$ dû à la température de cristallisation (T_c). Les températures de transition vitreuse et de cristallisation augmentent avec le remplacement de K_2O par BaO , jusqu'à ce qu'elles atteignent $668\text{ }^\circ\text{C}$ pour T_g et $882\text{ }^\circ\text{C}$ pour T_c pour le verre ($x=20$). Il est observé également que T_g et T_c deviennent plus prononcées dans les verres riches en baryum. L'augmentation de T_g indique que l'oxyde de baryum renforce la rigidité du réseau de verre par la création de liaisons renforcées [10], ceci peut être compris par le fait que l'énergie de dissociation de la liaison Ba-O ($\approx 562\text{ kJ/mol}$) est plus

élevée que celle de K-O ($\approx 271,5$ kJ/mol) [15], et donc l'énergie de liaison du réseau vitreux serait augmentée par l'introduction de l'oxyde de baryum. Le renforcement de l'énergie de liaison pourrait également être lié à la propriété atomique des ions Ba^{2+} et K^+ en considérant leur force du champ cationique FC, $FC(Ba^{2+}) \approx 0,26 > FC(K^+) \approx 0,12$ [10,18]. Par conséquent, l'énergie de liaison M-O (M = Ba, K) dans le réseau augmente lorsque le baryum remplace le potassium dans les verres et donc plus d'énergie thermique serait nécessaire pour les briser [19]. En revanche, à partir de l'augmentation de T_g on peut conclure que l'ajout de BaO augmente la réticulation du réseau vitreux puisque les ions Ba^{2+} peuvent augmenter sa réticulation en reliant deux unités phosphate par rapport à l'ion modificateur K^+ qui se situe près d'un atome d'oxygène non pontant [20]. Ce résultat est en accord avec la diminution du volume molaire lorsque la teneur en baryum augmente.

À partir des courbes DSC, la stabilité thermique est examinée en calculant le paramètre (ΔT), ses valeurs sont répertoriées dans le [tableau III.1](#). On peut conclure que le remplacement de K_2O par BaO améliore la stabilité thermique des verres de telle sorte que plus la valeur de (ΔT) est élevée, plus la stabilité thermique est élevée [21]. Cela peut être attribué au renforcement du réseau verrier fourni par BaO. De plus, il est à noter que tous les verres du système BaKTP sont thermiquement stables, car leur stabilité thermique est supérieure à 100 °C, ce qui les rend efficaces pour de nombreuses applications [17].

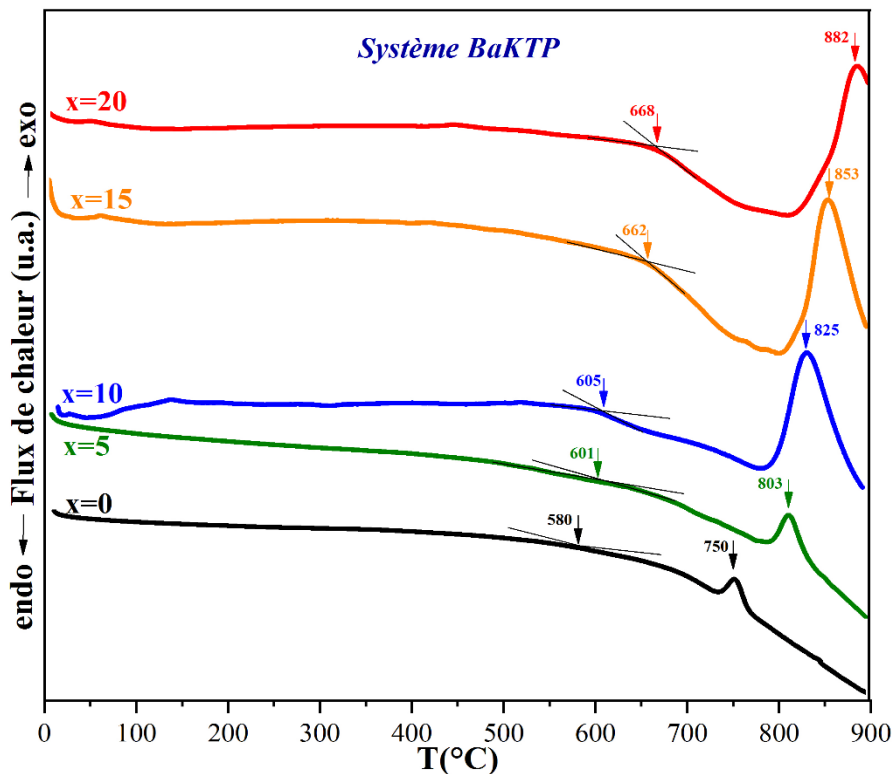


Figure III.10 : Courbes DSC des verres $xBaO-(20-x)K_2O-30TiO_2-50P_2O_5$.

V. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est utilisée dans ce travail pour étudier l'approche structurale des verres et des composites, cette technique permet d'obtenir des informations sur les unités structurales existantes à l'intérieur des échantillons.

Les spectres Raman sont enregistrés dans la plage de nombre d'ondes ($200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$) où les vibrations structurales des échantillons étudiés sont actives. Puisque la plupart des bandes dans les spectres des verres sont larges, nous avons effectué la déconvolution des spectres en utilisant le programme Peakfit V4.12, avec une fonction gaussienne. Cela nous a permis de mieux déterminer les sous-pics et les épaulements.

V.1. Verres du système BaTP : BaO-TiO₂-P₂O₅

Les spectres Raman des verres du système BaTP sont présentés dans la [figure III.11](#), l'attribution de chaque bande Raman est marquée sur la même figure. Les verres du système BaTP contiennent une teneur élevée en oxyde formateur P₂O₅ et présentent un rapport O/P inférieur à 3, on peut donc les considérer comme des verres ultraphosphates.

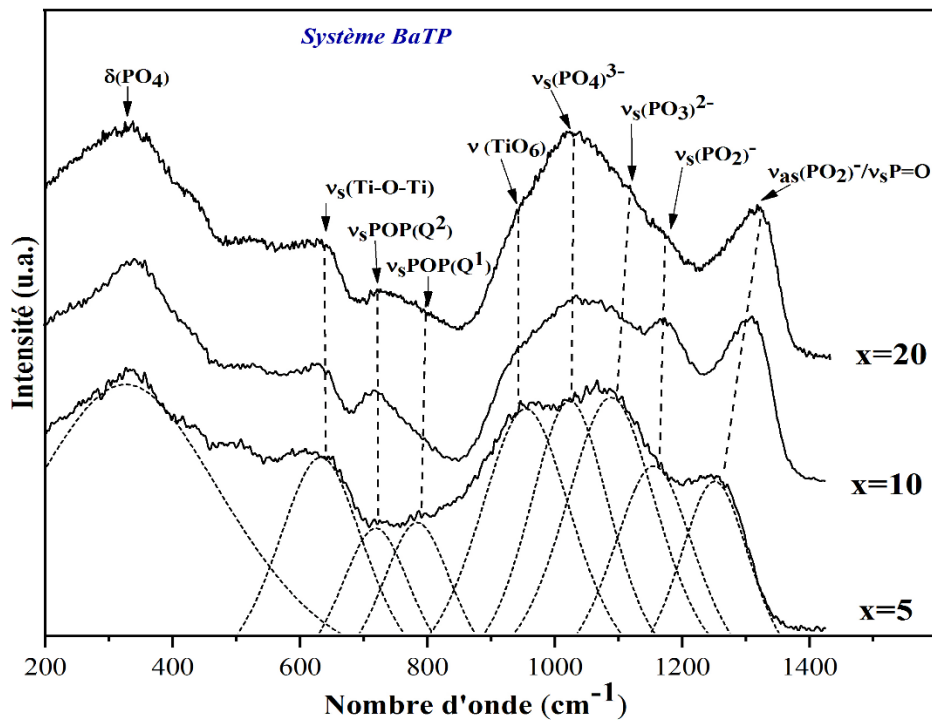


Figure III.11 : Spectres Raman des verres $20\text{BaO-xTiO}_2\text{-(80-x)P}_2\text{O}_5$.

Les spectres Raman du système BaTP présentent une forme similaire avec trois blocs de bandes dans les régions de fréquence $900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, $600\text{--}760\text{ cm}^{-1}$ et $250\text{--}550\text{ cm}^{-1}$:

- (i) Une large bande dans la région de 900 à 1300 cm^{-1} est attribuée à l'étirement des vibrations des espèces de phosphate,
- (ii) Le deuxième bloc autour de 600-760 cm^{-1} est affecté à l'étirement symétrique des liaisons P-O-P,
- (iii) La dernière région est attribuée aux modes de flexion des espèces de phosphate.

Le spectre Raman du verre ($x=5$) montre des bandes à 1240 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} , 1005 cm^{-1} , 930 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , 705 cm^{-1} , 625 cm^{-1} , et une large bande aux basses fréquences centrée à 340 cm^{-1} . Le pic à 1240 cm^{-1} est attribué à l'étirement asymétrique des groupes $(\text{PO}_2)^-$ dans les unités structurales Q^2 et/ou à l'étirement symétrique de la liaison P=O [22]. Le pic à 1160 cm^{-1} est dû à l'étirement symétrique des groupes $(\text{PO}_2)^-$ [22]. Le pic centré à 1080 cm^{-1} est attribué à l'étirement symétrique de $(\text{PO}_3)^{2-}$ dans les entités pyrophosphate Q^1 [22]. Le pic apparent près de 1005 cm^{-1} est lié aux unités orthophosphate isolées Q^0 [23]. Les épaulements à environ 760 cm^{-1} et 705 cm^{-1} sont attribués respectivement à l'étirement symétrique P-O-P dans les groupes structuraux Q^1 et Q^2 [22,23]. La bande à basse fréquence, inférieure à 550 cm^{-1} est attribuée aux modes de flexion du réseau phosphaté [22]. Les pics restants à 930 cm^{-1} et 630 cm^{-1} sont attribués aux liaisons Ti-O dans les groupes structuraux octaédriques [24]. En particulier, le pic à 930 cm^{-1} correspond à la vibration des octaèdres TiO_6 montrant des liaisons Ti-O de longueur courte et le pic à 630 cm^{-1} est attribué à l'étirement symétrique des liaisons Ti-O-Ti dans les octaèdres TiO_6 [24].

D'après l'analyse de la [figure III.11](#), il est observé que l'intensité de certains pics se change et que certaines autres bandes apparaissent avec une augmentation de la teneur en TiO_2 dans les verres. En général, cette observation indique que le réseau des verres montre quelques changements dans le type d'unités structurales de phosphate. Déterminons maintenant les changements dans le type de ces unités. Selon nos attributions, la structure du verre ($x=5$) contient un réseau tridimensionnel (unités Q^3 en raison de la présence de $\nu_s(\text{P}=\text{O})$, du métaphosphate (unités Q^2 en raison de la présence de $\nu_s(\text{P-O-P})$ et $\nu_s(\text{PO}_2)^-$) et du pyrophosphate (unités Q^1 en raison de la présence de $\nu_s(\text{P-O-P})$ et $\nu_s(\text{PO}_3)^{2-}$). L'oxyde de titane est inséré dans le réseau sous forme d'octaèdre TiO_6 ($\nu_s(\text{Ti-O-Ti})$) et forme de nouvelles liaisons dans le réseau.

Pour le verre ($x=10$), obtenu avec un ajout supplémentaire de titane, l'intensité des pics à 930 cm^{-1} et 630 cm^{-1} correspondant aux unités structurales TiO_6 et des modes des vibrations symétriques et asymétriques des groupes métaphosphates $(\text{PO}_2)^-$ augmente. Nous notons que

la position maximale de la bande asymétrique $\nu_{as}(\text{PO}_2)^-$ passe à une fréquence plus élevée, ce qui suggère que la force du groupe métaphosphate est augmentée. Ce décalage pourrait également s'expliquer en considérant que l'ajout de TiO_2 augmente l'électronégativité des polyèdres de phosphate. En effet, l'électronégativité du titane est supérieure à celle du baryum et donc la présence de titane autour des tétraèdres (PO_4) contribue au renforcement du réseau phosphaté.

En revanche, on peut noter que l'intensité des bandes situées à 1085 cm^{-1} et 760 cm^{-1} caractéristiques des unités pyrophosphates diminue. Alors que le nombre d'unités Q^1 diminue, on remarque que l'intensité du pic à 1005 cm^{-1} augmente, ce dernier pic correspond à l'espèce orthophosphate Q^0 . De cette dépendance de la composition avec les intensités relatives des unités Q^2 , Q^1 et Q^0 lorsque nous passons du verre ($x=5$) au verre ($x=10$), on peut conclure que la teneur relative des unités Q^2 et Q^0 augmente et dépend des groupes Q^1 . En d'autres termes, il semble qu'une réaction de disproportion des groupes pyrophosphates se produise dans la matrice vitreuse selon la réaction : $2Q^1 = Q^2 + Q^0$. Cette réaction se déplace vers la droite et la teneur des unités Q^2 et Q^0 augmente avec l'augmentation de la quantité de titane de 5 à 10 mol%.

Pour le verre ($x=20$), une augmentation systématique de l'intensité des pics à 930 cm^{-1} et 630 cm^{-1} associés aux unités de titane est observée et indique que leur teneur monte. L'intensité des pics $\nu_{as}(\text{PO}_2)^-$ et $\nu_s(\text{PO}_2)^-$ est augmentée et même celle de l'orthophosphate Q^0 à 1005 cm^{-1} devient plus prononcée, ce qui indique que la réaction de disproportion des groupes pyrophosphate continue de se produire avec l'augmentation de la teneur en TiO_2 . Ceci est cohérent avec la diminution de l'intensité de la vibration d'étirement $\nu_s(\text{P-O-P})$ en unité Q^1 à 740 cm^{-1} .

D'après l'analyse des résultats de la spectroscopie Raman, nous suggérons que la première addition de titane avec la présence d'ions Ba^{2+} dans la composition du verre induit trois faits : (i) la dépolymérisation du réseau tridimensionnel en brisant les liaisons P-O-P, (ii) la formation des groupes structuraux métaphosphates et pyrophosphates, (iii) la création de titane dans un environnement octaédrique. Avec l'ajout supplémentaire de TiO_2 , la réaction de disproportion des groupes pyrophosphates se produit et les tétraèdres de phosphate existent préférentiellement sous forme d'unités structurales métaphosphate et orthophosphate. Nous nous rendons compte que le TiO_2 pénètre dans le réseau vitreux principalement sous forme de groupes (TiO_6) , crée de nouvelles liaisons telles que P-O-Ti et/ou Ti-O-Ti et améliore la

cohésion de la structure du verre comme en témoigne l'augmentation de la densité avec l'augmentation de la teneur en TiO_2 (Figure III.4).

V.2. Verres du système BiKTP : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

Les spectres Raman des verres du système BiKTP sont exposés dans la figure III.12, tous les pics sont attribués aux modes de vibration et de déformation de différentes unités structurales. La plupart des pics sont attribués à des unités de polyphosphate en accord avec le fait que le rapport O/P des verres varie entre 3,3 et 3,7.

Le spectre Raman du verre ($x=0$) présente dans la région à haute fréquence : une bande large et intense à 970 cm^{-1} , caractéristique de la vibration symétrique des atomes d'oxygène non pontant (ONP) [25], des petits épaulements observés à 1030 cm^{-1} et 1066 cm^{-1} attribués respectivement aux vibrations d'étirement symétrique $\nu_s(\text{PO}_3)^{2-}$ et asymétrique $\nu_{as}(\text{PO}_3)^{2-}$ dans les unités pyrophosphates Q^1 [24], une bande positionnée à 1240 cm^{-1} associée à l'étirement symétrique $\nu_s(\text{PO}_2)^-$ et/ou à $\nu_{as}(\text{P=O})$ et un épaulement à 920 cm^{-1} attribué aux modes de vibration $\nu_{as}(\text{POP})$ et/ou $\nu(\text{TiO}_6)$ [22,24].

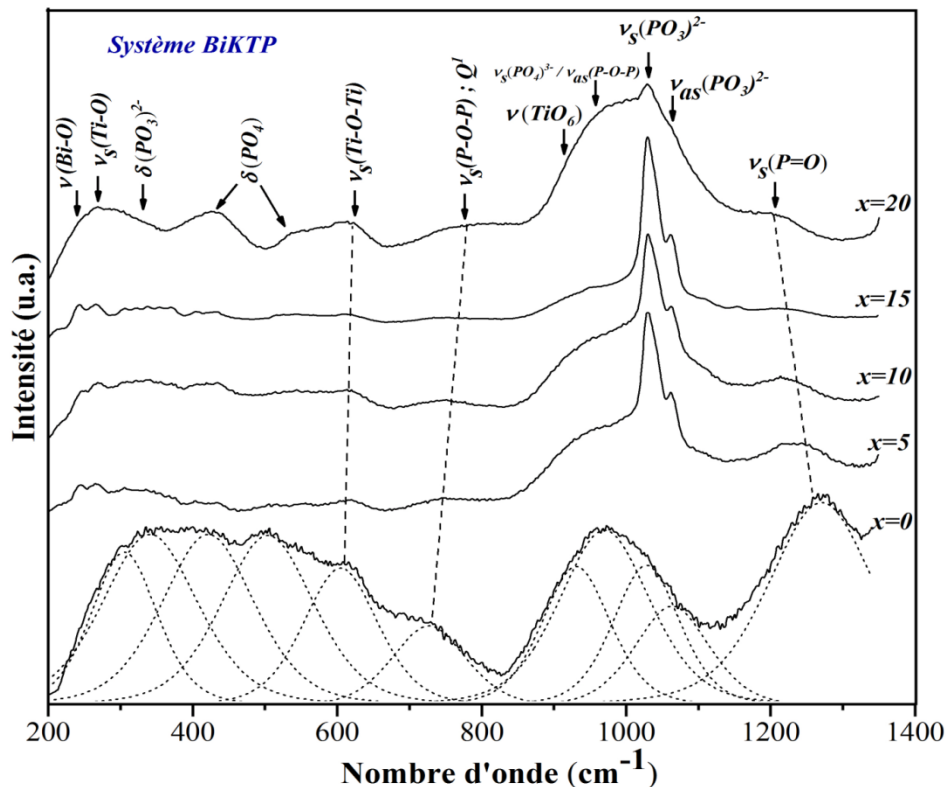


Figure III.12 : Spectres Raman des verres $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(}20\text{-}x\text{)K}_2\text{O-}30\text{TiO}_2\text{-}50\text{P}_2\text{O}_5$.

Dans les régions moyennes et basses fréquences, il existe une bande près de 736 cm^{-1} associée à la vibration symétrique des atomes d'oxygène pontant (OP) reliant deux tétraèdres de phosphate dans le réseau vitreux [22], des bandes situées à 610 cm^{-1} et 292 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations symétriques $\nu_s(\text{Ti-O-Ti})$ et $\nu_s(\text{Ti-O})$ [24], la présence de ces dernières bandes révèle que le titane est localisé dans les sites octaédriques. Les bandes restantes situées entre 330 et 530 cm^{-1} sont associées aux modes de flexion du réseau vitreux de phosphate [22].

Avec l'augmentation de la teneur en Bi_2O_3 de 5 à 20 mol%, on observe que l'intensité de la bande à 970 cm^{-1} caractéristique des groupements orthophosphates diminue, tandis que celle des vibrations associées à l'étirement symétrique et asymétrique de l'unité Q^1 situées respectivement à 1030 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} augmente. De plus, la position de la vibration de la liaison P-O-P dans les pyrophosphates se déplace vers des nombres d'ondes plus élevés, de 730 à 776 cm^{-1} , et devient plus intense suggérant l'augmentation de la force de cette liaison. En outre, on remarque que l'intensité des bandes autour de 330 cm^{-1} et ($430\text{-}514\text{ cm}^{-1}$) correspondantes respectivement à $\delta(\text{PO}_3)^{2-}$ et $\delta(\text{PO}_4)$ augmente. D'autre part, une nouvelle bande apparaît à 243 cm^{-1} dans le spectre du verre ($x=5$) et devient plus intense lorsque la teneur en Bi_2O_3 augmente encore, cette bande désigne la vibration $\nu(\text{Bi-O})$ dans les octaèdres BiO_6 [26]. On observe également que la position de la vibration des liaisons Ti-O-Ti passe de 610 à 620 cm^{-1} avec l'augmentation du bismuth dans les verres, ceci suggère que l'introduction de bismuth dans les verres renforce les liaisons Ti-O-Ti et/ou P-O-Ti.

D'après ces résultats, on peut déduire que Bi_2O_3 pénètre dans le réseau vitreux comme modificateur, occupe les sites octaédriques et polymérise la structure vitreuse en convertissant les orthophosphates en pyrophosphates. Ceci résulte en une création de liaisons renforcées ce qui permet la formation d'une structure compacte. Cependant, cette structure reste encore ouverte puisque le volume molaire augmente avec l'ajout de la teneur en Bi_2O_3 .

V.3. Verres du système BaKTP : $\text{BaO-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

Les spectres Raman des verres du système BaKTP sont représentés dans la figure III.13. Le rapport O/P est constant dans tous les verres de ce système, ce qui prédit que la plupart des bandes seront attribuées aux unités de polyphosphate.

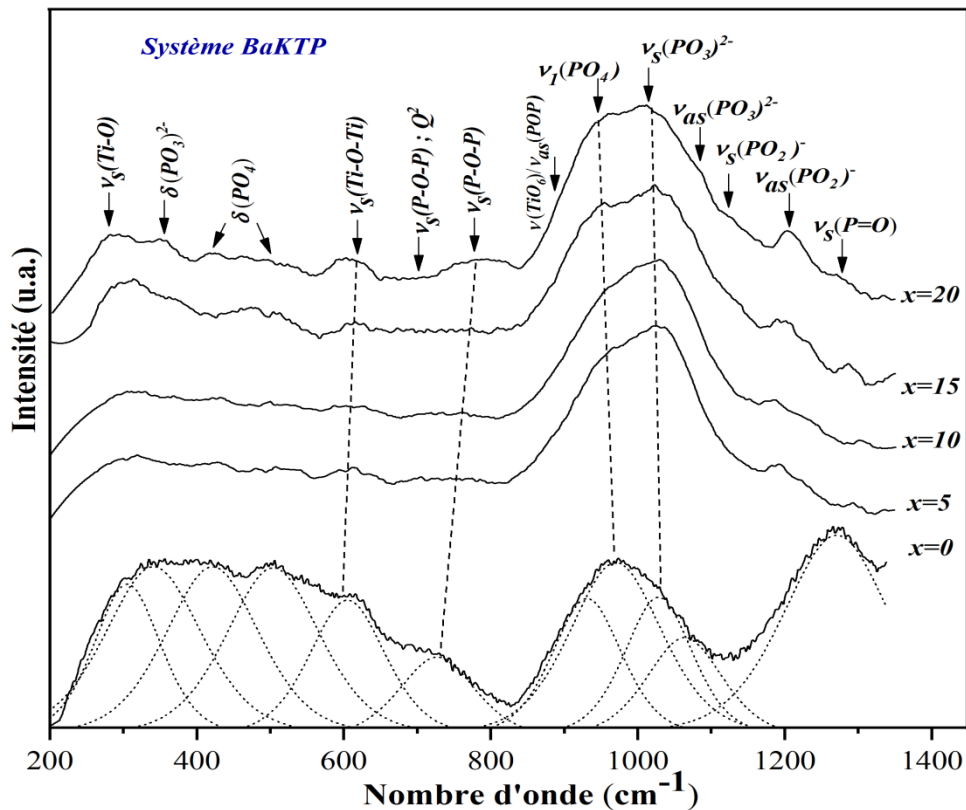


Figure III.13 : Spectres Raman des verres $x\text{BaO}-(20-x)\text{K}_2\text{O}-30\text{TiO}_2-50\text{P}_2\text{O}_5$.

Comme décrit dans la section précédente, le verre ($x=0$) se constitue principalement d'unités orthophosphates isolés et pyrophosphates, et le titane se localise dans ce verre dans les sites octaédriques. Le remplacement de 5 mol% de K_2O par BaO , résulte en : (i) une augmentation de l'intensité des modes associés aux unités pyrophosphates, d'autre part l'intensité des unités orthophosphates diminue, (ii) une apparition des bandes à 1190, 1145 et 700 cm^{-1} attribuées respectivement aux modes de vibration $\nu_s(\text{PO}_3)^{2-}$, $\nu_{as}(\text{PO}_3)^{2-}$ et l'étirement symétrique des liaisons P-O-P, toutes ces vibrations structurales sont liées aux unités métaphosphates Q^2 [27]. Plus d'ajouts de BaO n'apportent pas de grand changement structural, sauf que les bandes caractéristiques des groupes métaphosphates deviennent plus prononcées et que les bandes associées aux $\nu_s(\text{Ti-O-Ti})$ et ($\nu_s(\text{POP})$ dans Q^1) se déplacent légèrement vers des longueurs d'onde plus élevées, reflétant que les liaisons Ti-O-Ti et/ou P-O-P sont renforcées avec l'introduction du baryum dans les verres.

De l'analyse des spectres Raman du système BaKTP, nous affirmons que l'ajout de baryum polymérise légèrement le réseau vitreux en convertissant certaines unités orthophosphates isolées en unités pyrophosphates et/ou métaphosphates, ce qui augmente les oxygènes de pontage dans la matrice vitreuse et par conséquent conduit à son renforcement.

Ceci est en accord avec la diminution du V_m et l'augmentation de T_g discutées respectivement dans les sections III.3 et IV.3.

V.4. Vitrocéramiques du système BBP-BT : $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-P}_2\text{O}_5)\text{-BaTiO}_3$

Les spectres Raman collectés pour les échantillons du système BBP-BT sont présentés dans la [figure III.14](#). Le verre BBP contient une teneur élevée en oxyde formateur P_2O_5 et présente un rapport O/P égal à 2,75 ; et donc on peut le considérer comme un verre ultraphosphate.

Le spectre Raman du verre BBP présente de nombreux pics larges situés à 1227 cm^{-1} , 1164 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 751 cm^{-1} , 688 cm^{-1} , 510 cm^{-1} , 390 cm^{-1} et 270 cm^{-1} . Le pic Raman à 1227 cm^{-1} est attribué à l'étirement symétrique de P=O dans les unités Q^3 [22], le pic près de 1164 cm^{-1} est attribué à l'étirement symétrique des groupes $(\text{PO}_2)^-$ dans les unités Q^2 [27], le pic Raman à 1040 cm^{-1} est associé à l'étirement symétrique de $(\text{PO}_3)^{2-}$ dans les groupes Q^1 [28]. Les pics autour de 751 cm^{-1} et 688 cm^{-1} sont attribués respectivement à l'étirement symétrique de P-O-P dans les unités structurales Q^1 et Q^2 [25,29], les deux pics à 510 et 390 cm^{-1} sont associés aux modes de flexion du réseau de phosphate, et l'épaule observé à 270 cm^{-1} est attribué aux unités structurales des pyramides BiO_3 [8].

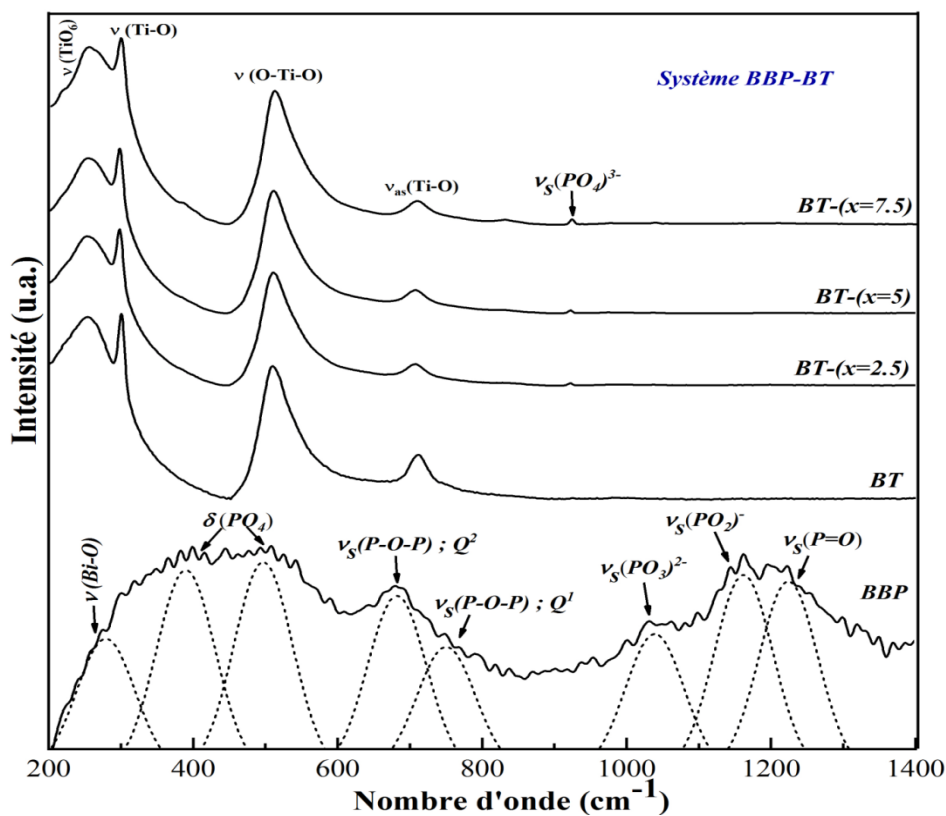


Figure III.14 : Spectres Raman des composites $x\text{BBP}-(100-x)\text{BT}$.

Le spectre Raman de l'échantillon BT montre des modes de vibration typiques de BaTiO₃ [30,31]. Les modes de vibration dominants sont un pic à 254 cm⁻¹ [A₁ (TO)], un pic intense à 301 cm⁻¹ (mode B₁), un pic large autour de 511 cm⁻¹ [A₁, E (TO)] et un pic de faible intensité aux alentours de 711 cm⁻¹ [E (LO)] [32]. En relation avec les liaisons titane-oxygène, ce dernier mode de vibration est attribué à l'étirement asymétrique des liaisons Ti-O, le mode à 511 cm⁻¹ est dû à la flexion symétrique de la liaison O-Ti-O, le mode observé à 301 cm⁻¹ est dû aux liaisons Ti-O dans les octaèdres TiO₆ centrées comme trouvé souvent dans la phase ferroélectrique BaTiO₃ [33] et le mode de vibration observé à 254 cm⁻¹ est attribué à la rotation des octaèdres TiO₆ [32]. De l'analyse du spectre Raman de l'échantillon BT, on pourrait associer la structure de BT à celle de BaTiO₃ de type tétragonal.

Maintenant, après l'analyse des spectres Raman du verre BBP et de la céramique BT, on peut extraire de la [figure III.14](#) des informations structurales relatives des vitrocéramiques BT-x. Il est observé que l'ajout de 2,5 à 7,5 mol% du verre BBP au BT n'induit aucun changement, ni dans l'intensité ni dans la position des bandes caractéristiques de la phase BT. Par conséquent, nous pouvons affirmer que la structure tétragonale de BT est existante dans toutes les vitrocéramiques, ce résultat indique que la composition chimique du verre BBP empêche la dégradation des grains BT.

Cependant, il convient de noter que la structure du verre BBP subit une petite transformation qui est argumentée par l'apparition d'un pic à 940 cm⁻¹ lors de l'ajout de BBP aux composites BT. Il semble que ce pic évolue lorsque certains groupes de phosphate sont transformés en unités structurales (Q¹) ou (Q⁰) à l'intérieur du réseau du verre BBP. La présence de certaines unités orthophosphates (Q⁰) ainsi que la phase BT dans la structure des vitrocéramiques est mise en évidence par l'étude DRX comme on le verra dans la section VI.4.

VI. Diffraction des rayons X

La diffraction des Rayons X est utilisée pour vérifier la nature amorphe des verres, mais elle est également utilisée pour identifier les phases cristallines développées dans les vitrocéramiques qui sont obtenues soit en soumettant les échantillons de verre à un traitement thermique, le cas pour les systèmes BaTP, BiKTP et BaKTP, ou en ajoutant le verre BBP à la céramique BaTiO₃, le cas du système BBP-BT.

VI.1. Vitrocéramiques du système BaTP : BaO-TiO₂-P₂O₅

Les diffractogrammes RX acquis des vitrocéramiques du système BaTP sont illustrés dans la [figure III.15](#). Le diffractogramme RX de la vitrocéramique relative au verre (x=5), GC-(x=5), montre la formation de trois phases cristallines : Ba(PO₃)₂ (JCPDS : 16-0553), Ba₃P₄O₁₃ (JCPDS : 36-1489) et TiP₂O₇ (JCPDS : 52-1470).

L'augmentation de la teneur en TiO₂ à x=10 mol% n'entraîne pas de changement significatif dans les phases cristallines précipitées par rapport au GC-(x=5). Pour la vitrocéramique GC-(x=20), avec la teneur en titane la plus élevée (Ti:Ba:P = 20:20:60), la phase cristalline BaTiO₃ (JCPDS : 72-0138) de groupe d'espace P4mm apparaît avec le pyrophosphate de titane TiP₂O₇. La phase BaTiO₃ est connue par ses bonnes propriétés pour les applications technologiques des matériaux, notamment les propriétés magnétiques, électrochimiques et ferroélectriques [33]. Il semble que la substitution du phosphate par le titane dans la gamme (x≥20 %) conduit à la formation de titanate de baryum dans les vitrocéramiques du système BaTP.

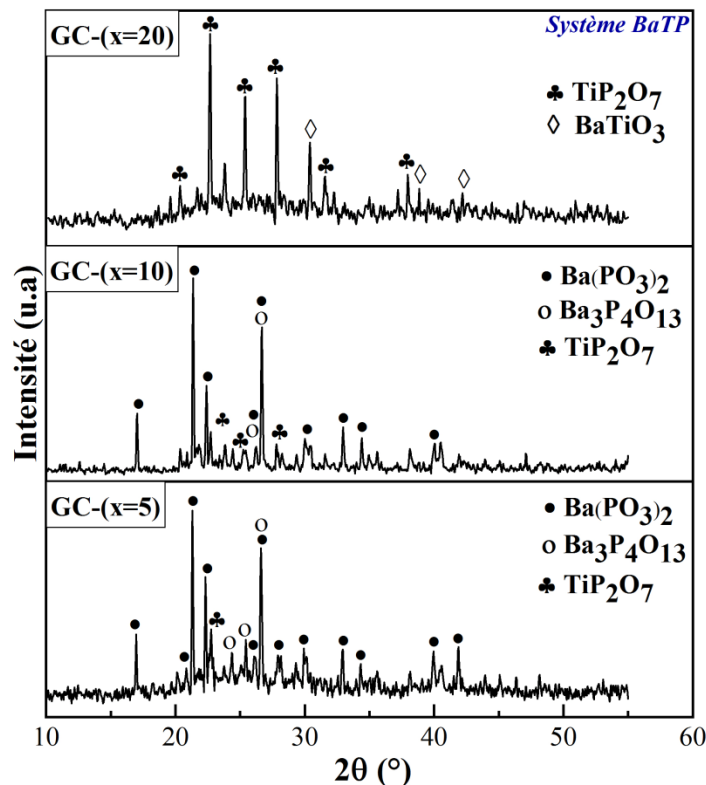


Figure III.15 : Diffractogrammes RX des vitrocéramiques 20BaO-xTiO₂-(80-x)P₂O₅.

D'après l'étude de la diffraction des rayons X, on peut affirmer que le réseau des verres contient différentes unités structurales de phosphate et que leur teneur dépend de la composition chimique. L'identification des phases cristallines Ba(PO₃)₂ et TiP₂O₇ dans les

diffractogrammes RX des vitrocéramiques indique la présence de chaînes métaphosphates et pyrophosphates dans le réseau de leurs verres mères. En outre, selon le fait que la phase TiP_2O_7 est composée d'octaèdres TiO_6 et de tétraèdres PO_4 partageant leurs sommets [34], nous assumons que le titane existe dans les verres en tant qu'espèces TiO_6 , ce qui est en accord avec les résultats Raman.

VI.2. Vitrocéramiques du système BiKTP : $Bi_2O_3-K_2O-TiO_2-P_2O_5$

Les diffractogrammes RX des vitrocéramiques du système BiKTP sont rassemblés dans la figure III.16. Le diffractogramme de GC-(x=0) présente de nombreux pics qui sont associés à la phase cristalline rhomboédrique $KTi_2(PO_4)_3$ (JCPDS : 34-0131), cela signifie que le traitement thermique du verre (x=0) avait permis la formation d'un titanophosphate de potassium avec un réseau 3D covalent. La formation d'un tel réseau démontre l'existence des liaisons P-O-Ti dans le réseau vitreux de l'échantillon. Il reste d'autres pics que nous ne sommes pas réussis à les attribuer à aucune phase cristalline.

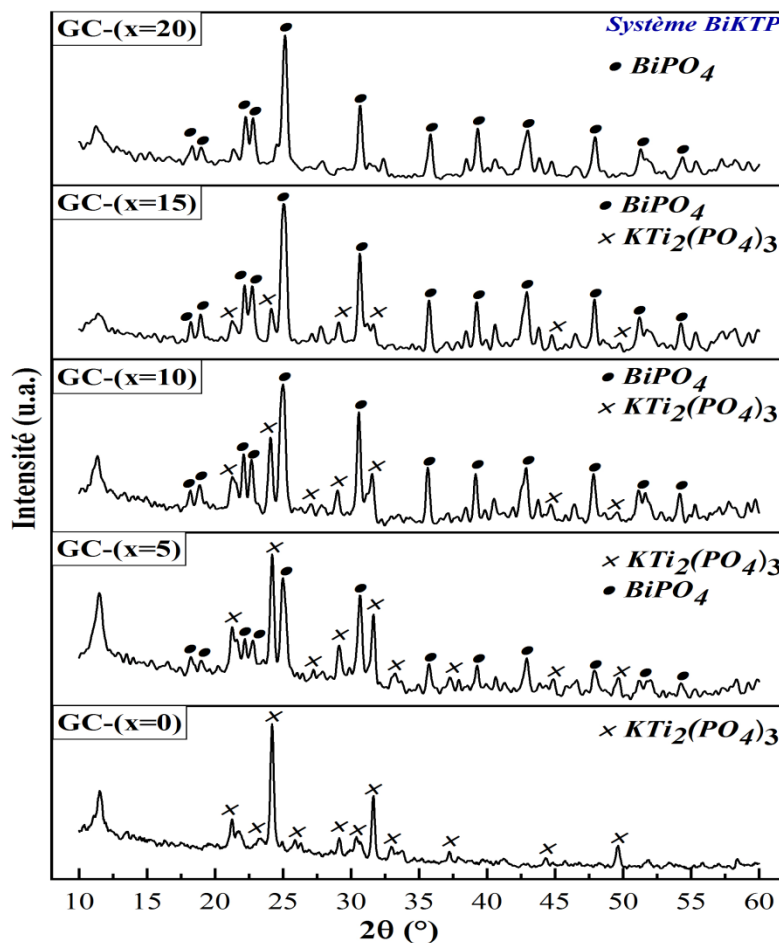
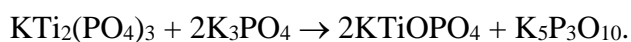


Figure III.16 : Diffractogrammes RX des vitrocéramiques $xBi_2O_3-(20-x)K_2O-30TiO_2-50P_2O_5$

Pour la vitrocéramique GC-(x=5), on identifie l'apparition d'une nouvelle phase cristalline, le phosphate de bismuth BiPO_4 (JCPDS : 43-0637) avec une symétrie monoclinique, tandis que la phase $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ reste toujours la prédominante. Un ajout supplémentaire de Bi_2O_3 entraîne une augmentation de la teneur de la phase BiPO_4 . Dans la vitrocéramique sans K_2O ; GC-(x=20), la phase $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ disparaît et la phase BiPO_4 devenait la prédominante.

L'identification des phases cristallines $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et BiPO_4 dans les diffractogrammes RX des vitrocéramiques indique clairement la présence d'unités structurales d'orthophosphate, de polyèdres octaédriques de titane et de bismuth, et de nombreuses liaisons P-O-M (M = Ti, Bi) dans le réseau des vitrocéramiques et de leurs verres mères. En effet, les liaisons P-O-Ti sont présentes dans la phase $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ qui a une structure de type Nasicon, il a une unité de base $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$, composée de trois tétraèdres PO_4 et de deux octaèdres TiO_6 qui partagent leurs sommets, alors que les ions de potassium sont situés aux sites interstitiels [35]. D'autre part, dans la phase monoclinique BiPO_4 , l'ion bismuth est situé dans le site octaédrique et développe des connexions avec le phosphore par les atomes d'oxygène entraînant la formation de liaisons P-O-Bi [36]. Les résultats DRX obtenus sont des informations supplémentaires sur la structure des vitrocéramiques et sont en accord avec les résultats de la spectroscopie Raman des verres mères.

L'étude des vitrocéramiques du système $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ menée par Iliev et al. [37], avait permis la formation principalement de la phase oxyphosphate KTiOPO_4 . Selon ce dernier travail, une telle phase n'est pas identifiée dans la présente étude, car le rapport $\text{K}_2\text{O/P}_2\text{O}_5$ dans les vitrocéramiques est inférieur à 1. La formation de la phase KTiOPO_4 à partir de la phase cristallisée $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ est possible si la composition contient suffisamment de potassium selon la réaction chimique suivante :



Cette suggestion reflète que la phase inconnue identifiée par l'analyse DRX serait le triphosphate de potassium $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, mais nous n'avons pas réussi à lui attribuer tous les pics.

VI.3. Vitrocéramiques du système BaKTP : BaO-K₂O-TiO₂-P₂O₅

Les diffractogrammes RX des vitrocéramiques du système BaKTP sont rassemblés dans la [figure III.17](#). Comme décrit dans la section précédente, le diffractogramme RX de la vitrocéramique GC-(x=0) identifie la formation de la phase cristalline $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ avec une symétrie rhomboédrique ($R-3c$) comme phase principale. Le remplacement de 5 mol% de K_2O par BaO entraîne la formation de deux phases Nasicon $\text{Ba}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS 33-0187) et $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Un ajout supplémentaire de BaO induit la cristallisation de la phase $\text{Ba}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ au détriment de $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Dans le GC-(x=10), la phase cristalline $\text{Ba}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ est dominante et une phase mineure est identifiée, le titanomonophosphate de baryum BaTiP_2O_8 à structure monoclinique (JCPDS 25-0081). Pour les vitrocéramiques à haute teneur en baryum ($x = 15, 20$); des proportions de cette dernière phase deviennent élevées, mais la phase cristalline $\text{Ba}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ reste toujours la plus stabilisée.

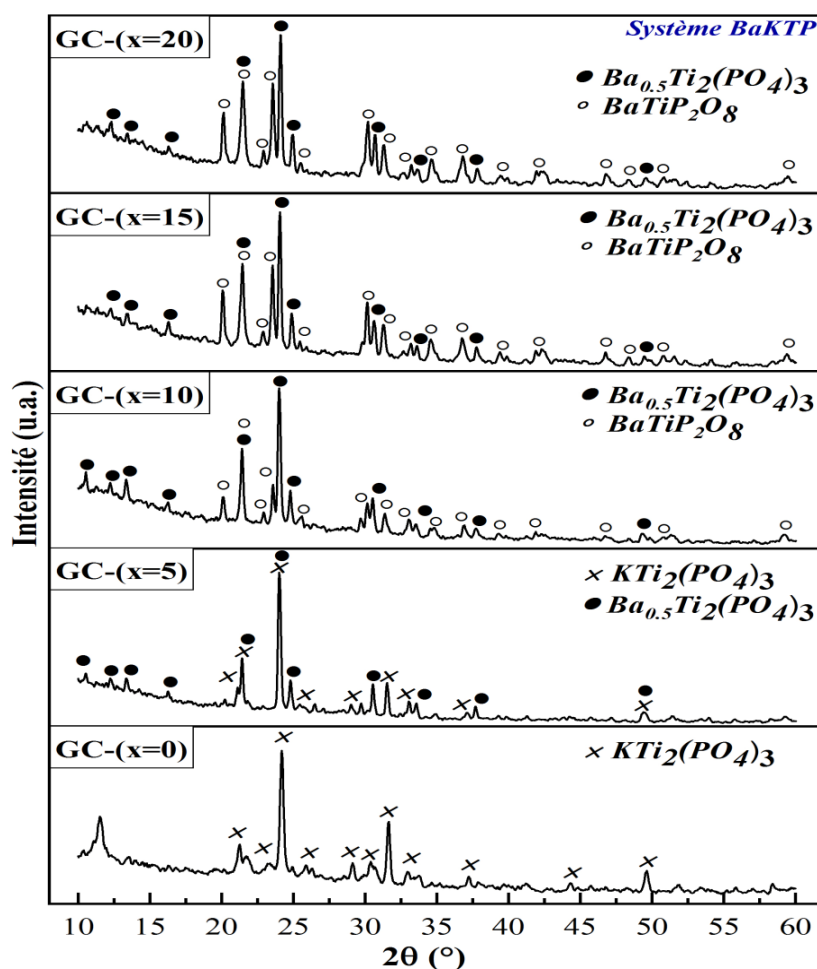


Figure III.17 : Diffractogrammes RX des vitrocéramiques $x\text{BaO}-(20-x)\text{K}_2\text{O}-30\text{TiO}_2-50\text{P}_2\text{O}_5$.

La structure de ces phases contient des unités orthophosphates isolées liées aux groupes octaédriques TiO_6 par des liaisons P-O-Ti. En fait, la structure de base des phases $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ba}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ est $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$, formée par un réarrangement octaédrique tétraédrique ouvert, trois tétraèdres PO_4 et deux octaèdres TiO_6 liés par les sommets, tandis que les ions $M = (\text{K}, \text{Ba})$ sont localisés aux sites interstitiels [35,38]. D'après les diffractogrammes RX des vitrocéramiques, on peut conclure que la structure de leurs verres mères contenait des orthophosphates et des unités structurales TiO_6 en bon accord avec les résultats Raman.

D'un point de vue structural, la formation de $\text{Ba}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ au détriment de $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tout en substituant K_2O par BaO suggère qu'une sorte de solution solide s'était formée dans les matériaux. L'ion Ba^{2+} substitue deux ions K^+ et une solution solide dans le système $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Ba}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ s'est produite. Il convient de noter que les membres terminaux de cette solution solide ont le même groupe d'espace R-3c.

VI.4. Vitrocéramiques du système BBP-BT : $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-P}_2\text{O}_5)\text{-BaTiO}_3$

La figure III.18 présente les diffractogrammes RX des composites BT-x frittés à 900 °C. Le diffractogramme de l'échantillon BT correspond à une phase pure de la pérovskite BaTiO_3 . Tous les pics DRX sont associés à BaTiO_3 avec un numéro de fichier JCPDS 89-1428. Le diffractogramme RX du verre BBP indique qu'il est amorphe.

D'après l'analyse de la figure III.18, il est évident que la phase BaTiO_3 existe dans tous les composites BT-x. Cependant, lorsque la teneur en BBP augmente de 2,5 à 7,5 mol% ; on peut noter l'émergence d'une nouvelle phase cristalline $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ relatif au numéro de fichier JCPDS 80-1615. Du fait que l'intensité des pics de la phase BT reste inchangée dans tous les composites, nous pensons que la phase orthophosphate est formée essentiellement de réarrangements structuraux à l'intérieur du verre BBP. En d'autres termes, l'apparition de la phase $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ est due à la cristallisation du verre BBP lors du frittage des composites BT-x.

La formation de cette phase phosphatée suggère que les ions de baryum et de bismuth interagissent de manière différente avec les liaisons phosphate P-O. Alors que l'interaction chimique entre Ba-P forme une phase cristalline, la liaison homologue Bi-P entraîne la formation des phases amorphes. Ceci est en accord avec le fait que le reste du verre est riche en bismuth et en phosphate puisque la phase cristallisée ne contient pas de bismuth, et que l'oxyde de bismuth est un formateur de verre qui forme facilement des matériaux vitreux

stables avec le formateur P₂O₅. Cette matrice vitreuse s'accumule aux joints de grains de la phase BT et réduit la porosité des composites BT-x, comme le montre l'analyse MEB dans la section suivante.

En outre, à partir de l'élargissement des pics de diffraction, la taille des cristallites de la phase BT est estimée, en utilisant la formule de Scherrer (équation III.1) [39] :

$$D_p = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad \text{(Équation III.1)}$$

où D_p est la taille moyenne des cristallites, K est la constante de Scherrer, λ est la longueur d'onde des rayons X (1,5406 Å), θ est l'angle de diffraction et B est la largeur à mi-hauteur du pic DRX. La taille de cristallite estimée de l'échantillon de BT pur est de 33,02 nm ; et elle diminue légèrement avec l'ajout du verre BBP à 32,25 nm pour le BT-(x=2.5) ; 30,96 nm pour le BT-(x=5) et 31,97 nm pour le BT-(x=7.5). Les valeurs estimées de la taille moyenne des cristallites sont comparables à celles trouvées dans les données de la littérature [39,40]. À partir de cela, nous pouvons supposer que la taille moyenne des cristallites de la phase BT diminue avec l'ajout du verre BBP jusqu'à 5 mol%.

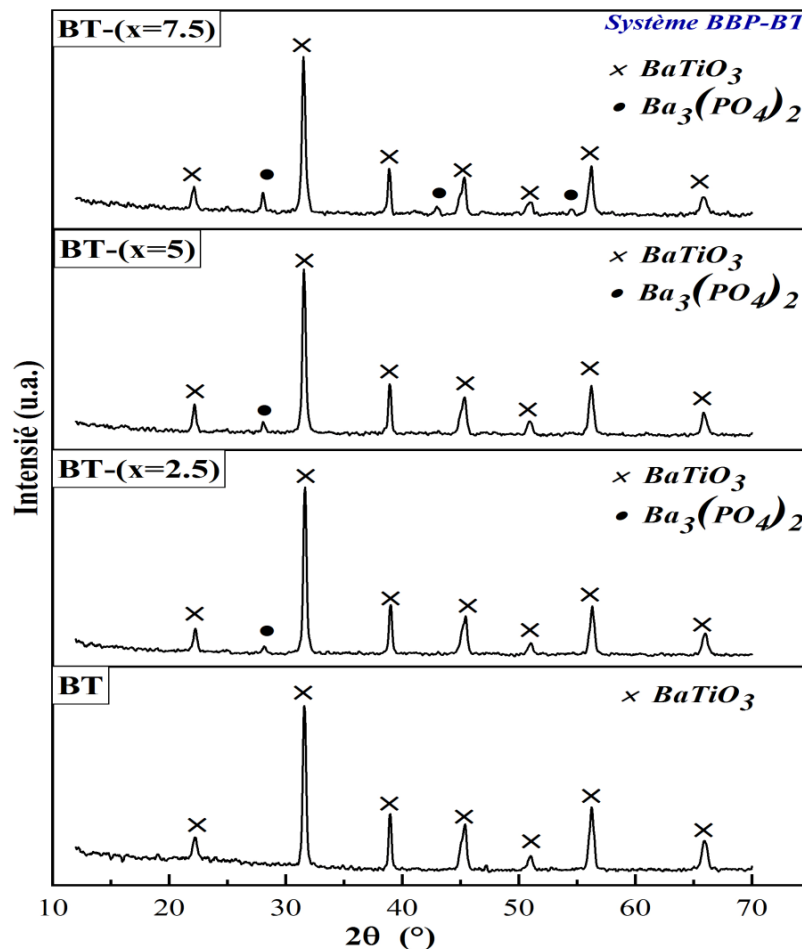


Figure III.18 : Diffractogrammes RX des composites (100-x)BT-xBBP.

VII. Microscopie électronique à balayage

VII.1. Vitrocéramiques du système BBP-BT : $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-P}_2\text{O}_5)\text{-BaTiO}_3$

Les micrographies électroniques à balayage (MEB) de l'échantillon BT pur et des vitrocéramiques sont présentées dans les figures III.19(a)-(d). L'image MEB de l'échantillon BT pur révèle la présence de pores entre les grains (Fig. III.19a). En effet, les joints de grains des particules BT généralement migrent et entraînent la croissance des grains. L'influence bénéfique du verre BBP sur la microstructure des composites est mise en évidence sur les figures III.19b et III.19c. Généralement, on peut voir que l'addition de BBP diminue la quantité et la taille des pores. Par exemple, l'ajout de 2,5 mol% du verre BBP (Fig. III.19b) réduit l'espace intermédiaire entre les grains, une raison possible à cela est la réduction de la croissance des grains par le développement d'une fine couche barrière entre les grains [41]. Cependant, certains pores existent toujours, car 2,5 mol% de BBP ne peut pas remplir complètement l'espace entre les grains. Le composite avec 5 mol% de BBP (Fig. III.19c) montre une microstructure uniforme à petits grains qui est suffisante pour répondre aux exigences des céramiques denses à grains fins. Les pores sont presque disparus et la vitrocéramique BT-(x=5) est visiblement homogène par rapport à BT-(x=2.5). Cependant, lorsque l'addition du verre BBP atteint 7,5 mol% ; une tendance inverse est observée, car cette quantité de verre soulève les vides et les fissures (Fig. III.19d).

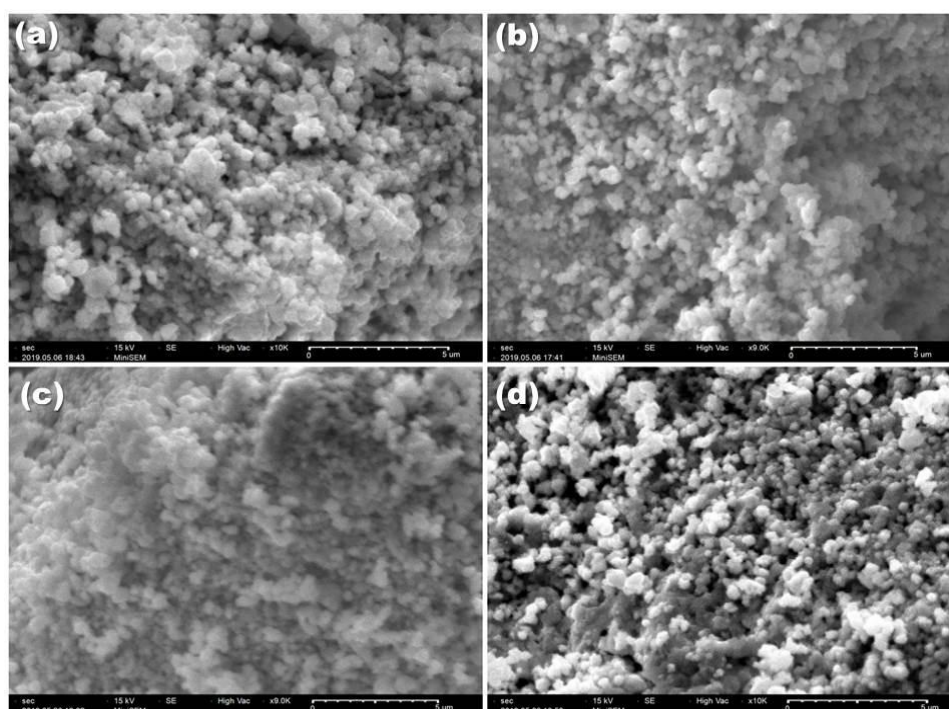


Figure III.19 : Micrographies MEB de la surface polie des composites BBP-BT ; (a) BT, (b) BT-(x=2.5), (c) BT-(x=5) et (d) BT-(x=7.5).

D'après les résultats ci-dessus, nous constatons que l'addition du verre BBP jusqu'à 5 mol% a deux effets bénéfiques sur la microstructure des céramiques BT. Premièrement, la taille des grains de la phase BT est réduite et les grains sont distribués de manière uniforme. Deuxièmement, la taille des pores est diminuée. Ces effets pourraient améliorer les propriétés diélectriques des vitrocéramiques BT-x.

VIII. Conclusion

Les verres et les vitrocéramiques des systèmes étudiés ont été caractérisés par différentes techniques telles que les mesures de la densité et du volume molaire, la calorimétrie différentielle à balayage, la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

L'ajout de TiO_2 , Bi_2O_3 et BaO dans les systèmes BaTP, BiKTP et BaKTP, respectivement, a augmenté la compacité et la réticulation des matrices vitreuses. L'analyse structurale des verres a indiqué : (i) la formation de différentes unités de phosphate en fonction de la composition chimique des verres, (ii) les oxydes ajoutés dans les différents systèmes étudiés jouent les rôles de modificateurs des réseaux, (iii) l'ajout de TiO_2 dans les verres du système BaTP dispropotionne la matrice vitreuse, tandis que l'ajout de Bi_2O_3 et BaO dans les verres des systèmes BiKTP et BaKTP, respectivement, polymérise les réseaux vitreux, (4i) le titane occupe les sites octaédriques dans toutes les matrices vitreuses.

L'analyse par diffraction des rayons X des vitrocéramiques élaborées par cristallisation contrôlée des verres a montré la formation de la phase cristalline BaTiO_3 dans le matériau à haute teneur en TiO_2 du système BaTP et elle a mis en évidence la cristallisation de la phase de type Nasicon $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$; ($\text{M}=\text{K}, \text{Ba}_{0,5}$) dans les matériaux des systèmes BiKTP et BaKTP.

L'étude des vitrocéramiques élaborées par méthode composite a montré que le verre BBP a eu une influence considérable sur la température de frittage et la microstructure des céramiques BT. La température appropriée de frittage des composites a été déterminée par les mesures de densité, elle a diminué de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ à $900\text{ }^\circ\text{C}$ avec l'ajout du verre BBP. L'analyse structurale a identifié l'existence de la phase pérovskite BaTiO_3 dans tous les composites, et l'apparition d'une phase orthophosphatée lorsque la teneur en BBP augmente. D'un point de vue microstructural, il est trouvé que le verre BBP réduit la porosité et les défauts existants dans la céramique BaTiO_3 .

IX. Références bibliographiques

- [1] D.E. Day, Z. Wu, C.S. Ray, P. Hrma, J. Non. Cryst. Solids 241 (1998) 1–12.
- [2] M.V.R. Rao, Y. Gandhi, L.S. Rao, G. Sahayabaskaran, N. Veeraiah, Mater. Chem. Phys. 126 (2011) 58–68.
- [3] H. Sinouh, L. Bih, M. Azrou, A. El Bouari, S. Benmokhtar, B. Manoun, B. Belhorma, T. Baudin, P. Berthet, R. Haumont, D. Solas, J. Phys. Chem. Solids 73 (2012) 961–968.
- [4] S.A. Feller, N. Lower, M. Affatigato, Phys. Chem. Glas. 42 (2001) 240–246.
- [5] M.B. Volf, Glass Science and Technology, SI, 1988.
- [6] R.O. Omrani, S. Krimi, J.J. Videau, I. Khattech, A. El Jazouli, M. Jemal, J. Non. Cryst. Solids 390 (2014) 5–12.
- [7] P. Stoch, W. Szczerba, W. Bodnar, M. Ciecinska, A. Stoch, E. Burkel, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 19917–19927.
- [8] P.S. Rao, S.B.M. Krishna, S. Yusub, P.R. Babu, C. Tirupataiah, D.K. Rao, J. Mol. Struct. 1036 (2013) 452–463.
- [9] M. Laourayed, M. El Moudane, A. Guenbour, M. Tabyaoui, A. Bellaouchou, A. Ghanimi, A. Sabbar, J. Mater. 8 (2017) 2932–2939.
- [10] H. Sinouh, L. Bih, A. El Bouari, M. Azrou, B. Manoun, P. Lazor, J. Non. Cryst. Solids 405 (2014) 33–38.
- [11] T. Li, H. Segawa, N. Ohashi, Ceram. Int. 44 (2018) 13004–13010.
- [12] X. Su, B.C. Riggs, M. Tomozawa, J.K. Nelson, D.B. Chrisey, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 18087–18096.
- [13] H. Es-Soufi, L. Bih, B. Manoun, P. Lazor, J. Non. Cryst. Solids 463 (2017) 12–18.
- [14] C.S. Rao, K. Seshulatha, Y.S. Gurupria, P. Sagar, M. VijayKumar, S. SaibabaVali, D. Ramanjaneyulu, S. Kotireddy, Mater. Today Proc. 5 (2018) 26217–26222.
- [15] Y.-R. Luo, Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, CRC press, 2007.
- [16] N. Elkhoshkhany, H.M. Mohamed, Results Phys. 13 (2019) 102222.
- [17] G. Lakshminarayana, K.M. Kaky, S.O. Baki, A. Lira, P. Nayar, I. V Kityk, M.A. Mahdi, J. Alloys Compd. 690 (2017) 799–816.
- [18] U. Hoppe, J. Non. Cryst. Solids 195 (1996) 138–147.
- [19] H. Sinouh, L. Bih, B. Manoun, P. Lazor, J. Therm. Anal. Calorim. 128 (2017) 883–890.
- [20] C. José Filho, S.C. Zilio, D.N. Messias, V. Pilla, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, J. Alloys Compd. 815 (2020) 152359.
- [21] M. Jerroudi, L. Bih, M. Azrou, B. Manoun, I. Saadoun, P. Lazor, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 30 (2020) 532–542.
- [22] R.K. Brow, J. Non. Cryst. Solids 263–264 (2000) 1–28.
- [23] L. Bih, N. Allali, A. Yacoubi, A. Nadiri, D. Boudlich, M. Haddad, A. Levasseur, Phys. Chem. Glas. 40 (1999) 229–234.
- [24] R.K. Brow, D.R. Tallant, W.L. Warren, A. McIntyre, D.E. Day, (1997).
- [25] L. Bih, H. Bih, M. Amalhay, H. Mossadik, A. El bouari, B. Belhorma, M.P.F. Graça, M.A. Valente, Procedia Eng. (2014) 371–377.
- [26] A. Chahine, M. Et-Tabirou, J.L. Pascal, Mater. Lett. 58 (2004) 2776–2780.
- [27] L.L. Velli, C.-P.E. Varsamis, E.I. Kamitsos, D. Möncke, D. Ehrt, Phys. Chem. Glas. 46 (2005) 178–181.
- [28] B.M.G. Melo, M.P.F. Graça, P.R. Prezas, M.A. Valente, A.F. Almeida, F.N.A. Freire, L. Bih, J. Appl. Phys. 120 (2016) 51701.
- [29] M.A. Valente, L. Bih, M.P.F. Graça, J. Non. Cryst. Solids 357 (2011) 55–61.
- [30] S. Tyagi, V.G. Sathe, G. Sharma, V. Srihari, H.K. Poswal, J. Mater. Sci. 53 (2018)

- 7224–7232.
- [31] S. Kumar, D. Kumar, V.G. Sathe, R. Kumar, T.K. Sharma, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 134103.
 - [32] P.A. Fleury, P.D. Lazay, *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971) 1331.
 - [33] R. Kumari, P.K. Kulriya, S. Mishra, V. Kotari, S.N. Achary, A.K. Tyagi, D.K. Avasthi, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 4263–4269.
 - [34] S.T. Norberg, G. Svensson, J. Albertsson, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 57 (2001) 225–227.
 - [35] J. Han, M. Xu, Y. Niu, M. Jia, T. Liu, C.M. Li, *J. Colloid Interface Sci.* 483 (2016) 67–72.
 - [36] F. Xue, H. Li, Y. Zhu, S. Xiong, X. Zhang, T. Wang, X. Liang, Y. Qian, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1396–1400.
 - [37] K. Iliev, P. Peshev, V. Nikolov, I. Koseva, *J. Cryst. Growth* 100 (1990) 219–224.
 - [38] D.A. Woodcock, P. Lightfoot, R.I. Smith, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2631–2636.
 - [39] N. Sareecha, W.A. Shah, A. Maqsood, M. Anis-ur-Rehman, M.L. Mirza, *Mater. Chem. Phys.* 193 (2017) 42–49.
 - [40] H. Gao, B. Li, W. Shang, N. Zhang, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 817–823.
 - [41] A. Young, G. Hilmas, S.C. Zhang, R.W. Schwartz, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1504–1510.

Chapitre IV

Propriétés optiques des verres

I. Introduction

Les verres de phosphate sont des matériaux importants sur le plan technologique, car ils présentent une série d'avantages intéressants par rapport aux verres de silicates et de borates. Ils ont une faible dispersion et des indices de réfraction linéaires et non linéaires relativement élevés [1,2].

Les verres contenant des métaux de transition possèdent des couleurs distinctes, principalement brillantes et acquièrent des propriétés optiques caractéristiques [3,4]. De plus, les ions 3d des métaux de transition sont présents dans certains verres dans plus d'un état de valence et ces verres ont des propriétés électro-optiques importantes [5]. Les ions de titane comme l'un des ions 3d des métaux de transition sont utilisés dans la préparation de certains verres optiques spéciaux [5]. Les verres de phosphate contenant du titane sont largement étudiés pour les applications photoniques en raison du temps de réponse rapide, de la transparence élevée, de l'isotropie et de la bonne compatibilité avec les guides d'ondes [6,7].

Les ions de titane peuvent exister dans les verres dans deux états de valence, les formes trivalentes (Ti^{3+}) et tétravalentes (Ti^{4+}) [3,4]. Le rapport de chaque état de valence dans le verre dépend de la composition du verre et de l'état de fusion. La présence des ions tétravalents Ti^{4+} dans les verres de phosphate n'induit aucune couleur, les ions Ti^{4+} ont la configuration électronique $3d^0$ qui ne produit aucune absorption dans la zone visible, mais présente une bande d'absorption UV [5]. Alors que la présence des ions trivalents Ti^{3+} dans les verres de phosphate induit la couleur violette, les ions Ti^{3+} présentent la couche de valence $3d^1$ qui prédit l'apparition d'une seule bande dans le domaine visible à 480-540 nm liée à la transition $2B^{2g} \rightarrow 2B^{1g}$ [8,9].

Dans ce chapitre, nous étudierons les propriétés optiques des verres des différents systèmes par absorption optique. Ensuite, nous utiliserons les données optiques pour calculer la largeur de la bande interdite (E_g) et l'énergie d'Urbach (ΔE) associée au désordre structural dans les verres étudiés.

II. Étude d'absorption optique

Les spectres d'absorption optique des verres des systèmes BaTP, BiKTP et BaKTP enregistrés à température ambiante dans la région de longueur d'onde 250–1000 nm sont illustrés dans la [figure IV.1](#). Il est remarqué que tous les spectres présentent presque la même allure et forme, ceci indique que, quelle que soit la composition chimique, la réponse optique est presque la même pour les différents verres étudiés dans la présente thèse.

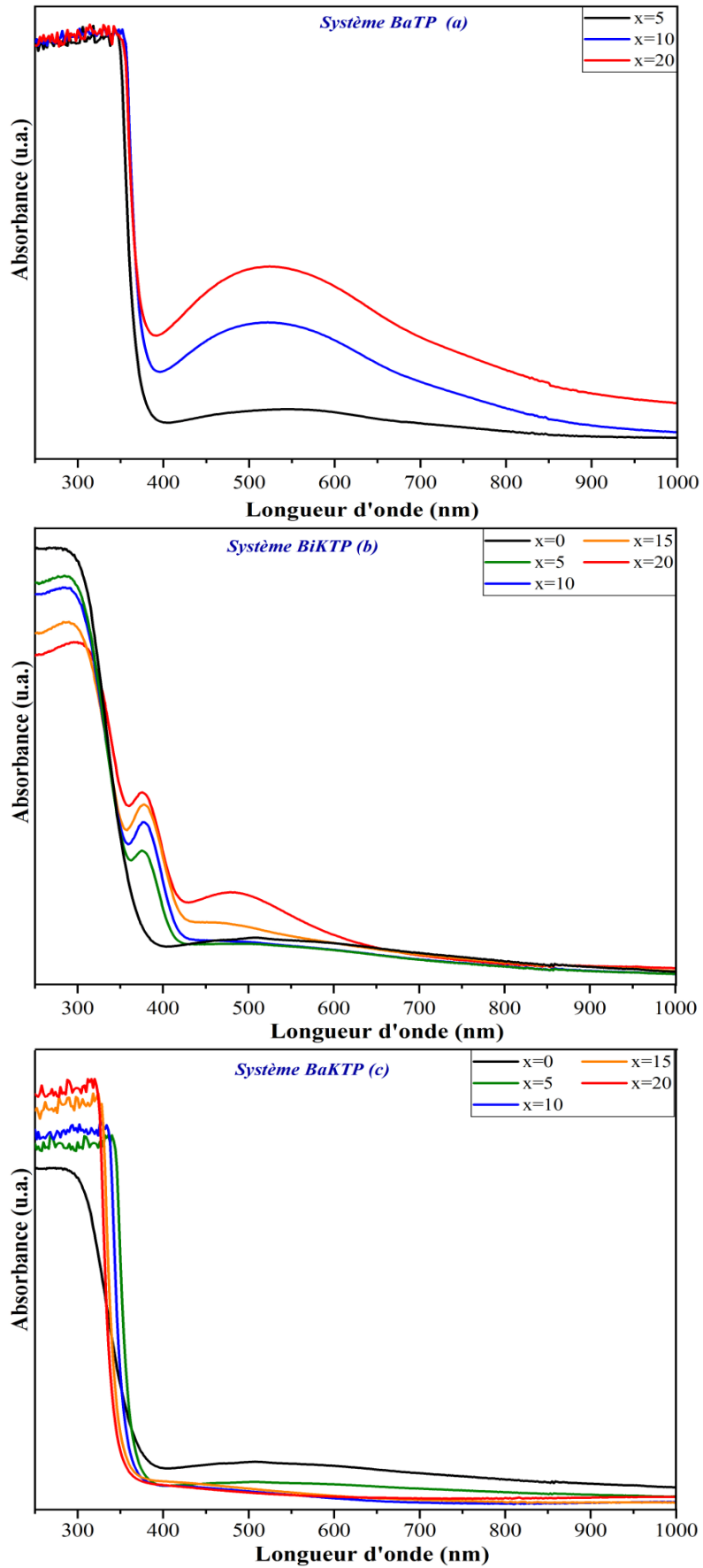


Figure IV.1 : Spectres d'absorption optique des verres des systèmes BaTP (a), BiKTP (b) et BaKTP (c).

De l'analyse de la [figure IV.1 \(a\)](#), il est observé que le spectre de chaque verre du système BaTP présente une large bande d'absorption sur la région de 400 à 700 nm. Pour le verre à 5 mol% de TiO₂ (x=5), le bord d'absorption est observé à 544 nm. Avec une augmentation progressive de la concentration de TiO₂ de 5 à 20 mol%, la demi-largeur et l'intensité de cette bande augmentent, et sa position maximale se décale vers des longueurs d'onde inférieures jusqu'à 514 nm. Le spectre du verre (x=0) des systèmes BiKTP et BaKTP ([Fig IV.1 \(b\) et \(c\)](#)) présente un large bord d'absorption dans le domaine visible, centré à 500 nm. Avec l'ajout de 5 mol% de Bi₂O₃, une bande apparaît à 379 nm, et devient plus intense lorsque la teneur en Bi₂O₃ augmente à 20 mol% ([Fig IV.1 \(b\)](#)). Tandis que l'ajout de 5 mol% de BaO résulte en une diminution de l'intensité de la bande observée à 500 nm dans le spectre du verre (x=0). Cette dernière disparaît dans les verres riches en BaO (x=10, 15, 20 mol%) ([Fig IV.1 \(c\)](#)).

La bande observée dans le domaine visible, entre 500 et 544 nm dans les spectres des verres est attribuée à la transition $2B^{2g} \rightarrow 2B^{1g}$ des ions Ti³⁺ [8]. En effet, la couleur bleu foncé de ces verres confirme la formation probable des espèces Ti³⁺ dans ces échantillons [8]. En outre, de la variation de l'intensité de cette bande dans les différents spectres des verres étudiés, on peut déduire que l'ajout de TiO₂ dans les verres du système BaTP et Bi₂O₃ dans les verres du système BiKTP augmente la teneur des espèces Ti³⁺ dans les verres, tandis que l'ajout de BaO dans les verres du système BaKTP le réduit. D'autre part, la bande qui apparaît à 379 nm lors de l'ajout de Bi₂O₃ dans les spectres des verres du système BiKTP est affectée aux ions Bi³⁺ [10], puisque la couleur des verres de ce système s'est changée du bleu au marron avec l'ajout de Bi₂O₃.

III. Étude de la variation des paramètres optiques

III.1. Énergie de Gap

La bande interdite optique (E_g) d'un verre, appelée également « gap » est l'énergie photonique minimale pour qu'une transition électronique entre les bandes de valence et de conduction se produise, elle désigne la différence entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, et peut être obtenue à partir du bord d'absorption ultraviolette selon le modèle proposé par Tauc [11]. Dans ce modèle, E_g est reliée au coefficient d'absorption par la relation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Équation IV.1})$$

où (α) est le coefficient d'absorption (calculé selon l'équation II.6), ($h\nu$) est l'énergie du photon en eV, (A) est une constante, (E_g) est l'énergie de la bande interdite optique et (n) est un indice qui peut avoir différentes valeurs : 2, 3, 1/2 et 1/3 correspondant respectivement aux transitions permises indirectes, indirectes interdites, permises directes et directes interdites. Généralement, le bord d'absorption dans les matériaux désordonnés au niveau de coefficient d'absorption plus élevé ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) est interprété en termes de transitions indirectes à travers un gap optique selon la théorie de la structure électronique des matériaux amorphes [12].

À partir des données d'absorption optique, l'énergie de gap (E_g) pour chaque verre est extraite, en traçant les diagrammes de Tauc ($(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$) et extrapolant la partie linéaire de la courbe à l'axe des x à absorption nulle.

Les tracés de Tauc des verres des systèmes BaTP, BiKTP et BaKTP sont représentés dans la figure IV.2 et les valeurs de la bande interdite optique sont rassemblées dans le tableau IV.1. Il est observé que l'ajout de TiO_2 dans les verres du système BaTP et Bi_2O_3 dans les verres du système BiKTP diminue l'énergie de gap, tandis que l'ajout de BaO dans les verres du système BaKTP l'augmente. Dans des études antérieures [8], il est rapporté que l'énergie de la bande interdite (E_g) diminuait avec l'augmentation des ions alcalins dans les verres de phosphate. Le phénomène a été expliqué par l'augmentation des ions ONP dans les verres. Par conséquent, nos résultats pour les verres du système BaTP peuvent être expliqués sur la base que l'effet du TiO_2 est de créer plus de ONP dans les verres du système BaTP, qui peuvent être situés dans des unités de phosphate ou dans des unités structurales (TiO_x). Inversement, l'énergie de gap des verres du système BaKTP augmente avec la substitution de K_2O par BaO suite à la diminution des oxygènes non pontant dans les verres. Ces résultats sont en bon accord avec les conclusions extraites de l'étude structurale de ces verres. Tandis que pour le cas du système BiKTP, la diminution observée de E_g lorsque Bi_2O_3 remplace K_2O peut être attribuée à l'effet polarisant des ions Bi^{3+} et/ou à l'augmentation du chevauchement des orbitales d'oxygène 2p (O) et de bismuth 6s et 6p dans la bande interdite [13].

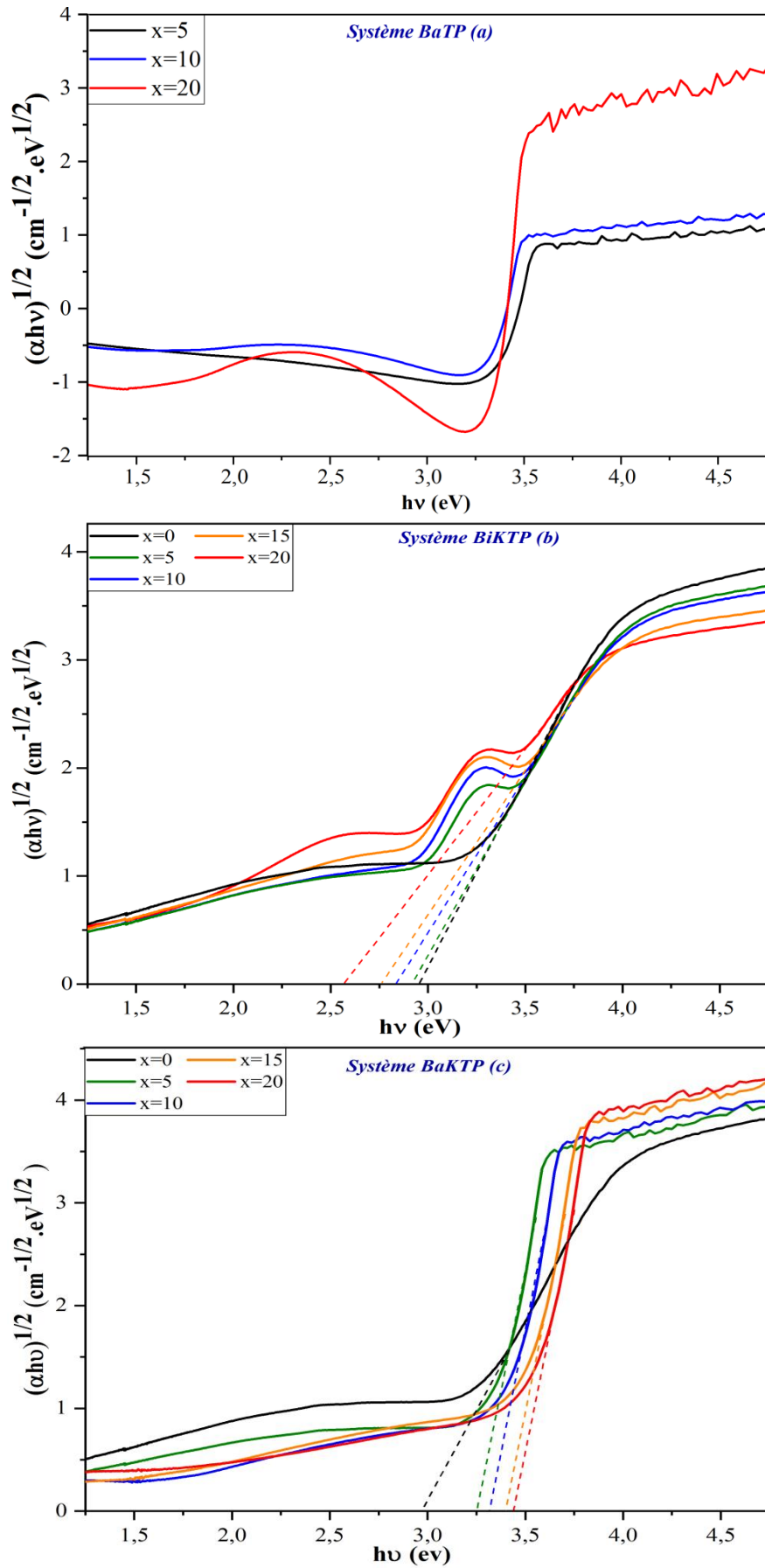


Figure IV.2 : Tracés de T_{auc} des verres des systèmes BaTP (a), BiKTP (b) et BaKTP (c).

Tableau IV.1 : Bande interdite optique et énergie d'Urbach des verres étudiés.

Système	Verre	Énergie de la bande interdite E_g (eV)	Énergie d'Urbach ΔE (eV)
<i>Système BaTP</i> 20BaO-xTiO₂- (80-x)P₂O₅	<i>x=5</i>	3,50	0,043
	<i>x=10</i>	3,42	0,067
	<i>x=20</i>	3,38	0,096
<i>Système BiKTP</i> xBi₂O₃-(20-x)K₂O- 30TiO₂-50P₂O₅	<i>x=0</i>	2,95	0,382
	<i>x=5</i>	2,91	0,404
	<i>x=10</i>	2,83	0,436
	<i>x=15</i>	2,75	0,508
	<i>x=20</i>	2,56	0,600
<i>Système BaKTP</i> xBaO-(20-x)K₂O- 30TiO₂-50P₂O₅	<i>x=0</i>	2,95	0,382
	<i>x=5</i>	3,25	0,224
	<i>x=10</i>	3,32	0,187
	<i>x=15</i>	3,40	0,143
	<i>x=20</i>	3,44	0,126

III.2. Énergie d'Urbach

Le degré de désordre des verres peut être estimé en calculant l'énergie d'Urbach (ΔE) qui correspond à la largeur des états localisés dans la bande interdite, plus la valeur de ce paramètre est élevée, plus le désordre structural des solides amorphes est élevé [14]. Ce désordre peut être varié en fonction de l'ajout des oxydes modificateurs, de la nature structurale (différents types de polyèdres...) et/ou de la nature chimique (différents types de cations...) [15]. La dépendance ΔE du coefficient d'absorption optique peut être exprimée par l'équation ci-dessous :

$$\alpha(\nu) = B \exp(h\nu/\Delta E) \quad (\text{Équation IV,2})$$

où (α) est le coefficient d'absorption et (B) est une constante,

La variation du coefficient d'absorption $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie $h\nu$ permet de déterminer l'énergie d'Urbach pour chaque verre, elle est égale à l'inverse de la pente relative à la partie linéaire descendante de la courbe. La [figure IV.3](#) représente les tracés de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour les verres des systèmes BaTP, BiKTP et BaKTP et les valeurs de ΔE sont répertoriées dans le [tableau IV.1](#). À partir de ces résultats, nous observons que les valeurs de ΔE augmentent de 0,043 à 0,096 eV avec l'augmentation de la teneur de TiO₂ de 5 à 20 mol%

dans les verres du système BaTP, et de 0,382 à 0,6 eV avec l'augmentation de la composition de Bi_2O_3 de 0 à 20 mol% dans les verres du système BiKTP, tandis qu'elles diminuent de 0,382 à 0,126 eV avec l'ajout de BaO de 0 à 20 mol% dans les verres du système BaKTP. Par conséquent, nous pouvons conclure que la tendance de ΔE est compatible avec l'augmentation du désordre structural des verres lorsque la teneur en TiO_2 et en Bi_2O_3 augmente respectivement dans les verres des systèmes BaTP et BiKTP ; et avec sa diminution lorsque BaO remplace K_2O dans les verres du système BaKTP. En outre il est observé que les verres riches en Bi_2O_3 du système BiKTP présentent les valeurs les plus élevées parmi tous les verres étudiés, ceci peut être attribué à l'augmentation observée du volume molaire avec la teneur en bismuth dans la section III.2 du chapitre III. La formation d'une structure ouverte donne aux fragments structuraux un espace libre pour la mobilité et donc leurs arrangements deviennent plus désordonnés.

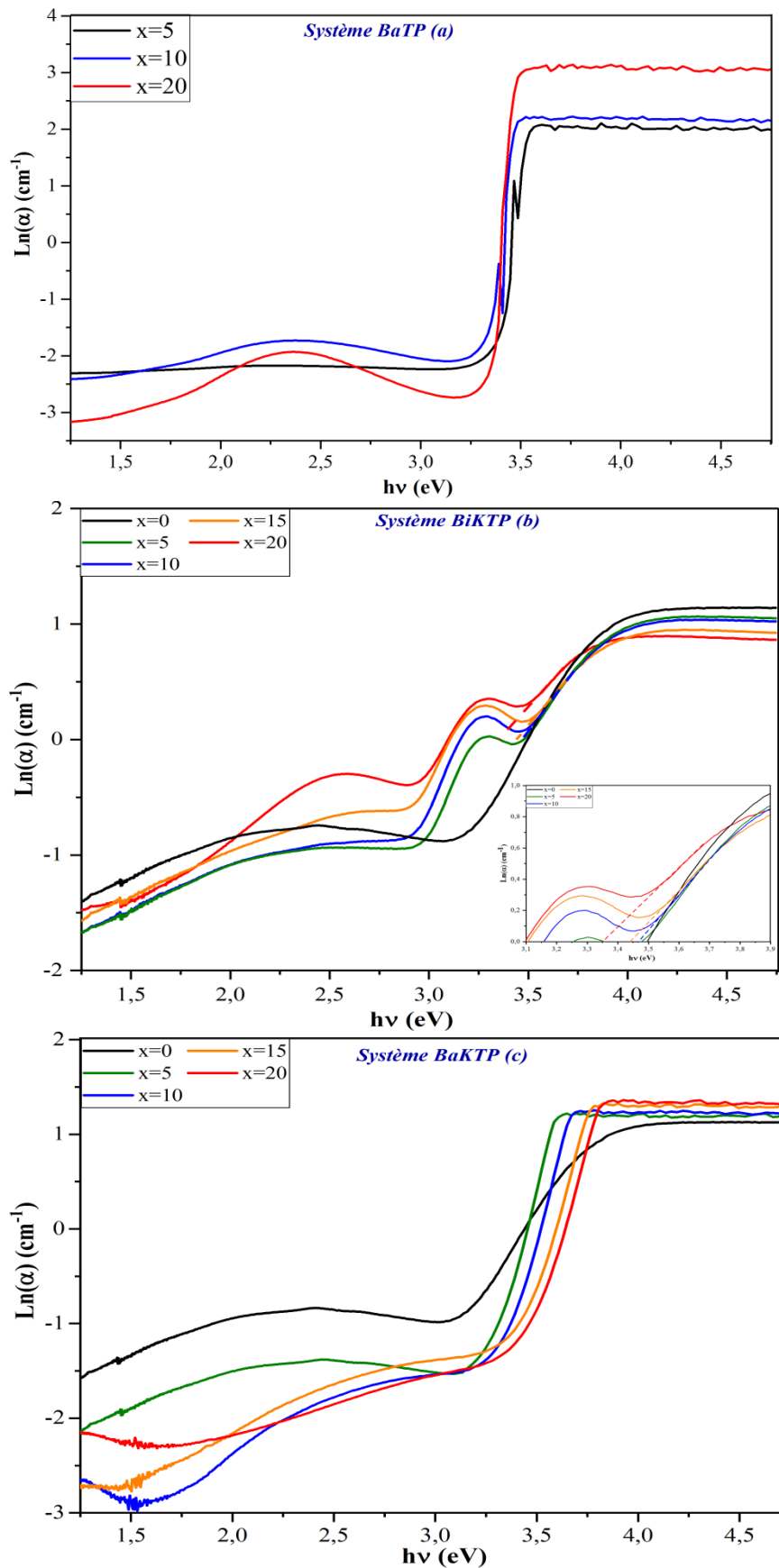


Figure IV.3 : Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ des verres des systèmes BaTP (a), BiKTP(b) et BaKTP (c).

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, l'absorption optique des verres des systèmes BaTP, BiKTP et BaKTP a été étudiée et les paramètres optiques tels que la bande interdite (E_g) et l'énergie d'Urbach (ΔE) ont été déterminés pour tous les échantillons vitreux. Les spectres d'absorption optique ont identifié la présence des ions Ti^{3+} dans les structures des verres. La variation de l'énergie de gap des verres des trois systèmes a montré que le titane crée plus d'oxygènes non pontant dans les verres du système BaTP, le baryum les réduit dans les verres du système BaKTP, tandis que l'ajout de bismuth dans les verres du système BiKTP augmente la polarisabilité des verres. Les résultats de l'énergie d'Urbach ont indiqué que les verres du système BiKTP présentent le désordre structural le plus élevé parmi tous les échantillons vitreux étudiés.

V. Références bibliographiques

- [1] D. Toloman, R. Suciu, C. Leostean, A. Regos, I. Ardelean, *Phys. B Condens. Matter* 438 (2014) 84–87.
- [2] R.K. Brow, *J. Non. Cryst. Solids* 263 (2000) 1–28.
- [3] C.R. Bamford, in: *Part a Collect. Res. Cryst. Glazes Donated (c. 1990) to CSAD by CI Brown*. See Shelf 8, Boxes 5, 6, 7, Elsevier, 1977.
- [4] A. Paul, *Chemistry of Glasses*, Springer Science & Business Media, 1989.
- [5] F.H. ElBatal, M.A. Marzouk, H.A. ElBatal, *J. Mol. Struct.* 1121 (2016) 54–59.
- [6] R.K. Brow, D.R. Tallant, W.L. Warren, A. McIntyre, D.E. Day, (1997).
- [7] E.M. Vogel, M.J. Weber, Dm. Krol, *Phys. Chem. Glas.* 32 (1991) 231–254.
- [8] G.M. Krishna, N. Veeraiah, N. Venkatramaiah, R. Venkatesan, *J. Alloys Compd.* 450 (2008) 477–485.
- [9] F.H. El Batal, S. Ibrahim, M.A. Marzouk, *Radiat. Eff. Defects Solids* 167 (2012) 256–267.
- [10] P.S. Rao, S.B.M. Krishna, S. Yusub, P.R. Babu, C. Tirupataiah, D.K. Rao, *J. Mol. Struct.* 1036 (2013) 452–463.
- [11] J. Tauc, A. Menth, *J. Non. Cryst. Solids* 8 (1972) 569–585.
- [12] H. Es-Soufi, L. Bih, B. Manoun, P. Lazor, *J. Non. Cryst. Solids* 463 (2017) 12–18.
- [13] P.S. Rao, C. Rajyasree, A.R. Babu, P.M.V. Teja, D.K. Rao, *J. Non. Cryst. Solids* 357 (2011) 3585–3591.
- [14] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [15] Es-soufi, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de Meknès, University Moulay Ismail, 2018.

Chapitre V

**Propriétés diélectriques, électriques et de
stockage d'énergie des vitrocéramiques**

I. Introduction

Le développement de l'industrie électronique moderne est très dépendant des progrès réalisés dans la découverte de condensateurs à haute densité de stockage d'énergie [1]. Ces dernières années, les céramiques pérovskites ferroélectriques (FE) et antiferroélectriques (AFE) ont été les plus utilisées en raison de leurs propriétés diélectriques élevées et leur longue durée de vie [2]. Cependant, la faible rigidité diélectrique reste leur principal inconvénient [3]. De nos jours, la vitrocéramique élaborée soit par cristallisation contrôlée des verres ou par méthode composite attire l'attention de nombreux chercheurs scientifiques, en raison de leur permittivité relativement élevée, de leur grande stabilité thermique et surtout d'une rigidité diélectrique très élevée (≈ 2000 kV/cm) [4]. Ces avantages en font l'un des condensateurs concurrents les plus puissants dans l'industrie électronique. Il est à noter que ces avantages sont dus principalement à la microstructure non poreuse et à la composition de départ pour la fabrication des verres [5].

Ce chapitre traitera les résultats des propriétés diélectriques et électriques de toutes les vitrocéramiques. Les variations des propriétés diélectriques (permittivité et pertes diélectriques) et électriques (conductivité et énergie d'activation) seront discutées en fonction de la fréquence, la température et la composition chimique. Ensuite, nous exposerons les performances de stockage électrostatique de l'énergie des vitrocéramiques étudiées.

II. Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques sont caractérisées généralement par la permittivité ϵ_r (constante diélectrique) et le facteur de dissipation $\tan \delta$ (pertes diélectriques). La permittivité est liée à des phénomènes de polarisation et s'étudie principalement dans le domaine des condensateurs électriques où l'on cherche à connaître la capacité des matériaux à emmagasiner de l'énergie sous forme de charge électrique. Sous l'effet d'un champ électrique, les particules constitutives du matériau s'orientent plus ou moins aisément et rapidement dans le sens du champ électrique. La permittivité dépend alors de nombreux paramètres intrinsèques (composition, microstructure...) et extrinsèques (température, fréquence...) du matériau étudié.

II.1. Vitrocéramiques du système BaTP : BaO-TiO₂-P₂O₅

La variation de la partie réelle de la permittivité (ϵ_r') en fonction de la fréquence à température ambiante des vitrocéramiques du système BaTP est présentée dans la [figure V.1a](#).

Dans la région des basses fréquences, la permittivité diminue rapidement avec l'augmentation de la fréquence. Pour chaque échantillon, la diminution observée n'est pas très élevée puisque la valeur de la permittivité varie d'environ 10 unités lorsque la fréquence passe de 100 Hz à 1 kHz. La variation de la permittivité dans le domaine des hautes fréquences de 1 kHz à 1 MHz montre un comportement de saturation. La permittivité diminue très légèrement avec l'augmentation de la fréquence du champ alternatif appliqué, puis elle atteint un plateau entre 1,5 kHz et 1 MHz. L'augmentation de la partie réelle de la permittivité relative (constante diélectrique) aux basses fréquences est associée au phénomène de polarisation des électrodes résultant de l'accumulation de charges d'espace à l'interface échantillon-électrode. En d'autres termes, à basse fréquence, les porteurs de charge peuvent facilement sauter hors des sites à faible énergie et commencer à s'accumuler sur des sites à haute barrière énergétique, ce qui entraîne l'augmentation de la permittivité [6].

La dépendance en fréquence des pertes diélectriques ($\tan \delta$) à température ambiante des vitrocéramiques du système BaTP est représentée dans la [figure V.1b](#). Cette dernière montre une diminution notable du $\tan \delta$ de 100 Hz à environ 10 kHz. Ce comportement est observé également pour les autres températures de mesure (30-300 °C). Dans la gamme des hautes fréquences, les pertes diélectriques chutent et présentent une sorte de saturation. Ainsi, les pertes diélectriques aux hautes fréquences sont bien inférieures à celles aux basses fréquences. Dans la région des basses fréquences, les valeurs de ces pertes varient de 0,07 à 0,11 alors qu'elles sont réduites à près de 0,005 aux hautes fréquences. D'après ces valeurs, on peut affirmer que les vitrocéramiques du système BaTP sont des matériaux diélectriques à faibles pertes et que leur permittivité n'est due à aucun processus de conduction.

Les variations de la permittivité et les pertes diélectriques en fonction de la température à 1 MHz pour les vitrocéramiques du système BaTP sont illustrées respectivement dans les [figures V.2a](#) et [V.2b](#). À partir de l'analyse de ces figures, on observe que la permittivité de ces matériaux présente le même comportement en fonction de la température. En outre, il est montré que ϵ_r et $\tan \delta$ dépendent fortement de la composition chimique des vitrocéramiques. La permittivité et les pertes diélectriques sont presque constantes aux basses températures, mais montrent une tendance haussière avec l'augmentation de la température. Il semble que l'augmentation de ces paramètres diélectriques au-dessus de 150 °C est due à la diminution des énergies de liaisons [7,8]. Il convient de noter également que les pertes diélectriques $\tan(\delta)$ augmentent assez fortement aux hautes températures pour la vitrocéramique GC-(x=5) par rapport aux deux autres vitrocéramiques GC-(x=10) et GC-(x=20) en raison de la plus grande dynamique des porteurs de charges ou des défauts de liaisons dans ce matériau [9].

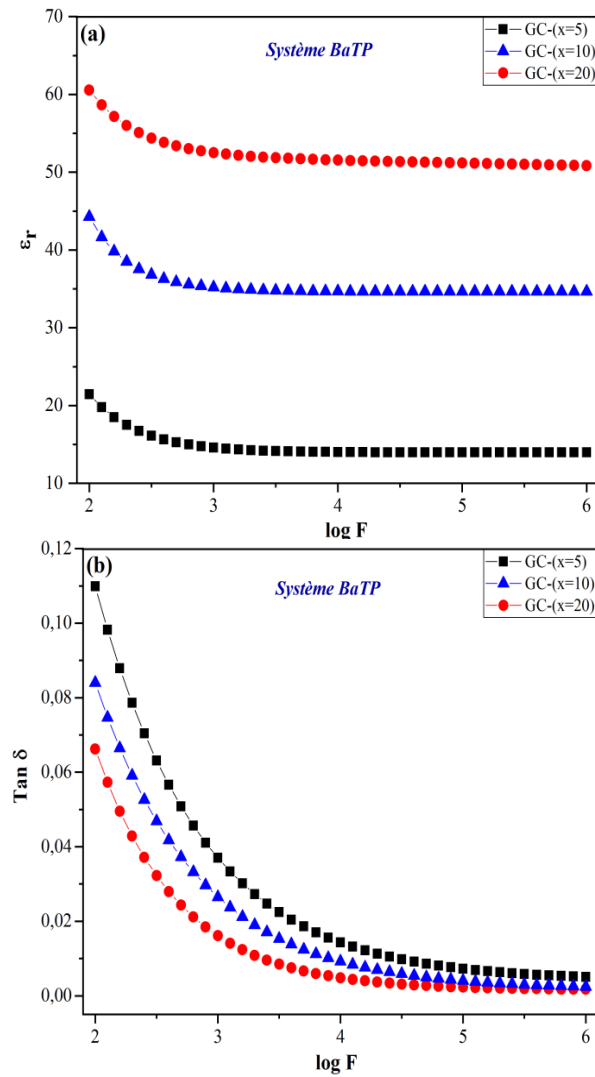


Figure V.1 : Dépendance en fréquence de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques Tan δ (b) à température ambiante des vitrocéramiques du système BaTP.

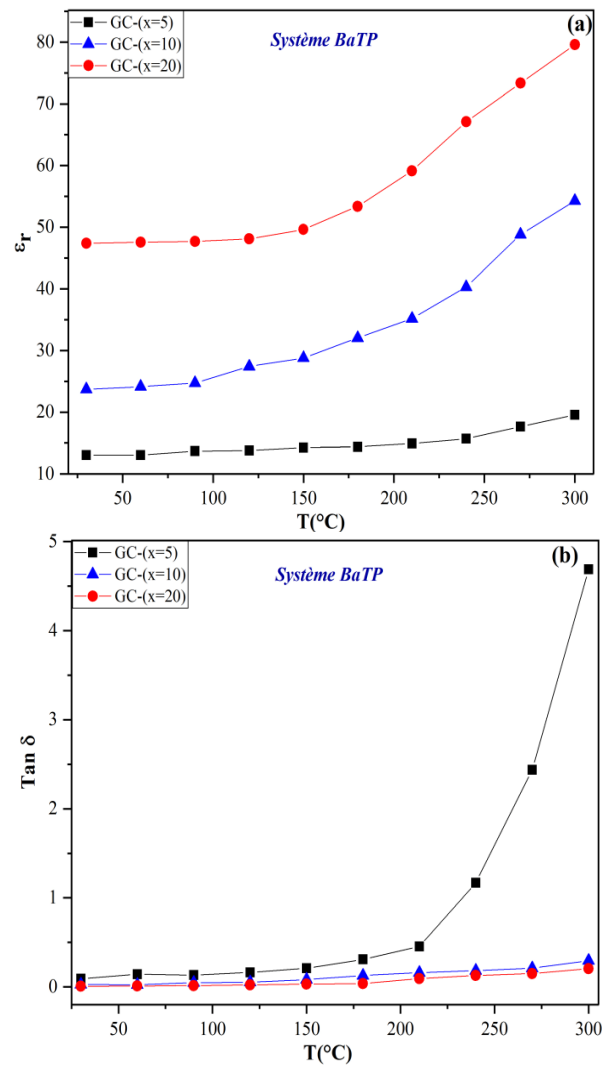


Figure V.2 : Dépendance en température de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques Tan δ (b) à 1 MHz des vitrocéramiques du système BaTP.

L'effet de la température sur la constante diélectrique montre qu'elle augmente à des fréquences plus basses et à des températures plus élevées. Ce comportement est typique pour les matériaux diélectriques polaires où l'orientation des dipôles est plus facile lorsque la température augmente. Aux basses températures, la contribution des composants électroniques et ioniques à la polarisabilité totale sera faible [10]. En revanche, lorsque la température augmente, les contributions électroniques et ioniques commencent à augmenter [36]. Nous pensons que ce comportement est lié à la formation d'une phase polaire telle que TiP_2O_7 comme le montre la diffraction des rayons X dans la section VI.1 du chapitre III.

La dépendance de la permittivité et des pertes diélectriques à la composition des vitrocéramiques du système BaTP est présentée dans la figure V.3. La permittivité et les

pertes diélectriques de GC-(x=5) à température ambiante et à 1 MHz sont respectivement $\epsilon_r = 13,97$ et $\text{Tan } \delta = 0,005$. La substitution de 5 mol% de P_2O_5 par TiO_2 dans GC-(x=5) induit une augmentation de ϵ_r à 34,64 et réduit la valeur des pertes diélectriques ($\text{Tan } \delta$) à 0,002. Avec une substitution supplémentaire de P_2O_5 par TiO_2 (GC-(x=20)), la permittivité augmente jusqu'à $\epsilon_r = 50,83$ tandis que $\text{Tan } \delta$ diminue à 0,001 (figure V.3). Il semble que l'introduction d'oxyde de titane dans la matrice phosphate est très bénéfique pour les propriétés diélectriques, car elle induit à la fois l'augmentation de la permittivité et la diminution des pertes diélectriques.

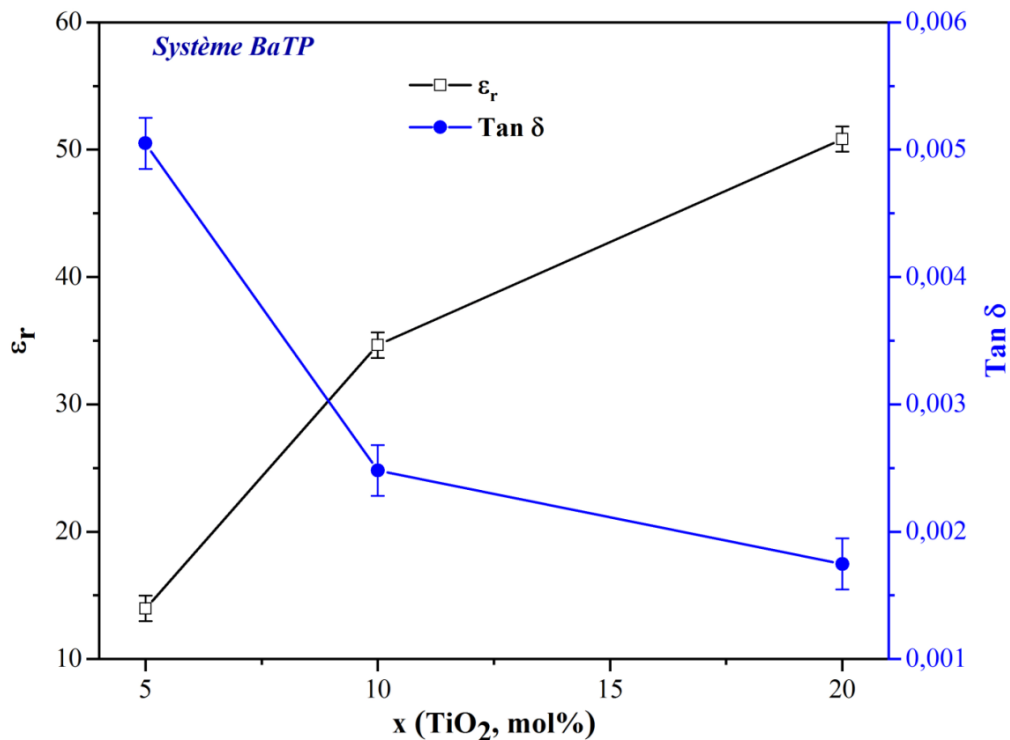


Figure V.3 : Variations de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la teneur en TiO_2 des vitrocéramiques du système BaTP à température ambiante et 1 MHz.

Du point de vue la composition chimique, les propriétés diélectriques améliorées des vitrocéramiques du système BaTP, lorsque la concentration de TiO_2 augmente de 5 à 20 mol%, suggèrent que la cristallisation des verres induit une amélioration de leurs propriétés diélectriques. Cette amélioration peut être due à la formation de cristallites polaires de petites tailles dans la matrice vitreuse suggérant que l'introduction de TiO_2 de 5 à 20 mol% a permis une augmentation de la fraction volumique de cristal et plus de grains cristallins avec des tailles réduites dans la matrice, ce qui a conduit à l'amélioration des joints de grains. Ces deux facteurs ont provoqué une polarisation considérable, ce qui a entraîné une augmentation de la constante diélectrique. Ce résultat est conforme aux données rapportées dans des travaux antérieures [11]. En effet, l'analyse DRX des vitrocéramiques du système BaTP a montré la

formation de phases cristallines telles que TiP_2O_7 et BaTiO_3 dans la vitrocéramique GC-($x=20$). La coexistence de ces deux phases dans ce matériau pourrait expliquer sa permittivité élevée puisque ces phases sont respectivement des phases polaires et ferroélectriques.

II.2. Vitrocéramiques du système BiKTP : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

Les dépendances en fréquence des paramètres diélectriques ϵ_r et $\text{Tan } \delta$ à température ambiante des vitrocéramiques du système BiKTP sont représentées respectivement dans les figures V.4a et V.4b. La constante diélectrique de la vitrocéramique sans Bi_2O_3 GC-($x=0$) est d'environ 58 tandis que ses pertes diélectriques sont de 0,01 aux hautes fréquences. Ces valeurs augmentent rapidement lorsque la fréquence diminue. À 100 Hz, ces paramètres diélectriques atteignent 87 pour la permittivité et 3,5 pour les pertes diélectriques. La permittivité et les pertes diélectriques représentent respectivement la polarisabilité du matériau et la perte d'énergie due à la polarisation et/ou à la conduction ionique. L'augmentation de ces constantes diélectriques aux basses fréquences est due au fait que les porteurs de charges et les défauts aux basses fréquences peuvent facilement diffuser d'un site à l'autre, alors que le champ électrique appliqué facilite le saut des porteurs de charges entre les sites, et donc leur accumulation sur les sites à haute barrière entraîne une augmentation de la polarisation [6]. Aux fréquences plus élevées, on observe que la constante diélectrique diminue, car les porteurs de charge ne pouvaient pas tourner rapidement sous la fréquence imposée par le champ électrique, et donc les valeurs obtenues pour la permittivité aux hautes fréquences sont dues à des processus de polarisation rapide dans les matériaux.

On observe également que ces paramètres diélectriques augmentent avec la température pour toutes les vitrocéramiques du système BiKTP (figure V.5a et V.5b). Les constantes diélectriques des vitrocéramiques sont données dans le tableau V.1. Il est observé que les valeurs mesurées de ϵ_r et $\text{Tan } \delta$ à 1 MHz pour la vitrocéramique GC-($x=0$) augmentent rapidement lorsque la température dépasse 100 °C. Cela peut s'expliquer par le fait que la fréquence de saut des porteurs de charge s'approche de celle du champ appliqué lorsque la température augmente au-delà de 100 °C [12]. Cette augmentation de la fréquence de saut permet d'augmenter la polarisation, car les porteurs de charge pourraient sauter hors des barrières d'énergie.

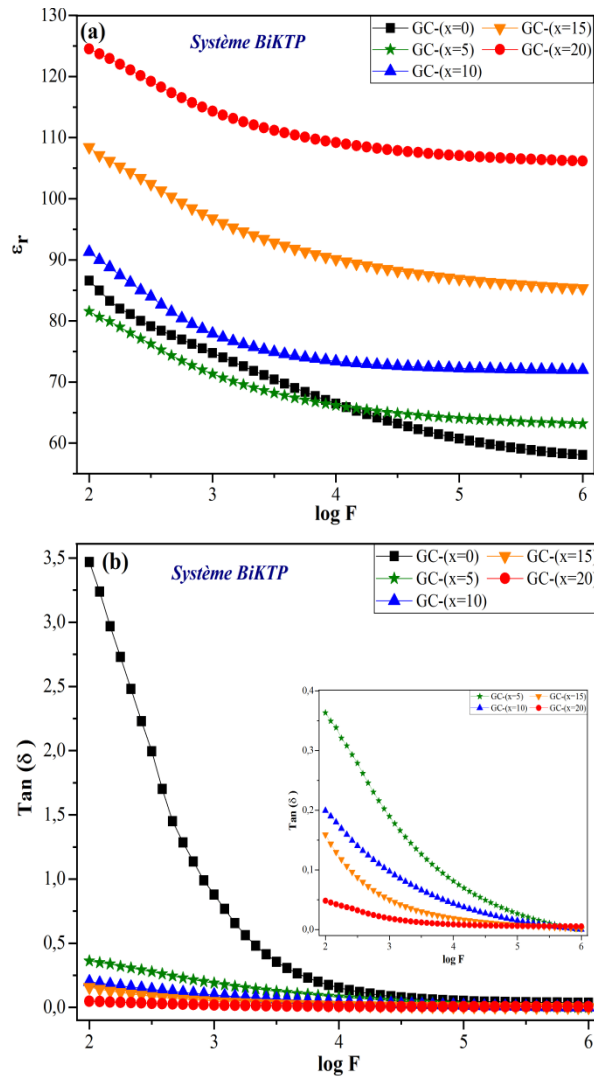


Figure V.4 : Dépendance en fréquence de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques $\tan \delta$ (b) à température ambiante des vitrocéramiques du système BiKTP.

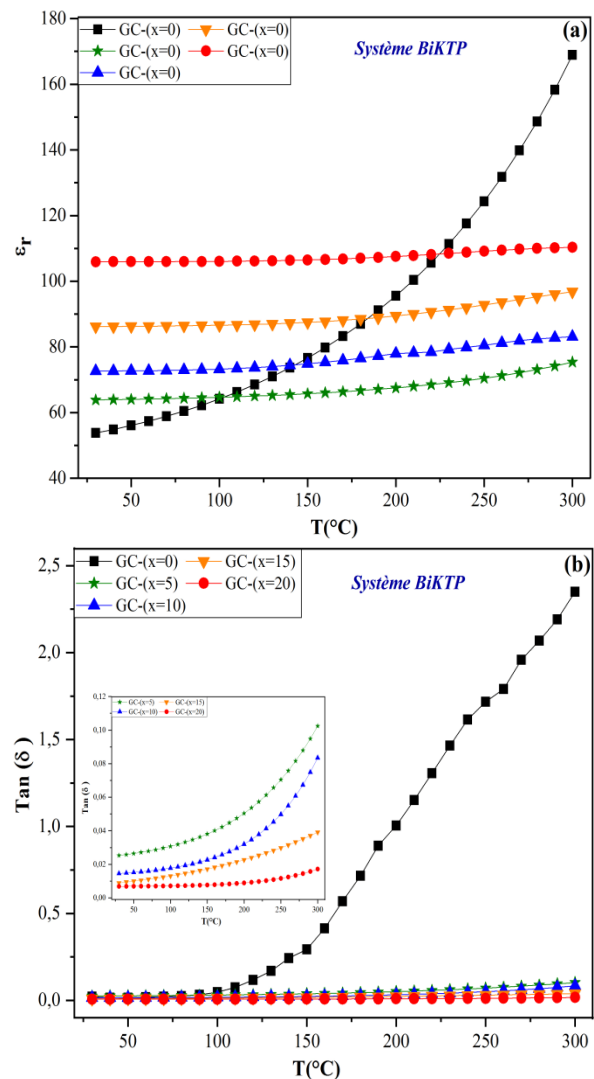


Figure V.5 : Dépendance en température de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques $\tan \delta$ (b) à 1 MHz des vitrocéramiques du système BiKTP.

D'un autre part, d'après l'analyse de ces figures, on constate que l'oxyde de bismuth améliore la permittivité des vitrocéramiques à toutes les températures. L'ajout de Bi₂O₃ de 5 à 20 mol% dans les vitrocéramiques du système BiKTP augmente la permittivité et réduit les pertes diélectriques jusqu'à ce qu'elles atteignent respectivement $\epsilon_r=106$ et $\tan \delta=0,007$ pour le GC-(x=20) à 1 MHz. De plus, on observe que les vitrocéramiques contenant du Bi₂O₃ présentent une bonne stabilité des paramètres diélectriques ϵ_r et $\tan \delta$ dans un large domaine de températures.

La variation des paramètres diélectriques en fonction de la teneur en Bi₂O₃ dans les vitrocéramiques du système BiKTP est présentée dans la [figure V.6](#). Il est observé que

l'introduction de Bi_2O_3 dans les verres du système BiKTP augmente la permittivité et réduit les pertes diélectriques des vitrocéramiques. L'augmentation des propriétés diélectriques avec la substitution de K_2O par Bi_2O_3 peut être expliquée principalement par la formation de liaisons polaires Bi-O-P/Bi-O-Bi identifiées par la spectroscopie Raman dans la section V.2 du chapitre III. L'augmentation observée peut être également attribuée à la variation du volume molaire dans les verres. La structure ouverte des vitrocéramiques contenant du Bi_2O_3 permet un saut facile de porteurs de charges dans la direction du champ électrique appliqué et contribue à l'augmentation de la polarisation globale des matériaux.

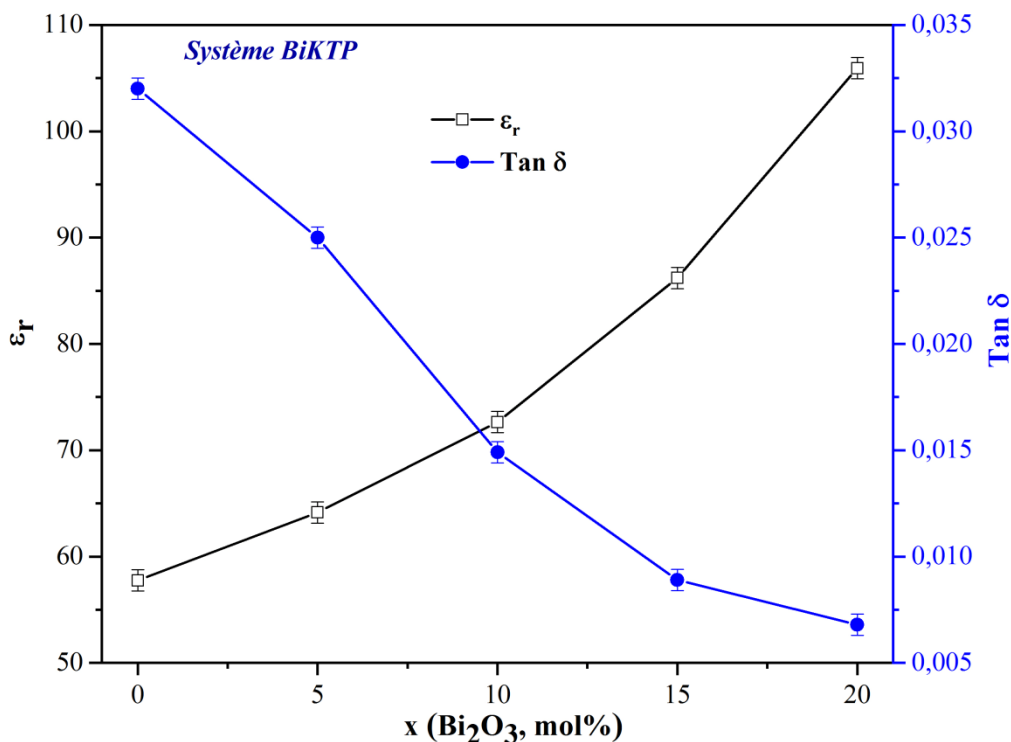


Figure V.6 : Variations de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la teneur en Bi_2O_3 des vitrocéramiques du système BiKTP à température ambiante et 1 MHz.

II.3. Vitrocéramiques du système BaKTP : BaO-K₂O-TiO₂-P₂O₅

Les dépendances en fréquence de la constante diélectrique (ϵ_r) et du facteur de dissipation (Tan δ) mesurés à température ambiante dans la gamme de fréquences $10^2 \sim 10^6$ Hz des vitrocéramiques du système BaKTP sont illustrées respectivement dans les figures V.7a et V.7b. Comme décrit dans la section précédente, la vitrocéramique commune entre les systèmes BiKTP et BaKTP (GC-(x=0)) présente des paramètres diélectriques qui augmentent rapidement lorsque la fréquence diminue en dessous de 10 kHz, ce résultat est dû à la

polarisation de la charge spatiale et/ou à la conduction ionique dans ce matériau [13]. Il est observé que la substitution de K_2O par BaO améliore les paramètres diélectriques. En effet, pour GC-(x=5), la constante diélectrique atteint $\epsilon_r = 153$ et le facteur de dissipation diminue à $\text{Tan } \delta = 5.10^{-5}$. Un ajout supplémentaire de BaO entraîne une diminution de ϵ_r à 111 pour GC-(x=10), 108 pour GC-(x=15) et 98 pour GC-(x=20), tandis que les valeurs de $\text{Tan } \delta$ restent très faibles, autour de 10^{-3} pour GC-(x=20) à 1 MHz. Il convient de noter que toutes les vitrocéramiques contenant du BaO présentent une excellente stabilité diélectrique sur une large gamme de fréquences à température ambiante.

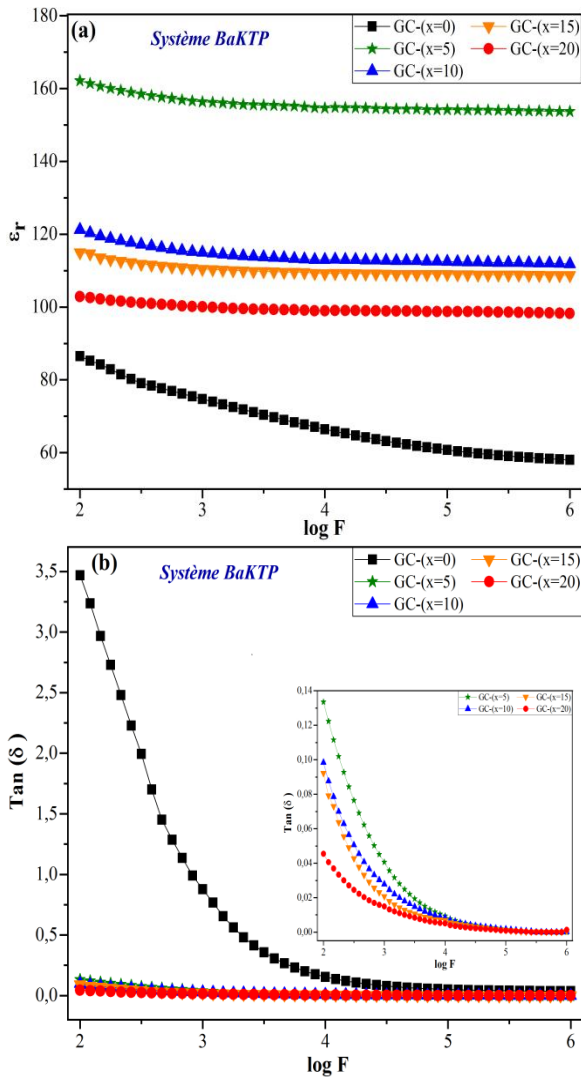


Figure V.7 : Dépendance en fréquence de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques $\text{Tan } \delta$ (b) à température ambiante des vitrocéramiques du système BaKTP.

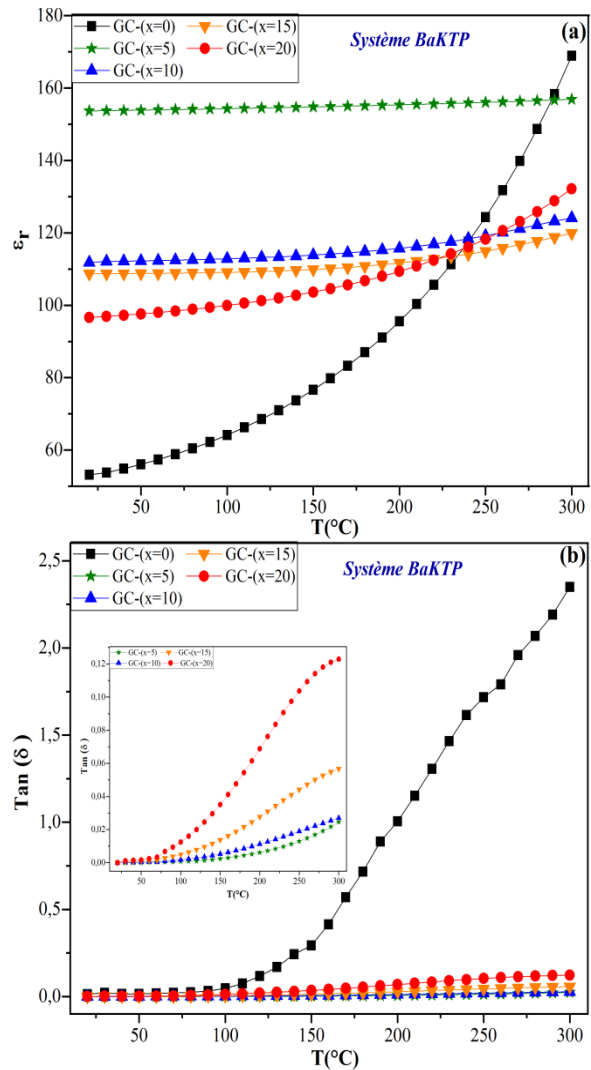


Figure V.8 : Dépendance en température de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques $\text{Tan } \delta$ (b) à 1 MHz des vitrocéramiques du système BaKTP.

Les variations des paramètres diélectriques (ϵ_r) et ($\text{Tan } \delta$) mesurées à 1 MHz en fonction de la température pour les vitrocéramiques du système BaKTP sont présentées respectivement

dans les figures V.8a et V.8b. La constante diélectrique de la vitrocéramique GC-(x=0) augmente lorsque la température dépasse 100 °C, ceci est due à l'activation thermique des porteurs de charge et due à la mobilité des ions dans ce matériau qui est riche en K₂O. On observe que parmi toutes les vitrocéramiques du système BaKTP, l'échantillon GC-(x=5) présente les performances diélectriques les plus élevées, la permittivité (ϵ_r) la plus grande et le facteur de dissipation (Tan δ) le plus faible, tout au long de la variation de la température de mesure. On observe également que l'introduction du baryum au détriment du potassium permet la formation des vitrocéramiques avec une stabilité thermique élevée de leurs paramètres diélectriques de l'ambiante à 300 °C.

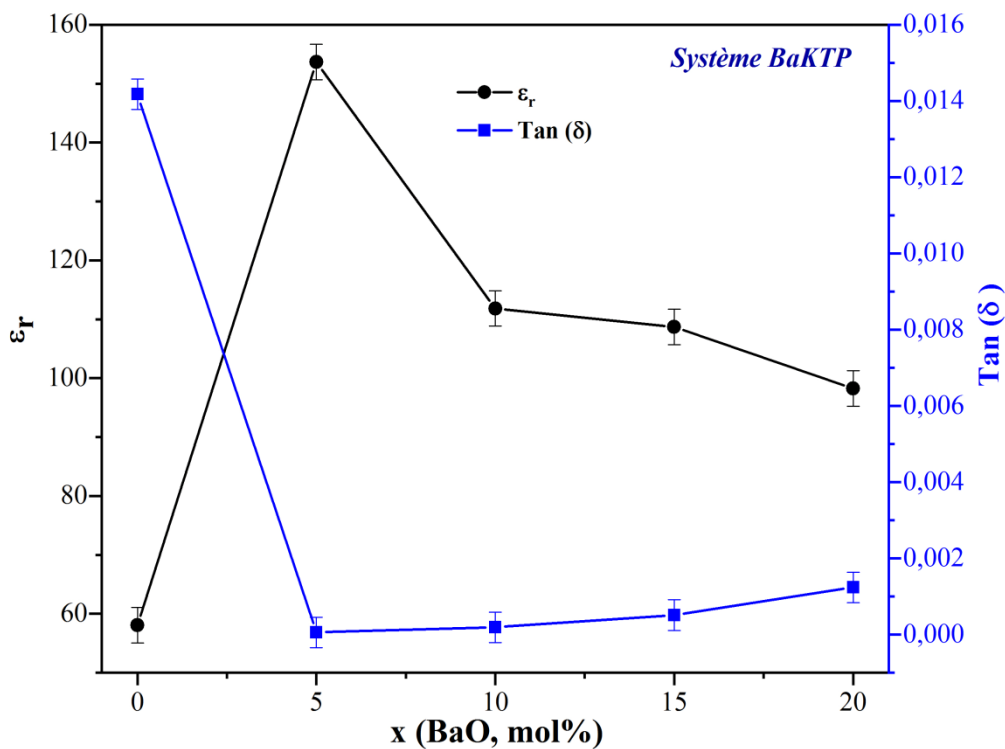


Figure V.9 : Variations de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la teneur en BaO des vitrocéramiques du système BaKTP à température ambiante et 1 MHz.

La dépendance des paramètres diélectriques enregistrés à température ambiante et à 1 MHz en fonction de la composition des vitrocéramiques du système BaKTP est illustrée dans la figure V.9. D'après l'analyse de cette figure, on constate que la vitrocéramique GC-(x=5) présente les meilleurs paramètres diélectriques, permittivité élevée et perte diélectrique faible, parmi toutes les vitrocéramiques du système BaKTP. La principale contribution aux constantes diélectriques dans les vitrocéramiques est la nature des phases cristallisées [4]. Et donc, les propriétés diélectriques de la vitrocéramique GC-(x=5) pourraient être corrélées à la cristallisation des phases polaires de type Nasicon comme Ba_{0,5}Ti₂(PO₄)₃ et KTi₂(PO₄)₃ dans

son réseau vitreux. Alors que, lorsque la teneur en BaO augmente, la teneur des phases Nasicon diminue tandis que celle de la phase BaTiP₂O₈ augmente et donc la permittivité diminue.

II.4. Vitrocéramiques du système BBP-BT : (Bi₂O₃-BaO-P₂O₅)-BaTiO₃

Les figures V.10a et V.10b montrent les dépendances en fréquence de la permittivité relative ϵ_r et des pertes diélectriques $\tan \delta$ à température ambiante dans la gamme de fréquences de 10² à 10⁶ Hz des vitrocéramiques composites du système BBP-BT. La constante diélectrique de la céramique BT pure est d'environ 1450 tandis que ses pertes diélectriques sont de 0,04 aux hautes fréquences, ces valeurs augmentent rapidement lorsque les fréquences diminuent de moins de 1 kHz. Les propriétés diélectriques à basse fréquence sont associées à de nombreux facteurs principalement la polarisation échantillon-électrode, les défauts et la fluctuation de la composition [11]. Aux hautes fréquences, on observe que l'ajout du verre BBP à la BT pure a un effet positif sur les propriétés diélectriques. L'addition de 2,5 mol% de BBP induit une légère augmentation de la permittivité et une diminution des pertes diélectriques. Le même comportement est observé avec l'ajout de 5 mol% de BBP. Cependant, avec un ajout supplémentaire du verre BBP (7,5 mol%) à la BT pure, la constante diélectrique diminue. Par conséquent, on peut conclure que les propriétés diélectriques des composites dépendent de la composition et le matériau BT-(x=5) présente la plus grande permittivité égale à 1700 et des pertes relativement faibles de l'ordre de 0,012 sur une large gamme de fréquences. La diminution observée de la permittivité lorsque la teneur en verre BBP est élevée (7,5 mol%) pourrait être due à la microstructure du composite (fig III.18d) qui montre un excès de la phase vitreuse et une augmentation de la porosité.

Les figures V.11a et V.11b présentent les dépendances à la température de ϵ_r et de $\tan \delta$ à 1 MHz dans la plage de température de 30 à 300 °C des composites du système BBP-BT. À température ambiante, la permittivité des composites dépend de la composition et varie de 1021 à 1563 ; les pertes diélectriques sont très faibles et varient de 0,011 à 0,037. Pour une température fixe, la permittivité augmente d'abord puis diminue avec l'augmentation de la teneur en verre BBP. La vitrocéramique BT-(x=5) présente la constante diélectrique la plus élevée et atteint une valeur maximale de $\epsilon_m=2236$ à 136 °C. De plus, on peut noter que la dépendance en température de la permittivité montre un pic large autour de 120-140 °C pour toutes les vitrocéramiques. Ce pic est lié à la phase BaTiO₃ en accord avec le fait qu'elle présente une transition de phase, de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique [14]. La

constante diélectrique augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à la température de transition puis diminue au-dessus de 140 °C du fait de la disparition des domaines ferroélectriques. Il est à noter qu'aucun déplacement ou diffusion de la température de Curie T_c n'est observé pour toutes les vitrocéramiques, ce qui suggère que la phase $BaTiO_3$ a conservé sa structure normale malgré l'ajout de verre.

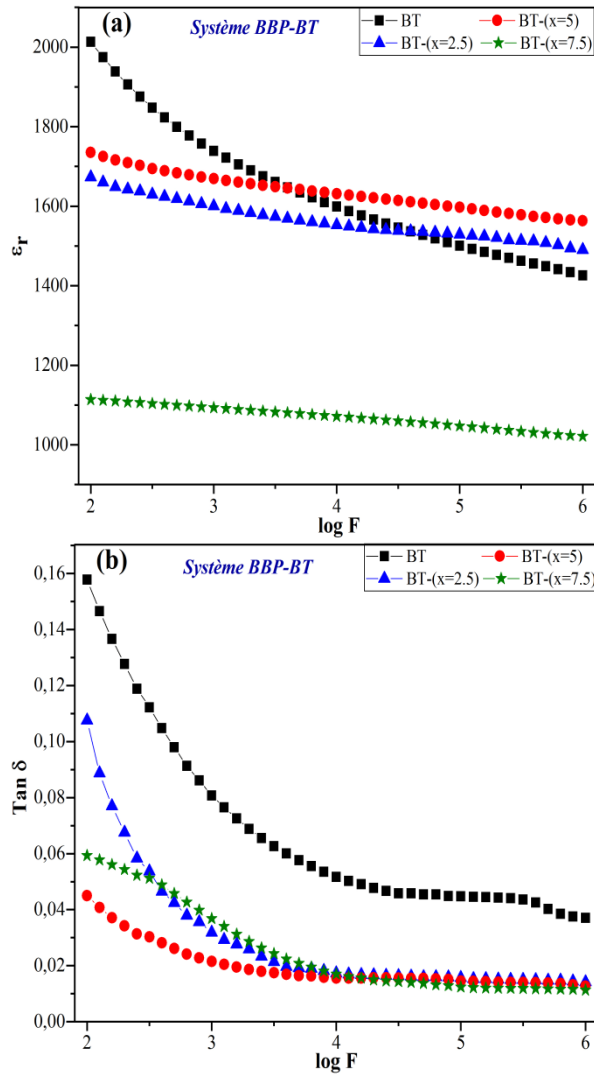


Figure V.10 : Dépendance en fréquence de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques Tan δ (b) à température ambiante des vitrocéramiques du système BBP-BT.

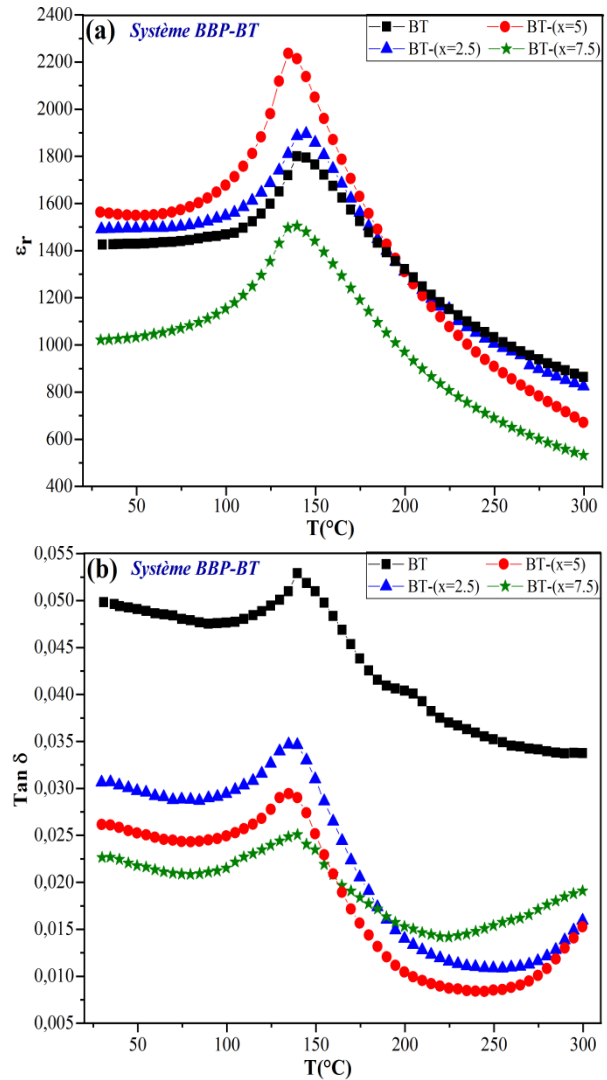


Figure V.11 : Dépendance en température de la permittivité ϵ_r (a) et des pertes diélectriques Tan δ (b) à 1 MHz des vitrocéramiques du système BBP-BT.

D'après les résultats de la variation des paramètres diélectriques en fonction de la composition des vitrocéramiques du système BBP-BT illustrée dans la [figure V.12](#) et selon les résultats MEB discutés dans la section VII du chapitre III, nous pouvons assumer que l'ajout du verre BBP jusqu'à 5 mol% améliore les propriétés diélectriques en serrant les particules

BT, bloquant les canaux de conduction et réduisant le courant de fuite aux joints de grains. En revanche, en augmentant le rapport du verre BBP à 7,5 mol%, la constante diélectrique diminue rapidement. Cela peut être due soit à la microstructure poreuse de BT-(x=7,5) (fig III.18d) ou à l'apparition d'une teneur significative de la phase secondaire $Ba_3(PO_4)_2$ (fig III.17).

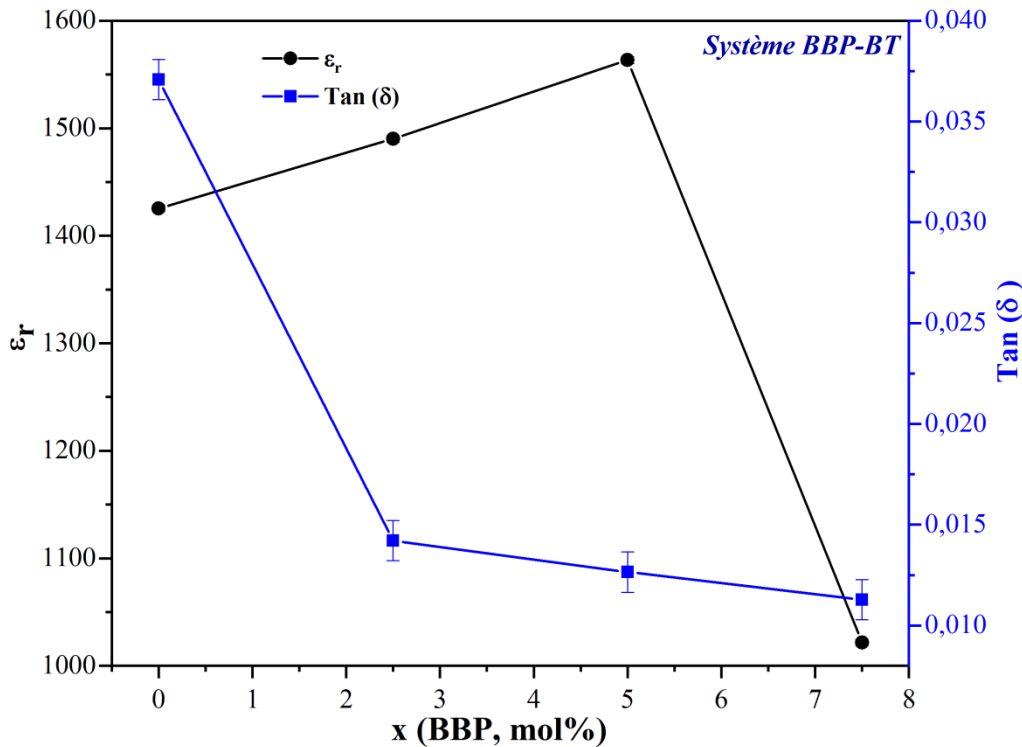


Figure V.12 : Variations de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la teneur en verre BBP des vitrocéramiques du système BBP-BT à température ambiante et 1 MHz.

III. Propriétés électriques

Afin d'obtenir plus d'informations sur les mécanismes de transport des porteurs de charge, nous avons extrait la conductivité en courant continu (σ_{dc}) et en courant alternatif (σ_{ac}) de chaque vitrocéramique. La conductivité dans les matériaux est assurée par les mouvements des porteurs de charges électriques (ions et électrons) sur de longues distances à l'échelle de l'échantillon. Elle permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants électriques et elle se décompose en deux types selon les particules considérées : on distingue la conductivité ionique assurée par les mouvements des ions et la conductivité électronique imposée par les électrons.

La conductivité en courant continu (σ_{dc}) à différentes températures est obtenue à partir des diagrammes Cole-Cole ou par le formalisme d'admittance en extrapolant la partie linéaire de la dépendance en fréquence de l'admittance à fréquence nulle. L'admittance (Y) est calculée selon l'équation V.1.

$$Y = \frac{e}{S} \frac{1}{Z} \quad \text{(Équation V.1)}$$

où (e) est l'épaisseur, (S) est la surface de la pastille et (Z) est l'impédance.

La conductivité alternative (σ_{ac}) est calculée à partir de la permittivité du vide (ϵ_0) et de la fréquence (ω) en utilisant l'expression suivante :

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta \quad \text{(Équation V.2)}$$

Les conductivités σ_{dc} et σ_{ac} déterminées à température ambiante pour les vitrocéramiques des systèmes BaTP, BiKTP et BaKTP sont répertoriées dans le [tableau V.1](#). Les dépendances en température de la conductivité alternative σ_{ac} calculée à 1 MHz des vitrocéramiques des trois systèmes sont illustrées respectivement dans les [figures V.13](#), [V.14](#) et [V.15](#).

III.1. Vitrocéramiques du système BaTP : BaO-TiO₂-P₂O₅

Les valeurs de la conductivité en courant continu σ_{dc} des vitrocéramiques du système BaTP sont très petites en accord avec le fait que ces vitrocéramiques présentent des pertes diélectriques très faibles.

À partir de la [figure V.13](#), on constate que la conductivité σ_{ac} augmente avec l'augmentation de la concentration de TiO₂ à n'importe quelle température donnée, il est également observé que la conductivité alternative augmente avec l'augmentation de la température de 300 K à 573 K. En outre, la conductivité alternative de toutes les vitrocéramiques du système BaTP présente une vitesse de croissance rapide aux hautes températures et une vitesse de diminution lente aux basses températures. Les conductivités calculées aux hautes températures (573 K) varient dans la plage [$4 \cdot 10^{-9}$ - $3 \cdot 10^{-7}$ S.cm⁻¹], alors que la vitrocéramique GC-(x=20) présente la valeur la plus élevée de la conductivité ($3,09 \cdot 10^{-7}$ S.cm⁻¹). Dans la plage de températures élevées, au-dessus de 470 K, la conductivité alternative augmente linéairement avec l'augmentation de la température, ce qui suggère que la conductivité alternative est un processus activé thermiquement. De plus, la [figure V.13](#)

montre que les tracés sont des courbes droites aux hautes températures (au-dessus de 470 K), ceci indique que la conductivité alternative obéit à la loi d'Arrhenius [15].

La dépendance de la conductivité à la température est donnée par :

$$\sigma = \sigma_0 \text{Exp}\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (\text{Équation V.3})$$

où σ_0 est le facteur pré-exponentiel, k est la constante de Boltzmann et E_a est l'énergie d'activation. Selon l'équation V.3, l'énergie d'activation (E_a) peut être extraite à partir de la pente de la partie linéaire de $\ln(\sigma)$ en fonction de la température. Les valeurs de E_a sont déterminées et rassemblées dans le [tableau V.1](#).

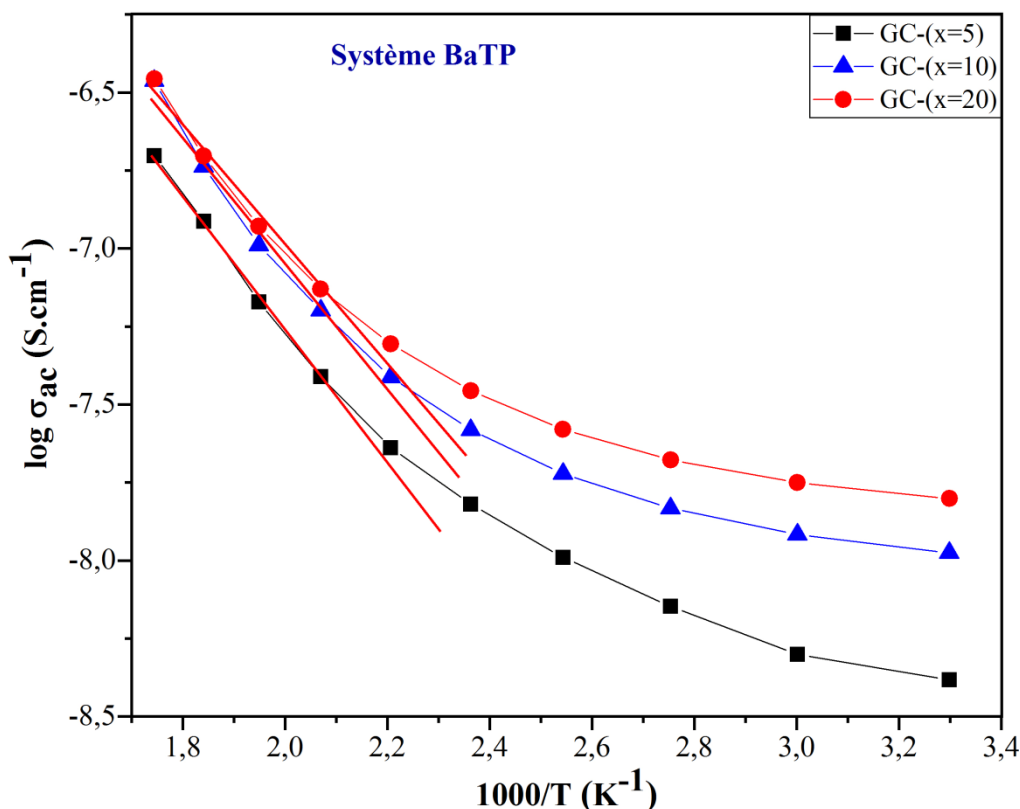


Figure V.13 : Variation de la conductivité ($\log \sigma_{ac}$) en fonction de $1000/T$ à 1 MHz des vitrocéramiques du système BaTP.

D'après nos résultats, on constate que l'augmentation de la teneur en TiO_2 dans les vitrocéramiques à teneur fixe du modificateur BaO augmente la conductivité et diminue l'énergie d'activation. Ce comportement pourrait s'expliquer par les effets structuraux du modificateur BaO ou TiO_2 dans ces matériaux. En effet, le rayon élevé de Ba^{2+} crée plus de défauts de liaison, perturbe la matrice vitreuse et favorise la formation des atomes ONP dans le réseau. Ces défauts augmentent la mobilité des porteurs de charges et donc la diminution de

l'énergie d'activation. Cependant, l'effet du BaO est presque négligeable, car son rapport est constant dans tous les matériaux.

Considérons maintenant l'effet du TiO₂, il semble que l'augmentation de l'oxyde de titane dans les échantillons entraîne la formation de certaines espèces réduites Ti³⁺ dans la structure des vitrocéramiques. En effet, la présence de ces espèces est conforme avec la couleur bleue des verres dont sont issues les vitrocéramiques. La diminution de l'énergie d'activation et l'augmentation de la conductivité avec la teneur en TiO₂ (tableau V.1) suggèrent une augmentation des paires (Ti³⁺ ↔ Ti⁴⁺) dans ces matériaux. La formation de ces paires d'ions de titane semble être l'effet le plus probable pour expliquer la variation de la conductivité à la fois en fonction de la température et de la composition. De plus, la lente variation de la conductivité à basse température est en accord avec cette affirmation [16]. Dans la région des basses températures, la faible énergie d'activation obtenue par rapport à celle obtenue aux hautes températures (tableau V.1) suggère que ces vitrocéramiques sont des conducteurs électroniques à T > 300 K. Cette conduction électronique provient de la transition de paires (Ti³⁺ ↔ Ti⁴⁺). Par conséquent, on peut conclure que les vitrocéramiques du système BaTP présentent une faible conductivité mixte (électronique et ionique).

Tableau V.1 : Valeurs des paramètres diélectriques et électriques à température ambiante et 1 MHz des vitrocéramiques étudiées.

Systeme	Vitrocéramique	ϵ_r	$\tan \delta \times 10^{-3}$	$\sigma_{dc} \times 10^{-9}$ (S.cm ⁻¹)	$\sigma_{ac} \times 10^{-7}$ (S.cm ⁻¹)	$E_{a_{ac}}$ (eV)
<i>Systeme BaTP</i> 20BaO-xTiO₂- (80-x)P₂O₅	<i>GC-(x=5)</i>	14,24	6,16	0,085	0,488	0,43
	<i>GC-(x=10)</i>	35,02	5,94	0,217	1,157	0,41
	<i>GC-(x=20)</i>	51,66	5,45	0,398	1,565	0,35
<i>Systeme BiKTP</i> xBi₂O₃-(20-x)K₂O- 30TiO₂-50P₂O₅	<i>GC-(x=0)</i>	58,05	14,2	1,661	4,560	0,60
	<i>GC-(x=5)</i>	64,15	25	0,164	8,917	0,51
	<i>GC-(x=10)</i>	72,65	14,9	0,111	6,019	0,46
	<i>GC-(x=15)</i>	86,19	8,9	0,094	4,265	0,39
	<i>GC-(x=20)</i>	105,93	6,8	0,033	4,005	0,36
<i>Systeme BaKTP</i> xBaO-(20-x)K₂O- 30TiO₂-50P₂O₅	<i>GC-(x=0)</i>	58,05	14,2	1,661	4,560	0,60
	<i>GC-(x=5)</i>	153,68	0,05	0,021	0,049	0,48
	<i>GC-(x=10)</i>	111,83	0,19	0,053	0,118	0,42
	<i>GC-(x=15)</i>	108,69	0,51	0,067	0,309	0,35
	<i>GC-(x=20)</i>	98,25	1,24	0,121	0,677	0,30

III.2. Vitrocéramiques du système BiKTP : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

Les vitrocéramiques du système BiKTP présentent des valeurs des conductivités σ_{dc} et σ_{ac} très petites, de l'ordre de $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ et $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, respectivement. Ceci est en accord avec le fait que les facteurs de dissipation de ces vitrocéramiques sont très faibles. Il est observé que la conductivité alternative σ_{ac} augmente avec l'augmentation de la température de 303 à 573 K. Pour la vitrocéramique GC-(x=0), la variation présente un taux d'augmentation lent aux basses températures et un taux d'augmentation rapide aux hautes températures, suggérant un changement du mécanisme de conduction avec la température pour la vitrocéramique riche en K_2O . L'introduction de Bi_2O_3 induit deux effets décroissants par rapport à l'échantillon sans Bi_2O_3 : (i) la réduction de la conductivité de la vitrocéramique, (ii) la réduction de la dépendance en température de la conductivité dans la région des hautes températures. D'après l'analyse de la [figure V.14](#), il est observé que la conductivité alternative est activée thermiquement et suit une loi d'Arrhenius.

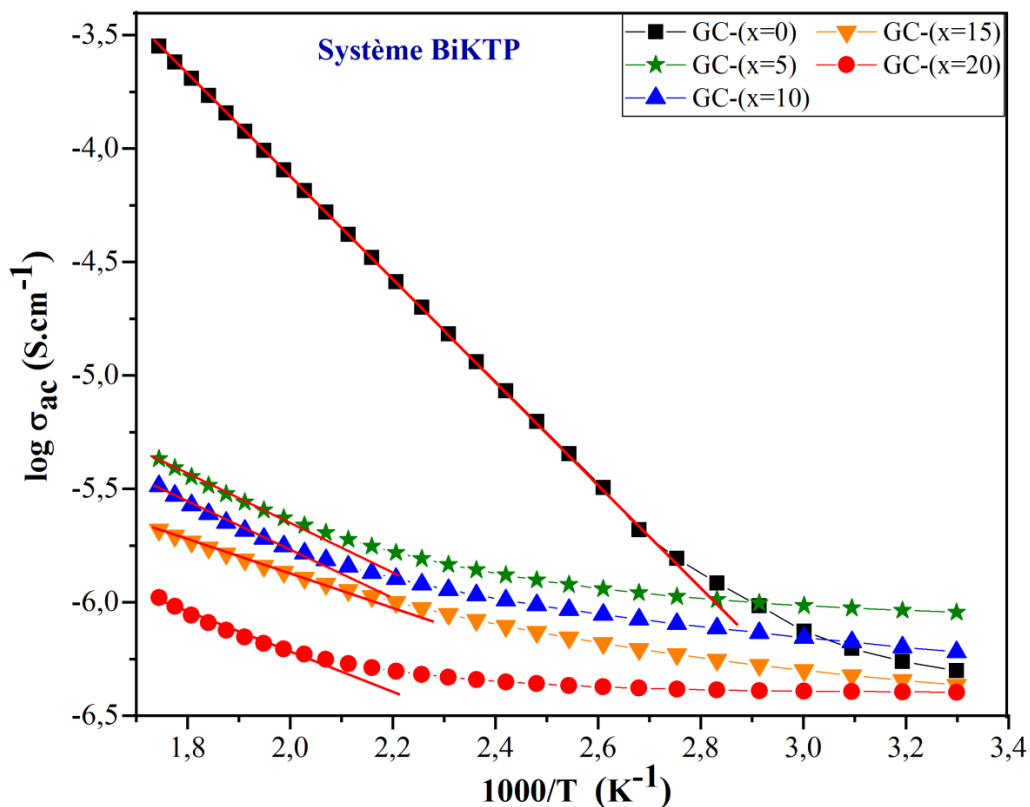


Figure V.14 : Variation de la conductivité ($\log \sigma_{ac}$) en fonction de $1000/T$ à 1 MHz des vitrocéramiques du système BiKTP.

Les valeurs de l'énergie d'activation de conduction sont déterminées et rassemblées dans le [tableau V.1](#). On observe que l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de Bi_2O_3 . La vitrocéramique GC-(x=0) présente deux énergies d'activation, l'une dans la plage de

température [303-373 K] égale à 0,163 eV et l'autre dans les températures élevées, supérieures à 393 K, égale à 0,5991 eV. Ce résultat conduit à conclure qu'au moins deux mécanismes de conduction fonctionnent dans les matériaux et notamment dans la vitrocéramique GC-(x=0). Aux basses températures, la conduction pourrait être due au saut d'électrons des états de valence inférieure aux états de valence supérieure du titane ($Ti^{3+} \leftrightarrow Ti^{4+}$) [17], car l'énergie d'activation est très faible, alors que la diffusion des ions de potassium dans la structure est l'origine de la conductivité aux hautes températures [18]. Il semble donc que le remplacement du potassium par le bismuth entraîne la diminution des porteurs de charge ioniques K^+ et donc la diminution de la conductivité alternative totale des vitrocéramiques.

III.3. Vitrocéramiques du système BaKTP : BaO-K₂O-TiO₂-P₂O₅

La conductivité en courant continu des vitrocéramiques du système BaKTP est déduite par le formalisme d'admittance, puisque leurs diagrammes Cole-Cole ne montraient que des lignes linéaires caractéristiques des matériaux résistants. Alors que les valeurs de conductivité alternative sont calculées à partir de l'équation V.2.

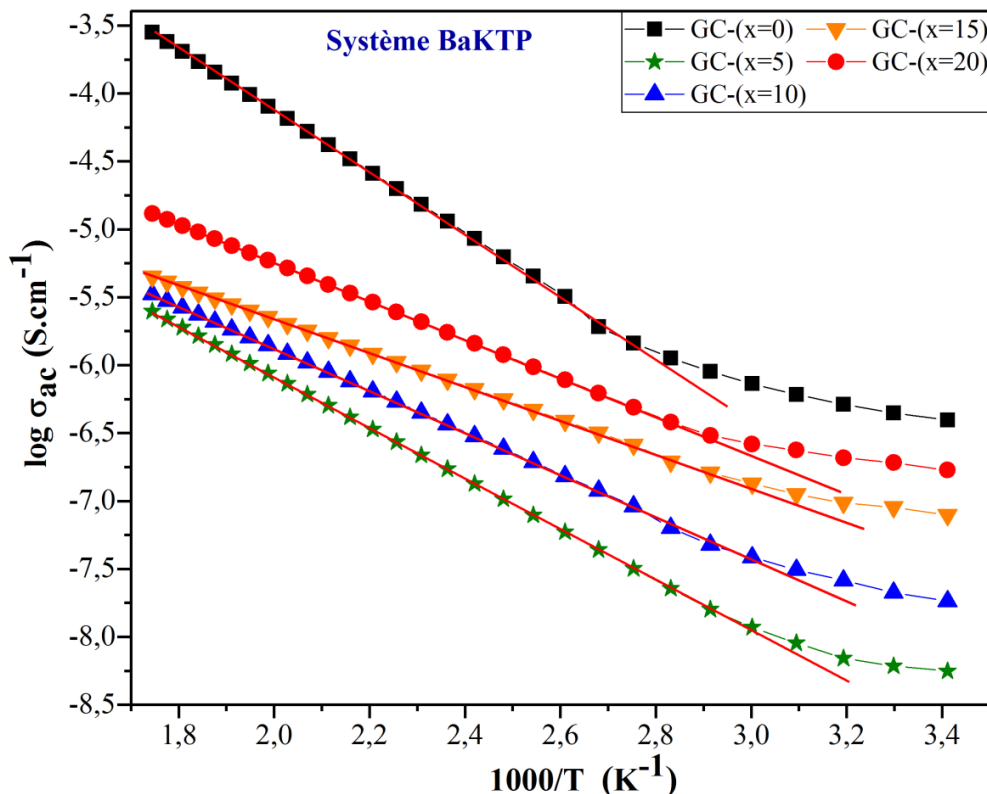


Figure V.15 : Variation de la conductivité ($\log \sigma_{ac}$) en fonction de $1000/T$ à 1 MHz des vitrocéramiques du système BaKTP.

On observe que toutes les vitrocéramiques du système BaKTP présentent de très faibles valeurs de conductivité σ_{dc} , ce qui confirme la nature diélectrique de ces matériaux. On constate également que la conductivité σ_{ac} augmente avec l'augmentation de la température de l'ambiante à 573 K. Comme décrit dans la section précédente, la variation de la conductivité pour la vitrocéramique GC-(x=0) montre un changement du mécanisme de conduction. La substitution de K_2O par BaO réduit la conductivité dans les vitrocéramiques et il est observé que la vitrocéramique GC-(x=5) présente la conductivité alternative la plus faible. Ce résultat est en accord avec le fait que le facteur de dissipation de GC-(x=5) est le plus petit ($\approx 0,5 \cdot 10^{-4}$) parmi toutes les vitrocéramiques du système BaKTP.

La conductivité alternative de toutes ces vitrocéramiques augmente avec l'augmentation de la température et suit un comportement d'Arrhenius aux hautes températures. Les valeurs de E_a sont déterminées et rassemblées dans le [tableau V.1](#). On constate que le GC-(x=0) présente une énergie d'activation de 0,60 eV similaire à celle rapportée pour certaines vitrocéramiques phosphatées de potassium [19,20]. L'introduction de BaO résulte en une diminution de l'énergie d'activation, jusqu'à ce qu'elle arrive à 0,30 eV pour la vitrocéramique sans K_2O , GC-(x=20). De la faible valeur de cette énergie d'activation, nous supposons qu'en plus des explications fournies dans les sections précédentes, la conductivité des porteurs de charges et des défauts dans les vitrocéramiques est influencée encore par la conductivité alternative puisque les mesures sont effectuées à 1 MHz. Aux hautes fréquences, les porteurs de charge effectuent un mouvement local et généralement l'énergie d'activation de la conductivité en courant alternatif est inférieure à celle de la conductivité en courant continu.

IV. Performance de stockage d'énergie

Les boucles d'hystérésis de polarisation ont été mesurées par un analyseur Aixacct TF 3000. Malheureusement, l'amplitude de tension est limitée dans cet appareil, le champ électrique maximal que nous avons pu appliquer est de 40 kV/cm. Cette tension limitée nous a empêchés d'atteindre le champ de claquage électrique, ce qui implique que la densité d'énergie mesurée est beaucoup plus faible que la vraie. De plus, la densité de stockage d'énergie est également sous-estimée par le fait que la boucle d'hystérésis est mesurée à haute fréquence 5 kHz, ce qui exclut partiellement la polarisation Maxwell-Wagner-Sillars détectée à basse fréquence. Cependant, l'énergie mesurée dans ces conditions expérimentales est très utile pour de nombreuses applications en haute fréquence notamment en électronique.

Généralement, les propriétés de stockage d'énergie des matériaux diélectriques sont caractérisées par les quatre paramètres décrits dans la section VI.3 du chapitre I : densité de stockage d'énergie, densité d'énergie récupérable (W_{rec}), densité de perte d'énergie (W_{loss}) et efficacité de stockage d'énergie (η) [21,22]. Ces paramètres sont calculés à partir des boucles P-E pour les vitrocéramiques étudiées des quatre systèmes et sont répertoriés dans le [tableau V.2](#).

IV.1. Vitrocéramiques du système BaTP : BaO-TiO₂-P₂O₅

La [figure V.16](#) affiche les cycles d'hystérésis PE des vitrocéramiques du système BaTP, les boucles sont enregistrées à température ambiante et 5 kHz sous l'application d'un champ électrique maximale de 15 kV/cm. À partir des boucles d'hystérésis, la densité de stockage d'énergie récupérable (W_{rec}), la densité d'énergie perdue (W_{loss}) et l'efficacité de stockage d'énergie (η) sont calculées et listées dans le [tableau V.2](#).

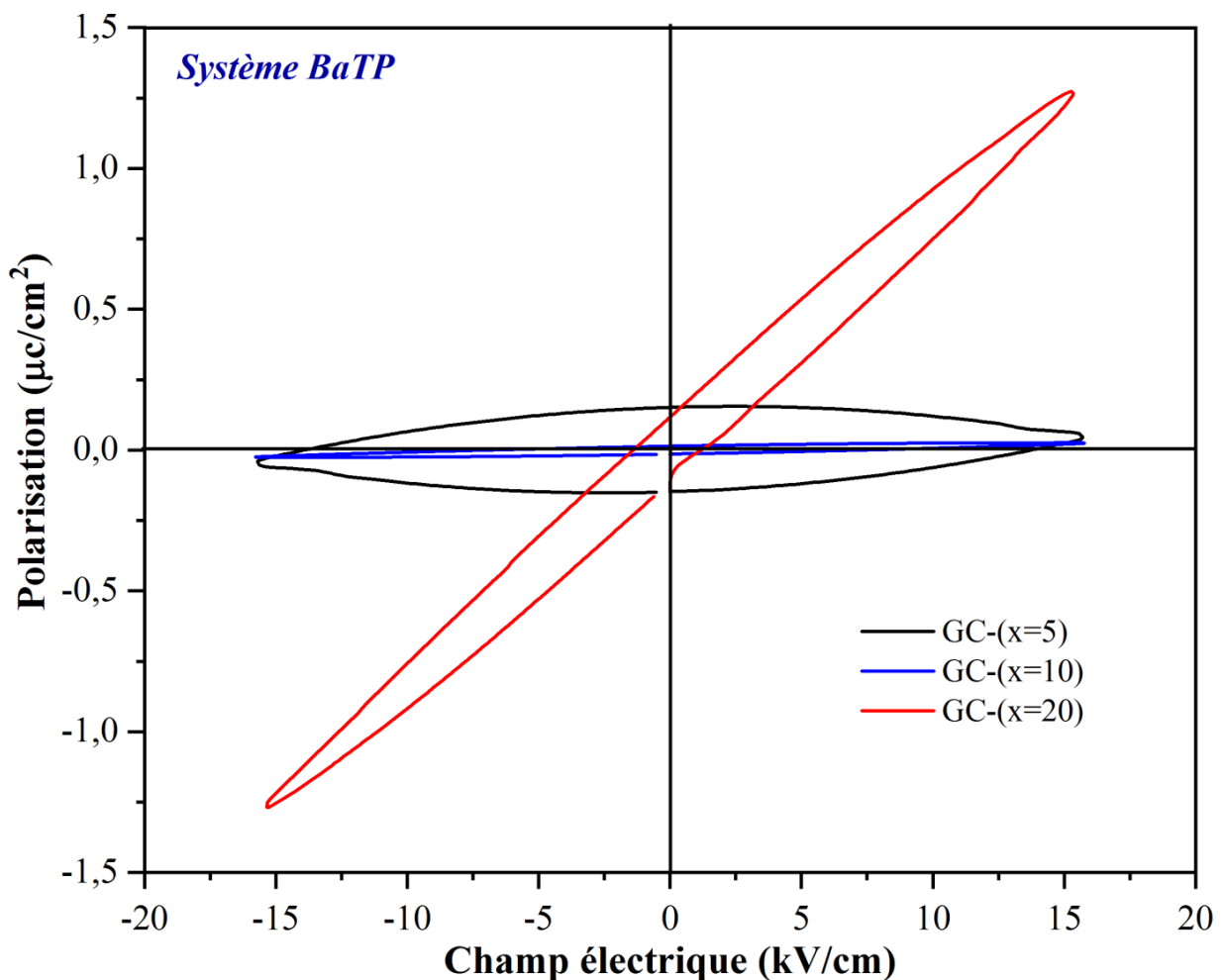


Figure V.16 : Boucles d'hystérésis PE des vitrocéramiques du système BaTP.

Les boucles PE des vitrocéramiques du système BaTP montrent un comportement typique des diélectriques avec perte [23]. Cela peut être dû à la conductivité mixte et la faible permittivité des échantillons et à la non-saturation des boucles, car les mesures ont été effectuées à un champ électrique beaucoup plus petit que le champ de claquage [23]. Cependant, on observe que l'ajout de 20 mol% de titane dans les vitrocéramiques entraîne une augmentation de la polarisation maximale P_{\max} jusqu'à $1,27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Par conséquent, les paramètres de stockage d'énergie sont améliorés, jusqu'à ce qu'ils atteignent, une W_{rec} de $8,3 \text{ mJ}/\text{cm}^3$ et une efficacité de stockage d'énergie de 75,42 %. Nous pensons que ce résultat est dû à la polarisation prononcée provoquée par la cristallisation de la phase polaire Ti_2PO_7 et la phase ferroélectrique BaTiO_3 dans ce matériau.

Tableau V.2 : Propriétés de polarisation et de stockage d'énergie des vitrocéramiques étudiées.

Systeme	Code VC	P_{\max} $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	P_r $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	W_{rec} (mJ/cm^3)	W_{loss} (mJ/cm^3)	η (%)
<i>Systeme BaTP</i> 20BaO-xTiO₂- (80-x)P₂O₅	GC-(x=5)	0,16	0,15	$2,81 \cdot 10^{-3}$	1,9	0,14
	GC-(x=10)	0,02	0,01	$6,38 \cdot 10^{-2}$	0,2	20,04
	GC-(x=20)	1,27	0,11	8,3	2,7	75,42
<i>Systeme BiKTP</i> xBi₂O₃-(20-x)K₂O- 30TiO₂-50P₂O₅	GC-(x=0)	1,32	0,34	18,0	20,2	47,18
	GC-(x=5)	1,65	0,41	22,9	22,8	50,13
	GC-(x=10)	1,98	0,28	32,8	18,0	64,55
	GC-(x=15)	2,10	0,31	34,3	17,6	66,07
	GC-(x=20)	2,33	0,18	41,8	12,2	77,45
<i>Systeme BaKTP</i> xBaO-(20-x)K₂O- 30TiO₂-50P₂O₅	GC-(x=0)	1,32	0,34	18,0	20,2	47,18
	GC-(x=5)	2,53	0,02	54,4	3,7	93,65
	GC-(x=10)	2,02	0,19	38,3	9,6	80,02
	GC-(x=15)	1,76	0,16	34,0	8,5	80,04
	GC-(x=20)	1,56	0,23	25,5	12,7	66,74
<i>Systeme BBP-BT</i> x(10Bi₂O₃-10BaO- 80P₂O₅)-(100-x)BaTiO₃	BT	0,53	0,06	3,6	1,6	69,21
	BT-(x=2.5)	1,07	0,10	6,9	2,6	72,58
	BT-(x=5)	0,65	0,05	4,8	1,2	80,20
	BT-(x=7.5)	0,50	0,15	2,3	3,1	42,27

IV.2. Vitrocéramiques du système BiKTP : Bi₂O₃-K₂O-TiO₂-P₂O₅

Les boucles d'hystérésis PE des vitrocéramiques du système BiKTP sont montrées dans la figure V.17. Le champ électrique appliqué à tous les échantillons est de 40 kV/cm. Il est

observé que la variation de la polarisation en fonction du champ électrique pour toutes les vitrocéramiques du système BiKTP présente un comportement des diélectriques linéaires. Il est également observé que la vitrocéramique GC-(x=0) présente une polarisation maximale P_{max} de $1,32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et une polarisation rémanente P_r de $0,34 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à un champ électrique maximal de $40 \text{ kV}/\text{cm}$. Avec l'ajout de bismuth dans les vitrocéramiques, P_{max} et P_r sont améliorées, jusqu'à ce qu'elles atteignent respectivement $2,33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $0,18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour la vitrocéramique GC-(x=20). En outre, on observe qu'avec la substitution de K_2O par Bi_2O_3 , les cycles d'hystérésis deviennent plus minces. Ces résultats sont dus à la forte polarisabilité des ions Bi^{3+} et aux faibles pertes diélectriques obtenues pour les vitrocéramiques riches en Bi_2O_3 , lorsque Bi_2O_3 remplace K_2O , la polarisation globale augmente et $\text{Tan } \delta$ diminue. Par conséquent, P_{max} augmente et P_r diminue.

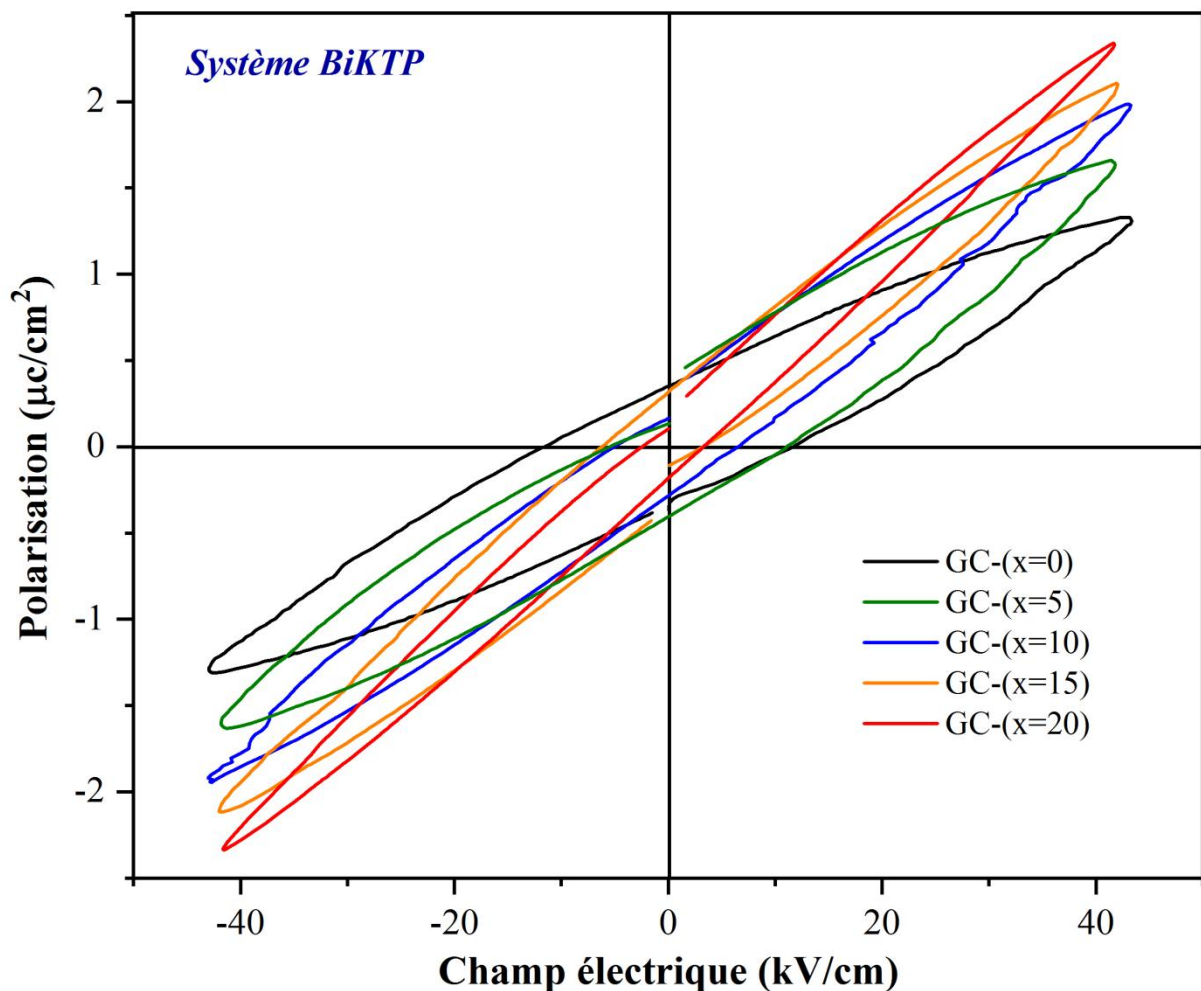


Figure V.17 : Boucles d'hystérésis PE des vitrocéramiques du système BiKTP.

Les paramètres caractéristiques du stockage d'énergie des vitrocéramiques sont tabulés dans le [tableau V.2](#). À partir de l'analyse de ces données, il est trouvé que la vitrocéramique

sans Bi_2O_3 GC-(x=0) présente une W_{rec} de 18 mJ/cm^3 , une W_{loss} de $20,2 \text{ mJ/cm}^3$ et un rendement de 47,18 %. En outre, il est observé que l'ajout de bismuth améliore les paramètres de stockage d'énergie des vitrocéramiques du système BiKTP. La vitrocéramique riche en Bi_2O_3 offre la meilleure performance de stockage d'énergie parmi toutes les vitrocéramiques de ce système ($W_{\text{rec}}= 41,8 \text{ mJ/cm}^3$, $W_{\text{loss}}=12,2 \text{ mJ/cm}^3$ et $\eta = 77,45\%$). Ce résultat est en bon accord avec les tendances de la permittivité et des pertes diélectriques représentées dans les figures V.4 et V.5, et peut être expliqué par le fait que le bismuth induit la formation des liaisons polaires Bi-O-P/Bi-O-Bi et provoque l'ouverture de la structure, comme c'est montré dans l'étude structurale de ces vitrocéramiques. Ceci résulte en une augmentation de la polarisation globale des vitrocéramiques, et par conséquent les propriétés de stockage d'énergie sont améliorées.

IV.3. Vitrocéramiques du système BaKTP : BaO-K₂O-TiO₂-P₂O₅

Les boucles de polarisation-champ électrique (PE) des vitrocéramiques du système BaKTP enregistrées à température ambiante sont données dans la figure V.18 et les paramètres de stockage d'énergie calculés à un champ électrique maximale de 40 kV/cm sont rassemblés dans le tableau V.2. À partir de l'analyse des boucles (PE), on observe que : (i) les vitrocéramiques présentent presque le comportement des matériaux diélectriques linéaires, (ii) l'introduction de BaO entraîne un changement de forme des boucles PE et elles deviennent plus minces que celle de GC-(x=0). On observe que la polarisation (P_{max}) augmente, tandis que la polarisation rémanente (P_r) diminue avec la substitution du potassium par le baryum. Ces faits pourraient être corrélés avec les constantes diélectriques élevées et les faibles pertes diélectriques obtenues pour les vitrocéramiques à base de BaO.

À partir de l'analyse des données présentées dans le tableau V.2, on constate que la substitution de K₂O par BaO dans les vitrocéramiques du système BaKTP est bénéfique pour le stockage électrostatique de l'énergie. Par exemple, la densité d'énergie récupérable (W_{rec}) et l'efficacité de stockage sont plus élevées pour toutes les vitrocéramiques à base de BaO par rapport à la vitrocéramique GC-(x=0).

De plus, on voit que les meilleures valeurs des paramètres de stockage d'énergie sont obtenues pour la vitrocéramique GC-(x=5), W_{rec} égal à $54,4 \text{ mJ/cm}^3$, $W_{\text{loss}}= 3,7 \text{ mJ/cm}^3$ et un rendement élevé de 93,65 %. Il apparaît que l'évolution des paramètres de stockage d'énergie est en accord avec la variation des constantes diélectriques : (i) plus la W_{rec} est élevée, plus la constante diélectrique est élevée ; (ii) plus la W_{loss} est petite, plus le facteur de dissipation est

faible. Il convient de noter que la capacité de stockage d'énergie de la vitrocéramique GC-(x=5) est sous-estimée et pourrait être encore améliorée puisque les expériences ont été menées en dessous du champ de claquage diélectrique (rigidité diélectrique). Cependant, dans les mêmes conditions expérimentales, on peut affirmer que la vitrocéramique GC-(x=5) présente des meilleures performances de stockage par rapport à d'autres vitrocéramiques contenant du titane ou du niobium rapportées dans la littérature [24–27]. Par conséquent, nous considérons que le GC-(x=5) est un matériau prometteur pour le stockage d'énergie notamment dans le domaine des applications électroniques.

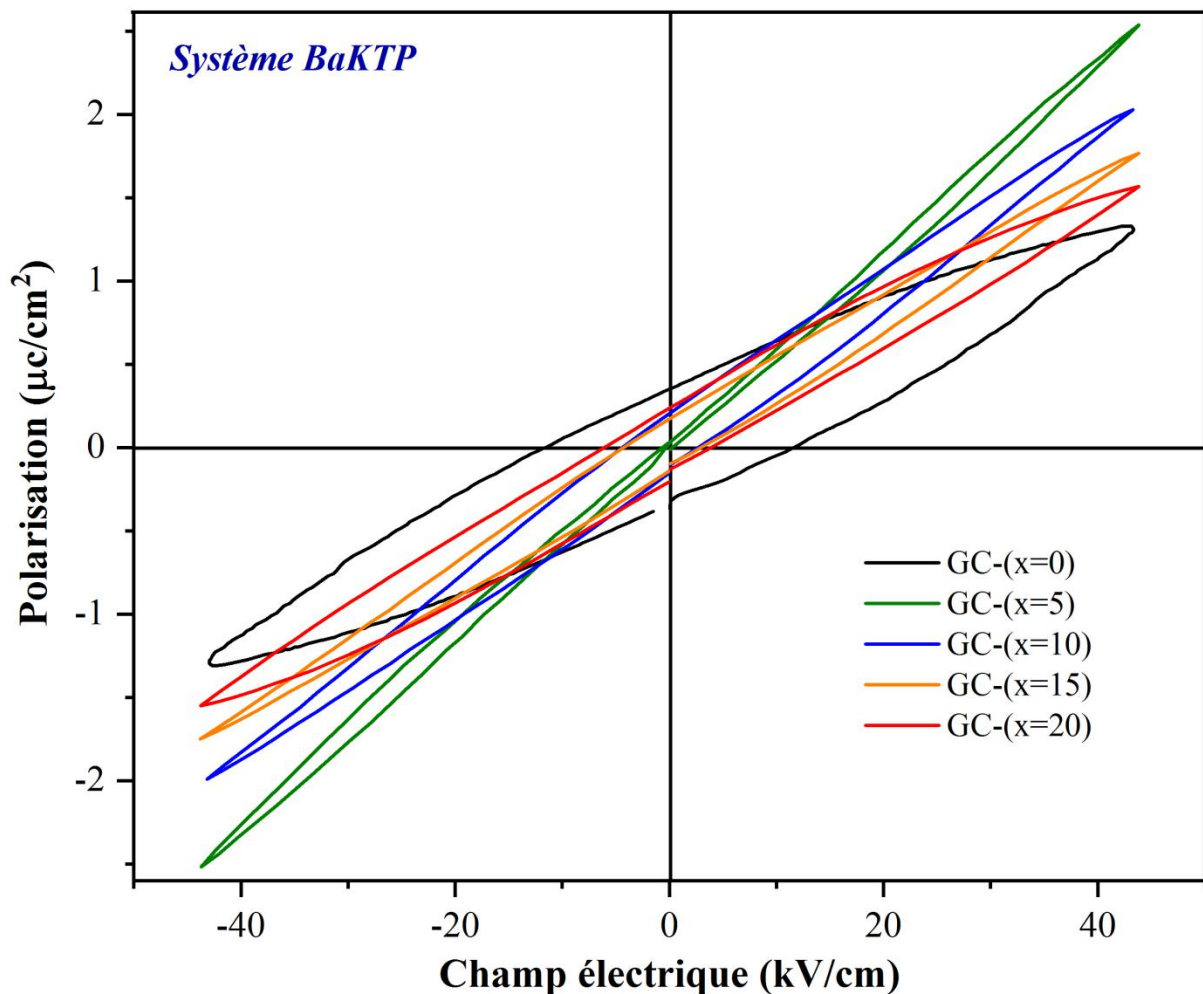


Figure V.18 : Boucles d'hystérésis PE des vitrocéramiques du système BaKTP.

IV.4. Vitrocéramiques du système BBP-BT : $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-P}_2\text{O}_5)\text{-BaTiO}_3$

Les boucles d'hystérésis PE mesurées à 15 kV/cm et à 5 kHz des vitrocéramiques du système BBP-BT sont représentées dans la figure V.19. Malheureusement, en raison de la limitation de l'amplitude de tension dans l'appareil de mesure, les boucles d'hystérésis des

composites présentent un comportement de perte qui provient du courant de fuite présent dans les échantillons, l'origine de ce courant de fuite provient de défauts, ce qui a provoqué un phénomène de saut, générant le courant de fuite [23]. On peut voir que le BT pur présente une boucle d'hystérésis décente, donnant une polarisation maximale P_{max} de $0,53 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et une polarisation rémanente P_r de $0,06 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à $15 \text{ kV}/\text{cm}$. On peut noter que la forme des boucles P-E dépend de la teneur en verre dans les vitrocéramiques. Par exemple, avec l'augmentation de la teneur en verre BBP, les boucles P-E sont devenues plus minces et les polarisations maximales des composites BT-(x=2,5) et BT-(x=5) sont augmentées. De plus, on observe que la polarisation rémanente du BT-(x=5) est devenue légèrement inférieure à celle du BT pur tandis que celle du BT-(x=7,5) est augmentée. Par conséquent, on remarque que la vitrocéramique BT-(x=2,5) présente le plus grand P_{max} , tandis que la constante diélectrique la plus élevée est observée dans la vitrocéramique BT-(x=5), cela peut être dû soit à un changement du mécanisme de polarisation dans la composition et/ou à la nature d'excitation différente entre Solartron et aixACCT.

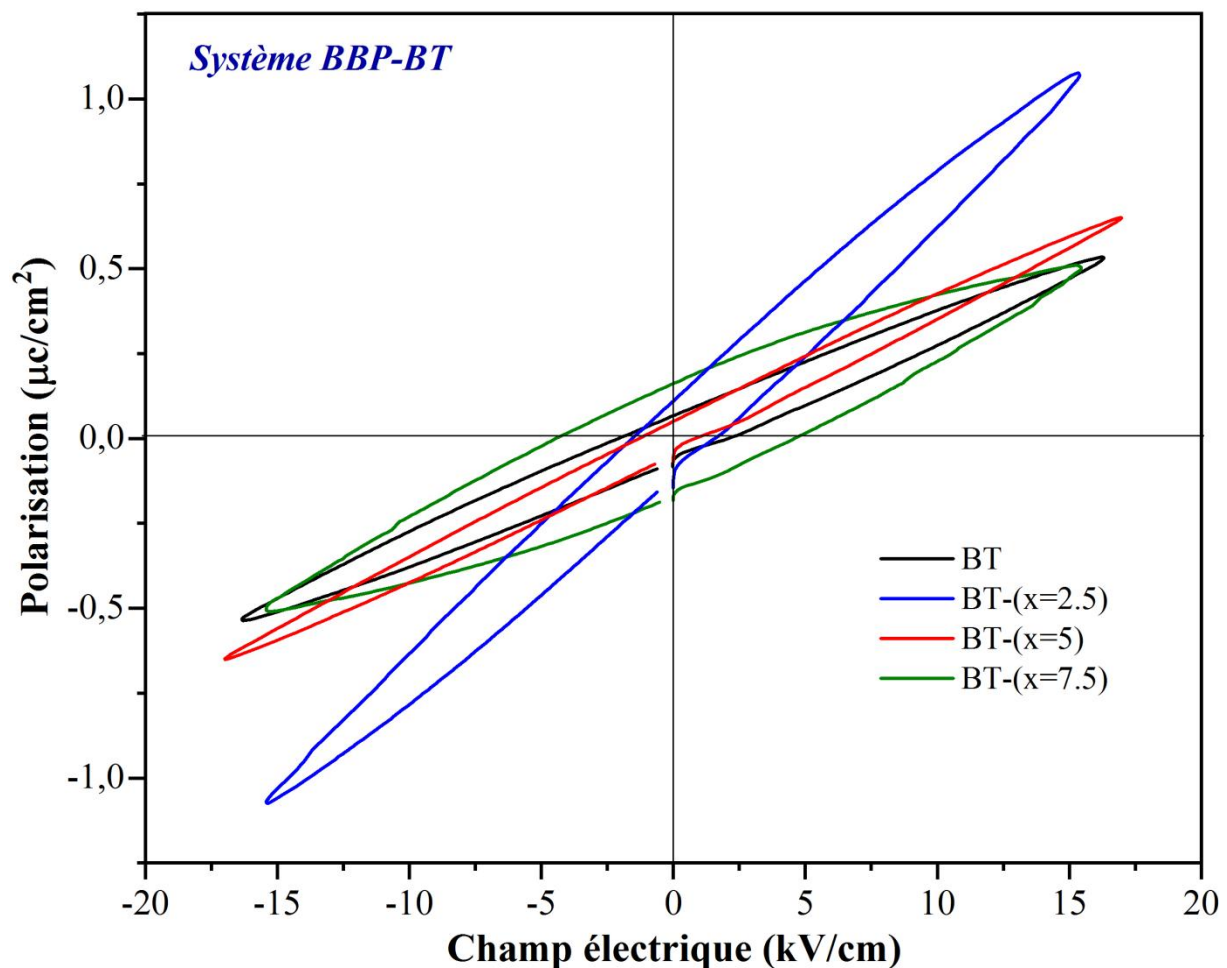


Figure V.19 : Boucles d'hystérésis PE des vitrocéramiques du système BBP-BT.

À partir des données illustrées dans le [tableau V.1](#), on voit que le composite BT-(x=2,5) présente la densité de stockage d'énergie récupérable (W_{rec}) la plus élevée, ce qui suggère que l'ajout du verre BBP augmente l'énergie de récupération de la céramique BT. De plus, l'énergie de perte (W_{loss}) du BT-(x=2,5) est presque comparable à celle du BT pur, de sorte qu'il y a une petite amélioration de l'efficacité de stockage d'énergie du BT-(x=2,5). Avec l'ajout supplémentaire de BBP jusqu'à 7,5 mol%, on peut noter que la densité d'énergie diminue tandis que l'efficacité de stockage atteint sa valeur maximale de 80,2 % pour le matériau BT-(x=5).

L'amélioration de la densité d'énergie pour la vitrocéramique BT-(x=2,5) peut être expliquée en tenant compte la microstructure et les images MEB, qui ont révélé une réduction de la taille des grains et une diminution de la quantité des pores. Ceci réduit le piégeage de charge libre par les joints de grains et les pores, cette charge libre est responsable de la projection de la polarisation ferroélectrique et de l'augmentation des phénomènes de fatigue dans les matériaux. En revanche, lorsque la teneur en verre est élevée, la boucle d'hystérésis est affectée, ce qui réduit par ailleurs la valeur de la polarisation rémanente et de saturation provoquant la diminution de la densité de stockage d'énergie. De plus, une grande couche de BBP détruirait également la structure cœur-coquille en cours de frittage, conduisant à la croissance des grains et à la formation de phases secondaires. Pour cela, il est important de contrôler la teneur et la composition du verre quand on veut optimiser les propriétés globales des céramiques par l'approche vitrocéramique.

V. Conclusion

Les propriétés diélectriques et électriques des vitrocéramiques étudiées ont été examinées par la spectroscopie d'impédance dans la plage de températures de l'ambiante à 300 °C et à différentes fréquences de 10^2 à 10^6 Hz. Tandis que l'analyse de polarisation a été effectuée pour déterminer les performances de stockage d'énergie des vitrocéramiques.

Les résultats ont montré que les propriétés diélectriques augmentent avec l'introduction des oxydes TiO_2 , Bi_2O_3 et BaO , et du verre BBP dans les vitrocéramiques des systèmes BaTP, BiKTP, BaKTP et BBP-BT, respectivement. Ces résultats sont expliqués principalement par l'augmentation de la polarisation pour les vitrocéramiques élaborées par cristallisation contrôlée des verres et à la réduction de la porosité pour les vitrocéramiques élaborées par méthode composite. Cette polarisation est induite par la formation des phases TiP_2O_7 et BaTiO_3 dans les vitrocéramiques du système BaTP, $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M=\text{K}, \text{Ba}_{0,5}$) dans les vitrocéramiques du système BaKTP, les ions Bi^{3+} et les liaisons Bi-O-Bi/Bi-O-P dans les vitrocéramiques du système BiKTP. Alors que pour les vitrocéramiques composites, il a été trouvé que l'ajout du verre BBP à la céramique BaTiO_3 est très bénéfique pour leurs propriétés diélectriques, ce résultat est dû principalement à l'effet positif du verre sur la microstructure, puisque 5 mol% du verre BBP a réduit la porosité et les défauts existants dans la céramique BT pure.

Parmi toutes les vitrocéramiques en oxyde, le GC-(x=5) du système BaKTP a présenté les paramètres optimaux de stockage d'énergie, une densité récupérable de $54,4 \text{ mJ/cm}^3$ avec une efficacité énergétique de 93,6 % à un faible champ électrique de 40 kV/cm. Tandis que la vitrocéramique avec une addition de 5 mol% du verre BBP est trouvée qu'elle possède les meilleures propriétés de stockage d'énergie parmi les vitrocéramiques composites étudiées. Ces résultats indiquent que ces matériaux sont des candidats prometteurs pour le stockage électrostatique de l'énergie notamment dans le domaine des condensateurs électroniques.

VI. Références bibliographiques

- [1] A. Chauhan, S. Patel, R. Vaish, C.R. Bowen, *Materials* (Basel). 8 (2015) 8009–8031.
- [2] Y. Xu, H. Guo, X. Liu, Y. Feng, X. Tan, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 206–212.
- [3] B. Chu, X. Zhou, K. Ren, B. Neese, M. Lin, Q. Wang, F. Bauer, Q.M. Zhang, *Science*. 313 (2006) 334–336.
- [4] J. Tian, S. Wang, K. Yang, J. Liu, J. Zhai, B. Shen, *Ceram. Int.* 44 (2018) 15490–15494.
- [5] E.P. Gorzkowski, M. Pan, B.A. Bender, C.C.M. Wu, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1065–1069.
- [6] K. Majhi, K.B.R. Varma, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 7 (2010) E89–E97.
- [7] M.P. Kumar, T. Sankarappa, S. Kumar, *J. Alloys Compd.* 464 (2008) 393–398.
- [8] T. Sankarappa, M.P. Kumar, G.B. Devidas, N. Nagaraja, R. Ramakrishnareddy, *J. Mol. Struct.* 889 (2008) 308–315.
- [9] H. Gui, C. Li, C. Lin, Q. Zhang, Z. Luo, L. Han, J. Liu, T. Liu, A. Lu, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 1397–1410.
- [10] A. Moguš-Milanković, V. Ličina, S.T. Reis, D.E. Day, *J. Non. Cryst. Solids* 353 (2007) 2659–2666.
- [11] P. Tripathi, P. Kumari, V.K. Mishra, R. Singh, S.P. Singh, D. Kumar, *J. Phys. Chem. Solids* 127 (2019) 60–67.
- [12] A.A. Ali, M.H. Shaaban, *Bull. Mater. Sci.* 34 (2011) 491–498.
- [13] M. Jerroudi, L. Bih, E. Haily, S. Yousfi, L. Bejjit, M. Haddad, B. Manoun, P. Lazor, *Mater. Today Proc.* 30 (2020) 1052–1055.
- [14] G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 797–818.
- [15] J.S. Thokchom, B. Kumar, *J. Power Sources* 195 (2010) 2870–2876.
- [16] B.M.G. Melo, M.P.F. Graça, P.R. Prezas, M.A. Valente, A.F. Almeida, F.N.A. Freire, L. Bih, *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 51701.
- [17] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford university press, 2012.
- [18] X. Peng, Y. Pu, X. Du, J. Ji, S. Zhou, L. Zhang, *J. Alloys Compd.* (2020) 155645.
- [19] Y. Attafi, S. Liu, *J. Non. Cryst. Solids* 447 (2016) 74–79.
- [20] W. Ahmina, M. El Moudane, A. Shaim, M. Zriouil, M. Taibi, *Mater. Today Proc.* 13 (2019) 466–473.
- [21] X. Dong, H. Chen, M. Wei, K. Wu, J. Zhang, *J. Alloys Compd.* 744 (2018) 721–727.
- [22] Y. Qiu, Y. Lin, X. Liu, H. Yang, *J. Alloys Compd.* 797 (2019) 348–355.
- [23] J.-H. Park, B.-K. Kim, J.-G. Park, I.-T. Kim, H.-J. Je, Y. Klm, S.J. Park, *Ferroelectrics* 230 (1999) 151–156.
- [24] H. Wang, J. Liu, J. Zhai, Z. Pan, B. Shen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3917–3925.
- [25] A. Ihyadn, A. Lahmar, D. Mezzane, L. Bih, A. Alimoussa, M. Amjoud, M. El Marssi, I.A. Luk'yanchuk, *Mater. Res. Express* 6 (2019) 115203.
- [26] J. Liu, H. Wang, J. Zhai, B. Shen, Q. Luo, Q. Zhi, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 7429–7434.
- [27] T. Wang, Y. Wang, H. Yang, Y. Lin, L. Kong, S. Gao, F. Wang, *J. Adv. Dielectr.* 8 (2018) 1850041.

Conclusion générale

La présente thèse s'inscrit dans la thématique de recherche de nouveaux verres et vitrocéramiques titano-phosphatés en vue d'application comme condensateurs pour le stockage électrostatique de l'énergie. L'objectif principal était de développer des matériaux avec des paramètres diélectriques élevés (constante diélectrique élevée et faible perte diélectrique) et une faible conductivité électrique.

Pour ceci, quatre systèmes de verres de compositions ci-dessous ont été élaborés par méthode conventionnelle de trempe rapide. Les vitrocéramiques relatives des verres des trois premiers systèmes ont été développées par cristallisation contrôlée, tandis que le verre du quatrième système a été utilisé comme agent de frittage pour élaborer les vitrocéramiques de BaTiO₃ par méthode composite.

- Système BaTP : 20BaO-xTiO₂-(80-x)P₂O₅ avec (x=5, 10 et 20 mol%)
- Système BiKTP : xBi₂O₃-(20-x)K₂O-30TiO₂-50P₂O₅ avec (x=0, 5, 10, 15 et 20 mol%)
- Système BaKTP : xBaO-(20-x)K₂O-30TiO₂-50P₂O₅ avec (x=0, 5, 10, 15 et 20 mol%)
- Système BBP-BT : x(10BaO-10Bi₂O₃-80P₂O₅)-(100-x)BaTiO₃ avec (x=0, 2,5 ; 5 et 7,5 mol%).

Les matériaux élaborés ont été caractérisés par différentes techniques telles que les mesures de la densité et du volume molaire, la calorimétrie différentielle à balayage, la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, l'absorption UV solide, la spectroscopie d'impédance et l'analyse de polarisation.

La nature amorphe des échantillons vitreux élaborés a été vérifiée par la diffraction de rayons X et confirmée par l'analyse thermique. La localisation des zones de formation des verres a montré que l'incorporation de K₂O ou Bi₂O₃ dans le binaire TiO₂-P₂O₅ élargit la zone vitreuse.

Les mesures de la densité et du volume molaire ont dévoilé que l'ajout de TiO₂, Bi₂O₃ et BaO dans les systèmes BaTP, BiKTP et BaKTP, respectivement, augmente la compacité et la réticulation des verres, et que la température appropriée de frittage des vitrocéramiques BBP-BT a diminué de 1300 °C à 900 °C avec l'ajout du verre BBP.

L'analyse structurale des verres a indiqué : (i) la formation de différentes unités de phosphate en fonction de la composition chimique des verres, (ii) les oxydes ajoutés dans les différents systèmes étudiés jouent les rôles de modificateurs des réseaux, (3i) l'ajout de TiO₂ dans les verres du système BaTP dispropotionne la matrice vitreuse, tandis que l'ajout de

Bi_2O_3 et BaO dans les verres des systèmes BiKTP et BaKTP, respectivement, polymérise les réseaux vitreux, (4i) le titane occupe les sites octaédriques dans toutes les matrices vitreuses.

L'analyse par diffraction des rayons X des vitrocéramiques élaborées par cristallisation contrôlée des verres des systèmes BaTP, BiKTP et BaKTP a montré la formation de la phase cristalline BaTiO_3 dans le matériau à haute teneur en TiO_2 du système BaTP et elle a mis en évidence la cristallisation de la phase de type Nasicon $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$; ($\text{M}=\text{K}, \text{Ba}_{0,5}$) dans les matériaux des systèmes BiKTP et BaKTP. Tandis que celle des vitrocéramiques du système BBP-BT a identifié l'existence de la phase pérovskite BaTiO_3 dans tous les composites, et l'apparition d'une phase orthophosphatée lorsque la teneur en BBP augmente. En outre, il a été montré par l'analyse microstructurale que le verre BBP réduit la porosité et les défauts existants dans la céramique BaTiO_3 .

Les propriétés optiques des verres ont été étudiées par absorption UV solide. Cette technique a montré la présence des ions Ti^{3+} dans les structures des verres. La variation des paramètres optiques des verres (bande interdite et énergie d'Urbach) a montré que les verres riches en bismuth du système BiKTP présentent le désordre structural le plus élevé parmi tous les échantillons vitreux étudiés.

Les résultats de la spectroscopie d'impédance ont montré que les propriétés diélectriques augmentent avec l'introduction des oxydes TiO_2 , Bi_2O_3 et BaO et du verre BBP dans les vitrocéramiques des systèmes BaTP, BiKTP, BaKTP et BBP-BT, respectivement. En outre, il a été trouvé que (i) les vitrocéramiques riches en Bi_2O_3 et en BaO présentent une bonne stabilité thermique et fréquentielle des paramètres diélectriques, (ii) la vitrocéramique GC-(x=5) du système BaKTP présente les bonnes propriétés diélectriques parmi toutes les vitrocéramiques élaborées par cristallisation contrôlée dans la présente étude et (3i) l'échantillon BT-(x=5) offre les paramètres diélectriques optimaux parmi les vitrocéramiques composites étudiées. Ces résultats ont été expliqués principalement par l'augmentation de la polarisation pour les vitrocéramiques élaborées par recristallisation des verres et à la réduction de la porosité pour les vitrocéramiques élaborées par méthode composite.

L'analyse de polarisation a montré que la vitrocéramique GC-(x=5) du système BaKTP, de la composition chimique $5\text{BaO}-15\text{K}_2\text{O}-30\text{TiO}_2-50\text{P}_2\text{O}_5$ offre les paramètres optimaux de stockage d'énergie : une densité récupérable de $54,4 \text{ mJ/cm}^3$ avec une efficacité de stockage d'énergie de 93,6 % à faible champ électrique de 40 kV/cm . Ces résultats indiquent que ce matériau est un candidat solide pour le stockage d'énergie notamment dans le domaine des condensateurs électroniques.

Les résultats de la présente thèse indiquent qu'il y a un certain nombre d'études de recherche qui, si elles étaient poursuivies, seraient très avantageuses. La première est d'étudier la force de claquage électrique (rigidité diélectrique) des vitrocéramiques étudiées dans la présente thèse afin d'établir la faisabilité d'augmenter les niveaux de champ électrique pour améliorer la densité de stockage d'énergie. Étant donné que dans le système ternaire $K_2O-TiO_2-P_2O_5$, la phase oxyphosphate ferroélectrique $KTiOPO_4$ peut se cristalliser, il sera donc intéressant d'étudier les propriétés diélectriques et les performances de stockage d'énergie des vitrocéramiques issues par cristallisation contrôlée des verres dans le ternaire titano-phosphaté de potassium, dont le rapport K_2O/P_2O_5 doit impérativement être égal à 1. Ainsi une étude de l'effet de la méthode de synthèse (recristallisation et composite) des vitrocéramiques de $KTiOPO_4$ sur les propriétés diélectriques et de stockage d'énergie sera intéressante

Annexe 1

Liste des publications et des communications

Liste des publications

1. **E. Haily**, L. Bih, A. El bouari, A. Lahmar, M. El marssi & B. Manoun, “**Effect of BaO–Bi₂O₃–P₂O₅ glass additive on structural, dielectric and energy storage properties of BaTiO₃ ceramics**” *Materials Chemistry and Physics*, 241 (2020) 122434.
2. **E. Haily**, L. Bih, A. El Bouari, A. Lahmar, M. El Marssi & B. Manoun, “**Structural, optical, and dielectric properties of the BaO–TiO₂–P₂O₅ glasses**” *Journal of the Australian Ceramic Society*, (2020) 1-13.
3. **E. Haily**, L. Bih, A. El Bouari, A. Lahmar, M. El Marssi & B. Manoun, “**Structural, optical, and dielectric properties of Bi₂O₃-K₂O-TiO₂-P₂O₅ glasses and related glass-ceramics**” *Journal Phase Transitions*, (2020).
4. **E. Haily**, L. Bih, A. El Bouari, A. Lahmar, M. El Marssi & B. Manoun, “**Effect of the Ba/K ratio on structural, dielectric and energy storage properties of BaO-K₂O-TiO₂-P₂O₅ glass-ceramics**” *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, (2020).
5. **E. Haily**, L. Bih, M. Jerroudi, S. Yousfi, A. El bouari & B. Manoun, “**Structural and dielectric properties of K₂O-TiO₂-P₂O₅ glass and its associated glass-ceramic**” *Materials Today: Proceedings*, (2020).
6. **E. Haily**, L. Bih, M. Jerroudi, A. El bouari, B. Manoun & M. Azrour, “**Structural investigation of SrO-BaO-TiO₂-B₂O₃-P₂O₅ glass-ceramics**” *Materials Today: Proceedings*, (2020).
7. M. Jerroudi, L. Bih, **E. Haily**, S. Yousfi, L. Bejjit, M. Haddad, B. Manoun & P. Lazor, “**Optical and electrical properties of manganese doped-alkali metaphosphate glasses**” *Materials Today: Proceedings*, (2020).
8. M. Jerroudi, L. Bih, **E. Haily**, L. Bejjit, M. Haddad, B. Manoun & P. Lazor, “**ESR, Physical and Structural studies on Mn²⁺ doped in mixed alkali phosphate glasses**” *Materials Today: Proceedings*, (2020).

Liste des communications

1. **E. Haily**, L. Bih & A. El bouari. “**Technologie des vitrocéramiques phosphatées à base de titanate de baryum**” (2ème Rencontre Nationale sur les Phosphates, Matériaux et Environnement - RNPME-2) FSB Casablanca, 19 Décembre 2017
2. **E. Haily**, L. Bih, A. El bouari & B. Manoun. “**Structural, Optical and Dielectric study of phosphate glasses and vitroceramics based on Barium-Titanate**” (Phosphate Days 2018) UM6P Benguerir, 12-13 Novembre 2018
3. **E. Haily**, L. Bih, A. El bouari & B. Manoun. “**Effect of BaO-Bi₂O₃-P₂O₅ glass additive on structural, dielectric and energy storage properties of BaTiO₃ ceramics**” (The International Symposium Nanomaterials: Microstructure and Properties - TRAMP19) FST Marrakech, 07-09 Novembre 2019.
4. **E. Haily**, L. Bih, S. Yousfi, A. El bouari & B. Manoun. “**Microstructures and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics with Bi₂O₃-BaO-P₂O₅ glass addition**” (the International Conference on Renewable Energy and Applications - ICREA 19) ENS Casablanca, 04-05 Décembre 2019.
5. **E. Haily**, L. Bih, S. Yousfi, A. El bouari & B. Manoun. “**Effect of Bi₂O₃ on structural, optical and dielectric properties of K₂O-TiO₂-P₂O₅ glass-ceramics**” (the International Conference on Renewable Energy and Applications - ICREA 19) ENS Casablanca, 04-05 Décembre 2019.
6. **E. Haily**, L. Bih, S. Yousfi, A. El bouari & B. Manoun. “**Structural, optical, and dielectric properties of Bi₂O₃-K₂O-TiO₂-P₂O₅ glasses and glass-ceramics system**” (The International Conference on Advanced Materials, Nanosciences and Applications - ICAMANA 19) Oujda, 12-13 Décembre 2019.
7. **E. Haily**, L. Bih, S. Yousfi, A. El bouari & B. Manoun. “**Structural, and dielectric properties of BaO-K₂O-TiO₂-P₂O₅ glasses and its associated glass-ceramics**” The Fifth International Symposium on Dielectric Materials and Applications - ISyDMA'5) Marrakech, 15-17 Avril 2020.
8. **E. Haily**, L. Bih, M. Jerroudi, A. El bouari & B. Manoun. “**Effect of the Ba/K ratio on structural, dielectric and energy storage properties of BaO-K₂O-TiO₂-P₂O₅ glass-ceramics**” (Phosphate Days 2020) UM6P Benguerir, 13-17 Octobre 2020.