

THÈSE

en vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre des Sciences des Matériaux

Structure de Recherche : Laboratoire de Matériaux, Nanotechnologies et Environnement

Discipline : Chimie-physique

Spécialité : Matériaux et environnement

Présentée et Soutenue le : 20 / 01 / 2024

par :

Asmae ER-RAFAI

Synthèse et étude des relations structure-propriétés thermiques, chimiques et de conduction électrique de nouveaux matériaux vitreux de phosphates d'oxyde de molybdène : Cas des systèmes $Li_2O-K_2O-MoO_3-P_2O_5$ et $Fe_2O_3-K_2O-MoO_3-P_2O_5$

Devant le JURY :

Abdelkbir BELLAOUCHOU	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V -Rabat	Président
Nacer KHACHANI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V -Rabat	Examinateur/Rapporteur
Ahmed GHANIMI	PH	Faculté des Sciences, Université Mohammed V -Rabat	Examinateur/Rapporteur
Mohammed SAJIEDDINE	PES	Faculté des Sciences et Techniques, Université Sultan Moulay Slimane -Béni Mellal	Examinateur/Rapporteur
Abdelaziz SABBAR	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V -Rabat	Examinateur
Abdellah BENZAOUAK	PH	Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V - Rabat	Examinateur
Amine BELAFHAILI	PH	Faculté des Sciences, Université Mohammed V -Rabat	Examinateur
Mouloud EL MOUDANE	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V -Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2023 - 24

DEDICACE

Du plus profond de mon cœur et avec l'intensité de mes émotions,

Tous d'abord je dédie cet évènement marquant de ma vie à la mémoire de ma mère, ma supportrice numéro un, qui n'a pas été présente dans ce grand moment de ma carrière d'étude, mais sa présence dans mon cœur est éternelle. Tu étais mon soutien et maintenant tu es ma motivation et sans laquelle je n'en serais pas là aujourd'hui. Tu es ma force motrice dans ma vie. Je vous dédie cette thèse en guise de remerciement. Dans un effort pour perpétuer votre mémoire, réaliser votre désir et vous rendre fière.

Je dédie aussi ce travail à mon père qui m'a permis d'atteindre mon objectif par leur soutien moral et matériel, qu'il reçoive en retour toute ma reconnaissance et l'expression de ma profonde affection. Aucun mot ne pourrait exprimer à son juste valeur la gratitude et l'amour que je te porte. Je mets entre ta main, le fruit de longues années d'études, de long mois de distance, ton soutien et tes encouragements et surtout tes bénédictions. Que Dieu le protège, préserve longue vie et bonne santé.

"وَقُلْ رَبِّ ارْحَمْهُمَا كَمَا رَبَّيَانِي صَغِيرًا"

C'est grâce à votre éducation et vos conseils que je suis aujourd'hui une femme forte, courageuse et surtout reconnaissante.

ER-RAFAA Asmae

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du **Laboratoire Matériaux, Nanotechnologies et Environnement (LMNE)** de la Faculté des Sciences de Rabat, dirigé par le professeur **Abdelkbir BELLAOUCHOU**.

Je souhaite remercier mon directeur de thèse, Monsieur **Mouloud EL MOUDANE**, qui m'a conseillé et guidé pendant toutes ces années de recherche. Sa disponibilité et ses observations avisées m'ont été précieuses dans la réalisation du présent travail. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en proposant ce sujet.

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury.

Je suis très honoré que Monsieur **Abdelkbir BELLAOUCHOU**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, ait accepté de présider ce jury et je le remercie vivement pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers Monsieur **Mohammed SAJIEDDINE**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, pour avoir accepté d'assumer le rôle de rapporteur et d'examineur de ma thèse. Je suis profondément honoré par sa présence et son engagement, d'autant plus qu'il a pris la peine de voyager pour participer à l'évaluation de mon travail. Je lui suis extrêmement reconnaissante pour cela et je souhaite lui exprimer ma plus sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur **Nacer KHACHANI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté d'être rapporteur et examineur de ce travail. Je suis honoré d'avoir bénéficié de sa participation.

Je ne saurai jamais assez remercier Monsieur **Ahmed GHANIMI**, Professeur d'Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être rapporteur et examineur de cette thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur **Abdelaziz SABBAR**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui a accepté de faire partie de ce jury en qualité d'examinateur, veuillez-trouver ici mes sincères remerciements et mon plus profond respect.

Je souhaite exprimer ma sincère gratitude à Monsieur **Abdellah BENZAOUAK**, Professeur d'Habilité à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Rabat, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'évaluer ce travail en tant qu'examinateur.

Je remercie infiniment Monsieur **Amine BELAFHAILI**, Professeur d'Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat d'avoir accepté d'être examinateur de mon travail.

La réalisation de ce projet n'aurait pas été possible sans l'aide et la collaboration de plusieurs personnes. Je remercie tous les membres du **Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement, Equipe Matériaux pour l'Environnement** à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Rabat à travers Monsieur **Abdellah BENZAOUAK** et les membres du **Laboratoire de Physique des Matériaux** à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal à travers Monsieur **Mohammed SAJIEDDINE**.

Je remercie Mr. **M'hamed TAIBI**, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de l'Université Mohammed V de Rabat, de m'avoir facilité la réalisation des mesures thermiques (DSC) et des spectres Infrarouge au sein de son Laboratoire.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Mr. **Hamid SAUFI**, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de l'Université Mohammed V de Rabat. Vos suggestions pertinentes m'ont aidé à améliorer mon travail de recherche et à élargir ma perspective sur le sujet.

D'autres personnes ont joué un rôle important dans mes aventures scientifiques.

Des remerciements particuliers doivent également être adressés au Dr. **Mohamed LAOURAYED** pour tout le soutien qu'il a apporté malgré tout son engagement. Qu'il trouve ici l'expression de ma grande gratitude.

Je remercie chaleureusement ma chère amie, Dr. **Yasmina ALAOUI**, tu as été une présence précieuse tout au long de cette aventure. Tes encouragements, ton soutien inconditionnel et tes

moments de détente ont apporté une dose de joie et de motivation à chaque étape. Je te suis profondément reconnaissante d'avoir partagé ce chemin avec moi.

Je remercie Dr. **Youssef ELOUAFY** qui a su me soutenir, me supporter, m'encourager...pendant toute la durée de mon parcours universitaire de et plus particulièrement durant les années de ma thèse qui n'ont pas toujours été des plus agréables. Cette thèse et moi te devons beaucoup. Merci.

Je remercie également tous les thésards et les autres membres du laboratoire, notamment ceux avec qui j'ai eu l'occasion de travailler et les autres simplement pour les bons moments partagés.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers mes parents, dont le soutien constant et les encouragements indéfectibles ont été une source inépuisable de motivation. Leur amour inconditionnel et leurs sacrifices ont été les piliers sur lesquels j'ai pu construire mon parcours éducatif.

Je n'oublie pas non plus mes frères, qui ont toujours été là pour m'encourager et partager mes joies et mes peines. Leur soutien infaillible a été d'une importance capitale dans ma réussite académique.

Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude envers mes amis, qui m'ont accompagné tout au long de cette aventure. Leurs encouragements, leurs discussions stimulantes et leur présence réconfortante ont été des éléments clés pour traverser les défis et les moments de doute. Leur amitié précieuse a rendu ce parcours d'études encore plus mémorable et significatif.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers mes proches pour leur soutien indéfectible tout au long de cette aventure. Leur soutien moral, leurs encouragements et leur compréhension face aux exigences de cette thèse ont été d'une importance capitale pour moi.

À tous ceux-là et à ceux que j'ai oubliés, je souhaite beaucoup de bonnes choses pour la suite.

RESUME

Une nouvelle famille de verres phosphatés de composition $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ a été élaborée et étudiée par différentes techniques d'analyses et de caractérisation (DRX, DSC, IR, Raman, ...). Par ailleurs et dans le but d'étudier la durabilité chimique et les propriétés électriques et diélectriques des matériaux phosphatés à base de MoO_3 , deux autres séries de verres ont été synthétisées et caractérisées, la première contenant l'oxyde de lithium et l'autre Fe_2O_3 , $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ et $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$. La diffraction des rayons X sur poudre a confirmé le caractère amorphe des verres synthétisés. Les résultats des autres techniques montrent que la température de transition vitreuse T_g , la dissolution chimique et le volume molaire diminuent tandis que la densité augmente en ajoutant l'oxyde de molybdène. Les données spectroscopiques FT-IR et Raman ont montré que le réseau vitreux est dépolymérisé en groupes orthophosphates.

Par ailleurs, l'évolution de la densité et du volume molaire des verres du système $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ montre que Fe_2O_3 agit comme un formateur de verre et renforce les liaisons de la matrice vitreuse. Les graphiques expérimentaux de la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe montrent l'existence de fer divalent (Fe^{II}) et de fer trivalent (Fe^{III}). L'augmentation de la durabilité chimique et de la température de transition vitreuse peut être expliquée par un renforcement du réseau dû au remplacement des liaisons P-O-P par des liaisons P-O-Fe. Ces résultats ont été confirmés par IR et Raman.

En revanche, la caractérisation des verres $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ par spectroscopie FTIR et Raman montre que la substitution de Li_2O par K_2O provoque un relâchement du réseau vitreux, créant ainsi des défauts structurels. L'effet de ce relâchement facilite la mobilité des porteurs de charge Li^+ et augmente ainsi la conductivité ionique et diminue l'énergie d'activation. De même, la constante diélectrique et les pertes diélectriques augmentent avec l'ajout de Li_2O .

Mots clés :

Verres phosphatés ; Spectroscopie IR, Raman et Mössbauer ; durabilité chimique ; propriétés électriques et diélectriques.

ABSTRACT

A new family of phosphate glasses with the composition $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ has been developed and studied using various analysis and characterization techniques (DRX, DSC, IR, Raman, etc.). In addition, and with the aim of studying the chemical durability and electrical and dielectric properties of MoO_3 -based phosphate materials, two further series of glasses were synthesized and characterized, the first containing lithium oxide and the other Fe_2O_3 , $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ and $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$. X-ray powder diffraction confirmed the amorphous nature of the synthesized glasses. Results from other techniques show that glass transition temperature T_g , chemical dissolution and molar volume decrease, while density increases with the addition of molybdenum oxide. FT-IR and Raman spectroscopic data showed that the glassy network is depolymerized into orthophosphate groups.

Furthermore, the evolution of the density and molar volume of glasses in the $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ system shows that Fe_2O_3 acts as a glass former and strengthens the bonds of the glass matrix. Experimental Mössbauer spectroscopy plots of ^{57}Fe show the existence of divalent iron (Fe^{II}) and trivalent iron (Fe^{III}). The increase in chemical durability and glass transition temperature can be explained by a strengthening of the lattice due to the replacement of P-O-P bonds by P-O-Fe bonds. These results were confirmed by IR and Raman.

In contrast, characterization of $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ glasses by FTIR and Raman spectroscopy shows that substitution of Li_2O by K_2O causes loosening of the glassy lattice, creating structural defects. The effect of this loosening facilitates the mobility of Li^+ charge carriers, thereby increasing ionic conductivity and lowering activation energy. Similarly, the dielectric constant and dielectric losses increase with the addition of Li_2O .

Keywords:

Phosphate glasses; IR, Raman and Mössbauer spectroscopy; chemical durability; electrical and dielectric properties.

LISTE DES PUBLICATIONS

1. **A. Er-Rafai**, Y. Alaoui, M. Laourayed, M. Ounacer, M. El Moudane, M. Sajieddine, et A. Bellaouchou, "A contribution to the exploration of the chemical durability, thermal stability, and structural ability of glasses from the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ quaternary system," *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 34(2024)1787.
2. **A. Er-Rafai**, M. Laourayed, Y. Alaoui, M. El Moudane, N. Lazar, A. Benzaouak, Et A. Bellaouchou, "The Effect of $\text{Li}_2\text{O/K}_2\text{O}$ Ratio on the Electrical and Dielectric Properties of $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ Glasses," *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 13(2023)553.
3. Y. Alaoui, M. Laourayed, **A. Er-rafai**, M. Hammi, M. El Moudane, M. Boudalia, Z. Sekkat, I. Warad, A. Guenbour, A. Bellaouchou, et A. Zarrouk, " Effect of alumina insertion on structural properties, thermal stability, and chemical durability of potassium calcium based-phosphate glasses, " *Inorganic Chemistry Communications*, 142(2023) 109632.
4. **A. Er-Rafai**, M. El Moudane, Y. Alaoui, M. Laourayed, M. Taibi, I. Warad, A. Guenbour, A. Bellaouchou, et A. Zarrouk, "Effect of Molybdenum Oxide on Structural Characteristics, Thermal Properties, and Chemical Dissolution of $(50-x)\text{K}_2\text{O-xMoO}_3\text{-50P}_2\text{O}_5$ Phosphate Glasses," *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 13(2022)294.
5. M. Laourayed, Y. Alaoui, **A. Er-rafai**, M. El Mouzahim, M. El Moudane, M. Abid, M. Beraich, A. Guenbour, et A. Bellaouchou, , "Structural, dielectric and optical properties of $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ phosphate glasses, " *The European Physical Journal Applied Physics*, 97(2022).
6. Y. Alaoui, M. El Moudane, **A. Er-rafai**, M. Khachani, A. Ghanimi, A. Sabbar, M. Tabyaoui, A. Guenbour, et A. Bellaouchou, "Structural study, thermal and physical properties of $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ phosphate glasses, " *Moroccan Journal of Chemistry*, 9(2021) 454-463.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III. 1. Compositions molaires des échantillons synthétisés.....	50
Tableau III. 2. La température de transition vitreuse T_g (°C), la densité ρ (g.cm ⁻³) et le volume molaire V_M (cm ³ .mol ⁻¹) des verres étudiés.....	56
Tableau III. 3. Compositions nominales (N) et analytiques (A) des verres (50-x)K ₂ O-xMoO ₃ -50P ₂ O ₅ (10 ≤ x ≤ 40 % mol).	69
Tableau III. 4. Pourcentage de perte de masse en fonction du temps d'immersion dans deux milieux de pH distincts pour les verres de la série I.	70
Tableau III. 5. Vitesse de dissolution D_R en fonction du temps d'immersion dans trois milieux de pH distincts pour les verres de la série III.....	73
Tableau IV. 1. Nombre d'onde et attributions des bandes Infrarouge et Raman des verres de composition.....	82
Tableau IV. 2. Nombre d'onde et attributions des bandes Infrarouge et Raman des verres de composition $xLi_2O-(25-x)K_2O-25MoO_3-50P_2O_5$	86
Tableau IV. 3. Nombre d'onde et attributions des bandes Infrarouge et Raman des verres de composition.....	91
Tableau IV. 4. Paramètres hyperfins obtenus en ajustant les spectres Mössbauer du ⁵⁷ Fe des verres de composition $xFe_2O_3-(40-x)K_2O-10MoO_3-50P_2O_5$	95
Tableau V. 1. Les valeurs de la capacité (C) et de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-1.....	99
Tableau V. 2. Les valeurs de la capacité (C) et de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-2.....	100
Tableau V. 3. Les valeurs de la capacité (C) et de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-3.....	101
Tableau V. 4. Les valeurs de la capacité (C) et de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-4.....	102
Tableau V. 5. Les valeurs de la capacité (C) et de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-5.....	103

Tableau V. 6. Les valeurs de la résistance (R), la réactance (X) et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-1.....	110
Tableau V. 7. Les valeurs de la résistance (R), la réactance (X) et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-2.....	111
Tableau V. 8. Les valeurs de la résistance (R), la réactance (X) et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-3.....	112
Tableau V. 9. Les valeurs de la résistance (R), la réactance (X) et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-4.....	113
Tableau V. 10. Les valeurs de la résistance (R), la réactance (X) et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-5.....	114
Tableau V. 11. Les valeurs de la conductivité σ_{ac} en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-1.....	122
Tableau V. 12. Les valeurs de la conductivité σ_{ac} en fonction de la température et la fréquence de mesures pour le verre LiKMoP-2.....	123
Tableau V. 13. Les valeurs de la conductivité σ_{ac} en fonction de la température et la fréquence de mesures pour le verre LiKMoP-3.....	124
Tableau V. 14. Les valeurs de la conductivité σ_{ac} en fonction de la température et la fréquence de mesures pour le verre LiKMoP-4.....	125
Tableau V. 15. Les valeurs de la conductivité σ_{ac} en fonction de la température et la fréquence de mesures pour le verre LiKMoP-5.....	126
Tableau V. 16. Valeurs de l'énergie d'activation en fonction du rapport $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ à différentes fréquences.....	131

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1. La structure en deux dimensions d'un cristal (a) et d'un verre (b).....	5
Figure I. 2. Diffractogrammes de rayons X de deux composés : (a) vitreux et (b) cristallin.	6
Figure I. 3. Variation du volume spécifique avec la température.....	7
Figure I. 4. Influence de la vitesse de refroidissement sur la température de transition vitreuse d'un verre.....	8
Figure I. 5. Courbe d'analyse thermique d'un verre.....	8
Figure I. 6. Viscosité (poise) d'un verre aux différents stades de refroidissement.....	17
Figure I. 7. Représentation de la théorie des bandes.	19
Figure I. 8. Comparaison des entités structurales de base dans P_2O_5 et SiO_2	31
Figure I. 9. Approche structurale des phosphates.....	32
Figure I. 10. Etendue des domaines vitreux des phosphates et répartition des sites Q^n	33
Figure II. 1. Cycle de traitement thermique adopté pour l'élaboration des verres.....	39
Figure II. 2. Diffraction d'un faisceau de rayons X remplissant les conditions de Bragg.	40
Figure II. 3. Diffractomètre SIEMENS D5000 type RX.....	40
Figure II. 4. L'appareil DSC (LABSYS EVO 1F) SETARAM.....	41
Figure II. 5. Dispositif expérimental de la méthode d'Archimède.	42
Figure II. 6. Schéma du mode opératoire utilisé dans les mesures de la durabilité chimique des verres de la série I.	43
Figure II. 7. Schéma du mode opératoire utilisé dans les mesures de la durabilité chimique des verres de la série III.....	43
Figure II. 8. Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Bruker Platinum-ATR.	44
Figure II. 9. Un spectromètre micro-Raman Renishaw RM1000.....	45
Figure II. 10. Spectromètre Mössbauer de type Wissel GmbH.....	46
Figure II. 11. Microscope électronique à balayage type JEOL JSM-IT 100.....	47
Figure II. 12. Métalliseur Évaporateur de type JEOL JFC-2300HR.....	47
Figure II. 13. Appareil de type HIOKI 3532-50 HiTESTER.....	48

Figure III. 1. Diffractogramme des verres $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol).	51
Figure III. 2. Diffractogramme des verres $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).	52
Figure III. 3. Diffractogramme des verres $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 30$ % mol).	52
Figure III. 4. Thermogrammes des verres $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol).	54
Figure III. 5. Thermogrammes des verres $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).	55
Figure III. 6. Thermogrammes des verres $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 30$ % mol).	55
Figure III. 7. Variation de T_g en fonction de la teneur en MoO_3 pour les verres de composition $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol).....	57
Figure III. 8. Variation de T_g en fonction de la teneur en Li_2O pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).....	57
Figure III. 9. Variation de T_g en fonction de la teneur en Fe_2O_3 pour les verres de composition $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 30$ % mol).....	58
Figure III. 10. Variation de la densité et du volume molaire en fonction de la teneur en MoO_3 pour les verres de composition $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol).....	60
Figure III. 11. Variation de la densité et du volume molaire en fonction de la teneur en Li_2O pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).....	60
Figure III. 12. Variation de la densité et du volume molaire en fonction de la teneur en Fe_2O_3 pour les verres de composition $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 30$ % mol).....	61
Figure III. 13. Micrographe MEB (a) et Spectre EDS (b) du verre KMoP-1.	62
Figure III. 14. Micrographe MEB (a) et Spectre EDS (b) du verre KMoP-2.	63
Figure III. 15. Micrographe MEB (a) et Spectre EDS (b) du verre KMoP-3.	64
Figure III. 16. Micrographe MEB (a) et Spectre EDS (b) du verre KMoP-4.	65
Figure III. 17. Micrographe MEB (a) et Spectre EDS (b) du verre KMoP-5.	66
Figure III. 18. Micrographe MEB (a) et Spectre EDS (b) du verre KMoP-6.	67
Figure III. 19. Micrographe MEB (a) et Spectre EDS (b) du verre KMoP-7.	68
Figure III. 20. Perte de masse (%) en fonction du temps d'immersion dans une solution de pH =5,18 des verres de la série I.....	71

Figure III. 21. Perte de masse (%) en fonction du temps d'immersion dans une solution de pH =10,65 de verres la série I.	71
Figure III. 22. Evolution de la vitesse de dissolution des verres de la série III en fonction du temps d'immersion et de la teneur en Fe ₂ O ₃ à pH=1,14.	74
Figure III. 23. Evolution de la vitesse de dissolution des verres de la série III en fonction du temps d'immersion et de la teneur en Fe ₂ O ₃ à pH=7,75.	74
Figure III. 24. Evolution de la vitesse de dissolution des verres de la série III en fonction du temps d'immersion et de la teneur en Fe ₂ O ₃ à pH=12.	75
Figure IV. 1. Spectres IR des verres de composition.....	80
Figure IV. 2. Spectres Raman des verres de composition	81
Figure IV. 3. Spectres IR des verres de composition.....	84
Figure IV. 4. Spectres Raman des verres de composition	85
Figure IV. 5. Spectres IR des verres de composition.....	89
Figure IV. 6. Spectres Raman des verres de composition	90
Figure IV. 7. Représentation schématique d'un spectre Mössbauer avec le déplacement isomérique (δ) et la fractionnement quadripolaire ΔE_Q indiqués.	93
Figure IV. 8. Spectres Mössbauer du ⁵⁷ Fe recueillis à 300 K pour les verres xFe ₂ O ₃ -(40-x)K ₂ O-10MoO ₃ -50P ₂ O ₅ . Exp. est la donnée expérimentale, Cal. est le spectre calculé, "D ₁ " et "D ₂ " sont les doublets 1 et 2, respectivement.	94
Figure V. 1. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température à 15 kHz pour les verres de composition xLi ₂ O-(25-x)K ₂ O-25MoO ₃ -50P ₂ O ₅ (0 ≤ x ≤ 20 % mol).	104
Figure V. 2. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température à 20 kHz pour les verres de composition xLi ₂ O-(25-x)K ₂ O-25MoO ₃ -50P ₂ O ₅ (0 ≤ x ≤ 20 % mol).	104
Figure V. 3. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température à 25 kHz pour les verres de composition xLi ₂ O-(25-x)K ₂ O-25MoO ₃ -50P ₂ O ₅ (0 ≤ x ≤ 20 % mol).	105
Figure V. 4. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température à 30 kHz pour les verres de composition xLi ₂ O-(25-x)K ₂ O-25MoO ₃ -50P ₂ O ₅ (0 ≤ x ≤ 20 % mol).	105

Figure V. 5. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-1.....	106
Figure V. 6. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-2.....	106
Figure V. 7. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-3.....	107
Figure V. 8. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-4.....	107
Figure V. 9. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-5.....	108
Figure V. 10. Evolution des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température à 15 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).	115
Figure V. 11. Evolution des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température à 20 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).	115
Figure V. 12. Evolution des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température à 25 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).	116
Figure V. 13. Evolution des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température à 30 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).	116
Figure V. 14. Evolution des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-1.....	117
Figure V. 15. Evolution des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-2.....	117
Figure V. 16. Evolution des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-3.....	118
Figure V. 17. Evolution des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-4.....	118
Figure V. 18. Evolution des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-5.....	119
Figure V. 19. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ à 15 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).....	127

Figure V. 20. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ à 20 kHz pour les verres de composition $xLi_2O-(25-x)K_2O-25MoO_3-50P_2O_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).....	127
Figure V. 21. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ à 25 kHz pour les verres de composition $xLi_2O-(25-x)K_2O-25MoO_3-50P_2O_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).....	128
Figure V. 22. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ à 30 kHz pour les verres de composition $xLi_2O-(25-x)K_2O-25MoO_3-50P_2O_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).....	128
Figure V. 23. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ et la fréquence pour le verre LiKMoP-1.....	129
Figure V. 24. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ et la fréquence pour le verre LiKMoP-2.....	129
Figure V. 25. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ et la fréquence pour le verre LiKMoP-3.....	130
Figure V. 26. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ et la fréquence pour le verre LiKMoP-4.....	130
Figure V. 27. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ et la fréquence pour le verre LiKMoP-5.....	131
Figure V. 28. Variation de l'énergie d'activation à différentes fréquences de mesures pour les verres de composition $xLi_2O-(25-x)K_2O-25MoO_3-50P_2O_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol) en fonction du rapport Li_2O/K_2O	132

TABLE DES MATIERES

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS.....	ii
RESUME	v
ABSTRACT.....	vi
LISTE DES PUBLICATIONS	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES	x
TABLE DES MATIERES	xv
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I :

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Introduction	4
I. 2. Qu'est-ce qu'un verre ?	4
I. 2. 1. Aspect structural	4
I. 2. 2. Aspect thermodynamique	6
I. 3. Condition de vitrification	9
I. 3. 1. Substances vitrifiables	9
I. 3. 2. Rôle des oxydes dans le réseau du verre	9
I. 3. 3. Théorie structurale	10
I. 4. Propriétés des verres	16
I. 4. 1. Propriétés rhéologiques	16
I. 4. 2. Propriétés électriques et diélectriques	18
I. 4. 3. Propriétés mécaniques	23

I. 4. 4.	Propriétés thermiques	26
I. 4. 5.	Propriétés optiques	27
I. 4. 6.	Propriétés chimiques.....	29
I. 5.	Les verres de phosphates.....	30
I. 5. 1.	Structure générale des réseaux phosphatés.....	31
I. 5. 2.	Entités structurales et classification des phosphates.....	31
I. 5. 3.	Particularité des verres phosphatés.....	33
I. 6.	Conclusion.....	34

CHAPITRE II :

METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

II. 1.	Introduction	36
II. 2.	Synthèse des verres.....	36
II. 2. 1.	Choix de la matrice	36
II. 2. 2.	Élaboration des verres.....	38
II. 3.	Techniques de caractérisation.....	39
II. 3. 1.	Diffraction des rayons X (DRX)	39
II. 3. 2.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	40
II. 3. 3.	Mesure de la densité et du volume molaire	41
II. 3. 4.	Étude de la durabilité chimique	42
II. 3. 5.	Études spectroscopiques.....	44
II. 3. 6.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	46
II. 3. 7.	Étude des propriétés électriques et diélectriques	47
II. 4.	Conclusion.....	49

CHAPITRE III :

CARACTERISATION ET ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUE DES VERRES ELABORES

III. 1.	Introduction	50
III. 2.	Diffraction des rayons-X	51
III. 3.	Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	53
III. 4.	Densité et volume molaire.....	58
III. 5.	Analyse par MEB-EDX.....	61
III. 6.	Durabilité chimique	69
III. 6. 1.	Variation de la perte de masse.....	69
III. 6. 2.	Evolution du taux de dissolution (D_R).....	72
III. 7.	Conclusion	75

CHAPITRE IV :

CARACTERISATION STRUCTURALE PAR SPERCTROSCOPIES INFRAROUGE, RAMAN ET MÖSSBAUER

IV. 1.	Introduction	78
IV. 2.	Série $(50-x)K_2O-xMoO_3-50P_2O_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol).....	78
IV. 2. 1.	Spectroscopie Infrarouge.....	78
IV. 2. 2.	Spectroscopie Raman	79
IV. 3.	Série $xLi_2O-(25-x)K_2O-25MoO_3-50P_2O_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).....	83
IV. 3. 1.	Spectroscopie Infrarouge.....	83
IV. 3. 2.	Spectroscopie Raman	83
IV. 4.	Série $xFe_2O_3-(40-x)K_2O-10MoO_3-50P_2O_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol).....	87
IV. 4. 1.	Spectroscopie Infrarouge.....	87
IV. 4. 2.	Spectroscopie Raman	87
IV. 4. 3.	Spectroscopie Mössbauer	92

IV. 5.	Conclusion.....	95
--------	-----------------	----

CHAPITRE V :

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUE ET DIELECTRIQUE DES VERRES DU

SYSTEME $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

V. 1.	Introduction.....	97
V. 2.	Constante diélectrique (ϵ').....	97
V. 2. 1.	Influence de la composition et de la température.....	97
V. 2. 2.	Influence de la fréquence de mesure.....	98
V. 3.	Les pertes diélectriques ($\tan \delta$).....	108
V. 4.	Conductivité électrique (σ_{ac}).....	119
V. 5.	Conclusion.....	132
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....		108
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		110
ANNEXE : PREMIERES PAGES DES ARTICLES PUBLIES.....		126

INTRODUCTION GENERALE

Le verre est l'un des plus vieux matériaux utilisés et manufacturés par l'homme. Naturel, sous forme d'obsidienne dans les temps anciens et synthétisée depuis 5000 ans. Il est l'un des matériaux incontournables dans notre vie quotidienne. Ce matériau provient principalement de la fusion de silicates. La portion réservée aux autres familles de verre appelées « verres spéciaux », particulièrement les verres de phosphates est très restreinte jusqu'à aujourd'hui. Par ailleurs, les verres de phosphates ont attiré l'attention de chercheurs ces dernières décennies.

Les verres de phosphate ont des propriétés potentiellement intéressantes qui peuvent être utilisées dans diverses applications en raison de leurs propriétés physiques distinctes, notamment leur dureté, leur coefficient de dilatation thermique, leur faible température de fusion [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12], [13]. En plus, les verres phosphatés se développent dans de nombreuses technologies : vitrification des déchets radioactifs [14], conduction électrique [15], [16], joints verre-métal [17], source laser à l'état solide [18], matériaux biocompatibles [19] et matériaux diélectriques [20], [21]. Malheureusement, la faible durabilité chimique de ces verres limite leur application [22], [23]. Récemment, de nombreuses recherches ont été menées pour améliorer les propriétés structurales et chimiques des verres phosphatés par l'ajout d'halogénures ou d'oxydes de métaux alcalins, alcalino-terreux et de métaux de transition [24], [25], [26], [27].

Les verres de phosphate de molybdène ont été largement étudiés ces dernières années, car ils se sont révélés particulièrement intéressants pour leurs propriétés de transport ionique et électronique [28]. Des verres à base d'oxyde de molybdène ont été synthétisés dans divers systèmes binaires ou ternaires [29], [30], [31]. Xia Wu et al. [32] ont étudié les performances de stockage du lithium des verres du système binaire $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ en tant que matériau cathodique pour les batteries Li-ion. La structure des verres $\text{PbO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ a été étudiée par Koudelka et al. [33] à l'aide de la spectroscopie Raman et RMN. Les résultats ont montré une transformation des unités octaédriques MoO_6 en unités tétraédriques MoO_4 dans les verres à forte teneur en MoO_3 . Plus tard, ils ont étudié les verres du système ternaire $\text{BaO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [34]. L'étude a montré que le réseau vitreux a subi une dépolymérisation par l'incorporation d'unités de molybdate. Šubčík et al. [35] ont étudié la structure des verres $\text{ZnO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Pour les verres riches en oxyde de molybdène, la structure est caractérisée par la formation de plusieurs octaèdres MoO_6 interconnectés par des coins et des arêtes. L. Bih et al. [36] ont étudié la stabilité redox du molybdène dans les verres phosphatés du

système $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. Les résultats ont révélé que la structure n'affecte pas l'environnement local des espèces de Mo. Les cations de molybdène peuvent agir à la fois comme formateur et modificateur de réseau en fonction de leur concentration [37], [38].

En tant que l'un des meilleurs modificateurs, le potassium joue un rôle important non seulement dans le processus de fusion [39], mais il est également utilisé pour modifier les cations à faible champ magnétique afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques [40]. Des études caractéristiques des verres de molybdophosphate ont été réalisées par Selvaraj et al. [41], ils considèrent que les verres de molybdophosphate sont constitués d'un réseau d'octaèdres $[\text{MoO}_6/2]$ et de tétraèdres $[\text{POO}_3/2]$ reliés par les sommets. Des études de la durabilité chimique et des propriétés thermiques des systèmes binaires $\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ et ternaires $\text{K}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ont été rapportées par L. Abbas et al. [42]. Les résultats montrent que l'ajout de MoO_3 renforce le réseau et augmente à la fois la durabilité chimique et la température de transition vitreuse. Ainsi, le dopage de ces verres avec des traces d'autres éléments tels que les métaux alcalins (Li^+) modifie leur réseau vitreux et augmente par conséquent la conductivité ionique, ce qui les rend précieux pour la technologie de l'état solide [43]. Les verres à haute conductivité ionique attirent l'attention des scientifiques en raison de leur large éventail d'applications en tant qu'électrolytes solides dans les dispositifs électrochimiques tels que les batteries à haute densité énergétique et les capteurs [44].

Les verres contenant des ions de métaux de transition, en particulier Fe_2O_3 et MoO_3 ont suscité un intérêt considérable en raison de leur utilisation potentielle dans des dispositifs électrochimiques, électroniques et électro-optiques [45], [46], [47]. Ainsi, les verres de phosphate contenant du fer font actuellement l'objet de recherches à diverses fins techniques en raison de leur durabilité chimique exceptionnelle [48], de leur température de fusion relativement basse et de leur capacité élevée de stockage des déchets [49], [50], [51], [52], [53], [54], [55], [56].

L'objectif de cette étude portera sur la synthèse et la caractérisation des verres des systèmes $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$, $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ et $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$. Cette thèse est divisée en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à un bref historique et aux concepts généraux des verres, la structure, propriétés rhéologiques, électriques, diélectriques, mécaniques, thermiques, optiques et chimiques, etc.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les techniques d'analyses et de caractérisation utilisées dans cette étude, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la microscopie électronique à balayage (MEB) équipée d'une sonde EDX, la spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier, Spectroscopie de diffusion Raman et spectroscopie Mössbauer. En plus, nous exposons les méthodes des mesures physico-chimiques à savoir, les grandeurs électriques et diélectriques, la durabilité chimique, la densité et le volume molaire.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de l'analyse radiocristallographique (DRX), l'analyse par DSC, les mesures de la densité et du volume molaire, MED/EDX et la durabilité chimique.

Les méthodes de caractérisation par spectroscopie Infrarouge, Raman et Mössbauer seront présentées dans **le quatrième chapitre**.

Un **cinquième et dernier chapitre** portera sur l'étude du comportement électrique et diélectrique des verres du système $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. L'effet de la composition, de la fréquence et de la température a été étudié. Ainsi les mesures de la constante diélectrique (ϵ'), des pertes diélectriques et de la conductivité électrique ont été réalisés.

Le mémoire se termine par une conclusion générale qui mettra en exergue les résultats les plus pertinents obtenus au cours de ce travail de thèse, clôt ce manuscrit tout en dégageant quelques perspectives ouvertes par cette étude.

CHAPITRE I :

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Introduction

Le verre existe depuis des centaines de milliers d'années en tant que substance naturelle. Il a été employé par les premiers humains il y a environ 100 000 ans sous la forme d'obsidienne, qui est du verre naturel d'origine volcanique. Ils l'ont utilisé pour créer des outils, des armes tranchantes et des bijoux. Les premiers verres créés par l'homme ont vu le jour en Mésopotamie, en Syrie ou en Égypte.

Malgré ses nombreuses qualités et les avantages qu'il offre dans le domaine de la construction, le verre demeure un matériau sous-estimé dans notre pays. Pourtant, son utilisation devient de plus en plus indispensable chez nous.

I. 2. Qu'est-ce qu'un verre ?

Plusieurs définitions sont utilisées pour décrire le verre. Les verres sont généralement obtenus en refroidissant un liquide de manière suffisamment rapide pour éviter la cristallisation. Selon l'Encyclopédie Universalis (Reyches, 1989), différentes perspectives donnent des définitions du verre, notamment :

- Définition courante : un solide formé par le refroidissement d'un liquide.
- Définition structurale : un solide non cristallin.
- On peut également considérer le verre comme un assemblage tridimensionnel désordonné de groupements structuraux fondamentaux, similaires à ceux de l'état cristallin.
- Définition thermodynamique : un matériau hors d'équilibre, avec une énergie supérieure à celle des produits cristallisés correspondants, et dont le retour à une situation plus stable (cristallisation) nécessite des durées considérables.

Selon l'American Society for Testing Materials (1945) [57], le verre est un matériau inorganique produit par fusion, qui a été refroidi de manière à prévenir la cristallisation. Selon Zarzycki [58], un verre est un solide non cristallin présentant une transition vitreuse. Selon Sholze [59], le verre est un liquide surfondu figé.

Il est vrai que plusieurs auteurs utilisent les termes "non cristallin" et "amorphe" de manière interchangeable, ce qui peut créer de la confusion. En réalité, les solides amorphes et le verre font partie de la catégorie des solides non cristallins, mais ils ne sont pas nécessairement synonymes. Les définitions structurale et thermodynamique du verre permettent de clarifier cette distinction.

I. 2. 1. Aspect structural

Le verre est classifié comme un matériau amorphe, ce qui signifie qu'il n'a pas de structure cristalline définie. En conséquence, il présente un désordre structural significatif à l'échelle

microscopique. La structure atomique du verre est telle qu'il n'y a pas d'ordre à grande distance observé dans un échantillon de verre donné.

Une analogie souvent utilisée est de considérer le verre comme ayant un réseau tridimensionnel, similaire à celui d'un cristal. Cependant, la différence clé réside dans le fait que, dans le verre, seul l'ordre à courte distance est préservé. En d'autres termes, les atomes ou les molécules dans un verre peuvent être relativement bien arrangés à proximité les uns des autres, mais cet arrangement ne se répète pas de manière régulière sur de longues distances, comme cela se produit dans les cristaux.

Ainsi, le verre présente un désordre structurel qui le distingue des solides cristallins, où l'ordre à longue portée est caractéristique. Cette absence d'ordre à grande distance est une caractéristique fondamentale du verre en tant que matériau amorphe et non cristallin.

La **Figure I.1** illustre la structure en deux dimensions d'un cristal (a) et d'un verre (b). Dans les deux cas, une structure organisée est clairement visible à courte distance. Par exemple, chaque cation est entouré de 3 anions dans les deux cas. Cependant, à grande distance, une différence fondamentale se manifeste : dans le cristal, un motif se répète de manière régulière sur toute la structure, tandis que dans le verre, les unités sont disposées de manière désordonnée.

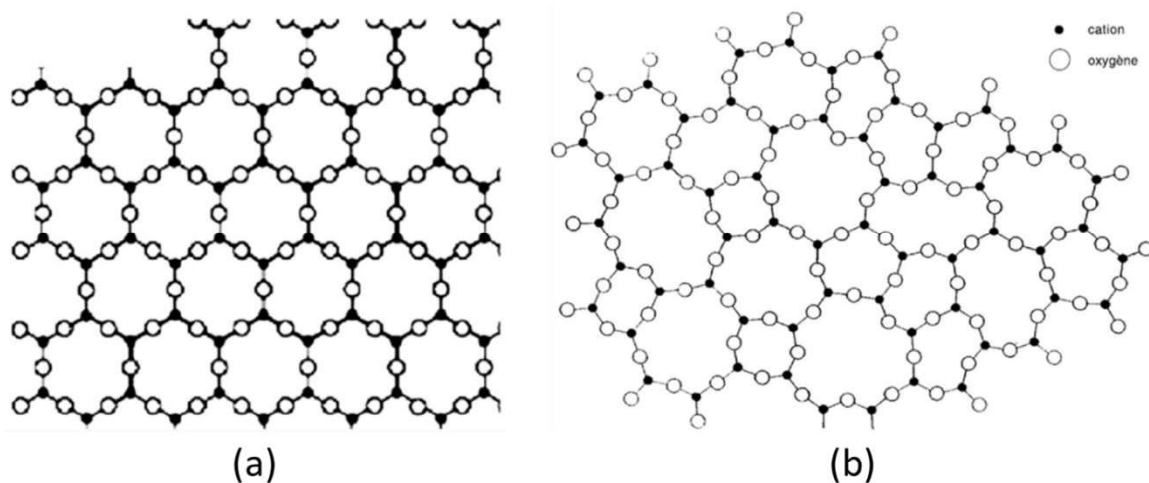


Figure I. 1. La structure en deux dimensions d'un cristal (a) et d'un verre (b).

La technique de Diffraction des Rayons-X (DRX) est l'un des principaux moyens de caractériser et de distinguer un solide cristallin d'un solide non cristallin, comme le montre la **Figure I.2**. En raison de sa structure amorphe, les verres produisent, lors de la diffraction des rayons X, un halo de diffusion. Ils ne présentent pas les pics de Bragg caractéristiques des cristaux, qui sont étroits et intenses, et dont la position et l'intensité reflètent une disposition ordonnée. Ces pics de Bragg permettent de définir la structure de la maille cristalline et donc la position précise des atomes les

uns par rapport aux autres. En revanche, les verres ne manifestent pas cette périodicité ni cet ordre à longue distance dans leur diagramme de diffraction.

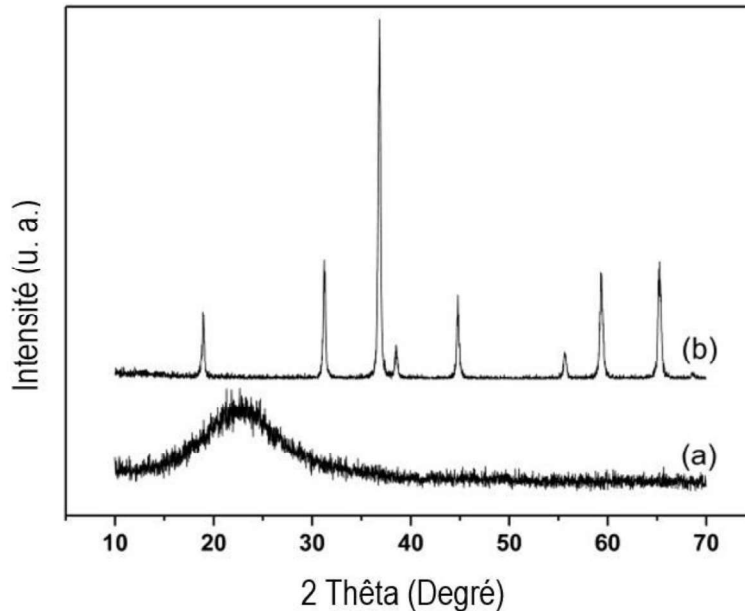


Figure I. 2. Diffractogrammes de rayons X de deux composés : (a) vitreux et (b) cristallin.

I. 2. 2. Aspect thermodynamique

D'un point de vue thermodynamique, la formation du verre résulte de la solidification d'une phase liquide surfondue jusqu'à atteindre le point de transition vitreuse, noté T_g . Cette transition vitreuse est bien illustrée par l'évolution du volume en fonction de la température, comme le montre la **Figure I.3**. Lorsque l'on refroidit un liquide en dessous de sa température de fusion T_f , l'état thermodynamiquement le plus stable est la cristallisation (car elle correspond à une enthalpie minimale). Cela signifie que, du point de vue de la thermodynamique, le verre est considéré comme un état hors d'équilibre. À la température T_f , une discontinuité est observée dans le graphique. Toutefois, si le liquide refroidit rapidement ou si sa viscosité devient très élevée, la cristallisation n'a pas le temps de se produire, et le résultat est un liquide surfondu.

Au fur et à mesure que le refroidissement se poursuit, la viscosité du liquide augmente de manière exponentielle, et le liquide surfondu devient pratiquement solide. Lorsque la viscosité atteint le seuil de 10^{13} poises, la rigidité empêche les mouvements microscopiques locaux, ce qui se traduit par un changement de pente dans l'enthalpie H . À ce stade, un solide présentant le désordre structural d'un liquide est obtenu. La température à laquelle ce changement se produit, est appelée température de transition vitreuse, T_g . En dessous de T_g , le matériau devient un solide tout en conservant le désordre structural caractéristique d'un liquide, ce qui définit un verre.

Il est important de noter que la température de transition vitreuse n'est pas strictement constante pour un système donné, elle diminue de manière mesurable lorsque la vitesse de refroidissement diminue, comme le montre la **Figure I.4**.

En pratique, un verre peut être caractérisé par sa courbe d'analyse thermique différentielle, comme illustré dans la **Figure I.5**. La température de transition vitreuse T_g se manifeste de manière endothermique, tandis que la cristallisation T_c présente un effet exothermique.

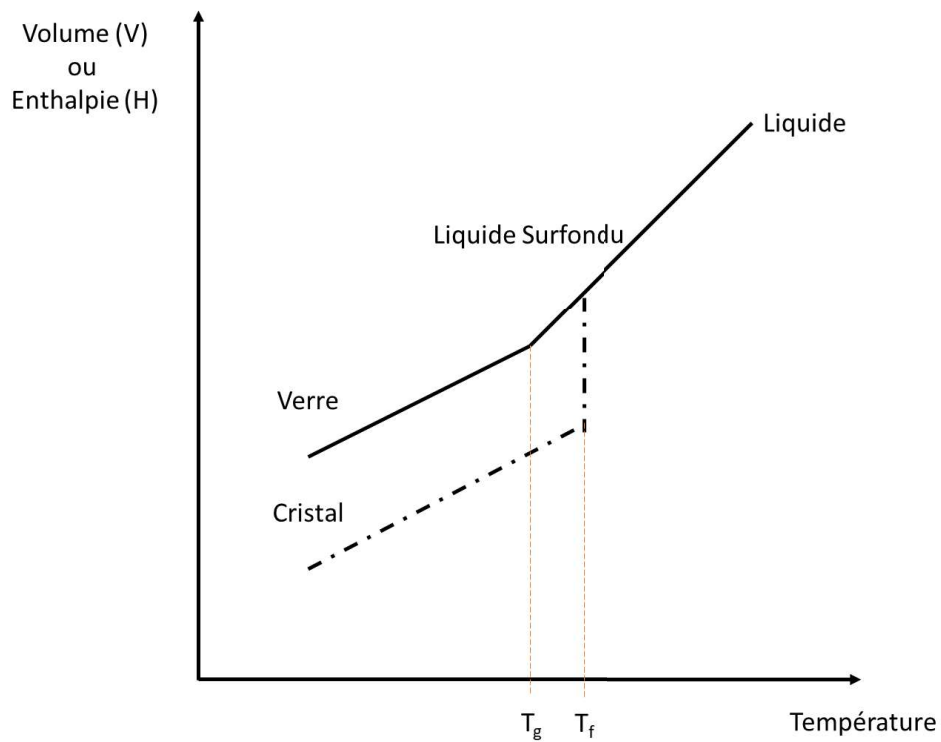


Figure I. 3. Variation du volume spécifique avec la température.

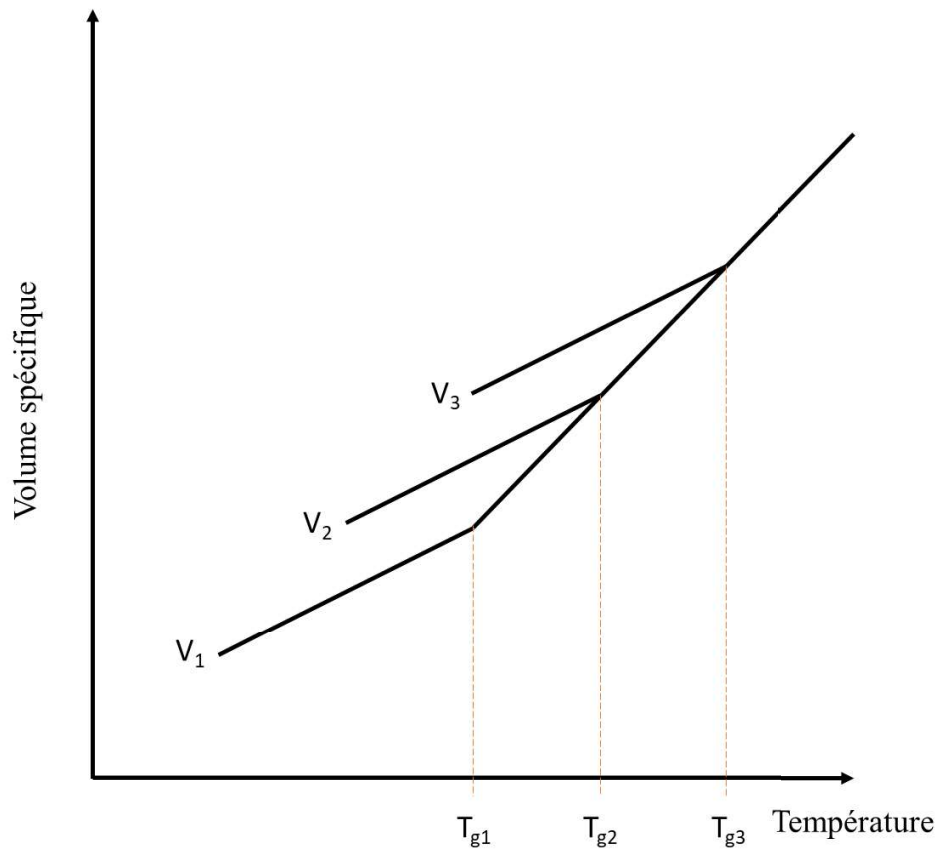


Figure I. 4. Influence de la vitesse de refroidissement sur la température de transition vitreuse d'un verre.

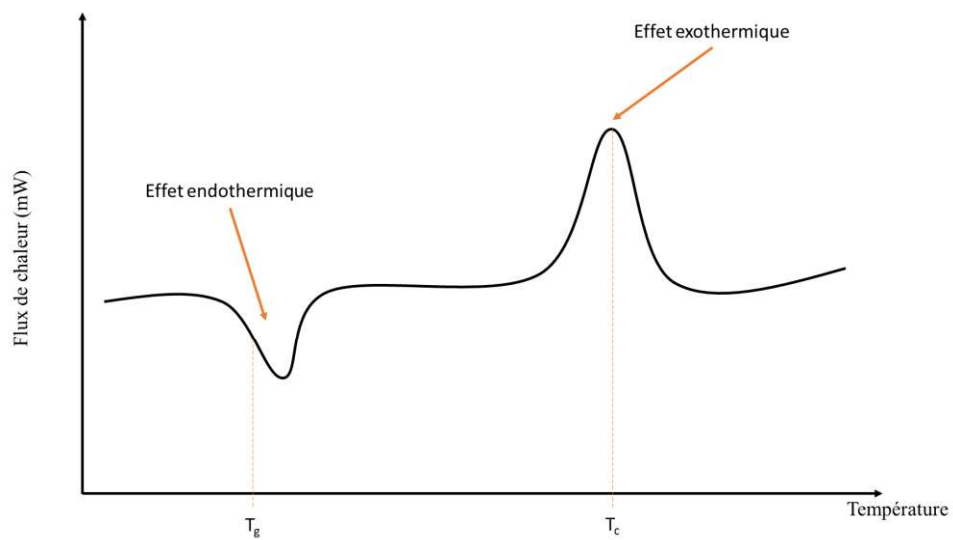


Figure I. 5. Courbe typique d'analyse thermique DSC d'un verre : T_g représente la température de transition vitreuse et T_c la température de cristallisation.

I. 3. Condition de vitrification

I. 3. 1. Substances vitrifiables

En raison de son caractère amorphe, le verre est soumis à très peu de contraintes stœchiométriques. Par conséquent, il peut contenir une vaste gamme d'éléments et présenter des compositions extrêmement complexes. Il existe différents types de composés vitrifiables :

-**Les verres d'oxydes** : SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 . Chacun de ces oxydes peut former un verre soit seul soit avec d'autre oxydes.

-**Les verres d'halogénures** (fluorozirconates, fluoroborates, fluorophosphates...) qui ne comportent pas d'oxygène dans leur structure et ont des propriétés optiques intéressantes.

-**Les verres chalcogénures** qui sont des verres basés sur l'association des éléments du groupe VI (S, Se, Te) à ceux du groupe V (Si, Ge). Ces verres ne contiennent pas d'oxygène et sont utilisés pour leurs propriétés optiques de transmission dans l'infrarouge.

-**Les verres métalliques** qui regroupent les alliages des métaux de transition-métalloïde (Si, Ge, P, C, B) et des alliages métal-métal. Ils possèdent de propriétés mécaniques intéressantes et une haute résistance à la corrosion.

- **Sels fondus** (système K_2CO_3 - MgCO_3).

- **Polymères.**

- **Composés moléculaires** (glucose, glycérol...).

I. 3. 2. Rôle des oxydes dans le réseau du verre

Les oxydes jouent un rôle physico-chimique très important. Selon leur mode d'association entre eux dans le verre, ils modifient considérablement la structure et les propriétés du verre. Les cations qui entrent dans la composition des verres peuvent être classés en trois catégories en fonction du rôle structural qu'ils jouent lors de la formation du verre : les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les intermédiaires.

- **Les formateurs de réseau** : Ce sont les éléments dont les oxydes sont capables de former, à eux seuls, une structure vitreuse en établissant des liaisons qui créent un réseau désordonné de polyèdres. Le formateur le plus courant est le silicium (Si), généralement sous forme d'oxyde de silicium (SiO_2), également connu sous le nom de silice. Il s'agit de l'oxyde formateur de verre par excellence. D'autres oxydes formateurs de réseau, capables de fournir la viscosité nécessaire, peuvent être utilisés en remplacement d'une partie de la

silice. Par exemple, l'anhydride borique (B_2O_3) est utilisé pour fabriquer des verres borosilicatés, comme le célèbre Pyrex. Ces verres se caractérisent par un faible coefficient de dilatation thermique et de faibles pertes diélectriques, ce qui les rend intéressants pour l'industrie des ampoules. D'autres éléments formateurs de réseau tels que le phosphore (P) sous forme d'oxyde de phosphore (P_2O_5), le germanium (Ge) sous forme d'oxyde de germanium (GeO_2) et l'arsenic (As) sous forme d'oxyde d'arsenic (As_2O_5) peuvent également être utilisés.

- **Les modificateurs de réseau :** Ce sont des éléments qui perturbent ou dépolymérisent les liaisons covalentes du réseau vitreux, créant ainsi des oxygènes non pontants. Ces oxygènes sont ensuite neutralisés électriquement par une liaison ionique avec un modificateur tel que les éléments alcalins, alcalino-terreux, les éléments de transition ou les terres rares. Les modificateurs sont utilisés pour apporter diverses propriétés au verre.
- **Les intermédiaires :** Ces éléments peuvent jouer un rôle de formateur ou de modificateur en fonction de leur coordinence. Par conséquent, au sein d'un même verre, ils peuvent occuper une position mixte, une partie étant considérée comme formatrice et l'autre comme modificatrice. Parmi les principaux éléments intermédiaires dans les verres d'oxydes, on trouve l'aluminium (Al), le fer (Fe), le titane (Ti) et le zinc (Zn).

Cette classification des cations dans la composition des verres permet de mieux comprendre comment les différents éléments contribuent à la formation et aux propriétés des verres d'oxydes.

I. 3. 3. Théorie structurale

Les critères structuraux de la classification des cations dans la composition des verres prennent en compte deux aspects importants : le nombre de coordination, c'est-à-dire le nombre d'atomes d'oxygène auxquels un cation est lié et les forces de liaison.

- Le nombre de coordination : Ce critère évalue combien d'atomes d'oxygène sont en liaison avec un cation donné. Il détermine en grande partie la structure tridimensionnelle du réseau du verre. Par exemple, les cations formateurs de réseau, tels que le silicium (Si), sont généralement tétraédriques, ce qui signifie qu'ils sont liés à quatre atomes d'oxygène voisins dans une configuration tétraédrique. Les modificateurs de réseau, en revanche, peuvent avoir une coordination variable, ce qui perturbe la structure du réseau en créant des défauts et des oxygènes non pontants.
- Les forces de liaison : Les forces de liaison entre les cations et les anions (en général, les oxygènes) sont essentielles pour déterminer la stabilité de la structure du verre. Les liaisons covalentes sont fortes et favorisent la formation de réseaux tridimensionnels solides, tandis

que les liaisons ioniques sont plus faibles et créent des zones de charge positive et négative dans la structure. Les cations modificateurs, en particulier, introduisent des liaisons ioniques dans le réseau, ce qui perturbe les liaisons covalentes, conduisant ainsi à des oxygènes non pontants.

En combinant ces deux critères, le nombre de coordination et les forces de liaison, on peut comprendre comment les différents cations interagissent dans la structure du verre et comment ces interactions affectent les propriétés du verre, telles que la densité, la viscosité et les propriétés thermiques et optiques. Cette classification structurale est essentielle pour la conception et la compréhension des propriétés des verres d'oxydes.

I. 3. 3. 1. Modèles structuraux

i. Critère de Goldschmidt

En cherchant les conditions de vitrification pour les oxydes simples de formule stœchiométrique A_mO_n , Goldschmidt [60] a émis l'hypothèse que le critère déterminant pourrait être le rapport r_A/r_O , qui représente le rapport des rayons ioniques du cation A et de l'oxygène O. Selon cette hypothèse, pour les oxydes capables de former des verres, ce rapport devrait se situer entre 0,2 et 0,4.

Cependant, en utilisant les concepts classiques de cristalochimie, il est possible de comprendre pourquoi cette plage a été suggérée. En effet, dans les structures ioniques, ce rapport r_A/r_O est directement lié au nombre de coordination du cation central. Ainsi, la plage proposée par Goldschmidt implique une coordination tétraédrique du cation central.

En d'autres termes, pour qu'un oxyde puisse former un verre, il serait nécessaire que le cation A soit arrangé de manière à former des liaisons avec quatre atomes d'oxygène voisins dans une configuration tétraédrique. Cette hypothèse de Goldschmidt a contribué à la compréhension des conditions nécessaires à la vitrification des oxydes et à la formation de verres. Elle relie la coordination du cation à la capacité de l'oxyde de former un réseau tridimensionnel désordonné, caractéristique des verres.

ii. Critère de Zachariasen

L'examen approfondi de différents cas a révélé que le critère de Goldschmidt était insuffisant. Par exemple, l'oxyde de BeO, bien qu'il satisfasse au critère de Goldschmidt, s'est avéré impossible à vitrifier. En 1932, Zachariasen [61] a repris le problème et a établi un ensemble de règles qui ont eu un impact majeur sur la recherche en matière de verres. Son analyse reposait sur les considérations suivantes :

a). Les forces de liaison interatomiques dans le verre et dans le cristal doivent être semblables, étant donné les propriétés mécaniques similaires des deux types de solides.

b). Comme les cristaux, les verres doivent être constitués d'un réseau tridimensionnel étendu, mais contrairement aux cristaux, le réseau des verres n'est pas symétrique et périodique, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'ordre à longue distance. Ce désordre dans le réseau introduirait une distribution des forces de liaison, expliquant ainsi la rupture progressive de ces liaisons à mesure que le verre est chauffé, ce qui correspond à la décroissance graduelle de la viscosité. De plus, le désordre du réseau expliquerait pourquoi les verres ont un contenu énergétique supérieur à celui des cristaux.

Zachariasen a démontré que pour qu'un oxyde puisse former un verre, il devait satisfaire à l'ensemble des règles suivantes :

- 1). Le nombre de coordination du cation A doit être faible.
- 2). Un ion oxygène ne peut pas être lié à plus de deux cations A.
- 3). Les polyèdres doivent être reliés par leurs sommets et non par leurs arêtes ou leurs faces.
- 4). Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent appartenir à d'autres polyèdres.

Zachariasen a ensuite examiné les possibilités de vitrification en fonction de la stœchiométrie de l'oxyde. Les oxydes A_2O ou AO ne pouvaient pas satisfaire aux règles précédentes et ne devraient donc pas former de verres. Effectivement, aucun des oxydes des éléments des groupes I et II ne forme de verre. Les règles 2, 3 et 4 étaient satisfaites dans les oxydes A_2O_3 lorsque les oxygènes formaient des triangles autour des atomes A, dans les oxydes AO_2 et A_2O_5 lorsque les oxygènes formaient des tétraèdres, et dans les oxydes AO_3 et A_2O_7 lorsqu'ils formaient des octaèdres. Cependant, ne connaissant pas d'exemple de formation de verre dans ce groupe, Zachariasen a conclu que seuls les arrangements triangulaires et tétraédriques satisfaisant aux conditions de la règle 1 qu'il a rendue plus spécifique : "le nombre des oxygènes entourant A doit être 3 ou 4".

En examinant systématiquement les propriétés de coordination des cations dans différents oxydes cristallisés, Zachariasen a conclu que seuls B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 et As_2O_3 avaient effectivement été vérifiés comme formant des verres. Tous ces oxydes satisfont aux règles énoncées. Par exemple, la structure de SiO_2 et GeO_2 est basée sur des tétraèdres (AO_4), tandis que celle de B_2O_3 et As_2O_3 est basée sur des triangles (AO_3). Ces règles ont jeté les bases de la compréhension de la vitrification des oxydes et ont guidé la recherche sur les verres pendant de nombreuses années.

iii. Critère de Poulain

En 1989, M. Poulain [62] a développé un modèle basé sur le concept d'empilement désordonné compact pour les verres multi-composants halogénés. Ce modèle est soumis aux conditions suivantes :

- 1). La configuration énergétique du verre doit être proche de celle du cristal correspondant.
- 2). Les atomes dans le verre doivent être arrangés de manière à assurer une faible mobilité ionique, afin d'empêcher la cristallisation, même à des vitesses de refroidissement modérées.
- 3). Il doit y avoir un ordre cristallographique à courte distance, mais une absence d'ordre à longue distance.

Ces conditions ont conduit Poulain à proposer un modèle d'empilement compact mixte impliquant à la fois les anions et les cations de grande taille, qui jouent un rôle structural similaire dans le verre. Selon ce modèle, les sites vides situés à proximité des cations resteraient vides en raison de répulsions électrostatiques. De plus, ces cations empêcheraient la diffusion des autres cations, également en raison d'interactions électrostatiques. La formation du verre dépend donc des forces ioniques cationiques et anioniques, selon le critère : $2.5 < F_c/F_a < 10$

Où F_c représente les forces ioniques du cation, et F_a représente les forces ioniques de l'anion. La force ionique est le rapport entre la charge et le rayon ionique.

En respectant ces critères, le modèle de Poulain permet de mieux comprendre comment les verres multi-composants halogénés se forment en préservant une structure désordonnée tout en évitant la cristallisation. Il met en évidence l'importance de l'arrangement des ions cationiques et anioniques dans le processus de vitrification.

I. 3. 3. 2. Modèles cristallochimiques

i. Critère de Stanworth

En 1948, Stanworth [63] a entrepris de rechercher une relation entre le degré de covalence et d'ionicité de la liaison M-O (liaison entre un métal M et un oxygène O) et la capacité des matériaux à former des verres. Il a basé sa recherche sur le concept d'électronégativité et a défini l'ionicité de la liaison comme la différence entre l'électronégativité de l'oxygène et celle de l'élément métallique associé. Cette différence reflète la nature de la liaison chimique ; plus cette différence est faible, plus la liaison tend à être covalente.

Ainsi, selon cette approche, un oxyde présentant une liaison covalente aura davantage tendance à former des structures polymérisées à l'état liquide, ce qui est favorable à la vitrification. En d'autres termes, des liaisons plus covalentes dans les oxydes favorisent la formation de verres, car elles conduisent à une plus grande prédisposition à maintenir un désordre structurel dans l'état liquide, ce qui empêche la cristallisation.

Ce modèle de Stanworth met en évidence le rôle de la nature des liaisons chimiques dans la formation des verres et s'appuie sur des considérations d'électronégativité pour expliquer pourquoi certains matériaux ont une plus grande propension à former des verres que d'autres.

ii. Critère de Sun

Sun [64] a proposé une hypothèse concernant la vitrification des liquides par refroidissement rapide. Selon lui, pour qu'un liquide puisse être vitrifié par trempe thermique, il faut que les atomes soient déjà arrangés en entités polymérisées avec des liaisons suffisamment solides pour empêcher tout réarrangement atomique vers une structure cristalline.

Ce critère dépend de l'énergie de dissociation de l'oxyde M_mO_n , qui se calcule comme suit :

$$E_d = \frac{1}{m} \Delta H_f^\circ(M_mO_n \text{ crist.}) - \Delta H_f^\circ(M_{\text{gaz}}) - \frac{n}{m} \Delta H_f^\circ(O_{\text{gaz}}) \quad (\text{I.1})$$

Dans cette équation (I.1), $\Delta H_f^\circ(M_mO_n \text{ crist.})$ représente l'enthalpie standard de formation de l'oxyde M_mO_n sous forme cristalline, $\Delta H_f^\circ(M_{\text{gaz}})$ représente l'enthalpie standard de formation du gaz d'atomes M, et $\Delta H_f^\circ(O_{\text{gaz}})$ représente l'enthalpie standard de formation du gaz d'atomes O. Les paramètres m et n sont les coefficients stœchiométriques de l'oxyde M_mO_n .

En divisant cette énergie (qui est l'énergie nécessaire pour transformer le cristal en un gaz d'atomes M et O) par N_c , qui représente la coordinence de M, on obtient le nombre F_1 , qui servira de critère pour classer les oxydes en tant que formateurs ou modificateurs selon Sun :

$$F_1 = \frac{E_d}{N_c} \quad (\text{I.2})$$

Selon ce critère, les formateurs seraient caractérisés par $F_1 = 81$ kcal/mol, tandis que les modificateurs auraient un F_1 de 60 kcal/mol.

Ce modèle de Sun se base sur l'idée que la formation de verres dépend de la stabilité des liaisons chimiques et de la capacité des atomes à maintenir une structure polymérisée dans l'état liquide, empêchant ainsi la cristallisation. Il utilise l'énergie de dissociation de l'oxyde pour évaluer cette stabilité.

iii. Critère de Rawson

En 1967, Rawson [65] a proposé une modification du critère de Sun pour évaluer la vitrification des oxydes. Dans cette version modifiée, le facteur F1 (proposé par Sun) est divisé par la température de fusion de l'oxyde. Cette modification vise à prendre en compte le fait qu'un oxyde a plus de facilité à vitrifier lorsque l'énergie thermique à dissiper lors du refroidissement est faible.

Cependant, malgré cette modification, le critère de Rawson souffre de nombreuses exceptions et ne peut pas expliquer la vitrification de manière complète. La formation de verres est un processus complexe qui dépend de multiples facteurs, notamment la structure atomique, la composition chimique, et les conditions de refroidissement. Par conséquent, même les critères modifiés peuvent ne pas toujours prédire de manière précise la capacité d'un oxyde à former un verre.

La vitrification est un domaine de recherche complexe, et il existe encore des limites à notre compréhension de ce processus. Les modèles et critères proposés par différents chercheurs constituent des outils utiles pour évaluer la probabilité de vitrification, mais ils ne sont pas toujours applicables de manière universelle à tous les types d'oxydes et de matériaux.

I. 3. 3. 3. Critères thermo-cristallochimiques

L'approche cristallographique et l'approche thermodynamique fournissent des réponses complémentaires au problème de la vitrification. Les travaux de recherche ont souvent cherché à intégrer ces deux perspectives pour obtenir une compréhension plus complète du processus de vitrification.

Portier et al. [66] ont notamment proposé un critère qui combine ces deux approches. Leur critère repose sur l'observation que les formateurs présentent deux caractéristiques distinctes : une chaleur de formation élevée et un rayon ionique du cation faible.

En d'autres termes, selon ce critère :

- 1). Les formateurs ont une chaleur de formation élevée, indiquant une forte énergie nécessaire pour former ces composés.
- 2). Les formateurs ont un rayon ionique du cation faible, suggérant une compacité atomique qui favorise la formation d'un réseau polymérisé.

Ainsi, en combinant ces deux caractéristiques, le critère de Portier et al. cherche à identifier les oxydes qui sont à la fois énergétiquement coûteux à former et qui présentent une disposition atomique favorable à la vitrification.

Cette approche intégrée illustre la complexité du processus de vitrification, impliquant à la fois des considérations thermodynamiques et cristallochimiques. Les chercheurs continuent d'explorer de nouveaux critères et modèles pour mieux prédire et comprendre les mécanismes sous-jacents à la formation de verres.

I. 4. Propriétés des verres

Au fil des siècles, grâce à l'amélioration des techniques de fabrication des verres d'oxydes et à la modification de leur composition, les domaines d'application de ce matériau se sont diversifiés en fonction de leurs propriétés.

I. 4. 1. Propriétés rhéologiques

I. 4. 1. 1. Viscosité

La viscosité est une propriété qui mesure la résistance d'un matériau à l'écoulement lorsqu'il est soumis à une force sur une surface donnée. Cette propriété est particulièrement importante dans le cas du verre, notamment lorsqu'il est chauffé dans la plage de température entre 1000 et 1400°C.

Dans cette plage température, les molécules constituant le verre sont liées entre elles mais possèdent une certaine liberté de mouvement relative. Cette capacité des molécules à se déplacer les unes par rapport aux autres est ce que l'on appelle la viscosité. Il est important de noter que même lorsque le verre est fortement chauffé, il ne devient jamais fluide au sens où un liquide classique le serait. Au contraire, il devient progressivement malléable, puis visqueux, ressemblant à la consistance du miel.

En refroidissant le verre, on observe le processus inverse. Il devient de moins en moins visqueux, retrouve sa plasticité (on peut le déformer car il reste déformable), puis finalement redevient solide et rigide au fur et à mesure que la température baisse.

L'évolution de la viscosité η en fonction de la température peut être décrite par la relation de Vogel, Fulcher, Tamman (VFT) [67], qui est formulée comme suit :

$$\text{Log } \eta (T) = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (\text{I.3})$$

Dans cette équation, A, B et T_0 sont des constantes caractéristiques du verre qui sont déterminées expérimentalement.

La courbe viscosité-température (**Figure I. 6**) montre plusieurs températures remarquables :

- **Température de fusion** : À cette température, la viscosité du verre est de l'ordre de 10 Pa.s, ce qui signifie que le matériau devient liquide et peut être manipulé pour diverses

applications. La viscosité des verres liquides est généralement 10 à 100 fois plus élevée que celle de l'eau et des métaux liquides.

- **Température de mise en forme :** Cette température correspond à une plage de viscosité allant de 10^2 à 10^4 Pa.s permet de réaliser des opérations de mise en forme telles que le soufflage, le coulage ou l'étirage du verre, comme cela se produit dans les ateliers des souffleurs de verre.
- **Température de ramollissement :** À cette température, la viscosité du verre est très élevée ($\log \eta \approx 7$) et le matériau commence à s'effondrer sur lui-même sous l'effet de son propre poids.
- **Température de recuit :** Cette température ($\log \eta \approx 12$) permet d'éliminer les contraintes résiduelles présentes dans le verre.
- **Température de tension :** À cette température ($\log \eta \approx 13$), il est possible de refroidir rapidement le verre sans que les contraintes résiduelles, éliminées lors du recuit, réapparaissent.

Il est à noter que la température de transition vitreuse se situe toujours entre les températures de recuit et de tension. Cette transition est un point important dans le comportement du verre, car il marque le passage de l'état visqueux à l'état solide à mesure que la température diminue.

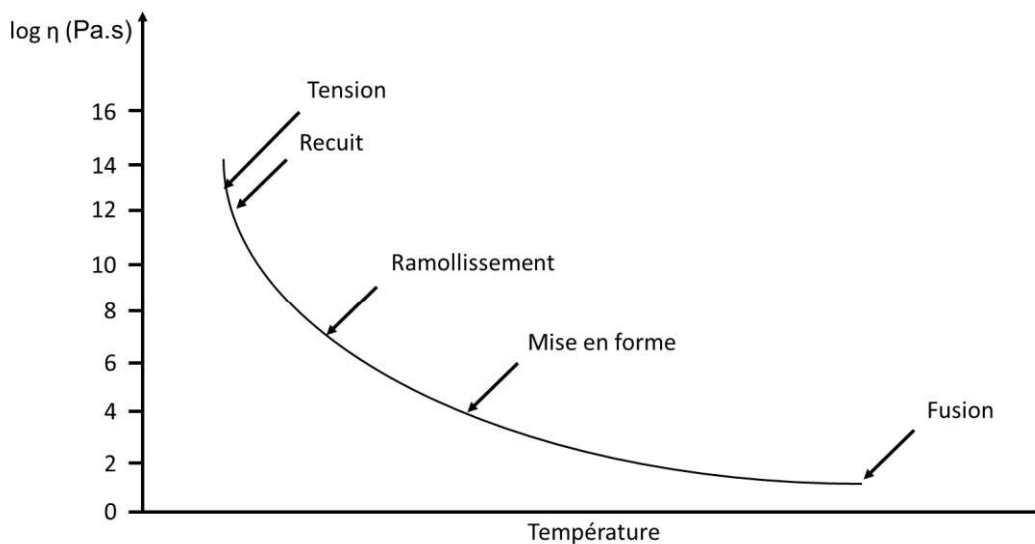


Figure I. 6. Viscosité (poise) d'un verre aux différents stades de refroidissement.

I. 4. 1. 2. La tension superficielle

Lorsqu'on considère un liquide ou un solide isotrope, il est important de noter que les forces de liaison agissant sur un atome ont une résultante nulle à l'intérieur du matériau, tandis que celles

qui agissent sur un atome situé à la surface libre du matériau ont une résultante non nulle dirigée vers l'intérieur.

En d'autres termes, les atomes à la surface d'un matériau sont soumis à une force qui les attire vers l'intérieur du matériau. Pour augmenter la surface libre d'un système thermodynamique, il faut fournir un travail pour déplacer les atomes de l'intérieur vers la surface, en luttant contre la force dirigée vers l'intérieur (dénommée "force f "). On peut considérer que si la surface libre d'un système augmente de manière infinitésimale (dA), son énergie libre augmente également de manière infinitésimale et cette augmentation d'énergie est donnée par :

$$dW = \sigma \cdot dA \quad (I.4)$$

Le facteur de proportionnalité σ entre le travail dépensé et l'augmentation de la surface libre est appelé "énergie de surface" et s'exprime en joules par mètre carré ($J \cdot m^{-2}$). Cette énergie de surface est une mesure de l'aptitude d'un matériau à maintenir une surface libre minimale.

Dans le contexte de la technologie verrière, l'énergie de surface et d'interface du liquide verreux joue un rôle crucial dans de nombreuses situations. Lors de la fabrication du verre, des phénomènes tels que la dissolution des grains de sable dans le liquide, la formation de bulles de gaz à l'intérieur du bain de verre ou à la surface des parois réfractaires sont influencés par la tension superficielle.

De plus, lors des processus de formage du verre, des forces doivent être appliquées pour créer de nouvelles surfaces libres. À l'inverse, lorsque la technique implique une réduction de la surface, comme dans le cas du frittage, la tension superficielle joue un rôle moteur dans la cinétique de densification du matériau. Il est donc essentiel de mesurer la tension superficielle des verres fondus dans le cadre de la technologie verrière.

I. 4. 2. Propriétés électriques et diélectriques

La connaissance des propriétés électriques et diélectriques des verres est importante dans la compréhension des mécanismes de transport de charges dans les verres.

I. 4. 2. 1. Conductibilité électrique

La conductivité électrique des matériaux est généralement classée en fonction de leur capacité à conduire l'électricité. Un matériau ayant une forte conductivité électrique est qualifié de conducteur, tandis qu'un matériau ayant une faible conductivité électrique est qualifié d'isolant.

Cependant, il est important de noter que même dans les matériaux isolants, des mouvements de charges sont présents, bien que de manière limitée. Pour une compréhension plus approfondie de la conductivité des matériaux, il est nécessaire d'examiner ces concepts en termes d'énergie et

d'interaction, en utilisant la théorie des bandes pour décrire la conductivité liée au mouvement des électrons. Dans ce contexte, on parle de conductivité électronique.

Dans certains matériaux, y compris les verres, un autre phénomène de conduction peut se produire, à savoir le déplacement des ions, ce qui entraîne une **conductivité ionique**. Par conséquent, la **conductivité électrique** dans les matériaux peut être générée par le mouvement de deux types de porteurs de charges : les ions et les charges électroniques.

L'incorporation de métaux de transition, d'ions hautement polarisables tels que le soufre ou l'iode, ou l'ajout de petits cations modificateurs comme le lithium ou le sodium dans les verres peut augmenter leur conductivité électrique. Cela signifie que ces matériaux peuvent devenir de meilleurs conducteurs d'électricité en raison de la mobilité accrue des porteurs de charges, que ce soient des ions ou des électrons. Cette propriété peut être exploitée dans diverses applications, notamment dans les dispositifs électroniques et électrochimiques.

i. Conductivité électronique

La conductivité électronique résulte généralement du transfert d'électrons entre deux espèces métalliques ayant des états d'oxydation différents. Cette conductivité est expliquée par la théorie des bandes (**Figure I. 7**), qui décrit le comportement des électrons dans un solide. Selon cette théorie, un électron dans un solide ne peut occuper que des niveaux d'énergie spécifiques, regroupés en intervalles appelés bandes. Deux bandes d'énergie revêtent une importance particulière : la bande de valence, qui est la dernière bande complètement remplie et la bande de conduction qui est la bande d'énergie suivante autorisée.

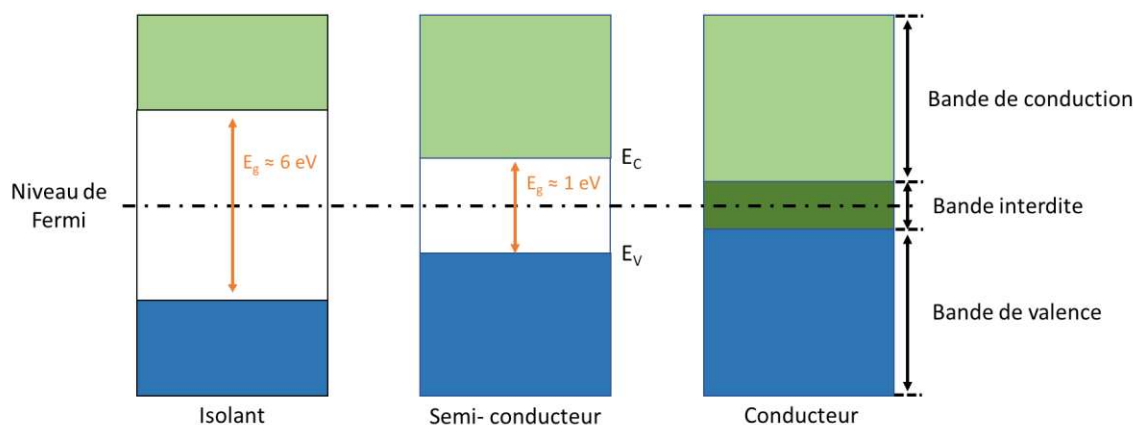


Figure I. 7. Représentation de la théorie des bandes.

La bande de valence contient un grand nombre d'électrons, mais elle ne contribue pas à la conductivité électrique. En revanche, la bande de conduction est soit vide (comme dans le cas des semi-conducteurs à des températures proches du zéro absolu) soit partiellement remplie d'électrons

(comme dans le cas des métaux). C'est cette bande de conduction qui permet aux électrons de se déplacer à travers le solide.

Dans les conducteurs tels que les métaux, la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent, ce qui signifie que les électrons peuvent passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et se déplacer librement à travers le matériau.

En revanche, dans les semi-conducteurs et les isolants, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, communément appelée "band gap" en anglais. La principale différence entre un semi-conducteur et un isolant réside dans la largeur de cette bande interdite qui détermine leurs propriétés respectives.

Dans un isolant, la bande interdite est si large (par exemple, environ 6 eV pour le diamant) que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui signifie que les électrons ne peuvent pas circuler dans le matériau.

Dans les semi-conducteurs, la bande interdite est plus étroite (par exemple, 1,12 eV pour le silicium 0,66 eV pour le germanium 2,26 eV pour le phosphore de gallium). Lorsque les électrons reçoivent suffisamment d'énergie, par exemple par chauffage, l'application d'un champ électromagnétique ou l'exposition à la lumière, ils peuvent franchir la bande interdite de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui leur permet de se déplacer dans le matériau et de contribuer à la conductivité électrique.

ii. Conductivité ionique

La conductivité ionique dans les verres est liée au déplacement des ions à travers la matrice du verre par un mécanisme de "saut" de cations d'un site à un autre. Les sites de la matrice du verre sont associés à des potentiels dont l'énergie dépend de la structure locale du verre, de la nature chimique du cation et des forces électrostatiques entre le cation et un oxygène non pontant (NBO), ainsi que des forces de contraintes nécessaires pour "dilater" le réseau formé par les oxygènes pontants (BO), ce qui permet aux cations de se déplacer d'un site à un autre.

Les porteurs de charges ioniques dans les verres sont généralement des cations tels que Li^+ , Na^+ , Cu^{2+} et Ag^+ , mais ils peuvent également être des anions tels que les halogénures. Dans les verres à base d'oxydes, la conductivité augmente au fur et à mesure que la taille du porteur de charge diminue. Par exemple, un verre contenant des ions Li^+ aura une meilleure conductivité qu'un verre contenant des ions Na^+ .

L'incorporation de sels dopants, tels que des oxydes modificateurs, des halogénures métalliques, des composés sulfurés ou des oxysulfures, favorise la conductivité électrique en augmentant le

nombre de porteurs de charge. La substitution de groupements oxydes par des halogénures ou des sulfures améliore la mobilité des porteurs de charges cationiques car les halogènes et le soufre sont des ions beaucoup plus polarisables et de plus grande taille, ce qui augmente l'espace libre entre les chaînes du réseau vitreux.

Le degré de covalence des sels dopants joue un rôle important dans la mobilité des porteurs de charge. L'incorporation de cations monovalents, par exemple, peut dépolymériser le réseau vitreux en rompant les liaisons pontantes entre les oxygènes et les phosphores, créant ainsi des liaisons ioniques. Cela a pour effet d'ouvrir le réseau et de former des chemins de conduction. En revanche, l'incorporation de cations divalents favorise la réticulation du réseau en insérant ces cations entre deux chaînes de phosphates, ce qui renforce la rigidité du réseau et rend plus difficile la mobilité des ions.

L'incorporation de plusieurs cations alcalins a tendance de réduire la conductivité ionique du verre par un phénomène appelé "effet de cations mixtes", résultant de la compétition à la diffusion entre les différents types de cations. Cet effet de compétition est lié à l'énergie potentielle des différents sites dans la structure désordonnée du verre.

L'ajout d'un deuxième formateur de réseau peut augmenter la conductivité électrique en favorisant la formation d'un réseau tridimensionnel, ce qui augmente le nombre de chemins de conduction et la mobilité des porteurs de charge. L'incorporation d'un second formateur peut modifier la structure du réseau vitreux en modifiant la longueur des liaisons ou le nombre de coordinations, ce qui affecte les propriétés de conduction.

I. 4. 2. 2. Permittivité diélectrique

La permittivité diélectrique est une propriété importante des matériaux isolants ou diélectriques. Elle est caractérisée par la capacité d'un matériau à se polariser sous l'effet d'un champ électromagnétique. Les matériaux diélectriques ont des mouvements locaux de porteurs de charges de faible amplitude en réponse à un champ électromagnétique, ce qui conduit à des orientations préférentielles des entités chargées dans le matériau. Cette polarisation globale des matériaux diélectriques n'est pas une grandeur directement mesurable, mais on utilise la permittivité diélectrique comme un paramètre macroscopique qui peut être mesuré et qui reflète la capacité du matériau à se polariser.

La permittivité diélectrique est généralement notée ϵ (epsilon) et elle dépend du matériau et des conditions environnantes. Elle est souvent mesurée en unités de farads par mètre (F/m). La permittivité diélectrique est liée à la capacité d'un matériau à stocker de l'énergie électrique sous forme de champ électrique, ce qui est essentiel pour de nombreuses applications, telles que les

condensateurs, les matériaux isolants pour les câbles électriques, les matériaux d'isolation pour les circuits électroniques, etc.

La permittivité diélectrique est un facteur clé pour déterminer le comportement d'un matériau diélectrique dans un champ électromagnétique donné. Elle peut varier considérablement d'un matériau à l'autre et en fonction de la fréquence du champ électromagnétique. Certains matériaux diélectriques ont une permittivité diélectrique élevée, ce qui signifie qu'ils sont capables de stocker plus d'énergie électrique, tandis que d'autres ont une permittivité plus faible.

Le choix d'un matériau diélectrique approprié, avec la permittivité diélectrique adaptée, est crucial pour concevoir des dispositifs électriques et électroniques performants. Il permet de contrôler les propriétés de stockage d'énergie, de polarisation et de réaction aux champs électromagnétiques, ce qui a un impact direct sur les performances des dispositifs.

I. 4. 2. 3. Phénomène de polarisation

La conductivité des matériaux peut être classée en plusieurs catégories, notamment la conductivité électronique, la conductivité ionique et la conductivité mixte, selon les mécanismes sous-jacents aux déplacements des porteurs de charge. Ces porteurs de charge se déplacent sous l'influence d'un champ électrique, mais ils peuvent être soit libres, soit liés, en fonction des forces qui s'exercent sur eux.

Le concept de polarisation est principalement associé aux matériaux isolants, également appelés matériaux diélectriques. Dans ces matériaux, les porteurs de charge (électrons ou ions) subissent des forces de rappel élastique qui limitent leurs mouvements sur de courtes distances. Les déplacements relatifs entre les charges positives et négatives donnent lieu à des phénomènes de polarisation, qui se traduisent par la création de champs électriques locaux dans le matériau.

Ces champs électriques locaux influencent la réponse globale du matériau à un champ électrique externe, telle que la permittivité diélectrique, qui caractérise la capacité du matériau à se polariser en présence d'un champ électrique. Les matériaux diélectriques sont largement utilisés dans les condensateurs et d'autres dispositifs électroniques pour leurs propriétés de polarisation.

I. 4. 2. 4. Les pertes diélectriques

Les pertes diélectriques dans les matériaux diélectriques résultent de divers mécanismes d'absorption d'énergie électrique et ces pertes peuvent influencer les performances des matériaux diélectriques dans diverses applications.

Voici quelques-uns des mécanismes de pertes diélectriques courants dans les matériaux diélectriques :

- **Pertes par polarisation diélectrique** : Les matériaux diélectriques sont composés de molécules ou d'ions qui peuvent avoir des moments dipolaires. Lorsqu'un champ électrique alternatif est appliqué, ces dipôles peuvent essayer de s'aligner avec le champ, provoquant des pertes d'énergie. Les molécules peuvent tourner pour suivre les changements de direction du champ, ce qui entraîne des pertes diélectriques. Cela est particulièrement courant dans les polymères diélectriques.
- **Pertes par charges d'espace** : Dans les matériaux en phase nanométrique, les inhomogénéités de la structure créent des régions avec une concentration différente de charges électriques. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, des charges d'espace se forment aux interfaces de ces inhomogénéités. Ces charges d'espace peuvent se déplacer, créant un courant d'absorption et entraînant des pertes diélectriques. Cela est particulièrement observé dans les matériaux diélectriques utilisés dans les condensateurs.
- **Pertes par absorption de gaz** : Les matériaux diélectriques peuvent absorber des gaz de l'environnement, tels que l'oxygène ou l'azote, sur leur surface. Ces gaz absorbés peuvent interagir avec le matériau et contribuer aux pertes diélectriques. Les gaz absorbés peuvent altérer la structure du matériau à la surface, provoquant des pertes d'énergie.
- **Pertes par courant de déplacement** : Les matériaux diélectriques présentent généralement une polarisation sous l'effet d'un champ électrique, créant une redistribution des charges électriques dans le matériau. Lorsque ce champ change avec le temps, cela peut entraîner des courants de déplacement qui contribuent aux pertes diélectriques.
- **Pertes diélectriques de volume** : Certaines pertes diélectriques peuvent être dues aux propriétés intrinsèques du matériau, telles que les impuretés, les défauts de structure ou les interactions électroniques dans le matériau. Ces pertes varient en fonction de la nature du matériau diélectrique.

La compréhension et la maîtrise des pertes diélectriques sont essentielles pour le développement de matériaux diélectriques performants dans des domaines tels que l'électronique, les condensateurs, les matériaux isolants, etc. Les chercheurs et les ingénieurs cherchent constamment à minimiser ces pertes pour améliorer l'efficacité et les performances des composants électroniques et des dispositifs qui utilisent des matériaux diélectriques.

I. 4. 3. Propriétés mécaniques

I. 4. 3. 1. Dureté

La dureté d'un matériau, y compris celle des verres, est une mesure de sa résistance à la déformation permanente en réponse à une charge. Les verres sont des matériaux fragiles et amorphes qui ont des caractéristiques particulières en termes de dureté.

Il est important de noter que la dureté des verres peut varier considérablement en fonction de leur composition chimique, de leur traitement thermique et des conditions de test. Certains verres, tels que le verre de silice (verre de quartz), sont relativement durs, tandis que d'autres verres peuvent être beaucoup plus tendres. La dureté des verres est généralement mesurée à l'aide de tests standardisés, tels que le test de dureté Vickers.

En résumé, la dureté des verres est influencée par une combinaison de déformation élastique, densification, écoulement plastique et formation de microfissures, en fonction de la composition et des conditions de traitement du verre. Cette compréhension est essentielle pour la fabrication et l'utilisation de verres dans diverses applications, notamment en optique, en électronique et en verrerie.

I. 4. 3. 2. Densité

La densité du verre est généralement d'environ $2,5 \text{ g/cm}^3$ ou 2500 kg/m^3 . Cela signifie qu'un mètre cube (1 m^3) de verre a une masse d'environ 2500 kilogrammes, soit 2,5 tonnes. En conséquence, un mètre carré (1 m^2) de verre d'une épaisseur de 1 millimètre a une masse d'environ 2,5 kilogrammes (ou 2500 grammes). Ainsi, pour les vitrages plans, chaque millimètre (mm) d'épaisseur ajoute environ $2,5 \text{ kg/m}^2$ à la masse du verre. Cela peut être utile pour calculer la masse totale d'un vitrage en fonction de ses dimensions et de son épaisseur.

I. 4. 3. 3. Résistance à la compression

La résistance du verre à la compression est en effet très élevée. Une résistance de 1000 N/mm^2 équivaut à 1000 MPa (mégapascals), ce qui signifie que le verre peut supporter une pression de 1000 millions de pascals par unité de surface. Cela montre à quel point le verre est un matériau solide.

Pour donner un exemple concret, si vous aviez un cube de verre d'un centimètre de côté, la charge nécessaire pour le briser en appliquant une compression serait de l'ordre de 10 tonnes (10 000 kilogrammes). Cela met en évidence la grande résistance du verre à la compression, ce qui en fait un matériau adapté à de nombreuses applications, y compris les vitrages de fenêtres et les objets en verre.

I. 4. 3. 4. Résistance à la flexion

La résistance à la rupture en flexion dépend du type de verre et du traitement auquel il a été soumis. Voici quelques valeurs typiques de résistance à la rupture en flexion pour différents types de verre:

- Verre float recuit : environ $40 \text{ MPa (N/mm}^2)$.

- Verre trempé : de 120 à 200 MPa (N/mm²), en fonction de l'épaisseur, de la forme des bords et du type de travail.

La valeur élevée de la résistance du verre trempé est due au traitement de trempe, qui met les faces du vitrage en forte compression. Cela le rend plus résistant aux contraintes de flexion. Le verre trempé est couramment utilisé dans des applications où la résistance mécanique est essentielle, comme les vitrages de voiture et les écrans de téléphones mobiles.

I. 4. 3. 5. Elasticité

Le verre est en effet un matériau élastique, ce qui signifie qu'il peut subir des déformations temporaires sous l'action d'une force de déformation, mais il retrouvera sa forme initiale une fois que la force est supprimée. Cependant, le verre est également un matériau fragile, ce qui signifie qu'il a une résistance relativement faible à la flexion. Lorsqu'il est soumis à une contrainte de flexion croissante, il peut se briser soudainement sans montrer de signes précurseurs significatifs, comme la déformation plastique que l'on observe dans d'autres matériaux ductiles comme les métaux.

Cette caractéristique de fragilité est importante à prendre en compte lors de la conception et de l'utilisation du verre, car elle peut avoir des implications sur la sécurité et la durabilité des produits en verre.

I. 4. 3. 6. Module de Young, E

Le module de Young, noté E, est une propriété mécanique qui mesure la rigidité ou la raideur d'un matériau. Il exprime la force de traction nécessaire pour produire un allongement donné dans une éprouvette du matériau. Pour le verre, le module de Young est généralement d'environ 70 GPa, ce qui signifie que 7×10^{10} pascals (Pa) sont nécessaires pour provoquer un allongement égal à la longueur initiale du matériau.

Le module de Young est une caractéristique importante pour évaluer la réponse d'un matériau à des charges de traction ou de compression. Plus le module de Young est élevé, plus le matériau est rigide et résistant aux déformations sous l'effet d'une force. Le verre a un module de Young relativement élevé, ce qui le rend rigide, mais il reste fragile, ce qui signifie qu'il peut se casser lorsqu'il est soumis à des charges de flexion importantes.

I. 4. 3. 7. Coefficient de Poisson, ν (coefficient de contraction latérale)

Le coefficient de Poisson, noté ν (nu), est une mesure de la manière dont un matériau réagit à une déformation. Il est défini comme le rapport entre le rétrécissement unitaire (diminution de la

section) dans une direction perpendiculaire à la direction de l'effort et l'allongement unitaire (augmentation de la longueur) dans la direction de l'effort.

Dans le cas des vitrages du bâtiment, la valeur typique du coefficient de Poisson ν est de 0,2. Cela signifie que lorsqu'un vitrage est soumis à une contrainte mécanique qui provoque son allongement dans une direction (par exemple, sous l'effet du vent ou d'une charge), il a tendance à se rétrécir dans la direction perpendiculaire. En d'autres termes, il montre une réaction de contraction transversale par rapport à l'effort appliqué.

Le coefficient de Poisson est une caractéristique importante pour la conception et l'analyse des structures en verre, car il peut influencer la manière dont le verre réagit aux contraintes mécaniques et à la flexion. Une valeur de 0,2 est courante pour les matériaux verriers utilisés dans la construction.

I. 4. 4. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des matériaux, y compris le verre, sont essentielles pour comprendre comment ils réagissent aux changements de température et comment ils conduisent la chaleur.

I. 4. 4. 1. La chaleur massique

La chaleur massique, généralement notée C , est en effet une grandeur utile pour comprendre le comportement thermique des matériaux, y compris le verre. Les valeurs de la chaleur massique varient légèrement d'un matériau à l'autre, mais elles sont généralement assez constantes dans une plage de température donnée.

La connaissance de la chaleur massique est précieuse pour comprendre comment le verre réagit aux variations de température, que ce soit lors de son élaboration, de son utilisation dans des produits en verre, ou de sa manipulation dans diverses applications. Elle est également essentielle pour la conception de systèmes de refroidissement ou de chauffage dans lesquels le verre est impliqué.

I. 4. 4. 2. Le coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique d'un matériau, y compris le verre, est en effet une propriété importante à considérer en raison de son impact sur la résistance au changement de température. Il mesure la variation de la longueur, surface ou volume d'un matériau en réponse à une variation de température. Le coefficient de dilatation thermique du verre dépend fortement de sa composition en oxydes.

Lorsqu'un matériau a un coefficient de dilatation thermique élevé, il peut être plus vulnérable aux chocs thermiques, car il se dilate et se contracte davantage avec les variations de température, ce

qui peut entraîner des contraintes internes et des fissures. En réduisant le coefficient de dilatation thermique, on peut améliorer la résistance du verre aux chocs thermiques.

La température de transition vitreuse, est également un point critique, car elle est associée à un changement de comportement du verre en termes de dilatation thermique, de viscosité et d'autres propriétés. Au-dessus de cette température, le verre peut être plus malléable, tandis qu'en dessous de celle-ci, il devient plus rigide et fragile.

La mesure précise du coefficient de dilatation thermique est effectuée à l'aide d'appareils appelés dilatomètres. Cette information est essentielle pour concevoir des produits en verre qui résistent aux variations de température, comme les récipients en verre résistant à la chaleur ou les fibres optiques utilisées dans des environnements thermiquement instables.

I. 4. 4. 3. La conductivité thermique

La conductivité thermique est une propriété importante des matériaux, car elle indique leur capacité à conduire la chaleur. Plus la conductivité thermique d'un matériau est élevée, plus il est capable de transférer efficacement la chaleur d'un endroit à un autre.

La faible conductivité thermique du verre en fait un isolant thermique, ce qui signifie qu'il est capable de ralentir le transfert de chaleur. C'est pourquoi le verre est utilisé dans des applications telles que les fenêtres isolantes pour réduire les pertes de chaleur dans les bâtiments. La conductivité thermique du verre le rend également adapté à des utilisations en tant qu'écran thermique dans certaines applications industrielles, où il est essentiel de contrôler le transfert de chaleur.

I. 4. 5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des verres sont déterminées par la manière dont le matériau interagit avec les ondes électromagnétiques, en particulier la lumière visible. Les propriétés optiques des verres sont cruciales dans de nombreuses applications, notamment dans l'industrie du verre, l'optique, l'électronique et les dispositifs optiques.

I. 4. 5. 1. Transparence

La transparence du verre est en effet l'une de ses propriétés les plus essentielles. Elle se traduit par la capacité du verre à laisser passer la lumière visible, créant ainsi une vision claire à travers le matériau. Cette propriété est liée à la transmission optique, c'est-à-dire la capacité du verre à transmettre la lumière visible sans absorber ni réfléchir significativement la lumière. Plusieurs facteurs contribuent à la transparence du verre :

1). Absence d'absorption significative : Les verres transparents sont conçus pour minimiser l'absorption de la lumière visible. Cela signifie que la plupart des longueurs d'onde de la lumière visible ne sont pas absorbées par le matériau, mais plutôt transmises.

2). Surface lisse : Une surface en verre lisse, sans imperfections significatives, est essentielle pour maintenir la transparence. Les rayons lumineux peuvent traverser sans être diffusés ou réfléchis par des aspérités de surface.

3). Composition chimique appropriée : La composition chimique du verre, y compris les types et les quantités d'oxydes de verre et d'autres additifs, est soigneusement sélectionnée pour optimiser la transparence.

4). Homogénéité : L'homogénéité de la structure interne du verre est cruciale pour garantir que la lumière ne rencontre pas de domaines avec des propriétés optiques différentes.

La transparence du verre est un facteur clé dans de nombreuses applications, notamment les fenêtres, les lentilles optiques, les écrans, les capteurs optiques, la verrerie d'art, les pare-brises de véhicules, et bien d'autres. La capacité du verre à laisser passer la lumière tout en fournissant une barrière physique est précieuse dans de nombreuses situations.

I. 4. 5. 2. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction permet de décrire le comportement de la lumière lorsque celle-ci traverse un matériau. De façon générale, lorsqu'une onde électromagnétique traverse un matériau, sa vitesse est ralentie par rapport à sa vitesse dans le vide. La lumière est déviée lorsqu'elle passe d'un milieu avec un indice de réfraction différent du second milieu. L'indice de réfraction n d'un matériau, mesuré à une longueur d'onde donnée est équivalent au ratio de la vitesse de la lumière dans le vide c (m/s) sur la vitesse v (m/s) de propagation de la lumière dans le milieu d'indice n :

L'indice de réfraction (n) est en effet un paramètre essentiel pour décrire le comportement de la lumière lorsqu'elle traverse un matériau. Il indique comment la vitesse de la lumière dans ce matériau diffère de sa vitesse dans le vide. L'indice de réfraction est déterminé par la formule **I. 5**:

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{I.5})$$

Où :

" n " est l'indice de réfraction du matériau, " c " est la vitesse de la lumière dans le vide (environ 299 792 458 m/s), " v " est la vitesse de la lumière dans le matériau en question (généralement en m/s).

L'indice de réfraction varie en fonction de la longueur d'onde de la lumière. Cela signifie que la lumière de différentes couleurs (différentes longueurs d'onde) peut être réfractée différemment lorsqu'elle passe à travers un matériau, créant des phénomènes optiques tels que la dispersion.

I. 4. 5. 3. La transmission

La transmission optique d'un verre est en effet une mesure de sa capacité à laisser passer la lumière à travers lui. Elle est souvent exprimée en pourcentage et représente le rapport entre la lumière émergente et la lumière incidente. Plus le coefficient de transmission est élevé, plus le verre est transparent et laisse passer la lumière sans la réfléchir ou l'absorber de manière significative.

L'indice de réfraction d'un matériau est lié à la manière dont il interagit avec la lumière. Lorsque la fréquence de la lumière incidente est proche de la résonance de l'oscillateur, l'indice de réfraction du matériau varie brusquement, ce qui peut entraîner une absorption maximale à cette fréquence. Cela signifie que le matériau peut absorber davantage de lumière à cette fréquence, ce qui se traduit par une baisse de la transmission optique.

De plus, la réflexion de la lumière à l'interface entre deux milieux avec un grand écart d'indices de réfraction (par exemple, air et verre) peut entraîner des pertes de transmission importantes. Pour minimiser ces pertes, les revêtements antireflets sont utilisés sur certaines surfaces de verre pour réduire la réflexion et augmenter la transmission.

Il est important de comprendre ces propriétés optiques du verre lors de la conception de dispositifs optiques ou de lunettes, car elles déterminent la manière dont la lumière interagit avec le matériau et influencent la qualité et l'efficacité de ces produits.

I. 4. 6. Propriétés chimiques

Les verres sont généralement reconnus pour leur résistance aux différents agents chimiques, ce qui les rend adaptés à la fabrication de contenants utilisés pour le stockage et le transport d'aliments, de produits chimiques et pharmaceutiques, ainsi que dans diverses applications industrielles. Cependant, il est essentiel de noter que tous les types de verre ne présentent pas la même résistance aux attaques chimiques et donc le choix du verre approprié est crucial pour assurer une protection efficace contre l'eau, les substances alcalines et acides.

I. 4. 6. 1. Mécanisme de l'attaque

Lorsque les verres de silice sont exposés à l'eau, ils peuvent subir une hydrolyse, où les ions H^+ remplacent les ions Na^+ ou Ca^{2+} dans le verre, créant un gel de silice à la surface. Cela prédispose le verre à une attaque alcaline. Les solutions alcalines peuvent dissoudre la silice elle-même, accélérant ainsi l'attaque par rapport à l'eau pure. La vitesse de cette attaque dépend de facteurs

tels que la température et le pH, et elle augmente de manière exponentielle avec ces paramètres. Les acides ordinaires ne dissolvent que les composants alcalins et alcalino-terreux du verre, ce qui signifie que leur attaque en profondeur est retardée car ils doivent diffuser à travers la structure de silice. Par conséquent, l'attaque diminue avec le temps.

I. 4. 6. 2. Essai d'altérabilité

La vitesse de corrosion dépend de nombreux facteurs et un seul essai ne peut pas donner une indication précise de la résistance d'un type de verre à l'attaque chimique dans des conditions spécifiques. Cependant, des essais normalisés peuvent aider à évaluer la résistance moyenne des verres et à les classer.

i. Attaque par l'eau

L'attaque par l'eau se produit après une longue période de contact. Elle peut provoquer la dévitrification et l'extraction de substances du verre, ce qui est plus prononcé à des températures élevées.

ii. L'attaque acide

Au début du contact, l'attaque du verre par les acides ressemble à celle de l'eau. Cependant, avec le temps, des couches protectrices se forment à la surface du verre, réduisant l'attaque.

iii. L'attaque alcaline

Contrairement à l'eau et aux acides qui extraient des substances du verre, les alcalis le dissolvent. Aucune couche protectrice ne se forme, et le verre est progressivement désagrégé. Les alcalis caractéristiques, tels que les carbonates et les solutions d'ammoniaque, ont une action plus prononcée. Les verres les plus sensibles aux alcalis contiennent des quantités significatives de B_2O_3 , P_2O_5 , ZnO ou PbO mais moins de SiO_2 et CaO . La présence d' Al_2O_3 tend à augmenter la résistance aux alcalins. Les alcalins très faibles se comportent comme l'eau.

I. 5. Les verres de phosphates

L'industrie du verre a connu une croissance significative et l'évolution des technologies varie considérablement en fonction des domaines d'application spécifiques. Les chercheurs continuent d'explorer de nouveaux matériaux vitreux pour améliorer les performances de ces matériaux et ouvrir de nouvelles opportunités d'application. Récemment, un intérêt croissant s'est porté sur les verres de phosphates en raison de la capacité du P_2O_5 à dissoudre divers oxydes, ce qui permet une large gamme de compositions vitreuses.

I. 5. 1. Structure générale des réseaux phosphatés

La structure électronique du phosphore (P) est (Ne) $3s^23p^3$, ce qui le rend pentavalent. Le phosphore adopte une conformation tétraédrique en raison de son hybridation sp^3 dans l'oxyde P_2O_5 qui est un formateur de verre selon Zachariasen, tout comme SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , etc. Ce qui rend les verres phosphatés spécifiques, c'est principalement la charge élevée du phosphore par rapport aux autres éléments (Si^{4+} , Ge^{4+} , B^{3+}) qui génèrent des oxydes vitrifiants.

La **Figure I. 8** illustre une représentation schématique des tétraèdres phosphatés dans P_2O_5 par rapport à SiO_2 . L'anhydride phosphorique P_2O_5 possède une structure moins rigide que SiO_2 du fait de la présence de trois oxygènes pontants. La pentavalence du phosphore nécessite la présence d'au moins un oxygène non pontant dans chaque tétraèdre PO_4^{3-} pour satisfaire l'électroneutralité. Cela entraîne d'importantes différences dans les propriétés physicochimiques.

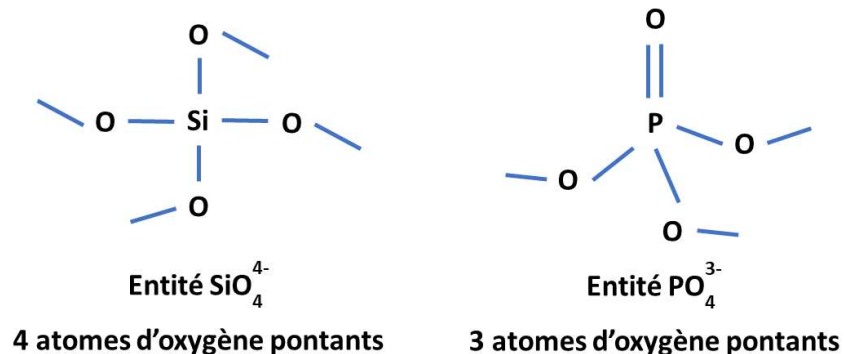


Figure I. 8. Comparaison des entités structurales de base dans P_2O_5 et SiO_2 .

I. 5. 2. Entités structurales et classification des phosphates

La **Figure I. 9** donne une correspondance entre la notation de Lippma [68] et les entités définies par Van Wazer [69]. Il a identifié quatre entités structurales permettant de décrire toutes les configurations possibles du tétraèdre PO_4^{3-} :

- Le groupe point de branchement constitué de 3 atomes d'oxygène pontants et 1 non pontant.
- Le groupe intermédiaire composé de 2 atomes d'oxygène pontants et 2 non pontants.
- Le groupement terminal ayant 1 atome d'oxygène pontant et 3 non pontants.
- Le groupement isolé formé de 4 atomes d'oxygène non pontants.

Chaque atome d'oxygène pontant est lié à un autre groupe phosphaté.

La notation de type Q^n , introduite par Lippma et al. [68] est utilisée pour rendre compte du degré de polymérisation de chaque tétraèdre PO_4^{3-} où n représente le nombre d'atomes d'oxygène pontants par tétraèdre Q . La notation Q_m^n est également utilisée, indiquant le nombre de cations connectés

aux sites Q^n . Lorsque le nombre d'oxygènes non pontants augmente, les électrons sur la double liaison $P=O$ sont de plus en plus délocalisés sur les liaisons $P-O^-$. Cette délocalisation suit la série : $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$.

La structure du réseau et la distribution des tétraèdres de phosphates Q^n dépendent de la composition du verre. L'incorporation d'oxydes modificateurs conduit à la dépolymérisation du réseau et favorise la formation d'espèces de phosphates plus courtes en créant des liaisons non pontantes.

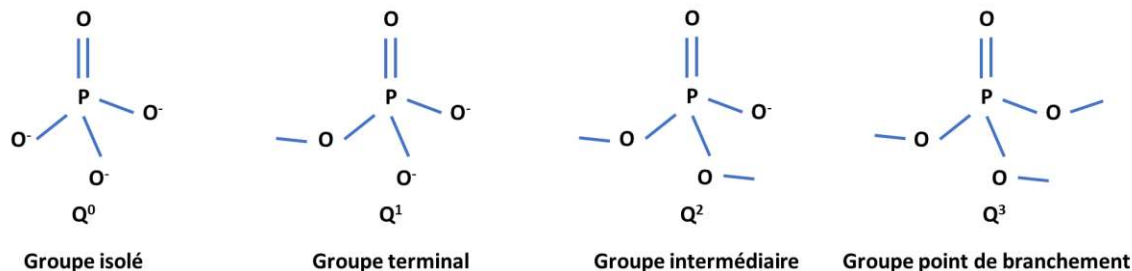


Figure I. 9. Approche structurale des phosphates.

Selon Averbuch-Puchot et Durif [70], les composés de phosphates peuvent être divisés en quatre familles (**Figure I. 10**) :

A. Monophosphates : Ces composés se caractérisent par la présence de groupements PO_4^{3-} isolés formant ainsi un réseau entièrement dépolymérisé.

B. Phosphates condensés : Cette catégorie englobe des sels constitués d'anions phosphatés condensés, où chaque anion présente une ou plusieurs liaisons P-O-P. Trois types distincts émergent au sein de cette famille :

- **Polyphosphates :** Il s'agit d'enchaînements linéaires composés de tétraèdres PO_4^{3-} définis par la formule générale $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$.

La nomenclature varie en fonction de la valeur de n ; pour n entre 2 et 5, on parle d'oligophosphates. Exemples incluent $n=2$: $[P_2O_7]^{4-}$ (diphosphates), $n=3$: $[P_3O_{10}]^{5-}$ (tripolyphosphates), $n=4$: $[P_4O_{13}]^{6-}$ (tétrapolyphosphates).

Lorsque n tend vers l'infini, on obtient les polyphosphates à longues chaînes décrit par la formulation $(PO_3)^n$.

- **Cyclophosphates :** Ces phosphates condensés correspondent à des associations cycliques d'anions phosphatés partageant principalement des sommets, caractérisés par la formule $[P_nO_{3n}]^{n-}$.

- **Ultraposphates** : Il s'agit de phosphates très riches en P_2O_5 avec des tétraèdres capables de partager trois sommets avec d'autres voisins. Ils présentent la formule $[P_{2m+n}O_{5m+3n}]^{n-}$.

Pour décrire l'enchaînement des tétraèdres, il est courant d'utiliser le terme Q^n , où n représente le nombre d'oxygènes pontants par tétraèdre.

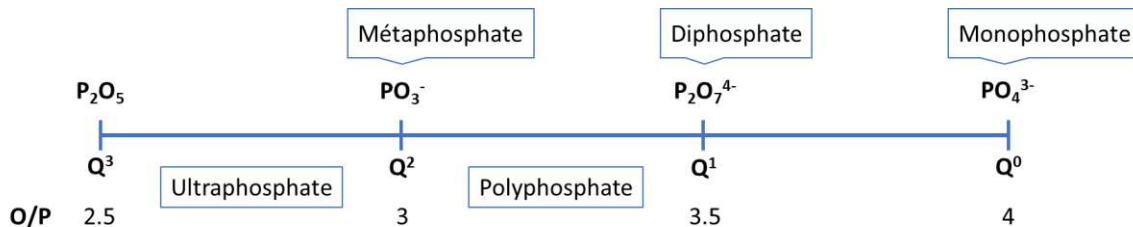


Figure I. 10. Etendue des domaines vitreux des phosphates et répartition des sites Q^n .

I. 5. 3. Particularité des verres phosphatés

Les verres de phosphates sont des matériaux amorphes qui ont suscité un intérêt significatif de la part des chercheurs en raison de leurs nombreuses applications industrielles et de leur facilité de préparation à basse température. Ils sont appréciés pour leurs structures simples.

Cependant, ils présentent une durabilité chimique faible par rapport aux verres de silicates. La principale raison de cette faible durabilité chimique réside dans la présence d'entités structurales contenant des atomes d'oxygène non pontants. Ces atomes ont tendance à réagir avec l'humidité de l'environnement formant ainsi des groupements d'acide phosphorique.

Les domaines de composition pour la vitrification des verres de phosphate sont vastes et ils tolèrent la présence de quasiment tous les oxydes. Cette tolérance s'étend même aux compositions où le P_2O_5 est minoritaire, ce qui contraste avec les verres de silicates où le SiO_2 est majoritaire. Cette flexibilité dans les domaines de composition rend l'étude des relations entre la structure et les propriétés des verres de phosphate plus accessible sur un large éventail de compositions.

L'aspect hygroscopique relatif à la présence du phosphate dans les systèmes vitreux phosphatés présente un inconvénient majeur. Pour obtenir des verres stables, leur composition peut être optimisée par l'introduction des agents de réticulation sous forme d'oxyde pour renforcer le réseau. Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO et PbO seuls ou associés sont ceux qui suscitent le plus d'intérêt comme agents de renforcement structural, probablement pour leurs performances en matière d'insolubilité des verres qu'ils composent.

I. 6. Conclusion

Le verre joue un rôle crucial dans le recyclage et l'émergence de nouvelles applications, propulsant ainsi le secteur du verre vers une expansion significative. Les avancées technologiques dans ce domaine varient considérablement en fonction des applications, telles que le vitrage, les contenants, les fibres optiques et les revêtements. La capacité du verre à être vitrifiée dans différentes compositions, y compris les ultraphosphates et les orthophosphates, ouvre des perspectives prometteuses. En absorbant pratiquement tous les oxydes dans leur réseau vitreux, ces compositions offrent des potentialités similaires à leurs équivalents cristallins, mais avec une facilité de mise en forme accrue.

Cependant, la capacité du P_2O_5 à dissoudre efficacement les oxydes ouvre la voie à la production de verres aux compositions plus complexes, impliquant le développement de réseaux mixtes. Ces derniers présentent une réticulation renforcée par les unités structurales des oxydes, ce qui réduit considérablement la corrosion par l'eau de ces matériaux vitreux. Dotés de propriétés comparables à celles des verres silicatés et d'une température de fusion modérée, ils se distinguent de leurs homologues et sont destinés à connaître un développement industriel inévitable dans les années à venir.

CHAPITRE II :
METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES
D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

II. 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord une description détaillée des méthodes d'élaboration et de synthèse des différents échantillons étudiés dans le présent travail. Ensuite, nous exposons les différentes techniques de caractérisation et d'analyse des matériaux vitreux élaborés.

II. 2. Synthèse des verres

Le choix des verres, de leurs constituants et de leurs compositions, ont été conçus en utilisant une approche prédictive qui s'appuie sur des informations tirées de la littérature scientifique et sur des bases de données existantes.

II. 2. 1. Choix de la matrice

L'objectif de ce projet est de synthétiser et caractériser des matériaux amorphes tout en adaptant ses propriétés pour des applications potentielles. Dans cette optique, le choix des oxydes formateurs de réseau, des oxydes modificateurs et des oxydes intermédiaires a été soigneusement pris en compte.

II. 2. 1. 1. Les composés

i. Le formateur

Le phosphate a été sélectionné comme constituant formateur de réseau de verre pour plusieurs raisons :

- Il présente une forte capacité à dissoudre des concentrations élevées d'oxydes métalliques en raison de son caractère acide.
- Les verres de phosphates peuvent être élaborés à des températures généralement plus basses que les verres à base de silice, en utilisant des techniques de synthèse conventionnelles.

Bien que les composés de phosphates purs soient sensibles à l'humidité, la modification de leur composition par l'incorporation d'oxydes métalliques permet d'obtenir des matériaux très stables chimiquement, dotés de propriétés compétitives. Ainsi, la capacité élevée des verres de phosphates à dissoudre des oxydes métalliques offre la possibilité de les stabiliser chimiquement tout en introduisant un oxyde métallique à Valence multiple. Les propriétés optiques et électriques de ces verres peuvent ainsi être ajustées en fonction du degré d'oxydation de l'oxyde métallique.

ii. Les modificateurs

Les oxydes alcalins, alcalino-terreux et certains métaux de transition jouent un rôle de modificateurs de réseau dans les verres. Les modificateurs ont la capacité de modifier les propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électriques du verre.

Dans le cadre de ce projet, l'oxyde de potassium (K_2O) et l'oxyde de lithium (Li_2O) sont utilisés en tant que modificateurs de réseau. Leur effet principal est de dépolymériser le réseau de verre en rompant les liaisons P-O-P et en créant des oxygènes non pontants. Cette action a pour conséquence de réduire la température de fusion du verre ainsi que la température de transition vitreuse. En affaiblissant les liaisons qui contribuent à la formation du réseau, ces oxydes réduisent la viscosité du verre. De plus, en fonction de leur concentration, ils peuvent influencer la réductibilité des verres de phosphates contenant des métaux de transition, où les métaux de transition peuvent présenter différents degrés d'oxydation. Enfin, une augmentation de la concentration en ions lithium a pour effet d'augmenter la conductivité électrique dans les verres de phosphates en augmentant le nombre de porteurs de charge.

iii. Les intermédiaires

Les composés intermédiaires peuvent jouer divers rôles dans les verres phosphatés en fonction de leur composition. Récemment, des recherches approfondies ont été menées pour améliorer les propriétés structurales et chimiques des verres phosphatés en incorporant dans le réseau de verre P_2O_5 plusieurs éléments formateurs et modificateurs de verre, tels que MoO_3 et Fe_2O_3 .

Les verres de phosphate de molybdène ont été au centre de nombreuses études ces dernières années en raison de leurs propriétés exceptionnelles en termes de transport ionique et électronique.

De même, les verres phosphates contenant de l'oxyde de fer sont parmi les plus résistants à la corrosion par l'eau et montrent une grande stabilité thermique. Ces avancées dans la formulation des verres phosphatés ouvrent de nouvelles perspectives pour des applications diverses.

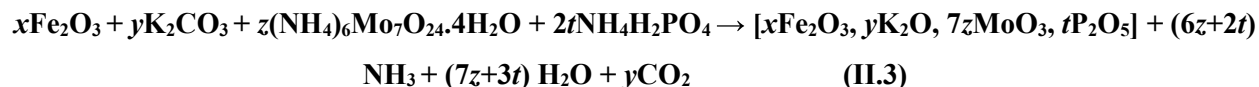
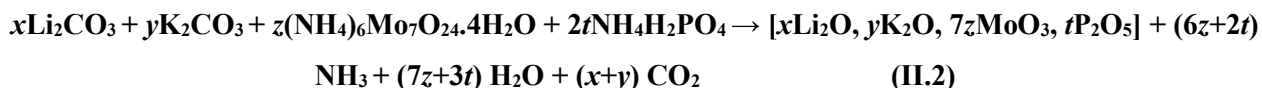
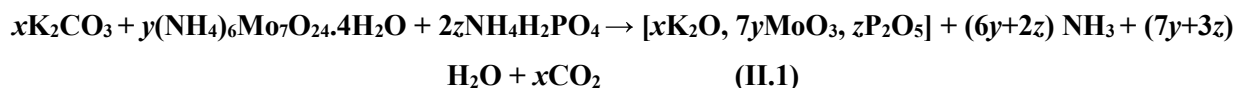
II. 2. 1. 2. La composition

Selon les propriétés recherchées, des verres de composition $(50-x)K_2O-xMoO_3-50P_2O_5$ où de $10 \leq x \leq 40$ % [38], $xLi_2O-(25-x)K_2O-25MoO_3-50P_2O_5$ où $0 \leq x \leq 20$ % [71] et $xFe_2O_3-(40-x)K_2O-10MoO_3-50P_2O_5$ où $10 \leq x \leq 40$ % [72] ont été élaborés.

II. 2. 2. Élaboration des verres

II. 2. 2. 1. Produits de départ

Les verres ont été préparés à partir des précurseurs avec une pureté supérieure à 99% (Sigma-Aldrich) avec des proportions stœchiométriques selon les schémas réactionnels (II.1), (II.2) et (II.3).



II. 2. 2. 2. Méthode de synthèse

La méthode de synthèse utilisée est la méthode de fusion-trempe des produits de départ à l'air libre.

La fusion : c'est la première étape de la fonte du verre dans les fours de production. Elle a lieu à haute température, dans le cas des verres de phosphate ; c'est entre 800 et 1100°C. Il se produit des dégagements gazeux. On obtient du verre fondu.

La trempe : est une manière classique d'obtenir un verre qui consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire.

II. 2. 2. 3. Procédures de synthèse

Les mélanges de départ sont soigneusement broyés dans un mortier en quartz, afin d'obtenir un mélange homogène, puis introduits dans un creuset en alumine et chauffés suivant un cycle de traitement thermique (**Figure II.1**) initialement allant de 200 à 450 °C afin d'assurer la décomposition des réactifs et le dégagement de H₂O et NH₃. Ensuite la température est augmentée progressivement jusqu'à 1100 °C pendant 15 min. Le liquide obtenu est trempé à l'air libre.

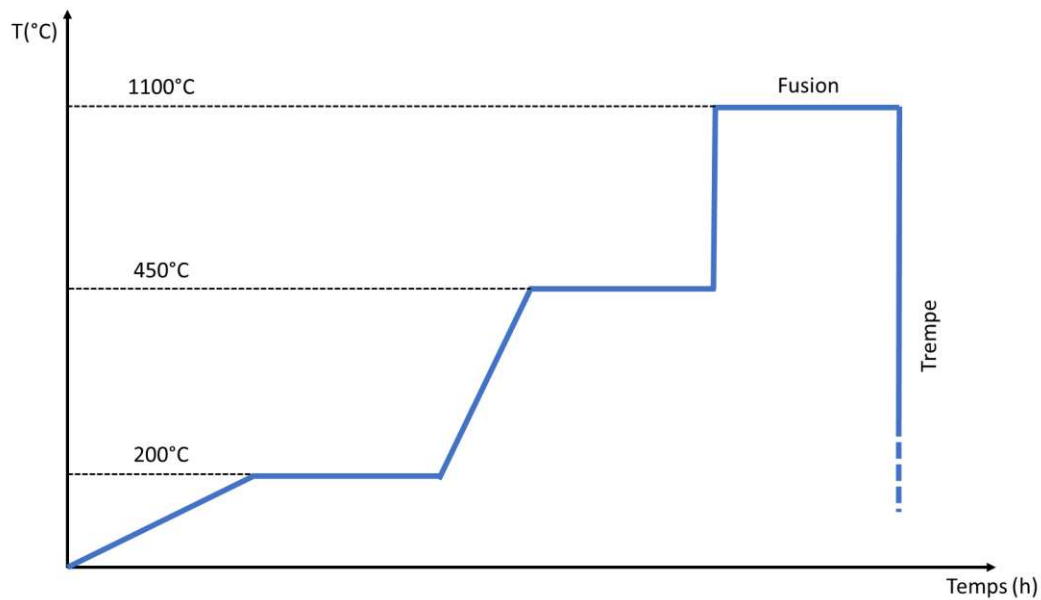


Figure II. 1. Cycle de traitement thermique adopté pour l'élaboration des verres.

II. 3. Techniques de caractérisation

Les systèmes vitreux sont des matériaux amorphes qui se caractérisent par l'absence de cristallinité. Pour caractériser ces systèmes, plusieurs techniques peuvent être utilisées afin de déterminer et de comprendre leurs propriétés.

II. 3. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique est utilisée pour identifier et caractériser la nature et la structure des matériaux. Lorsqu'un rayonnement X de longueur d'onde λ , est envoyé sur un matériau de plans atomiques, régulièrement espacés d'une distance d , on observe, dans la direction formant un angle θ , entre le rayon incident et le plan atomique (**Figure II.2**), une réflexion vérifiant la condition de Bragg:

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

Le verre présente un désordre qui peut être observé en diffraction des rayons X, puisqu'il possède un ordre à courte distance. La diffraction aux rayons X permet de vérifier le caractère amorphe des échantillons synthétisés.

Les Diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide de l'appareil Siemens D5000 (**Figure II. 3**) à partir d'échantillons mis sous forme de poudre avec $\lambda=0,5418$ nm dans la gamme de 2θ entre 10° et 70° à une fréquence de balayage de 2° par minute.

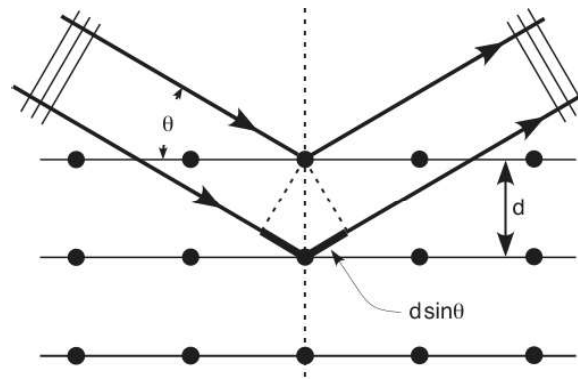


Figure II. 2. Diffraction d'un faisceau de rayons X remplissant les conditions de Bragg.



Figure II. 3. Diffractomètre SIEMENS D5000 type RX.

II. 3. 2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) d'un verre nous permet de déterminer les températures caractéristiques du matériau. La **Figure I. 5** présente une courbe DSC typique d'un verre où T_g est la température de transition vitreuse, T_c désigne la température de cristallisation, T_x est la température du début de cristallisation décrite par un pic exothermique, et T_f représente la température de fusion décrite par un pic endothermique.

Dans ce travail, les mesures DSC ont été effectuées avec un appareil DSC- SETRAM (**Figure II. 4**) à une vitesse de chauffage de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère d'argon avec une incertitude de $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Figure II. 4. L'appareil DSC (LABSYS EVO 1F) SETARAM.

II. 3. 3. Mesure de la densité et du volume molaire

La densité des différents échantillons a été mesurée par le principe de la poussée d'Archimède, à température ambiante, en utilisant le diéthylephtalate comme fluide d'immersion (**Figure II. 5**) : "Tout volume immergé dans un liquide subit une poussée verticale ascendante égale au poids du volume d'eau déplacé". La détermination de la densité est réalisée par pesée de l'échantillon dans l'air puis dans le fluide choisi. En connaissant la masse volumique du diéthylephtalate (ρ_{ph}) pour une température donnée, il est possible de déterminer la masse volumique (ρ_{verre}) du verre selon l'équation :

$$\rho_{verre} = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{ph}} \times \rho_{ph} \quad (\text{II.5})$$

Avec ;

ρ_{ph} : La densité du fluide d'immersion = 1,12 g.cm⁻³,

m_{air} : La masse de l'échantillon dans l'air,

m_{ph} : La masse de l'échantillon dans le fluide.

Le volume molaire V_M est calculé à partir de la masse moléculaire M et de la densité ρ selon la formule suivante :

$$V_M = \frac{M}{\rho} \quad (\text{II.6})$$



Figure II. 5. Dispositif expérimental de la méthode d'Archimède.

II. 3. 4. Étude de la durabilité chimique

L'aspect hygroscopique relatif à la présence du phosphate dans les systèmes vitreux phosphatés présente un inconvénient majeur. Pour obtenir des verres stables, leur composition peut être optimisée par l'introduction des agents de réticulation sous forme d'oxyde pour renforcer le réseau. L' Al_2O_3 , le Fe_2O_3 , le ZnO et le PbO seuls ou associés, sont ceux qui suscitent le plus d'intérêt comme agents de renforcement structural, probablement pour leurs performances en matière d'insolubilité des verres qu'ils composent. À titre illustratif, l'intérêt grandissant pour les verres de phosphate de fer se manifeste particulièrement dans leur utilisation en tant que matrice d'encapsulation pour la vitrification des déchets radioactifs [73], [74], [75]. Par ailleurs, le champ d'application de ce matériau englobe des domaines variés tels que les technologies d'étanchéité et de laser dans des applications à caractère biologique [76].

Dans la présente section, nous présentons la dissolution des verres dans différentes conditions en milieu statique, c'est-à-dire en milieu fermé, non agité et non renouvelé. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante. Nous avons étudié la durabilité chimique des verres des systèmes $\text{K}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$.

La durabilité chimique d'un verre est une mesure de sa résistance à l'attaque par des agents chimiques. Les formes physiques que peut prendre le verre, ainsi que la nature et les conditions de l'attaque chimique, sont nombreuses et variées. Il n'existe donc pas de mesure standard de la durabilité et les verres sont plutôt classés les uns par rapport aux autres après avoir été soumis aux mêmes conditions expérimentales. Différentes méthodes sont utilisées pour évaluer les résultats

des expériences de durabilité. La mesure de la perte de poids donne une idée sur le taux de dissolution du verre.

Nous avons immergé des blocs de verre dans une solution agressive de manière que toutes les surfaces des échantillons soient en contact. La **Figure II. 6** et la **Figure II. 7** résument le mode opératoire utilisé. Après chaque temps d'immersion, les échantillons ont été retirés de la solution séchés et pesés. Le comportement en solution des verres étudiés est exprimé à travers la perte de masse par unité de surface qui correspond à la différence de masse entre les masses de l'échantillon avant et après l'altération.

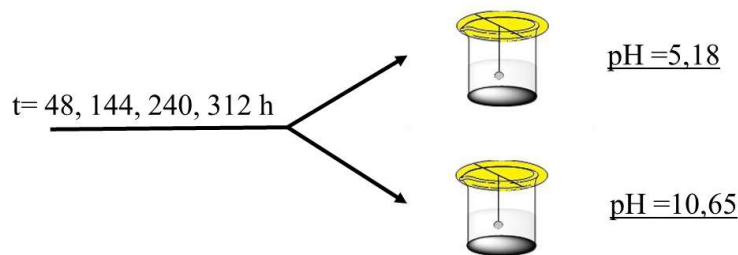


Figure II. 6. Schéma du mode opératoire utilisé dans les mesures de la durabilité chimique des verres de la série I.

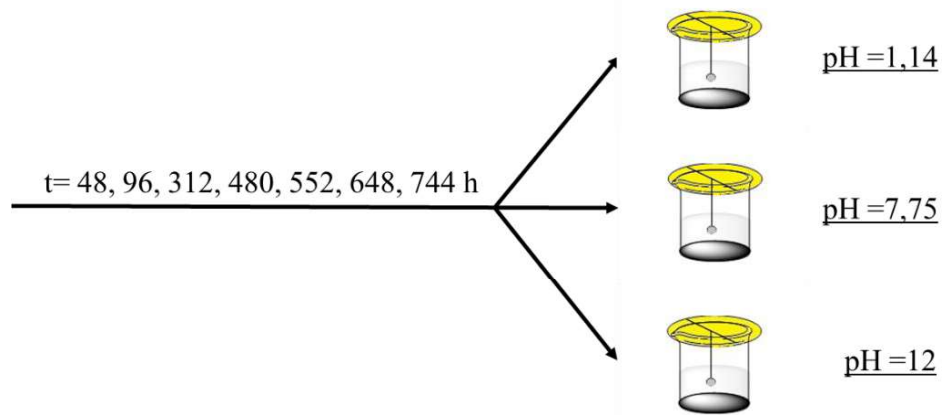


Figure II. 7. Schéma du mode opératoire utilisé dans les mesures de la durabilité chimique des verres de la série III.

II. 3. 5. Études spectroscopiques

Pour évaluer la structure de ces verres en fonction de la composition, nous proposons une étude structurale utilisant les techniques de spectroscopie IR, Raman et Mössbauer.

II. 3. 5. 1. Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier FT-IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique d'analyse spectrale qui permet d'étudier les interactions entre les molécules et les radiations infrarouges. Cette méthode est couramment utilisée en chimie, en physique et dans de nombreux autres domaines pour identifier et analyser les composés chimiques.

L'analyse infrarouge (IR) des différents échantillons étudiés a été réalisée à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) de type appareil Bruker Platinum-ATR (**Figure II. 8**) fonctionnant en mode transmittance avec une gamme de mesure spectrale s'étendant de 400 à 1400 cm^{-1} .



Figure II. 8. Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Bruker Platinum-ATR.

II. 3. 5. 2. Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'examen chimique non destructive qui fournit des données détaillées sur la structure, la phase, la polymorphie, la cristallinité et les interactions moléculaires d'un produit chimique. Elle dépend des interactions de la lumière avec les liaisons chimiques d'un matériau.

Les spectres Raman ont été réalisés pour des nombres d'onde comprises entre $100\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ sur un spectromètre micro-Raman Renishaw RM1000 (**Figure II. 9**) couplé à un laser He-Ne de 19 mW, utilisant la ligne 632,8 nm à température ambiante.



Figure II. 9. Un spectromètre micro-Raman Renishaw RM1000.

II. 3. 5. 3. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer a été utilisée pour étudier un large éventail de phénomènes dans les domaines de la science des matériaux, de la physique de l'état solide et de la chimie [77], [78], [79], [80], [81], [82], [83].

Elle peut fournir des informations détaillées sur les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux, ainsi que sur l'environnement atomique local, la dynamique du réseau et les transitions de phase. Elle est particulièrement utile pour étudier le comportement de certains isotopes, tels que le fer, qui sont présents dans de nombreux matériaux.

La spectroscopie Mössbauer peut être combinée à d'autres techniques expérimentales, telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman et d'autres méthodes de caractérisation, afin d'obtenir une vue plus complète et plus détaillée des propriétés des matériaux étudiés.

L'environnement de coordination du fer polyédrique (FeO_n) et ses états de valence dans la matrice vitreuse ont été analysés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Mössbauer (Wissel GmbH) (**Figure II. 10**) de configuration de transmission standard ^{57}Fe . Les paramètres spectraux hyperfins ont été calculés à l'aide du programme d'ajustement des moindres carrés NORMOS.



Figure II. 10. Spectromètre Mössbauer de type Wissel GmbH.

II. 3. 6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage est capable de produire des images en haute résolution de la surface des échantillons pouvant atteindre quelques nanomètres. Elle permet aussi d'effectuer une analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type JEOL JSM-IT 100 (**Figure II. 11**) couplé à un spectromètre de rayons X en dispersion d'énergie (X-EDS). Les échantillons étudiés ont été métallisés avec une couche mince d'or à l'aide d'un Métalliseur Évaporateur de type JEOL JFC-2300HR (**Figure II. 12**). Cette métallisation permet d'éviter une accumulation importante de

charges à la surface des échantillons (isolants) et réduit la profondeur de pénétration du faisceau, ce qui améliore la qualité de l'image.



Figure II. 11. Microscope électronique à balayage type JEOL JSM-IT 100.



Figure II. 12. Métalliseur Évaporateur de type JEOL JFC-2300HR.

II. 3. 7. Étude des propriétés électriques et diélectriques

Les mesures électriques et diélectriques ont été réalisées dans une gamme de fréquences de 15-30 kHz dans une gamme de températures de 25-300 °C en utilisant l'appareil de mesure HIOKI 3532-50 HiTESTER (**Figure II. 13**).

Les échantillons ont préalablement été polis afin d'obtenir deux faces parallèles qui ont ensuite été recouvertes d'une laque d'or afin de distribuer le courant électrique sur toute la surface et effectuer

un meilleur contact entre l'échantillon et les électrodes. L'échantillon est déposé entre les deux électrodes de platine.

Le pont électrique permet de déterminer pour chaque composition à une température donnée et une fréquence de mesure, la capacité (C), la résistance (R) et la réactance (X).



Figure II. 13. Appareil de type HIOKI 3532-50 HiTESTER.

II. 3. 7. 1. Constante diélectrique (ϵ') et perte diélectrique ($\tan \delta$)

La constante diélectrique (ϵ') a été calculée sur la base des mesures de la capacité C en utilisant l'expression, ci-après :

$$\epsilon' = \frac{C \cdot d}{A \cdot \epsilon_0} \quad (\text{II.7})$$

Où :

ϵ_0 est la permittivité de l'espace libre, (C) est la capacité, **d** est l'épaisseur de l'échantillon de verre et **A** est la section transversale de l'échantillon.

Les pertes diélectriques $\tan \delta$ sont déduites de la relation suivante :

$$\tan \delta = \frac{R}{X} \quad (\text{II.8})$$

Dont **R** représente la résistance et **X** la réactance.

II. 3. 7. 2. Conductivité électrique (σ_{ac})

La conductivité électrique a été calculée au moyen de la relation :

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta \quad (\text{II.9})$$

Où :

ϵ_0 est la permittivité de l'espace libre, $\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire, ϵ' est la constante diélectrique et $\tan\delta$ est la perte diélectrique.

À partir de la loi d'Arrhenius, il est finalement possible de déterminer l'énergie d'activation (E_a) des verres sur la base des résultats de mesure de la conductivité :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/k_B T) \quad (\text{II.10})$$

Où :

σ est la conductivité, σ_0 est la conductivité du pré-exposant, E_a est l'énergie d'activation de la conductivité AC, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température en kelvin.

La loi d'Arrhenius s'applique de manière précise à la partie linéaire de la courbe de dépendance en fonction de la température en kelvin.

II. 4. Conclusion

Nous avons détaillé dans ce chapitre, les différentes techniques expérimentales qui nous ont permis de caractériser la structure et d'étudier les propriétés physico-chimiques, électriques et diélectriques et spectroscopiques des différents échantillons. Le choix de ces techniques est essentiellement guidé par leurs disponibilités et potentialités à étudier les propriétés très diverses des verres synthétisés permettant l'optimisation de leurs utilisations dans les applications visées. Toutes les expériences que nous avons menées sont concluantes et enrichissantes tant sur le plan scientifique que pédagogique. L'analyse des résultats sera présentée dans les chapitres suivants.

CHAPITRE III :

**CARACTERISATION ET ANALYSES PHYSICO-
CHIMIQUE DES VERRES ELABORES**

III. 1. Introduction

Dans le présent chapitre, nous présentons les résultats physico-chimiques des différents échantillons, notamment, l'analyse radiocristallographiques DRX, les mesures de la densité et du volume molaire, les données de la calorimétrie différentielle à balayage, les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à un spectromètre de rayons X en dispersion d'énergie (X-EDS) et enfin les tests de la durabilité chimique. Le **Tableau III. 1** regroupe les proportions molaires des oxydes des trois séries de verres élaborés :

- Série I : $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$
- Série II : $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$
- Série III : $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$

Tableau III. 1. Compositions molaires des échantillons synthétisés.

Série	Code échantillon	x	Composition (% mol)				
			Fe ₂ O ₃	Li ₂ O	K ₂ O	MoO ₃	P ₂ O ₅
Série I	KMoP-1	10	---	---	40	10	50
	KMoP-2	15	---	---	35	15	50
	KMoP-3	20	---	---	30	20	50
	KMoP-4	25	---	---	25	25	50
	KMoP-5	30	---	---	20	30	50
	KMoP-6	35	---	---	15	35	50
	KMoP-7	40	---	---	10	40	50
Série II	LiKMoP-1	0	---	0	25	25	50
	LiKMoP-2	5	---	5	20	25	50
	LiKMoP-3	10	---	10	15	25	50
	LiKMoP-4	15	---	15	10	25	50
	LiKMoP-5	20	---	20	5	25	50
Série III	FeKMoP-1	0	0	---	40	10	50
	FeKMoP-2	10	10	---	30	10	50
	FeKMoP-3	20	20	---	20	10	50
	FeKMoP-4	30	30	---	10	10	50

III. 2. Diffraction des rayons-X

Les **Figures III. 1 à III. 3** montrent, respectivement, les diffractogrammes des trois séries de verres synthétisés : $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$, $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ et $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$. Ces diffractogrammes montrent l'absence de pics de diffraction dans les diagrammes DRX, ce qui indique qu'il n'y a pas d'ordre cristallin à longue distance dans la structure de ces matériaux, confirmant ainsi son caractère amorphe.

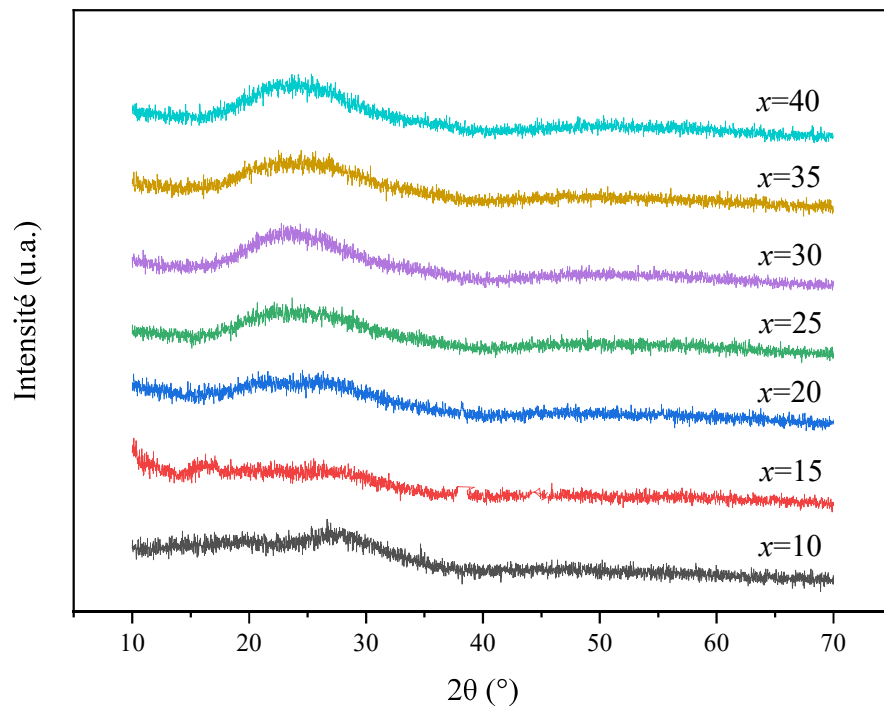


Figure III. 1. Diffractogramme des verres $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol).

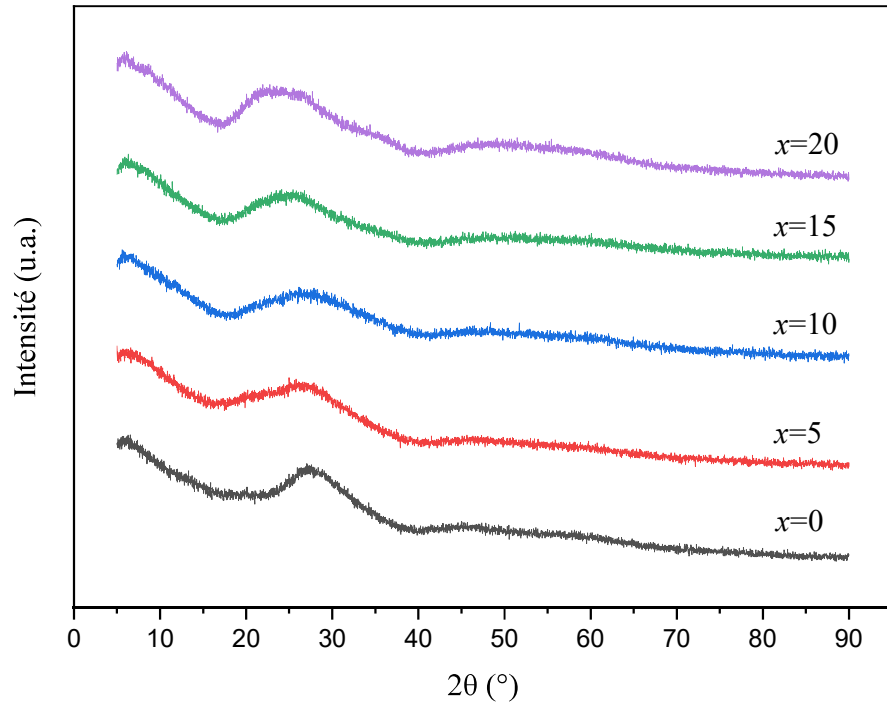


Figure III. 2. Diffractogramme des verres $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

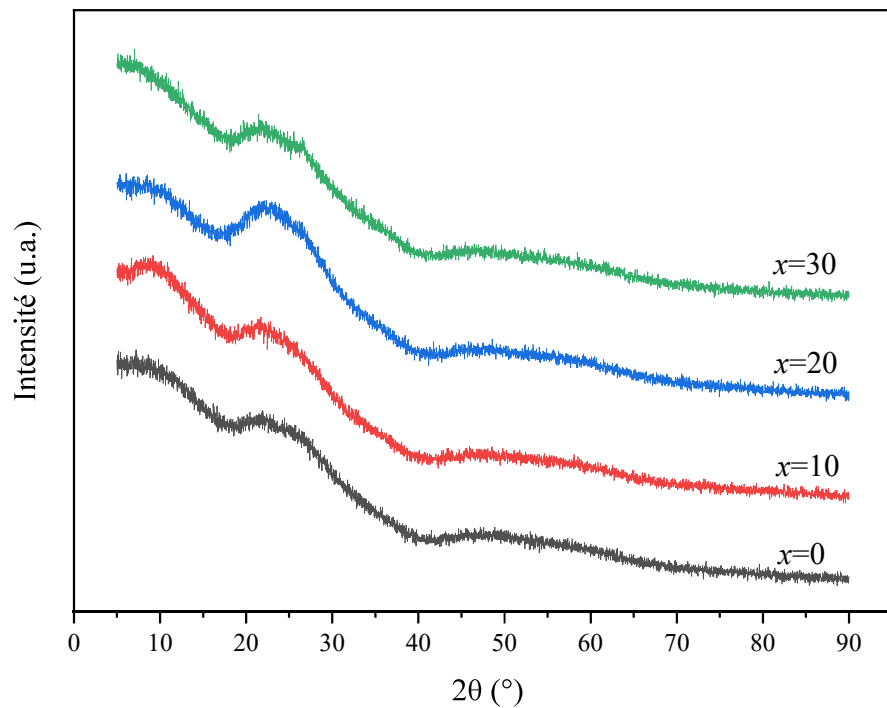


Figure III. 3. Diffractogramme des verres $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 30$ % mol).

III. 3. Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les valeurs de la température de transition vitreuse est corrélée à la rigidité du réseau, elle dépend de son degré d'interconnectivité et de l'organisation des atomes au sein du réseau vitreux [84]. Elle est fortement liée à la densité de recouvrement des liaisons covalentes, à la longueur et au nombre des liaisons entre cations et anions (oxygène). Elle dépend alors du volume libre existant entre les entités structurales [85]. Les valeurs de T_g ont un rapport direct avec la force et la densité des liaisons. Une valeur élevée de T_g correspond à une grande connectivité du réseau vitreux.

Les **Figures III.4 à III.6** représentent les courbes de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des verres des trois séries. Les valeurs des températures de transition vitreuse T_g sont rassemblées dans le **Tableau III. 2**. Les variations de T_g en fonction de la teneur en MoO_3 , en Li_2O et en Fe_2O_3 sont représentées, respectivement, sur les **Figures III.7 à III.9**.

On peut constater que l'ajout de MoO_3 dans les verres de la série I s'accompagne d'une diminution progressive de T_g (**Tableau III. 2** et **Figure III. 7**). Nous supposons que la structure du réseau vitreux est la cause principale de cette diminution. Nous pouvons admettre que la substitution de K_2O par MoO_3 provoque une relaxation du réseau vitreux, ce qui conduit à générer une structure plus ouverte, en plus d'un changement possible de l'environnement du molybdène [1], [86]. Des résultats similaires ont été observés par Abbas et al. [2] dans les verres binaires $xMoO_3-(1-x)P_2O_5$ pour un rapport P/Mo supérieur à 2. De plus, comme le montre la **Figure III. 4**, les pics exothermiques correspondant à la température de cristallisation T_c n'apparaissent pas dans la gamme de température étudiée, en particulier pour les verres dont la composition en MoO_3 est comprise entre 10% et 30%. Ce constat montre que la différence T_c-T_g (facteur de stabilité) deviendra plus importante, empêchant ainsi la cristallisation et rendant les verres thermiquement plus stables.

Pour la série de composition $xLi_2O-(25-x)K_2O-25MoO_3-50P_2O_5$ et comme, on peut l'observer sur la **Figure III.8**, la température de transition vitreuse T_g diminue avec la substitution de K_2O par Li_2O mais reste plus basse pour les verres mixtes que pour la composition $x = 0$. Ce comportement pourrait également être associé au "désordre structurel" imposé par la présence de deux types de cations [87], [88]. Ce résultat peut s'expliquer par la rupture des liaisons et la génération de défauts

de structure dans le réseau vitreux. Avec ce réarrangement structural, la température de transition vitreuse T_g décroît continuellement.

Pour la série de composition $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$, on remarque que les valeurs de la température de transition vitreuse (T_g) augmentent de manière significative avec la fraction molaire de Fe_2O_3 (**Figure III.9**). Ce résultat est en accord avec l'accroissement de la rigidité du réseau vitreux [77]. Il a été rapporté que l'augmentation du degré d'oxydation et de la coordination entraîne une augmentation de T_g .

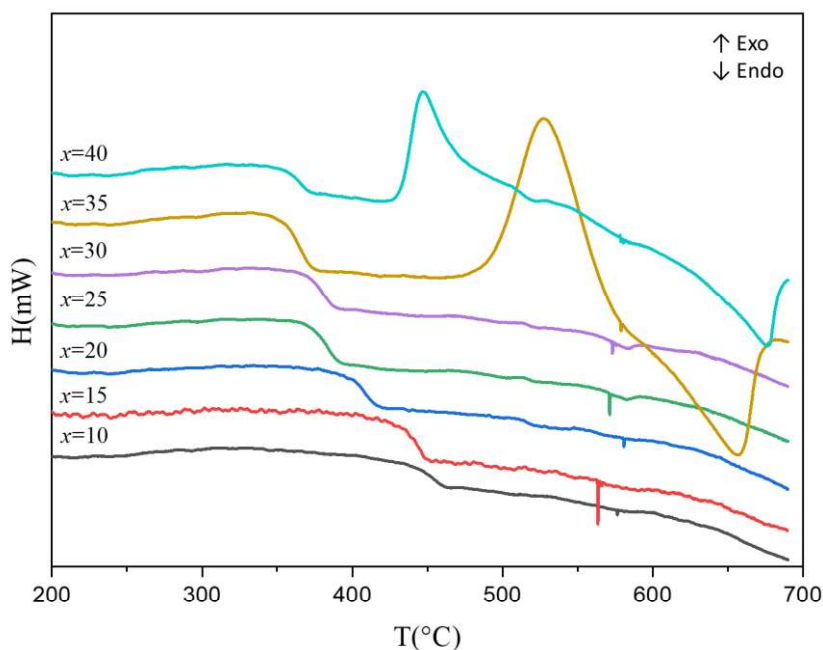


Figure III. 4. Thermogrammes des verres $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol).

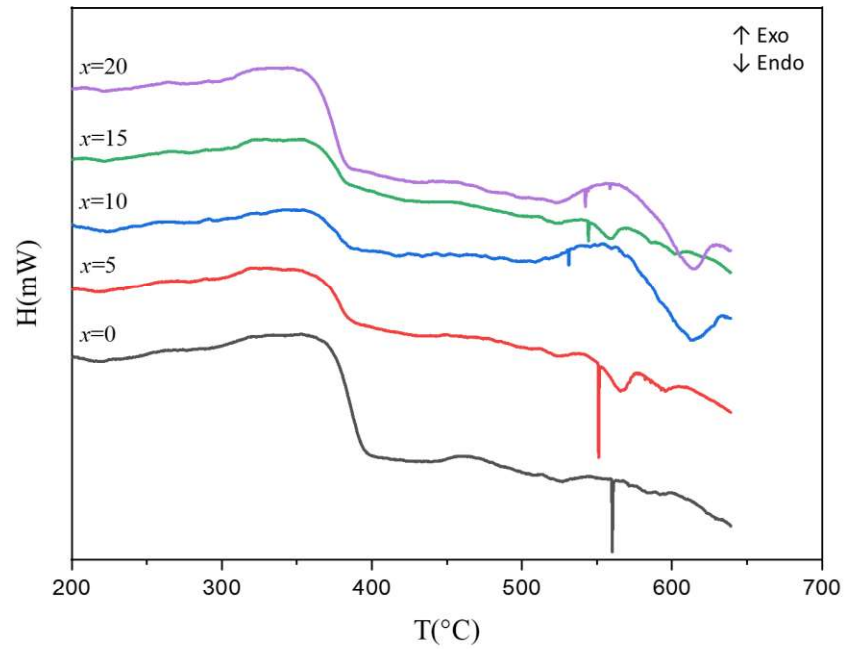


Figure III. 5. Thermogrammes des verres $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

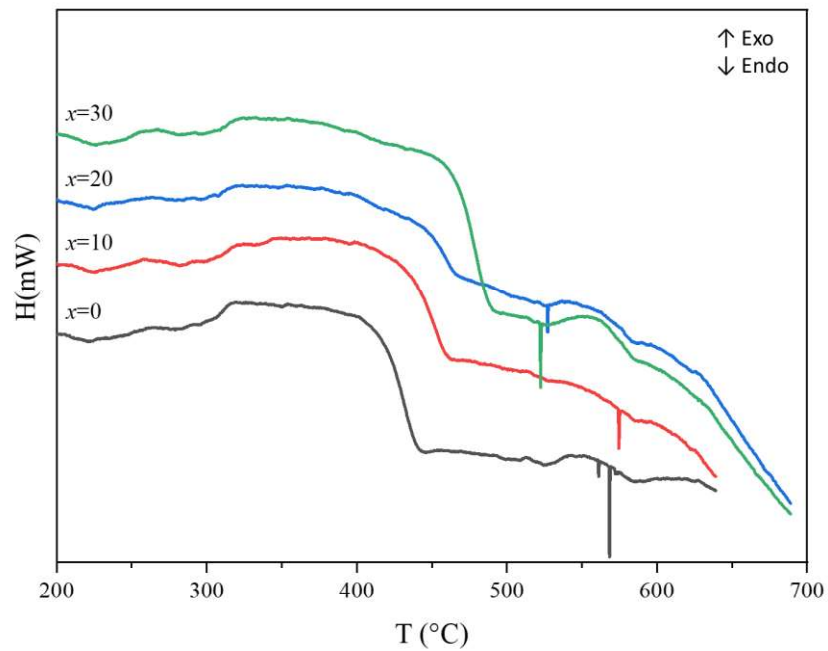


Figure III. 6. Thermogrammes des verres $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 30$ % mol).

Tableau III. 2. La température de transition vitreuse T_g (°C), la densité ρ (g.cm⁻³) et le volume molaire V_M (cm³.mol⁻¹) des verres étudiés.

Code	T_g	ρ	V_M
KMoP-1	451	2,98	41,29
KMoP-2	442	3,05	41,16
KMoP-3	409	3,28	39,07
KMoP-4	380	3,38	38,65
KMoP-5	379	3,39	39,18
KMoP-6	364	3,48	38,93
KMoP-7	363	3,71	37,19
LiKMoP-1	384	3,64	35,85
LiKMoP-2	376	3,50	36,36
LiKMoP-3	375	3,36	36,92
LiKMoP-4	374	3,20	37,76
LiKMoP-5	372	3,08	38,19
FeKMoP-1	429	2,96	41,50
FeKMoP-2	451	3,08	44,41
FeKMoP-3	457	3,14	47,99
FeKMoP-4	477	3,36	48,88

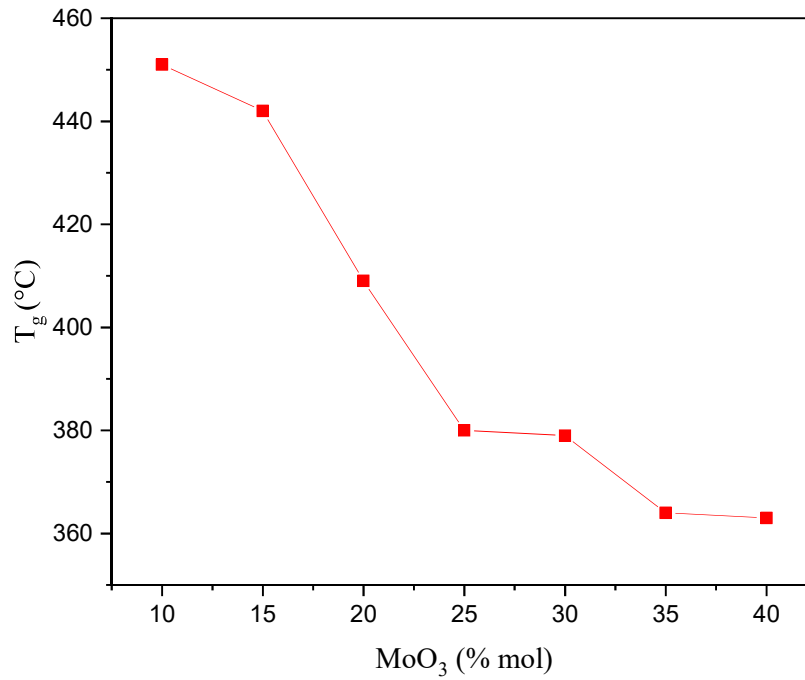


Figure III. 7. Variation de T_g en fonction de la teneur en MoO_3 pour les verres de composition $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol).

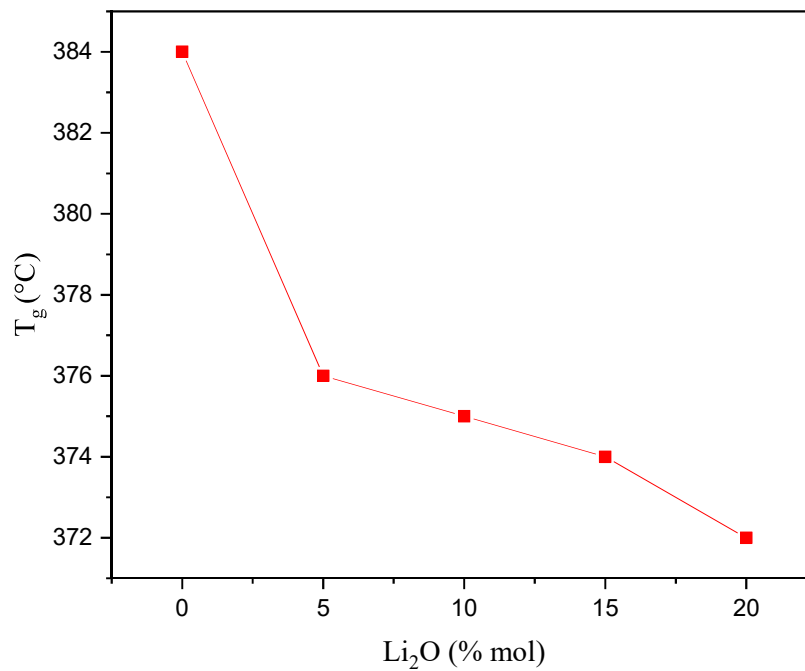


Figure III. 8. Variation de T_g en fonction de la teneur en Li_2O pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

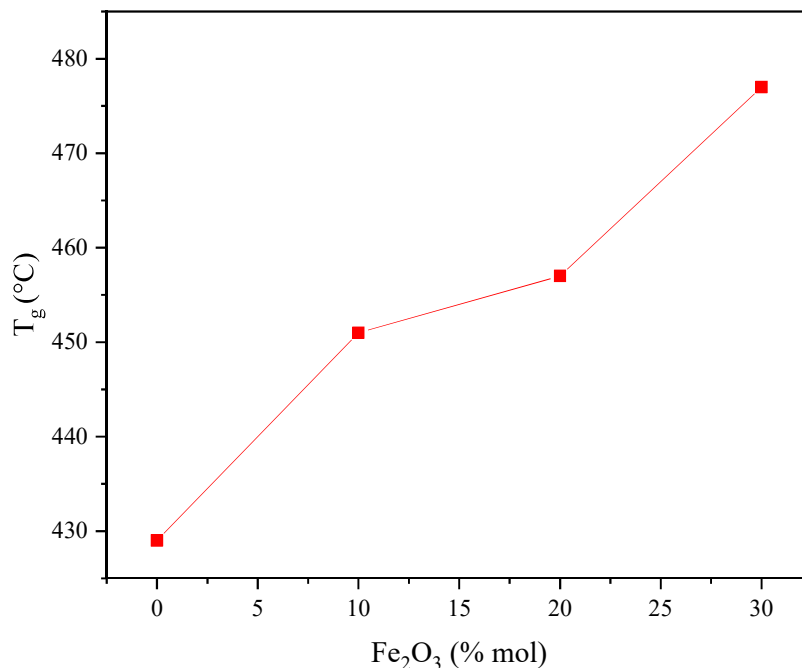


Figure III. 9. Variation de T_g en fonction de la teneur en Fe₂O₃ pour les verres de composition $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 30$ % mol).

III. 4. Densité et volume molaire

La transition vitreuse s'accompagne d'un changement rapide de certaines propriétés, telles que la densité [89]. En outre, la densité du réseau vitreux (ρ) et le volume molaire (V_M) sont affectés par plusieurs paramètres, à savoir le nombre de coordination de la structure, la densité de réticulation et la dimensionnalité de l'espace interstitiel [90]. Les valeurs des mesures de la densité et du volume molaire sont regroupées dans le **Tableau III. 2**. Les variations de la densité et du volume molaire en fonction de la composition des trois séries de verres sont illustrées sur les **Figures III.10 à III.12**.

La **Figure III.10** montre que la densité des verres de la série I augmente progressivement avec la concentration en MoO₃. La densité passe de 2,98 g.cm⁻³ pour 10 % de MoO₃ à 3,71 g.cm⁻³ pour 40 % de MoO₃. Ce résultat peut s'expliquer par les masses moléculaires plus importantes dans l'ordre MoO₃>K₂O. De même, ce comportement peut également être dû à la différence de densité entre l'oxyde de molybdène (4,69 g.cm⁻³) et l'oxyde de potassium (2,35 g.cm⁻³). En outre, le volume molaire diminue lorsque le K₂O est remplacé par le MoO₃. Cette tendance pourrait être

attribuée au fait que le rayon ionique du potassium (0,235 nm) est plus grand que celui du molybdène (0,139 nm), en plus du volume molaire de K_2O ($40,0851 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}$) plus élevé que celui de MoO_3 ($30,6908 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}$). Cependant, le volume molaire montre une variation inhabituelle pour les verres contenant 30 et 35 % molaire d'oxyde de molybdène. Cette variation pourrait être due à un réarrangement des unités structurales formant le réseau vitreux [86].

La variation de la densité et du volume molaire des verres de la série II en fonction du pourcentage molaire en Li_2O est représentée sur la **Figure III.11**. L'analyse de cette figure montre que la densité diminue avec l'augmentation de la teneur en Li_2O de $3,64 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($x = 0 \text{ \% mol}$) à $3,08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($x = 20 \text{ \% mol}$). En revanche, le volume molaire augmente de $35,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($x = 0 \text{ \% mol}$) à $38,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($x = 20 \text{ \% mol}$). Ces changements sont dus à la différence de densité entre Li_2O ($2,013 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et K_2O ($2,35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et de la masse molaire de K_2O la plus élevée que celle de Li_2O .

Par ailleurs, la **Figure III.12** illustre à la fois la dépendance de la densité et du volume molaire en fonction de la composition de Fe_2O_3 dans les verres $xFe_2O_3-(40-x)K_2O-10MoO_3-50P_2O_5$. D'après les résultats trouvés, la densité et le volume molaire augmentent avec la teneur en fer. Cela pourrait être dû à la variation des poids moléculaires ($M(K_2O) = 94,2 \text{ g/mol} < M(Fe_2O_3) = 159,69 \text{ g/mol}$) et de la densité ($\rho(K_2O) = 2,35 \text{ g/cm}^3 < \rho(Fe_2O_3) = 5,24 \text{ g/cm}^3$) des deux oxydes. Au vu des résultats, il est possible de conclure qu'une augmentation de la concentration en oxygène dans le système vitreux produit une augmentation du volume molaire (V_m) avec l'ajout de Fe_2O_3 conduisant ainsi à une expansion potentielle de la matrice vitreuse. Ainsi, ce comportement se produit lorsque le Fe_2O_3 agit comme un formateur de verre et renforce les liens entre les unités structurales du verre [91].

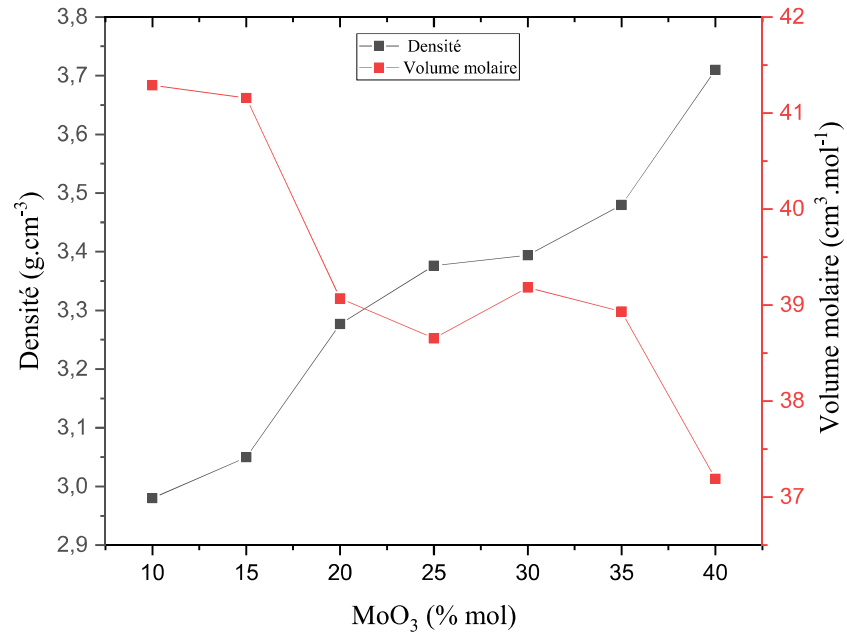


Figure III. 10. Variation de la densité et du volume molaire en fonction de la teneur en MoO₃ pour les verres de composition (50-x)K₂O-xMoO₃-50P₂O₅ (10 ≤ x ≤ 40 % mol).

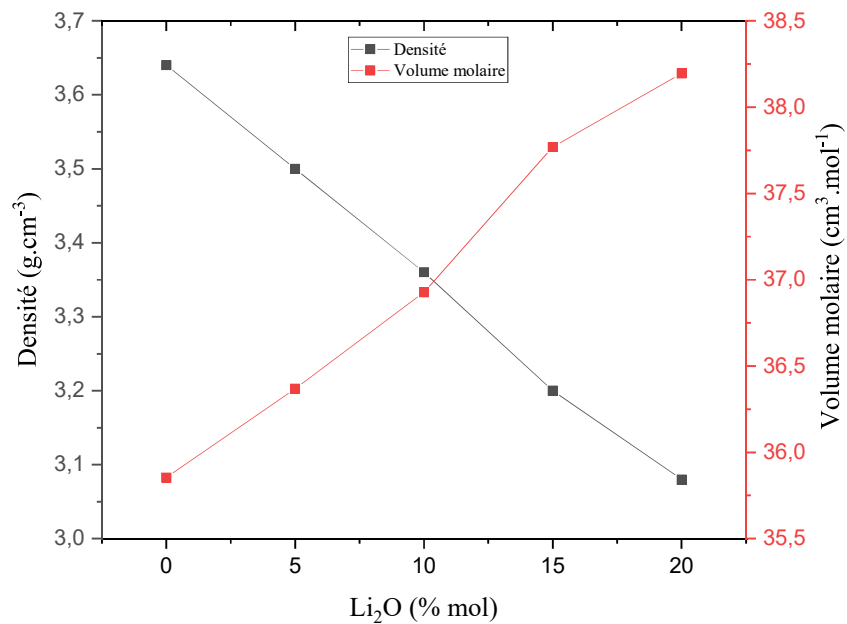


Figure III. 11. Variation de la densité et du volume molaire en fonction de la teneur en Li₂O pour les verres de composition xLi₂O-(25-x)K₂O-25MoO₃-50P₂O₅ (0 ≤ x ≤ 20 % mol).

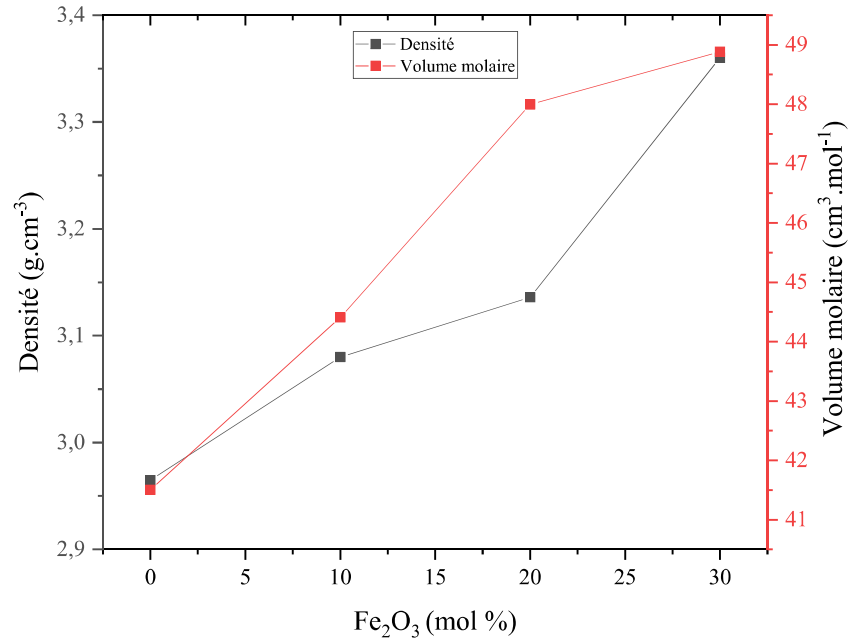


Figure III. 12. Variation de la densité et du volume molaire en fonction de la teneur en Fe₂O₃ pour les verres de composition $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 30$ % mol).

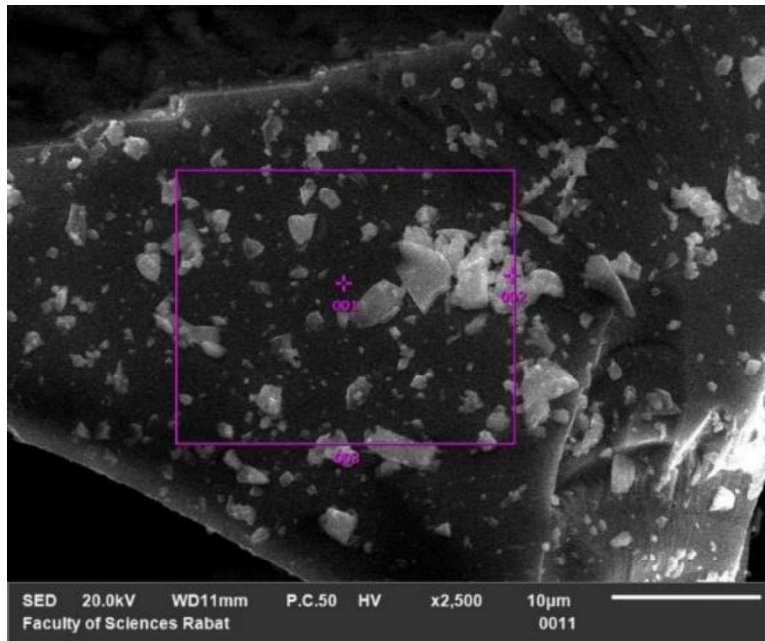
III. 5. Analyse par MEB-EDX

Les Figures III. 13-III. 19 montrent à titre illustratif les micrographes MEB et les spectres EDS de toutes les compositions des verres $\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$.

Nous pouvons observer que la morphologie de toutes les compositions est massive, compacte et qu'il n'y a pas de forme exacte. Tous les échantillons vitreux sont homogènes et ont des textures semblables. D'après les données MEB, l'oxyde de molybdène a un impact significatif sur la texture et probablement sur les propriétés physicochimiques des verres étudiés.

Les données EDX recueillies à un endroit moyen de la surface confirment la composition des échantillons synthétisés par l'identification de tous les éléments constitutifs des échantillons (Tableau III. 3).

(a)



(b)

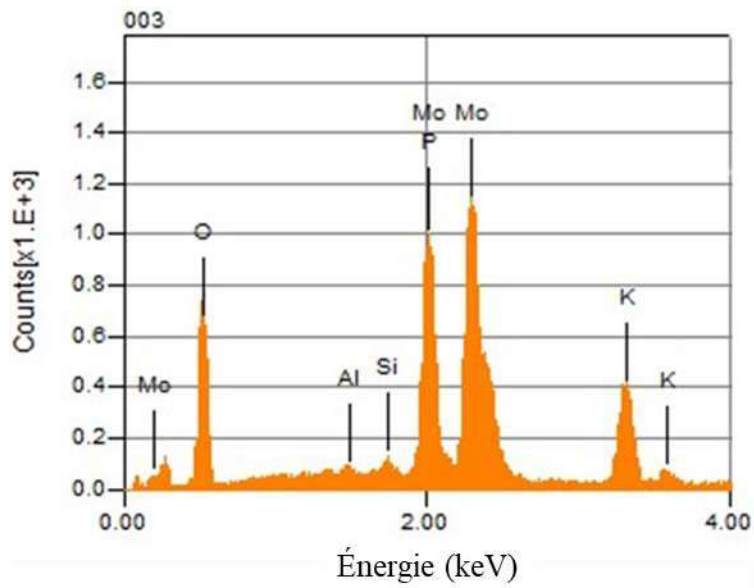


Figure III. 14. Micrographe MEB (a) et Spectre EDS (b) du verre KMoP-2.

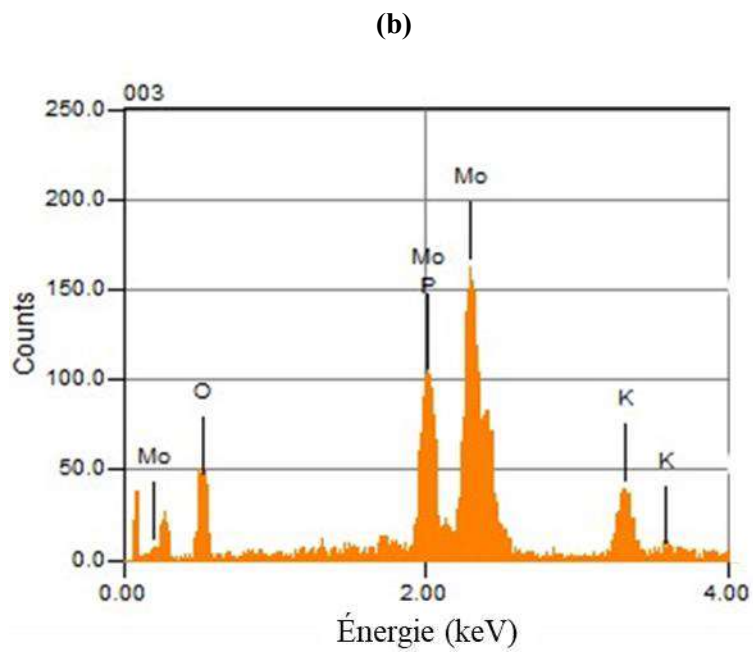
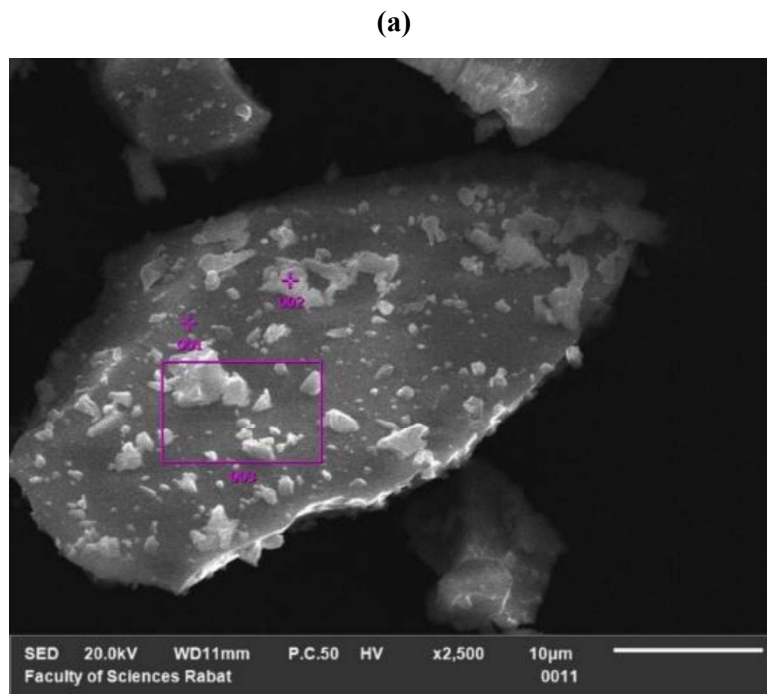


Figure III. 15. Micrographe MEB (a) et Spectre EDS (b) du verre KMoP-3.

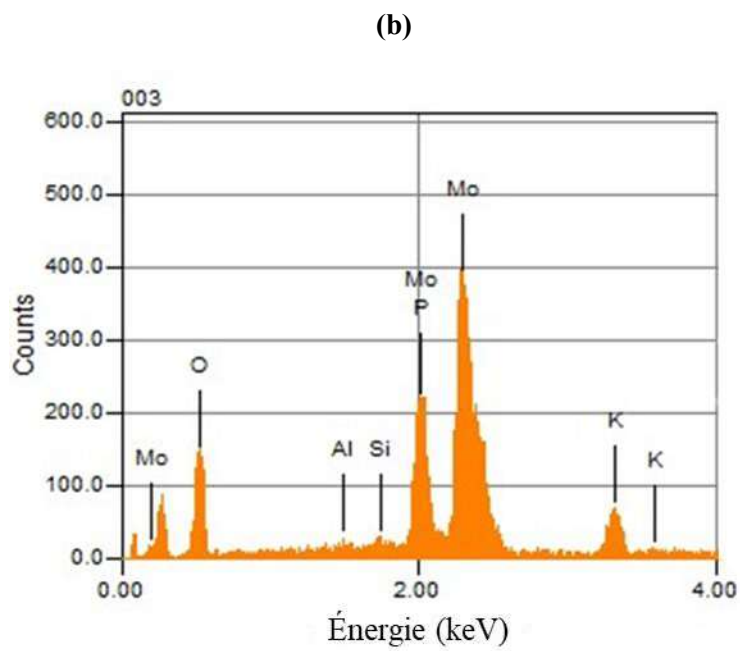
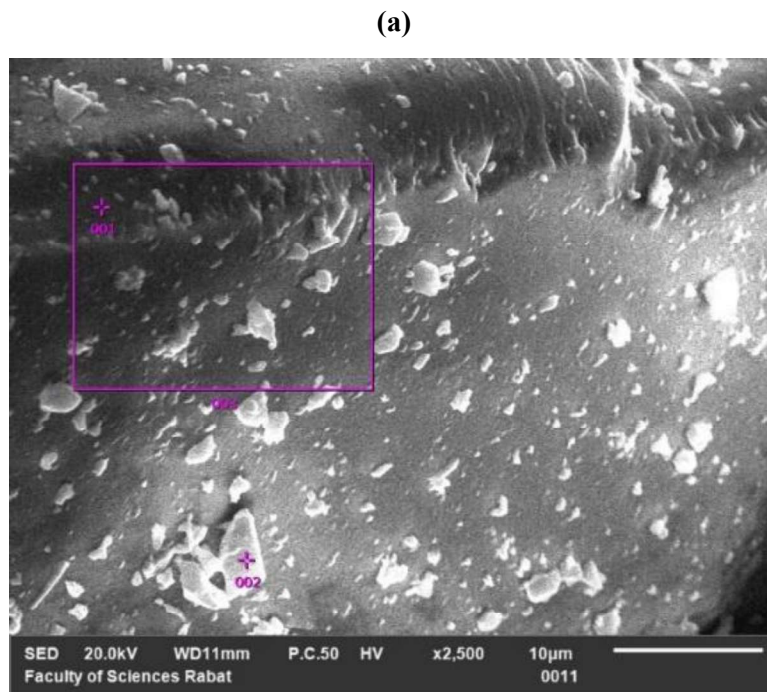


Figure III. 16. Micrographie MEB (a) et Spectre EDS (b) du verre KMoP-4.

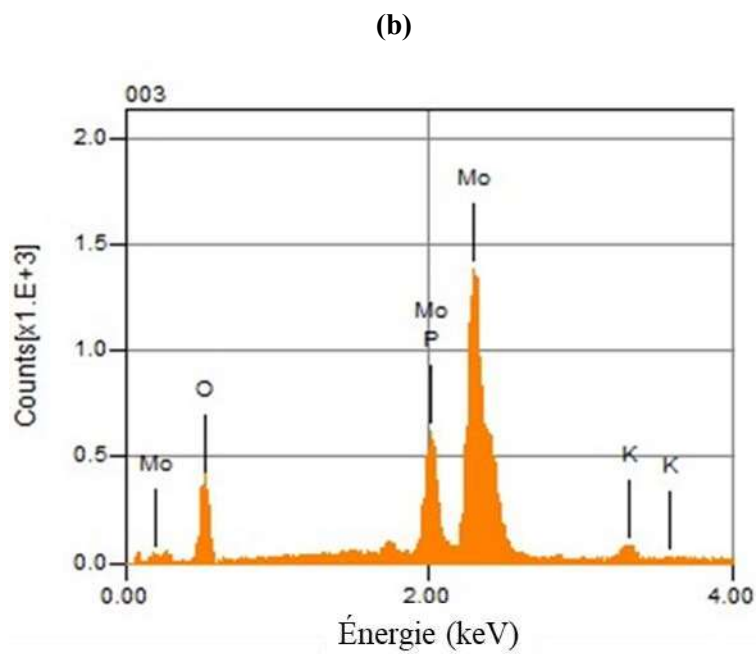
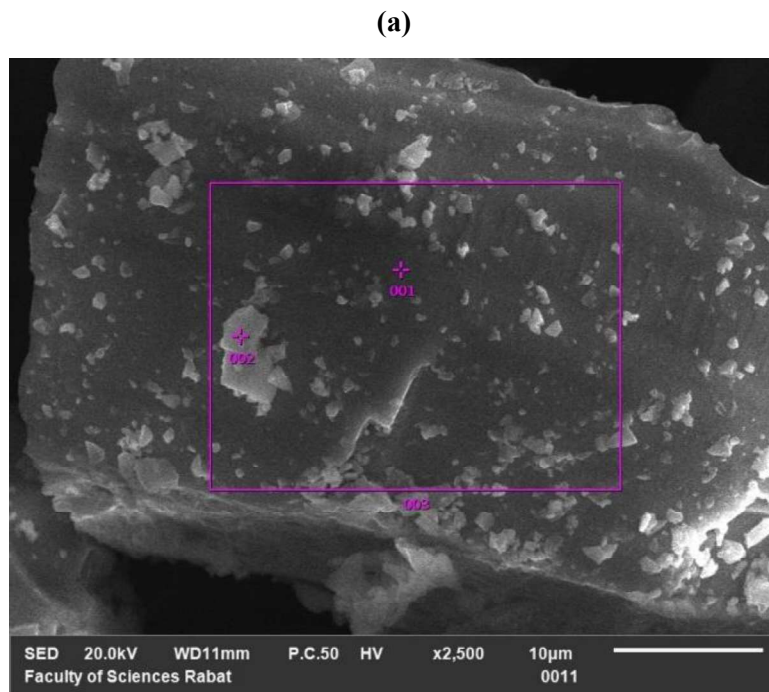


Figure III. 17. Micrographe MEB (a) et Spectre EDS (b) du verre KMoP-5.

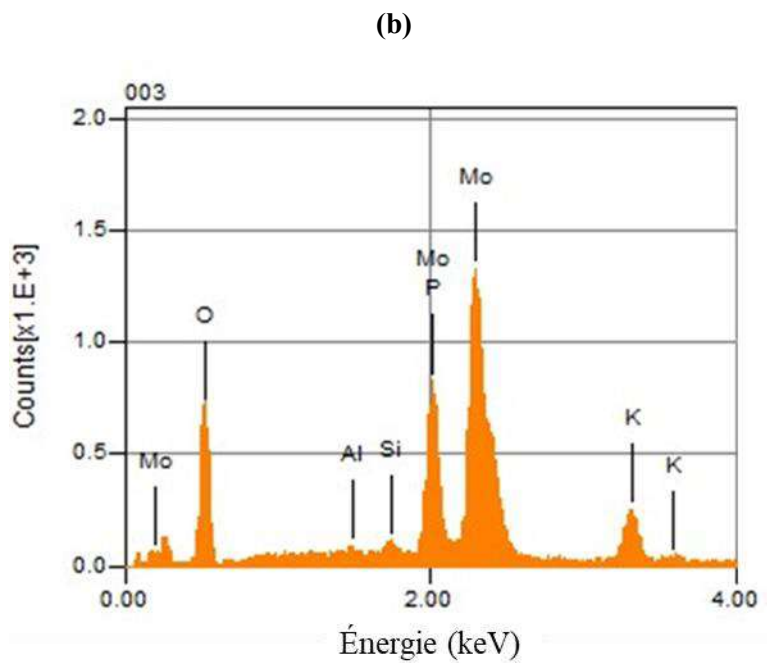
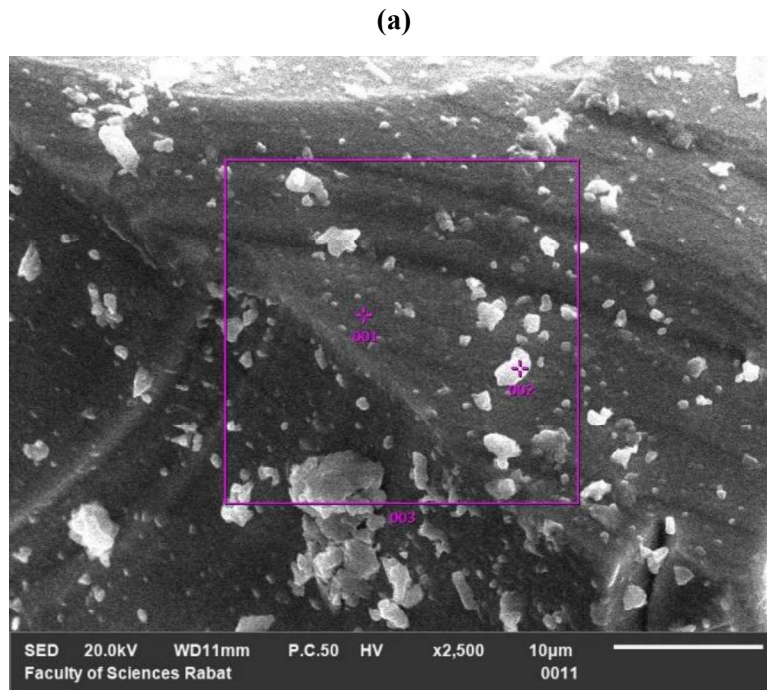
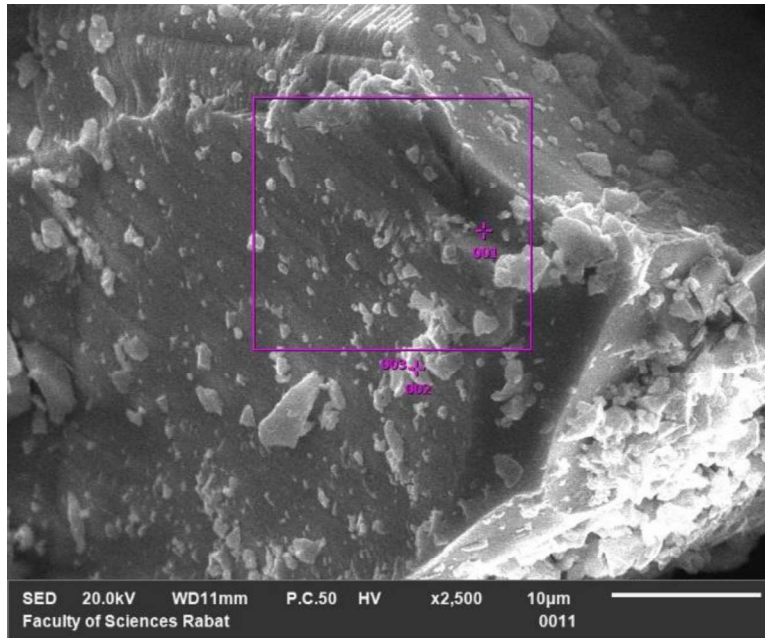


Figure III. 18. Micrographe MEB (a) et Spectre EDS (b) du verre KMoP-6.

(a)



(b)

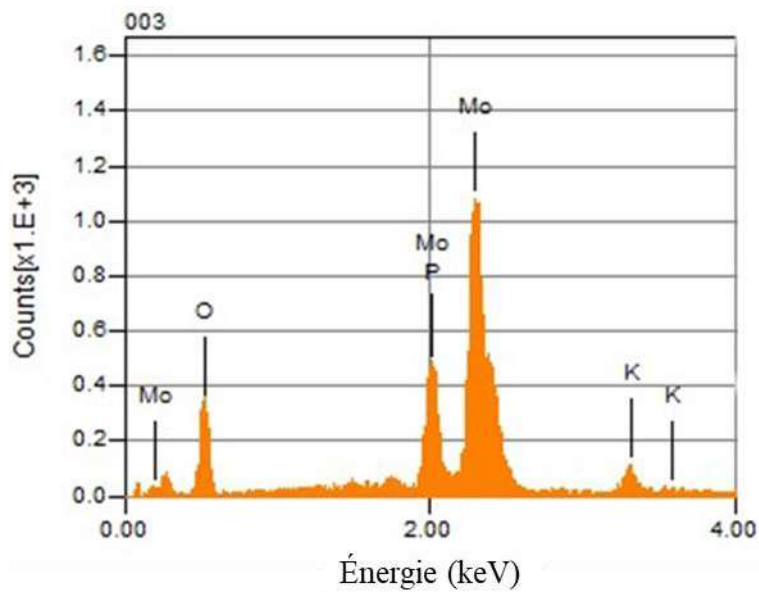


Figure III. 19. Micrographie MEB (a) et Spectre EDS (b) du verre KMoP-7.

Tableau III. 3. Compositions nominales (N) et analytiques (A) des verres $(50-x)K_2O-xMoO_3-50P_2O_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol).

Code	N/A		
	K ₂ O	MoO ₃	P ₂ O ₅
KMoP-1	40/38,85	10/9,99	50/49,19
KMoP-2	35/34,15	15/13,95	50/49,52
KMoP-3	30/28,98	20/19,20	50/49,70
KMoP-4	25/24,13	25/24,99	50/49,87
KMoP-5	20/19,11	30/29,57	50/49,75
KMoP-6	15/13,77	35/34,53	50/49,35
KMoP-7	10/9,57	40/39,82	50/49,10

III. 6. Durabilité chimique

III. 6. 1. Variation de la perte de masse

Nous avons évalué l'impact de l'ajout d'oxyde de molybdène sur la durabilité chimique des verres phosphatés du système ternaire K₂O-MoO₃-P₂O₅. Dans le but de déterminer la dissolution chimique, nous calculons le pourcentage de perte de masse (%) à chaque intervalle de temps en utilisant l'équation :

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (\text{III.1})$$

Où : m_0 est la masse initiale du bloc de verre mesurée au jour 0 et m_t la masse à l'instant t.

Les expériences ont été réalisées dans les deux milieux aqueux pour des pH différents (5,18 et 10,65). Les verres ont été conservés dans les solutions à température ambiante pendant 13 jours. La perte de poids des échantillons à chaque intervalle de temps a été mesurée avec une incertitude de 0,1 mg.

Les résultats de la dissolution chimique exprimés en pourcentage de perte de masse en fonction du temps d'immersion dans deux milieux de pH distincts (5,18 et 10,65) sont regroupés respectivement dans le **Tableau III. 4** et représentés sur les **Figures III. 20** et **III. 21**.

L'analyse des résultats montre que l'ajout d'oxyde de molybdène dans les deux solutions aqueuses de pH 5,18 et 10,65 stimule continuellement la dissolution chimique, en particulier lorsque la quantité de MoO₃ dépasse 15 % molaires. En revanche, pour des teneurs en MoO₃ inférieures à 15 %, la dissolution du verre est modérée et l'évolution tend à être linéaire.

On peut noter aussi que l'évolution du pourcentage de perte de masse est similaire dans les deux milieux aqueux. Cependant, des pertes plus accentuées sont observées en milieu basique (pH=10,65) qu'en milieu acide (pH=5,18). Ce comportement pourrait être dû au pH de la solution. Le remplacement des liaisons P-O-P plus fortes par les liaisons P-O-Mo plus faibles [92] réduit la force de liaison du réseau vitreux et accélère significativement l'hydrolyse du P-O-Mo dans les deux solutions. Ce résultat suggère que l'oxyde de molybdène pourrait agir comme un oxyde modificateur du réseau vitreux dans les verres étudiés. Cette conclusion confirme celle obtenue par analyse DSC.

Tableau III. 4. Pourcentage de perte de masse en fonction du temps d'immersion dans les deux milieux de pH distincts pour les verres de la série I.

pH	Temps (h)	Perte de masse (%)						
		x=10	x=15	x=20	x=25	x=30	x=35	x=40
5,18	48	0,01792	0,02887	0,07603	0,12209	0,11863	0,14950	0,29525
	144	0,05090	0,09647	0,29830	0,36454	0,34965	0,42293	0,68593
	240	0,07044	0,14912	0,41934	0,53640	0,52952	0,62486	0,88374
	312	0,08876	0,18342	0,49128	0,63843	0,64356	0,75028	0,96237
10,65	48	0,00548	0,06857	0,06245	0,10338	0,18093	0,20420	0,46634
	144	0,0354	0,10286	0,15637	0,42761	0,47237	0,49690	0,80629
	240	0,06448	0,15964	0,24632	0,61127	0,65870	0,69690	0,96518
	312	0,08260	0,20500	0,30894	0,70225	0,76589	0,80739	0,99871

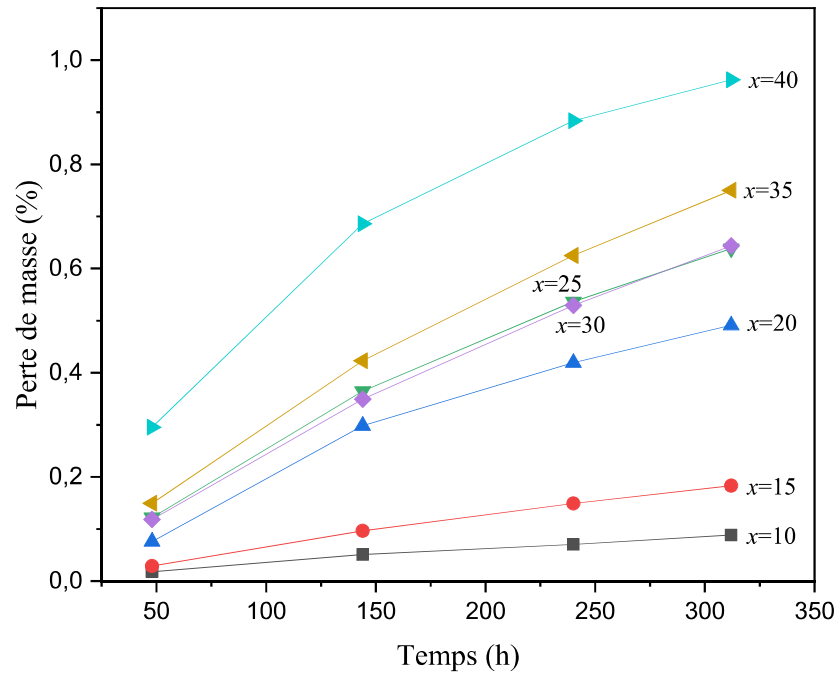


Figure III. 20. Perte de masse (%) en fonction du temps d'immersion dans une solution de pH =5,18 des verres de la série I.

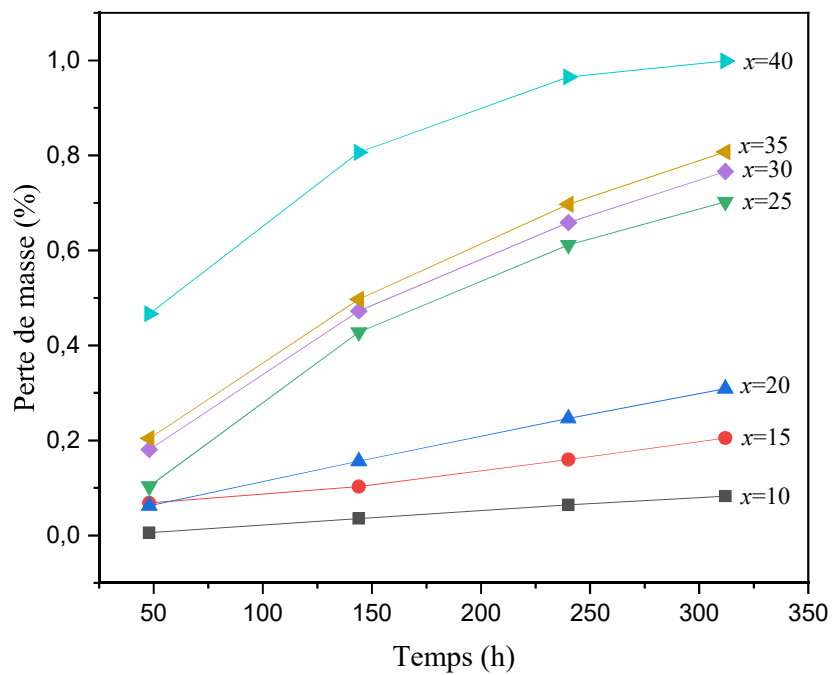


Figure III. 21. Perte de masse (%) en fonction du temps d'immersion dans une solution de pH =10,65 de verres la série I.

Dans le but d'améliorer la durabilité chimique des verres de composition $(50-x)K_2O-xMoO_3-50P_2O_5$, nous nous sommes intéressés aux verres de composition $xFe_2O_3-(40-x)K_2O-10MoO_3-50P_2O_5$.

III. 6. 2. Evolution du taux de dissolution (D_R)

Pour évaluer la durabilité chimique des verres à base d'oxyde de fer, des expériences de durabilité chimique ont été réalisées. Les échantillons de verre ont d'abord été immergés dans de l'eau désionisée (pH=7,75), un milieu acide HCl (pH=1,14) et une solution alcaline NaOH (pH=12) à température ambiante à intervalles de temps fixes, puis retirés de la solution, rincés, séchés, pesés et replacés dans la solution.

La perte de poids (W) de l'échantillon à différents instants (t) a été utilisée pour calculer la vitesse de dissolution (D_R) de ces verres :

$$D_R = \frac{\Delta W}{A \times t} \quad \text{(III.2)}$$

Où :

ΔW est la perte de poids (g), A est la surface (cm^2) et t est le temps d'immersion (min).

La vitesse de dissolution est généralement déterminée par la composition chimique, la force de liaison, la longueur des liaisons et le nombre d'atomes coordonnés dans le réseau vitreux [93]. Il est important de noter que malgré l'hygroscopicité des verres de phosphate purs, la recherche a montré que l'ajout d'oxydes de métaux de transition (TMO) à la matrice vitreuse améliore considérablement la durabilité chimique des verres phosphatés.

Les résultats des tests de la durabilité chimique sont résumés dans le **Tableau III. 5**. Les **Figures III. 23** à **III. 25** représentent l'évolution de la vitesse de dissolution des verres de composition $xFe_2O_3-(40-x)K_2O-10MoO_3-50P_2O_5$ en fonction de la teneur en Fe_2O_3 , respectivement, en milieu acide HCl, en eau déminéralisée et en milieu alcalin NaOH. Comme, on peut le constater d'après le **Tableau III. 5** et les **figures III. 23** à **III. 25**, plus la concentration en Fe_2O_3 augmente plus le taux de la dissolution diminue, ce qui indique une amélioration de la durabilité chimique. Ce résultat est en bon accord avec les données thermiques obtenues par DSC. Ce comportement est observé pour tous les milieux étudiés. Cette amélioration significative de la durabilité chimique est due au remplacement des liaisons P-O-P facilement hydrolysables par des liaisons P-O-Fe plus résistants [94], [95].

L'examen des 3 courbes représentant la dissolution des verres dans les trois milieux montrent une dissolution plus accentuée en milieu acide qu'en milieu neutre ou basique. Ce résultat peut être attribué à l'extraction des cations par des mécanismes d'échange ionique entre les protons H^+ et les ions mobiles du réseau vitreux entraînant l'accumulation des ions OH^- résiduels dans la solution et conduisant à une augmentation de la dissolution du verre [93].

Tableau III. 5. Vitesse de dissolution D_R en fonction du temps d'immersion dans trois milieux de pH distincts pour les verres de la série III.

pH	Temps (h)	$\log D_R (g^{-1}.cm^{-2}.min^{-1})$			
		$x=0$	$x=10$	$x=20$	$x=30$
1,14	48	-4,91056	-5,28112	-5,28112	-5,28112
	96	-4,96856	-5,40606	-5,40606	-5,58215
	312	-5,21159	-5,54996	-5,61691	-5,79300
	480	-5,28218	-5,62791	-5,67906	-5,88318
	552	-5,27229	-5,64285	-5,73976	-5,86470
	648	-5,30054	-5,67109	-5,75824	-5,86738
	744	-5,30502	-5,65854	-5,73109	-5,86939
	7,75	48	-5,21159	-5,34549	-5,39664
96		-5,47043	-5,55983	-5,69767	-5,84041
312		-5,76046	-6,02451	-6,20955	-6,30518
480		-5,74343	-6,21159	-6,39664	-6,47566
552		-5,75297	-6,27229	-6,45734	-6,53636
648		-5,82261	-6,34193	-6,52697	-6,60599
744		-5,83685	-6,40193	-6,58697	-6,66599
12		48	-4,77745	-5,59926	-6,26275
	96	-5,00778	-5,81365	-6,56378	-6,73808
	312	-5,53693	-6,32554	-7,07566	-7,24996
	480	-5,79096	-6,51262	-7,26275	-7,43705
	552	-5,89329	-6,57332	-7,32345	-7,49775
	648	-5,96292	-6,64296	-7,39308	-7,56738
	744	-6,02292	-6,70296	-7,45308	-7,60549

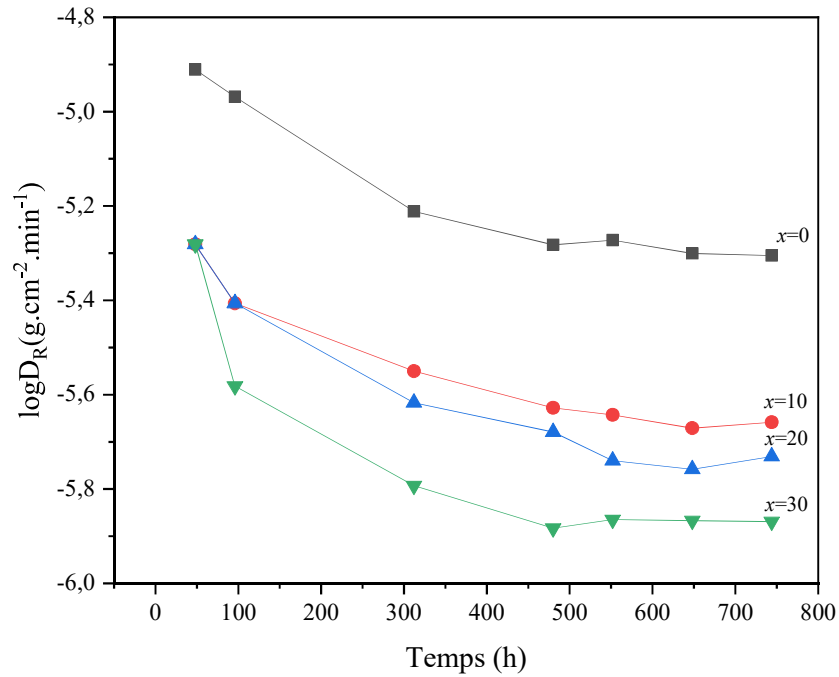


Figure III. 22. Evolution de la vitesse de dissolution des verres de la série III en fonction du temps d'immersion et de la teneur en Fe_2O_3 à $\text{pH}=1,14$.

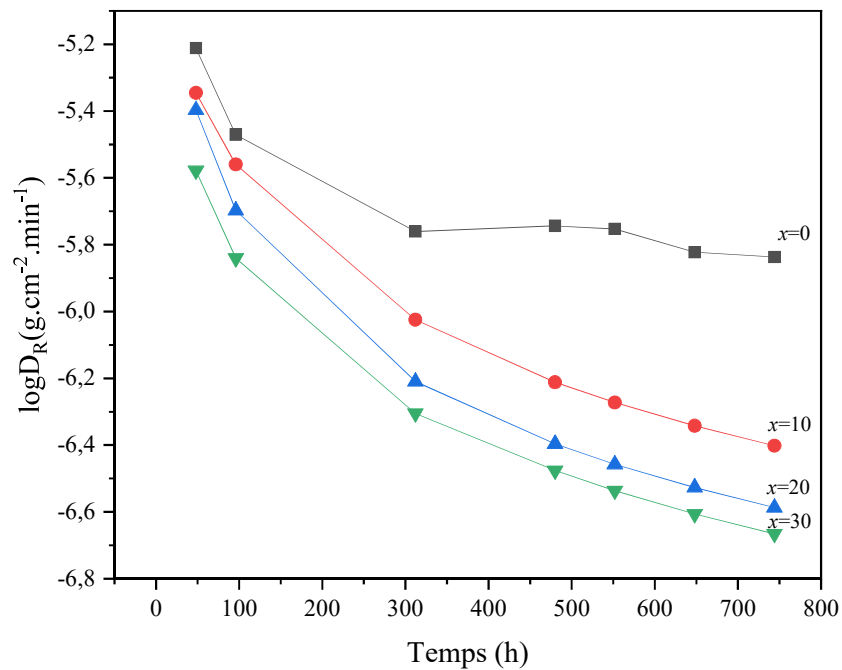


Figure III. 23. Evolution de la vitesse de dissolution des verres de la série III en fonction du temps d'immersion et de la teneur en Fe_2O_3 à $\text{pH}=7,75$.

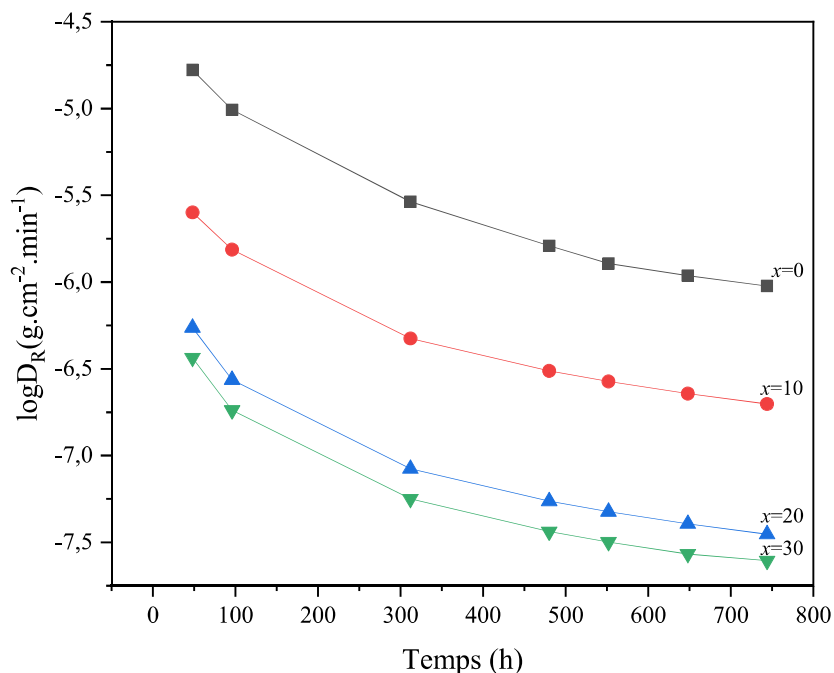


Figure III. 24. Evolution de la vitesse de dissolution des verres de la série III en fonction du temps d'immersion et de la teneur en Fe_2O_3 à $\text{pH}=12$.

III. 7. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons présenté et discuté les différents résultats des propriétés physico-chimiques des verres synthétisés. Cette caractérisation a mis en exergue les résultats suivants :

- L'absence de pics dans les spectres DRX confirme le caractère amorphe des séries de verres phosphatés $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$, $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ et $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$.
- Lorsque l'oxyde de potassium est remplacé par l'oxyde de molybdène, le réseau vitreux se modifie et la densité augmente. Par ailleurs, le remplacement de K_2O par Li_2O dans la deuxième série de verre provoque une diminution de la densité et une augmentation du volume molaire. D'autre par l'ajout de Fe_2O_3 conduit à une augmentation simultanée de ces deux grandeurs.
- Nous pouvons conclure que la substitution de K_2O par MoO_3 provoque un relâchement du réseau vitreux et conduit à la génération d'une structure plus ouverte. Par ailleurs, le

remplacement des ions K^+ par des ions Li^+ engendre une rupture des liaisons et par conséquent T_g diminue. Cependant, elle augmente de manière significative avec Fe_2O_3 .

- Le remplacement des liaisons P-O-P plus fortes par des liaisons P-O-Mo plus faibles réduit la force de liaison du réseau vitreux et accélère significativement l'hydrolyse du P-O-Mo. Cependant, la durabilité chimique augmente avec l'augmentation de la concentration de Fe_2O_3 , ce qui est compatible avec la génération des liaisons Fe-O-P plus résistantes qui remplacent les liaisons P-O-P facilement hydrolysables.

CHAPITRE IV :

**CARACTERISATION STRUCTURALE
PAR SPERCTROSCOPIES INFRAROUGE,
RAMAN ET MÖSSBAUER**

IV. 1. Introduction

Dans le domaine passionnant de la chimie, de la physique et des sciences des matériaux, les études spectroscopiques jouent un rôle important dans l'identification des structures moléculaires et atomiques ainsi que des interactions fondamentales qui régissent la matière. Parmi les techniques d'analyse spectroscopique les plus utilisées, on cite la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie Raman et la spectroscopie Mössbauer.

Dans le présent chapitre, nous présentons les résultats obtenus à l'aide de la spectroscopie vibrationnelle infra-rouge, de diffusion Raman et la spectroscopie Mössbauer.

IV. 2. Série $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol)

IV. 2. 1. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IR des verres de composition $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ avec $10 \leq x \leq 40$ % mol en MoO_3 enregistrés dans l'intervalle de fréquence allant de 400 cm^{-1} à 1400 cm^{-1} sont représentés sur la **Figure IV. 1**. Les fréquences des vibrations et leurs attributions sont reportées dans le **Tableau IV. 1**.

Les bandes d'absorption situées vers 1200 cm^{-1} et 1130 cm^{-1} correspondent, respectivement, aux modes de vibration d'étirement asymétrique et symétrique $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$ [26], [96], tandis que les bandes d'absorption observées aux alentours de 1050 cm^{-1} et 980 cm^{-1} sont dues respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ [97], [98], [99]. Les bandes d'absorption observées à $950-850 \text{ cm}^{-1}$ sont dues aux ν_{as} des groupes P-O-P et les bandes situées à $750-680 \text{ cm}^{-1}$ sont associées aux ν_{s} des groupes P-O-P dans les unités structurales PO_4 [100]. La vibration à 545 cm^{-1} est attribuée au mode de déformation (δ) des groupement P-O⁻ dans les groupes (PO_4^{3-}) [89].

D'après la **Figure IV. 1**, on peut constater que l'intensité des bandes $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ et $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ diminue avec l'augmentation du pourcentage de MoO_3 , ce qui montre que les liaisons P-O-P sont rompues par l'ajout de MoO_3 [9], [101]. Ce résultat est en bon accord avec les résultats DSC et de la durabilité chimique.

IV. 2. 2. Spectroscopie Raman

La **Figure IV. 2** représente les spectres Raman des verres de composition $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ enregistrés dans la gamme de fréquences $100-1400\text{ cm}^{-1}$. Les fréquences des vibrations et leurs attributions sont reportées dans le **Tableau IV. 1**.

L'examen des spectres IR montre l'existence de six bandes situées vers $1100, 950, 900-850, 750, 400$ et à 280 cm^{-1} . Elles sont attribuées respectivement aux modes de vibrations $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ [102], $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ [99], $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ [103], $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ [104], la vibration de déformation (δ) de P-O⁻ dans les groupes PO_4^{3-} [98], [102], [105] et les vibrations de déformation $\delta(\text{PO}_3)$.

L'ajout de MoO_3 entraîne de nombreuses modifications spectrales. La bande située à 1100 cm^{-1} disparaît lorsque la concentration de MoO_3 est supérieure à 15 mol %. Cette modification est probablement due à la rupture des ponts P-O-P et à la dépolymérisation des chaînes phosphatées, qui créent des dimères de phosphate. En effet, les spectres Raman ont révélé que lorsque la quantité de MoO_3 augmente et les fréquences des vibrations des bandes asymétriques et symétriques du mode d'étirement P-O-P diminuent. Ces résultats peuvent être attribués à la diminution du caractère covalent des liaisons P-O-P, montrant que les liaisons P-O-P s'affaiblissent lorsque le potassium est remplacé par le molybdène [67].

D'autre part, l'intensité de la bande de vibration d'étirement symétrique du $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ diminue fortement avec l'ajout de MoO_3 . Ce comportement est dû à l'effet modificateur de cet oxyde, provoquant ainsi une rupture et un affaiblissement de la force de la liaison P=O. Ce résultat suit ceux obtenus par la spectroscopie FT-IR, l'étude DSC et la dissolution chimique. D'autre part, nous pouvons conclure que l'oxyde de molybdène peut jouer le rôle d'oxyde modificateur du réseau vitreux [108].

Les deux bandes spécifiques à 900 et 750 cm^{-1} associées respectivement aux vibrations symétriques et asymétriques de la liaison P-O-P [106] témoignent de l'existence d'unités pyrophosphates dans ces matériaux vitreux.

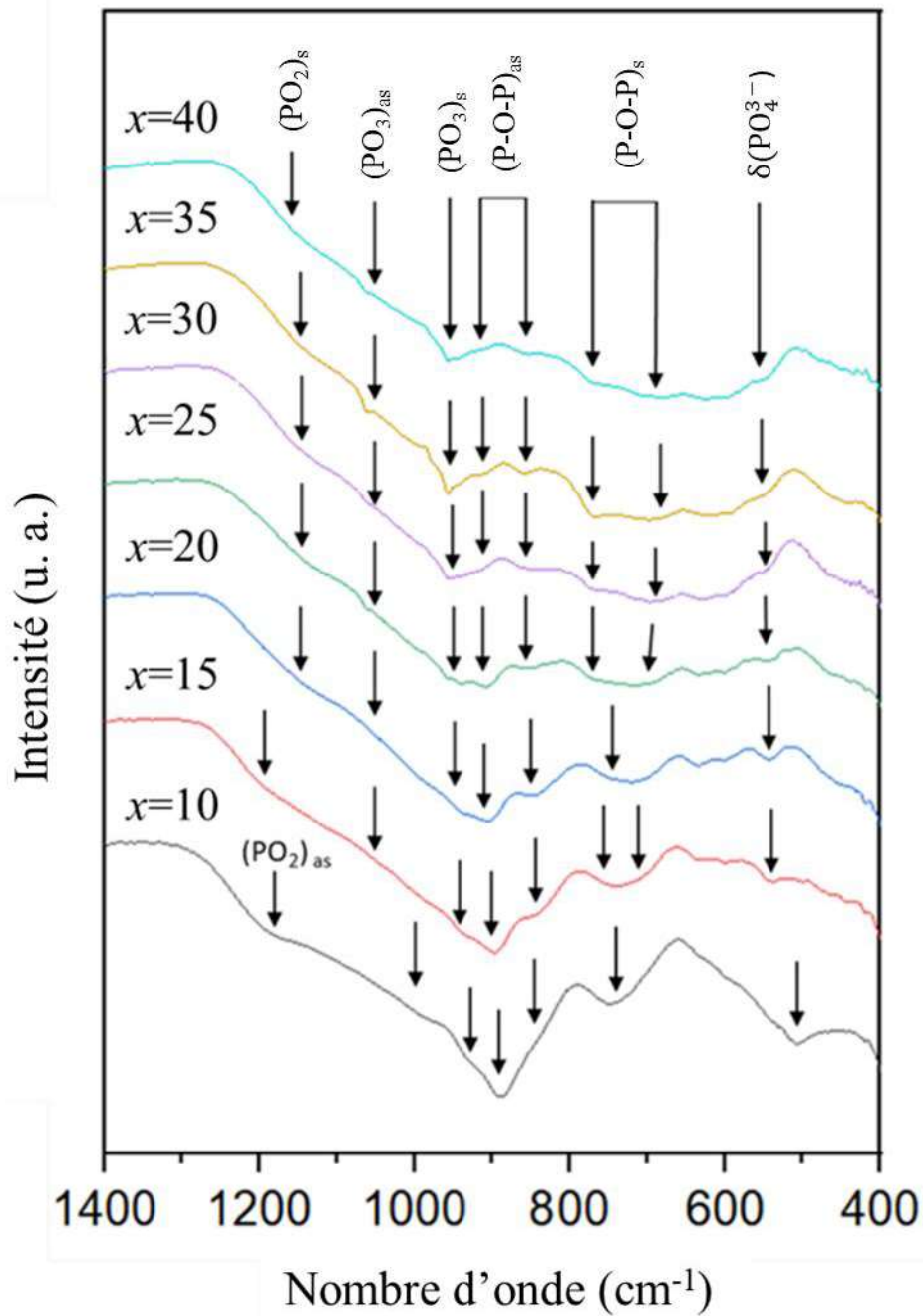


Figure IV. 1. Spectres IR des verres de composition $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol).

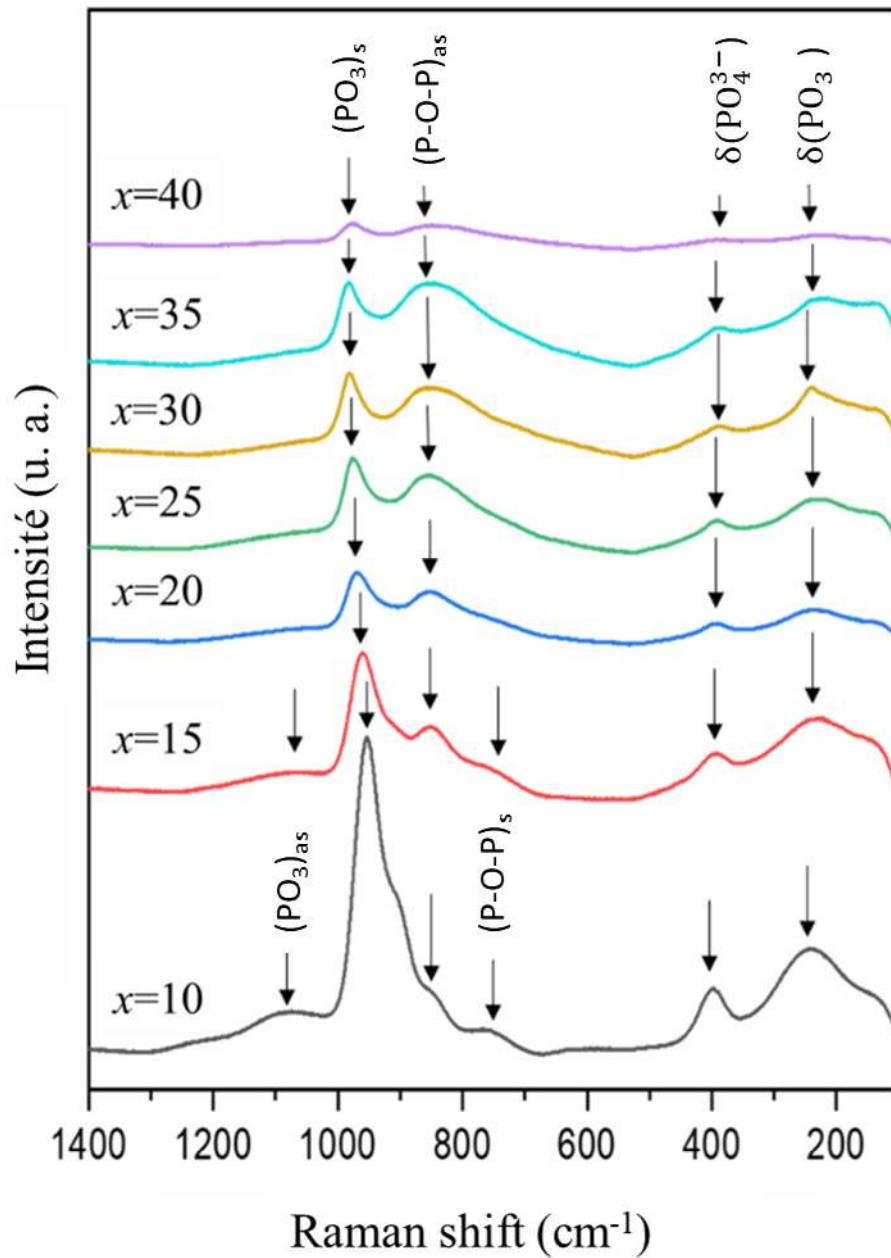


Figure IV. 2. Spectres Raman des verres de composition $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol).

Tableau IV. 1. Nombre d'onde et attributions des bandes Infrarouge et Raman des verres de composition
(50-x)K₂O-xMoO₃-50P₂O₅.

x=10	x=15		x=20		x=25		x=30		x=35		x=40		Attributions
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
1200 <i>m</i>	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	$\nu_{as}(PO_2)$
---	---	1130 <i>f</i>	---	---	1130 <i>f</i>	---	---	---	---	---	1130 <i>f</i>	---	$\nu_s(PO_2)$
1050 <i>f</i>	1100 <i>m</i>	---	---	---	1050 <i>f</i>	---	---	---	---	---	1050 <i>f</i>	---	$\nu_{as}(PO_3)$
980 <i>m</i>	950 F	980 <i>m</i>	950 F	950 F	980 <i>m</i>	950 F	980 <i>m</i>	950 F	980 <i>m</i>	950 F	980 <i>m</i>	950 F	$\nu_s(PO_3)$
950- 850 F	900- 850 F	950- 850 F	900- 850 F	900- 850 F	950- 850 F	900- 850 F	950- 850 F	900- 850 F	950- 850 F	900- 850 F	950- 850 F	900- 850 F	$\nu_{as}(P-O-P)$
750- 680 F	750 F	750- 680 F	---	---	750- 680 F	---	---	---	---	---	750- 680 F	---	$\nu_s(P-O-P)$
545 <i>m</i>	400 F	545 <i>m</i>	400 F	400 F	545 <i>f</i>	400 F	545 <i>f</i>	400 F	545 <i>f</i>	400 F	545 <i>f</i>	400 F	$\delta(PO_4^{3-})$
---	280 F	---	280 F	280 F	---	280 F	---	280 F	---	280 F	---	280 F	$\delta(PO_3)$

Nombre d'onde (cm⁻¹)

F=Fort ; m=moyen ; f=faible ; s=symétrique ; as=asymétrique

IV. 3. Série $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol)

IV. 3. 1. Spectroscopie Infrarouge

La **Figure IV. 3** représente les spectres FT-IR des verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ avec $0 \leq x \leq 20$ % mol enregistrés entre 400 et 1400 cm^{-1} . Les fréquences des vibrations et leurs attributions sont reportées dans le **Tableau IV.2**.

La bande située vers 1150 cm^{-1} correspond aux modes d'étirement symétriques $\nu_s(\text{PO}_2)$ [26]. Les pics d'absorption à 950-840 cm^{-1} sont attribués aux vibrations asymétriques $\nu_{as}(\text{P-O-P})$ [100], les bandes situées vers 700-630 sont assignées à la vibration d'étirement symétrique des groupes P-O-P dans les unités structurales PO_4 ($\nu_s(\text{P-O-P})$) [106], [107] et les modes de vibration aux alentours de 550 cm^{-1} sont assignés aux vibrations de déformation $\delta(\text{PO}_4^{3-})$ des liaisons P - O [108]. L'intensité des spectres FTIR diminue en augmentant la teneur en Li_2O suggérant que l'introduction du lithium dépolymérise le réseau vitreux [109].

IV. 3. 2. Spectroscopie Raman

La **Figure IV. 4** montre les spectres Raman des verres $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$, enregistrés dans la gamme de fréquences allant de 100 à 1200 cm^{-1} . Le **Tableau IV.2** regroupe les fréquences des vibrations et leurs attributions.

Les spectres IR sont caractérisés par les bandes vibratoires situées à 1070, 930, 840, 750, 570, 480 et 320 cm^{-1} . La première bande est due aux vibrations d'étirement symétriques (PO_2) ($\nu_s(\text{PO}_2)$, (Q^2)) [8], [99], [102], [108], [110]. Les vibrations d'étirement asymétriques et symétriques POP de l'oxygène non pontant dans les unités tétraédriques PO_4 dans les groupes Q^1 ($\nu_{as}(\text{P-O-P})$ et $\nu_s(\text{P-O-P})$, (Q^1)) se situent respectivement autour de 930-840 cm^{-1} [111] et 750-650 cm^{-1} [112]. Cependant, les dernières bandes sont attribuées respectivement aux modes de déformation des groupes P-O $\delta(\text{PO}_4^{3-})$ dans les unités tétraédriques de phosphate Q^0 isolées [8], [90], [110] et aux modes de déformation $\delta(\text{PO}_3)$. Notons enfin que l'ajout de Li_2O engendre une augmentation de l'intensité de toutes les bandes et un déplacement des bandes vers les fréquences les plus élevées. Ce résultat est en accord avec la formation des liaisons plus fortes P-O-Li [113].

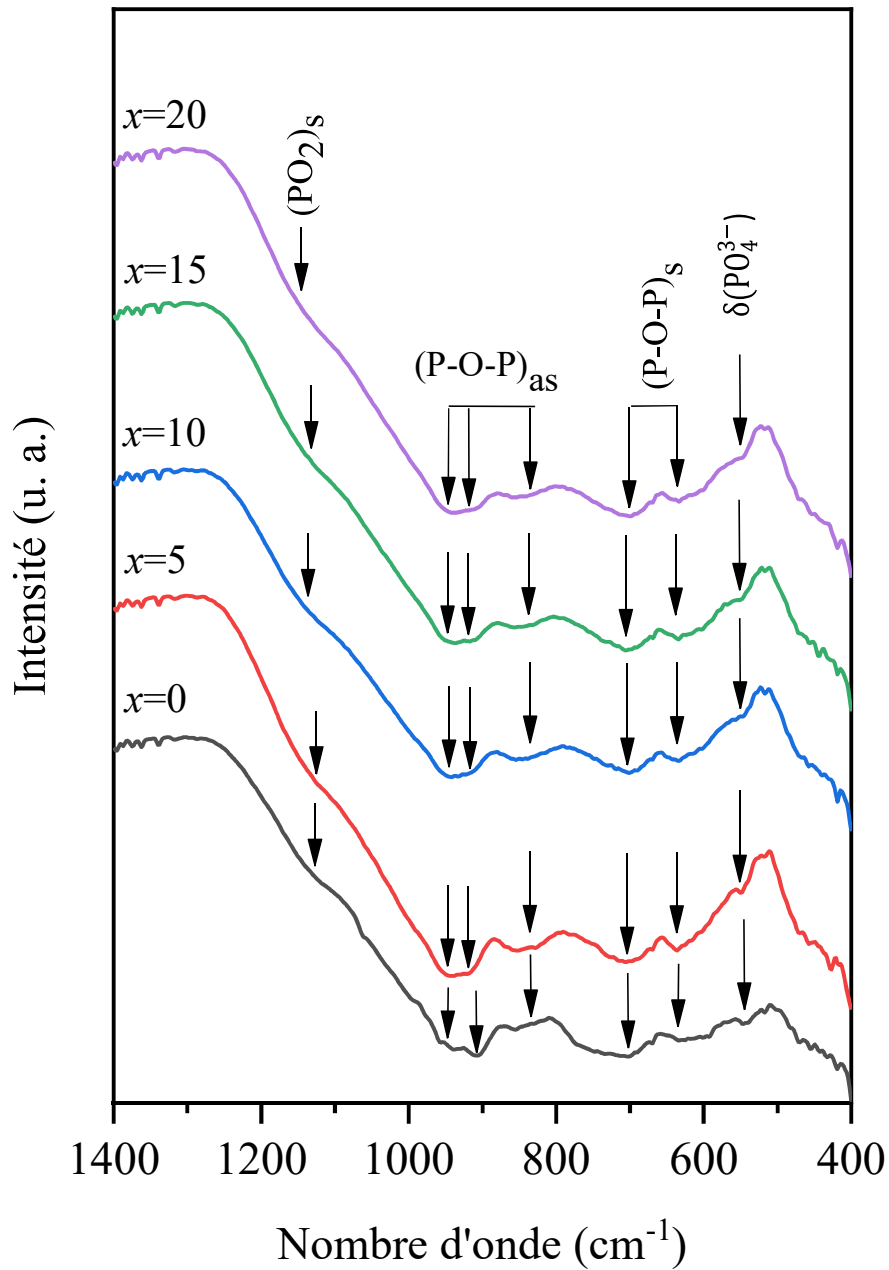


Figure IV. 3. Spectres IR des verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

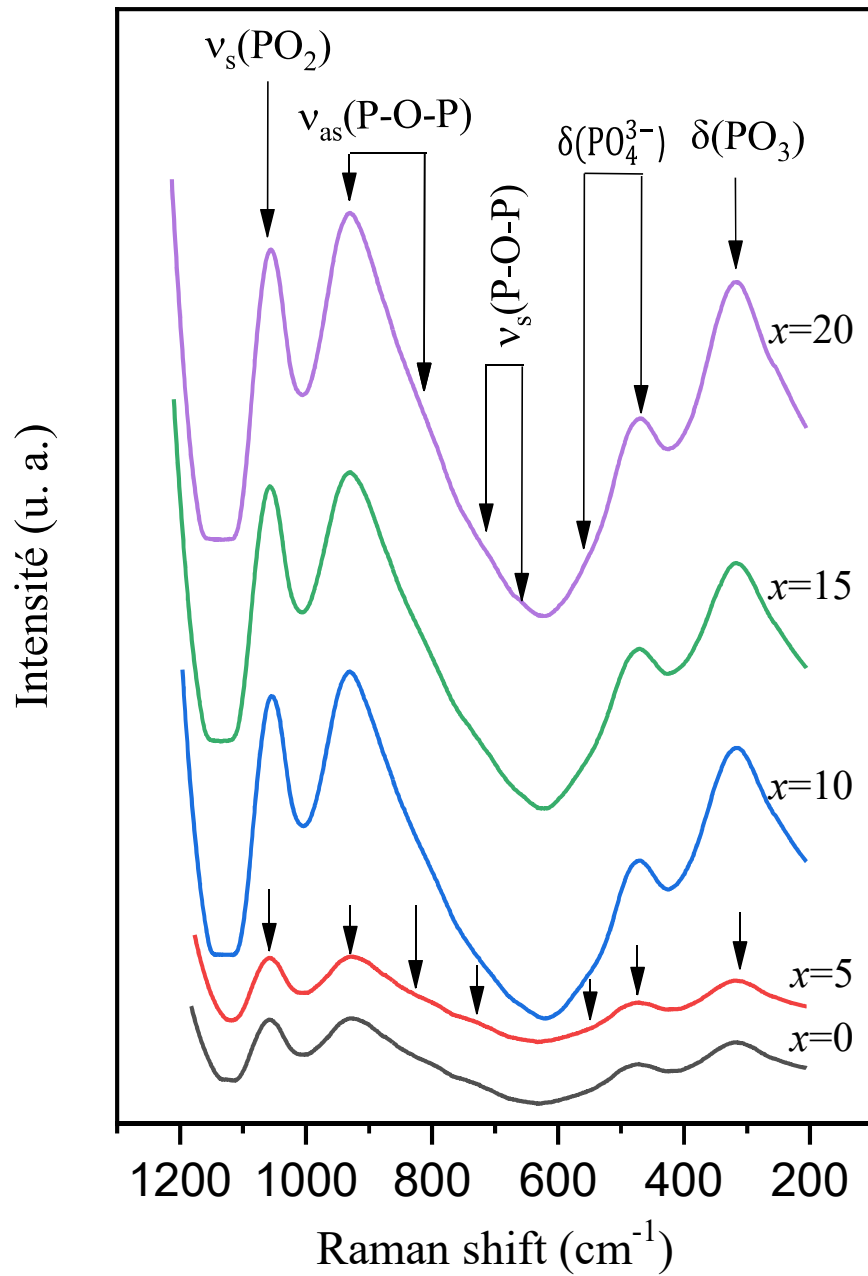


Figure IV. 4. Spectres Raman des verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

Tableau IV. 2. Nombre d'onde et attributions des bandes Infrarouge et Raman des verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$.

	$x=10$		$x=5$		$x=10$		$x=15$		$x=20$		Attributions
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
	1150 <i>f</i>	1070 <i>m</i>	1150 <i>f</i>	1070 <i>m</i>	1150 <i>f</i>	1070 <i>F</i>	1150 <i>f</i>	1070 <i>F</i>	1150 <i>f</i>	1070 <i>F</i>	$\nu_s(\text{PO}_2)$
	950-840 <i>m</i>	930-840 <i>m</i>	950-840 <i>m</i>	930-840 <i>m</i>	950-840 <i>m</i>	930-840 <i>F</i>	950-840 <i>m</i>	930-840 <i>F</i>	950-840 <i>m</i>	930-840 <i>F</i>	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$
	700-630 <i>m</i>	750-650 <i>m</i>	700-630 <i>m</i>	750-650 <i>m</i>	700-630 <i>m</i>	750-650 <i>F</i>	700-630 <i>m</i>	750-650 <i>F</i>	700-630 <i>m</i>	750-650 <i>F</i>	$\nu_s(\text{P-O-P})$
	550 <i>f</i>	570-480 <i>F</i>	550 <i>f</i>	570-480 <i>F</i>	550 <i>f</i>	570-480 <i>F</i>	550 <i>f</i>	570-480 <i>F</i>	550 <i>f</i>	570-480 <i>F</i>	$\delta(\text{PO}_4^{3-})$
	---	320 <i>m</i>	---	320 <i>m</i>	---	320 <i>F</i>	---	320 <i>F</i>	---	320 <i>F</i>	$\delta(\text{PO}_3)$
F=Fort ; <i>m</i> =moyen ; <i>f</i> =faible ; <i>s</i> =symétrique ; <i>as</i> =asymétrique											
Nombre d'onde (cm^{-1})											

IV. 4. Série $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol)

IV. 4. 1. Spectroscopie Infrarouge

La **Figure IV. 5** représente les spectres IR des verres du système ternaire $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ sur une plage de fréquence allant de 400 à 1400 cm^{-1} . Les fréquences des modes de vibration et leurs attributions sont résumées dans le **Tableau IV. 3**.

Les spectres IR présentent les bandes situées à $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1130 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$.

Les bandes à $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1130 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement à la vibration d'étirement asymétrique et symétrique de PO_2 [110], [114], celles situées à $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ sont assignées respectivement aux vibrations d'étirement asymétrique et symétrique de PO_3 [38]. Les deux bandes vers $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations d'étirement asymétriques des liaisons P-O-P [51], [110], [114]. Les vibrations d'étirement symétriques des liaisons P-O-P se situent vers $\sim 750-650 \text{ cm}^{-1}$ [51], [114]. Les bandes apparaissant à $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ correspondent au mode de déformation des groupes P-O⁻ (PO_4^{3-}) [115].

Un changement significatif des spectres du verre de composition ($x = 0$) est observé lors de l'ajout de Fe_2O_3 . Nous remarquons que l'intensité des bandes diminue avec l'augmentation de la concentration d'oxyde de fer dans les verres. D'autre part, la bande intense à $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'étirement asymétriques des liaisons P-O-P diminue significativement en intensité et se déplace vers un nombre d'onde plus élevé. Ces changements démontrent que l'ajout de Fe_2O_3 brise les liaisons P=O et forme des liaisons P-O-Fe [50], [77], [116], [117], [118].

IV. 4. 2. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des verres $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ sont représentés sur la **Figure IV. 6** dans la gamme de fréquence 100-1100 cm^{-1} . Les bandes d'absorption et leurs attributions sont regroupées dans le **Tableau IV. 3**.

Tous les spectres présentent les mêmes bandes caractéristiques des groupes de phosphates avec une diminution de leur intensité lors de l'ajout de Fe_2O_3 . Les deux bandes autour de $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$ sont associées respectivement à l'étirement asymétrique et symétrique de PO_3 , suggérant la présence de groupes Q^0 isolés [118], [119]. Les bandes aux alentours de $\sim 900-830 \text{ cm}^{-1}$ sont

attribuées à la vibration d'étirement asymétrique P-O-P de l'oxygène non pontant dans les tétraèdres PO₄ dans les groupes Q¹ [110], [119]. Les bandes à ~715-640 cm⁻¹ correspondent au mode d'étirement P-O-P symétrique attribué à l'oxygène pontant qui relie deux tétraèdres Q¹ ou relie les tétraèdres Q¹ et Q² [51], [54], [110], [118], [119]. Les bandes situées aux alentours de ~580-500 cm⁻¹ sont assignées au mode de déformation (PO₄³⁻) [54], [120], [121]. Les autres bandes observées vers 380-300 cm⁻¹ et 260-130 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation δ(PO₃) et aux vibrations de flexion du réseau [51], [118], [119], [122], [123].

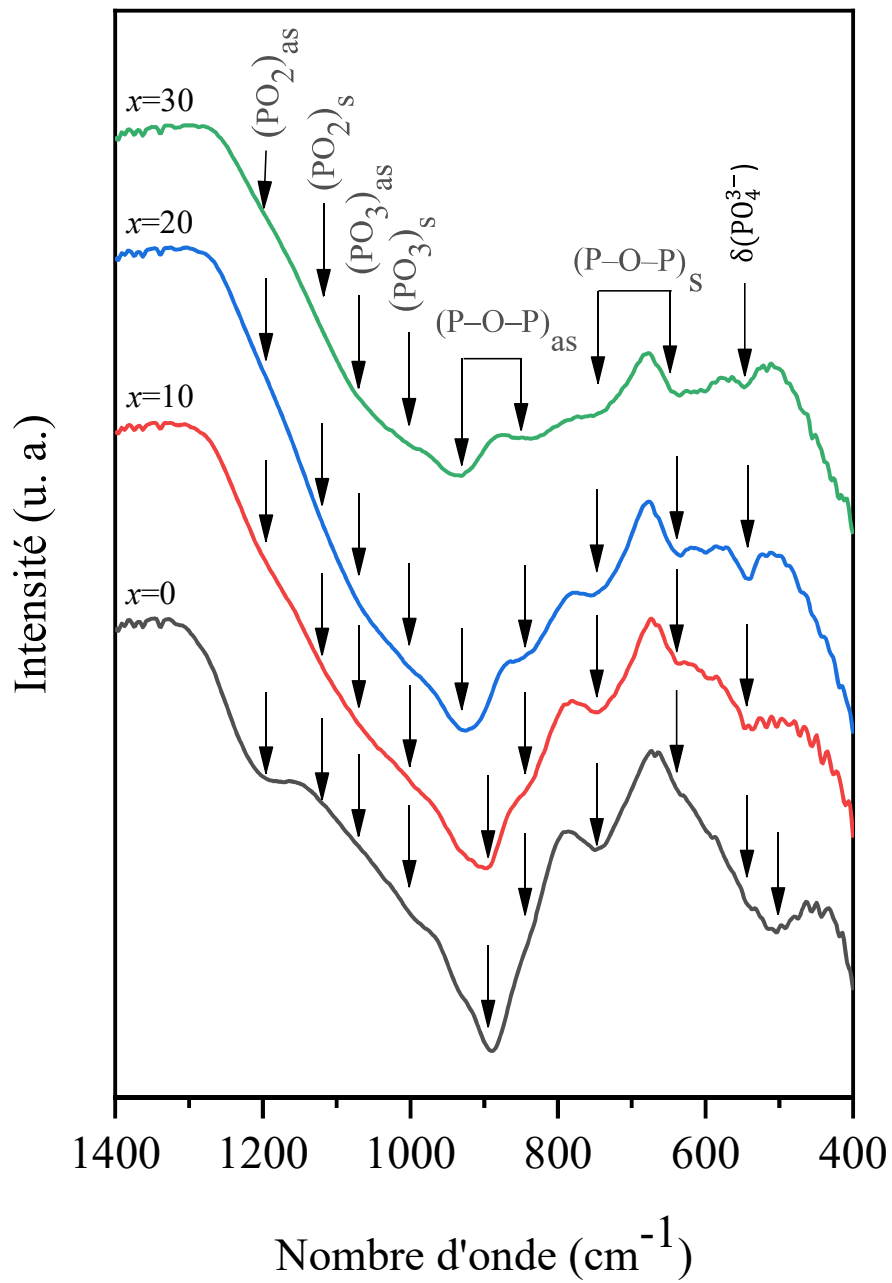


Figure IV. 5. Spectres IR des verres de composition
 $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol).

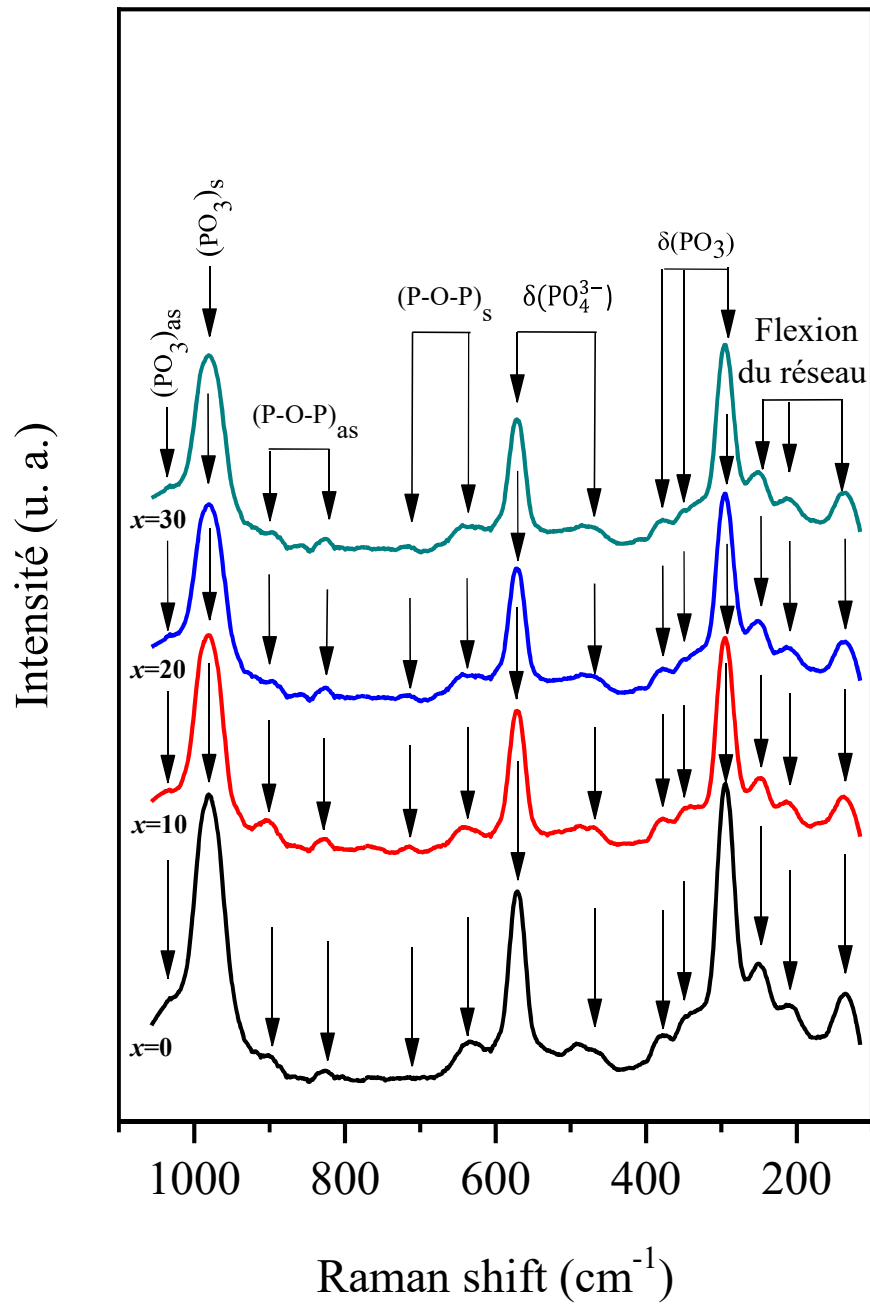


Figure IV. 6. Spectres Raman des verres de composition $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($10 \leq x \leq 40$ % mol).

Tableau IV. 3. Nombre d'onde et attributions des bandes Infrarouge et Raman des verres de composition $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$.

	$x=0$		$x=10$		$x=20$		$x=30$		Attributions
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
	1200 <i>m</i>	---	1200 <i>f</i>	---	1200 <i>f</i>	---	1200 <i>f</i>	---	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$
	1300 <i>f</i>	---	1300 <i>f</i>	---	1300 <i>f</i>	---	1300 <i>f</i>	---	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$
	1080 <i>f</i>	1060 <i>f</i>	1080 <i>f</i>	1060 <i>f</i>	1080 <i>f</i>	1060 <i>f</i>	1080 <i>f</i>	1060 <i>f</i>	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$
	1000 <i>f</i>	980 F	1000 <i>f</i>	980 F	1000 <i>f</i>	980 F	1000 <i>f</i>	980 F	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$
	900-950 F	900-830 <i>f</i>	900-950 F	900-830 <i>f</i>	900-950 F	900-830 <i>f</i>	900-950 <i>m</i>	900-830 <i>f</i>	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$
	750-650 <i>m</i>	715-640 <i>f</i>	750-650 <i>m</i>	715-640 <i>f</i>	750-650 <i>m</i>	715-640 <i>f</i>	750-650 <i>f</i>	715-640 <i>f</i>	$\nu_{\text{s}}(\text{P-O-P})$
	540-500 <i>f</i>	580-500 F	540-500 <i>f</i>	580-500 F	540-500 <i>f</i>	580-500 F	540-500 <i>f</i>	580-500 F	$\delta(\text{PO}_4^{3-})$
	---	380-260 <i>m</i>	---	380-260 <i>m</i>	---	380-260 <i>m</i>	---	380-260 <i>m</i>	$\delta(\text{PO}_3)$

F=Fort ; *m*=moyen ; *f*=faible ; *s*=symétrique ; *as*=asymétrique

Nombre d'onde (cm^{-1})

IV. 4. 3. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer représente une méthode nucléaire qui repose sur l'émission et l'absorption de rayons gamma sans recul par un noyau lié dans une structure solide. Les énergies des rayons impliqués reflètent les interactions électriques et magnétiques du noyau avec son cortège électronique et avec le réseau dans lequel il est intégré. L'exploration de ces interactions offre une opportunité significative pour obtenir des informations sur diverses propriétés physiques et chimiques des matériaux renfermant un isotope Mössbauer, mesurées à travers les paramètres hyperfins. Les paramètres hyperfins dérivés de la localisation des pics sur un spectre Mössbauer fournissent des indications sur l'état d'oxydation, la coordination et l'environnement électronique des atomes de fer dans la structure d'un minéral. Les deux interactions hyperfines principales sont **l'isomer shift** (le déplacement isomérique) et le **quadrupole splitting** (la séparation quadripolaire).

De manière simplifiée, l'isomer shift (δ ; **Figure IV. 7**) résulte de l'interaction électrostatique entre la distribution de charges du noyau et des électrons, avec une probabilité finie de se trouver près du noyau. Ces interactions provoquent un léger décalage des niveaux énergétiques Mössbauer dans un composé par rapport à ceux d'un atome libre de fer (le ^{57}Fe métallique). Mathématiquement, l'I.S. peut être décrit en tenant compte de l'effet du recouvrement de la densité électronique de l'orbitale s avec la densité de charge du noyau. Seuls les électrons de cette orbitale ont une probabilité finie de recouvrir la densité de charge nucléaire et d'interagir avec elle, mais leur densité dépend également de celle des électrons des orbitales p et d. Ainsi, bien que les variations de l'I.S. soient dues aux changements de densité électronique s, l'ajout ou la suppression d'électrons p ou d entraîne également des variations d'I.S., même s'ils n'interagissent pas directement avec les charges du noyau. Les deux états d'oxydation du fer diffèrent par un électron dans la couche d. Une diminution du nombre d'électrons d entraîne une augmentation significative de la densité électronique s dans le noyau de fer. En conséquence, un ion d^6 (Fe^{2+}) aura un I.S. plus large qu'un ion d^5 (Fe^{3+}). L'expression de l'I.S. est établie en supposant que le noyau est sphérique et possède une densité de charge uniforme. Lorsque l'interaction avec des champs électriques extranucléaires produit une distribution non cubique de charges autour du noyau de fer, il se produit un fractionnement des niveaux énergétiques du noyau, connu sous le nom de **quadrupole splitting** (ΔE_Q ; **Figure IV. 7**). Ainsi, des Q.S. différents de zéro sont observés dans les minéraux lorsque la symétrie des sites occupés par Fe^{2+} et Fe^{3+} n'est pas cubique.

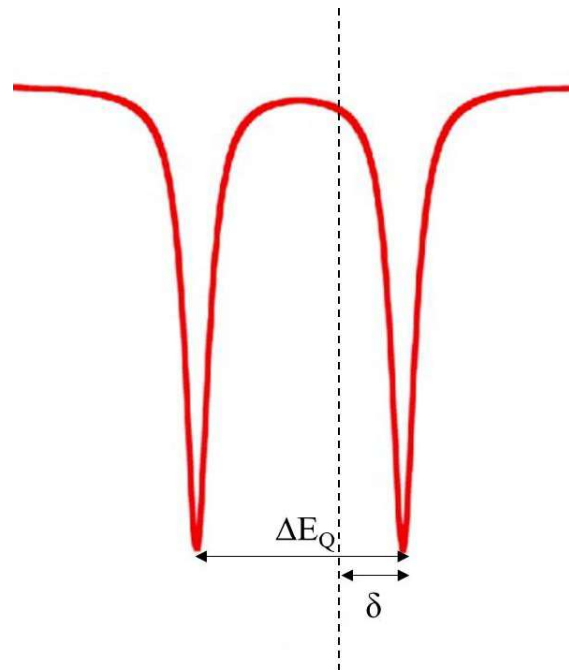


Figure IV. 7. Représentation schématique d'un spectre Mössbauer avec le déplacement isomérique (δ) et le fractionnement quadripolaire ΔE_Q indiqués.

Les graphiques expérimentaux de spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe des verres $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ sont représentés sur la **Figure IV. 8**. Les paramètres hyperfins calculés à savoir l'aire relative, le déplacement isomérique "I.S." et la séparation quadripolaire "Q.S." sont résumés dans le **Tableau IV. 4**.

L'étude a été limitée aux compositions riches en fer ($x = 10, 20, 30$). Ces trois spectres sont identiques et caractéristiques d'un matériau paramagnétique. Ils montrent des pics bien résolus dont la forme change lorsque la composition du fer augmente, ce qui suggère une modification de l'environnement local du fer [124].

A première vue, on peut décrire ces spectres par un doublet paramagnétique constitué de deux raies très larges suggérant l'existence de Fer divalent (Fe^{II}) et de Fer trivalent (Fe^{III}) dans les trois verres. Cette observation est similaire aux résultats obtenus par d'autres chercheurs [125], [126] lors de l'étude des verres phosphatés contenant du fer.

Même si dans les produits de départ, le fer est sous forme de Fe_2O_3 , les verres élaborés contiennent des ions Fe^{2+} [56] dont les pourcentages passent de 0,6 % pour $x = 10$ à 3,8 % pour $x = 20$. L'origine de ces ions ferreux est attribuée, d'une part, à la réduction des ions ferriques par le NH_3 provenant

de la décomposition du $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et d'autre part à l'équilibre redox du Fer dans le verre selon la réaction suivante : $2 \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{O}_2$

Les sites ferriques (Fe^{3+}) ont des valeurs de déplacement isomérique beaucoup plus faibles que les sites ferreux (Fe^{2+}) du fait de la protection supplémentaire des électrons s du noyau par l'électron 3d supplémentaire. Les ions Fe^{2+} ont des valeurs de la séparation quadripolaire (Q.S.) plus élevées que les ions Fe^{3+} en raison de son enveloppe externe asymétrique $3d^6$ [127]. En plus, on constate une augmentation de l'incertitude d'ajustement χ^2 dû à la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} .

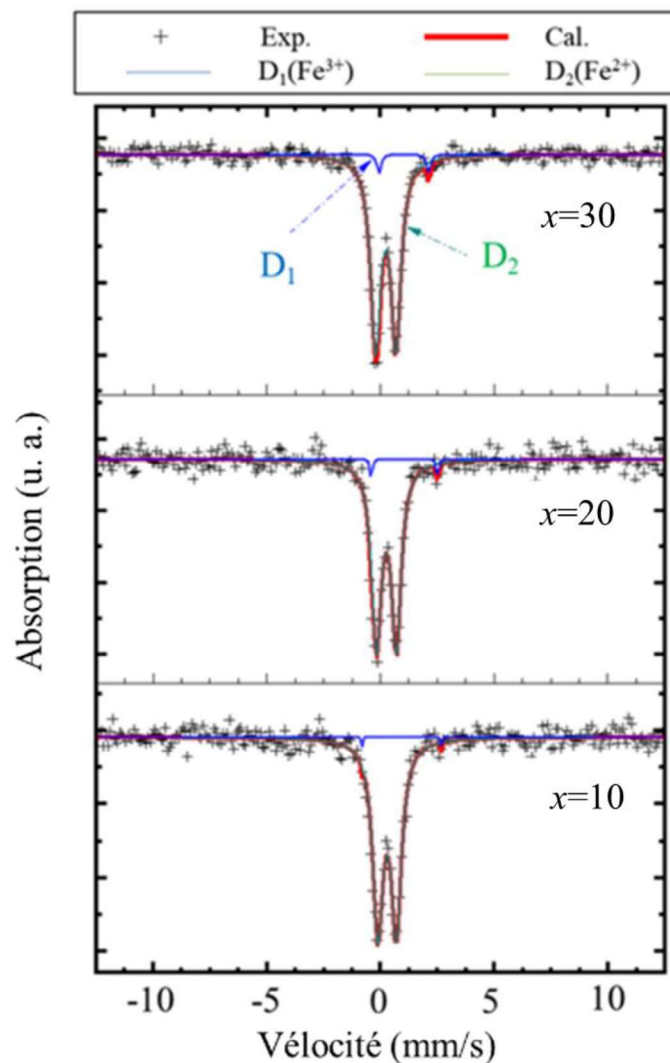


Figure IV. 8. Spectres Mössbauer du ^{57}Fe recueillis à 300 K pour les verres $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$. Exp. est la donnée expérimentale, Cal. est le spectre calculé, "D₁" et "D₂" sont les doublets 1 et 2, respectivement.

Tableau IV. 4. Paramètres hyperfins obtenus en ajustant les spectres Mössbauer du ^{57}Fe des verres de composition $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$.

x	Fe^{3+} (Doublet 1)			Fe^{2+} (Doublet 2)			χ^2
	Aire (%)	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Aire (%)	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	
10	99,4	0,40	0,41	0,6	1,04	1,76	0,89
20	97,3	0,37	0,44	2,7	1,17	1,45	1,08
30	96,2	0,34	0,45	3,8	1,14	1,10	1,02

IV. 5. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude spectroscopique des trois séries des verres étudiées. L'influence de la composition sur l'évolution des spectres a été étudiée de manière systématique afin de déterminer le rôle structural des oxydes MoO_3 , Li_2O et Fe_2O_3 .

- Lors de l'introduction de MoO_3 , la structure du réseau vitreux est rompue en unités pyrophosphates. La présence de vibrations symétrique et asymétrique P-O-P pourrait expliquer l'existence de ces groupes. Ces études montrent que l'oxyde de molybdène peut agir comme un modificateur du réseau vitreux.
- L'augmentation du rapport $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ entraîne la rupture des liaisons P-O-K plus faibles et la formation des liaisons P-O-Li plus fortes.
- Les modifications structurales montrent que l'augmentation de la teneur en Fe_2O_3 favorise la dépolymérisation de la matrice vitreuse par la création de chaînes pyrophosphates.
- Les résultats de la spectroscopie Mössbauer ont montré la présence des ions du fer sous deux degrés d'oxydations Fe^{2+} et Fe^{3+} dont ce dernier est majoritairement présent.

CHAPITRE V :

**ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUE ET
DIELECTRIQUE DES VERRES DU SYSTEME**

$\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

V. 1. Introduction

La modification des propriétés des verres phosphatés se fait par l'ajout d'halogénures ou d'oxydes de métaux alcalins, alcalino-terreux et de métaux de transition dans le réseau vitreux [128]. Les verres à haute conductivité ionique suscitent l'intérêt des chercheurs en raison de leurs diverses applications en tant qu'électrolytes solides dans les instruments électrochimiques, y compris les batteries et les capteurs à haute densité énergétique [44]. L'influence du rapport $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ sur les propriétés électriques et diélectriques du système quaternaire $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ a été étudié.

V. 2. Constante diélectrique (ϵ')

V. 2. 1. Influence de la composition et de la température

La constante diélectrique (ϵ') est déduite de la relation suivante :

$$\epsilon' = \frac{C.d}{A.\epsilon_0} \quad (\text{V. 1})$$

Où (ϵ_0) est la permittivité de l'espace libre, (C) est la capacité, (d) est l'épaisseur de l'échantillon et (A) est la surface de la section transversale de l'échantillon.

Les tableaux V. 1 à V. 5, regroupent les valeurs mesurées de la capacité (C) et les valeurs calculées de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température à différentes fréquences pour les différentes compositions étudiées. Ainsi, les Figures V. 1 à V. 4 montrent l'évolution de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et les fréquences de mesure.

Notons que le même comportement a été observé pour toutes les fréquences : 15 kHz, 20 kHz, 25 kHz, et 30 kHz. Les valeurs de la constante diélectrique augmentent avec l'augmentation de la température. La constante diélectrique est presque indépendante de la température en dessous de 500 °C et présente une faible dispersion en fréquence. Cependant, elle présente une forte dépendance à la température et une dispersion de fréquence au-dessus de cette température. Au début de chaque courbe, on observe une lente variation de la constante diélectrique et à une certaine température donnée cette constante diélectrique augmente d'une façon brutale.

L'augmentation significative de la constante diélectrique (ϵ') avec la température est plus remarquable pour les verres contenant la plus forte concentration en Li_2O . Cette augmentation peut

être attribuée à l'augmentation de la concentration de porteurs de charge libres. Par conséquent, il y a plus de défauts de liaison et d'oxygènes non pontants. Ce résultat conduit à une structure moins étroite qui facilite la migration des charges et donc une augmentation des paramètres diélectriques est observée [129]. Ainsi, l'augmentation de la température engendre un impact significatif sur les charges activées thermiquement [130].

V. 2. 2. Influence de la fréquence de mesure

La fréquence de mesure induit également une influence sur la constante diélectrique. Les cations ne peuvent suivre les déplacements du champ que pour des fréquences relativement faibles, si bien que cette contribution devient moins ; importante pour les fréquences élevées. En effet, la polarisation des dipôles grandit, en raison de leur mobilité accrue, quand la température augmente et s'approche de la transition vitreuse.

Par ailleurs, la variation de la constante diélectrique (ϵ') des verres $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ en fonction de la température à différents pourcentages de Li_2O est illustrée sur les **Figures V. 5 à V. 9**. Toutes les compositions montrent le même comportement de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température. Les grandes valeurs de la constante diélectrique sont obtenues à des fréquences plus élevées lorsque la température augmente. Il convient également de noter qu'en augmentant le pourcentage de Li_2O , l'effet de l'augmentation de la fréquence diminue. Avec la théorie phénoménologique de Koop, le modèle bicouche de Maxwell-Wagner peut expliquer la variation de la constante diélectrique (ϵ') avec la fréquence [131]. Selon ce modèle, les matériaux diélectriques sont constitués de nombreux grains bien conducteurs qui sont isolés par des joints de grains minces et peu conducteurs. L'introduction d'un champ électrique extérieur déplace facilement les porteurs de charge des grains et les rassemble aux frontières des grains, générant ainsi une polarisation significative et de nombreux invariants diélectriques. Des résultats similaires ont été mis en évidence par d'autres auteurs [132], [133], [134], [135], [136], [137].

L'augmentation de la constante diélectrique (ϵ') avec la température est due à un affaiblissement des forces interatomiques qui facilite le déplacement des ions et la polarisation d'orientation. Des résultats semblables ont été obtenues par d'autres études [137], [138], [139].

Tableau V. 1. Les valeurs de la capacite (C) et de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-1.

T (K)	15 kHz		20 kHz		25 kHz		30 kHz	
	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'
294	3,5204	197,8474	3,5513	199,5839	3,6107	202,923	3,6981	207,8358
301	3,5227	197,9777	3,5549	199,7863	3,6132	203,0637	3,7002	207,9532
308	3,5211	197,8905	3,5535	199,7101	3,6122	203,0084	3,6988	207,8763
315	3,5191	197,7762	3,5516	199,6044	3,6121	203,0045	3,697	207,7758
323	3,521	197,8812	3,5534	199,701	3,611	202,9403	3,6988	207,8747
337	3,5223	197,9551	3,5555	199,8202	3,6128	203,0422	3,7005	207,9733
345	3,5177	197,697	3,5504	199,537	3,6107	202,9224	3,6963	207,7361
352	3,5204	197,848	3,5531	199,6842	3,6125	203,0272	3,699	207,8925
359	3,5175	197,6849	3,5506	199,5464	3,6118	202,9876	3,6967	207,7551
367	3,5192	197,7798	3,5526	199,6584	3,6152	203,1777	3,6987	207,8675
374	3,5153	197,5636	3,5489	199,4521	3,6078	202,7596	3,6956	207,6949
381	3,5177	197,6972	3,5512	199,5784	3,6132	203,0659	3,6981	207,833
388	3,5191	197,7739	3,5527	199,6624	3,6155	203,1962	3,6991	207,8916
395	3,5205	197,8551	3,5539	199,73	3,6165	203,2517	3,7003	207,9612
402	3,5238	198,0403	3,5573	199,923	3,6168	203,2689	3,7033	208,1305
409	3,5272	198,2338	3,5601	200,0778	3,6211	203,5098	3,7067	208,3176
417	3,5261	198,167	3,56	200,0764	3,6213	203,5205	3,7062	208,2897
424	3,5276	198,2544	3,5616	200,1641	3,6208	203,4895	3,7081	208,399
431	3,5344	198,6372	3,567	200,4661	3,6254	203,75	3,7135	208,7001
438	3,5385	198,8661	3,5714	200,7137	3,6329	204,1714	3,717	208,8989
445	3,54	198,9481	3,5734	200,8257	3,6308	204,0535	3,7193	209,0253
452	3,5403	198,9674	3,5736	200,8395	3,632	204,1194	3,7203	209,0809
460	3,5459	199,2801	3,5787	201,1254	3,639	204,5185	3,7256	209,3786
467	3,5457	199,2731	3,5792	201,1556	3,6415	204,6534	3,7259	209,3988
474	3,5515	199,5987	3,5845	201,4519	3,6425	204,7134	3,7315	209,7137
482	3,5554	199,8165	3,5886	201,6825	3,6487	205,0593	3,7353	209,9264
489	3,5602	200,0873	3,5925	201,9001	3,6515	205,2143	3,7402	210,2033
496	3,564	200,2975	3,5967	202,1396	3,6587	205,6201	3,7441	210,4182
503	3,5701	200,6445	3,6022	202,4478	3,6611	205,7559	3,7497	210,7364
510	3,5766	201,0067	3,608	202,7747	3,669	206,2007	3,7561	211,0928
525	3,5876	201,6276	3,6196	203,4228	3,6827	206,9696	3,7677	211,7463
532	3,595	202,0405	3,6266	203,815	3,6854	207,1218	3,775	212,159
554	3,6131	203,0571	3,6436	204,7747	3,7017	208,0394	3,7923	213,1308
561	3,6255	203,7564	3,6556	205,4455	3,7165	208,8725	3,8041	213,7952
568	3,6469	204,9593	3,6755	206,5662	3,734	209,8554	3,8239	214,9035

Tableau V. 2. Les valeurs de la capacite (C) et de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-2.

T (K)	15 kHz		20 kHz		25 kHz		30 kHz	
	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'
299	3,4778	226,7982	3,5117	229,0191	3,5702	233,1081	3,6577	238,6019
304	3,4783	226,7626	3,512	228,9544	3,5725	232,8998	3,6583	238,493
316	3,4764	226,634	3,5105	228,8565	3,5733	232,9511	3,6567	238,393
320	3,4759	226,6024	3,5097	228,8079	3,5736	232,9734	3,6560	238,3459
330	3,4759	226,6039	3,5097	228,8055	3,5693	232,6938	3,6567	238,3924
339	3,4750	226,5697	3,5105	228,8123	3,5715	232,6993	3,6568	238,3926
342	3,4754	226,5696	3,5103	228,8492	3,5737	232,9797	3,6573	238,4287
344	3,4759	226,5888	3,5105	228,8586	3,5719	232,985	3,6574	238,4292
349	3,4755	226,5759	3,5104	228,8545	3,5718	232,8535	3,6576	238,4493
353	3,4761	226,6184	3,5112	228,9046	3,5738	232,9885	3,6591	238,547
362	3,4782	226,7287	3,513	229,0124	3,5719	232,8078	3,6600	238,6108
367	3,4782	226,7533	3,513	229,0216	3,5754	233,091	3,6604	238,6331
374	3,4818	226,8265	3,5166	229,0929	3,5745	233,1483	3,6639	238,752
386	3,4844	227,0855	3,5193	229,3519	3,5784	233,2089	3,6669	238,9519
392	3,4867	227,1787	3,522	229,4295	3,5830	233,3363	3,6685	239,0481
405	3,4899	227,4388	3,5242	229,7004	3,5877	233,5105	3,6718	239,3078
412	3,4919	227,5581	3,5258	229,8119	3,5865	233,9529	3,6738	239,4209
421	3,4940	227,7833	3,5293	230,0842	3,5923	234,1948	3,6767	239,6929
425	3,4965	227,9203	3,5303	230,1763	3,5919	234,0662	3,6783	239,7797
431	3,4999	228,0472	3,5345	230,2802	3,5938	234,0915	3,6817	239,898
437	3,5004	228,2018	3,5346	230,4275	3,5952	234,3828	3,6828	240,09
448	3,5079	228,6354	3,5423	230,8432	3,6051	234,7775	3,6900	240,4672
453	3,5101	228,8078	3,5436	231,0201	3,6062	234,9364	3,6924	240,6637
465	3,5253	229,2963	3,5586	231,4915	3,6227	235,6605	3,7069	241,1892
470	3,5225	229,6423	3,5558	231,8134	3,6159	235,7334	3,7041	241,4817
475	3,5284	230,0442	3,5614	232,1995	3,6219	236,0721	3,7103	241,8924
480	3,5363	230,5414	3,5685	232,6435	3,6305	236,6807	3,7172	242,3362
493	3,5590	232,02	3,5909	234,103	3,6531	238,1573	3,7406	243,8586
507	3,5818	233,5045	3,6131	235,5477	3,6721	239,3977	3,7623	245,2771
517	3,6189	235,1891	3,6476	237,1287	3,7060	241,1013	3,7964	246,8136
522	3,6549	235,8892	3,6808	237,7987	3,7422	241,8569	3,8309	247,5212
534	3,6753	239,6039	3,7006	241,2508	3,7575	244,9588	3,8489	250,918
546	3,7462	244,2277	3,766	245,5149	3,8204	249,0598	3,9137	255,144
551	3,8437	246,8318	3,8519	247,8161	3,9093	251,4298	3,9976	257,4993
556	3,8413	250,9929	3,851	251,5009	3,9059	255,3159	3,9951	260,9909
563	3,9294	254,6848	3,9282	254,8319	3,9772	258,1844	4,0697	264,1109
565	3,9562	257,9166	3,9525	257,6743	4,0040	261,0323	4,0932	266,8455
571	4,1429	270,7318	4,1091	268,4213	4,1459	271,0704	4,2374	276,633

Tableau V. 3. Les valeurs de la capacite (C) et de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-3.

T (K)	15 kHz		20 kHz		25 kHz		30 kHz	
	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'
301	3,7384	229,1845	3,7738	231,3612	3,8414	235,2738	3,9327	241,1308
310	3,7274	228,813	3,7634	231,0222	3,8300	235,1061	3,9225	240,7863
322	3,7285	228,7218	3,7645	230,9532	3,8274	235,0847	3,9238	240,7337
329	3,7227	228,5244	3,7592	230,7656	3,8264	234,886	3,9190	240,5702
340	3,7201	228,2904	3,7569	230,5531	3,8215	234,564	3,9169	240,3723
346	3,7187	228,2766	3,7555	230,5382	3,8194	234,4602	3,9151	240,3317
357	3,7188	228,2855	3,7561	230,572	3,8236	234,7181	3,9165	240,4167
369	3,7206	228,3943	3,7579	230,6833	3,8251	234,8083	3,9182	240,524
377	3,7235	228,5725	3,7612	230,8828	3,8253	234,8176	3,9223	240,7749
384	3,7253	228,6802	3,7630	230,9954	3,8275	234,9554	3,9246	240,9141
393	3,7258	228,7006	3,7635	231,0239	3,8323	235,1644	3,9252	240,9137
410	3,7312	229,0429	3,7691	231,3675	3,8348	235,4025	3,9306	241,2825
415	3,7325	229,1262	3,7699	231,4174	3,8369	235,5335	3,9316	241,3486
428	3,7401	229,5511	3,7775	231,8427	3,8426	235,7888	3,9391	241,7994
434	3,7448	229,8769	3,7817	232,1419	3,8511	236,4039	3,9444	242,1321
441	3,7479	230,0693	3,7849	232,3431	3,8542	236,5968	3,9471	242,2956
445	3,7534	230,4097	3,7902	232,6656	3,8597	236,9335	3,9522	242,6092
451	3,7577	230,6734	3,7941	232,9062	3,8606	236,9868	3,9567	242,8865
457	3,7649	231,1115	3,8012	233,3382	3,8687	237,487	3,9637	243,3135
462	3,7698	231,4131	3,8058	233,6237	3,8749	237,8641	3,9683	243,5983
468	3,7890	232,0087	3,8240	234,1972	3,8892	238,3797	3,9869	244,1743
473	3,7882	232,5454	3,8238	234,7271	3,8898	238,777	3,9865	244,7128
480	3,7995	233,235	3,8345	235,3855	3,9006	239,443	3,9971	245,3657
484	3,8230	233,7306	3,8562	235,8115	3,9224	239,7765	4,0199	245,8261
489	3,8286	234,674	3,8620	236,7406	3,9276	240,876	4,0254	246,7486
495	3,8665	235,9193	3,8979	237,8993	3,9640	241,858	4,0607	247,9488
505	3,8838	238,4098	3,9138	240,2525	3,9785	244,2219	4,0775	250,3029
518	3,9474	242,058	3,9728	243,6559	4,0351	247,617	4,1362	253,6977
524	3,9822	244,4506	4,0048	245,8368	4,0684	249,741	4,1679	255,8536
529	4,0793	246,7405	4,0923	247,9313	4,1566	251,8639	4,2534	257,8826
535	4,1740	250,3141	4,1752	251,1364	4,2355	254,6839	4,3320	260,9914
541	4,1559	255,1138	4,1600	255,3667	4,2204	259,0727	4,3176	265,0393
547	4,2875	263,194	4,2722	262,2509	4,3251	265,4993	4,4222	271,459
552	4,5190	270,6157	4,4637	268,4204	4,5010	271,1899	4,5927	277,1306
557	4,5026	276,3958	4,4498	273,1533	4,4841	275,2617	4,5810	281,2116
563	4,7108	286,8931	4,6173	281,6031	4,6380	283,1896	4,7289	288,5451
568	5,3209	303,6852	5,0895	294,8309	5,0530	294,9918	5,1198	299,8391
575	5,3391	327,7458	5,1019	313,1874	5,0635	310,8279	5,1305	315,1582

Tableau V. 4. Les valeurs de la capacite (C) et de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-4.

T (K)	15 kHz		20 kHz		25 kHz		30 kHz	
	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'
296	3,6112	240,2426	3,6529	242,8306	3,7224	247,1436	3,8131	252,7788
308	3,5848	238,6027	3,6275	241,2531	3,6959	245,4987	3,7856	251,073
318	3,5736	237,9039	3,6168	240,5899	3,6830	244,6992	3,7755	250,4449
329	3,5716	237,7845	3,6152	240,4888	3,6835	244,7336	3,7740	250,3521
340	3,5720	237,904	3,6153	240,5964	3,6804	244,7252	3,7746	250,5027
346	3,5730	237,9784	3,6159	240,656	3,6838	244,8758	3,7765	250,5417
351	3,5742	237,9497	3,6175	240,6704	3,6869	244,9137	3,7766	250,5617
359	3,5759	238,0507	3,6189	240,7213	3,6863	244,9065	3,7790	250,6635
371	3,5783	238,1361	3,6217	240,7975	3,6871	244,8857	3,7808	250,6645
384	3,5827	238,3392	3,6259	241,0126	3,6912	245,3555	3,7852	250,915
395	3,5835	238,5222	3,6265	241,1933	3,6934	245,3452	3,7858	251,0806
406	3,5880	238,7732	3,6307	241,4087	3,6964	245,5932	3,7906	251,3186
409	3,5891	238,8708	3,6318	241,523	3,7017	245,8579	3,7913	251,4248
415	3,5917	239,075	3,6348	241,7229	3,7017	246,0863	3,7945	251,6572
421	3,5924	239,0763	3,6352	241,7339	3,7046	246,0419	3,7944	251,6171
426	3,5837	239,0567	3,6261	241,6856	3,6934	245,9619	3,7851	251,6179
437	3,5891	238,8853	3,6308	241,5002	3,6988	245,7331	3,7900	251,3632
442	3,5894	238,8844	3,6311	241,4755	3,6988	245,6827	3,7906	251,3824
447	3,5928	239,0961	3,6346	241,695	3,7009	245,8118	3,7937	251,5716
453	3,5972	239,3712	3,6387	241,9519	3,7065	246,1586	3,7978	251,8257
458	3,6031	239,7398	3,6442	242,2927	3,7122	246,5152	3,8033	252,1725
464	3,6074	240,0055	3,6475	242,4982	3,7149	246,6786	3,8070	252,4008
474	3,6196	240,7604	3,6596	243,2471	3,7269	247,4286	3,8186	253,1168
479	3,6257	241,1431	3,6650	243,5831	3,7300	247,6157	3,8244	253,4827
485	3,6397	242,0128	3,6783	244,4062	3,7472	248,6857	3,8376	254,2973
496	3,6785	244,4206	3,7153	246,7027	3,7836	250,9439	3,8744	256,5868
502	3,6806	244,552	3,7174	246,8373	3,7850	251,0332	3,8767	256,7269
512	3,7085	246,2857	3,7454	248,5744	3,8123	252,7302	3,9046	258,4597
518	3,7371	247,6675	3,7731	249,9135	3,8359	253,8973	3,9336	259,8746
523	3,7582	249,1748	3,7939	251,3887	3,8615	255,6592	3,9560	261,4547
528	3,7756	250,4475	3,8101	252,5944	3,8781	256,8171	3,9741	262,7754
533	3,8072	252,4126	3,8398	254,4379	3,9077	258,6522	4,0037	264,6123
539	3,8866	255,8096	3,9134	257,5093	3,9792	261,3989	4,0733	267,5763
544	4,0033	264,5861	4,0161	265,385	4,0758	269,0912	4,1738	275,1742
550	4,2460	272,2757	4,2298	272,1733	4,2806	275,6783	4,3815	281,9245
555	4,3003	283,0306	4,2460	279,6568	4,2982	282,9032	4,3945	288,8803
571	4,4303	326,4734	4,3785	313,5384	4,4166	312,7434	4,5112	316,5202
578	5,4699	354,9865	5,1516	335,4716	5,0800	331,4491	5,1238	332,8207

Tableau V. 5. Les valeurs de la capacite (C) et de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-5.

T (K)	15 kHz		20 kHz		25 kHz		30 kHz	
	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'	C(F).10 ¹¹	ϵ'
311	3,5945	252,2416	3,6300	254,6994	3,6916	258,9595	3,7822	265,3423
322	3,5909	251,9498	3,6268	254,4457	3,6866	258,9747	3,7787	265,0999
331	3,5893	251,9523	3,6252	254,4697	3,6901	259,0314	3,7769	265,1207
336	3,5893	251,9524	3,6248	254,4457	3,6872	258,8253	3,7768	265,1146
342	3,5881	252,0977	3,6239	254,615	3,6900	259,2104	3,7764	265,3402
347	3,5915	252,038	3,6278	254,5769	3,6926	259,1543	3,7793	265,2307
358	3,5922	252,1594	3,6287	254,716	3,6894	258,9808	3,7805	265,3758
369	3,5932	252,2245	3,6291	254,7455	3,6946	259,3459	3,7811	265,4174
380	3,5952	252,3671	3,6313	254,8978	3,6907	259,0729	3,7864	265,7876
386	3,5987	252,4123	3,6348	254,9793	3,6979	259,2833	3,7854	265,625
396	3,5997	252,683	3,6383	255,391	3,6993	259,6757	3,7907	266,0866
406	3,6055	252,9155	3,6410	255,4131	3,7055	259,9856	3,7934	266,3981
418	3,6082	253,2818	3,6436	255,7667	3,7105	260,4586	3,7953	266,41
428	3,6142	253,7001	3,6495	256,1755	3,7137	260,6861	3,8020	266,8813
438	3,6258	254,5116	3,6606	256,9568	3,7259	261,5411	3,8133	267,6742
444	3,6309	254,8697	3,6657	257,3167	3,7268	261,6029	3,8183	268,0296
456	3,6442	255,8069	3,6773	258,1306	3,7395	262,4987	3,8306	268,8904
461	3,6580	256,7752	3,6918	259,1489	3,7516	263,3427	3,8450	269,904
467	3,6657	257,3154	3,6981	259,5902	3,7590	263,8683	3,8509	270,3185
471	3,6753	257,9899	3,7071	260,2245	3,7719	264,7691	3,8602	270,9693
475	3,6872	258,8283	3,7183	261,0062	3,7816	265,4497	3,8711	271,7341
480	3,7098	259,8771	3,7394	262,0601	3,7989	266,2378	3,8899	272,8027
485	3,7103	260,4472	3,7398	262,5153	3,8032	266,9649	3,8920	273,1978
490	3,7232	261,3533	3,7527	263,4192	3,8139	267,7153	3,9030	273,9744
496	3,7425	262,7057	3,7698	264,6203	3,8336	269,0994	3,9233	275,3969
501	3,7589	263,8552	3,7880	265,9027	3,8491	270,1894	3,9416	276,6798
506	3,7771	265,136	3,8072	267,2503	3,8704	271,6849	3,9622	278,1278
511	3,8117	266,1755	3,8421	268,2845	3,9064	272,8368	4,0019	279,2412
516	3,8112	267,5286	3,8414	269,6478	3,9062	274,1976	3,9999	280,7718
521	3,8327	269,0391	3,8627	271,1467	3,9302	275,8828	4,0235	282,4302
525	3,8854	270,4609	3,9136	272,5452	3,9810	277,234	4,0766	283,9567
530	3,8838	272,9026	3,9126	274,8231	3,9750	279,4993	4,0759	286,3743
535	3,9288	275,7818	3,9546	277,5924	4,0213	282,2754	4,1203	289,2275
544	3,9921	280,2255	4,0088	281,3983	4,0728	285,8905	4,1730	292,9258
549	4,0709	285,7621	4,0764	286,1451	4,1342	290,2014	4,2362	297,3592
559	4,2276	296,756	4,2053	295,1932	4,2530	298,5384	4,3529	305,5543
569	4,8159	321,8602	4,6619	315,3716	4,6754	316,7988	4,7479	322,8616
574	4,7779	340,218	4,6513	329,9543	4,6495	329,15	4,7323	335,14

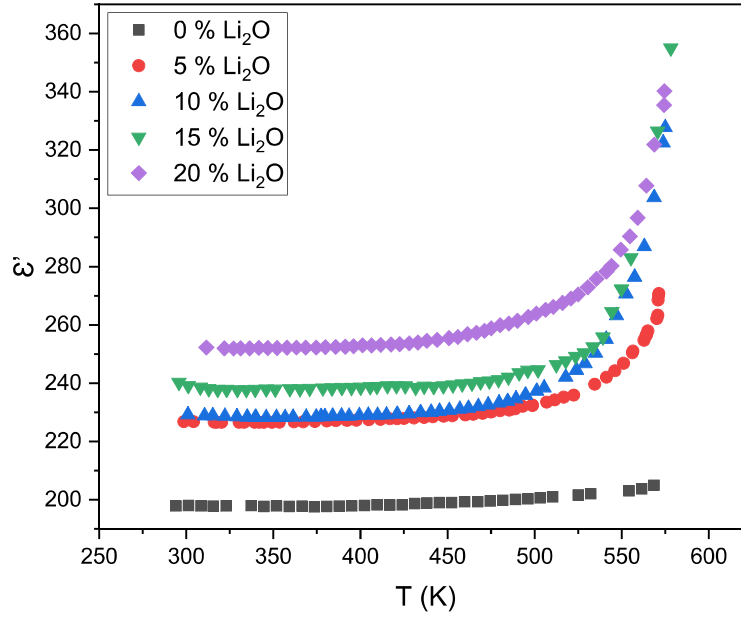


Figure V. 1. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température à 15 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

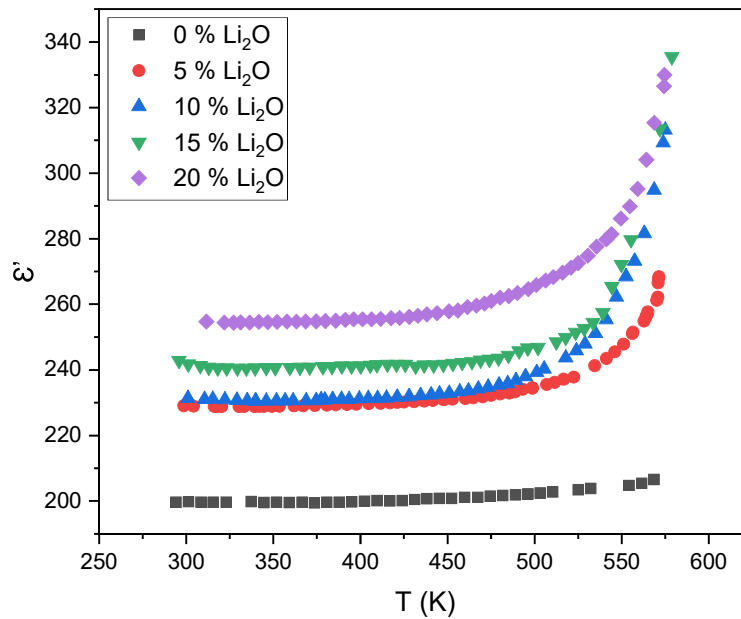


Figure V. 2. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température à 20 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

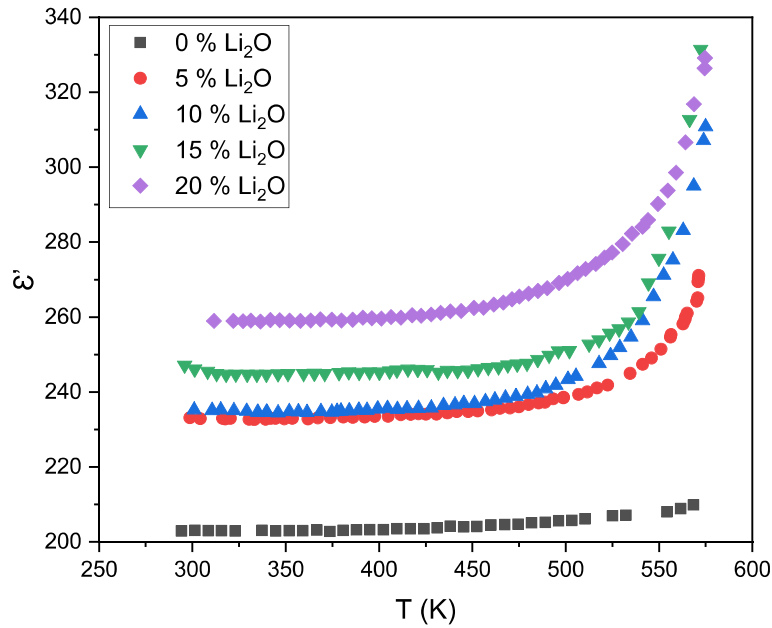


Figure V. 3. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température à 25 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

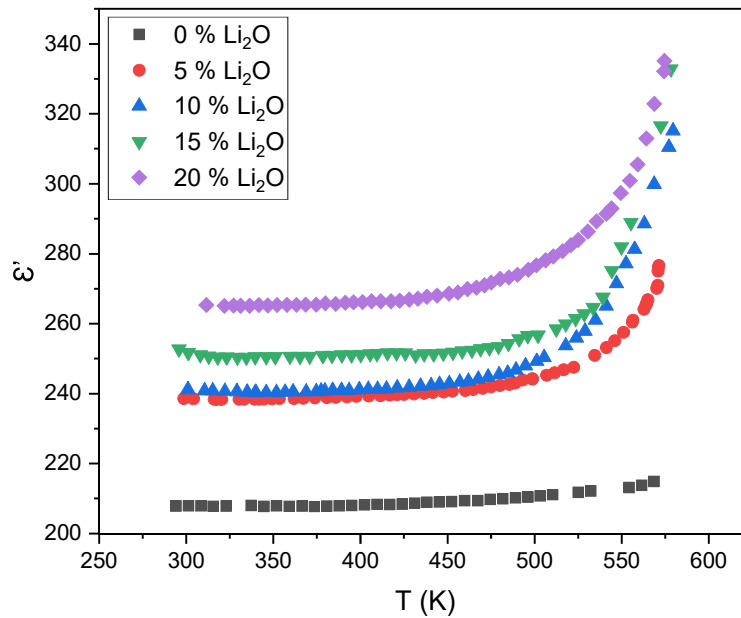


Figure V. 4. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température à 30 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

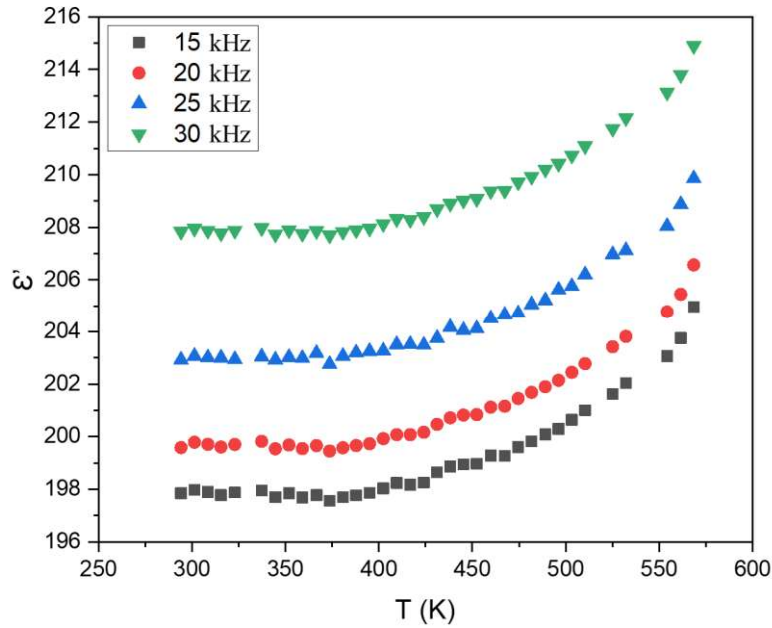


Figure V. 5. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-1.

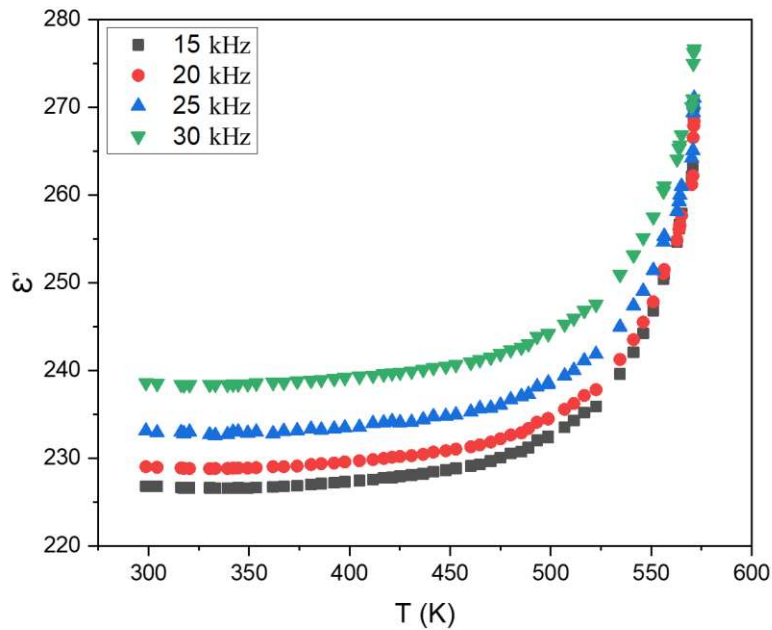


Figure V. 6. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-2.

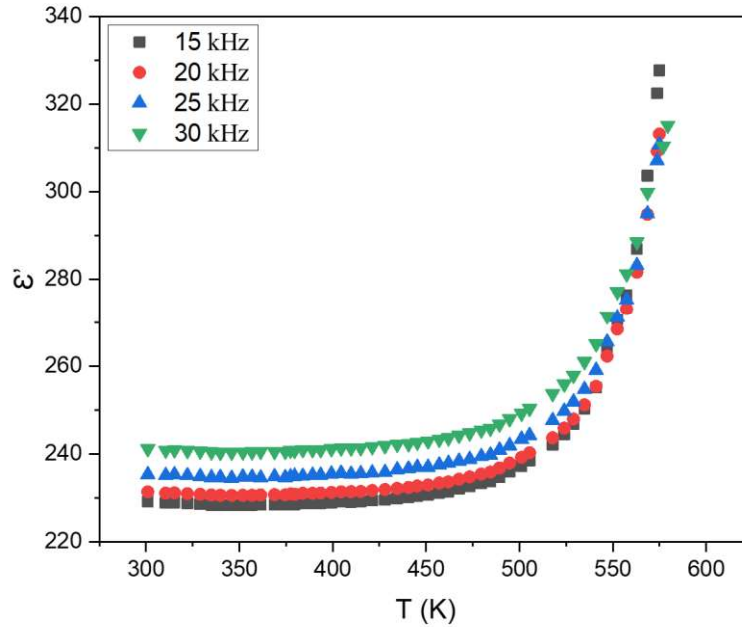


Figure V. 7. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-3.

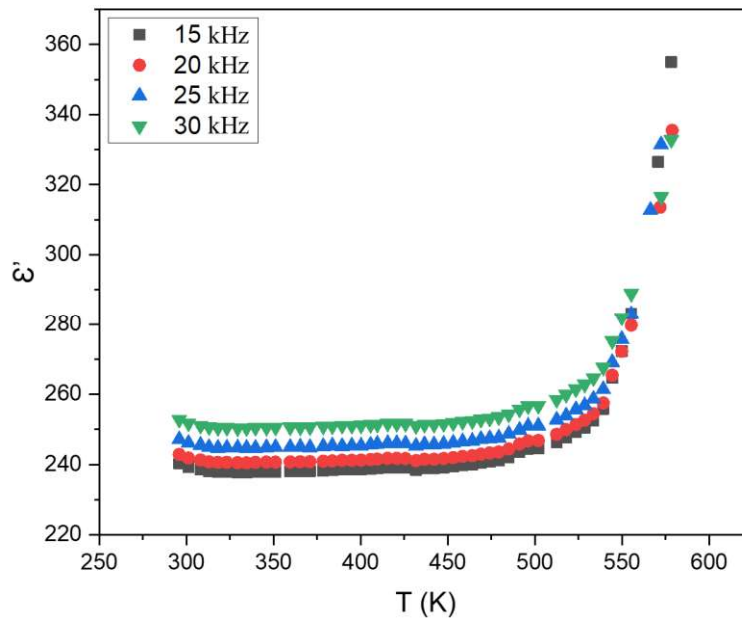


Figure V. 8. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-4.

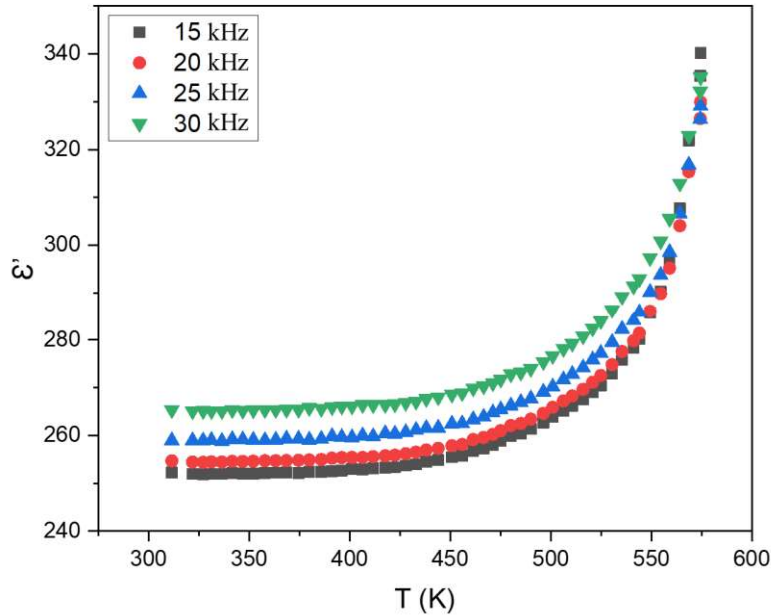


Figure V. 9. Variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-5.

V. 3. Les pertes diélectriques ($\tan\delta$)

Les mesures de la résistance R et la réactance X , nous ont permis de calculer les pertes diélectriques ($\tan\delta$) selon la formule suivante :

$$\tan\delta = \frac{R}{X} \quad (\text{V. 2})$$

Les valeurs de R , de X et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) calculées sont regroupées dans les **Tableaux V. 6 à V. 10**. Tout comme la constante diélectrique (ϵ'), les pertes diélectriques ($\tan\delta$) montrent une augmentation considérable en fonction de la température avec la substitution de K_2O par Li_2O (**Figures V. 11-V. 13**) et avec l'augmentation de la fréquence (**Figures V. 14 à V. 18**).

Cette tendance peut être due au fait que l'oxyde modificateur Li_2O génère des liaisons polarisées et augmente les paramètres diélectriques [140]. Le même comportement a été observé pour toutes les compositions et pour toutes les fréquences de mesure. Ces pertes diélectriques élevées sont dues à l'augmentation du nombre de porteurs de charge.

À haute température, l'effet de la fréquence sur les pertes diélectriques est significatif. Ceci est attribué à l'effet thermique sur la mobilité des porteurs de charge et la fréquence de saut, ce qui augmente les pertes diélectriques. Lorsqu'une molécule de Li_2O est introduite dans le réseau vitreux, une liaison P-O-P se rompt et l'oxygène supplémentaire vient saturer la liaison non satisfaite d'un des phosphores avec la formation d'une paire P-O⁻, les deux charges négatives des oxygènes étant compensées par la présence au voisinage d'une paire des cations Li^+ assurant la neutralité électrostatique de l'ensemble. Le réseau de P_2O_5 est donc dépolymérisé, ce qui est en bon accord avec l'étude spectroscopie (voir chapitre IV), et par conséquent la mobilité des cations Li^+ se logeant au voisinage des liaisons rompues est responsable de l'augmentation des pertes diélectriques ($\tan\delta$).

D'autres part, l'augmentation des pertes diélectriques avec la température peut s'expliquer par une diminution des énergies de liaison du réseau vitreux. Cet effet, rend le mouvement des porteurs de charge plus aisé.

Tableau V. 6. Les valeurs de la résistance (R), la réactance (X) et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-1.

T (K)	15 kHz			20 kHz			25 kHz			30 kHz		
	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$
301	123655,048	-301539,2	0,39008	118949,737	-224190,51	0,52057	116332,65	-176402,91	0,64028	114848,652	-143528,54	0,77026
308	123574,08	-301340,82	0,38972	118804,761	-223963,33	0,52047	116395,013	-176280,69	0,63904	114795,098	-143447,51	0,76991
315	123521,005	-301473,6	0,38928	118798,428	-224048,88	0,52023	116207,94	-176328,73	0,63871	114787,085	-143500,6	0,76934
323	123459,563	-301647,79	0,38948	118752,103	-224167,53	0,51975	116152,171	-176332,11	0,63893	114761,97	-143570,04	0,76962
330	123453,824	-301487,7	0,38986	118735,426	-224059,01	0,51993	116226,538	-176387,89	0,64101	114746,682	-143501,71	0,7701
337	123277,887	-301375,14	0,38905	118670,877	-223925,38	0,52026	116175,511	-176299,38	0,63897	114650,745	-143433,64	0,76933
345	123122,881	-301768,68	0,388	118491,342	-224243,24	0,51996	115957,874	-176403,48	0,63734	114601,991	-143597,45	0,76808
352	123052,799	-301538,3	0,38808	118446,351	-224077,92	0,51841	116152,783	-176312,36	0,63879	114569,997	-143489,4	0,76846
359	122923,724	-301787,16	0,38732	118341,24	-224232,62	0,51859	116102,598	-176346,79	0,63838	114503,85	-143584,3	0,76747
367	122874,213	-301642,32	0,38735	118370,309	-224106,8	0,51776	115972,239	-176181,82	0,63825	114499,893	-143506,65	0,76787
374	122712,341	-301972,39	0,38637	118219,872	-224338,63	0,51819	115759,746	-176545,09	0,6357	114449,853	-143625,91	0,76686
381	122715,226	-301768,33	0,38665	118205,276	-224196,68	0,51697	115756,015	-176278,81	0,63666	114424,378	-143530,49	0,76721
388	122712,955	-301651,34	0,3868	118243,612	-224102,4	0,51724	115930,384	-176165,77	0,63808	114423,681	-143490,02	0,76743
395	122737,629	-301527,57	0,38705	118213,19	-224026,46	0,51763	115960,837	-176117,62	0,63843	114403,928	-143442	0,76756
402	122769,381	-301245,62	0,38754	118277,757	-223810,19	0,51768	115985,166	-176102,72	0,63862	114398,732	-143325,34	0,76818
409	122829,381	-300951,55	0,38814	118248,932	-223637,12	0,51847	116003,345	-175894,27	0,63951	114399,876	-143196,61	0,7689
417	122722,686	-301053,01	0,38764	118274,283	-223638,67	0,51875	115958,483	-175885,07	0,63929	114348,026	-143215,81	0,76843
424	122722,867	-300920,27	0,38783	118220,059	-223540,63	0,51886	115879,643	-175911,83	0,63874	114323,178	-143140,69	0,76868
431	122941,021	-300340,3	0,38934	118238,208	-223203,84	0,51885	115742,554	-175686,96	0,6388	114329,12	-142934,13	0,76987
438	122962,684	-299994,57	0,38988	118354,445	-222928,55	0,51973	115969,926	-175324,27	0,64146	114320,73	-142798,13	0,77058
445	122917,034	-299870,98	0,3899	118335,616	-222804,18	0,52091	115772,246	-175425,57	0,63995	114279,991	-142711,78	0,77077
452	122878,1	-299841,88	0,38981	118267,824	-222788,97	0,52112	115804,028	-175369	0,64034	114249,167	-142673,85	0,77077
467	122970,939	-299371,44	0,39076	118272,755	-222472,18	0,52163	115666,96	-175026,72	0,64166	114246,072	-142470,99	0,77178
474	122974,912	-299381,84	0,39173	118286,828	-222438,77	0,52177	115731,245	-174911,37	0,64195	114219,406	-142457,24	0,77281
489	123063,546	-298893,54	0,39348	118313,828	-222111,7	0,52363	115749,086	-174860,13	0,64387	114193,678	-142243,29	0,77453
496	123167,701	-298567,72	0,39439	118389,817	-221857,74	0,52399	115658,495	-174565,12	0,64462	114183,193	-142099,23	0,77533
503	123285,76	-298163,63	0,39586	118342,759	-221618,55	0,52517	115801,067	-174433,3	0,64632	114173,151	-141912,03	0,77685
510	123426,51	-297850,76	0,39759	118463,947	-221355,96	0,5266	115702,969	-174089,08	0,64855	114169,22	-141767,08	0,77846
525	123650,614	-297335,71	0,40038	118599,121	-221019,02	0,52771	115922,418	-173974,17	0,65075	114212,65	-141553,04	0,78078
532	123939,769	-296799,9	0,40239	118652,403	-220662,7	0,53046	116059,644	-173598,91	0,65094	114246,948	-141314,03	0,78259
547	124384,363	-295885,86	0,40936	118879,341	-219959,72	0,53536	116009,382	-172953,92	0,65874	114220,818	-140877,89	0,78892
554	124723,703	-295281,12	0,41403	119038,95	-219536,43	0,53848	115957,272	-172826,82	0,66089	114253,439	-140603,88	0,79302
568	127519,128	-293802,94	0,42574	120817,345	-218507,58	0,54676	117157,357	-172064,59	0,67114	115192,599	-139962,78	0,80296

Tableau V. 7. Les valeurs de la résistance (R), la réactance (X) et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-2.

T (K)	15 kHz			20 kHz			25 kHz			30 kHz		
	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$
302	123633,696	-305226,992	0,40482	119053,976	-226718,989	0,52512	116468,872	-178405,506	0,65485	115190,702	-145112,79	0,7838
307	123850,8	-305183,373	0,40457	119027,528	-226700,139	0,52494	116608,201	-178289,576	0,65241	115182,814	-145091,208	0,78339
310	123660,853	-305356,422	0,40471	119078,25	-226797,053	0,52496	116757	-178250,315	0,65481	115185,704	-145152,054	0,78344
314	123692,333	-305399,074	0,40451	119054,997	-226845,277	0,52481	116752,753	-178233,199	0,65221	115198,192	-145180,733	0,78329
320	123453,223	-305396,993	0,40476	118860,179	-226847,576	0,52487	116368,265	-178447,423	0,65317	115093,011	-145152,425	0,78347
325	123267,58	-305472,843	0,40442	118826,469	-226794,016	0,52476	116400,857	-178340,741	0,6521	115008,442	-145148,983	0,78347
333	123201,521	-305443,257	0,40369	118773,953	-226804,302	0,52396	116434,471	-178228,381	0,65151	115008,512	-145130,328	0,78291
349	123239,452	-305396,819	0,40308	118784,077	-226794,396	0,52392	116494,999	-178315,977	0,65323	115021,189	-145125,758	0,7826
356	123115,935	-305434,766	0,40344	118785,8	-226799,037	0,52347	116487,107	-178324,976	0,6514	115015,722	-145117,798	0,7827
363	123031,514	-305377,485	0,40319	118675,202	-226749,384	0,52364	116283,863	-178221,72	0,6521	114935,343	-145058,322	0,78242
369	123117,143	-305196,105	0,40347	118705,621	-226635,494	0,52404	116169,242	-178318,841	0,65322	114918,724	-145024,214	0,78287
373	123143,911	-305195,896	0,40336	118653,669	-226633,553	0,52404	116469,339	-178143,32	0,6539	114922,65	-145006,01	0,78301
377	123168,841	-304878,572	0,40375	118656,891	-226402,293	0,5241	116148,847	-178186,898	0,65301	114904,614	-144867,051	0,78317
381	123085,602	-304651,594	0,40379	118700,683	-226225,838	0,52453	116300,502	-177996,563	0,65404	114886,093	-144750,389	0,78352
387	123182,793	-304447,777	0,40455	118713,926	-226056,216	0,52475	116173,204	-177766,712	0,65296	114857,103	-144685,322	0,78347
398	123241,359	-304169,153	0,40473	118657,452	-225910,75	0,52467	116359,698	-177531,669	0,6536	114847,807	-144557,288	0,78367
405	123304,655	-304001,326	0,40493	118690,254	-225807,495	0,5253	116153,049	-177592,882	0,65364	114859,62	-144479,131	0,78429
412	123270,943	-303815,812	0,40561	118706,489	-225586,923	0,52531	116325,986	-177303,67	0,65404	114819,174	-144364,853	0,7843
421	123351,452	-303597,813	0,40596	118730,963	-225523,238	0,52578	116373,878	-177323,414	0,65486	114846,527	-144301,651	0,78492
431	123438,667	-303303,909	0,4069	118770,266	-225255,885	0,52647	116192,861	-177229,904	0,65728	114794,857	-144167,381	0,78588
437	123415,553	-303258,596	0,40696	118708,886	-225250,83	0,52693	116166,996	-177161,476	0,65571	114810,863	-144126,105	0,78617
447	123599,728	-302609,688	0,4089	118867,88	-224757,623	0,52815	116291,202	-176674,185	0,65751	114785,685	-143844,316	0,78729
457	123854,272	-302418,644	0,40977	118930,966	-224675,368	0,52862	116327,14	-176624,576	0,65909	114868,608	-143751,167	0,78827
461	124621,5	-301119,411	0,41064	119364,221	-223729,523	0,52986	116818,256	-175819,379	0,65937	114957,426	-143186,214	0,78922
470	124500,783	-301356,346	0,41276	119301,475	-223904,117	0,53103	116446,312	-176146,485	0,66057	114936,807	-143295,49	0,79007
484	124795,646	-300856,356	0,4181	119433,209	-223554,513	0,53614	116543,488	-175855,029	0,66705	115007,729	-143055,406	0,79542
493	125013,333	-300181,079	0,42343	119560,017	-223105,244	0,53972	116619,618	-175441,453	0,67181	114963,105	-142790,192	0,79878
504	126295,384	-298268,043	0,42735	120162,079	-221714,339	0,54366	117132,477	-174353,649	0,67378	115148,97	-141898,771	0,80274
512	127945,012	-296371,856	0,43499	121061,106	-220354,45	0,54557	117493,705	-173450,309	0,68182	115409,642	-141078,109	0,80498
527	130688,319	-293329,646	0,457	122549,795	-218271,393	0,56165	118311,529	-171866,234	0,69978	115946,433	-139812,5	0,8196
535	133382,084	-290441,509	0,46984	124025,16	-216301,716	0,58078	119222,65	-170203,741	0,70949	116554,144	-138553,509	0,83742
541	135015,848	-288827,412	0,48062	124951,108	-215145,307	0,58309	119714,33	-169512,614	0,71973	116864,984	-137906,566	0,84002
546	140280,612	-283359,239	0,49506	127889,702	-211408,686	0,59252	121504,215	-166721,39	0,72879	118023,798	-135622,365	0,84909
556	147179,235	-276177,436	0,53215	131668,796	-206691,524	0,61819	124107,197	-162927,303	0,76064	119522,16	-132775,841	0,87339
565	147056,916	-276345,427	0,57527	131657,711	-206739,852	0,65788	124036,765	-163068,095	0,79515	119488,774	-132857,143	0,90907

Tableau V. 8. Les valeurs de la résistance (R), la réactance (X) et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-3.

T (K)	15 kHz			20 kHz			25 kHz			30 kHz		
	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$
306	118465,294	-283953,768	0,41119	113302,002	-210972,941	0,53196	110698,094	-165807,745	0,66138	108991,225	-134967,36	0,79285
317	117283,228	-284788,358	0,41103	112699,349	-211552,293	0,53212	110258,999	-166303,641	0,66329	108784,877	-135317,996	0,79353
327	117018,841	-284707,198	0,40883	112530,288	-211489,626	0,53014	109998,245	-166416,107	0,6593	108708,374	-135271,598	0,79168
339	116496,815	-285148,046	0,40792	112217,55	-211787,478	0,52912	109916,182	-166459,53	0,65976	108538,687	-135439,548	0,79045
350	116453,23	-285349,219	0,40781	112178,182	-211917,206	0,52917	109865,688	-166673,711	0,65827	108520,057	-135512,125	0,79046
355	116438,721	-285457,503	0,40817	112172,056	-211996,368	0,529	109764,378	-166761,772	0,66006	108512,164	-135573,95	0,79024
367	116431,63	-285446,383	0,40796	112147,235	-211965,354	0,52907	109835,951	-166578,561	0,65819	108481,003	-135526,054	0,79024
377	116347,93	-285310,477	0,4078	112050,879	-211863,022	0,529	109845,569	-166514,556	0,65807	108380,955	-135465,57	0,7904
389	116259,777	-285088,051	0,40793	111979,384	-211680,003	0,52901	109573,192	-166507,985	0,65878	108313,756	-135324,433	0,79037
398	116194,738	-284953,674	0,40838	111888,596	-211576,819	0,52947	109494,227	-166410,336	0,66022	108239,901	-135246,213	0,79082
409	116226,415	-284916,965	0,4089	111904,476	-211549,804	0,53003	109605,744	-166203,558	0,65898	108244,926	-135224,338	0,79151
415	116337,272	-284502,541	0,4092	111972,033	-211236,495	0,53007	109663,5	-166094,249	0,65985	108233,137	-135039,698	0,79162
428	116376,124	-284399,046	0,41043	111946,786	-211190,979	0,53129	109536,12	-166001,918	0,66248	108221,299	-135002,713	0,79288
434	116557,864	-283822,724	0,41134	112060,61	-210766,782	0,53215	109659,55	-165755,992	0,66334	108210,812	-134748,929	0,79374
445	116572,637	-283470,308	0,41399	111968,917	-210531,901	0,53471	109713,966	-165390,679	0,66568	108145,693	-134565,883	0,79636
457	116892,401	-283233,217	0,41712	112248,093	-210349,555	0,53762	109795,661	-165255,885	0,66859	108290,945	-134475,069	0,79943
468	117083,915	-282814,853	0,42182	112321,024	-210057,977	0,54197	109850,917	-165021,045	0,67291	108295,558	-134301,245	0,80354
480	117317,081	-282491,5	0,42803	112422,099	-209840,974	0,54761	109937,014	-164983,92	0,67662	108346,48	-134147,921	0,80892
489	117609,847	-281956,046	0,43582	112605,007	-209452,475	0,55437	110074,537	-164636,372	0,68365	108392,172	-133912,5	0,81568
495	117929,08	-281588,49	0,44289	112772,033	-209196,565	0,56038	110068,27	-164375,381	0,68868	108454,408	-133755,957	0,82151
505	118983,76	-280162,584	0,45765	113338,92	-208199,359	0,57344	110289,689	-163769,79	0,70204	108645,403	-133130,622	0,83374
518	118947,866	-280217,474	0,47984	113355,151	-208213,125	0,59279	110458,42	-163746,947	0,72064	108643,269	-133146,774	0,852
524	119585,544	-279388,95	0,49511	113700,172	-207630,795	0,60591	110485,747	-163291,487	0,73167	108745,983	-132792,479	0,8641
534	121061,125	-277670,196	0,54039	114430,848	-206463,668	0,64503	110941,718	-162382,278	0,76881	109055,542	-132040,114	0,90029
547	121405,324	-277266,105	0,60754	114658,001	-206152,558	0,70204	111019,03	-162169,987	0,82196	109101,303	-131858,362	0,95243
557	123884,124	-274547,219	0,67898	115999,263	-204253,646	0,76282	112059,331	-160678,254	0,87781	109572,917	-130713,101	1,00757
568	125088,03	-273324,676	0,80891	116651,219	-203424,576	0,87379	112393,411	-160096,235	0,98188	109831,736	-130173,148	1,10891
575	129512,728	-268917,688	0,9104	119060,17	-200405,008	0,95999	113796,657	-157850,021	1,06171	110770,766	-128325,579	1,18772

Tableau V. 9. Les valeurs de la résistance (R), la réactance (X) et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-4.

T (K)	15 kHz			20 kHz			25 kHz			30 kHz		
	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$
303	119208,227	-293953,258	0,4225	114348,633	-217953,137	0,54629	111981,209	-171110,727	0,67204	110423,83	-139199,574	0,80869
313	117050,631	-296118,713	0,4207	113186,819	-219479,475	0,54306	111088,789	-172337,171	0,67013	109963,016	-140209,697	0,80473
319	116037,257	-297051,208	0,41978	112594,73	-220127,648	0,54167	110861,966	-172939,59	0,66975	109713,294	-140585,303	0,80258
324	115847,466	-297211,214	0,41983	112495,059	-220226,779	0,54081	110621,834	-172913,594	0,66978	109666,335	-140641,014	0,8006
331	115851,849	-297181,923	0,41986	112478,506	-220217,412	0,54057	110628,816	-173062,189	0,66943	109671,589	-140618,599	0,79976
340	115861,991	-297096,741	0,42029	112428,543	-220183,866	0,54079	110826,437	-172901,197	0,67171	109710,073	-140548,968	0,80012
346	115895,597	-297000,068	0,42011	112508,999	-220083,014	0,54144	110793,456	-172758,439	0,67147	109665,885	-140546,524	0,7997
349	115861,159	-296854,882	0,4203	112416,512	-219998,937	0,54105	110602,453	-172782,981	0,67012	109667,191	-140454,382	0,80077
361	115943,78	-296653,994	0,42055	112538,051	-219830,305	0,54099	110638,59	-172749,243	0,67009	109660,076	-140390,876	0,80065
368	116023,153	-296293,938	0,42097	112569,352	-219577,536	0,54122	110754,221	-172557,218	0,67209	109646,699	-140227,14	0,8008
374	116038,486	-296225,907	0,42108	112544,333	-219537,772	0,54159	110611,453	-172452,511	0,6715	109626,688	-140205,159	0,80029
385	116152,801	-295858,262	0,42172	112559,494	-219287,273	0,54187	110659,908	-172312,404	0,6714	109648,305	-140027,068	0,80137
403	116189,648	-295762,579	0,42243	112608,137	-219216,858	0,54264	110771,798	-172067,799	0,67288	109626,824	-140000,146	0,80129
410	116252,006	-295549,941	0,42325	112674,746	-219039,527	0,54308	110658,827	-172064,641	0,67408	109651,406	-139883,185	0,8019
416	116297,36	-295490,107	0,42347	112701,543	-219012,02	0,54386	110862,702	-171930,181	0,67465	109636,468	-139885,888	0,8028
422	116951,493	-296208,231	0,42608	113217,238	-219561,504	0,54405	111140,41	-172450,398	0,67524	110085,099	-140230,026	0,80374
427	117143,602	-295767,43	0,4263	113302,716	-219277,54	0,54634	111434,705	-172198,498	0,67606	110131,923	-140048,587	0,80373
439	117184,158	-295744,509	0,42796	113296,542	-219262,989	0,54814	111208,879	-172199,108	0,67749	110139,768	-140025,361	0,80643
448	117347,916	-295463,864	0,42982	113424,892	-219049,756	0,54875	111276,617	-172102,321	0,67929	110166,829	-139912,913	0,80771
459	117518,503	-295099,968	0,43282	113503,394	-218800,779	0,55095	111554,12	-171843,034	0,6816	110179,182	-139762,143	0,80987
469	117792,53	-294613,835	0,43645	113649,692	-218471,234	0,55405	111403,044	-171577,191	0,68528	110231,626	-139556,951	0,81273
475	117982,569	-294264,286	0,43908	113688,197	-218273,027	0,55627	111442,911	-171455,671	0,68908	110253,804	-139422,145	0,81382
480	118516,391	-293276,05	0,44142	114010,051	-217553,668	0,55861	111598,641	-170900,03	0,69047	110342,327	-139001,168	0,81603
486	118683,833	-292777,522	0,44482	114096,189	-217232,44	0,56122	111673,642	-170761,99	0,69466	110367,118	-138787,005	0,81869
492	119308,449	-291650,928	0,44945	114417,14	-216449,631	0,56887	112027,806	-169976,709	0,69756	110469,251	-138312,558	0,8285
497	120983,061	-288576,501	0,45371	115347,438	-214295,075	0,56832	112595,469	-168342,96	0,70232	110774,915	-136996,358	0,82927
508	121083,857	-288410,675	0,46841	115409,515	-214170,038	0,57695	112433,873	-168278,989	0,71399	110801,818	-136916,599	0,83284
513	122559,4	-286239,311	0,47651	116265,825	-212570,397	0,58594	113125,009	-167072,676	0,72217	111069,244	-135938,082	0,83706
523	124531,583	-284054,955	0,50074	117308,866	-211008,937	0,59971	113575,681	-166047,704	0,7399	111465,832	-134936,687	0,85227
534	126442,802	-282460,539	0,57606	118319,456	-209850,759	0,64214	114338,599	-164946,557	0,80116	111831,411	-134170,451	0,87181
545	127946,596	-281158,164	0,64623	119045,016	-208958,647	0,69996	114780,562	-164237,325	0,8573	112123,251	-133560,792	0,93099
556	130575,409	-278821,127	0,84446	120471,646	-207343,078	0,80981	115401,851	-162995,239	1,00673	112631,263	-132573,944	0,98898

Tableau V. 10. Les valeurs de la résistance (R), la réactance (X) et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-5.

T (K)	15 kHz			20 kHz			25 kHz			30 kHz		
	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$	R(Ω)	X(Ω)	$\tan\delta$
302	120555,612	-295319,587	0,4369	116028,289	-219326,724	0,55877	113495,579	-172536,829	0,67666	112162,403	-140337,895	0,81068
307	120286,85	-295618,574	0,43594	115885,27	-219523,492	0,55789	113450,092	-172769,208	0,67694	112097,336	-140468,072	0,80887
311	119915,851	-295749,16	0,43546	115605,284	-219621,211	0,55623	113294,031	-172604,568	0,67638	111904,408	-140534,384	0,80803
316	119906,647	-295749,042	0,43543	115568,451	-219641,875	0,55638	113200,308	-172741,968	0,67531	111904,666	-140537,656	0,80683
322	119806,379	-295849,621	0,43579	115460,681	-219697,777	0,55617	113202,786	-172613,539	0,67745	111846,151	-140552,614	0,80628
327	119926,129	-295566,557	0,43557	115697,424	-219461,11	0,5569	113501,909	-172487,665	0,67741	112003,673	-140444,626	0,80626
332	119926,978	-295506,182	0,43534	115700,681	-219408,816	0,55693	113419,456	-172638,297	0,67551	112025,339	-140399,327	0,80804
338	119864,926	-295430,001	0,43566	115562,334	-219383,419	0,55526	113375,5	-172395,236	0,6773	111899,8	-140377,315	0,80729
343	119802,943	-295263,092	0,43588	115621,517	-219252,346	0,557	113095,487	-172576,876	0,67705	111996,523	-140181,781	0,80658
348	119961,689	-294975,643	0,43574	115672,901	-219040,991	0,5573	113211,05	-172240,619	0,67629	111859,639	-140218,484	0,80787
360	119855,511	-294893,933	0,43575	115636,82	-218828,884	0,55705	113325,916	-172176,282	0,67533	111927,736	-140024,243	0,80791
366	120090,831	-294420,888	0,43595	115574,601	-218668,23	0,55734	113313,963	-171889,521	0,67654	111773,532	-139922,695	0,8072
366	120186,913	-294196,711	0,43668	115693,248	-218507,496	0,55738	113371,565	-171658,712	0,67728	111775,202	-139854,258	0,80894
376	120390,825	-293711,641	0,43644	115735,523	-218158,744	0,55809	113179,443	-171508,946	0,6782	111732,616	-139607,288	0,80715
387	120818,596	-292775,195	0,43781	116054,741	-217495,47	0,55843	113641,304	-170948,268	0,67932	112007,561	-139193,765	0,80775
392	120982,381	-292363,771	0,43813	116175,587	-217191,236	0,55813	113491,807	-170907,88	0,67824	112029,987	-139009,213	0,80935
398	121559,168	-291292,719	0,43853	116392,753	-216506,4	0,55868	113483,414	-170324,606	0,68045	112056,389	-138564,172	0,80932
402	121965,87	-290194,206	0,43874	116761,728	-215655,678	0,55947	113872,433	-169778,744	0,67878	112256,183	-138043,822	0,81026
408	122232,239	-289584,942	0,43989	116837,901	-215289,06	0,55954	114051,695	-169440,58	0,6799	112271,794	-137832,141	0,80923
413	122521,423	-288827,867	0,44078	116996,646	-214764,349	0,56051	114188,199	-168864,129	0,68243	112325,953	-137501,131	0,80928
418	122860,543	-287892,334	0,44267	117163,887	-214121,092	0,56171	114094,97	-168431,166	0,68477	112373,133	-137114,097	0,81034
424	123408,976	-286144,426	0,44381	117484,445	-212908,802	0,5636	114294,191	-167664,545	0,68405	112269,491	-136451,722	0,81135
436	123413,751	-286102,814	0,44731	117444,893	-212890,203	0,56693	114265,274	-167475,19	0,68628	112389,161	-136379,472	0,81592
447	123707,322	-285110,919	0,45209	117725,933	-212159,704	0,57103	114505,213	-167005,781	0,69311	112391,962	-135992,909	0,8187
451	124119,772	-283643,215	0,4542	117732,6	-211196,696	0,5727	114419,255	-166146,791	0,69621	112425,808	-135290,482	0,82268
456	124439,832	-282407,435	0,45613	118000,017	-210178,122	0,57477	114657,348	-165476,494	0,69836	112507,415	-134663,158	0,82455
465	125011,219	-281043,269	0,46136	118320,021	-209118,349	0,58031	114643,126	-164565,645	0,70228	112593,975	-133962,088	0,82912
470	126448,73	-278492,982	0,46389	118835,562	-207219,812	0,58167	114771,461	-163049,821	0,70564	112573,574	-132634,325	0,83273
481	126400,961	-278529,804	0,47064	118796,405	-207259,016	0,58745	114770,496	-163057,59	0,71289	112528,853	-132700,571	0,83645
491	127366,314	-276966,003	0,47855	119165,94	-206113,245	0,5958	115094,283	-162061,575	0,71995	112538,011	-131921,356	0,84547
505	131203,352	-273212,373	0,49698	121100,79	-203433,849	0,60816	116066,51	-159993,64	0,73439	113006,384	-130202,296	0,85799
515	131041,717	-273324,319	0,52639	121049,754	-203486,124	0,62407	115919,335	-160236,706	0,75798	112990,62	-130223,657	0,86851
522	134121,847	-270194,32	0,54854	122680,637	-201327,296	0,63936	116889,581	-158391,395	0,77228	113667,22	-128821,027	0,87682
535	139515,378	-265909,71	0,6142	125591,23	-198604,351	0,68934	118813,419	-156388,527	0,82143	114752,451	-127194,574	0,90661

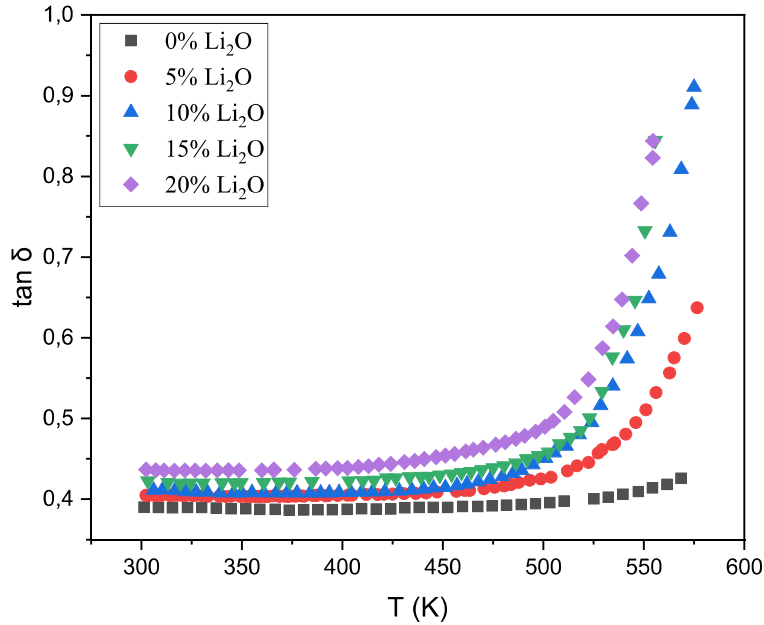


Figure V. 10. Evolution des pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction de la température à 15 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

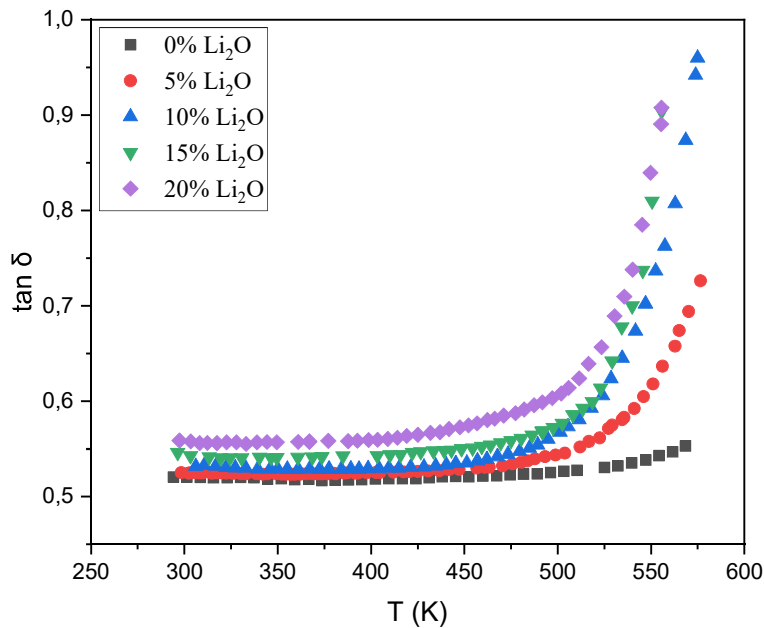


Figure V. 11. Evolution des pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction de la température à 20 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

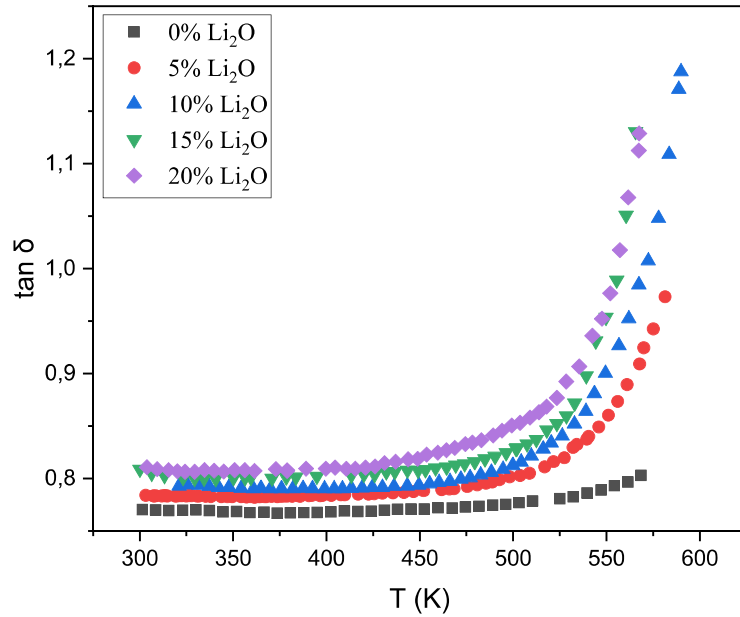


Figure V. 12. Evolution des pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction de la température à 25 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

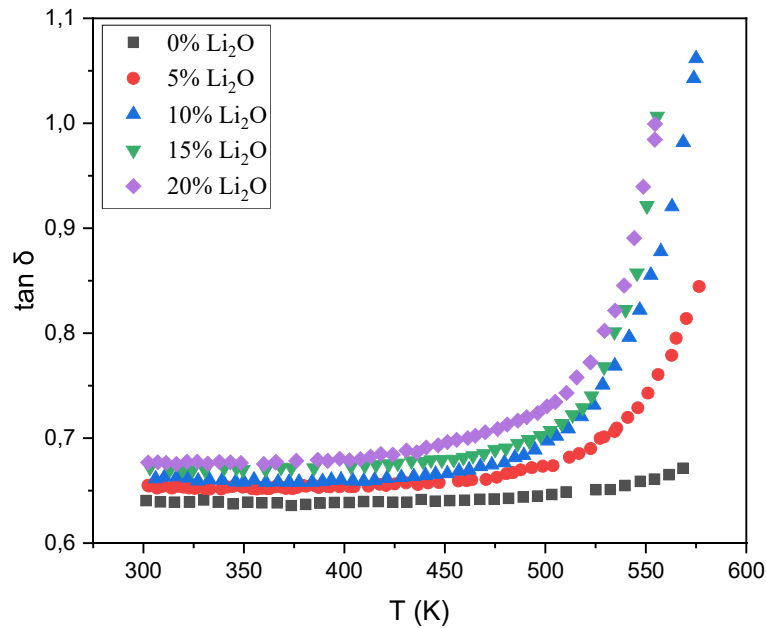


Figure V. 13. Evolution des pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction de la température à 30 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

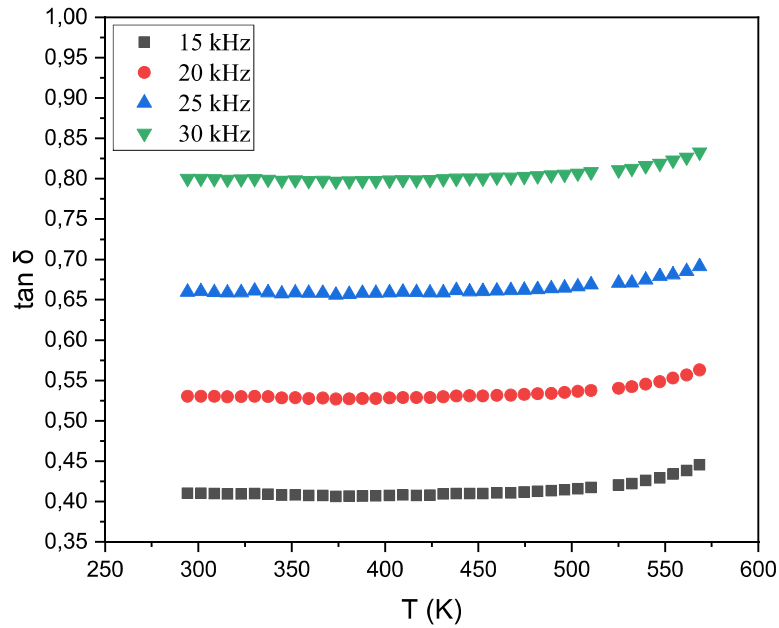


Figure V. 14. Evolution des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-1.

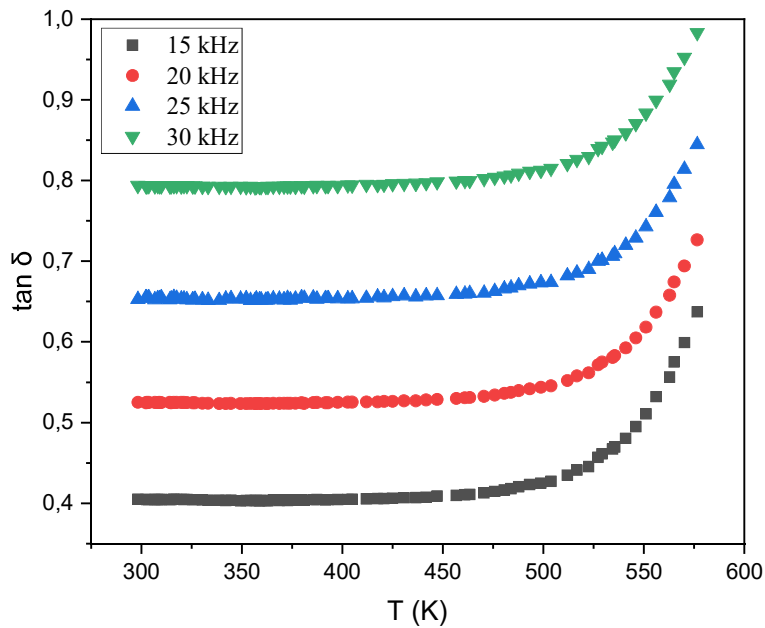


Figure V. 15. Evolution des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-2.

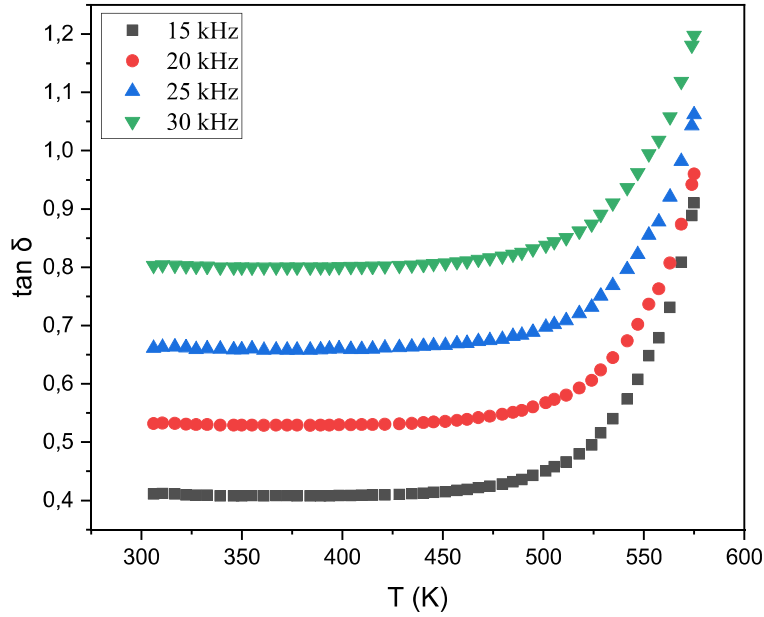


Figure V. 16. Evolution des pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-3.

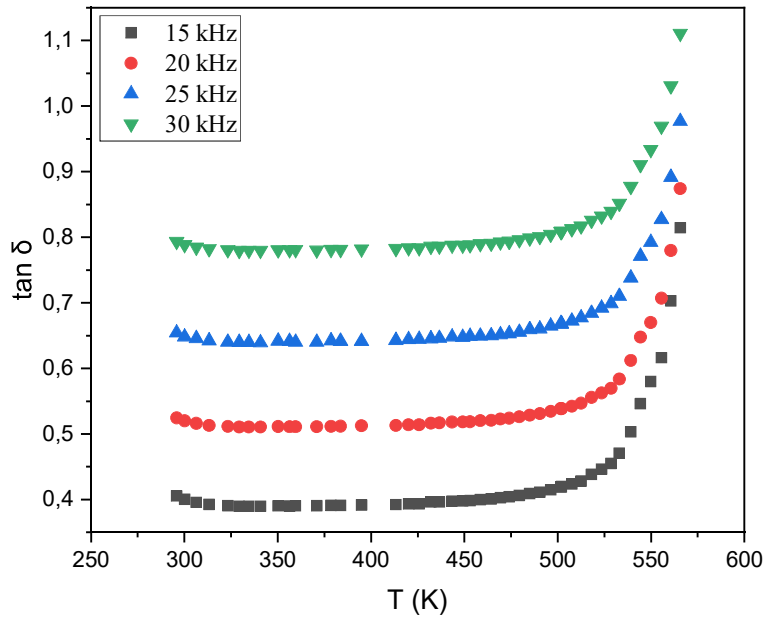


Figure V. 17. Evolution des pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-4.

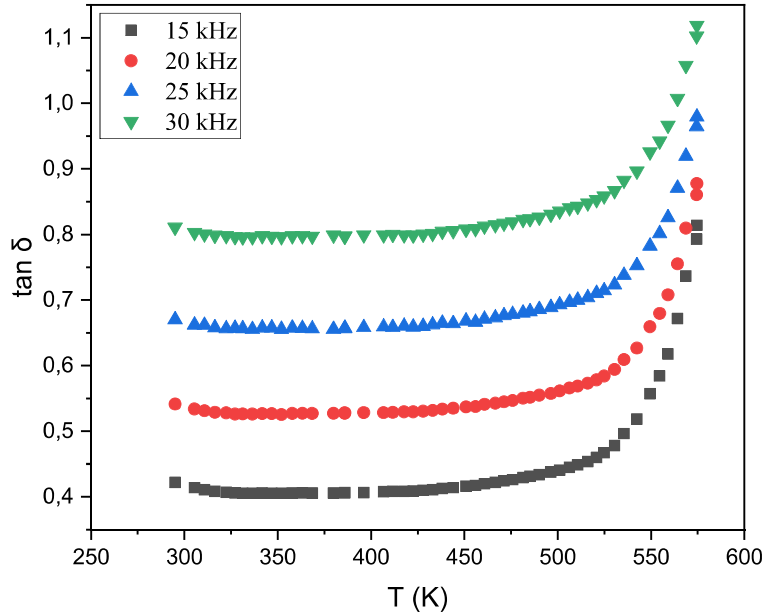


Figure V. 18. Evolution des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température et la fréquence pour le verre LiKMoP-5.

V. 4. Conductivité électrique (σ_{ac})

La conductivité AC des verres étudiés (σ_{ac}) est déduite de la relation suivante :

$$\sigma_{ac} = \epsilon_0 \omega \epsilon' \tan\delta \quad (\text{V. 3})$$

Où ϵ_0 est la permittivité de l'espace libre, $\omega(=2\pi f)$ est la fréquence angulaire, ϵ' est la constante diélectrique et $\tan\delta$ est les pertes diélectriques.

Les tableaux de V.11 à V. 15 regroupent les valeurs de la conductivité électrique σ_{ac} en fonction de la température, la fréquence et la composition. Les **Figures** de V. 19 à V. 27 illustrent la dépendance de la température de la conductivité des verres étudiés.

D'après les résultats obtenus, la conductivité électrique augmente avec la température, ce qui indique la nature semi-conductrice des verres explorés [141], [142], [143]. Les valeurs les plus élevées sont obtenues par les verres contenant 20 % en Li_2O . Ce qui est conforme avec l'augmentation du nombre de porteurs Li^+ [43], [111], [112], [144], [145], [146], [147]. En effet, d'une manière générale, la conductivité σ est le produit de la concentration en espèces mobiles n par leur charge Ze et leur mobilité μ :

$$\sigma = n \cdot (Ze) \cdot \mu \quad (\text{V. 4})$$

Dans un verre conducteur ionique, seuls les ions qui possèdent une énergie suffisante pour rompre les liaisons avec « le squelette vitreux » assurent le transport du courant.

L'augmentation de la conductivité avec la température peut s'expliquer comme suit : lorsque la température augmente, l'amplitude des vibrations du réseau augmente et les ions peuvent être proches les uns des autres, en même temps les porteurs de charge gagnent de l'énergie thermique supplémentaire, ce qui donne une forte probabilité pour le saut du porteur de charge, entre les ions sur les sites octaédriques, ce qui conduit à une augmentation de la mobilité des porteurs de charge et par conséquent de la conductivité [148]. Ainsi, le verre devrait posséder une structure moins étroite, ce qui signifie que le verre présentera une augmentation du volume molaire (**Figure III. 11**). Ce qui devrait élargir les chemins des ions mobiles, ce qui augmente leur mobilité [149]. De plus, il est bien connu dans la littérature que, dans les verres d'oxyde, la conductivité augmente lorsque la taille du porteur de charge diminue [128]. Ceci est en bon accord avec le remplacement de K_2O par Li_2O dans le cas des verres étudiés.

En plus de l'influence de la composition et de la température, il existe une influence marquée de la fréquence. En effet, le mouvement d'ions dans le réseau soumis à l'agitation thermique est influencé par le champs électrique qui modifie la répartition du potentiel [16]. En absence du champ électrique, ils doivent surmonter la barrière de potentiel pour sauter d'un site à un autre équivalent. En présence du champs électrique les ions se déplacent préférentiellement dans la direction du champ électrique, ce qui facilite leurs mouvements et par conséquent leurs sauts.

Les courbes $\ln \sigma_{ac}(1000/T)$ (**Figures de V. 19 à V. 27**) sont des droites dans une bonne partie du domaine de température explore. On peut donc dire que les conductivités des échantillons étudiés vérifient la loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{V. 5})$$

Où σ est la conductivité, σ_0 est la conductivité du pré-exposant, E_a est l'énergie d'activation de la conductivité AC, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température. Le **Tableau V. 16** présente les valeurs de l'énergie d'activation en fonction du rapport $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ pour les différentes fréquences de mesures. La variation de l'énergie d'activation est représentée sur la **Figure V. 28**.

Les résultats obtenus montrent que l'énergie d'activation diminue avec l'ajout de Li_2O . En effet, l'incorporation d'un oxyde modificateur (Li_2O) dans le réseau vitreux permet de former une structure plus ouverte et facilite les mouvements des porteurs de charge (Li^+) à travers le réseau. En effet, les oxydes alcalins sont bien connus comme étant des inducteurs de la dépolymérisation du réseau vitreux de P_2O_5 . Au fur et à mesure que l'on charge ce dernier en Li_2O , il y a rupture des liaisons P-O-P et formation d'entités $-\text{P}-\text{O}^-\dots\text{Li}^+$. Ainsi, l'ajout de Li_2O minimise les barrières énergétiques à surmonter par l'ion mobile dans ses sauts [150], ce qui diminue l'énergie d'activation et augmente la conductivité ionique. D'autre part, les valeurs de E_a montrent une diminution avec l'augmentation de la fréquence de mesures. L'augmentation du champ appliqué augmente les sauts des porteurs de charge entre les états localisés, ce qui augmente la mobilité des ions et fait diminuer l'énergie.

Tableau V. 11. Les valeurs de la conductivité σ_{ac} en fonction de la température et la fréquence de mesure pour le verre LiKMoP-1.

$10^3/T$ (K ⁻¹)	$\ln \sigma_{ac} (\Omega.m)^{-1}$			
	15 KHz	20 KHz	25 KHz	30 KHz
3,22	-9,54997	-9,04997	-8,58997	-8,18997
3,14	-9,54931	-9,04931	-8,58931	-8,18931
2,99	-9,55131	-9,05131	-8,59131	-8,19131
2,9	-9,55049	-9,05049	-8,59049	-8,19049
2,85	-9,5489	-9,0489	-8,5889	-8,1889
2,78	-9,55038	-9,05038	-8,59038	-8,19038
2,72	-9,55308	-9,05308	-8,59308	-8,19308
2,66	-9,55186	-9,05186	-8,59186	-8,19186
2,60	-9,55376	-9,05376	-8,59376	-8,19376
2,55	-9,55271	-9,05271	-8,59271	-8,19271
2,50	-9,55481	-9,05481	-8,59481	-8,19481
2,40	-9,55314	-9,05314	-8,59314	-8,19314
2,35	-9,55265	-9,05265	-8,59265	-8,19265
2,26	-9,54926	-9,04926	-8,58926	-8,18926
2,18	-9,54915	-9,04915	-8,58915	-8,18915
2,13	-9,54762	-9,04762	-8,58762	-8,18762
2,07	-9,53848	-9,03848	-8,57848	-8,17848
2,04	-9,53297	-9,03297	-8,57297	-8,17297
1,99	-9,52252	-9,02252	-8,56252	-8,16252
1,96	-9,51932	-9,01932	-8,55932	-8,15932
1,92	-9,50899	-9,00899	-8,54899	-8,14899
1,90	-9,50063	-9,00063	-8,54063	-8,14063
1,88	-9,49708	-8,99708	-8,53708	-8,13708
1,86	-9,49138	-8,99138	-8,53138	-8,13138
1,79	-9,45949	-8,95949	-8,49949	-8,09949
1,78	-9,45245	-8,95245	-8,49245	-8,09245
1,76	-9,44115	-8,94115	-8,48115	-8,08115
1,74	-9,42929	-8,9461	-8,46929	-8,06929
1,72	-9,42759	-8,93257	-8,4551	-8,0551
1,68	-9,39261	-8,91388	-8,42876	-8,02876
1,64	-9,32695	-8,85975	-8,3536	-7,9536
1,60	-9,20948	-8,80047	-8,27476	-7,87476
1,56	-9,02041	-8,5805	-8,1205	-7,7205

Tableau V. 12. Les valeurs de la conductivité σ_{ac} en fonction de la température et la fréquence de mesures pour le verre LiKMoP-2.

$10^3/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\ln \sigma_{ac} \text{ (}\Omega\cdot\text{m)}^{-1}$			
	15 KHz	20 KHz	25 KHz	30 KHz
3,27	-9,42056	-8,90056	-8,45056	-8,06056
3,21	-9,4213	-8,9013	-8,4513	-8,0613
3,15	-9,42162	-8,90162	-8,45162	-8,06162
3,08	-9,42112	-8,90112	-8,45112	-8,06112
3,04	-9,42141	-8,90141	-8,45141	-8,06141
2,99	-9,42163	-8,90163	-8,45163	-8,06163
2,95	-9,42193	-8,90193	-8,45193	-8,06193
2,92	-9,42228	-8,90228	-8,45228	-8,06228
2,87	-9,42279	-8,90279	-8,45279	-8,06279
2,84	-9,42236	-8,90236	-8,45236	-8,06236
2,83	-9,4226	-8,9026	-8,4526	-8,0626
2,76	-9,42209	-8,90209	-8,45209	-8,06209
2,72	-9,42151	-8,90151	-8,45151	-8,06151
2,67	-9,42128	-8,90128	-8,45128	-8,06128
2,61	-9,42039	-8,90039	-8,45039	-8,06039
2,58	-9,42011	-8,90011	-8,45011	-8,06011
2,55	-9,41892	-8,89892	-8,44892	-8,05892
2,51	-9,41888	-8,89888	-8,44888	-8,05888
2,47	-9,41844	-8,89844	-8,44844	-8,05844
2,44	-9,41734	-8,89734	-8,44734	-8,05734
2,40	-9,41627	-8,89627	-8,44627	-8,05627
2,38	-9,41454	-8,89454	-8,44454	-8,05454
2,35	-9,41459	-8,89459	-8,44459	-8,05459
2,33	-9,41368	-8,89368	-8,44368	-8,05368
2,29	-9,41207	-8,89207	-8,44207	-8,05207
2,22	-9,40789	-8,88789	-8,43789	-8,04789
2,16	-9,40257	-8,88257	-8,43257	-8,04257
2,11	-9,39588	-8,87588	-8,42588	-8,03297
2,08	-9,39297	-8,87297	-8,42297	-8,02728
2,03	-9,3821	-8,8621	-8,4121	-8,01583
1,98	-9,36886	-8,84886	-8,39886	-8,00198
1,94	-9,35009	-8,83009	-8,38009	-7,97738
1,85	-9,29115	-8,77115	-8,32115	-7,88691
1,81	-9,24628	-8,71992	-8,25048	-7,80718
1,72	-9,09372	-8,59845	-8,14845	-7,59022
1,66	-8,90917	-8,41286	-7,96216	-7,41909

Tableau V. 13. Les valeurs de la conductivité σ_{ac} en fonction de la température et la fréquence de mesures pour le verre LiKMoP-3.

$10^3/T$ (K ⁻¹)	$\ln \sigma_{ac} (\Omega.m)^{-1}$			
	15 KHz	20 KHz	25 KHz	30 KHz
3,24	-9,40831	-8,90066	-8,44066	-8,04066
3,17	-9,40958	-8,89831	-8,43831	-8,03831
3,13	-9,4116	-8,89958	-8,43958	-8,03958
3,12	-9,4124	-8,9016	-8,4416	-8,0416
3,05	-9,41332	-8,9024	-8,4424	-8,0424
3,01	-9,41363	-8,90332	-8,44332	-8,04332
2,97	-9,41408	-8,90363	-8,44363	-8,04363
2,93	-9,41431	-8,90408	-8,44408	-8,04408
2,89	-9,41396	-8,90431	-8,44431	-8,04431
2,85	-9,41413	-8,90396	-8,44396	-8,04396
2,80	-9,41398	-8,90413	-8,44413	-8,04413
2,76	-9,41255	-8,90398	-8,44398	-8,04398
2,73	-9,41258	-8,90255	-8,44255	-8,04255
2,69	-9,41246	-8,90258	-8,44258	-8,04258
2,65	-9,41202	-8,90246	-8,44246	-8,04246
2,62	-9,41221	-8,90202	-8,44202	-8,04202
2,59	-9,41093	-8,90221	-8,44221	-8,04221
2,55	-9,41022	-8,90093	-8,44093	-8,04093
2,52	-9,40909	-8,90022	-8,44022	-8,04022
2,49	-9,40868	-8,89909	-8,43909	-8,03909
2,51	-9,40959	-8,89868	-8,43868	-8,03868
2,48	-9,40857	-8,89959	-8,43959	-8,03959
2,45	-9,40843	-8,89857	-8,43857	-8,03857
2,40	-9,40614	-8,89739	-8,43739	-8,03739
2,32	-9,40092	-8,89343	-8,43343	-8,03343
2,26	-9,39415	-8,88849	-8,42849	-8,02849
2,20	-9,39033	-8,88275	-8,42275	-8,02275
2,16	-9,38457	-8,8786	-8,4186	-8,0186
2,11	-9,3711	-8,86702	-8,40702	-8,00702
2,05	-9,35876	-8,85409	-8,39409	-7,99409
2,01	-9,34146	-8,84135	-8,38135	-7,98135
1,96	-9,30657	-8,82412	-8,3198	-7,96412
1,89	-9,23467	-8,74666	-8,28522	-7,90576
1,82	-9,12344	-8,70639	-8,21435	-7,84611
1,79	-9,05635	-8,62293	-8,10422	-7,77508
1,70	-8,78746	-8,49631	-8,02376	-7,68703

Tableau V. 14. Les valeurs de la conductivité σ_{ac} en fonction de la température et la fréquence de mesures pour le verre LiKMoP-4.

$10^3/T$ (K ⁻¹)	$\ln \sigma_{ac} (\Omega.m)^{-1}$			
	15 KHz	20 KHz	25 KHz	30 KHz
3,24	-9,41509	-8,89509	-8,43509	-8,03509
3,15	-9,4151	-8,8951	-8,4351	-8,0351
3,05	-9,41404	-8,89404	-8,43404	-8,03404
2,96	-9,41347	-8,89347	-8,43347	-8,03347
2,89	-9,41437	-8,89437	-8,43437	-8,03437
2,80	-9,41146	-8,89146	-8,43146	-8,03146
2,73	-9,41016	-8,89016	-8,43016	-8,03016
2,66	-9,4092	-8,8892	-8,4292	-8,0292
2,58	-9,40758	-8,88758	-8,42758	-8,02758
2,51	-9,40528	-8,88528	-8,42528	-8,02528
2,47	-9,40592	-8,88592	-8,42592	-8,02592
2,45	-9,40368	-8,88368	-8,42368	-8,02368
2,42	-9,40266	-8,88266	-8,42266	-8,02266
2,39	-9,40081	-8,88081	-8,42081	-8,02081
2,31	-9,3929	-8,8729	-8,4129	-8,0129
2,25	-9,38284	-8,86284	-8,40284	-8,00284
2,20	-9,36973	-8,84973	-8,38973	-7,98973
2,17	-9,36216	-8,84216	-8,38216	-7,98216
2,15	-9,35343	-8,83343	-8,37343	-7,97343
2,15	-9,35343	-8,83343	-8,37343	-7,97343
2,13	-9,3441	-8,8241	-8,3641	-7,9641
2,11	-9,33501	-8,81501	-8,35501	-7,95501
2,09	-9,31666	-8,79666	-8,33666	-7,93666
2,07	-9,30429	-8,78429	-8,32429	-7,92429
2,03	-9,27996	-8,77028	-8,31028	-7,91028
2,01	-9,25194	-8,75844	-8,29844	-7,89844
1,98	-9,21741	-8,73313	-8,28077	-7,88077
1,93	-9,16108	-8,69285	-8,23661	-7,85366
1,95	-9,18457	-8,70349	-8,2536	-7,82808
1,89	-9,08919	-8,62551	-8,17774	-7,79829
1,86	-9,04532	-8,57976	-8,13615	-7,75439
1,82	-8,98588	-8,5322	-8,08236	-7,72181
1,79	-8,92332	-8,47096	-8,01995	-7,67293
1,74	-8,78265	-8,41811	-7,95315	-7,64842

Tableau V. 15. Les valeurs de la conductivité σ_{ac} en fonction de la température et la fréquence de mesures pour le verre LiKMoP-5.

$10^3/T$ (K ⁻¹)	$\ln \sigma_{ac} (\Omega.m)^{-1}$			
	15 KHz	20 KHz	25 KHz	30 KHz
3,32	-9,32143	-8,81143	-8,35147	-7,94974
3,27	-9,32147	-8,81147	-8,35221	-7,95083
3,22	-9,32221	-8,81221	-8,34974	-7,94826
3,18	-9,31974	-8,80974	-8,35083	-7,94815
3,14	-9,32083	-8,81083	-8,34826	-7,94914
3,09	-9,31826	-8,80826	-8,34815	-7,94796
3,05	-9,31815	-8,80815	-8,34914	-7,94806
3,01	-9,31914	-8,80914	-8,34796	-7,94843
2,97	-9,31796	-8,80796	-8,34806	-7,94696
2,93	-9,31806	-8,80806	-8,34843	-7,94394
2,89	-9,31843	-8,80843	-8,34696	-7,9461
2,86	-9,31696	-8,80696	-8,34394	-7,94108
2,82	-9,31394	-8,80394	-8,3461	-7,94167
2,79	-9,3161	-8,8061	-8,34108	-7,94118
2,76	-9,31108	-8,80108	-8,34167	-7,94227
2,73	-9,31167	-8,80167	-8,34118	-7,93972
2,70	-9,31118	-8,80118	-8,34227	-7,93762
2,67	-9,31227	-8,80227	-8,33972	-7,93172
2,64	-9,30972	-8,79972	-8,33762	-7,92697
2,61	-9,30762	-8,79762	-8,33133	-7,92326
2,58	-9,30133	-8,79133	-8,32848	-7,92044
2,55	-9,29848	-8,78848	-8,32297	-7,92048
2,52	-9,29297	-8,78297	-8,32326	-7,9177
2,51	-9,29326	-8,78326	-8,32044	-7,91577
2,47	-9,29044	-8,78044	-8,32048	-7,91322
2,44	-9,29048	-8,78048	-8,3177	-7,91121
2,41	-9,2877	-8,7777	-8,31577	-7,90781
2,37	-9,28577	-8,77577	-8,31322	-7,90413
2,34	-9,28322	-8,77322	-8,31121	-7,89817
2,31	-9,28121	-8,77121	-8,30781	-7,89399
2,29	-9,27781	-8,76781	-8,30413	-7,89167
2,23	-9,26128	-8,76413	-8,29817	-7,88532
2,20	-9,2392	-8,77618	-8,29399	-7,87667
2,12	-9,17212	-8,74553	-8,27323	-7,84798
1,95	-8,9921	-8,58892	-8,15678	-7,76652
1,86	-8,78406	-8,40618	-8,00032	-7,68506

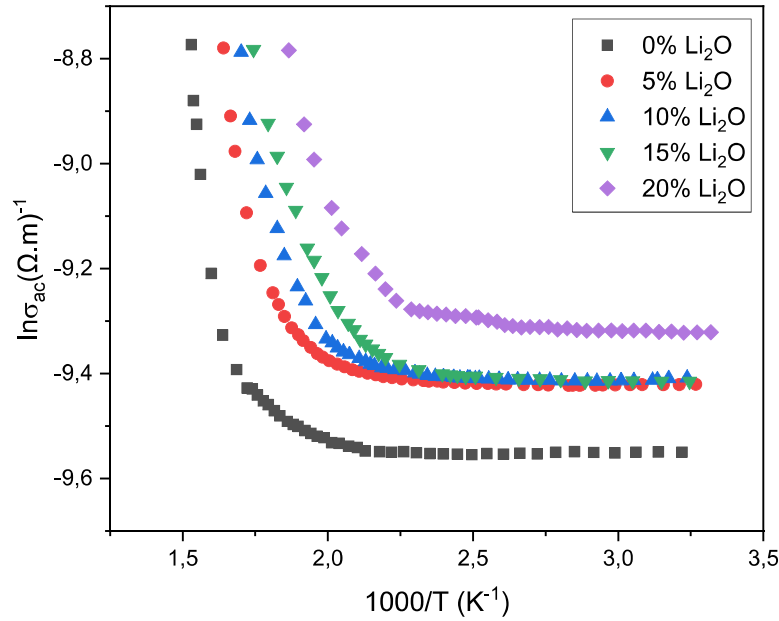


Figure V. 19. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ à 15 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

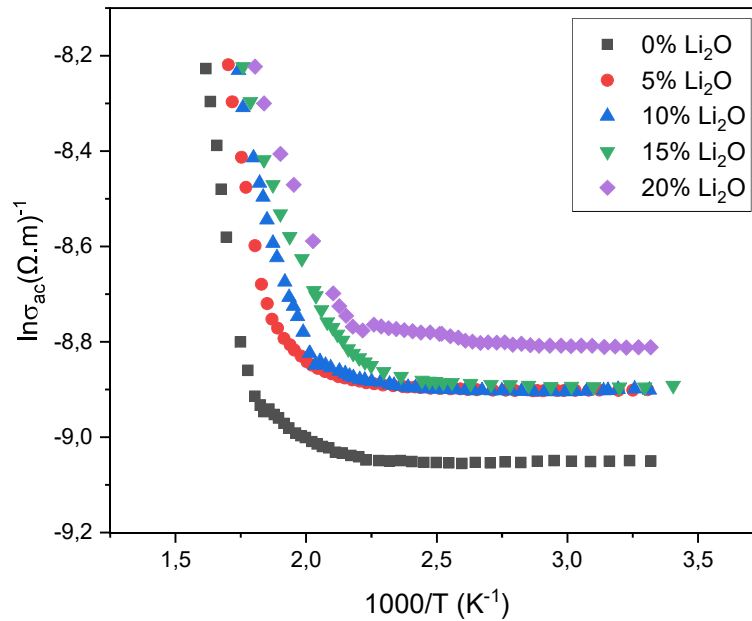


Figure V. 20. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ à 20 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

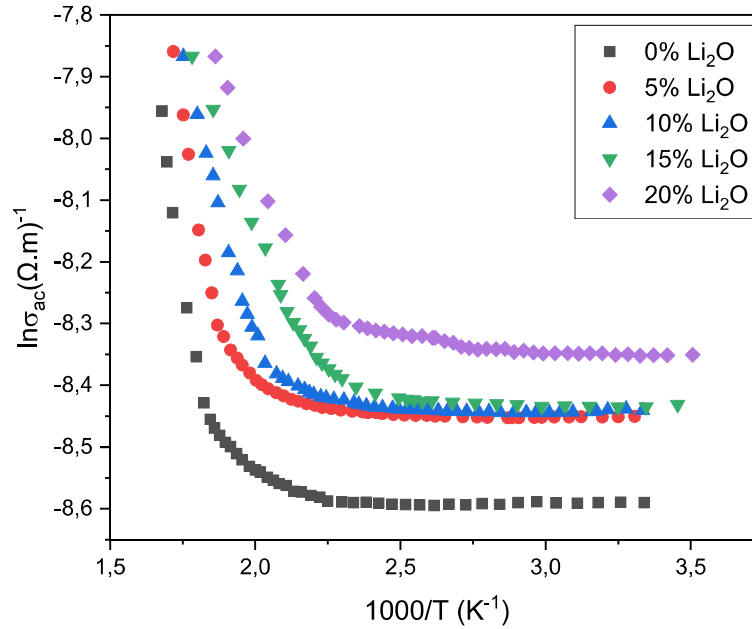


Figure V. 21. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ à 25 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

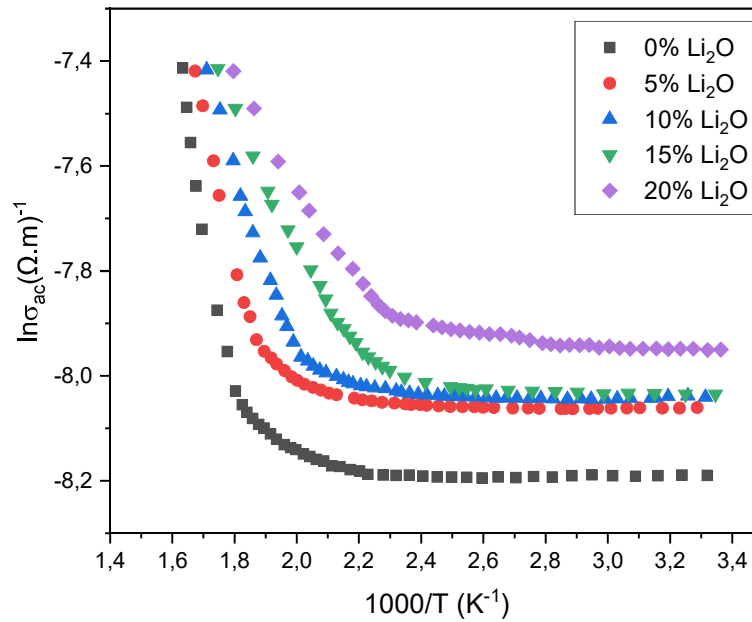


Figure V. 22. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ à 30 kHz pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol).

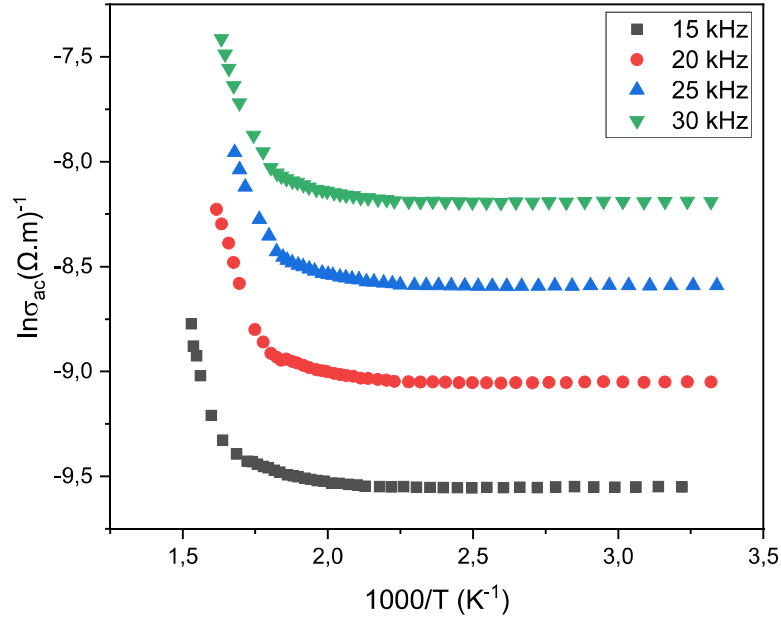


Figure V. 23. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ et la fréquence pour le verre LiKMoP-1.

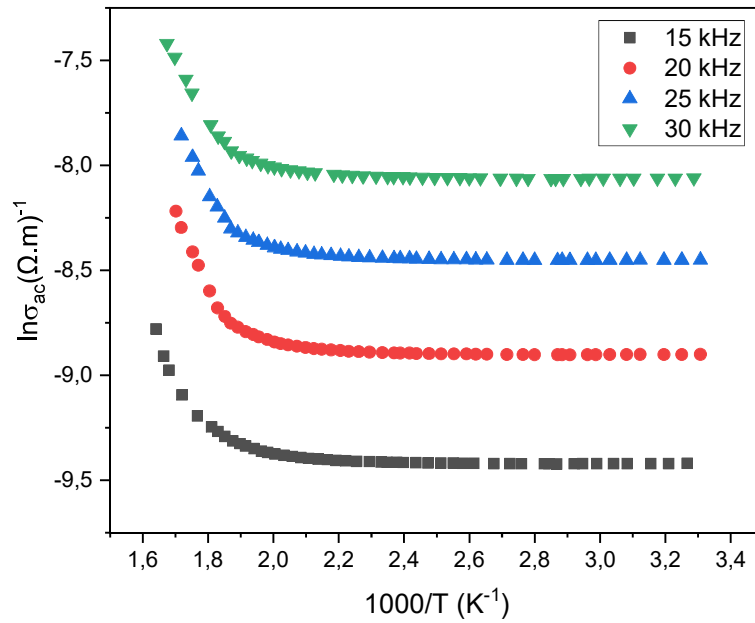


Figure V. 24. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ et la fréquence pour le verre LiKMoP-2.

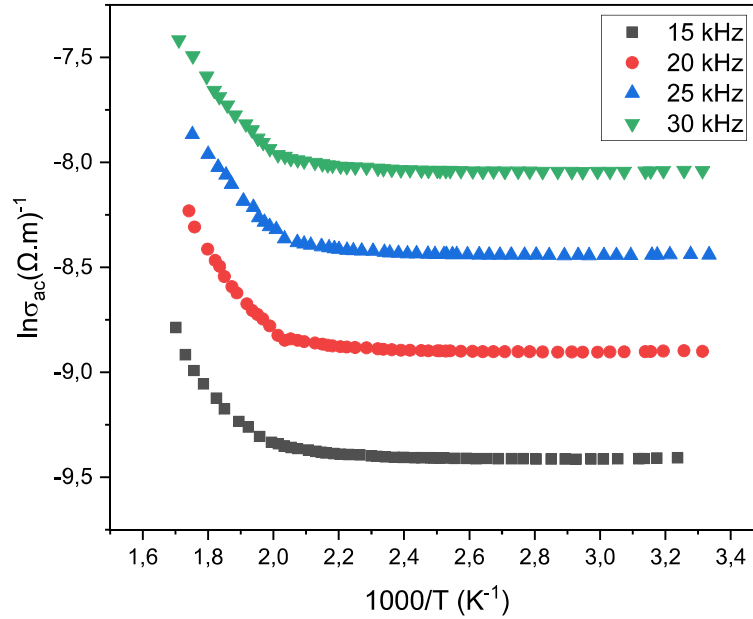


Figure V. 25. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ et la fréquence pour le verre LiKMoP-3.

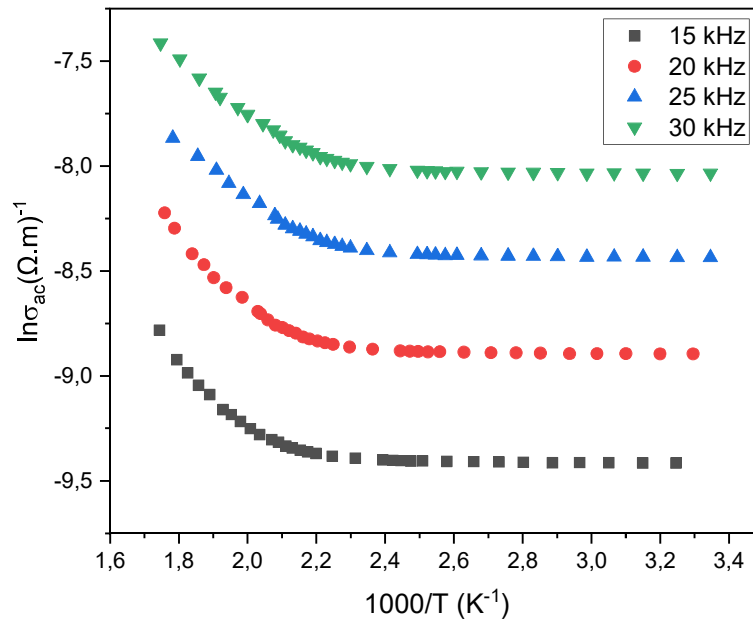


Figure V. 26. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ et la fréquence pour le verre LiKMoP-4.

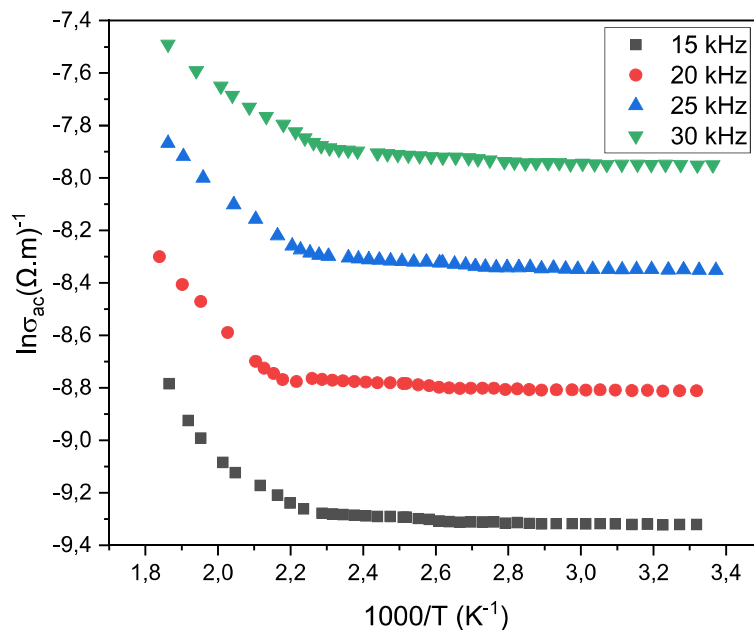


Figure V. 27. Evolution de la conductivité σ_{ac} en fonction de $10^3/T$ et la fréquence pour le verre LiKMoP-5.

Tableau V. 16. Valeurs de l'énergie d'activation en fonction du rapport $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ à différentes fréquences.

$\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	E_a (eV)			
	15 kHz	20 kHz	25 kHz	30 kHz
0	0,3701	0,31415	0,29847	0,28583
0,25	0,28794	0,2399	0,22134	0,20693
0,67	0,20778	0,16694	0,15029	0,13968
1,15	0,16027	0,13244	0,1142	0,10377
4	0,06934	0,04651	0,02588	0,01278

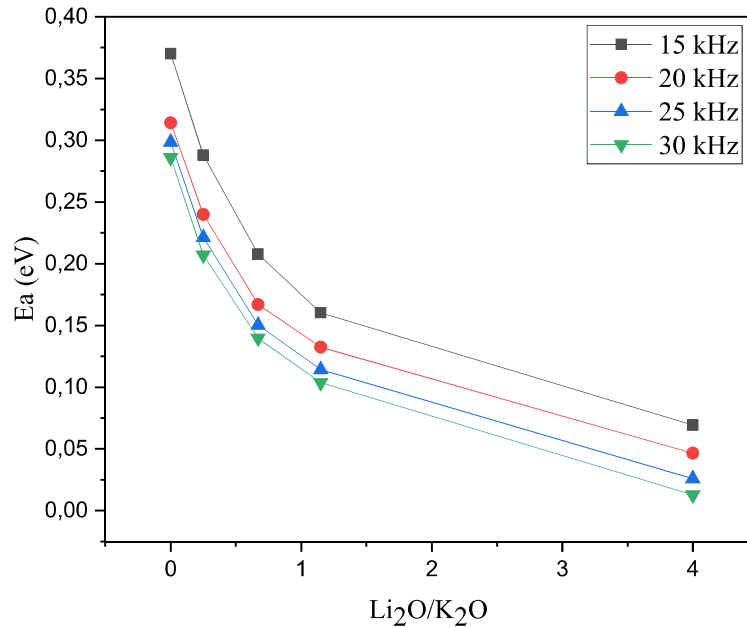


Figure V. 28. Variation de l'énergie d'activation à différentes fréquences de mesures pour les verres de composition $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol) en fonction du rapport $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$.

V. 5. Conclusion

L'augmentation des paramètres diélectriques peut être attribuée à l'oxyde modificateur de Li_2O , qui induit des défauts de liaison dans le réseau vitreux. La dépendance de la température de la conductivité des verres étudiés indique leur nature semi-conductrice. Ainsi, l'addition de l'oxyde de lithium conduit à la formation d'une structure plus dépolymérisée ce qui facilite le mouvement des porteurs de charge (Li^+) et diminue l'énergie d'activation.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif du présent travail de thèse est focalisé sur la compréhension de la relation entre la composition chimique des verres et ses propriétés physico-chimiques avec un accent particulier sur le rôle structural des différents oxydes.

Dans un premier temps, nous avons étudié les verres du système $K_2O-MoO_3-P_2O_5$ synthétisés par la méthode conventionnelle de trempe à l'état fondu. D'autre part les oxydes Li_2O et Fe_2O_3 ont été ajoutés dans la matrice vitreuse pour explorer d'autres propriétés physico-chimiques.

Afin de déterminer les différentes propriétés physico-chimiques et structurales de ces systèmes vitreux, nous avons réalisé un ensemble de mesures en utilisant plusieurs techniques de caractérisation, à savoir la diffraction des RX (DRX), les mesures de densité et de volume molaire, l'analyse thermique différentielle (DSC), l'analyse quantitative et qualitative de la composition chimique des verres par le MEB WDS/EDS, des mesures de durabilité chimique, ainsi que la spectroscopie Infrarouge, Raman et Mössbauer et enfin les propriétés électriques et diélectriques.

Dans le cas du système vitreux $(50-x)K_2O-xMoO_3-50P_2O_5$, la substitution de K_2O par MoO_3 provoque des modifications dans le réseau vitreux. Ceci explique la diminution de la température de transition vitreuse et l'augmentation de la densité. Ces résultats ont été confirmés par ceux de la dissolution chimique et les méthodes spectroscopiques IR et Raman qui suggèrent que l'oxyde de molybdène pourrait jouer le rôle d'oxyde modificateur du réseau vitreux.

Par ailleurs, et pour le système $xLi_2O-(25-x)K_2O-25MoO_3-50P_2O_5$, où K_2O est remplacé progressivement par Li_2O , l'étude spectroscopie par IR et Raman, en plus des mesures DSC a montré la formation des liaisons fortes P-O-Li. D'autre part, l'augmentation des paramètres diélectriques peut être attribuée au fait que les ions Li_2O agissent comme des modificateurs et génèrent des défauts de liaison dans le réseau vitreux. La dépendance en température de la conductivité des verres étudiés indique leur nature semi-conductrice. Ainsi, l'ajout de Li_2O permet la formation d'une structure plus ouverte facilitant ainsi la mobilité des porteurs de charge (Li^+).

D'un autre côté, l'évolution de T_g des verres du système vitreux $xFe_2O_3-(40-x)K_2O-10MoO_3-50P_2O_5$ est cohérente avec la modification structurale observée par la spectroscopie IR et Raman. En effet, l'augmentation de la teneur en Fe_2O_3 de 0 à 30 % molaire favorise la dépolymérisation

de la matrice vitreuse par la création de chaînes pyrophosphates plus courtes renforçant ainsi l'interconnexion en créant des liaisons covalentes Fe-O-P au détriment des liaisons P-O-P et k-O-P facilement hydratées. En raison des ratios plus élevés de liaisons Fe-O-P dans le réseau de phosphates, le matériau amorphe devient très résistant aux attaques chimiques. Les résultats de la spectroscopie Mössbauer montrent que le fer existe sous forme de Fe^{3+} et Fe^{2+} avec une prédominance de Fe^{3+} .

Les travaux de recherche réalisés dans le cadre de cette thèse ouvrent la voie à nombreuses possibilités d'investigation sur les verres phosphatés, aussi bien au niveau de la synthèse des matériaux que de leurs applications potentielles.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce mémoire de thèse suggère des nombreuses perspectives.

On peut citer :

- La cinétique de cristallisation de ces verres.
- L'étude des propriétés anticorrosives de ces matériaux.
- Les tests mécaniques.
- L'investigation des propriétés optiques.
- La modélisation structurale par DFT.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] X. Wu, S. X. Zhao, L. Q. Yu, J. W. Li, E. L. Zhao, et C. W. Nan, "Lithium storage behavior of $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glass as cathode material for Li-ion batteries," *Electrochim Acta*, 297(2019)872–878.
- [2] L. Abbas, L. Bih, A. Nadiri, Y. El Amraoui, H. Khemakhem, et D. Mezzane, "Chemical durability of $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{K}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses," *J. Therm. Anal. Calorim.*, 90(2007)453-458.
- [3] L. Koudelka, I. Rösslerová, J. Holubová, P. Mošner, L. Montagne, et B. Revel, "Structural study of $\text{PbO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses by Raman and NMR spectroscopy," *J Non Cryst Solids*, 357(2011)2816–2821.
- [4] B. V. R. Chowdari, R. Gopalakrishnan, S. H. Tang, et M. H. Kuok, "Characterization of $\text{Ag}_2\text{O:MoO}_3\text{:P}_2\text{O}_5$ glasses," *Solid State Ion*, 28–30(1988)704–709.
- [5] L. Bih, M. El Omari, J. M. Réau, A. Nadiri, A. Yacoubi, et M. Haddad, "Electrical properties of glasses in the $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ system," *Mater Lett*, 50(2001)308–317.
- [6] L. Bih, L. Abbas, A. Nadiri, H. Khemakhem, et B. Elouadi, "Investigations of molybdenum redox phenomenon in $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ phosphate glasses," *J Mol Struct*, 872(2008)1–9.
- [7] L. Bih, M. El Omari, J. M. Réau, M. Haddad, D. Boudlich, A. Yacoubi, et A. Nadiri, "Electronic and ionic conductivity of glasses inside the $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ system," *Solid State Ion*, 132(2000)71–85.
- [8] S. V. Pershina, B. D. Antonov, et I. I. Leonidov, "Effect of MoO_3 on structural, thermal and transport properties of lithium phosphate glasses," *J Non Cryst Solids*, 569(2021)120944.
- [9] L. Koudelka, P. Kalenda, J. Holubová, P. Mošner, L. Montagne, et B. Revel, "Structural study of $\text{BaO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses by Raman and NMR spectroscopy," *J Non Cryst Solids*, 476(2017)114–121.

- [10] A. Moguš-Milanković, A. Šantić, A. Gajović, et D. E. Day, “Spectroscopic investigation of $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses. Part I,” *J Non Cryst Solids*, 325(2003)76–84.
- [11] M. Jamnický, P. Znášik, D. Tunega, et M. D. Ingram, “Glass formation and structure in the system $\text{Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$,” *J Non Cryst Solids*, 185(1995)151–158.
- [12] A. Moguš-Milanković, A. Šantić, M. Karabulut, et D. E. Day, “Electrical conductivity and relaxation in $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses,” *J Non Cryst Solids*, 345–346(2004).
- [13] H. Takebe, M. Fujisawa, Y. Maeda, et A. Saitoh, “Effect of molybdenum oxide addition on the durability and structure of iron phosphate glasses,” *J. Ceram. Soc. JAPAN*, 129(2021)105–110.
- [14] P. Bergo, S. T. Reis, W. M. Pontuschka, J. M. Prison, et C. C. Motta, “Dielectric properties and structural features of barium-iron phosphate glasses,” *J Non Cryst Solids*, 336(2004)159–164.
- [15] S. Kumar, P. Vinatier, A. Levasseur, et K. J. Rao, “Investigations of structure and transport in lithium and silver borophosphate glasses,” *J Solid State Chem*, 177(2004)1723–1737.
- [16] W. Ahmina, M. El Moudane, A. Shaim, M. Zriouil, et M. Taibi, “Chemical durability, electrical and dielectric properties of the ternary system $(50-x)\text{K}_2\text{O-xMnO-50P}_2\text{O}_5$ phosphate glasses,” *Mater. Today: Proc.*, 13(2019)466–473.
- [17] T. Y. Wei, Y. Hu, et L. G. Hwa, “Structure and elastic properties of low-temperature sealing phosphate glasses,” *J Non Cryst Solids*, 288(2001)140–147.
- [18] B. Alhasni, “Insight into the structure of magnesium and sodium mixed phosphate glasses: A molecular dynamics study,” *J Non Cryst Solids*, 578(2022)121338.
- [19] A. G. Dias, J. M. S. Skakle, I. R. Gibson, M. A. Lopes, et J. D. Santos, “In situ thermal and structural characterization of bioactive calcium phosphate glass ceramics containing TiO_2 and MgO oxides: High temperature - XRD studies,” *J Non Cryst Solids*, 351(2005)810–817.

- [20] R. K. N. Ningthemcha, R. Mondal, A. S. Das, S. Debnath, S. Kabi, L. S. Singh et D. Biswas, "The effect of transition metal and heavy metal incorporation on the structural, optical and electrical properties of zinc-phosphate ternary glassy system: A comparative study," *Mater Chem Phys*, 278(2022)125672.
- [21] A. M. Ibrahim, "Impact of MoO₃ concentration, frequency and temperature on the dielectric properties of zinc phosphate glasses," *Chinese Journal of Physics*, 68(2020)919–929.
- [22] I. El Abdouni, S. Krimi, et H. Oudadesse, "The Effects of Silicon Oxide on the Structure, Physical Chemistry Properties, and Bioactivity of Phosphate Glasses Containing Sodium, Strontium, and Titanium Oxides," *Phys. Chem. Res.*, 10(2022)1–12.
- [23] M. A. Algradee, Y. H. Elbashar, A. B. Alwany, H. H. Hassan, et R. El-Mallawany, "Impact of Yb₂O₃ on the physical, bonding, dispersion and dielectric properties of Li₂O–ZnO–P₂O₅ glasses," *Mater Sci Semicond Process*, 140(2022)106362.
- [24] G. Little Flower, G. Sahaya Baskaran, M. Srinivasa Reddy, et N. Veeraiah, "The structural investigations of PbO–P₂O₅–Sb₂O₃ glasses with MoO₃ as additive by means of dielectric, spectroscopic and magnetic studies," *Physica B Condens Matter*, 393(2007)61–72.
- [25] M. Logrado, H. Eckert, H. Ikeda, S. Nakane, et H. Yamazaki, "Silica incorporation into sodium aluminum phosphate glasses: Structural characterization by Raman spectroscopy and multinuclear solid-state NMR," *J Non Cryst Solids*, 579(2022)121366.
- [26] F. Wang, Y. Wang, D. Zhang, Y. Hao, Q. Liao, H. Zhu, J. Zhou et Y. Zhu, "Effects of MoO₃ and Nd₂O₃ on the structural features, thermal stability and properties of iron-boron-phosphate based glasses and composites," *J. Nucl. Mater.*, 560(2022) 153500.
- [27] C. Mugoni, M. Montorsi, C. Siligardi, et H. Jain, "Electrical conductivity of copper lithium phosphate glasses," *J Non Cryst Solids*, 383(2014)137–140.
- [28] Z. Černošek, J. Holubová, et P. Hejda, "The influence of phosphorus substitution by molybdenum on the chemical composition and certain properties of the zinc metaphosphate glass," *J Non Cryst Solids*, 522(2019)1–10.

- [29] A. Šantić, J. Nikolić, S. Renka, L. Pavić, P. Mošner, L. Koudelka, G. Tricot et A. Mogaš-Milanković, “A versatile role of WO_3 and MoO_3 in electrical transport in phosphate glasses,” *Solid State Ion*, 375(2022)115849.
- [30] H. Es-soufi et L. Bih, “Effect of TiO_2 on the chemical durability and optical properties of Mo-based phosphate glasses,” *J Non Cryst Solids*, 558(2021)120655.
- [31] M. S. Al-Buriahi, C. Eke, Z. A. Alrowaili, A. M. Al-Baradi, I. Kebaili, et B. T. Tonguc, “Optical properties and radiation shielding performance of tellurite glasses containing Li_2O and MoO_3 ,” *Optik (Stuttg)*, 249(2022)168257.
- [32] X. Wu, S. X. Zhao, L. Q. Yu, J. W. Li, E. L. Zhao, et C. W. Nan, “Lithium storage behavior of $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glass as cathode material for Li-ion batteries,” *Electrochim Acta*, 297(2019)872–878.
- [33] L. Koudelka, I. Rösslerová, J. Holubová, P. Mošner, L. Montagne, et B. Revel, “Structural study of $\text{PbO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses by Raman and NMR spectroscopy,” *J Non Cryst Solids*, 357(2011)2816–2821.
- [34] L. Koudelka, P. Kalenda, J. Holubová, P. Mošner, L. Montagne, et B. Revel, “Structural study of $\text{BaO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses by Raman and NMR spectroscopy,” *J Non Cryst Solids*, 476(2017)114–121.
- [35] J. Šubčík, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, G. Tricot, L. Delevoye et I. Gregora, “Glass-forming ability and structure of $\text{ZnO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses,” *J Non Cryst Solids*, 356(2010)2509–2516.
- [36] L. Bih, L. Abbas, A. Nadiri, H. Khemakhem, et B. Elouadi, “Investigations of molybdenum redox phenomenon in $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ phosphate glasses,” *J Mol Struct*, 872(2008)1–9.
- [37] G. F. Lynch, M. Sayer, S. L. Segel, et G. Rosenblatt, “Electron and nuclear magnetic resonance in semiconducting phosphate glasses,” *J Appl Phys*, 42(1971)2587–2591.
- [38] A. Er-Rafai, M. El Moudane, Y. Alaoui, M. Laourayed, M. Taibi, I. Warad, A. Guenbour, A. Bellaouchou et A. Zarrouk, “Effect of Molybdenum Oxide on Structural Characteristics, Thermal Properties, and Chemical Dissolution of $(50-x)\text{K}_2\text{O-xMoO}_3\text{-50P}_2\text{O}_5$ Phosphate Glasses,” *Biointerface Res Appl Chem*, 13(2023)294.

- [39] R. C. Lucacel, O. Ponta, E. Licarete, T. Radu, et V. Simon, "Synthesis , structure , bioactivity and biocompatibility of melt-derived P_2O_5 -CaO- B_2O_3 - K_2O - MoO_3 glasses," *J Non Cryst Solids*, 439(2016)67–73.
- [40] V. R. Rao et C. K. Jayasankar, "Spectroscopic investigations on multi-channel visible and NIR emission of Sm^{3+} -doped alkali-alkaline earth fluoro phosphate glasses," *Opt Mater (Amst)*, 91(2019)7–16.
- [41] U. Selvaraj et K.J. rao, "Characterization studies of molybdophosphate glasses and a model of structural defects *," *J Non Cryst Solids*, 72(1985)315–334.
- [42] L. Abbas, L. Bih, A. Nadiri, Y. El Amraoui, H. Khemakhem, et D. Mezzane, "Chemical durability of MoO_3 - P_2O_5 and K_2O - MoO_3 - P_2O_5 glasses," *J Therm Anal Calorim*, 90(2007)453–458.
- [43] S. Rani, S. Sanghi, N. Ahlawat, et A. Agarwal, "Crystallization kinetics, optical and dielectric properties of Li_2O · CdO · Bi_2O_3 · SiO_2 glasses," *J Mol Struct*, 1098(2015)1–11.
- [44] S. Rani, S. Sanghi, N. Ahlawat, et A. Agarwal, "Influence of Bi_2O_3 on physical, electrical and thermal properties of Li_2O · ZnO · Bi_2O_3 · SiO_2 glasses," *J Alloys Compd*, 619(2015)659–666.
- [45] A. Moguš-Milanković, A. Šantić, M. Karabulut, et D. E. Day, "Study of electrical properties of MoO_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5 and SrO - Fe_2O_3 - P_2O_5 glasses by impedance spectroscopy. II," *J Non Cryst Solids*, 330(2003)128–141.
- [46] A. Moguš-Milanković, A. Šantić, A. Gajović, et D. E. Day, "Spectroscopic investigation of MoO_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5 and SrO - Fe_2O_3 - P_2O_5 glasses. Part I," *J Non Cryst Solids*, 325(2003)76–84.
- [47] I. Ahmed, C. A. Collins, M. P. Lewis, I. Olsen, et J. C. Knowles, "Processing, characterisation and biocompatibility of iron-phosphate glass fibers for tissue engineering," *Biomaterials*, 25(2004)3223–3232.
- [48] S. T. Reis, M. Karabulut, et D. E. Day, "Chemical durability and structure of zinc-iron phosphate glasses," *J Non Cryst Solids*, 292(2001)150–157.

- [49] L. Zhang, M. E. Schlesinger, et R. K. Brow, "Phase Equilibria in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 94(2011)1605–1610.
- [50] Y. M. Moustafa, K. El-Egili, H. Doweidar, et I. Abbas, "Structure and electric conduction of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses," *Physica B Condens Matter*, 353(2004)82–91.
- [51] X. Li, A. Lu, et H. Yang, "Structure of $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses probed by Raman and IR spectroscopy," *J Non Cryst Solids*, 389(2014)21–27.
- [52] A. J. Parsons et C. D. Rudd, "Glass forming region and physical properties in the system $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$," *J Non Cryst Solids*, 354(2008)4661–4667.
- [53] P. Bergo, W. M. Pontuschka, et J. M. Prison, "Dielectric properties of $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O}$ glasses containing WO_3 , CoO or Fe_2O_3 ," *Solid State Commun*, 141(2007) 545–547.
- [54] X. Li, Z. Xiao, M. Luo, X. Dong, T. Du, et Y. Wang, "Low melting glasses in $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ system with high chemical durability and thermal stability for sealing or waste immobilization," *J Non Cryst Solids*, 469(2017)62–69.
- [55] S. V. Stefanovsky, O. I. Stefanovskaya, S. E. Vinokurov, S. S. Danilov, et B. F. Myasoedov, "Phase composition, structure, and hydrolytic durability of glasses in the $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-(Fe}_2\text{O}_3\text{)-P}_2\text{O}_5$ system at replacement of Al_2O_3 by Fe_2O_3 ," *Radiochemistry*, 57(2015)348–355.
- [56] L. Ma, R. K. Brow, L. Ghussn, et M. E. Schlesinger, "Thermal stability of $\text{Na}_2\text{O-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses," *J Non Cryst Solids*, 409(2015)131–138.
- [57] H. Zeroub et M. Larbi, "Le verre dans le batiment. " Université Mhelmed Bougara Boumerdes (2019).
- [58] J. Zarzycki, "Glass structure," *J Non Cryst Solids*, 52(1982)31–43.
- [59] H. Scholze, "Nature and Structure of Glass," *Glass: nature, structure, and properties*. New York, NY: Springer New York, (1991)3–155.
- [60] S. E. Golunski et D. Jackson, "Antimony Oxides : a Guide to Phase Changes During Catalyst Preparation." *Appl. Catal.*, 48(1989)123-135.

- [61] W. H. Zachariasbn, "The atomic arrangement in glass," *J. Am. Chem. Soc.*, 54(1932)3841-3851.
- [62] M. Poulain, "Modele lacunaire du verre et devitrification," *calorimetrie et analyse thermique*, 28(1997)110-110.
- [63] J. E. Stanworth, "On the structure of glass," *J. Soc. Glass Technol*, 32(1948)3-1.
- [64] K.-H. Sun, "Fundamental condition of glass formation*." *J. Am. Ceram. Soc.*, 30(1947)277-281.
- [65] H. Rawson, "Inorganic glass-forming systems," 1967.
- [66] J. Portier, B. Tanguy, B. Tsobgny, J.-J. Videau, et M. Poulain, "A criterion for predicting stability of fluoride glasses," *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 307(1988)489-492.
- [67] T. Skopak, "Elaboration et caractérisation de verres et fibres optiques à base d'oxyde de gallium pour la transmission étendue dans l'infrarouge," *Ecole Doctorale des Sciences Chimiques de l'université de Bordeaux Faculté des Sciences et de Génie de l'Université Laval* (2017).
- [68] E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt, et A. R. Grimmer, "Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR," *J. Am. Chem. Soc.*, 102(1980)4889-4893.
- [69] J. R. Van Wazer, "The Chemistry of Phosphates," *J. Dental Research*, 43(1964)1052-1064.
- [70] MT. Averbuch-Pouchot et A. Durif, "Topics in phosphates chemistry," World Scientific, 1996.
- [71] A. Er-Rafai, M. Laourayed, Y. Alaoui, M. El Moudane, NE. Lazar, A. Benzaouak et A. Bellaouchou, "The Effect of Li₂O/K₂O Ratio on the Electrical and Dielectric Properties of Li₂O-K₂O-MoO₃-P₂O₅ Glasses," *Biointerface Res Appl Chem*, 13(2023)553.

- [72] A. Er-rafi, Y. Alaoui, M. Laourayed, M. Ounacer, M. El moudane, M. Sajieddine et A. Bellaouchou, "A contribution to the exploration of the chemical durability, thermal stability, and structural ability of glasses from the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ quaternary system," *J. Met. Mater. Miner.*, 34(2024)1787.
- [73] M. G. Mesko et D. E. Day, "Immobilization of spent nuclear fuel in iron phosphate glass." *J. Nucl. Mater.*, 273(1999)27-36.
- [74] G.K. Marasinghe, M. Karabulut, C.S. Ray, D.E. Day, D.K. Shuh, P.G. Allen, M.L. Saboungi, M. Grimsditch et D. Haeffner., "Properties and structure of vitried iron phosphate nuclear wastefoms." *J Non Cryst Solids*, 263(2000)146-154.
- [75] M. Karabulut, G. K. Marasinghe, C. S. Ray, D. E. Day, G. D. Waddill, P. G. Allen, C. H. Booth, J. J. Bucher, D. L. Caulder, D. K. Shuh, M. Grimsditch et M-L. Saboungi, "Local environment of iron and uranium ions in vitrified iron phosphate glasses studied by Fe K and U L_{III} -edge x-ray absorption fine structure spectroscopy," *J Mater Res*, 15(2000)1972–1984.
- [76] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, et R. N. J. Taylor, "Review: the immobilization of high-level radioactive wastes using ceramics and glasses," *J. Mater. Sci*, 32(1997)5851-5887.
- [77] N. Beloued, R. Makhoulk, Y. Er-Rouissi, M. Taibi, M. Sajieddine, et S. Aqdim, "Relationship between Chemical Durability, Structure and the Ionic-Covalent Character of Me-O-P Bond (Me = Cr, Fe), in the Vitreous Part of the System $60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}(38\text{-}x)\text{Na}_2\text{O-xFe}_2\text{O}_3$ (with $3 \leq x \leq 33$ mol%)," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 9(2019)199–209.
- [78] M. Dib, M. Ounacer, M. Kacem, M. Sajieddine, H. Ouchetto, K. Ouchetto, A. Essoumhi, A. Hafid et M. Khouili, "Synthesis of iron-based nanoparticles assembled with layered double hydroxides: structural and magnetic properties study," *Mater. Res. Innov.*, 26(2022)76–83.
- [79] B. Rabi, M. Ounacer, A. Essoumhi, M. Sajieddine, L. P. Ferreira, et B. F. O. Costa, "Heating efficiency of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles," *J Alloys Compd*, 930(2023)167241.

- [80] M. Ounacer, A. Essoumhi, M. Sajieddine, A. Razouk, B. F. O Costa, S. M. Dubiel et M. Sahlaoui, "Structural and Magnetic Studies of Annealed Iron Oxide Nanoparticles," *J Supercond Nov Magn*, 33(2020)3249–3261.
- [81] M. Ounacer, B. Rabi, A. Essoumhi, M. Sajieddine, B.F.O. Costa, M. Emo, A. Razouk et M. Sahlaoui, "Influence of Al³⁺ substituted cobalt nano-ferrite on structural, morphological and magnetic properties," *J Alloys Compd*, 854(2021)156968.
- [82] G. Najwa, L. Taj-Dine, B. Lamfaddal, A. Farid, M. Ounacer, et M. Sajieddine, "The study of structure and transitional phases in Ba_{0.95}Bi_{0.05}Ti_{1-x}Fe_xO₃ ceramics synthesized by solid state route," *Iran. J. Mater. Sci. Eng.*, 18(2021).
- [83] M. Ounacer, A. Essoumhi, M. Sajieddine, A. Razouk, A. Fnidiki, F. Richomme, J. Juraszek, S.M. Dubiel et M. Sahlaoui, "Substitutional effect of Mg²⁺ on structural and magnetic properties of cobalt nanoferrite," *J Phys Chem Solids*, 148(2021)109687.
- [84] P. Boolchand et M. F. Thorpe, "Glass-forming tendency, percolation of rigidity, and onefold-coordinated atoms in covalent networks," *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 50(1994)10366.
- [85] N. H. Ray, "The structure and properties of inorganic polymeric phosphates." *Br. Polym. J.*, 11(1979)163-177.
- [86] U. Selvaraj et K. J. Rao, "Characterization studies of molybdophosphate glasses and a model of structural defects *," *J Non Cryst Solids*, 72 (1985)315-334.
- [87] L. Abbas, L. Bih, A. Nadiri, Y. El Amraoui, D. Mezzane, et B. Elouadi, "Properties of mixed Li₂O and Na₂O molybdenum phosphate glasses," *J Mol Struct*, 876(2008)194–198.
- [88] L. Bih, L. Abbas, S. Mohdachi, et A. Nadiri, "Thermal and electrical properties of mixed alkali in Li₂O-Na₂O-WO₃-P₂O₅ glasses," *J Mol Struct*, 891(2008)173–177.
- [89] M. Laourayed, M. El Moudane, M. Khachani, M. Boudalia, A. Guenbour, A. Bellaouchou et A. Zarrouk, "Thermal, structural and corrosion inhibition performances of new phosphate glasses on mild steel in HCl medium," *Chem. Data Collect.*, 24(2019)100305.

- [90] Y. Alaoui , M. El Moudane, A. Er-rafi, M. Khachani, A. Ghanimi, A. Sabbar, M. Tabyaoui, A. Guenbour et A. Bellaouchou, “Structural study, thermal and physical properties of $K_2O-CaO-P_2O_5$ phosphate glasses,” *Mor. J. Chem.*, 9(2021)9-3.
- [91] E. Mohaghegh, A. Nemati, B. Eftekhari Yekta, et S. Banijamali, “Effects of Fe_2O_3 content on ionic conductivity of $Li_2O-TiO_2-P_2O_5$ glasses and glass-ceramics,” *Mater Chem Phys*, 190(2017)8–16.
- [92] H. Es-Soufi et L. Bih, “Effect of TiO_2 on the chemical durability and optical properties of Mo-based phosphate glasses,” *J Non Cryst Solids*, 558(2021)120655.
- [93] A. Kaaouass, A. Ben Ali, H. Ait Ahsaine, G. Kaichouh, A. Zarrouk, et M. Saadi, “Photocatalytic Properties and Chemical Durability of $CaO-B_2O_3-V_2O_5$ Borovanadate Glasses,” *Catalysts*, 13(2023)512.
- [94] M. Jerroudi, L. Bih, E. Haily, S. Yousfi, L. Bejjit, M. Haddad, B. Manoun et P. Lazor, “Optical and electrical properties of manganese doped-alkali metaphosphate glasses,” *Mater Today Proc*, 30 (2020)1052–1055.
- [95] F. Muñoz, J. Rocherullé, I. Ahmed, et L. Hu, “Phosphate Glasses,” *Springer Handbook of Glass*. Cham: Springer International Publishing, 2019. 553-594.
- [96] G. Little Flower, G. Sahaya Baskaran, M. Srinivasa Reddy, et N. Veeraiah, “The structural investigations of $PbO-P_2O_5-Sb_2O_3$ glasses with MoO_3 as additive by means of dielectric, spectroscopic and magnetic studies,” *Physica B Condens Matter*, 393(2007)61–72.
- [97] D. Zhu, W. Zhou, et H. Zhao, “Glass formation in the $PbBr_2-PbCl_2-PbF_2-PbO-P_2O_5$ system,” *J Non Cryst Solids*, 270(2000)278–282.
- [98] L. W. Daasch et D. C. Smith, “Infrared Spectra of Phosphorus Compounds,” *Anal Chem*, 23(1951)853–868.
- [99] R. F. Bartholomew, “Structure and properties of silver phosphate glasses-infrared and visible spectra,” *J Non Cryst Solids*, 7(1972)221-235.

- [100] W. Ahmina, M. El Moudane, M. Zriouil, et M. Taibi, "Glass-forming region, structure and some properties of potassium manganese phosphate glasses," *Phase Transitions*, 89(2016)1051–1061.
- [101] A. Chatterjee, S. Majumdar, et A. Ghosh, "Effect of network structure on dynamics of lithium ions in molybdenum phosphate mixed former glasses," *Solid State Ion*, 347(2020)115238.
- [102] R. K. Brow, D. R. Tallant, S. T. Myers, et C. C. Phifer, "The short-range structure of zinc polyphosphate glass," *J Non Cryst Solids*, 191(1995)45-55.
- [103] C. Garrigou-Lagrange, M. Ouchetto, et B. Elouadi, "Infrared spectra of vitreous lithium and cadmium mixed phosphates." *Can. J. Chem.*, 63(1985)1436-1446.
- [104] H. S. Liu, T. S. Chin, et S. W. Yung, "FTIR and XPS studies of low-melting PbO-ZnO-P₂O₅ glasses," *Mater Chem Phys*, 50(1997)1–10.
- [105] M. A. Salim, G. D. Khattak, et M. Sakhawat Hussain, "X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and electrical conductivity studies of copper phosphate glasses," *J Non Cryst Solids*, 185(1995)101-108.
- [106] M. Nagarjuna, T. Satyanarayana, V. Ravi Kumar, et N. Veeraiah, "Ag concentration dependent transport properties of LiF-MoO₃-P₂O₅ glasses," *Physica B Condens Matter*, 404(2009)3748–3755.
- [107] C. Dayanand, G. Bhikshamaiah, V. Java Tyagaraju, M. Salagram, et A. S. R. Krishna Murthy, "Structural investigations of phosphate glasses: A detailed infrared study of the x(PbO)-(1-X)P₂O₅ vitreous system," *J Mater Sci*, 31(1996)1945–1967.
- [108] M. El Hezzat, M. Et-tabirou, L. Montagne, E. Bekaert, G. Palavit, A. Mazzah et P. Dhamelincourt, "Structure and ac conductivity of sodium–lead–cadmium metaphosphate glasses," *Mater. Lett.*, 58(2004)60-66.
- [109] S. Rani, S. Sanghi, N. Ahlawat, et A. Agarwal, "Influence of Bi₂O₃ on physical, electrical and thermal properties of Li₂O·ZnO·Bi₂O₃·SiO₂ glasses," *J Alloys Compd*, 619(2015)659–666.

- [110] Y. Alaoui, M. Laourayed, A. Er-rafi, M. Hammi, M. El Moudane, M. Boudalia, Z. Sekkat, I. Warad, A. Guenbour, A. Bellaouchou et A. Zarrouk, “Effect of alumina insertion on structural properties, thermal stability, and chemical durability of potassium calcium based-phosphate glasses,” *Inorg Chem Commun*, 142(2022) 109632.
- [111] M. Boora, S. Malik, V. Kumar, M. Bala, S. Arora, S. Rohilla, A. Kumar et J. Dalal, “Investigation of structural and impedance spectroscopic properties of borate glasses with high Li⁺ concentration,” *Solid State Ion*, 368(2021)115704.
- [112] M. Monisha, N. S. Prabhu, A. N. D'Souza, S. Bharadwaj, R. J. Chowdary, M.I. Sayyed, A. M. S. Alhuthali, Y. Al-Hadeethi et S. D. Kamath, “Structural, dielectric, optical and photoluminescence studies of Tm³⁺ doped B₂O₃-BaO-MgO-Li₂O-Na₂O-LiF glasses featuring strong blue emission,” *J Non Cryst Solids*, 560(2021)120733.
- [113] K. W. Guji, W. C. Chien, F. M. Wang, A. Ramar, E. B. Chemere, L. Tiong et L. Merinda, “Lithium and potassium cations affect the performance of maleamate-based organic anode materials for potassium-and lithium-ion batteries,” *Nanomater.*, 11(2021)3120.
- [114] H. Doweidar, Y. M. Moustafa, K. El-Egili, et I. Abbas, “Infrared spectra of Fe₂O₃-PbO-P₂O₅ glasses,” *Vib Spectrosc*, 37(2005)91–96.
- [115] A. Majjane, D. Rair, A. Chahine, M. Et-tabirou, M. Ebn Touhami, et R. Tourir, “Preparation and characterization of a new glass system inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric solution,” *Corros Sci*, 60(2012)98–103.
- [116] J. A. Jiménez et C. L. Crawford, “Raman and optical spectroscopy study of iron-bearing bio-relevant phosphate glasses: Assessment of γ -ray irradiation effects,” *Chem Phys*, 569(2023)111854.
- [117] Y. M. Moustafa et A. El-Adawy, “Structural and Physical Properties of Iron Oxychloride Phosphate Glasses,” *phys. status solidi (a)*, 179(2000)83-93.
- [118] K. Joseph, T. R. Ravindran, R. Sudha, et R. Asuvathraman, “BaO-Fe₂O₃-P₂O₅ glasses: Understanding the thermal stability,” *J. Nucl. Mater.*, 517(2019)106–112.
- [119] L. Ma, R. K. Brow, et A. Choudhury, “Structural study of Na₂O-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ glasses by Raman and Mössbauer spectroscopy,” *J Non Cryst Solids*, 402(2014)64–73.

- [120] N. Guesmia, M. Hamzaoui, L. Beghdadi, M. T. Soltani, et D. de Ligny, “Glass formation, physical and structural investigation studies of the (90-x)Sb₂O₃-10WO₃-xNaPO₃ glasses,” *Mater Today Commun*, 30(2022)103226.
- [121] M. Boudalia, M. Laourayed, M. El Moudane, Z. Sekkat, O. S. Campos, A. Bellaouchou, A. Guenbour, A. J. Garcia et H. M. A. Amin, “Phosphate glass doped with niobium and bismuth oxides as an eco-friendly corrosion protection matrix of iron steel in HCl medium: Experimental and theoretical insights,” *J Alloys Compd*, 938(2023)168570.
- [122] S. T. Reis, D. L. A. Faria, J. R. Martinelli, W. M. Pontuschka, D. E. Day, et C. S. M. Partiti, “Structural features of lead iron phosphate glasses.” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 9(2019)199.
- [123] A. Šantić, A. Moguš-Milanković, K. Furić, V. Bermanec, C. W. Kim, et D. E. Day, “Structural properties of Cr₂O₃-Fe₂O₃-P₂O₅ glasses, Part I,” *J Non Cryst Solids*, 353(2007)1070–1077.
- [124] A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajieddine, M. P. F. Graça, et M. A. Valente, “Magnetic, Raman and Mössbauer properties of double-doping LaFeO₃ perovskite oxides,” *Mater Chem Phys*, 149(2015)467–472.
- [125] D. Dutta, M. Roy, R. Mishra, S. Meena, A. Yadav, C. Kaushik et A. Tyagi, “Structural investigations on Mo, Cs and Ba ions-loaded iron phosphate glass for nuclear waste storage application,” *J Alloys Compd*, 850(2021)156715.
- [126] Y. Makhkhas, D. Benchekroun, H. Lassri, M. Sajieddine, et Y. Khoulaki, “Study of phosphate glasses containing iron, sodium and chromium : 30Fe₂O₃-3Cr₂O₃-12Na₂O-55P₂O₅,” *Mater Chem Phys*, 279(2022)125740.
- [127] G. L. Williams, “⁵⁷Fe Mossbauer studies of phosphate-based glass systems.” Sheffield Hallam University (United Kingdom), Université de Sheffield Hallam (1990).
- [128] C. Mugoni, M. Montorsi, C. Siligardi, et H. Jain, “Electrical conductivity of copper lithium phosphate glasses,” *J Non Cryst Solids*, 383(2014)137–140.
- [129] M. Laourayed, M. El Moudane, M. Khachani, A. Shaim, M. Boudalia, A. Sabbar, A. Ghanimi, A. Guenbour, et A. Bellaouchou, “Preparation and study of dielectric proprieties

- of glassy materials in ternary system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$,” *Mater Today Proc*, 22(2020)108-111.
- [130] L. Boudad, M. Taibi, A. Belayachi, et M. Abd-Lefdil, “Dielectric relaxation, electrical conductivity and optical studies of solid-state synthesized EuCrO_3 ,” *J Mater Sci Mater Electron*, 31(2019)354–360.
- [131] J. H. Joshi, D. K. Kanchan, M. J. Joshi, H. O. Jethva, et K. D. Parikh, “Dielectric relaxation, complex impedance and modulus spectroscopic studies of mix phase rod like cobalt sulfide nanoparticles,” *Mater Res Bull*, 93(2017)63–73.
- [132] Z. Ahaman , M. E. Tabirou et M. Hafid, “Glass forming in the $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2\text{-BiPO}_4$ system and its dielectric properties,” *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 56(1996)247-251.
- [133] M. Elmoudane, M. Belkhouaja, M. Et-Tabirou et M. Taibi, “Glass Transition (T_g) and Dielectric Constant (ϵ'_r) of $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2\text{-BiPO}_4(\text{Li}_2\text{O-PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5)$ Glasses,” *Phase Transitions : A Multinational Journal*, 76(2003)645-652.
- [134] M. Abid et M. Et-Tabirou, “Propriétés électriques des verres de phosphates de composition $(0,40\text{-}x)\text{Na}_2\text{O-xPbO-}0,60\text{P}_2\text{O}_5$,” *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 26(2001)63–68.
- [135] W. Ahmina, M. El Moudane, M. Zriouil, et M. Taibi, “Effect of the content of MnO on the electric-dielectric properties of potassium-phosphate glasses,” *Journal of Materials and Environmental Science*, 8(2017)4193–4198.
- [136] A. Shaim et M. Et-Tabirou, “Glass forming regions and dielectric properties of $\text{Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses,” *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 74(2001)337–346.
- [137] A. Duran, J. R. Jurado et M. F. Navarro, *J. Non- Cryst. Solids*, 79(1986)353–360.
- [138] W. Ahmina, “Elaboration et caractérisation mécanique, structurale, optique et électrique des matériaux vitreux des systèmes $\text{K}_2\text{O-MnO-P}_2\text{O}_5$ et $\text{K}_2\text{O-MnO-TR}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ($\text{TR}=\text{Nd, Eu}$),” Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat (2018).

- [139] M. El Moudane, “Elaboration et études thermique, vibrationnelle et électrique des verres phosphates du système $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2\text{-BiPO}_4(\text{Li}_2\text{O-PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5)$,” Thèse de Doctorat, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences-Kénitra (2000).
- [140] S. M. Salem, E. M. Antar, A. G. Mostafa, S. M. Salem, et S. A. El-Badry, “Compositional dependence of the structural and dielectric properties of $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ glasses,” *J Mater Sci*, 46(2011)1295–1304.
- [141] S. M. Salem, E. K. Abdel-Khalek, E. A. Mohamed, et M. Farouk, “A study on the optical, structural, electrical conductivity and dielectric properties of a lithium bismuth germanium tungsten glasses,” *J Alloys Compd*, 513(2012)35–43.
- [142] S. M. Salem, “Dielectric properties, conductivity, UV–visible and infrared spectroscopy of $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-NaF}$ glasses containing WO_3 ,” *J Non Cryst Solids*, 358(2012)1410–1416.
- [143] M. Nagarjuna, T. Satyanarayana, V. Ravi Kumar, et N. Veeraiah, “Ag concentration dependent transport properties of $\text{LiF-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses,” *Physica B Condens Matter*, 404(2009)3748–3755.
- [144] M. S. Shams, Y. S. Rammah, F. I. El-Agawany, et R. A. Elsad, “Synthesis, structure, physical, dielectric characteristics, and gamma-ray shielding competences of novel $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-ZnO-CdO}$ glasses,” *J Mater Sci Mater Electron*, 32(2021)1877–1887.
- [145] M. S. Sutrisno, N. M. Samsudin, E. S. Sazali, et R. Hisam, “AC conductivity and dielectric properties of $98[20\text{Li}_2\text{O-xBi}_2\text{O}_3\text{-(80-x)TeO}_2]\text{-2Ag}$ mixed ionic-electronic glasses,” *J Mater Sci Mater Electron*, 32(2021)5138–5155.
- [146] T. Liang, J. Zhang, H. Chen, L. Gao, S. Qu, et V. G. Harris, “Impact of alkaline earth oxides on dielectric properties of photoetchable glasses as interposers for integrated circuits packaging,” *J Alloys Compd*, 874(2021)159546.
- [147] H. H. Somaily, H. Algarni, Y. S. Rammah, A. Alalawi, C. Mutuwong, et M. S. Al-Buriahi, “The effects of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}$ substitution on linear and nonlinear optical properties and the gamma ray shielding performance of TVK glasses,” *Ceram Int*, 47(2021)1012–1020.

- [148] M. El Moudane, M. El Maniani, A. Sabbar, A. Ghanimi, M. Tabyaoui, A. Bellaouchou, et A. Guenbour, "Influence of temperature and frequency on ionic conductivity of $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2\text{-BiPO}_4$ phosphate glasses," *Mater Res Bull*, 72(2015)241–244.
- [149] M. Laourayed, M. El Moudane, A. Guenbour, M. Tabyaoui, A. Bellaouchou, A. Ghanimi, et A. Sabbar, "Glass-forming region, electrical and structural properties of $\text{BiPO}_4\text{-NbOPO}_4\text{-P}_2\text{O}_5$ ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$) glasses," *Journal of Materials and Environmental Science*, 8(2017) 2932–2939.
- [150] M. Elmoudane, M. Et-tabirou, et M. Hafid, "Glass-forming region in the system $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2\text{-BiPO}_4(\text{Li}_2\text{O-PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5)$ and its ionic conductivity," *Mater. Res. Bull.*, 35(2000)279-287.

**ANNEXE : PREMIERES PAGES
DES ARTICLES PUBLIES**



A contribution to the exploration of the chemical durability, thermal stability, and structural ability of glasses from the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ quaternary system

Asmae ER-RAFAI¹, Yasmina ALAOU¹, Mohamed LAOURAYED¹, Mohamed OUNACER², Mouloud EL MOUDANE^{1,*}, Mohammed SAJIEDDINE², and Abdelkbir BELLAOUCHOU¹

¹ Laboratory of Materials, Nanotechnology, and Environment, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, P.O. Box. 1014, Agdal-Rabat, Morocco

² Physic of Materials Laboratory, FST, Sultan Moulay Slimane University, Beni-Mellal, Morocco

*Corresponding author e-mail: m.elmoudane@gmail.com

Received date:

9 July 2023

Revised date

7 December 2023

Accepted date:

30 December 2023

Keywords:

Phosphate glasses;
Iron oxide;
IR et Raman;
Mössbauer spectroscopy;
Chemical durability

Abstract

The relationships between the properties and structure of $x\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(40-x)K}_2\text{O-10MoO}_3\text{-50P}_2\text{O}_5$ glasses have been reported in this paper. Homogeneous glasses are formed for different Fe_2O_3 contents. The density and molar volume evolution of these glasses shows that Fe_2O_3 acts as a glass former and strengthens the structural bonds of the glass. Experimental ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy graphs suggest the existence of divalent Iron (Fe^{II}) and trivalent Iron (Fe^{III}). The boost in chemical durability agrees with the growth in glass transition temperature due to more powerful bonding in the structural network. P-O-Fe bonds replace P-O-P bonds when Fe_2O_3 is present in the phosphate network.

1. Introduction

All materials can undergo environmental degradation; the rate and degree of degradation depend on the details of the material's composition, structure, and environment [1]. Phosphate glass materials represent a great interest in technological fields. They are widely studied in research [2-13]. However, their relatively poor chemical durability limits their use. In alkali metal oxides such as K_2O , the three-dimensional networks are converted into linear phosphate chains, resulting in the breakage of the P-O-P bond and the generation of non-bridging oxygens [14]. Transition metal ion-containing glasses, particularly Fe_2O_3 and MoO_3 , have attracted considerable interest given their potential use in electrochemical, electronic, and electro-optical devices [15-17]. As such, phosphate glasses containing Iron are now being researched for various technical purposes because of their exceptional chemical durability, relatively lower melting temperature, and elevated waste-loading capacity [18-24].

On the other hand, Fe^{2+} and Fe^{3+} assumed to play additional structural functions in phosphate glasses incorporating iron oxide, affect the structure [25]. According to the IR data, iron ions act as network formers and modifiers relying upon the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio [19,26]. In addition, the presence of Fe_2O_3 in the phosphate network causes the P=O to break, and the P-O-P bonds are replaced by P-O-Fe bonds.

Many studies have found that the effect of iron oxide on structural, thermal, and chemical durability relies on the glass material's

composition. The influence of Fe_2O_3 composition on the chemical durability of phosphate glass comprising Zinc, especially on the glass series $(40-x)\text{ZnO-xFe}_2\text{O}_3\text{-60P}_2\text{O}_5$ ($x=10$ mol% to 40 mol%), shows that the durability increases considerably with the rising of Fe_2O_3 percentage [27]. From the infrared spectra, Moustafa *et al.* [19] discovered that adding Fe_2O_3 significantly affects the local order of the glass network of glassy phosphate. Ma *et al.* [28] demonstrated that substituting sodium for iron results in a broader phosphate anions distribution in glasses due to disproportionation reactions. The consistent shifts in Raman frequencies imply no preferred iron replacement with sodium at a specific phosphate site. EPR data indicate that Fe^{3+} ions are not restricted to the center positions of the glass formers' tetrahedral and octahedral sites but can also be located at interstitial or peripheral points in the glass matrix [29]. Thus, it is proven that sodium-free iron phosphate glasses' thermal stability versus crystallization is often higher than sodium-containing iron phosphate glasses [30]. Beloued *et al.* [31] explained that increased Fe_2O_3 in the glass composition results in stronger bonds in the glassy system. Incorporating Fe^{2+} and Fe^{3+} strengthens the Fe-O-P covalent bond and increases the rigidity of the glass. The generation of short pyrophosphate chains, as indicated by the IR and XRD spectra, gives significant chemical durability.

In addition, Mössbauer spectroscopy has been used to study a wide range of phenomena in materials science, solid-state physics, and chemistry. It can provide detailed information about the electronic

The Effect of Li₂O/K₂O Ratio on the Electrical and Dielectric Properties of Li₂O-K₂O-MoO₃-P₂O₅ Glasses

Asmae Er-Rafai¹, Mohamed Laourayed¹, Yasmina Alaoui¹, Mouloud El Moudane^{1*},
Nour-Eddine Lazar², Abdellah Benzaouak², Abdelkbir Bellaouchou¹

¹ Laboratory of Materials, Nanotechnology, and Environment, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, P.O. Box. 1014, Agdal-Rabat, Morocco

² Laboratory of Spectroscopy, Molecular Modeling, Materials, Nanomaterials, Water and Environment, Materials for Environment Team, ENSAM, Mohammed V University in Rabat, Morocco

* Correspondence: m.elmoudane@gmail.com (M.E.);

Scopus Author ID 56094483400

Received: 3.11.2022; Accepted: 11.01.2023; Published: 24.02.2023

Abstract: The influence of Li₂O/K₂O ratio on the electrical and dielectric properties of xLi₂O-(25-x)K₂O-25MoO₃-50P₂O₅ glasses with x values varying from 0 to 20 was reasonably evaluated. The structural characterization of the synthesized glasses using FTIR and Raman spectroscopies suggests that the substitution of Li₂O by K₂O changes the network's structure. Indeed, the results show the establishment of a more open system and facilitate the movement of the charge carriers (Li⁺) through the network, showing a decrease in the activation energy. Consequently, Li⁺ ions generate bonding defects in the glassy lattice, leading to a growth in the dielectric parameters. Thus, the conductivity's temperature dependency indicates the glasses' semiconducting character.

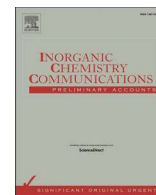
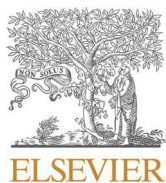
Keywords: glasses; phosphate; lithium oxide; dielectric constant; dielectric loss; conductivity.

© 2023 by the authors. This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Phosphate glasses have potentially compelling properties that can be used in various applications because of their distinct physical properties, including hardness, more significant thermal expansion coefficient, low glass transition temperature, and reduced melting temperature. They are attractive targets for the manufacture of solid electrolytes and amorphous semiconductors. They are preferred materials for high-power laser, optoelectronic, nuclear waste storage applications, high UV transmission, and electrical conductivity [1–12]. Phosphate glasses have recently seen a significant increase in use in the field of electronics thanks to their superior mechanical durability, optical transparency, and excellent thermal and chemical stability when compared to silicate- or borate-based materials. These glasses have numerous benefits and high ionic conductivity, including the lack of grain boundaries, isotropic properties, manufacturing simplicity, and stability improvement [6].

On the other hand, significant variability in the composition of oxide glasses proposes prospects for combining ionic conduction with electronic transport by introducing transition metal oxides (TMO) such as MoO₃, WO₃, V₂O₅, or Fe₂O₃ [13–15]. Depending on their concentration, molybdenum cations can act as both a network former and a network modifier [16–18]. The modification of Phosphate glasses properties occurs by adding halides or oxides of alkali, alkaline earth, and transition metals in the glass network [8]. Therefore, the structural network is altered by doping them with other elements' traces, namely alkali metals (Li⁺),



Short communication

Effect of alumina insertion on structural properties, thermal stability, and chemical durability of potassium calcium based-phosphate glasses

Y. Alaoui^a, M. Laourayed^a, A. Er-rafi^a, M. Hammi^b, M. El Moudane^a, M. Boudalia^a,
Z. Sekkat^a, I. Warad^{c,d}, A. Guenbour^a, A. Bellaouchou^a, A. Zarrouk^{a,*}

^a Laboratory of Materials, Nanotechnology, and Environment, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, P.O. Box. 1014, Agdal-Rabat, Morocco

^b Laboratory of Composite Materials, Polymers, and Environment, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, P.O. Box. 1014, Agdal-Rabat, Morocco

^c Department of Chemistry, AN-Najah National University, P.O. Box 7, Nablus, Palestine

^d Faculty of Pharmacy, Arab American University, P.O. Box 249, Jenin, Palestine



ARTICLE INFO

Keywords:

Phosphate glass
Alumina addition
Chemical durability
Structural property
XRD/SEM/EDX/FTIR/Raman/DSC

ABSTRACT

The synthesis of six aluminum potassium calcium based-phosphate glasses with molar composition of $x\text{Al}_2\text{O}_3$ -(50-x) P_2O_5 -10CaO-40K₂O, where $x = 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5,$ and 15 mol% was complemented. Their structural analyses were performed through XRD, SEM-EDX, DSC, FTIR, and Raman. Further density (ρ) estimations of all samples by the Archimedes method were carried out, and their chemical properties were examined in deionized water, HCl, and NaOH solutions at room temperature. The addition of Al_2O_3 to the system helped rising the density values (ρ), the glass transition temperature (T_g), and the crystallization temperature (T_c) while reducing the molar volume (V_m). The FTIR and Raman outcomes showed that the addition of alumina into the glass system affects the P – O – P bonds generating novel P-O-Al bonds, which compacts the glassy structure. The glasses' weight loss studies displayed a decreasing tendency while increasing the content of Al_2O_3 , leading to an enhancement in terms of chemical properties.

1. Introduction

Phosphate glass materials are of keen interest in technological fields and are widely employed in various applications, including low-temperature hermetic seals' materials [1–3], energy storage capacitors and optoelectronic devices [4–10], radioactive wastes' hosts [11–14], solid electrolytes [15,16], host glasses for solid-state lasers [17–20], bioactive glass candidates [21–26], etc. Moreover, a wide range of phosphate glasses were fabricated, via mixing network glass formers viz. SiO_2 , and intermediary/modifier oxides like Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , ZnO , and others [14,27,28]. Unfortunately, their quite vulnerable chemical durability restrains their efficient utilization.

The glasses' susceptibility to alteration phenomena provides a unique and challenging attempt to efficiently improve their durability. According to the literature, the introduction of glass stabilizers has been commonly perceived to be the most appropriate mean [29]. The most prominent oxides that can improve the chemical durability of phosphate glasses are alkaline earths such as CaO , or alkali metal oxides such as K_2O , as well as intermediate oxides like Al_2O_3 [30,31].

Calcium-based phosphate glasses were employed as biomaterials for improving the engineering of degradable tissues [32,33]. It was commonly perceived that CaO has a stabilizing impact on phosphate glasses because the divalent ions can generate ionic cross-links between the non-bridging oxygens of two distinct chains, so fortifying the glass network [34]. Due to their network strengthening capabilities via their cross-linking action, Fe_2O_3 and TiO_2 has been claimed to have increased resistance to hydration [35]. To put it another way, TiO_2 affects the glass structure by forming Ti–O–P covalent link, which is thought to reinforce the glass structure while also narrowing water diffusion at the glass/solution interface, limiting the pace of glass dissolution [36]. Also, joining Zinc, lead, and bismuth oxides with alkaline-earth elements can be utilized to give relatively good durability values. But they do not regularly match the specifications of phosphate glasses applications, so the most practical option is the synthesis of glasses with Al_2O_3 [37]. Indeed, Al_2O_3 was found to be considerably improving the physical and chemical properties of versatile glass systems by improving its aqueous durability [38,39], and chemical stability [38–40].

Bunker et al. [41] explained that through the substitution of alkali

* Corresponding author.

E-mail address: azarrouk@gmail.com (A. Zarrouk).

<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109632>

Received 22 April 2022; Received in revised form 21 May 2022; Accepted 8 June 2022

Available online 10 June 2022

1387-7003/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

Effect of Molybdenum Oxide on Structural Characteristics, Thermal Properties, and Chemical Dissolution of $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ Phosphate Glasses

Asmae Er-Rafai¹, Mouloud El Moudane¹, Yasmina Alaoui¹, Mohamed Laourayed¹, M'hamed Taibi², Ismail Warad^{3,4}, Abdallah Guenbour¹, Abdelkadir Bellaouchou¹, Abdelkader Zarrouk^{1,*}

- ¹ Laboratory of Materials, Nanotechnology and Environment, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Av. Ibn Battouta, P. O. Box 1014 Agdal-Rabat, Morocco
² Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO), Mohammed V University in Rabat, Ecole Normale Supérieure (ENS), Morocco
³ Department of Chemistry, AN-Najah National University, P.O. Box 7, Nablus, Palestine
⁴ Faculty of Pharmacy, Arab American University, P.O. Box 249, Jenin, Palestine
* Correspondence: azarrouk@gmail.com (A.Z.);

Scopus Author ID 36125763200

Received: 3.03.2022; Accepted: 17.04.2022; Published: 12.07.2022

Abstract: A new phosphate glass with the composition $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ was developed using the standard melt-quenching technique. X-ray powder diffraction was used to confirm the amorphous character of the glass samples. Differential scanning calorimetry was used to determine the glass transition temperature. The T_g values drop from 451°C for $x = 0$ mol% to 363°C for $x = 40$ mol%. Indeed, density, molar volume, and chemical dissolution are also studied. The results suggest that adding molybdenum oxide increases chemical dissolution and density while decreasing molar volume. Structural variations in the function of MoO_3 content were carried out by FT-IR and Raman spectroscopic data. Molybdenum oxide is assumed to break the structural glass network into pyrophosphate groups, making it more depolymerized and open. The microstructure of glass materials is examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with an EDX. The elements that composed the samples were all identified.

Keywords: phosphate glasses; molybdenum; molar volume; chemical durability; glass transition temperature; FT-IR/Raman/SEM/EDX/XRD.

© 2022 by the authors. This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Phosphate glasses have a low melting point, high UV transmission, and a high thermal expansion coefficient compared to ordinary silicate glasses [1-8]. The applications of phosphate glasses are growing in many technologies: radioactive waste vitrification [9], electrical conduction [10,11], glass-metal joints [12], as a solid-state laser source [13-18], and in Biocompatible Materials [19,20]. Unfortunately, the chemical durability of these glasses is relatively low, limiting their application [21,22]. On the other hand, they are useful for developing high energy density devices due to their high dielectric properties [23-28]. Recently, a lot of research has been conducted to improve the structural and chemical properties of phosphate glasses by inserting several glass formers and modifiers such as TiO_2 , V_2O_5 , Al_2O_3 , MoO_3 , Cr_2O_3 , Ta_2O_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , etc., into the P_2O_5 glass network [29-34].

Structural, dielectric and optical properties of Ta₂O₅-Bi₂O₃-P₂O₅ phosphate glasses

Mohamed Laourayed¹, Yasmina Alaoui¹, Asmae Er-rafi¹, Mouad El Mouzahim¹, Mouloud El Moudane^{1,*}, Mohammed Abid², Mestapha Beraich³, Abdellah Guenbour¹, and Abdelkbir Bellaouchou¹

¹ Laboratory of Materials, Nanotechnology, and Environment, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, P.O. Box 1014, Agdal-Rabat, Morocco

² CRMEF, Laboratory of Scientific Research and Educational Innovation, Rabat, Morocco

³ Laboratory of Materials, Energy and Environment, Physics Department, Faculty of Sciences Semailia, Cadi Ayyad University, Marrakech, Morocco

Received: 21 April 2022 / Received in final form: 21 May 2022 / Accepted: 31 May 2022

Abstract. Glasses with the formula 5Ta₂O₅-xBi₂O₃-(95-x)P₂O₅ for 10 ≤ x ≤ 20 mol% were prepared using the standard melt-quench method and identified using X-ray diffraction, Differential Scattering Calorimetry, and Infrared spectroscopy. Furthermore, the dielectric and optical characteristics were determined. The glass transition temperature (*T_g*) increases linearly with bismuth oxide content, from 524 °C for x = 10 mol% to 582 °C for x = 20 mol%. When the amount of Bi₂O₃ in the system increases, the density rises and the molar volume (*V_M*) decreases. The Infrared spectroscopy shows the presence of BiO₆ and PO₃ structural groups and reveals the depolymerization of the phosphate links by the creation of the Bi-O-P groups. Replacing P₂O₅ by Bi₂O₃ shows that the dielectric constant *ε_r* and dielectric losses tanδ vary with the concentration of added Bi₂O₃. Optical characteristics of the investigated glasses were determined using UV-vis spectroscopy and the energy band gap has been estimated.

1 Introduction

The significance of glass is shown by its use in a number of areas like solid state batteries [1], solar cells [2], optical properties [3]. Among them, phosphate glasses are widely described, but are often hampered by their poor chemical durability. The addition of transition metal oxides to later glasses usually enhances chemical and thermal resistance and stability [4–7]. Many studies have indicated that modifications in the structure and physical characteristics of phosphate glasses are due to the incorporation of transition metal oxides like WO₃, MoO₃, V₂O₅, Nb₂O₅ or Ta₂O₅ [8–15]. Transition metal oxides employed as network intermediaries in the glass also tend to enhance the non-linear optical characteristics [16, 17], and increase the refractive index [18,19]. Similarly, the addition of Bi₂O₃ has attracted the attention of several researchers due to their different properties [20,21]. In this direction, El Moudane et al. [22,23] showed that the electrical conduction of glasses containing different concentrations of Bi₂O₃ and depends on the frequency and temperature [23]. Many authors have investigated the electrical characteristics of bismuth-based glass with a variety of transition metals [24–26]. Their conclusions indicated that conduction property

in such glasses arises from the short polaron hop among the transition elements in the different valence forms of the metals. It has been seen that the dielectric values of these glasses are best interpreted by the dipole relaxation theory with a relaxation time distribution. Moreover, their strong values of the constant dielectric seen have generally assigned to the strong polarizability of Bi (III) ion on the relaxation dipoles that develop in the valence state of two metal ions [27,28].

In the present study, tantalum-bismuth phosphate glasses with the composition 5Ta₂O₅-xBi₂O₃-(95-x) P₂O₅ for 10 ≤ x ≤ 20 mol% were synthesized and characterized by DSC and IR spectroscopy. In addition, other properties including density, molar volume, glass transition temperature, dielectric and optical properties are also studied, and the optical gap energy has been calculated. The effect of Bi₂O₃ composition on dielectric and optical measurements was explored.

2 Experimental

The glasses were made using Ta₂O₅, Bi₂O₃, and NH₄H₂PO₄ of the analytical quality. Ammonium dihydrogen phosphate is thermally decomposed to produce P₂O₅, NH₃ and H₂O. Glassy samples of composition 5Ta₂O₅-xBi₂O₃-(95-x) P₂O₅ with 10 ≤ x ≤ 20 mol% were prepared according to the following reaction:

* e-mail: m.elmoudane@gmail.com

Structural study, thermal and physical properties of K₂O-CaO-P₂O₅ phosphate glasses

Y. Alaoui ^(a), M. El Moudane ^(a), A. Er-rafi ^(a), M. Khachani ^(a), A. Ghanimi ^(a), A. Sabbar ^(b), M. Tabyaoui ^(a), A. Guenbour ^(a), A. Bellaouchou ^(a)

^(a) Laboratory of Materials, Nanotechnology and Environment, Mohammed V University in Rabat, Faculty of Sciences, Av. Ibn Batouta Av., PB. 1014, Rabat, Morocco

^(b) Laboratory of Spectroscopy Molecular Modeling Nanomaterial Materials Water and Environment, of Mohammed V University in Rabat, Faculty of Sciences, Ibn Battouta Av., PB. 1014, Rabat, Morocco

Abstract

Glasses of 50P₂O₅-xCaO-(50-x)K₂O (x= 0, 10, 20, 30, and 40 mol %) compositions were synthesized using the melt-quench procedure. The amorphous character of the prepared material was confirmed by X-ray diffraction (XRD) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Fourier Transform Infra-Red (FT-IR) and Raman spectroscopy are also carried out to determine the structural network evolution of the glassy materials with the composition. Besides, the physical properties of the glassy phosphate system were examined such as density and molar volume. The results showed that the increase of CaO content in phosphate glasses diminish the molar volume and raise the density and transition temperature. FTIR and Raman spectroscopy analysis demonstrate the formation of P-O-Ca bonds that substitute P-O-K bonds and the depolymerization of the phosphate chains. The formation of P-O-Ca bonds is in accordance with variations of glass transition temperature, (T_g), molar volume (V_m), and density (ρ). The former bonds are the origin of the partial glass-forming ability of Ca²⁺. Also, an analysis of the surface morphology features was conducted using a Scanning Electron Microscopy (SEM) technique.

* Corresponding author:
m.elmoudane@gmail.com

Received 28 Aug 2020,

Revised 11 Oct 2021,

Accepted 25 Oct 2021.

Keywords: Phosphate glasses, Glass transition temperature, Density, Molar volume, DSC, Infrared and Raman spectroscopy, SEM.

Résumé

Une nouvelle famille de verres phosphatés de composition $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ a été élaborée et étudiée par différentes techniques d'analyses et de caractérisation (DRX, DSC, IR, Raman, ...). Par ailleurs et dans le but d'étudier la durabilité chimique et les propriétés électriques et diélectriques des matériaux phosphatés à base de MoO_3 , deux autres séries de verres ont été synthétisées et caractérisées, la première contenant l'oxyde de lithium et l'autre Fe_2O_3 , $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ et $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$. La diffraction des rayons X sur poudre a confirmé le caractère amorphe des verres synthétisés. Les résultats des autres techniques montrent que la température de transition vitreuse T_g , la dissolution chimique et le volume molaire diminuent tandis que la densité augmente en ajoutant l'oxyde de molybdène. Les données spectroscopiques FT-IR et Raman ont montré que le réseau vitreux est dépolymérisé en groupes orthophosphates. Par ailleurs, l'évolution de la densité et du volume molaire des verres du système $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ montre que Fe_2O_3 agit comme un formateur de verre et renforce les liaisons de la matrice vitreuse. Les graphiques expérimentaux de la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe montrent l'existence de fer divalent (Fe^{II}) et de fer trivalent (Fe^{III}). L'augmentation de la durabilité chimique et de la température de transition vitreuse peut être expliquée par un renforcement du réseau dû au remplacement des liaisons P-O-P par des liaisons P-O-Fe. Ces résultats ont été confirmés par IR et Raman. En revanche, la caractérisation des verres $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ par spectroscopie FTIR et Raman montre que la substitution de Li_2O par K_2O provoque un relâchement du réseau vitreux, créant ainsi des défauts structuraux. L'effet de ce relâchement facilite la mobilité des porteurs de charge Li^+ et augmente ainsi la conductivité ionique et diminue l'énergie d'activation. De même, la constante diélectrique et les pertes diélectriques augmentent avec l'ajout de Li_2O .

Mots-clefs : Verres phosphatés ; Spectroscopie IR, Raman et Mössbauer ; durabilité chimique ; propriétés électriques et diélectriques.

Abstract

A new family of phosphate glasses with the composition $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ has been developed and studied using various analysis and characterization techniques (DRX, DSC, IR, Raman, etc.). In addition, and with the aim of studying the chemical durability and electrical and dielectric properties of MoO_3 -based phosphate materials, two further series of glasses were synthesized and characterized, the first containing lithium oxide and the other Fe_2O_3 , $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ and $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$. X-ray powder diffraction confirmed the amorphous nature of the synthesized glasses. Results from other techniques show that glass transition temperature T_g , chemical dissolution and molar volume decrease, while density increases with the addition of molybdenum oxide. FT-IR and Raman spectroscopic data showed that the glassy network is depolymerized into orthophosphate groups. Furthermore, the evolution of the density and molar volume of glasses in the $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(40-x)\text{K}_2\text{O}-10\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ system shows that Fe_2O_3 acts as a glass former and strengthens the bonds of the glass matrix. Experimental Mössbauer spectroscopy plots of ^{57}Fe show the existence of divalent iron (Fe^{II}) and trivalent iron (Fe^{III}). The increase in chemical durability and glass transition temperature can be explained by a strengthening of the lattice due to the replacement of P-O-P bonds by P-O-Fe bonds. These results were confirmed by IR and Raman. In contrast, characterization of $x\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-25\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ glasses by FTIR and Raman spectroscopy shows that substitution of Li_2O by K_2O causes loosening of the glassy lattice, creating structural defects. The effect of this loosening facilitates the mobility of Li^+ charge carriers, thereby increasing ionic conductivity and lowering activation energy. Similarly, the dielectric constant and dielectric losses increase with the addition of Li_2O .

Keywords : Phosphate glasses; IR, Raman and Mössbauer spectroscopy; chemical durability; electrical and dielectric properties.