## EPREUVE DE TIPE - PARTIE D

Titre: La percolation

5 Temps de préparation : 2H15

Temps de présentation devant le jury : 10 minutes

Entretien avec le jury : 10 minutes

#### **GUIDE POUR LE CANDIDAT:**

10 Le dossier ci-joint comporte : 13 pages

Document principal: 11 pages

<u>Document complémentaire</u>: 2 pages (2 compléments)

## Travail suggéré au candidat :

On s'attachera à faire une synthèse du document en soulignant l'importance de la dimension d'espace et de la nature des réseaux de percolation et en faisant des analogies. Ne perdez pas de temps à redémontrer les expressions présentes dans le texte.

#### CONSEILS GENERAUX POUR LA PREPARATION DE L'EPREUVE

20 Lisez le texte en un temps raisonnable.

Gardez du temps pour préparer l'exposé devant le jury.

- Vous pouvez écrire sur le présent dossier, le surligner, le découper, mais tout sera à remettre au jury en fin d'exposé oral.
- En fin de préparation, rassemblez et ordonnez soigneusement tous les documents (transparents, etc.) dont
   vous comptez vous servir pendant l'exposé oral, ainsi que le dossier, les transparents et les brouillons utilisés pendant la préparation. En entrant dans la salle d'exposé oral, vous devez être prêts à débuter votre exposé.

#### 1. Introduction

35

40

45

Le concept mathématique de percolation a été formulé en 1957 par le mathématicien anglais J. M. Hammersley qui cherchait à comprendre comment les masques à gaz des soldats devenaient inefficaces et ainsi à décrire le passage d'un fluide à travers un milieu poreux. Le terme de percolation vient du phénomène similaire qu'est le passage non plus d'un gaz, mais de l'eau à travers le percolateur de la machine à café qui est un filtre au même titre que le masque à gaz. Percolation vient du latin « percolare » : couler à travers. Dans la pratique courante, on sait faire du café avec un percolateur qui injecte de l'eau dans une poudre de café comprimée. Pour obtenir du café, il faut qu'il y ait suffisamment de passages entre les grains pour laisser l'eau filtrer. L'eau peut ne pas passer, soit parce que des pores sont bouchés, soit parce que les connexions entre les pores sont bloquées. Pour avoir du café, il faut que l'eau puisse « percoler ». Il n'est pas si facile de faire du bon café. On pourrait penser qu'il n'y a qu'à diluer les grains et avoir des pores grands ouverts. Mais si les pores sont trop grands et contiennent trop d'eau, on extraira bien les arômes, mais le café sera trop dilué. Au contraire, si la poudre est trop compactée, on bouchera aléatoirement trop de pores et... plus de café. Peu à peu, le concept de percolation s'est répandu dans de nombreux domaines (Tableau 1).

Eléments à petite échelle	Processus à grande échelle
Pores dans le marc de café	Ecoulement du liquide
Régions conductrices	Passage du courant électrique
Emergence d'une ile sous l'effet de la baisse du niveau de l'océan	Formation d'un continent
Liaison entre deux polymères	Gel : « molécule » de dimension macroscopique
Contamination d'un individu	Epidémie
Un arbre s'enflamme	La forêt brûle

**Tableau 1.** Exemples de processus à grande échelle engendrés par l'accumulation de contributions à petite échelle

Généralement, ce concept cherche à décrire un phénomène critique (crucial) : le seuil de percolation. Avant le seuil de percolation, il n'y a pas d'écoulement. Au-delà de ce seuil, le débit de l'écoulement croît avec la porosité. C'est pourquoi on emploie ce terme en épidémiologie. Il pourrait aussi s'appliquer à tout phénomène de contagion : dans une forêt en feu, un arbre ne brûle que si plusieurs de ses voisins sont en flammes. La percolation peut être isotrope (identique dans toutes les directions) ou anisotrope (le feu va peu contre le vent et

revient difficilement sur la terre brûlée). On réalise une multiplication aléatoire de liens entre des couples de points d'un ensemble. Au-delà d'un certain seuil de connexion, un écoulement se réalise de part en part.

L'émergence d'un véritable réseau solidarise le fonctionnement de l'ensemble. Pierre-Gilles de Gennes, prix Nobel français de Physique en 1991 (pour ses découvertes sur les cristaux liquides et les polymères), est l'auteur de travaux sur la percolation. En 1969, P. W. Kasteleyn et C. M. Fortuin ont montré la correspondance entre les grandeurs mesurant la percolation et celles utilisées pour simuler des transitions de phase. La percolation réunit des éléments, de proche en proche, pour former des amas (mouillés, malades, conducteurs, etc.) de plus en plus gros.

Dans la suite du dossier, nous ne décrirons que la percolation dite de sites.

#### 2. Percolation de sites

Historiquement, la théorie de la percolation a été largement utilisée pour comprendre la conductivité électrique de matériaux composites. La théorie de la percolation introduit la notion de seuil de percolation -la concentration ou la probabilité de présence des constituants conducteurs telle que dans un réseau infini il apparait un amas de taille infinie. La théorie de la percolation décrit les propriétés des réseaux désordonnés (peuplés de façon aléatoire). Considérons un réseau carré (bidimensionnel) dans lequel chaque site est occupé aléatoirement avec une probabilité p ou vide avec une probabilité (1-p) (Figure 2).

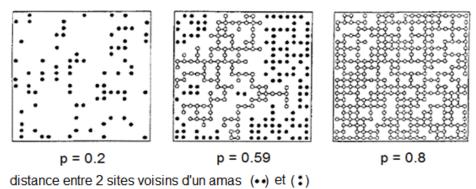


Figure 2. Percolation de site sur un réseau carré ; les cercles représentent les sites occupés pour trois différentes concentrations : p = 0.2, 0.59 et 0.80. Les cercles pleins se situent dans les amas finis. Les cercles vides sont reliés par des traits et constituent des amas infinis.

Les sites vides et pleins peuvent représenter des propriétés physiques différentes. Par exemple, nous pouvons supposer que les sites occupés sont des conducteurs électriques et les sites vides des isolants : le courant électrique circulant entre deux sites conducteurs voisins. Aux faibles concentrations p, les sites conducteurs sont isolés ou forment de petits amas

80

85

90

60

65

70

lorsqu'ils sont connectés entre eux. La Figure 2a montre que le système est globalement isolant électrique, car aucun chemin conducteur ne traverse le système de bout en bout. Pour des valeurs de p plus élevées (Figures 2b et 2c), il existe des chemins conducteurs traversant le système (formation d'amas infinis). Le courant peut alors traverser le matériau qui devient conducteur électrique. Il existe donc une concentration  $p_c$  (seuil de percolation) à partir de laquelle le système devient conducteur : le courant peut alors percoler de part en part du matériau. Nous avons un isolant pour  $p < p_c$  et un conducteur pour  $p > p_c$ . La transition de percolation est une transition de phase géométrique, contrairement aux transitions de phases thermiques (par exemple, transition solide-liquide). Pour de faibles valeurs de p ( $p < p_c$ ), il n'existe que des petits amas (Figure p). A la concentration critique p, il apparaît un grand amas (appelé amas infini) connectant les faces opposées du matériau. Quand p augmente le nombre d'amas infinis s'accroît et la taille moyenne des petits amas décroît. Tous les sites sont dans un seul amas infini à p = 1 (aucun amas de petite taille).

95

100

105

110

115

La concentration critique p<sub>c</sub> dépend du type de réseau et de sa dimension (2D ou 3D). Pour une dimension fixée (2D ou 3D), p<sub>c</sub> dépend de la coordinence z de chaque site, c'est-à-dire le nombre de plus proches voisins d'un site donné, pour différents réseaux.

Dimension	Réseau	Coordinence	pe
(D)	>71 1 1 1 1 1		0.50
	Nid d'abeille (hexagonal)	3	0.697
2	Carré	4	0.593
	Triangulaire	6	0.500
	Cubique simple	6	0.307
3	Cubique centré	8	0.243
	Cubique faces centrées	12	0.195
	Hexagonal compact	12	0.204

**Tableau 2.** Valeurs du seuil de percolation pour des réseaux infinis en fonction de leur géométrie

Les méthodes mathématiques qui permettent de calculer p<sub>c</sub> sont plus précises en dimension 2 qu'en dimension 3. Parmi ces méthodes, la méthode de Monte Carlo est une méthode numérique, qui utilise des tirages aléatoires pour réaliser le calcul d'un paramètre physique. Ce dernier est obtenu avec une précision d'autant plus grande que les tirages seront faits sur une plus grande population. Il faudra alors utiliser des ordinateurs de plus en plus puissants. D'une façon générale et dans bon nombre de situations, même simples, l'approximation est alors nécessaire. Les chiffres du tableau 2, qui sont déterminés pour des très grands systèmes,

peuvent parfois légèrement différer selon les différents travaux. Ceci s'explique par la plus ou moins grande qualité des simulations ainsi que de la précision des estimations.

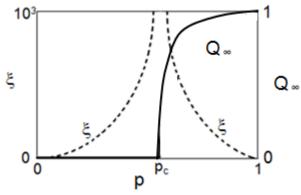
La transition de percolation est caractérisée par les propriétés géométriques des amas présents dans les matériaux. La probabilité  $Q_{\infty}$  (ou paramètre d'ordre) pour qu'un site appartienne à un amas infini est nulle en dessous de  $p_c$ .

120

125

140

145



130 Figure 3. Représentation de  $Q_{\infty}$  (trait plein) et de la taille moyenne des amas  $\xi$  en fonction du taux d'occupation des sites p.

Au-dessus du seuil de percolation  $p_c$ ,  $Q_{\infty}$  augmente et a pour expression au voisinage de  $p_c$ :

$$Q_{\infty} = C(p - p_c)^{\beta} \tag{1}$$

où C est une constante et  $\beta$  un exposant critique. Notons que  $Q_{\infty}$  tend vers 1 lorsque p tend vers 1. Ce comportement est décrit par la Figure 3. La longueur moyenne des amas de taille finie notée  $\xi$  est appelée longueur de corrélation. Quand p tend vers  $p_c$ , par valeurs supérieures ou inférieures,  $\xi$  augmente avec un comportement de la forme :

$$\xi \propto \left| p - p_c \right|^{-\nu} \tag{2}$$

où | ... | représente la valeur absolue et v un exposant critique.

Paramètres		Exposants	D=2	D = 3
Paramètre d'ordre $Q_{\infty}$	$Q_{\infty}(p) = C(p-p_c)^{\beta}$	β	5/36	0.417±0.003
Longueur de corrélation ξ	$\xi(p) \propto  p-p_c ^{-\nu}$	ν	4/3	0.875±0.003
Conductivité électrique σ	$\sigma(p) \propto (p - p_c)^{\mu}$	μ	1.300±0.002	1.99±0.01

**Tableau 3.** Exposants critiques pour la percolation en dimension 2 et en dimension 3. Pour  $Q_{\infty}(p)$  et  $\sigma(p)$ , les lois ne sont valables qu'au voisinage de  $p_c$  (très grands systèmes).

La théorie de la percolation est souvent utilisée dans l'étude de la conductivité électrique de matériaux composites contenant des amas conducteurs dans des matrices isolantes (voir

Tableau 3). Bien que le seuil de percolation  $p_c$  dépende explicitement du type de réseau, les exposants critiques  $\beta$ ,  $\nu$  et  $\mu$  sont des paramètres universels qui ne dépendent que de la dimension d'espace D du réseau (Tableau 3).

# 3. Exemple d'un réseau unidimensionnel.

150

155

160

165

170

175

Afin de justifier l'évolution de la taille moyenne des amas, considérons un système unidimensionnel pour lequel le seuil de percolation est  $p_c = 1$ . L'intérêt d'un tel système est de pouvoir déterminer exactement la taille moyenne  $\xi$  d'un amas au voisinage du seuil de percolation, c'est-à-dire quand  $p \to p_c$ . Ce calcul nous permet de comprendre l'évolution des tailles d'amas pour les dimensions 2 et 3. Soient N sites placés sur une droite et occupés avec la probabilité p Pour simplifier le problème et négliger les effets de bords, on se place dans la limite  $N \to \infty$  (l'infini symbolisant une très grande population). On voit immédiatement que la percolation unidimensionnelle est un cas particulier: pour qu'un amas percole, il faut que tous les sites soient occupés. Le seuil de percolation est donc situé à  $p_c = 1$  et on ne peut pas dans ce cas particulier étudier la phase percolante  $p > p_c$ . Nous allons tout de même calculer la distribution en taille des amas et leur taille moyenne. La probabilité pour qu'un site occupé choisi aléatoirement appartienne à un amas de taille s est

$$n_s(p) = sp^{s-1}(1-p)^2$$
(3)

En effet, on sait déjà que le site choisi est occupé, ses (s - 1) sites voisins doivent être occupés avec la probabilité p et les deux extrémités vides avec la probabilité (1 - p), enfin, il y a s sites possibles que l'on peut choisir dans l'amas. On en déduit que :

$$\sum_{s=1}^{\infty} n_s(p) = 1 \tag{4}$$

car un site occupé appartient forcément à un amas de taille  $s \ge 1$ . On admettra le résultat du calcul de la taille moyenne des amas qui s'écrit :

$$\xi = \sum_{s \ge 1}^{\infty} s n_s = (1 - p)^2 \sum_{s \ge 1}^{\infty} s^2 p^{s - 1} = \frac{1 + p}{1 - p}$$
 (5)

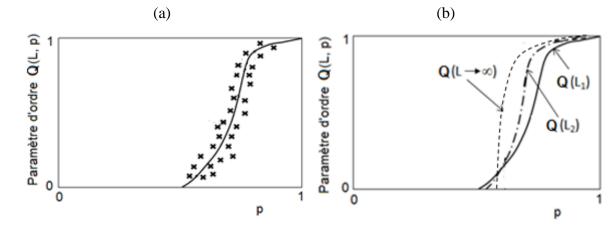
Elle suit donc une loi du même type qu'en 2D et 3D :

$$\xi \propto (p_c - p)^{-\gamma} \tag{6}$$

avec  $\gamma=1$  et  $p_c=1$ . Et puisque la phase percolante n'est pas accessible dans un système unidimensionnel, on ne peut pas étudier le comportement de la fraction p de sites appartenant à l'amas percolant.

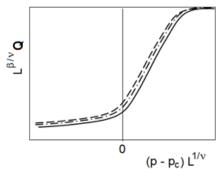
#### 4. Influence de la taille des réseaux

Notons que les exposants critiques et les seuils de percolation sont obtenus avec une précision d'autant plus grande que la taille des réseaux est grande devant celle des amas. Que se passe-t'-il quand un réseau est fini ? La Figure 4a est le résultat du calcul du paramètre d'ordre Q dans le cas d'un réseau carré (dimension 2) de petite taille. On remarquera la forte dispersion des résultats, car on obtient plusieurs valeurs de Q pour une même valeur de p!



**Figure 4.** Evolution du paramètre d'ordre Q(L, p) en fonction de la taille d'un réseau carré L et de la probabilité d'occupation p des sites : (a) résultat de calculs numériques pour une petite taille donnée (les croix représentent les différents résultats) ; (b) Influence de la taille L du réseau avec  $L_2 > L_1$  : la courbe en pointillés (- - -) étant la courbe modèle obtenue pour L très grand.

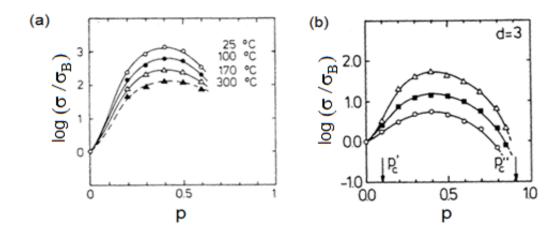
La Figure 4b montre que Q dépend à la fois de la taille L du système et de la probabilité p d'occupation des sites. La courbe tend vers la courbe modèle, lorsque L augmente et tend vers l'infini. Afin de s'affranchir de cette multiplicité de solutions, il est montré qu'on obtient une seule courbe (courbe maîtresse) en représentant  $L^{\beta/\nu}Q$  en fonction de  $(p-p_c)L^{1/\nu}$  (Fig. 5), quelle que soit la taille du réseau L. Ce résultat est intéressant à condition d'avoir accès à la taille du réseau, L.



**Figure 5.** Courbe maîtresse  $L^{\beta'\nu}Q$  en fonction de  $(p-p_c)L^{1/\nu}$  quelle que soit la taille L du réseau ; Q est le paramètre d'ordre.

# 5. Application du concept de percolation aux mélanges conducteur ionique/isolant.

Des expériences ont montré que les mélanges de solides conducteurs ioniques (LiI ou  $\beta$ -AgI) avec des particules nanométriques (taille inférieure à environ 100 nm) d'un matériau isolant (par exemple, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub>) permettent l'augmentation drastique de la conductivité comparée à celle du système homogène (conducteur ionique) (Figure 6a)  $^1$ .



**Figure 6.** (a) Conductivité relative  $\sigma/\sigma_B$  du système LiI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesurée en fonction de la fraction molaire p de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et à différentes températures ;  $\sigma_B$  étant la conductivité intrinsèque de LiI à p=0. (b) Calcul de la conductivité relative en fonction de p pour  $\sigma_A/\sigma_B=10$  (o), 30 ( $\blacksquare$ ) et 100 ( $\Delta$ ) ; calculs effectués par de simulations à l'ordinateur.

230

235

240

225

215

220

Cela peut paraître a priori contradictoire ! La conductivité ionique augmente fortement avec la concentration p de la phase isolante dispersée. La conductivité de la céramique composite passe par un maximum pour ensuite diminuer rapidement et tendre vers zéro pour des fortes concentrations p en isolant. L'effet est d'autant plus prononcé que la température est plus basse (Figure 6a). Ce phénomène a été découvert en 1973 par C.C. Liang qui observa une augmentation de la conductivité de LiI (conductivité assurée par des déplacements d'ions lithium  $\operatorname{Li}^+$ ) après avoir ajouté des particules isolantes d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ce fait expérimental nous permet de supposer que les systèmes composites décrits plus haut possèdent trois composants : la phase normalement conductrice (de conductivité  $\sigma_B$ ) (Figures 7a et 7b), une zone interfaciale (jonctions isolant/conducteur) formée de liens très conducteurs (de conductivité  $\sigma_A >> \sigma_B$ ) (Figure 7b) et la phase isolante constituée de particules dont les jonctions ne sont pas conductrices (Figure 7c).

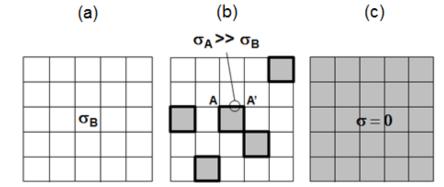
\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Le conducteur ionique Lil est un électrolyte solide, parce qu'il possède une très grande quantité d'ions Li<sup>†</sup> très mobiles. La matrice Lil forme un milieu continu très dense qui enrobe des nanoparticules d'isolant (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



250

255



**Figure 7.** (a) Matériau conducteur ionique (carrés blancs) de faible conductivité  $\sigma_B$ ; (b) Matériau isolant (carrés gris) incorporé dans le matériau faiblement conducteur : les traits gras représentent des chemins AA' (ou interfaces) de forte conductivité  $\sigma_A >> \sigma_B$ . Chaque carré (équivalent à un site) représente une particule de poudre (isolante ou conductrice) dans un système bidimensionnel. Les particules seraient des cubes dans un système tridimensionnel.

Pourquoi la zone interfaciale est-elle plus conductrice que le propre conducteur ionique? Des chercheurs ont trouvé une analogie avec les suspensions de particules d'oxydes dans un électrolyte liquide ( $voir\ Complément\ A$ ). Comme le matériau composite est synthétisé à une température de l'ordre de  $400-500^{\circ}C$ , ils ont supposé que les ions lithium ont eu tendance à s'adsorber facilement à la surface des nanoparticules d'oxyde car leur mobilité des ions est plus grande aux températures plus élevées ( $voir\ Fig.\ Al.\ Complément\ A$ ). Au refroidissement jusqu'à température ambiante, la densité de charges (nombre de  $Li^+$  par unité de surface) était restée plus importante à proximité de l'interface qu'à l'intérieur de la matrice conductrice ( $voir\ Complément$ ). Comme ce type d'interface est quasi-bidimensionnelle (quasi 2D) et riche en lacunes, les ions lithium rencontrent moins de barrières de potentiel que dans le volume du conducteur (tridimensionnel, 3D) lors de leur migration. Comme la coordinence des ions lithium est plus faible dans un système 2D que dans un système 3D  $^2$ , ils interagiront moins avec leur environnement car ils ont moins de voisins (voir Complément B). Les conductivités  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$  dépendent de la température suivant la loi d'Arrhenius :

$$\sigma_{A} = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_{A}}{kT}\right)$$

$$\sigma_{B} = \frac{B}{T} \exp\left(-\frac{E_{B}}{kT}\right)$$
(7)

où  $E_A$  et  $E_B$  sont les énergies d'activation des conductivités  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$ , A et B des constantes, k la constante de Boltzmann ( $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) et T la température. Le rapport

260

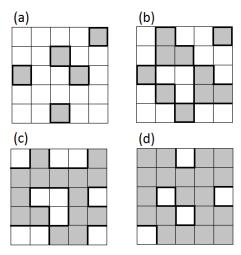
265

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dans un système cubique simple, la coordinence des atomes est 6, alors que dans un réseau carré elle est de 4.

$$\frac{\sigma_A}{\sigma_B} = \frac{A}{B} \exp\left(\frac{E_B - E_A}{kT}\right) = \frac{A}{B} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \tag{8}$$

diminue quand la température augmente car  $\Delta E$  est positif. Les ions se déplaçant suivant les chemins de conduction interfaciaux voient des barrières de potentiel plus faibles que celles du conducteur ionique. En effet, il existe plus de sites disponibles recevant les ions dans les interfaces que dans le volume du propre conducteur ionique.

280



285

290

295

300

305

**Figure 8.** Percolation de 2 phases dans un réseau carré pour différentes concentrations p en matériau isolant (en gris). Les chemins très conducteurs (de conductivité  $\sigma_A$  le long les interfaces isolant/conducteur) sont en gras. (a)  $p < p_c$ ; (b)  $p = p_c$ ; (c)  $p = p_c$ ; (d)  $p > p_c$ .

La figure 8 montre la percolation de deux phases dans un réseau carré pour différentes concentrations p en matériau isolant. Pour de faibles valeurs de p (Figure 8a), il existe peu de chemins très conducteurs (peu d'interfaces isolant/conducteur) et la conductivité globale du matériau est dominée par celle du propre conducteur ionique.

Il existe une concentration critique  $p_c$ ' (Figure 8b) pour laquelle se forme un réseau « infini » de chemins interfaciaux très conducteurs : c'est la « percolation d'interface ». Lorsque p augmente ( $p > p_c$ '), une deuxième concentration critique  $p_c$ '' (Figure 8c) apparaît pour laquelle tous les chemins de haute conduction sont interrompus : c'est « la percolation de l'isolant ». Au-delà de  $p_c$ '' (Figure 8d), la conductivité est nulle et le matériau devient globalement isolant.

La Figure 6b est le résultat de simulations par ordinateur dans un réseau tridimensionnel constitué de particules cubiques isolantes et conductrices (les interfaces étant bidimensionnelles) dont l'agencement est montré par la figure 9.

315

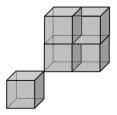


Figure 9. Modèle de double percolation tridimensionnelle utilisé pour simuler des matériaux composites réels : empilement cubique simple de particules cubiques. Seules les particules isolantes (en gris) sont représentées.

Les calculs ont été effectués pour les trois températures correspondant à :  $\sigma/\sigma_B = 10$ ,  $\sigma/\sigma_B = 30$  et  $\sigma/\sigma_B = 100$ . Les résultats sont en accord avec les déterminations expérimentales. Les seuils de percolation  $p_c$ ' et  $p_c$ '' sont reliés par l'expression suivante :

320 
$$p_c' + p_c'' = 1$$
 (9)

 $p_c$ ' correspond au seuil de percolation des interfaces alors que  $p_c$ '' est le seuil de percolation au-delà duquel les deux réseaux conducteurs sont interrompus (matériau isolant). Dans un réseau carré  $p_c$ ' = 0.593 et  $p_c$ '' = 0.407 et dans un réseau cubique  $p_c$ ' = 0.097 et  $p_c$ '' = 0.903.

#### 325 4. Conclusion

La percolation est un concept unificateur pour la description de la nature. Nous vivons dans un espace à trois dimensions, où nous côtoyons de nombreux objets unidimensionnels et bidimensionnels. Dans la vie courante, la percolation revêt une importance primordiale. Il suffit d'un bouchon pour mettre hors d'usage un tuyau (1D), alors que le gruyère ne se désagrège qu'au-delà de 80% de trous! Notons que tous les paramètres et exposants critiques ont été déterminés à l'aide de simulations numériques tenant compte des tailles, de l'hétérogénéité des systèmes considérés. Il faut conclure en disant qu'il est souvent difficile de confronter les résultats d'expériences et de simulations, car les systèmes réels sont plus complexes que les modèles utilisés dans ce dossier.

# **COMPLEMENT A: Charge de surface**

Considérons le cas, de particules d'oxyde en suspension dans un électrolyte liquide. Si l'électrolyte contient des ions lithium, ces derniers sont adsorbés <sup>3</sup> à la surface de l'oxyde lorsque sa surface est négativement chargée.

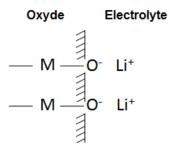


Figure A1. Représentation schématique de la surface d'un oxyde (M = Al, Si, ...)

Les charges de surface sont le plus souvent dues à la présence de groupements chargés qui n'existent qu'en surface de la particule : c'est le cas de certains oxydes comme la silice (SiO<sub>2</sub> ou l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les interactions entre les ions lithium et la surface sont d'origine électrostatique. La densité de charges (nombre de charges par unité de surface) sera d'autant plus grande que le rapport surface / volume des particules sera plus grand. Pour une particule cubique, le rapport surface / volume est égal à 1/d, d étant le côté du cube.

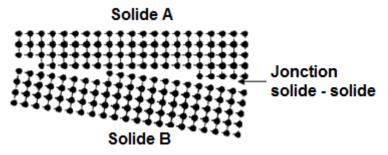
355

340

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des molécules ou des ions se fixent sur une surface solide.

#### **COMPLEMENT B: Jonction solide - solide**

Les jonctions entre deux solides (de type joint de grain) sont des zones de transition caractérisées par une structure plus ou moins perturbée permettant l'accommodation géométrique et cristallographique des cristaux.



365

370

375

360

Figure B1. Représentation d'une jonction entre 2 solides cristallisés

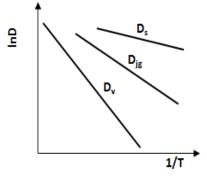
Dans système polycristallin, la diffusion des ions est décrite par un coefficient de diffusion D qui dépend du chemin de diffusion des ions (surface, joints de grains, volume) (Fig. C2) et de la température suivant une loi d'Arrhenius,

$$D = D_0 \exp(-E/kT) \tag{10}$$

où E est l'énergie d'activation, c'est-à-dire la barrière d'énergie que l'atome doit franchir pour pouvoir se déplacer.

Comme la conductivité ionique est proportionnelle au coefficient de diffusion, elle est plus importante dans un système 2D (conductivité de surface) que dans un système 3D (conduction volumique) (Fig. C2). La figure C2 montre que la diffusion (conductivité) est intermédiaire lorsqu'elle a lieu le long des joints de grains. Ces derniers peuvent donc être considérés comme des systèmes quasi-2D, car les ions ont des coordinences inférieures à celles qu'ils auraient dans un système 3D (volumique) (Fig. C1)

380



**Figure B2.** Variation en température de 3 types de coefficients de diffusion :  $D_v$  (diffusion en volume),  $D_{jg}$  (diffusion dans un joint de grain parallèlement à celui-ci),  $D_s$  (diffusion de surface)

# Références bibliographiques

390

- D. Stauffer and A. Aharony, Introduction to percolation theory, 2nd Edition (Taylor and Francis, 1992).
- C.C. Liang, J. Electrochem. Soc., 120, 1289 (1973).

395

A.B. Bunde, W. Dietrich, and H.E. Roman, Phys. Rev. B, 34, 34839 (1986).