



# **Étude des propriétés optiques et électriques dans les verres $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$ en vue de leur intégration dans des systèmes de détection de gaz à haute température**

**Mémoire**

**Annie-Kim Landry**

**Maîtrise en chimie**

Maître ès sciences (M. Sc.)

Québec, Canada

© Annie-Kim Landry, 2017

**Étude des propriétés optiques et électriques dans les  
verres  $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$  en vue de leur intégration  
dans des systèmes de détection de gaz à haute  
température**

**Mémoire**

**Annie-Kim Landry**

Sous la direction de :

Younès Messaddeq, directeur de recherche

## Résumé

L'incorporation d'oxyde de niobium, un métal de transition à valence multiple, dans des verres de phosphates permettrait leur intégration dans des systèmes de détection de gaz à haute température puisqu'ils présentent des propriétés optiques et électriques modulables en fonction de la température et de l'atmosphère. Dans le cadre de cette maîtrise, les verres  $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Na}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5$  où  $x = 23, 27, 30$  et  $33$  %mol ont été étudiés afin d'évaluer l'influence de la composition et de la température sur l'état d'oxydation du niobium. Sous forme d'oxyde, le niobium se retrouve généralement dans un état d'oxydation Nb(V) de forme  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , un composé incolore. Lorsque l'oxyde de niobium est réduit partiellement, il se retrouve sous forme  $\text{NbO}_2$  d'état d'oxydation Nb(IV) qui présente une coloration bleu-noir. Les verres ont été traités thermiquement sous air et sous atmosphère partielle d'hydrogène (90Ar/10H<sub>2</sub>) entre 450 et 630 °C. Les propriétés optiques ont été mesurées par spectrophotométrie UV-visible et permettent d'observer une large bande d'absorption dans le domaine du visible jusqu'au proche infrarouge suite aux traitements thermiques réducteurs. Une analyse de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) permet de révéler la présence d'espèces  $\text{Nb}^{4+}$  responsables de la coloration bleu-noir des verres. Les analyses Raman démontrent que le niobium se retrouve en sites octaédriques  $\text{NbO}_6$  pour toutes les compositions et qu'une diminution de la concentration en ions  $\text{Na}^+$  permet d'augmenter le nombre d'oxygènes pontants et favorise ainsi la réduction du niobium. De plus, les verres présentent une conductivité électrique mixte ionique-électronique entre  $10^{-10}$  et  $10^{-3}$  S·cm<sup>-1</sup> sur une gamme de températures entre 25 et 575 °C. La conductivité ionique est due à la mobilité des ions  $\text{Na}^+$  dans le réseau vitreux et est plus importante lorsque la concentration de ce porteur de charge augmente. La conductivité électronique est due à la présence d'espèces  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Nb}^{4+}$ . La coloration bleu foncé des verres ainsi que la conductivité électronique peuvent être expliquées par des phénomènes de transfert de charge soit respectivement le transfert de charge d'intervalence et le saut de petit polaron. Finalement, des analyses DRX, DSC, de densité, d'indice de réfraction et d'analyse thermogravimétrique (ATG) ont aussi été effectuées sur ces verres.

## Abstract

The incorporation of niobium oxide, a mixed valency transition metal, in phosphate glasses would allow their integration in high temperature gas detection systems because they have optical and electrical properties that can be modulated according to the temperature and the atmosphere. In this study, the glasses  $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Na}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5$  where  $x = 23, 27, 30$  and  $33$  mol% were studied to evaluate the influence of the composition and the temperature on the oxidation state of niobium. In the oxide form, niobium is generally found in an oxidation state Nb(V) of composition  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a colorless compound. When the niobium oxide is reduced, it is found in  $\text{NbO}_2$  composition with Nb(IV) oxidation state, which exhibits a dark-blue coloration. The glasses were heat-treated in air and hydrogenated atmosphere (90Ar/10H<sub>2</sub>) between 450 and 630 °C. The transmittance properties were measured by UV-visible spectrophotometry resulting in a broad absorption band in the visible range up to the near-infrared following reductive thermal treatments. Electron paramagnetic resonance analysis revealed the presence of Nb<sup>4+</sup> species responsible for the dark-blue coloration of glasses. Raman analyzes show that niobium is found in octahedral sites NbO<sub>6</sub> for all the compositions and a decrease in Na<sup>+</sup> ions makes it possible to increase the number of bridging oxygens and thus favors the reduction of niobium. In addition, the glasses have a mixed electrical ion-electron conductivity between 10<sup>-10</sup> and 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup> over a temperature range between 25 and 575 °C. The ionic conductivity is due to the mobility of the Na<sup>+</sup> ions in the vitreous lattice and is more important when the concentration of this charge carrier increases. Electronic conductivity is due to the presence of Nb<sup>5+</sup> and Nb<sup>4+</sup> species. The dark-blue coloration of the glasses and the electronic conductivity can be explained by interatomic charge transfer phenomenons, respectively know as intervalence charge transfer and the small polaron hopping. Moreover, XRD, DSC, density, refractive index and TGA analyzes were also performed on these glasses.

## Table des matières

Résumé .....	iii
Abstract .....	iv
Table des matières .....	v
Liste des tableaux .....	vii
Liste des figures .....	viii
Liste des abréviations et des sigles .....	xii
Remerciements .....	xviii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 État de l'art.....	1
a) Les détecteurs de gaz .....	1
b) Les verres de phosphates à base d'oxydes de métaux de transition.....	6
1.2 Objectifs.....	18
Chapitre 2 - Théorie sur les verres et les oxydes de niobium .....	21
2.1 Les verres : notions théoriques.....	21
2.1.1 Définition.....	21
a) Aspect structural .....	21
b) Aspect thermodynamique .....	23
2.1.2 Conditions de vitrification .....	26
a) Théorie structurale : règles de Zachariasen .....	26
b) Théorie classique de nucléation .....	27
2.1.3 Propriétés optiques.....	30
a) Domaine de transparence .....	30
b) Indice de réfraction .....	32
2.1.4 Propriétés électriques.....	33
a) Conductivité ionique .....	34
b) Conductivité électronique .....	36
2.2 Les verres de phosphates.....	37
2.2.1 Structure et vitrification .....	37
2.2.2 Durabilité chimique .....	41
2.3 Les verres de niobophosphates.....	42
2.4 Propriétés optiques des oxydes de niobium .....	44
2.4.1 Règles de sélection .....	44
2.4.2 Transitions interatomiques (cation-anion / cation-cation).....	45
2.4.3 Transition intra-atomiques (cation-cation).....	46
2.4.4 Le thermochromisme .....	47
Chapitre 3 - Méthodes expérimentales de synthèse et techniques de caractérisation des verres .....	49
3.1 Préparation des verres niobophosphates de sodium $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$ .....	49

3.1.1	Choix de la matrice .....	49
3.1.1.1	Les composés .....	49
a)	Le formateur .....	49
b)	Le modificateur .....	50
c)	L'intermédiaire .....	50
3.1.1.2	La composition .....	51
3.1.2	Élaboration des verres.....	51
3.2	Techniques de caractérisation .....	53
3.2.1	Analyse élémentaire par microsonde électronique (ou de Castaing).....	53
3.2.2	Diffraction des rayons-X .....	54
3.2.3	Calorimétrie différentielle à balayage.....	54
3.2.4	Densimétrie .....	56
3.2.5	Indice de réfraction par couplage de prisme.....	56
3.2.6	Spectrophotométrie UV-visible .....	57
3.2.7	Analyse thermogravimétrique .....	58
3.2.8	Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique .....	59
3.2.8.1	L'effet Zeeman .....	59
3.2.8.2	Interaction spin-orbite .....	60
3.2.8.3	Paramètres expérimentaux .....	61
3.2.9	Spectroscopie d'impédance complexe .....	61
3.2.10	Spectroscopie Raman .....	66
3.2.11	Conclusion.....	67
Chapitre 4 -	Analyse des résultats .....	68
4.1	Analyse élémentaire .....	68
4.2	Diffraction des rayons-X .....	69
4.3	Analyse calorimétrique différentielle à balayage.....	69
4.4	Mesure de densité .....	71
4.5	Mesure de l'indice de réfraction .....	72
4.6	Spectrophotométrie UV-visible .....	73
4.7	Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique .....	78
4.8	Analyse thermogravimétrique .....	80
4.9	Spectroscopie d'impédance complexe .....	81
4.10	Spectroscopie Raman .....	91
4.11	Conclusion.....	96
Chapitre 5 -	Conclusion et perspectives.....	99
Bibliographie.....		101
Annexe .....		107

## Liste des tableaux

Tableau 1. Synthèse des propriétés optiques observées pour les verres de phosphates en fonction de la composition et des conditions expérimentales .....	7
Tableau 2. Conditions de synthèse des verres $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$ (fusion et recuit) .....	52
Tableau 3. Analyse élémentaire des verres $(60-x)P_2O_5-xNa_2O-40Nb_2O_5$ où $x=23, 27, 30$ et $33$ %mol .....	68
Tableau 4. $T_g$ et $T_c$ et $\Delta T$ des verres $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$ .....	70
Tableau 5. Densité des verres $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$ .....	71
Tableau 6. Transmission optique théorique des verres $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$ calculée à partir de l'indice de réfraction mesurée.....	74
Tableau 7. Paramètres expérimentaux des traitements thermiques réducteurs effectués sur les verres $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$ .....	75
Tableau 8. Gamme de températures analysées et dimensions des échantillons $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$ ..	81
Tableau 9. Énergie d'activation calculée à partir des résultats de conductivité électrique de la Figure 62 pour les verres $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$ .....	89
Tableau 10. Énergie d'activation calculée à partir des résultats de conductivité électrique de la Figure 63 pour les échantillons de composition $33P_2O_5-27Na_2O-40Nb_2O_5$ .....	91
Tableau 11. Position et attribution des bandes Raman déconvoluées observées sur les spectres de la Figure 64 .....	93
Tableau 12. Énergie d'activation calculée à partir des résultats de la Figure 67 pour les échantillons $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$ .....	108

## Liste des figures

Figure 1: Schéma d'un détecteur de gaz thermoélectrique .....	1
Figure 2: Schéma d'un capteur à ondes acoustiques de surface utilisé comme détecteur de gaz.....	2
Figure 3: Schéma d'un détecteur électrique (a) électrochimique et (b) à base d'un semi-conducteur, utilisés pour la détection de gaz ( $\Delta I$ = variation du courant électrique).....	2
Figure 4: Schéma d'une fibre optique à base de silice recouverte d'une couche de tungstate et d'une couche de platine utilisée pour la détection d'hydrogène ( $\phi$ = diamètre).....	3
Figure 5: Schéma d'un biodétecteur utilisant le phénomène de résonance plasmonique de surface sur la pointe d'une fibre optique .....	4
Figure 6: Spectres d'absorption de molécules gazeuses (ammoniac, dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, méthane et eau) dans la région du proche au moyen infrarouge .....	5
Figure 7: Photographies et spectres de transmission UV-visible des verres (a) $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ et (b) $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$ où $x = 0, 10, 20, 30, 40, 50$ et $60$ %mol. (N=NaPO <sub>3</sub> , Mo=MoO <sub>3</sub> , W=WO <sub>3</sub> et le nombre représente la composition molaire de l'oxyde de métal de transition) .....	10
Figure 8: Spectres de transmission des verres (A) $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Nb}_2\text{O}_5-40\text{SrO}$ où (a) $x = 0$ , (b) $x = 5$ , (c) $x = 10$ , (d) $x = 15$ et (e) $x = 20$ %mol et (B) $40\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(60-x)\text{SrO}$ où (a) $x = 7.5$ , (b) $x = 10$ , (c) $x = 15$ , (d) $x = 20$ et (e) $x = 25$ %mol suite à leur synthèse entre 1350 et 1450 °C pendant 30 minutes sous air puis recuits à 550 °C pendant 5 heures .....	11
Figure 9: Spectres de transmission UV-visible des verres $x\text{P}_2\text{O}_5-5\text{Nb}_2\text{O}_5-(95-x)\text{SrO}$ où (a) $x = 65$ , (b) $x = 60$ , (c) $x = 55$ , (d) $x = 50$ et (e) $x = 45$ %mol suite à leur synthèse entre 1350 et 1450 °C pendant 30 minutes sous air puis recuits à 550 °C pendant 5 heures .....	11
Figure 10: Spectres de transmission UV-visible des verres (a) $50\text{NaPO}_3-50\text{WO}_3$ (NW50), $40\text{NaPO}_3-60\text{WO}_3$ (NW60), $49,8\text{NaPO}_3-50\text{WO}_3-0,2\text{CeO}_2$ (NW50Ce) et $39,8\text{NaPO}_3-60\text{WO}_3-0,2\text{CeO}_2$ (NW60Ce) ainsi que (b) $50\text{NaPO}_3-50\text{WO}_3$ (NW50), $40\text{NaPO}_3-60\text{WO}_3$ (NW60), $48,5\text{NaPO}_3-50\text{WO}_3-0,5\text{Sb}_2\text{O}_5-1\text{Na}_2\text{O}$ (NW50SN) et $38,5\text{NaPO}_3-60\text{WO}_3-0,5\text{Sb}_2\text{O}_5-1\text{Na}_2\text{O}$ (NW60SN).....	13
Figure 11: Spectres d'absorption UV-visible des verres $30\text{PO}_{5/2}-10\text{WO}_3-25\text{NbO}_{5/2}-10\text{BaO}-25\text{NaO}_{1/2}$ préparés à des températures de fusion (A) 1100 °C, (B) 1200 °C, (C) 1300 °C et (D) 1400 °C pendant 1 heure .....	14
Figure 12: Spectres d'absorption UV-visible (a) des verres $50\text{NaPO}_3-50\text{WO}_3$ préparés à des températures de fusion de 850 °C (NW50-850), 1000 °C (NW50-1000) et 1150 °C (NW50-1150) pendant 30 minutes et (b) des verres $70\text{NaPO}_3-30\text{MoO}_3$ préparés à des températures de fusion de 850 °C (NMo30-850), 1150 °C (NMo30-1150) pendant 30 minutes ainsi que préparé à 1150 °C pendant 30 minutes puis refroidi lentement selon un taux de 1 °C/min (NMo30-SQ) .....	15
Figure 13: Spectres d'absorption UV-visible du verre $30\text{PO}_{5/2}-10\text{WO}_3-25\text{NbO}_{5/2}-10\text{BaO}-25\text{NaO}_{1/2}$ traité pendant 3 h sous vapeur d'eau à (A) 300 °C, (B) 350 °C, (C) 400 °C, (D) 450 °C et (E) 500 °C. La courbe (F) est obtenue en faisant un traitement thermique à 500 °C pendant 24 h sous air sur le verre (E).....	16
Figure 14: Image des verres $30\text{PO}_{5/2}-10\text{WO}_3-25\text{NbO}_{5/2}-10\text{BaO}-25\text{NaO}_{1/2}$ préparés à 1400 °C pendant 2 h suite à un traitement thermique oxydant sous air à 500 °C pendant (A) 0 h, (B) 1 h, (C) 4 h et (D) 16 h .....	16
Figure 15: Spectres d'absorption UV-visible du verre de composition $37\text{P}_2\text{O}_5-23\text{K}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5$ suite à un traitement thermique sous atmosphère d'O <sub>2</sub> à 730 °C pendant 0, 10, 15, 20, 25 et 30 minutes ....	17
Figure 16: Spectres d'absorption UV-visible du verre $30\text{PO}_{5/2}-10\text{WO}_3-25\text{NbO}_{5/2}-10\text{BaO}-25\text{NaO}_{1/2}$ traité à 400 °C pendant 1 h sous atmosphère $3,5\text{H}_2/96,5\text{N}_2$ (A) sur lequel est déposée une couche de platine et (B) sans couche de platine. La courbe (C) est obtenue suite à un traitement thermique du verre (A) à 400 °C pendant 1 h sous atmosphère N <sub>2</sub> .....	18

Figure 17: Structure 2D (a) d'un cristal et (b) d'un verre où les cations sont représentés par des ronds noirs et les ronds blancs représentent les oxygènes .....	22
Figure 18: Diffractogramme (a) d'un composé non cristallin présentant un halo de diffusion et (b) d'un composé cristallin présentant des pics de Bragg définis. ....	22
Figure 19: Évolution du volume spécifique ou de l'enthalpie d'un liquide en fonction de la température .....	25
Figure 20: Influence de la vitesse de refroidissement sur la température de transition vitreuse d'un verre .....	26
Figure 21: Représentation graphique de la théorie classique de nucléation et de croissance représentant l'énergie libre de surface (courbe pointillée bleue), l'énergie libre volumique (courbe pointillée noire) et l'enthalpie libre de formation totale ( $\Delta g$ ) (courbe rouge).....	28
Figure 22: Représentation graphique des taux de nucléation $I(T)$ et de croissance cristalline $C(T)$ en fonction de la température.....	30
Figure 23: Propagation d'une onde électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indice différents décrite selon Snell-Descartes .....	32
Figure 24: Visualisation de l'énergie potentielle de surface expérimentée par un cation en mouvement dans un verre d'oxydes. Cette barrière d'énergie est associée aux interactions coulombiennes ( $\Delta EB$ ) et aux forces de contrainte ( $\Delta ES$ ) et décrit les forces mécaniques agissant sur le cation .....	34
Figure 25: Schéma de la formation d'un petit polaron dans les solides ioniques impliquant la distorsion structurale locale (représenté par les flèches) et le piégeage d'un électron (représenté par le point noir dans le cercle pointillé) .....	37
Figure 26: Comparaisons des entités structurales de base dans $P_2O_5$ et dans $SiO_2$ .....	38
Figure 27: Représentation schématique des groupements phosphates illustrant la délocalisation des électrons en fonction de l'entité structurale ( $Q^3$ , $Q^2$ , $Q^1$ et $Q^0$ ).....	39
Figure 28: Domaine de composition des verres de phosphates et description des réseaux vitreux de phosphates en fonction du rapport $M_2O/P_2O_5$ et des entités $Q^n$ .....	40
Figure 29: Coordinance des oxygènes dans la matrice $Na_2O-P_2O_5$ en fonction de la concentration en $Na_2O$ déterminée suite à des analyses XPS et RMN menée par Brow .....	40
Figure 30: Corrosion des verres de phosphates par l'eau : (a) hydratation entre deux chaînes polyphosphates précédée par la désalcalinisation au niveau de la liaison non pontante P-O-Na d'une entité $Q^2$ et (b) hydrolyse d'une liaison pontante P-O-P entre deux entités $Q^3$ .....	41
Figure 31: Représentation schématique de la structure des verres $(1-x)NaPO_3-xNb_2O_5$ dans les domaines de composition $0 < x < 0,20$ ; $0,20 < x < 0,30$ et $x \geq 0,30$ (%mol).....	43
Figure 32: Distribution des oxygènes dans la matrice vitreuse $(100-x)NaPO_3-xNb_2O_5$ en fonction de la concentration molaire en $Nb_2O_5$ .....	44
Figure 33: (a) Représentation schématique des courbes de configuration associées à l'énergie potentielle de surface lors d'un transfert électronique entre des espèces $Nb^{4+}$ et $Nb^{5+}$ et (b) schéma du transfert d'électron entre $Nb^{4+}$ vers $Nb^{5+}$ passant par un atome d'oxygène.....	46
Figure 34: Représentation de la levée de dégénérescence des orbitales d d'un composé de géométrie octaédrique décrit par la théorie du champ cristallin .....	47
Figure 35: Principe physique de la microsonde électronique démontrant l'émission de photons X caractéristiques des transitions électroniques suite à l'éjection d'un photoélectron induit par le bombardement d'un atome par un rayon-X ou un faisceau d'électrons .....	54
Figure 36: Principe de fonctionnement d'un appareil DSC mesurant la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence .....	55

Figure 37: Exemple de courbe DSC caractéristique d'un verre, avec ses différentes transitions en fonction de la température.....	55
Figure 38: Principe de mesure de l'indice de réfraction pour un échantillon massif par méthode de couplage de prisme .....	56
Figure 39: Image du point de couplage entre le prisme et l'échantillon massif dans un réfractomètre. ....	57
Figure 40: Schéma de principe d'une thermobalance utilisée pour des analyses thermogravimétriques .....	58
Figure 41: Éclatement des niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique.....	60
Figure 42: Déphasage du courant sinusoïdal suite à son passage dans un matériau.....	62
Figure 43: Représentation graphique de l'impédance complexe sous forme vectorielle Z selon ses coordonnées polaires  Z  (module de l'impédance) et $\phi$ (angle de phase) et ses coordonnées cartésiennes $Z_r$ (impédance réelle) et $Z_m$ (impédance imaginaire).....	64
Figure 44: Représentation Bode des mesures d'impédance de type résistance-capacitance en fonction de la fréquence.....	65
Figure 45: Représentation de l'expérience d'impédance complexe : schéma du porte-échantillon et ses différentes composantes .....	66
Figure 46: Diagramme d'énergie illustrant les différents types de diffusion : la diffusion Rayleigh, la diffusion Raman Stokes et la diffusion Raman anti-Stokes .....	67
Figure 47: Diffractogrammes décalés pour les échantillons vitreux de composition (a) $37P_2O_5-23Na_2O-40Nb_2O_5$ , (b) $33P_2O_5-27Na_2O-40Nb_2O_5$ , (c) $30P_2O_5-30Na_2O-40Nb_2O_5$ et (d) $27P_2O_5-33Na_2O-40Nb_2O_5$ .....	69
Figure 48: Courbes DSC des verres de niobophosphates de composition $(60-x)P_2O_5-xNa_2O-40Nb_2O_5$ où $x = 23, 27, 30$ et $33$ %mol présentant les températures de transition vitreuse et les pics de cristallisation.....	70
Figure 49: Structure 2D d'un verre de $SiO_2$ (a) sans incorporation d'un modificateur de réseau et (b) avec incorporation de l'oxyde de sodium.....	72
Figure 50: Indices de réfraction pour les verres $(60-x)P_2O_5-xNa_2O-40Nb_2O_5$ où $x = 23, 27, 30$ et $33$ %mol déterminés à 532 nm; 633 nm; 972 nm; 1308 nm et 1538 nm .....	72
Figure 51: Spectre de transmission UV-visible normalisé pour une épaisseur de 0,1 cm pour les verres $(60-x)P_2O_5-xNa_2O-40Nb_2O_5$ où $x = 23, 27, 30$ et $33$ %mol.....	74
Figure 52: Spectres de transmission UV-visible normalisés en fonction de l'épaisseur pour les verres $(60-x)P_2O_5-xNa_2O-40Nb_2O_5$ où $x = 23, 27, 30$ et $33$ %mol suite à un traitement thermique (HT) réducteur ( $95N_2/5H_2$ ) d'une heure .....	76
Figure 53: Spectres de transmission UV-visible normalisés pour une épaisseur d'échantillon de 0,1 cm pour les échantillons de composition $33P_2O_5-27Na_2O-40Nb_2O_5$ suite à un traitement thermique réducteur ( $90Ar/10H_2$ ) à 450 °C pendant 0 h, 1 h, 2 h et 3 h.....	77
Figure 54: Spectres de transmission UV-visible normalisés pour une épaisseur de 0,1 cm pour les échantillons de composition $33P_2O_5-27Na_2O-40Nb_2O_5$ sans traitement thermique ainsi que suite à un traitement thermique d'une heure à 450 °C, 500 °C, 550 °C et 630 °C.....	78
Figure 55: Spectre RPE de l'échantillon $33P_2O_5-27Na_2O-40Nb_2O_5$ avant le recuit (rouge) et après un traitement thermique sous atmosphère réductrice $90Ar/10H_2$ à 630 °C pendant 1 h (bleu). L'encadré montre l'agrandissement du pic associé à la présence de $Nb^{4+}$ du verre avant le recuit.....	79
Figure 56: Analyse thermogravimétrique sous air du verre $33P_2O_5-27Na_2O-40Nb_2O_5$ préalablement traité thermiquement à 630 °C pendant 15 h sous atmosphère $95Ar/5H_2$ .....	80

Figure 57: Graphiques d'impédance complexe Nyquist des échantillons (a) 27P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -33Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (b) 30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (c) 33P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -27Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et (d) 37P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -23Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	82
Figure 58: Agrandissement des graphiques d'impédance complexe Nyquist présentés à la Figure 57 des échantillons (a) 27P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -33Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (b) 30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (c) 33P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -27Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et (d) 37P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -23Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	83
Figure 59: Agrandissement des graphiques d'impédance complexe Nyquist présentés à la Figure 57 des échantillons (a) 27P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -33Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (b) 30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (c) 33P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -27Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et (d) 37P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -23Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	84
Figure 60: Graphiques Bode des échantillons (a) 27P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -33Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (b) 30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (c) 33P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -27Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et (d) 37P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -23Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenus à partir des mesures d'impédance complexes présentées aux Figures 57, 58 et 59.....	85
Figure 61: Conductivité en fonction de la température à différentes fréquences pour les échantillons (a) 27P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -33Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (b) 30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (c) 33P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -27Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et (d) 37P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -23Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenus à partir des graphiques Bode présentés à la Figure 60 .....	87
Figure 62: Conductivité des verres (60-x)P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -xNa <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> où x = 23, 27, 30 et 33 %mol enregistrée à 10 Hz sous une tension de 0,1V.....	88
Figure 63: Conductivité électrique des échantillons de composition 33P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -27Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> où (a) le niobium demeure sous sa forme oxydée Nb <sup>5+</sup> (verre préalablement recuit sous air et analysé sous air), (b) le Nb <sup>5+</sup> est réduit partiellement sous forme Nb <sup>4+</sup> (verre recuit sous air et analysé sous atm 95Ar/5H <sub>2</sub> ) et (c) le niobium est préalablement réduit sous forme Nb <sup>4+</sup> et oxydé sous forme Nb <sup>5+</sup> pendant la mesure (verre traité thermiquement à 680 °C pendant 3 h sous atm 90Ar/10H <sub>2</sub> et analysé sous air) .....	90
Figure 64: Spectres Raman déconvolués et normalisés des verres (60-x)P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -xNa <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> où x = 23, 27, 30 et 33 %mol.....	92
Figure 65: Spectres Raman normalisés des échantillons (60-x)P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -xNa <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> où x = 23, 27, 30 et 33 %mol et agrandissements des spectres entre 205 et 305 cm <sup>-1</sup> ainsi que 400 et 500 cm <sup>-1</sup> .....	93
Figure 66: Conductivité en fonction de la température à différentes fréquences pour les échantillons (a) 27P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -33Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (b) 30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (c) 33P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -27Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et (d) 37P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -23Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenus par des mesures enregistrées lors de la montée en température .....	107
Figure 67: Conductivité des verres (60-x)P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -xNa <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (où x=27, 30, 33 et 37 %mol) enregistrée à 10 Hz sous une tension de 0,1V obtenue des mesures enregistrées lors de la montée en température.....	108
Figure 68: Analyses XPS des verres 33P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -27Na <sub>2</sub> O-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (a) ayant subi un recuit à 650°C pendant 5 heures sous air et (b) ayant subi un traitement thermique pendant 1 heure à 475°C sous atmosphère partielle d'hydrogène 95N <sub>2</sub> /5H <sub>2</sub> .....	109

## Liste des abréviations et des sigles

DPPH :	2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyle
A :	Ampère
$I_A$ :	Amplitude du courant
$U_A$ :	Amplitude du potentiel
ATG :	Analyse Thermogravimétrique
$\theta$ :	Angle
$\theta_c$ :	Angle critique
$\phi$ :	Angle de phase
atm :	Atmosphère
BC :	Bande de conduction
BV :	Bande de valence
$\gamma$ :	Barrière d'énergie liée à la formation d'interface solide-liquide
$\Delta E_S$ :	Barrière d'énergie liée aux forces de contrainte
$\Delta E_B$ :	Barrière d'énergie liée aux interactions coulombiennes
DSC :	Calorimétrie différentielle à balayage ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
C :	Capacitance
$C_P$ :	Capacité calorifique
cm :	Centimètre
$B_0$ :	Champ magnétique
CCD :	<i>Charge Coupled Device</i>
$\alpha$ :	Coefficient d'absorption
$\alpha_d$ :	Coefficient de dilatation
COVs :	Composés Organiques Volatiles
$\chi_T$ :	Compressibilité
$k$ :	Constante de force de liaison
$h$ :	Constante de Planck
R :	Constante des gaz parfaits
I :	Courant
AC :	Courant alternatif
DC :	Courant continu
°C :	Degré Celsius
2D :	Deux dimensions
$\Phi$ :	Diamètre
DRX :	Diffraction des Rayons-X
eV :	Électron-volt
$E_a$ :	Énergie d'activation
$E_g$ :	Énergie de la bande interdite
$\Delta g$ :	Énergie libre
G :	Énergie libre de Gibbs

$\Delta g_v$ :	Énergie libre volumique
$E_{opt}$ :	Énergie optique
$E_{th}$ :	Énergie thermique
H :	Enthalpie
$Q^n$ :	Entité structurale de phosphate avec n oxygènes pontants
S :	Entropie
E :	Épaisseur
$g_e$ :	Facteur de Landé
A :	Facteur pré-exponentiel
$dQ/dt$ :	Flux de chaleur
$f$ :	Fréquence
$\nu$ :	Fréquence de vibration
$\omega$ :	Fréquence radiale
G :	Gauss
GHz :	Gigahertz
g :	Gramme
Hz :	Hertz
h :	Heure
$Z_{im}$ :	Impédance imaginaire
$Z_r$ :	Impédance réelle
L :	Inductance
$\infty$ :	Infini
IR :	Infrarouge
ICMCB :	Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
$I_0$ :	Intensité lumineuse du faisceau incident
$I$ :	Intensité lumineuse traversant l'échantillon
J :	Joule
K :	Kelvin
kHz :	Kilohertz
kJ :	Kilojoule
L :	Litre
$\lambda$ :	Longueur d'onde
d :	Longueur du trajet
$\beta$ :	Magnéton de Bohr
$Z_A$ :	Magnitude de l'impédance
$\rho$ :	Masse volumique
$\mu$ :	Masse réduite
MHz :	Mégahertz
$\mu\text{m}$ :	Micromètre
mg :	Milligramme
mL :	Millilitre

ms :	Milliseconde
mV :	Millivolt
mW :	Milliwatt
min :	Minute
$ Z $ :	Module de l'impédance
$\bar{S}$ :	Moment angulaire
$\bar{L}$ :	Moment cinétique orbital
$\bar{\mu}$ :	Moment magnétique
nm :	Nanomètre
$m_s$ :	Niveau d'énergie
$n_i$ :	Nombre de moles des espèces moléculaires i
s :	Nombre de spin
$m$ :	Nombre quantique magnétique
$n$ :	Nombre quantique principal
$l$ :	Nombre quantique secondaire
$\Omega$ :	Ohm
ONP :	Oxygène non pontant
OP :	Oxygène pontant
$\varepsilon$ :	Permittivité électrique d'un matériau
$\chi^{(1)}$ :	Polarisabilité
$\mu_i$ :	Potentiel chimique des espèces moléculaires i
U :	Potentiel électrique
%A :	Pourcentage d'absorption (absorbance)
%T :	Pourcentage de transmission (ou transmittance)
%mol :	Pourcentage molaire
P :	Pression
r :	Rayon
$r_c$ :	Rayon critique
X :	Réactance
$X_C$ :	Réactance capacitive
$X_L$ :	Réactance inductive
R :	Résistance électrique
$\sigma$ :	Résistivité du matériau
RMN :	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE :	Résonance Paramagnétique Électronique
s :	Seconde
S :	Siemens
XPS :	Spectroscopie Photoélectronique X ( <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> )
S :	Surface
C(T) :	Taux de croissance cristalline
$C_{max}$ :	Taux de croissance cristalline maximum

$I(T)$ :	Taux de nucléation
$N_{\max}$ :	Taux de nucléation maximum
$T$ :	Température
$T_c$ :	Température de cristallisation
$T_f$ :	Température de fusion
$T_K$ :	Température de Kauzmann
$T_g$ :	Température de transition vitreuse
$t$ :	Temps
$T$ :	Tesla
HT :	Traitement thermique
UV :	Ultraviolet
u. a. :	Unité arbitraire
$j$ :	Unité imaginaire
$\Delta I$ :	Variation du courant électrique
$\eta$ :	Viscosité
$c$ :	Vitesse de la lumière dans le vide
$v$ :	Vitesse de la lumière dans un milieu
$v$ :	Vitesse de refroidissement
$V$ :	Volt
$V_M$ :	Volume molaire
$V$ :	Volume spécifique

*À ma famille;*

*Nathalie, Paul, Françoise, François, Guylaine, Marie,  
Laurence, Evelyne, Amélie et Josiane*

*Ce n'est pas la fin du monde tant qu'il y a de la Fin de monde*

RDS

## Remerciements

Je tiens d'abord à remercier le professeur Younès Messaddeq de m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son laboratoire. Ce projet de maîtrise m'a permis de repousser mes limites et m'a permis d'acquérir de nombreuses connaissances théoriques et compétences expérimentales. J'aimerais aussi remercier Dr Thierry Cardinal de m'avoir permis de réaliser un stage dans son groupe de recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) au cours de l'été 2016. Ce fut une expérience extraordinaire et enrichissante qui m'a éclairée pour mes projets futurs. Je vous remercie pour tout le temps que vous m'avez consacré et ce, même après mon séjour en France. Je vous remercie finalement, ainsi que Evelyne Fargin, pour votre bel accueil dans votre groupe de recherche.

Je tiens spécialement à remercier mes deux senseis : Maxoudigliou Rioux et Guillaume «Sheitan» Salek pour tout ce que vous m'avez appris, mais avant tout pour notre belle complicité et amitié. Maxime, merci d'avoir partagé avec moi notre plaisir commun de la bière et du fromage, pour nos conneries et nos fous rires (Éééééé!). Guillaume, merci d'avoir été grandement présent pour moi et également pour toutes les niaiseries qu'on a pu dire. Je vous revois à Bordeaux mes deux meilleurs! Je remercie aussi Mickaël Blais-Roberge, mon collègue et avant tout ami. J'ai eu du plaisir à poursuivre mes études à la maîtrise avec toi suite à nos trois années de baccalauréat ensemble.

J'aimerais remercier Yannick Ledemi pour son aide apportée dans le cadre de mon projet de maîtrise et également Sandra Messaddeq pour les mesures de spectroscopie Raman.

J'aimerais également remercier plusieurs personnes de Bordeaux qui ont fait des analyses pour moi pendant et même après mon stage. Tout d'abord, Fabrice Mauvy et Sebastien Fourcades pour m'avoir grandement aidée lors de l'expérience et de la compréhension des analyses d'impédance complexe. Je remercie aussi Étienne Durand pour avoir effectué les analyses thermogravimétriques. Je remercie également Mathieu Duttine pour avoir effectué les analyses de résonance paramagnétique électronique. Je remercie finalement Sylvain Danto pour ton aide, tes nombreux conseils et tous nos repas pâtes!

Je tiens à remercier tous mes autres collègues et amis du groupe de recherche à Québec et celui de Bordeaux pour nos bons moments passés ensemble!

Finalement, je remercie sincèrement ma famille et mes amis qui m'ont appuyée et soutenue tout au long de mon parcours, dans tous les bons et les mauvais moments.

# Chapitre 1 - Introduction

## 1.1 État de l'art

### a) Les détecteurs de gaz

Les systèmes de détection de gaz sont utilisés dans de nombreux domaines et secteurs tels que le domaine médical, le domaine de la défense militaire, le secteur minier, le secteur de l'énergie, le secteur de l'environnement ainsi que dans l'industrie automobile. Ce sont des dispositifs qui assurent notamment le contrôle de la qualité, mais en premier lieu la sécurité des individus et de l'environnement. Les détecteurs de gaz permettent entre autres la détection de polluants atmosphériques, d'explosifs et également de gaz toxiques en plus de permettre la mesure du taux d'oxygène notamment dans le sang ou dans l'air.

Les détecteurs de gaz sont des dispositifs physico-chimiques qui mesurent une variation de signal suite à la modification d'une propriété spécifique en réponse à un stimulus. L'ensemble des détecteurs peuvent être classés en fonction des propriétés modulées, soit les propriétés thermiques, mécaniques, électriques et optiques [1]. La propriété est modifiée suite à une réaction physique ou chimique entre le matériau sensible du détecteur et la molécule d'intérêt, soit par adsorption, absorption, diffusion ou combustion. La variation de la propriété est ensuite convertie en un signal mesurable et permet d'obtenir une information qualitative ou quantitative sur le gaz à analyser.

Dans le cas des détecteurs thermoélectriques, une variation de température ( $\Delta T$ ) permet de mesurer une variation de courant électrique. Comme illustré à la Figure 1, ce type de détecteur est généralement formé d'un circuit thermoélectrique, composé de deux éléments chauffants dont un sert de référence (point B) et l'autre sur lequel est déposé un catalyseur (point A). Lorsqu'un gaz passe au-dessus de la surface catalytique chauffée, une combustion se produit. Étant une réaction exothermique, il y a un dégagement de chaleur qui est détecté et converti en un signal électrique.

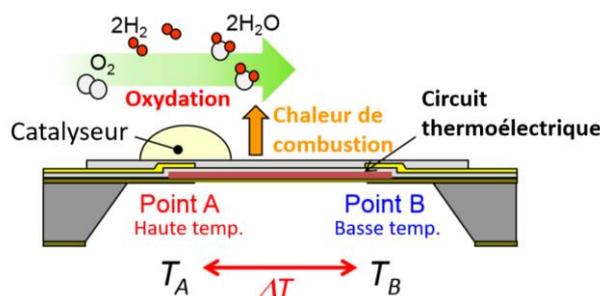
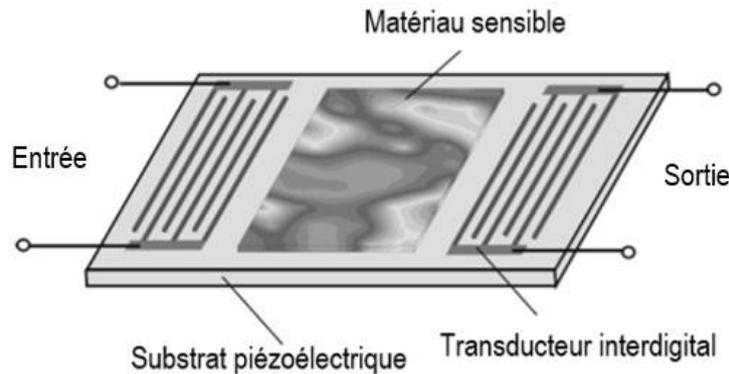


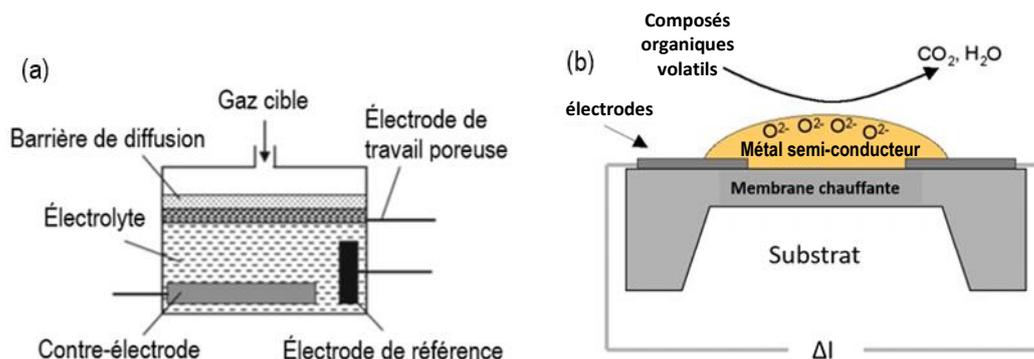
Figure 1: Schéma d'un détecteur de gaz thermoélectrique [2].

Un second type de détecteur permet de mesurer un signal électrique suite à une variation des propriétés mécaniques comme le capteur à ondes acoustiques de surface illustré à la Figure 2. Ce détecteur mesure une variation de fréquence d'oscillation et la convertit en un signal électrique. Le détecteur est composé d'un substrat piézoélectrique, par exemple le quartz, qui présente une fréquence d'oscillation qui lui est propre. Le matériau sensible est déposé sur ce substrat. Lorsqu'un gaz est adsorbé à la surface du matériau, il en résulte une augmentation de masse qui aura pour effet de polariser électriquement le substrat et ainsi faire varier sa fréquence d'oscillation.



**Figure 2: Schéma d'un capteur à ondes acoustiques de surface utilisé comme détecteur de gaz [3].**

Il existe également des détecteurs électriques dont les deux principales classes sont les détecteurs électrochimiques et les détecteurs à base de semi-conducteur tels qu'illustrés à la Figure 3 (a) et (b), respectivement.



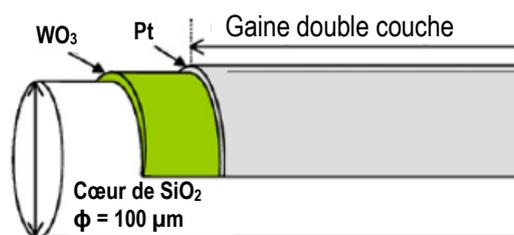
**Figure 3: Schéma d'un détecteur électrique (a) électrochimique [1] et (b) à base d'un semi-conducteur, utilisés pour la détection de gaz ( $\Delta I$  = variation du courant électrique) [4].**

Le détecteur électrochimique est constitué d'un électrolyte, généralement une solution aqueuse acide, en contact avec les électrodes, soit l'électrode de travail, la contre-électrode et l'électrode de référence. Cela permet la mesure d'une variation du courant électrique suite à une réaction d'oxydation ou de

réduction du gaz cible à l'électrode de travail. La réaction électrochimique conduit au gain ou à la perte d'un ou plusieurs électrons, ce qui engendre un courant électrique passant par le circuit externe. À la contre-électrode se produit la réaction électrochimique inverse. Le détecteur électrique à base d'un semi-conducteur engendre aussi la modification du signal électrique suite à une réaction d'oxydoréduction. Ce détecteur est constitué d'un substrat d'oxyde métallique, généralement l'étain [5], déposé sur un substrat isolant, généralement la silice. Ce détecteur est également composé d'un élément chauffant et d'électrodes. Le gaz cible est adsorbé à la surface du substrat et a pour effet de moduler sa conductivité électrique. Lors de l'analyse, le substrat est chauffé pour faciliter la réaction avec le gaz cible.

Finalement, les détecteurs optiques permettent de mesurer une variation de la transmission optique ou le déplacement de la bande d'absorption. Les détecteurs optiques sont classés en fonction de l'origine de l'absorption et ainsi en fonction de la région spectrale d'absorption. Les détecteurs de gaz optiques sont généralement développés sous forme de fibre optique, de capillaire ou de couche mince. L'absorption peut être due à des transitions électroniques dans l'ultraviolet (200-400 nm) ou dans le visible (400-750 nm) [6]. Elle peut aussi être causée par un phénomène de résonance plasmonique de surface généralement observé dans le visible [3], [7], [8]. L'absorption peut aussi être due à du transfert de charge entre deux métaux de transition, généralement dans la région du visible jusqu'au proche infrarouge (400-1500 nm) [5], [9], [10]. Finalement, elle peut être causée par les différents modes de vibration et d'élongation des molécules dans le proche et moyen infrarouge (750 et 14 000 nm) [11].

La Figure 4 illustre une fibre de silice sur laquelle ont été déposées une couche d'oxyde de tungstène ( $WO_3$ ) et une couche de platine métallique en vue de son utilisation comme détecteur d'hydrogène.

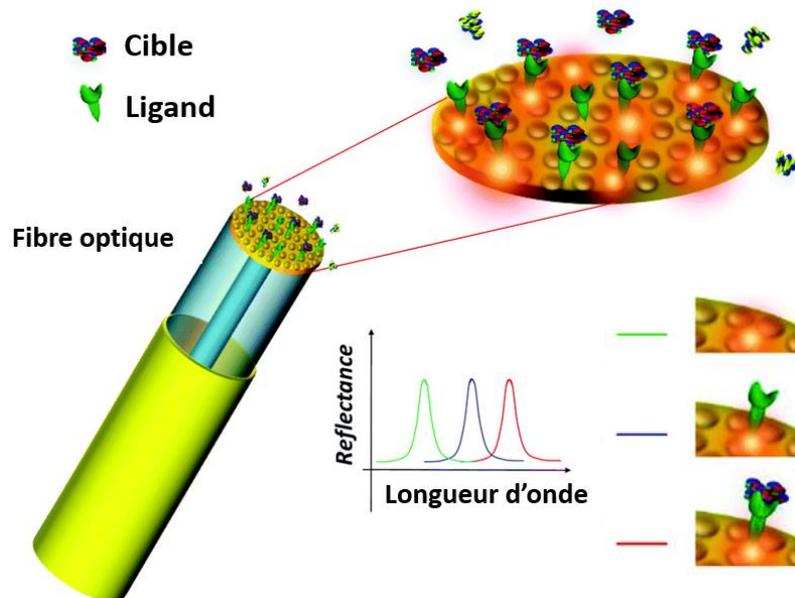


**Figure 4: Schéma d'une fibre optique à base de silice recouverte d'une couche de tungstate et d'une couche de platine utilisée pour la détection d'hydrogène ( $\phi$  = diamètre) [9].**

Les molécules d'hydrogène sont adsorbées à la surface du platine puis se dissocient en atomes par chemisorption dissociative. À l'interface entre la couche de platine et de tungstate, les atomes vont diffuser dans la couche de tungstate et favoriser la réduction de certains ions  $W^{6+}$  en  $W^{5+}$ . Une bande d'absorption dans le visible jusqu'au proche infrarouge est observée suite au transfert de charge entre

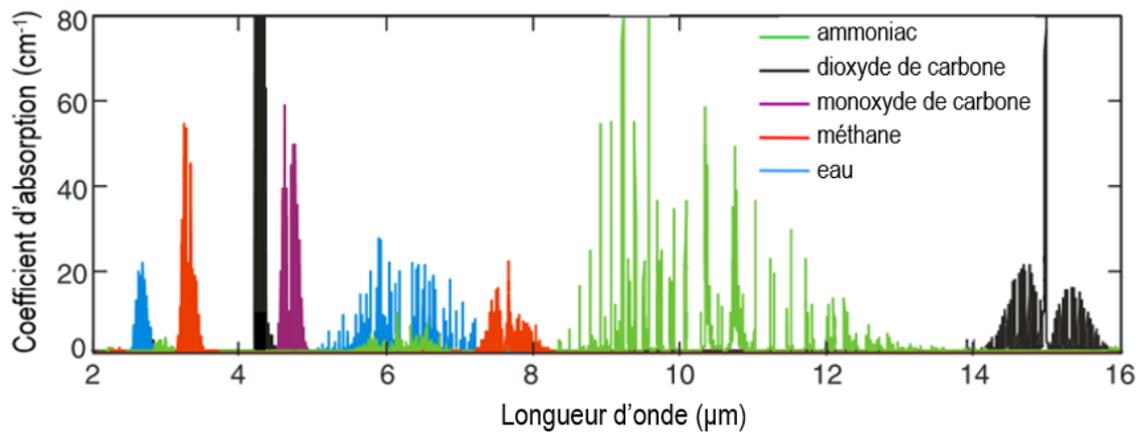
ces deux espèces. Le changement de couleur peut être détecté par réflexion à l'aide d'un faisceau se propageant dans la fibre. Dans ce cas-ci, le pourcentage de transmission permet de déterminer la concentration de gaz.

Une autre technique de détection optique repose sur le phénomène de résonance plasmonique de surface. Cette technique est utilisée en couche mince et permet de faire varier par exemple, la longueur d'onde maximale de réflexion du pic plasmonique suivant la concentration de la molécule cible liée aux ligands (Figure 5).



**Figure 5: Schéma d'un biodétecteur utilisant le phénomène de résonance plasmonique de surface sur la pointe d'une fibre optique [12].**

Des détecteurs optiques sont aussi développés dans la région du proche jusqu'au moyen infrarouge (750 et 14 000 nm) pour lesquels l'absorption varie en fonction des modes de vibration des molécules telle qu'illustrée à la Figure 6. Les molécules possèdent des énergies de vibration caractéristiques à leur structure et à la nature chimique des éléments qui les composent. Ainsi, les molécules d'ammoniac, de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone, de méthane et d'eau présenteront des bandes d'absorption à des régions spectrales différentes puisqu'elles possèdent des modes de vibration différents.



**Figure 6: Spectres d'absorption de molécules gazeuses (ammoniac, dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, méthane et eau) dans la région du proche au moyen infrarouge [11].**

Il existe une très grande variété de détecteurs de gaz dont le fonctionnement dépend de la molécule à détecter, mais également de l'environnement, plus précisément de l'atmosphère, de la pression et de la température. Certaines applications nécessitent l'utilisation de détecteurs à haute température et doivent ainsi être thermiquement résistants et sensibles à ces gammes de température. Par exemple, des détecteurs d'oxygène à haute température sont utilisés pour le contrôle des gaz d'échappement des voitures [13]. Les détecteurs de gaz à haute température sont également utilisés pour le contrôle de la qualité en métallurgie [14] ainsi que pour la détection de gaz de pétrole liquéfiés [15]. Parmi les détecteurs à haute température existants, les détecteurs à base d'oxydes métalliques sont les plus répandus tels que ceux à base d'oxyde d'étain, de zinc, de zirconium, de tungstène et de titane. En 2004, les détecteurs à base d'oxyde les plus étudiés sont formés à 35% d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) [5]. Les matériaux semi-conducteurs formés d'oxyde d'étain présentent une grande sensibilité pour une multitude de gaz tels que le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, les oxydes d'azote, l'hydrogène, l'oxygène et le méthane, mais démontrent une faible sélectivité. Dépendamment du gaz cible, ces matériaux permettent la détection de gaz sur différentes gammes de température variant entre 20 et 1000 °C. Par contre,  $\text{SnO}_2$  est thermodynamiquement instable à haute température. Également, les détecteurs à base d'étain présentent une très forte sensibilité à l'eau qui nécessite l'incorporation d'additifs. Finalement, malgré la sensibilité élevée pour de nombreux gaz et pour une forte gamme de température, les matériaux à base d'oxyde d'étain ne sont pas toujours compatibles avec les dispositifs de détection tout intégrés et ne permettent pas, dans ces cas, leur mise en marché. Pour permettre leur mise en marché, les systèmes de détection doivent être conçus au plus bas prix pour le plus petit format possible, mais également être simples à produire et reproductibles. Les dispositifs de détection requièrent l'assemblage de plusieurs matériaux qui formeront les composantes électroniques telles que les électrodes et les composantes non électroniques comme le substrat et le

matériau sensible au gaz cible. Ces matériaux nécessitent l'utilisation d'une méthode d'assemblage compatible entre eux qui doit prendre en compte la température de mise en forme, mais également les propriétés thermomécaniques comme le coefficient d'expansion thermique.

Ainsi, plusieurs études se sont plutôt tournées sur les propriétés optiques des métaux de transition tels que l'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ), l'oxyde de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ) et l'oxyde de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) afin d'évaluer leur potentiel dans les systèmes de détection de gaz. Ces composés permettent d'observer un changement de couleur en fonction de leur état d'oxydation. L'état d'oxydation de ces métaux de transition est influencé, entre autres, suivant les conditions de pression et de température. La présence de molécules gazeuses réductrices comme l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) ou oxydantes comme l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) influence l'état d'oxydation de ces composés. Ces différents composés sont grandement étudiés dans les matériaux cristallins, mais également dans les matériaux vitreux et plus particulièrement dans les verres de phosphates. Les matériaux vitreux permettent d'obtenir des matériaux optiquement transparents à beaucoup plus faible coût que pour les matériaux cristallins qui nécessitent d'être sous forme de monocristaux. Également, les matériaux vitreux se distinguent des matériaux cristallins par leurs propriétés rhéologiques qui permettent une mise en forme variée et adaptée à l'application visée. Un bref état de l'art est présenté dans la section suivante sur les verres de phosphates à base d'oxydes de métaux de transition.

#### **b) Les verres de phosphates à base d'oxydes de métaux de transition**

Les métaux de transition présentent un grand intérêt dans le domaine de la détection de gaz puisque lorsqu'ils présentent différents états de valence, ils permettent d'observer une variation des propriétés optiques suivant les conditions de pression et de température. Dans le cadre de notre projet, les matériaux vitreux à base d'oxydes de métaux de transition nous ont particulièrement intéressés et plus particulièrement les verres de phosphates. Une brève description de quelques matrices vitreuses de phosphates dans lesquelles sont incorporés des oxydes de métaux de transition est présentée dans cette section.

Ces oxydes, d'état d'oxydation principal  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{Nb}^{5+}$ , sont des composés transparents dans le visible ou faiblement colorés de par la nature élevée de leur bande interdite. Lorsque ces espèces sont réduites partiellement en espèces  $\text{W}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$  et  $\text{Nb}^{4+}$  respectivement, elles présentent une coloration allant du bleu ou vert jusqu'au noir. Les réactions d'oxydoréduction dans les verres sont grandement influencées par les caractéristiques du matériau telles que la nature et le rapport stœchiométrique des constituants chimiques. De plus, elles sont influencées par les conditions de synthèse et de traitements thermiques telles que la température, le temps et l'atmosphère. Le Tableau 1 présente la synthèse des couleurs observées en fonction de la composition et des conditions expérimentales pour les différents verres de phosphates présentés dans cette section.

**Tableau 1. Synthèse des propriétés optiques observées pour les verres de phosphates en fonction de la composition et des conditions expérimentales**

Composition (%mol)	Conditions expérimentales	Couleur	Réf.
<b>Influence de la composition</b>			
NaPO <sub>3</sub>	Synthèse à 400 °C pendant 60 min puis à 1000 °C pendant 30 min sans recuit	Incolore	[16]
90NaPO <sub>3</sub> -10WO <sub>3</sub>		Incolore	[16]
80NaPO <sub>3</sub> -20WO <sub>3</sub>		Incolore	[16]
70NaPO <sub>3</sub> -30WO <sub>3</sub>		Incolore	[16]
60NaPO <sub>3</sub> -40WO <sub>3</sub>		Incolore	[16]
50NaPO <sub>3</sub> -50WO <sub>3</sub>		Bleu	[16]
40NaPO <sub>3</sub> -60WO <sub>3</sub>		Bleu foncé	[16]
90NaPO <sub>3</sub> -10MoO <sub>3</sub>		Vert	[16]
80NaPO <sub>3</sub> -20MoO <sub>3</sub>		Vert foncé	[16]
70NaPO <sub>3</sub> -30MoO <sub>3</sub>		Noir	[16]
60NaPO <sub>3</sub> -40MoO <sub>3</sub>		Noir	[16]
50NaPO <sub>3</sub> -50MoO <sub>3</sub>		Noir	[16]
40NaPO <sub>3</sub> -60MoO <sub>3</sub>		Noir	[16]
49,8NaPO <sub>3</sub> -50WO <sub>3</sub> -0,2CeO <sub>2</sub>		Jaune foncé	[16]
39,8NaPO <sub>3</sub> -60WO <sub>3</sub> -0,2CeO <sub>2</sub>		Orange	[16]
48,5NaPO <sub>3</sub> -50WO <sub>3</sub> -0,5Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Na <sub>2</sub> O	Synthèse à 750 °C pendant 2 h puis à 1000 °C pendant 30 min sans recuit	Jaune	[16]
38,5NaPO <sub>3</sub> -60WO <sub>3</sub> -0,5Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Na <sub>2</sub> O		Vert foncé	[16]
40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -7,5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -52,5SrO	Synthèse entre 1350 et 1450 °C pendant 30 min et recuit à 550 °C pendant 5 h	Incolore	[17]
40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -50SrO		Incolore	[17]
40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -15Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -45SrO		Incolore	[17]
40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -20Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40SrO		Incolore	[17]
40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -25Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -35SrO		Bleu foncé	[17]
60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40SrO		Incolore	[17]
55P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40SrO		Bleu clair	[17]
50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40SrO		Bleu	[17]
45P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -15Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40SrO		Bleu foncé	[17]
40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -20Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40SrO		Incolore	[17]
65P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30SrO		Bleu clair	[17]
60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -35SrO		Bleu clair	[17]

55P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40SrO	Synthèse entre 1350 et 1450 °C pendant 30 min et recuit à 550 °C pendant 5 h	Bleu clair	[17]
50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -45SrO		Incolore	[17]
45P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -50SrO		Incolore	[17]

#### Influence des conditions de synthèse

30PO <sub>5/2</sub> -10WO <sub>3</sub> -25NbO <sub>5/2</sub> -10BaO-25NaO <sub>1/2</sub>	Synthèse 1100 °C pendant 1 h sans recuit	Jaune pâle	[18]
30PO <sub>5/2</sub> -10WO <sub>3</sub> -25NbO <sub>5/2</sub> -10BaO-25NaO <sub>1/2</sub>	Synthèse 1200 °C pendant 1 h sans recuit	Jaune	[18]
30PO <sub>5/2</sub> -10WO <sub>3</sub> -25NbO <sub>5/2</sub> -10BaO-25NaO <sub>1/2</sub>	Synthèse 1300 °C pendant 1 h sans recuit	Bleu	[18]
30PO <sub>5/2</sub> -10WO <sub>3</sub> -25NbO <sub>5/2</sub> -10BaO-25NaO <sub>1/2</sub>	Synthèse 1400 °C pendant 1 h sans recuit	Bleu foncé	[18]
70NaPO <sub>3</sub> -30MoO <sub>3</sub>	Synthèse à 850 °C pendant 30 min sans recuit	Vert pâle	[16]
70NaPO <sub>3</sub> -30MoO <sub>3</sub>	Synthèse à 1000 °C pendant 30 min sans recuit	Vert foncé	[16]
70NaPO <sub>3</sub> -30MoO <sub>3</sub>	Synthèse à 1150 °C pendant 30 min sans recuit	Noir	[16]
50NaPO <sub>3</sub> -50WO <sub>3</sub>	Synthèse à 850 °C pendant 30 min sans recuit	Marron	[16]
50NaPO <sub>3</sub> -50WO <sub>3</sub>	Synthèse à 1150 °C pendant 30 min sans recuit	Noir	[16]
50NaPO <sub>3</sub> -50WO <sub>3</sub>	Synthèse à 1150 °C pendant 30 min puis refroidissement lent (1 °C/min) jusqu'à T <sub>p</sub> sans recuit	Jaune pâle	[16]

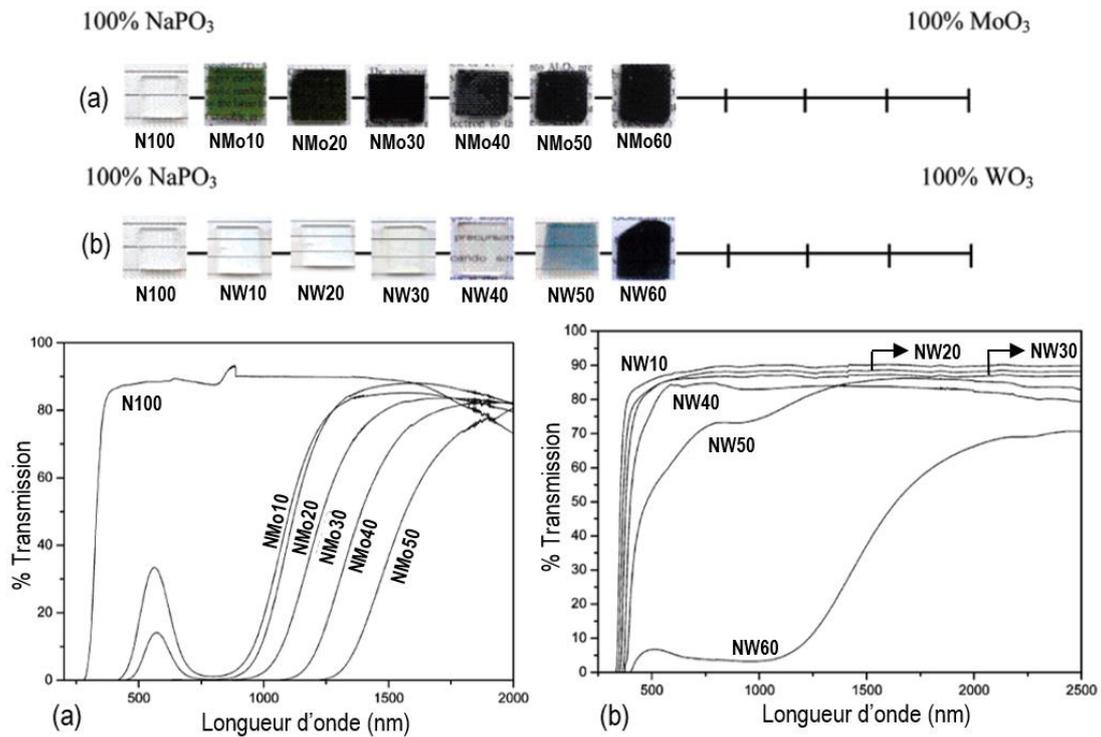
#### Influence des conditions de recuit

30PO <sub>5/2</sub> -10WO <sub>3</sub> -25NbO <sub>5/2</sub> -10BaO-25NaO <sub>1/2</sub>	Synthèse à 1400 °C pendant 2 h puis recuit à 500 °C pendant 24 h sous air		Jaune pâle	[18]
30PO <sub>5/2</sub> -10WO <sub>3</sub> -25NbO <sub>5/2</sub> -10BaO-25NaO <sub>1/2</sub>	Synthèse à 1400 °C pendant 2 h puis recuit à 500 °C pendant 16 h sous air	HT 300 °C/ 3 h sous vapeur d'eau	Jaune pâle	[18]
30PO <sub>5/2</sub> -10WO <sub>3</sub> -25NbO <sub>5/2</sub> -10BaO-25NaO <sub>1/2</sub>		HT 350 °C/ 3 h sous vapeur d'eau	Bleu pâle	[18]
30PO <sub>5/2</sub> -10WO <sub>3</sub> -25NbO <sub>5/2</sub> -10BaO-25NaO <sub>1/2</sub>		HT 400 °C/ 3 h sous vapeur d'eau	Bleu pâle	[18]
30PO <sub>5/2</sub> -10WO <sub>3</sub> -25NbO <sub>5/2</sub> -10BaO-25NaO <sub>1/2</sub>		HT 450 °C/ 3 h sous vapeur d'eau	Bleu	[18]
30PO <sub>5/2</sub> -10WO <sub>3</sub> -25NbO <sub>5/2</sub> -10BaO-25NaO <sub>1/2</sub>		HT 500 °C/ 3 h sous vapeur d'eau	Bleu foncé	[18]

30PO <sub>5/2</sub> -10WO <sub>3</sub> -25NbO <sub>5/2</sub> - 10BaO-25NaO <sub>1/2</sub>	Synthèse à 1400 °C pendant 2 h sous air	Aucun HT	Jaune pâle	[18]
30PO <sub>5/2</sub> -10WO <sub>3</sub> -25NbO <sub>5/2</sub> - 10BaO-25NaO <sub>1/2</sub>		Recuit à 500 °C/ 1 h sous air	Jaune pâle (périphérie) et bleu pâle (centre)	[18]
30PO <sub>5/2</sub> -10WO <sub>3</sub> -25NbO <sub>5/2</sub> - 10BaO-25NaO <sub>1/2</sub>		Recuit à 500 °C/ 4 h sous air	Bleu	[18]
30PO <sub>5/2</sub> -10WO <sub>3</sub> -25NbO <sub>5/2</sub> - 10BaO-25NaO <sub>1/2</sub>		Recuit à 500 °C/ 16 h sous air	Bleu foncé	[18]

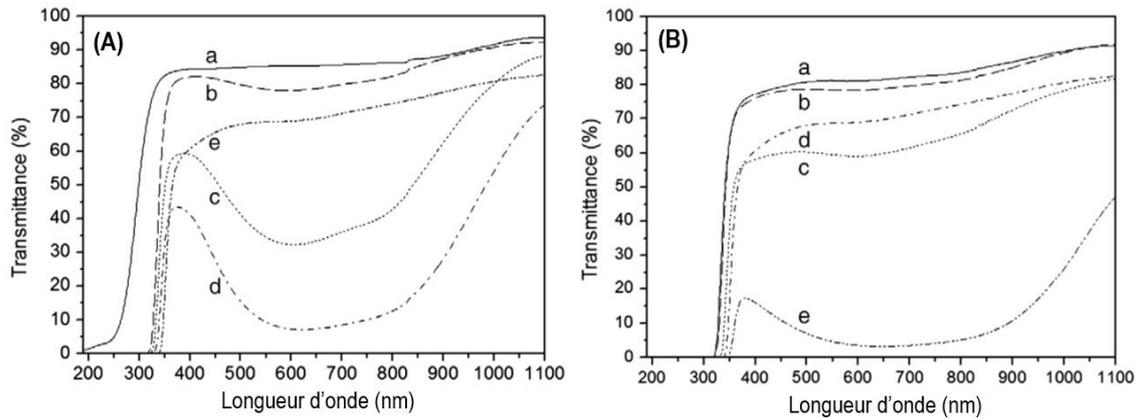
\*HT = Traitement thermique

En 2008, Poirier et *al.* [16] ont étudié les propriétés optiques du molybdate et du tungstate en fonction de leur concentration dans les verres de phosphates de sodium (100-x)NaPO<sub>3</sub>-xMoO<sub>3</sub> et (100-x)NaPO<sub>3</sub>-xWO<sub>3</sub> où x varie entre 10 et 60 %mol. Ces verres ont tous été réalisés dans les mêmes conditions de synthèse, soit d'abord à 400 °C pendant une heure puis à 1000 °C pendant 30 minutes. L'incorporation d'un oxyde métallique permet d'observer l'apparition d'une bande d'absorption dans la région du visible jusqu'au proche infrarouge. Cette bande d'absorption, présentée sur les spectres de transmission de la Figure 7, s'intensifie et s'élargit vers le proche infrarouge plus la concentration en oxyde métallique augmente. À partir de seulement 10 %mol en MoO<sub>3</sub>, le verre présente une coloration verte tandis que le verre de tungstate présente une coloration bleue à partir de 50 %mol. Cette bande d'absorption est caractéristique de la présence d'espèces Mo<sup>5+</sup> et W<sup>5+</sup>, respectivement. Poirier et *al.* [16] suggèrent que l'absorption est due à deux phénomènes de transfert de charge, le premier étant le transfert de charge intra-atomique correspondant à une transition d-d puisque ces cations métalliques possèdent un électron célibataire dans les couches électroniques d à ces états d'oxydation respectifs. Le second phénomène, qui marque plus fortement l'absorption des verres dans la région du visible jusqu'au proche infrarouge, est causé au transfert de charge d'intervalence défini par le transfert de charge entre une espèce réduite W<sup>5+</sup> ou Mo<sup>5+</sup> et une espèce oxydée W<sup>6+</sup> ou Mo<sup>6+</sup>, respectivement. Ainsi, une plus forte concentration en tungstate ou molybdate permet d'obtenir une absorption relative plus intense due à la plus grande proportion d'espèces respectives de W<sup>4+</sup> et Mo<sup>5+</sup> et au nombre plus élevé de liaisons W-O-W et Mo-O-Mo. Poirier et *al.* [16] suggèrent que la plus forte capacité du molybdène à se réduire est expliquée par la formation d'agglomérats et ce même à faible concentration contrairement au tungstène qui s'agglomère seulement à forte concentration.

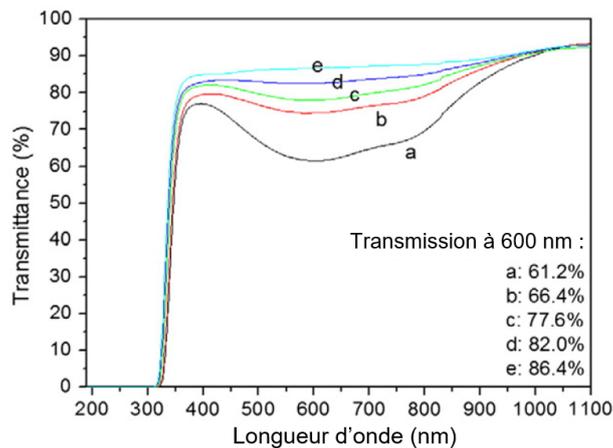


**Figure 7: Photographies et spectres de transmission UV-visible des verres (a)  $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$  et (b)  $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$  où  $x = 0, 10, 20, 30, 40, 50$  et  $60$  %mol. (N=NaPO<sub>3</sub>, Mo=MoO<sub>3</sub>, W=WO<sub>3</sub> et le nombre représente la composition molaire de l'oxyde de métal de transition) [16].**

En 2011, Chu et al. [17] ont aussi évalué l'influence de la composition sur l'état d'oxydation du niobium dans des verres de niobophosphates  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-SrO}$  dont  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  varie entre 0 et 25 %mol et SrO varie entre 30 et 52,5 %mol. Ces verres ont été préparés entre 1350 et 1450 °C dépendamment de la composition pendant 30 minutes sous air puis recuits à 550 °C pendant 5 heures. Chu et al. [17] constatent qu'une plus forte concentration en niobate permet d'obtenir une absorption relative plus intense causé par la plus grande proportion possible d'espèces  $\text{Nb}^{4+}$  et au nombre plus élevé de liaisons Nb-O-Nb. Par ailleurs, lorsque le ratio  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SrO}$  est supérieur à un, le verre présente une coloration bleue, et ce même avec seulement 5 %mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Les spectres de transmission de ces systèmes ternaires sont présentés aux Figures 8 et 9. Le ratio entre les phosphates et le métal alcalin ou alcalino-terreux permet de moduler l'intensité d'absorption dans la région de l'UV-visible en favorisant l'oxydation ou la réduction du niobium.



**Figure 8: Spectres de transmission des verres (A)  $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Nb}_2\text{O}_5-40\text{SrO}$  où (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 5$ , (c)  $x = 10$ , (d)  $x = 15$  et (e)  $x = 20$  %mol et (B)  $40\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(60-x)\text{SrO}$  où (a)  $x = 7.5$ , (b)  $x = 10$ , (c)  $x = 15$ , (d)  $x = 20$  et (e)  $x = 25$  %mol suite à leur synthèse entre 1350 et 1450 °C pendant 30 minutes sous air puis recuits à 550 °C pendant 5 heures [17].**



**Figure 9: Spectres de transmission UV-visible des verres  $x\text{P}_2\text{O}_5-5\text{Nb}_2\text{O}_5-(95-x)\text{SrO}$  où (a)  $x = 65$ , (b)  $x = 60$ , (c)  $x = 55$ , (d)  $x = 50$  et (e)  $x = 45$  %mol suite à leur synthèse entre 1350 et 1450 °C pendant 30 minutes sous air puis recuits à 550 °C pendant 5 heures [17].**

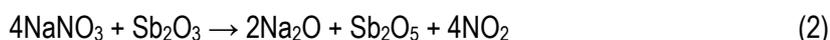
En 2008, Poirier *et al.* [16] ont également étudié l'effet de l'incorporation d'un agent oxydant à la matrice vitreuse de phosphates de sodium à base de molybdate ou de tungstate  $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$  et  $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{WO}_3$  tel qu'illustré à la Figure 10. L'incorporation d'un agent oxydant tel que l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) ou le couple oxydant d'oxyde d'antimoine et de nitrate de sodium ( $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{NaNO}_3$ ) a pour but d'obtenir des verres transparents en réoxydant les espèces d'oxydes de tungstène ou de molybdène. Les verres contenant le  $\text{CeO}_2$  ont été réalisés dans les mêmes conditions de synthèse que les verres sans agent oxydant, soit d'abord à 400 °C pendant une heure puis à 1000 °C pendant 30

minutes. Le CeO<sub>2</sub> permet d'oxyder entièrement les espèces W<sup>5+</sup> en W<sup>6+</sup> en se réduisant lui-même en espèces Ce<sup>3+</sup> selon l'équation redox suivante :



$$(E^{\circ}_{W(VI) \rightarrow W(V)} = -0,029 \text{ V et } E^{\circ}_{Ce(IV) \rightarrow Ce(III)} = 1,70 \text{ V})$$

L'incorporation de cet agent oxydant permet en effet d'éliminer la bande d'absorption dans la région du visible et du proche infrarouge. Par contre, ce composé possède une énergie de bande interdite plus faible que celle des verres et confère ainsi au verre une coloration jaune-orange. Les verres contenant le couple oxydant Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub>, ont quant à eux subi un prétraitement de 2 heures à 750 °C puis ont été laissés 30 minutes au four à 1000 °C. Le prétraitement à 750°C favorise l'oxydation de l'antimoine selon l'équation suivante :



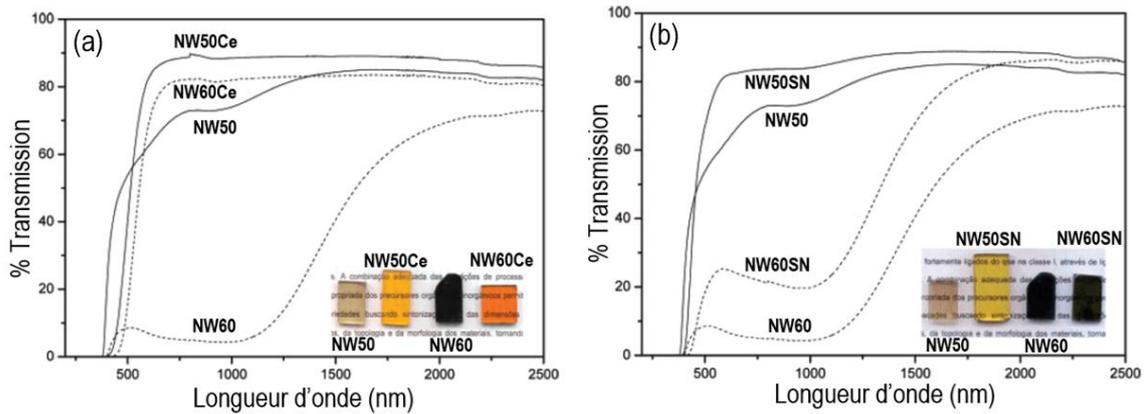
Durant la fusion, soit à 1000 °C, l'oxyde d'antimoine se dissocie pour produire de l'oxygène gazeux selon l'équation chimique suivante :



La formation d'oxygène gazeux favorise ensuite la réduction des espèces métalliques selon l'équation chimique suivante :

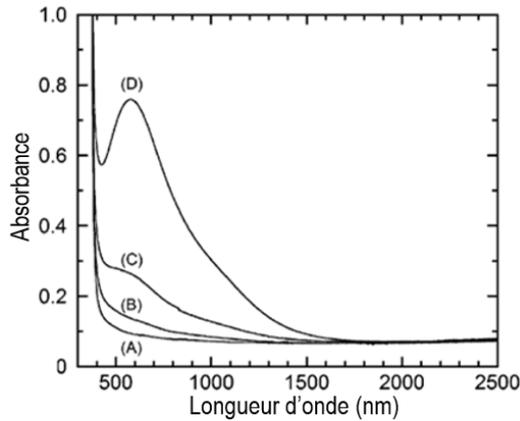


Le mélange Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub> permet d'oxyder partiellement le verre contenant 50 %mol de WO<sub>3</sub>, mais n'oxyde que très peu les espèces W<sup>5+</sup> dans le verre contenant 60 %mol de WO<sub>3</sub>. Quant à l'oxyde de molybdène, l'introduction d'agents oxydants dans les verres n'est pas une technique efficace et ne permet pas de diminuer la bande d'absorption caractéristique des espèces Mo<sup>5+</sup>. Poirier et *al.* [16] suggèrent que la différence de potentiel redox de la réaction d'oxydoréduction entre le molybdène et le cérium ne favorise pas la réduction du cérium. Il suggère également qu'il y ait une trop grande proportion d'espèces réduites Mo<sup>5+</sup> par rapport aux espèces oxydées Ce<sup>4+</sup>. De plus, le potentiel oxydant du molybdène serait plus fort que celui du couple Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub>.



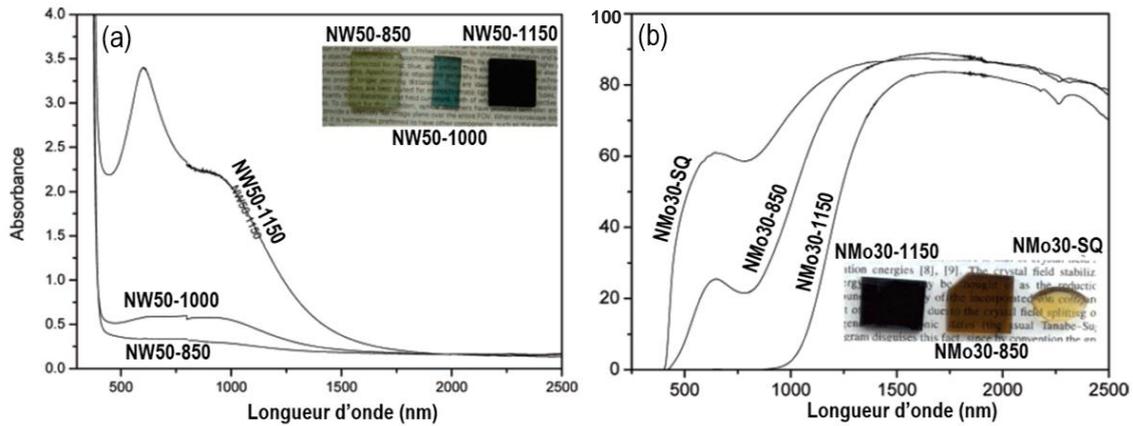
**Figure 10: Spectres de transmission UV-visible des verres (a)  $50\text{NaPO}_3\text{-}50\text{WO}_3$  (NW50),  $40\text{NaPO}_3\text{-}60\text{WO}_3$  (NW60),  $49,8\text{NaPO}_3\text{-}50\text{WO}_3\text{-}0,2\text{CeO}_2$  (NW50Ce) et  $39,8\text{NaPO}_3\text{-}60\text{WO}_3\text{-}0,2\text{CeO}_2$  (NW60Ce) ainsi que (b)  $50\text{NaPO}_3\text{-}50\text{WO}_3$  (NW50),  $40\text{NaPO}_3\text{-}60\text{WO}_3$  (NW60),  $48,5\text{NaPO}_3\text{-}50\text{WO}_3\text{-}0,5\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-}1\text{Na}_2\text{O}$  (NW50SN) et  $38,5\text{NaPO}_3\text{-}60\text{WO}_3\text{-}0,5\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-}1\text{Na}_2\text{O}$  (NW60SN) [16].**

En 2006, une étude a été réalisée par Tawarayama et *al.* [18] sur les effets de la température de fusion sur l'état d'oxydation des oxydes de métaux de transition dans un verre de phosphates constitué de tungstate et de niobate de composition  $30\text{PO}_{5/2}\text{-}10\text{WO}_3\text{-}25\text{NbO}_{5/2}\text{-}10\text{BaO}\text{-}25\text{NaO}_{1/2}$  (%mol). Ils ont d'abord étudié les propriétés optiques de ce verre en fonction de la température de fusion sous air des précurseurs telles qu'illustrées à la Figure 11. Les quatre échantillons ont été préparés entre 1100 et 1400 °C pendant une heure sans subir de recuit pour éviter la décoloration des verres. Ils observent que plus la température de fusion des précurseurs augmente, plus le verre est coloré pour un même cycle de refroidissement. Ce phénomène de coloration est attribué à la réduction partielle des espèces  $\text{W}^{6+}$  en  $\text{W}^{5+}$ , impliquant des processus de transfert d'intervallence ( $\text{W}^{6+}\text{-}\text{W}^{5+}$ ) induisant une forte absorption dans le visible et qui devient de plus en plus importante avec la température de fusion des précurseurs.



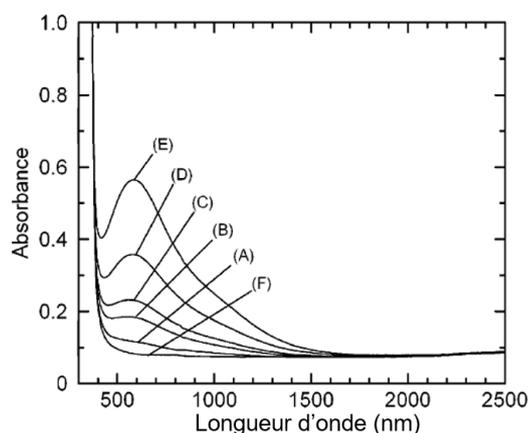
**Figure 11: Spectres d'absorption UV-visible des verres  $30\text{PO}_{5/2}$ - $10\text{WO}_3$ - $25\text{NbO}_{5/2}$ - $10\text{BaO}$ - $25\text{NaO}_{1/2}$  préparés à des températures de fusion (A)  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , (B)  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , (C)  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  et (D)  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 heure [18].**

Cette même observation a été faite par Poirier et *al.* en 2008 [16] sur les verres de phosphates à base de molybdate et tungstate de composition  $70\text{NaPO}_3$ - $30\text{MoO}_3$  et  $50\text{NaPO}_3$ - $50\text{WO}_3$  (%mol) où leur coloration est attribuée au transfert d'intervalence suite à la réduction partielle des espèces  $\text{Mo}^{6+}$  en  $\text{Mo}^{5+}$  et  $\text{W}^{6+}$  en  $\text{W}^{5+}$ , respectivement (Figure 12). Les verres à base de molybdène ont été préparés à  $850$ ,  $1000$  et  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes puis ont subi une trempe lors de la coulée du liquide dans un moule préchauffé à la température de transition vitreuse. Plus la température de fusion augmente, plus la bande d'absorption s'intensifie. Le même phénomène est observé pour les verres à base de molybdène préparés à  $850$  et  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ . Une des explications proposées par Poirier et *al.* [16] serait liée à une oxydation préférentielle des ions  $\text{O}^{2-}$  en  $\text{O}_2$  gazeux aux dépens de ces différents métaux de transition à degré d'oxydation variable. Cette réaction d'oxydation engendrerait une déficience en oxygène dans la phase liquide lors de la fusion et donne lieu à des sites vacants en oxygène dans le réseau vitreux. En plus d'étudier l'effet de la température de synthèse, Poirier et *al.* [16] ont étudié l'influence du taux de refroidissement sur l'état d'oxydation du molybdène dans le verre  $70\text{NaPO}_3$ - $30\text{MoO}_3$ . Ce verre a été préparé à  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes puis a été refroidi lentement jusqu'à la température pièce selon un taux de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{minute}$  plutôt que de subir une trempe dans un moule préchauffé. Un refroidissement plus lent permet d'obtenir un verre plus transparent en favorisant la réoxydation des espèces métalliques. Cet effet est expliqué par la réoxydation progressive d'espèces  $\text{Mo}^{5+}$  en espèces  $\text{Mo}^{6+}$  lors du refroidissement induit par la réduction de l'oxygène gazeux en espèces  $\text{O}^{2-}$  incorporées dans le liquide.



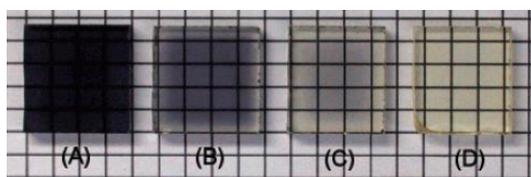
**Figure 12: Spectres d'absorption UV-visible (a) des verres  $50\text{NaPO}_3\text{-}50\text{WO}_3$  préparés à des températures de fusion de  $850\text{ °C}$  (NW50-850),  $1000\text{ °C}$  (NW50-1000) et  $1150\text{ °C}$  (NW50-1150) pendant 30 minutes et (b) des verres  $70\text{NaPO}_3\text{-}30\text{MoO}_3$  préparés à des températures de fusion de  $850\text{ °C}$  (NMo30-850),  $1150\text{ °C}$  (NMo30-1150) pendant 30 minutes ainsi que préparé à  $1150\text{ °C}$  pendant 30 minutes puis refroidi lentement selon un taux de  $1\text{ °C/min}$  (NMo30-SQ) [16].**

Tawarayama *et al.* [18] ont également étudié la cinétique de réduction et d'oxydation dans le verre de phosphates constitué de tungstate et de niobate de composition  $30\text{PO}_{5/2}\text{-}10\text{WO}_3\text{-}25\text{NbO}_{5/2}\text{-}10\text{BaO}\text{-}25\text{NaO}_{1/2}$  (%mol), suite à un traitement thermique réducteur sous la température de transition vitreuse. Les échantillons utilisés ont été préparés à  $1400\text{ °C}$  pendant deux heures puis traités thermiquement sous air à  $500\text{ °C}$  pendant 16 heures avant de subir un traitement thermique réducteur. Tawarayama *et al.* proposent un mécanisme de coloration suite à un traitement thermique sous hydrogène ou sous vapeur d'eau impliquant l'adsorption à la surface du verre des molécules  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  suivie de la dissociation de ces molécules en ions  $\text{H}^+$  ainsi qu'en oxygène gazeux dans le cas de l'eau. La coloration des verres est causée par le transfert d'électron entre deux espèces de degrés d'oxydation différents, ce qui implique la réduction locale des espèces  $\text{W}^{6+}$  en  $\text{W}^{5+}$  où les protons  $\text{H}^+$  sont associés aux espèces  $\text{W}^{5+}$  servant à compenser la charge électronique. Tawarayama *et al.* [18] ont observé que plus la température de traitement thermique augmente, plus la réduction du tungstène se fait rapidement et se traduit par une augmentation de l'absorption dans le visible telle qu'illustrée à la Figure 13. Leurs analyses de RPE ne révèlent pas la présence de  $\text{Nb}^{4+}$ , un ion paramagnétique, malgré la forte concentration en niobate dans le verre. La coloration du verre est donc attribuée à la réduction partielle du tungstène uniquement. Le tungstène est un meilleur oxydant que le niobium, suivant leur potentiel d'oxydoréduction, ce qui favorise la réduction des espèces  $\text{W}^{6+}$  en espèces  $\text{W}^{5+}$  au détriment des espèces  $\text{Nb}^{5+}$  en espèces  $\text{Nb}^{4+}$ .



**Figure 13: Spectres d'absorption UV-visible du verre 30PO<sub>5/2</sub>-10WO<sub>3</sub>-25NbO<sub>5/2</sub>-10BaO-25NaO<sub>1/2</sub> traité pendant 3 h sous vapeur d'eau à (A) 300 °C, (B) 350 °C, (C) 400 °C, (D) 450 °C et (E) 500 °C. La courbe (F) est obtenue en faisant un traitement thermique à 500 °C pendant 24 h sous air sur le verre (E) [18].**

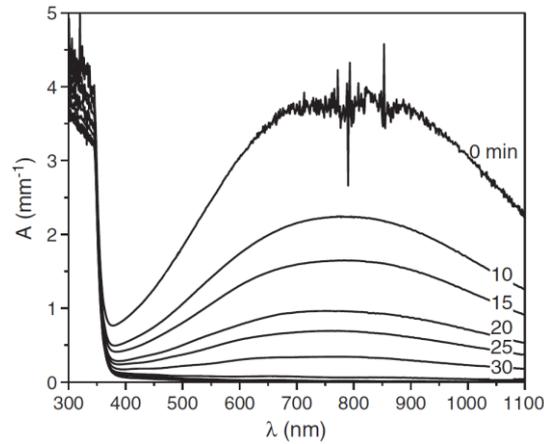
Tawarayama et al. [18] ont aussi effectué un traitement thermique sous atmosphère inerte d'azote sur le verre de phosphates 30PO<sub>5/2</sub>-10WO<sub>3</sub>-25NbO<sub>5/2</sub>-10BaO-25NaO<sub>1/2</sub>, mais n'ont constaté aucune absorption dans le visible, caractéristique de la réduction du tungstène, comme celle observée lors d'un traitement thermique sous atmosphère réductrice. Ils ont également effectué un traitement thermique oxydant sur des verres de phosphates de composition 30PO<sub>5/2</sub>-10WO<sub>3</sub>-25NbO<sub>5/2</sub>-10BaO-25NaO<sub>1/2</sub>. La Figure 14 est une représentation visuelle des verres avant et après les traitements thermiques réducteurs. La coloration bleu foncé du verre présenté à la Figure 14 (A) est observée à l'origine de la synthèse sous air à 1400 °C pendant deux heures et est expliquée par la présence d'ions H<sup>+</sup> au sein du réseau. Une décoloration proportionnelle au temps de recuit, de la surface vers le centre du verre a été mise en évidence. Tawarayama et al. [18] suggèrent que l'oxydation du verre est due à la formation d'eau entre l'oxygène de l'air et les espèces H<sup>+</sup> suite à leur diffusion vers l'extérieur.



**Figure 14: Image des verres 30PO<sub>5/2</sub>-10WO<sub>3</sub>-25NbO<sub>5/2</sub>-10BaO-25NaO<sub>1/2</sub> préparés à 1400 °C pendant 2 h suite à un traitement thermique oxydant sous air à 500 °C pendant (A) 0 h, (B) 1 h, (C) 4 h et (D) 16 h [18].**

Ghussn et al. [19] ont aussi évalué la cinétique d'oxydation pour les verres de phosphates de niobium de composition 37P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-23K<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> telle qu'illustrée à la Figure 15. Le verre est initialement traité

sous atmosphère réductrice (99%N<sub>2</sub>/1%H<sub>2</sub>) pendant 12 heures à la température de transition vitreuse, soit 730°C et présente une coloration bleu-noir. Ils ont ensuite traité ce verre à 730 °C sous oxygène entre 10 et 30 minutes et ont également observé une décoloration qui s'explique par l'oxydation de Nb<sup>4+</sup> en espèces Nb<sup>5+</sup>.



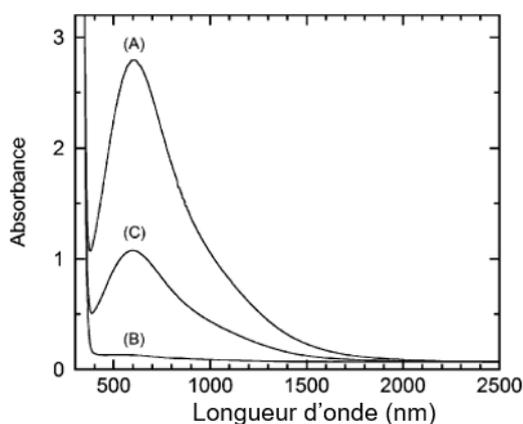
**Figure 15: Spectres d'absorption UV-visible du verre de composition 37P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-23K<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suite à un traitement thermique sous atmosphère d'O<sub>2</sub> à 730 °C pendant 0, 10, 15, 20, 25 et 30 minutes [19].**

Les analyses RPE démontrent la présence de Nb<sup>4+</sup> après traitement sous atmosphère réductrice qui met bien en évidence la coloration due à la présence d'espèces Nb<sup>4+</sup>. Ghussn et *al.* [19] suggèrent que ces réactions d'oxydoréduction sont induites par la diffusion de l'oxygène dans le réseau sous forme anionique O<sup>2-</sup> ou par la diffusion vers l'extérieur des ions H<sup>+</sup> tel qu'énoncé par Tawarayama et *al.* [18]. Ils suggèrent également qu'il puisse s'agir de la diffusion des groupements OH<sup>-</sup> vers l'extérieur du verre pour former de l'eau et de l'oxygène gazeux lors de la réaction de réduction du niobium.

Après une analyse plus approfondie, Ghussn et *al.* [19] ainsi que Tawarayama et *al.* [18] suggèrent que l'oxydation n'est pas causée par la diffusion des groupements OH<sup>-</sup> puisque la bande d'absorption associée à ces groupements aux alentours de 2930 cm<sup>-1</sup> ne varie pas lors de l'oxydation du niobium ou du tungstène. Ils suggèrent, dans un autre cas, que l'oxydation du niobium ou du tungstène n'affecte pas de façon mesurable la bande d'absorption OH<sup>-</sup> puisque la concentration en ions W<sup>5+</sup> ou en ions Nb<sup>4+</sup> est beaucoup plus faible que celle des groupements OH<sup>-</sup>.

De plus, Tawarayama et *al.* [18] ont aussi évalué l'influence d'une couche de platine sur la coloration des verres de composition 30PO<sub>5/2</sub>-10WO<sub>3</sub>-25NbO<sub>5/2</sub>-10BaO-25NaO<sub>1/2</sub> (Figure 16). Ces verres ont été préparés à 1400 °C pendant deux heures puis recuits à 500°C pendant 16 heures. Suite à un traitement thermique réalisé à 400 °C pendant 1 heure sous atmosphère réductrice (3,5H<sub>2</sub>/96,5N<sub>2</sub>), Tawarayama et *al.* observent que le platine influence considérablement la coloration du verre en catalysant la

réaction de dissociation de  $H_2$  en ions  $H^+$ . L'utilisation d'une fibre optique recouverte d'une couche d'oxyde de tungstène ( $WO_3$ ) et d'une couche de platine a d'ailleurs été étudiée en 2010 par Watanabe *et al.* [9] pour une application comme détecteur d'hydrogène, tel qu'illustré à la Figure 4.



**Figure 16: Spectres d'absorption UV-visible du verre  $30PO_{5/2}-10WO_3-25NbO_{5/2}-10BaO-25NaO_{1/2}$  traité à  $400\text{ °C}$  pendant 1 h sous atmosphère  $3,5H_2/96,5N_2$  (A) sur lequel est déposée une couche de platine et (B) sans couche de platine. La courbe (C) est obtenue suite à un traitement thermique du verre (A) à  $400\text{ °C}$  pendant 1 h sous atmosphère  $N_2$ .**

Finalement, les réactions d'oxydoréduction observées chez les métaux de transition dans des matrices vitreuses de phosphates sont dépendantes de nombreux facteurs tels que la nature chimique des composés, leur concentration dans la matrice vitreuse ainsi que les conditions de synthèse, de recuit et de traitement thermique. La nature chimique des composés et leur composition sont les paramètres qui influencent le plus fortement l'état d'oxydation du métal de transition. Une modification mineure du ratio entre les différents composés ou l'incorporation en très faible quantité d'un autre composé tel qu'un agent oxydant modifie de façon considérable les propriétés du matériau. Les conditions expérimentales telles que la température, le temps et l'atmosphère modifient également les propriétés du matériau, mais nécessitent généralement la combinaison de ces paramètres et une variation importante de ces conditions pour permettre d'observer un changement marqué des propriétés du matériau.

## 1.2 Objectifs

L'utilisation de matériaux vitreux à base d'un oxyde de métal de transition est une alternative prometteuse pour la détection de gaz à haute température. Les matériaux vitreux présentent des propriétés avantageuses :

- i) Excellente transmission optique;
- ii) Bonne résistance thermique;

- iii) Bonne résistance mécanique;
- iv) Mise en forme simple et multiple;
- v) Faible coût;
- vi) Propriétés électriques et optiques modulables.

En effet, les verres sont des matériaux possédant une excellente transmission optique dont la région spectrale dépend de la nature et de la composition chimique. Par exemple, les verres de phosphates et de silice sont fortement transparents dans la région du visible (400-750 nm), mais très peu dans la région de l'infrarouge. Inversement, les verres de chalcogénure, des verres très colorés, permettent d'obtenir une excellente transmission dans la région de l'infrarouge, mais absorbent fortement dans le domaine du visible. Plusieurs matériaux vitreux, également selon leur nature et leur composition chimique, possèdent une forte résistance thermique tels que le verre Pyrex® [20] ou une bonne résistance mécanique tels que le verre Gorilla® [21]. Certains de ces matériaux peuvent ainsi être utilisés à haute température sans se fracturer ou sans se ramollir et sont également robustes aux chocs mécaniques. Les matériaux vitreux permettent leur mise en forme simple et multiple, soit sous forme de fibre optique, de capillaire ou de couche mince. Ces mises en forme permettent d'utiliser une très faible quantité de matériaux et d'obtenir des matériaux à faible coût. De plus, l'incorporation de métaux de transition à degré d'oxydation variable permet d'obtenir des propriétés optiques modulables et réversibles en fonction du degré d'oxydation du cation ce qui permettrait à ces matériaux d'être utilisés dans les systèmes de détection.

Dans le cadre de ce projet, des verres de phosphates riches en niobate ont été élaborés en vue de leur intégration pour la détection de gaz à haute température. Afin d'évaluer leur potentiel dans des systèmes de détection de gaz, l'état d'oxydation du niobium dans les verres a été étudié. Cette étude a été réalisée suivant les objectifs présentés ci-dessous :

- i) Évaluer l'influence de la composition chimique sur l'état d'oxydation du niobium et sur les propriétés thermiques :
  - Ratio Na/P;
  - Nature chimique de l'alcalin/alcalino-terreux;
  - Concentration en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;
- ii) Évaluer l'évolution de l'état d'oxydation du niobium en fonction du traitement thermique :
  - Cinétique rédox;
  - Gamme de températures;
- iii) Évaluer l'évolution de l'état d'oxydation du niobium en fonction de l'atmosphère :
  - Sous air;
  - Sous atmosphère partielle d'hydrogène;

iv) Préparation de fibres optiques à partir de ces verres.

Les propriétés optiques et électriques et thermiques ont été caractérisées afin d'évaluer l'influence de la composition chimique, de la température, du temps et de l'atmosphère sur l'état d'oxydation du niobium.

L'étude réalisée sur ces matrices vitreuses a été effectuée principalement à l'Université Laval, mais également dans le cadre d'un stage à l'ICMCB dans le groupe de recherche de Dr Thierry Cardinal lors de l'été 2016. Lors de ce stage et à la suite de ce stage, plusieurs analyses ont été faites dans ce laboratoire, soit des mesures de spectroscopie UV-visible, les mesures RPE, l'analyse thermogravimétrique et des mesures d'impédance complexe.

## Chapitre 2 - Théorie sur les verres et les oxydes de niobium

Ce chapitre porte sur les aspects théoriques du sujet de recherche et a pour but la compréhension des concepts étudiés. Dans un premier temps, des notions théoriques générales sur les verres seront présentées. Les verres de phosphates et plus spécifiquement les verres de niobophosphates seront aussi décrits. Finalement, les propriétés optiques des oxydes de niobium seront présentées.

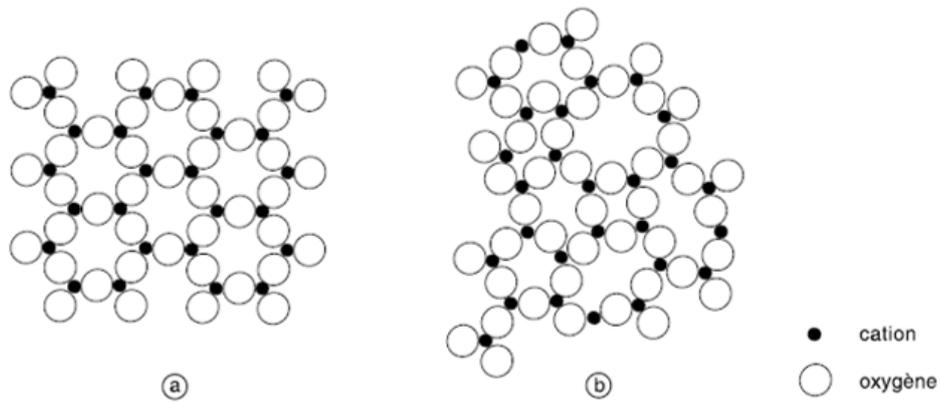
### 2.1 Les verres : notions théoriques

#### 2.1.1 Définition

Plusieurs définitions sont proposées dans la littérature, mais celle qui décrit le mieux le verre fut énoncée par Zarzycki en 1982 et définit le verre comme étant «un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse» [22]. Plusieurs auteurs confondent les termes «non cristallin» et «amorphe» et définissent le verre comme étant un solide amorphe. Les solides amorphes, tout comme le verre, sont plutôt considérés comme une catégorie de solide non-cristallin. Les définitions structurale et thermodynamique du verre seront présentées et permettront d'exposer la distinction entre ces deux différents termes.

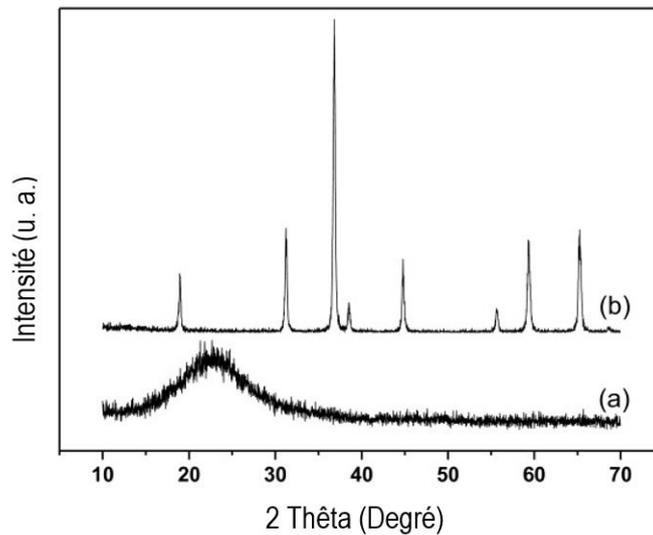
#### a) Aspect structural

Afin de bien définir la structure d'un verre, soit un solide non-cristallin, on peut d'abord le comparer à un cristal. Un solide cristallin présente une structure ordonnée à courte et longue distance qui permet une organisation atomique sous forme de mailles répétées de façon périodique au sein du réseau cristallin selon les trois dimensions X, Y et Z. La Figure 17 représente la structure en deux dimensions d'un cristal (a) et d'un verre (b). Pour les deux types de solide, une structure organisée est observée à courte distance. Ainsi, dans ce cas-là, chaque cation est entouré de 3 anions. À longue distance, un motif est répété tout au long de la structure du cristal contrairement au verre où les unités sont arrangées de manière désordonnée. Un verre présente un ordre à courte distance, mais sa structure est désordonnée à longue distance. L'absence d'ordre à longue distance dans un verre est mise en évidence par l'absence de pics de diffraction en cristallographie. La Diffraction des Rayons-X (DRX) est l'une des principales techniques de caractérisation qui permet de distinguer un solide cristallin d'un solide non-cristallin.



**Figure 17: Structure 2D (a) d'un cristal et (b) d'un verre où les cations sont représentés par des ronds noirs et les ronds blancs représentent les oxygènes.**

En cristallographie (Figure 18), un cristal est caractérisé par la présence de plusieurs pics de Bragg sur un diffractogramme de rayons-X, dont la position et l'intensité correspondent à une distribution ordonnée et permettent de définir la structure de la maille et ainsi la position des atomes les uns par rapport aux autres. Les matériaux non cristallins présentent plutôt un ou plusieurs halos de diffusion qui indiquent la perte d'ordre à longue distance.



**Figure 18: Diffractogramme (a) d'un composé non cristallin présentant un halo de diffusion et (b) d'un composé cristallin présentant des pics de Bragg définis.**

Suivant les définitions structurales présentées précédemment, tout solide non cristallin tel que le verre est amorphe. En 1996, Gupta énonce des conditions structurales basées sur le concept de réseau désordonné énoncé par Zachariasen [23] afin de distinguer les solides amorphes des verres [24]. Il suggère qu'un solide non-cristallin est défini comme un verre si l'ordre à courte distance du réseau est

le même pour le solide non-cristallin que pour le liquide en fusion. Par contre, les solides amorphes sont des solides non cristallins dont l'ordre à courte distance dans le réseau est différent de celle du liquide en fusion. En plus des conditions structurales, il est possible de différencier les termes «verre» et «amorphe» en tenant compte du phénomène de transition vitreuse observé seulement dans le cas des verres.

### b) Aspect thermodynamique

La transition vitreuse est la température à partir de laquelle un matériau passe de l'état vitreux solide à un état viscoélastique. Une des techniques de caractérisation permettant d'observer le phénomène de transition vitreuse est l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), mais il est également possible de déterminer la température de transition vitreuse par thermodilatométrie. Lors de l'analyse DSC, la variation de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence est mesurée en fonction d'une rampe de température. Dans le cas d'un échantillon amorphe, une transition de phase entre l'état solide et l'état liquide est caractérisée par une enthalpie de transformation. Il s'agit d'une transition du premier ordre et implique la discontinuité d'une variable thermodynamique telle que le volume spécifique ( $V$ ) ou l'entropie ( $S$ ) par rapport à la dérivée première de l'énergie libre de Gibbs ( $G$ ) à température ou pression constante respectivement [25]. À partir de l'équation de la relation de Gibbs (5), qui décrit l'enthalpie libre d'un système contenant plusieurs espèces en une seule phase, on peut déterminer les transitions du premier ordre (6) et (7) :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i + dn_i \quad (5)$$

$$V = \left( \frac{\delta G}{\delta P} \right)_T \quad (6)$$

$$S = - \left( \frac{\delta G}{\delta T} \right)_P \quad (7)$$

Où  $\mu_i$  est le potentiel chimique et  $n_i$  est le nombre de moles des espèces moléculaires (i) du système. Cette chaleur latente détectée est due au réarrangement structural entre la phase solide et la phase liquide. Cette modification thermodynamique du premier ordre est aussi observée dans le cas des solides cristallins et est caractérisée par la variation brusque du volume molaire ou de l'enthalpie qui correspond à un changement d'état de la matière de la phase liquide vers la phase solide. Par contre, dans le cas d'un verre, un autre phénomène est détecté, soit la transition vitreuse. Ce phénomène ne permet pas de détecter une chaleur latente de transformation et n'est donc pas une transition du premier ordre. Par contre, la dérivée seconde de l'énergie libre présente une discontinuité et dans ce cas-ci, la transition vitreuse pourrait être associée à une transition du second ordre. Une transition du second ordre implique une variation de la capacité calorifique ( $C_p$ ), du coefficient de dilatation ( $\alpha_d$ ) ou

de la compressibilité ( $\chi_T$ ) [25]. La transition du second ordre peut être décrite par les équations suivantes :

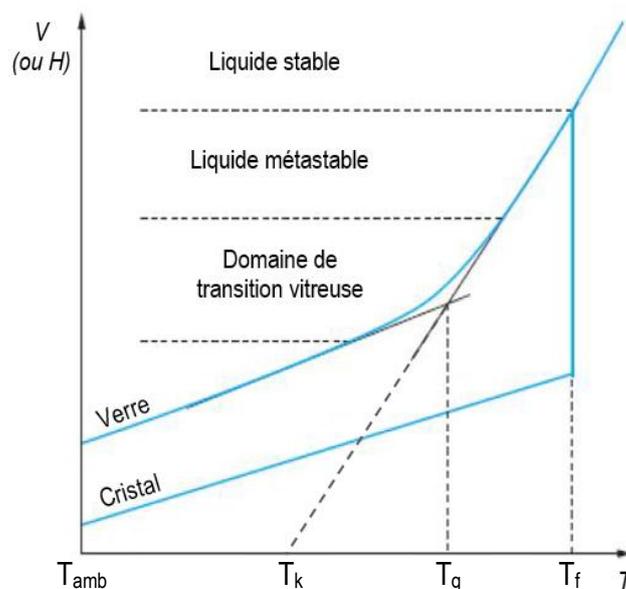
$$C_P = T \left( \frac{\delta S}{\delta T} \right)_P \quad (8)$$

$$\alpha_d = \frac{1}{V} \left( \frac{\delta V}{\delta T} \right)_P \quad (9)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\delta V}{\delta P} \right)_T \quad (10)$$

Comme la transition vitreuse est un phénomène purement cinétique et non thermodynamique et qui dépend de la vitesse de trempe, les équations du second ordre (8), (9) et (10) ne sont pas respectées et il ne s'agit pas d'une transition de phase [24]. Du point de vue thermodynamique, un solide amorphe et un verre sont des sous-catégories du solide non-cristallin et se différencient par la présence d'une transition de phase pour le solide amorphe et par la présence d'une transition vitreuse pour le verre. La définition d'un verre s'applique pour un solide non-cristallin préparé de façon classique, soit par le procédé de fusion-refroidissement ainsi que préparé par déposition en phase vapeur ou encore par le procédé sol-gel.

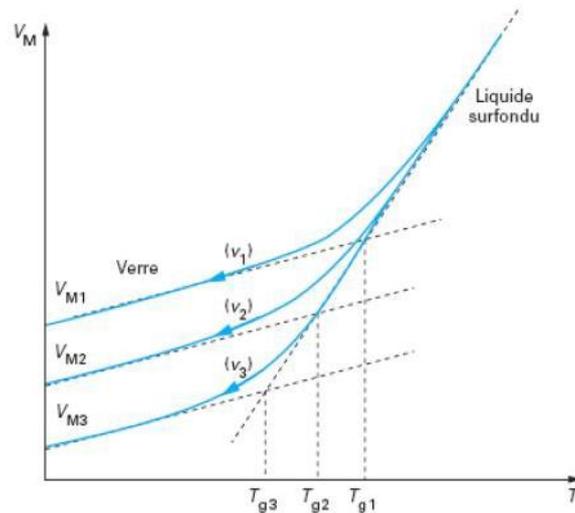
Le procédé de fusion-refroidissement est un procédé où les précurseurs sont amenés à fusion et refroidi à une vitesse suffisamment grande, soit la trempe thermique, pour ainsi former le verre. Il existe également une méthode chimique de trempe lors de laquelle le verre est trempé dans un bain de sels fondus. Lors de cette trempe, il y a un échange chimique entre les cations modificateurs du réseau et les cations présents dans le bain de sels fondus aux surfaces du verre. Les cations modificateurs sont échangés pour des cations plus gros ce qui a pour effet de compresser les faces extérieures et de rendre le verre plus résistant mécaniquement et thermiquement. La Figure 19 illustre l'évolution du volume spécifique ou de l'enthalpie d'un liquide en fonction de la température. Lorsqu'un liquide est refroidi suffisamment lentement, il cristallisera à sa température de fusion ( $T_f$ ) pour atteindre son état thermodynamique le plus stable, soit celui du cristal. Cette transition de phase est marquée par une diminution brusque du volume molaire et de l'enthalpie due à la réorganisation structurale. Dans le cas où un liquide ayant une forte tendance à vitrifier est refroidi suffisamment rapidement, la température de cristallisation sera surpassée et le liquide se retrouvera dans un état métastable. La variation de volume du liquide métastable est la prolongation de la courbe de variation de volume du liquide à l'équilibre.



**Figure 19: Évolution du volume spécifique ou de l'enthalpie d'un liquide en fonction de la température [26].**

En effet, étant refroidi très rapidement, la viscosité du liquide augmente ce qui permet de «figer» progressivement les unités structurales et empêche leur réorganisation de façon ordonnée. À des températures inférieures à la température de transition vitreuse, il n'y a plus de mouvement possible des atomes. Le système atteint sa viscosité maximale à température ambiante, une viscosité dite infinie. La température de transition vitreuse correspond à l'intersection entre l'extrapolation de la droite de la région vitreuse et de l'état liquide. Du point de vue thermodynamique, un cristal est plus stable que le verre puisque celui-ci possède une énergie d'enthalpie plus faible. Le verre est donc considéré comme un état hors équilibre. La formation vitreuse est plutôt un phénomène cinétique qui dépend de la vitesse de refroidissement et de la viscosité du liquide. L'état hors équilibre d'un verre est considéré comme un état persistant. En effet, en considérant un verre à viscosité infinie, celui-ci mettra un temps tendant vers l'infini avant d'atteindre son état thermodynamiquement stable, soit le cristal.

La température de transition vitreuse d'un verre dépend de sa vitesse de trempe (Figure 20). Les changements structuraux induits ne sont pas les mêmes dépendamment de l'histoire thermique, c'est-à-dire dépendamment de la vitesse de refroidissement ( $v$ ). Plus le taux de refroidissement est rapide, plus le volume molaire ( $V_M$ ) d'un système est élevé pour une température donnée et plus la température de transition vitreuse est élevée. Il existe ainsi un intervalle de température où peut se produire la formation vitreuse et on parlera plutôt de domaine de transition vitreuse. Pour deux  $T_g$  différentes, un matériau possèdera des propriétés différentes.



**Figure 20: Influence de la vitesse de refroidissement sur la température de transition vitreuse d'un verre [26].**

En supposant qu'il soit possible de refroidir un liquide infiniment lentement et d'obtenir un verre, l'entropie du verre serait équivalente à son analogue cristallin. La température de transition vitreuse correspondrait ainsi à  $T_K$ , soit la température de Kauzmann. Si le liquide pouvait être refroidi à une température inférieure à celle-ci, son entropie serait alors inférieure à celle du cristal, c'est le paradoxe de Kauzmann [25]. Par contre, la transition vitreuse étant un phénomène cinétique, la trempe mènerait plutôt à la formation du cristal avant d'atteindre cette température. Ainsi, la troisième loi de la thermodynamique n'est pas respectée.

Du point de vue de l'état de la matière, un verre se comporte à la fois comme un solide, par sa forme définie, par ses propriétés mécaniques et sa viscosité infinie ainsi que comme un liquide par sa structure désordonnée. La viscosité infinie du verre est le paramètre qui lui confère ses propriétés. L'équation de Vogel-Fulcher-Tammann permet d'approximer la viscosité ( $\eta$ ) du verre :

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{B}{T - T_K} \quad (11)$$

Où  $T$  est la température,  $T_K$  est la température de Kauzmann et  $\eta_0$  et  $B$  sont des constantes spécifiques du matériau. La viscosité se mesure en Poise et est fonction de la température. Lorsqu'un verre est chauffé, sa viscosité diminue brutalement à partir de  $T_g$ .

### 2.1.2 Conditions de vitrification

#### a) Théorie structurale : règles de Zachariasen

En théorie, tout liquide, quelle que soit sa nature chimique, peut former un verre à condition qu'il soit refroidi suffisamment rapidement pour permettre de surpasser la cristallisation. En effet, il est

possible de former un verre avec de l'eau [27] ou même de former des verres métalliques [28]. Par contre, afin de permettre la formation du réseau vitreux, les composés formateurs doivent tout de même respecter une certaine structure. Dans le cas des verres d'oxydes inorganiques tels que les verres de phosphates, des règles formulées de façon empirique ont été énoncées afin de présenter la géométrie locale favorisant la formation du réseau vitreux. Ces règles sont basées sur les conditions proposées par Zachariasen [23] et sont énoncées de la façon suivante pour des verres d'oxydes de type  $A_xO_y$  :

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

L'ensemble de ces règles favorise une structure désordonnée ce qui permet la formation de verre. La règle 3) permet d'obtenir une structure flexible et désordonnée. Une structure où les tétraèdres sont reliés par leurs sommets, leurs arêtes et leurs faces favorisera une structure très ordonnée. À partir de ces règles, il est possible de classer les cations selon deux catégories, soit les formateurs et les modificateurs de verre. La première règle, qui fait mention d'un petit nombre de coordination du cation, soit entre 3 et 4, met en évidence que les oxydes de type AO et  $A_2O$  ne peuvent pas former à eux seuls un verre, mais plutôt les oxydes de type  $AO_2$ ,  $A_2O_3$  et  $A_2O_5$ . Ces règles, qui relatent de la géométrie locale, permettent la formation d'un réseau vitreux tridimensionnel. Dans ces systèmes simples, où les composés  $A_xO_y$  sont des formateurs de réseau, les oxygènes sont des oxygènes pontants. Par contre, dans le cas des verres de phosphates, seules les deux premières règles sont essentielles à la formation vitreuse. Dans les verres de phosphates, les tétraèdres qui forment le réseau vitreux peuvent être liés entre eux par leurs arêtes et/ou seulement par deux de leurs sommets tel que démontré par les analyses structurales présentées par Barton et al. [29].

L'ajout de modificateurs de réseaux vitreux permet de favoriser le désordre et favorise la formation vitreuse. L'introduction d'oxydes basiques tels que les alcalins et les alcalino-terreux permettent de modifier les propriétés physico-chimiques telles que les propriétés thermiques, mécaniques, optiques et électriques du verre en brisant les liaisons pontantes et en formant des oxygènes non pontants. D'autres composés sont classés intermédiaires entre un formateur et un modificateur de réseau tels que les oxydes de métaux de transition. Dans certains cas ils peuvent s'intégrer au réseau vitreux et dans d'autres cas, s'insérer entre les chaînes et modifier le réseau.

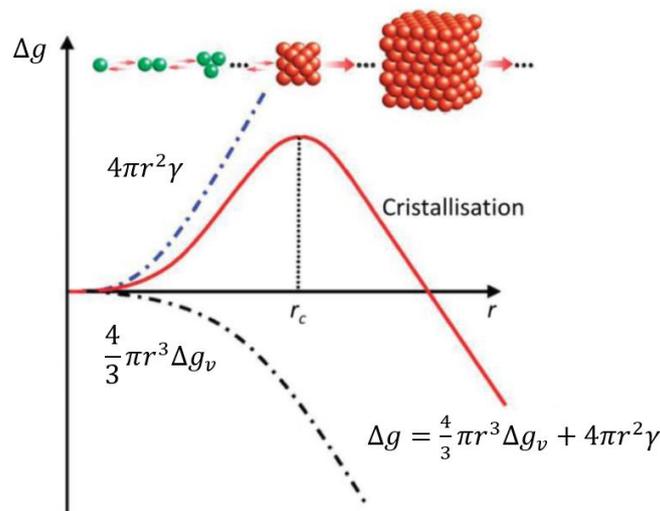
#### **b) Théorie classique de nucléation**

La technique classique de formation d'un verre implique le refroidissement d'un liquide de sa température de fusion à la température ambiante en passant par la température de transition vitreuse.

La formation vitreuse, comme mentionnée dans la section précédente, est un phénomène cinétique qui dépend du taux de refroidissement et fait ainsi compétition à la cristallisation. Lorsqu'un liquide est refroidi trop lentement, il aura tendance à cristalliser. Le phénomène de cristallisation requiert la présence de germes de nucléation, soit les *nuclei* qui vont croître jusqu'à l'obtention de cristaux de taille thermodynamiquement stable. La nucléation peut se produire de façon homogène, c'est-à-dire en se formant de façon spontanée dans le liquide ou elle peut se produire de façon hétérogène sur un support solide. La nucléation hétérogène peut se produire sur une surface présentant une inhomogénéité géométrique ou chimique, soit par la présence de défauts de surface tels qu'une rayure ou par la présence d'impuretés.

La nucléation homogène est décrite par la théorie classique de nucléation et dépend directement de la taille des particules, considérées sphériques de rayon  $r$ . La probabilité de formation d'un *nucleus* est la même dans tout le volume lors de la nucléation homogène. Le passage de la phase liquide à la phase cristalline implique une variation de l'énergie libre volumique ( $\Delta g_v$ ) qui correspond à la différence d'énergie libre du cristal et l'énergie libre du liquide par unité de volume de cristal. Tel que mentionné dans la section précédente, la cristallisation est favorisée thermodynamiquement par son enthalpie plus faible que celle du liquide métastable et implique une diminution de l'énergie libre volumique. Cette variation d'énergie décrite par la réorganisation structurale est illustrée par la courbe noire pointillée à la Figure 21 et est exprimée par le terme suivant :

$$E_{\text{surface}} = (4\pi/3)r^3\Delta g_v \quad (12)$$



**Figure 21: Représentation graphique de la théorie classique de nucléation et de croissance représentant l'énergie libre de surface (courbe pointillée bleue), l'énergie libre volumique (courbe pointillée noire) et l'enthalpie libre de formation totale ( $\Delta g$ ) (courbe rouge) [30].**

Malgré la réorganisation structurale favorisée thermodynamiquement par la transformation de phase, la nucléation doit franchir une barrière d'énergie liée à la formation d'interfaces entre la phase solide et la phase liquide ( $\gamma$ ). L'énergie de surface requise lors de la nucléation est décrite par la courbe bleue pointillée à la Figure 21 et est exprimée par le terme :

$$E_{\text{volumique}} = 4\pi r^2 \gamma \quad (13)$$

L'enthalpie libre de formation des *nuclei* ( $\Delta g$ ) illustrée par la courbe rouge de la Figure 21 peut ainsi être déterminée par :

$$\Delta g = (4\pi/3)r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (14)$$

Le ratio surface-volume est très élevé pour de très petites particules cristallines et requiert un niveau d'énergie très élevé pour maintenir l'interface solide-liquide. Lorsque les particules sont trop petites, l'inhibition de la croissance est observée pour permettre une diminution de l'enthalpie libre du système. La taille critique de rayon permettant la croissance cristalline survient lorsque le rayon est supérieur à  $r_c$ .

$$\left. \frac{d\Delta g}{dr} \right|_{r=r_c} = 0 \quad (15)$$

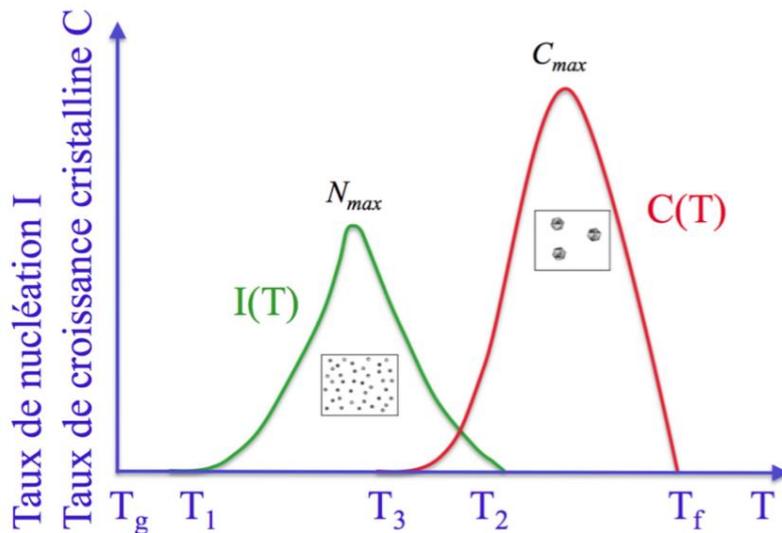
En dessous d'un de rayon critique  $r_c$ , les cristaux appelés embryons sont thermodynamiquement instables et tendent à se dissoudre puisque  $d\Delta g/dr > 0$ . Pour des particules de rayon plus grand que  $r_c$ , les cristaux sont nommés *nuclei* et ils croissent de façon spontanée puisque  $d\Delta g/dr < 0$ . En combinant les équations (12) et (13), il est possible de déterminer le rayon critique :

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta g_v} \quad (16)$$

Pour permettre la nucléation, le système doit franchir une barrière cinétique en plus de la barrière thermodynamique. Cette barrière énergétique est liée à la diffusion des atomes lors du réarrangement de la matière d'un état désordonné vers un état cristallin ordonné. Ce réarrangement dépend directement de la viscosité du liquide, une propriété physique qui varie en fonction de la température. Tel que mentionné précédemment, lorsqu'un liquide est refroidi suffisamment rapidement, le phénomène de cristallisation peut être surpassé par la viscosité. À une température inférieure à la  $T_g$ , la viscosité élevée empêche le mouvement des molécules et donc la cristallisation.

Cette barrière cinétique a pour conséquence de favoriser la cristallisation d'un liquide possédant une faible viscosité à la température de fusion puisque la réorganisation structurale requiert moins d'énergie. À l'inverse, un liquide possédant une viscosité très élevée à la température de fusion favorisera la formation d'un verre en évitant la cristallisation. La cristallisation dépend du taux de nucléation ( $I(T)$ ) et du taux de croissance cristalline ( $C(T)$ ) tel qu'illustré à la Figure 22. Le taux de

nucléation correspond au nombre de *nuclei* formés pour un volume par unité de temps et le taux de croissance correspond à la vitesse à laquelle les particules cristallines croissent. La nucléation survient à une température plus faible que la croissance des germes et les taux de nucléation ( $N_{max}$ ) et de croissance ( $C_{max}$ ) maximaux sont propres à chaque matrice vitreuse. Plus la cristallisation est favorisée, plus les courbes se chevauchent.



**Figure 22: Représentation graphique des taux de nucléation  $I(T)$  et de croissance cristalline  $C(T)$  en fonction de la température [31].**

Finalement, il est possible de contrôler la croissance cristalline dans les verres par traitement thermique en contrôlant la température et le temps de traitement. Lorsque la cristallisation survient involontairement, il s'agit principalement de nucléation hétérogène.

### 2.1.3 Propriétés optiques

#### a) Domaine de transparence

Les verres sont des matériaux dont l'une des principales propriétés est leur transparence optique. La transparence des verres peut s'étendre de l'ultraviolet (~200-400 nm) au visible (~400-750 nm) jusqu'à l'infrarouge (~750-20000 nm). La limite inférieure de transmission vers l'ultraviolet ou le visible correspond à la largeur de bande interdite et la limite supérieure de transmission vers l'infrarouge correspond à la coupure multiphonon. La bande interdite est la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. L'énergie de bande interdite ( $E_g$ ) peut être calculée à partir de la relation de Planck-Einstein :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (17)$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $c$  est la vitesse de la lumière et  $\lambda$  est la longueur d'onde. La transition électronique interbande est possible seulement si l'énergie du photon absorbé est supérieure ou égale à la largeur de bande interdite. Lorsque la bande interdite d'un verre se situe dans le domaine de l'UV, le matériau est transparent. Lorsque la bande interdite d'un matériau se situe dans le domaine du visible, celui-ci présentera une coloration associée à la couleur complémentaire de l'énergie absorbée. Ainsi, les verres sont opaques pour des longueurs d'onde inférieures à la largeur de bande interdite.

La coupure multiphonon, tout comme la bande interdite, est une absorption intrinsèque d'un matériau vitreux et dépend de ses éléments constitutifs. La frontière multiphonon est due à l'interaction entre le photon infrarouge et les modes de vibration des atomes formant le réseau vitreux. Les photons absorbés entrent en résonance avec les vibrations du réseau lorsqu'ils possèdent une énergie équivalente aux mouvements de vibrations, soit une énergie située dans le domaine de l'infrarouge. L'absorption multiphonon est dépendante de la masse des atomes constituant le réseau et ainsi de la fréquence de vibration ( $\nu$ ) qui, pour une molécule diatomique, est décrite selon l'équation :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \frac{\sqrt{k}}{\mu} \quad (18)$$

Où  $k$  est la constante de force de liaison entre les deux atomes et  $\mu$  est la masse réduite des atomes A et B :

$$\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B} \quad (19)$$

Les matériaux vitreux sont ainsi opaques pour des longueurs d'onde supérieures à la coupure multiphonon. Telle que décrite par l'équation 18, la force de liaison entre deux atomes est directement en lien avec la fréquence de vibration et par le fait même, elle décrit la transparence du verre dans la région de l'infrarouge. Plus une liaison est faible, plus il sera facile de faire vibrer cette dernière et moins d'énergie est requise pour permettre la vibration. Ainsi, la limite de transparence d'un verre dans la région de l'infrarouge est repoussée moins la covalence d'une liaison est importante et donc plus la différence d'électronégativité entre les atomes est élevée. Également, la fréquence de vibration est associée à la masse des atomes constituant le verre. Tel que décrit par les équations 18 et 19, plus la masse des atomes augmente, plus la fréquence de vibration est faible et nécessite moins d'énergie. La transparence dans l'infrarouge est favorisée plus la masse des atomes est élevée.

Il est possible d'observer d'autres phénomènes d'absorption entre la région de l'UV et la région de l'infrarouge associés à des transitions électroniques par la présence d'ions de métaux de transition ou de terres rares pour l'absorption dans le visible et associés aux vibrations moléculaires liées à des impuretés telles que les groupements hydroxyles (OH<sup>-</sup>) provenant de l'eau dans le domaine de l'infrarouge.

## b) Indice de réfraction

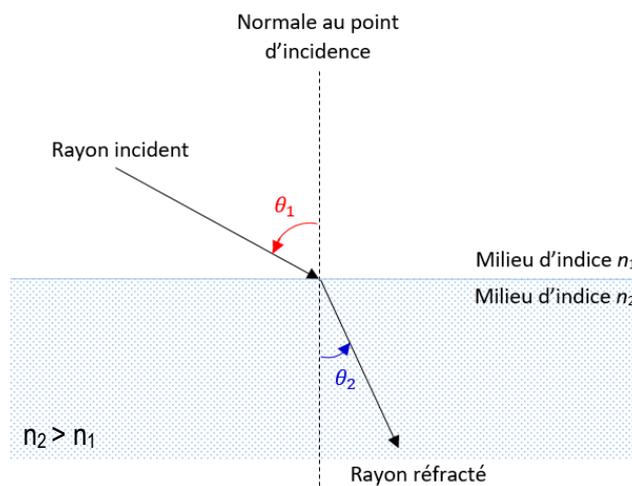
L'indice de réfraction permet de décrire le comportement de la lumière lorsque celle-ci traverse un matériau. De façon générale, lorsqu'une onde électromagnétique traverse un matériau, sa vitesse est ralentie par rapport à sa vitesse dans le vide. Tel qu'illustré à la Figure 23, la lumière est déviée 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  $n$  :

$$n = \frac{c}{v} \quad (20)$$

Le phénomène de réfraction entre deux milieux d'indices différents  $n_1$  et  $n_2$  peut être décrit par la loi de Snell-Descartes :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} \quad (21)$$

Où  $\theta_1$  est l'angle d'incidence par rapport à la normale et  $\theta_2$  est l'angle réfracté. Cette loi prédit la direction de propagation d'une onde électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indices différents.



**Figure 23: Propagation d'une onde électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indice différents décrite selon Snell-Descartes.**

Pour une composition donnée, l'indice de réfraction d'un verre est le même que celui d'un cristal isotrope. Par contre, contrairement au verre, un cristal est un matériau généralement anisotrope et présente le phénomène de biréfringence. L'indice de réfraction d'un matériau est directement relié à sa constante diélectrique  $\epsilon$  tel que décrit par l'équation 22. La constante diélectrique ou la permittivité électrique est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu à un champ électrique appliqué.

La permittivité électrique d'un matériau est associée à sa polarisabilité  $\chi^{(1)}$  Tel que décrit par l'équation 23. Ainsi, un matériau plus polarisable, c'est-à-dire formé d'atomes «mous» tels que le soufre, présentera un indice de réfraction plus élevée.

$$n^2(\omega) = \varepsilon(\omega) \quad (22)$$

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (23)$$

La transmission optique ( $\%T$ ) d'un matériau est directement reliée à son indice de réfraction selon l'équation :

$$\%T = \frac{2n}{n^2+1} \quad (24)$$

Ainsi, un matériau possédant un indice de réfraction plus élevée présentera une transmission optique plus faible.

#### 2.1.4 Propriétés électriques

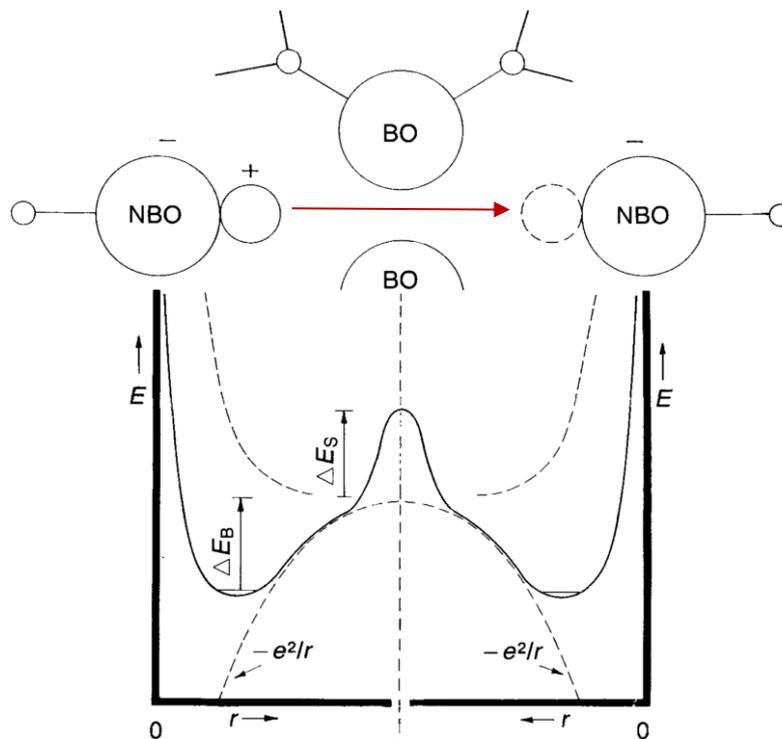
Les verres sont des matériaux diélectriques utilisés principalement pour leurs excellentes propriétés optiques ainsi que leurs propriétés mécaniques et thermiques avantageuses. Malgré qu'ils soient généralement reconnus comme de faibles conducteurs électriques, il est possible de préparer des matériaux vitreux suffisamment conducteurs pour permettre leur utilisation dans des systèmes de détection ou comme électrolyte solide dans les batteries [32-33]. Par exemple, des verres de phosphates d'argent à base de tungstate de composition  $\text{AgI-AgPO}_3\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  sont utilisés en optogénétique et en électrophysiologie dans le but d'exciter optiquement des cellules nerveuses pour ensuite mesurer électriquement l'activité neuronale [34]. L'incorporation de métaux de transition, d'ions très polarisables comme le soufre ou l'iodure ou l'incorporation de petits cations modificateurs comme le lithium ou le sodium permet d'augmenter la conductivité électrique des verres.

La conductivité électrique dans les matériaux est générée par le mouvement de porteurs de charges de deux types, soit les ions et les charges électroniques. Les ions, généralement des cations, mais également des anions, vont migrer au sein du réseau en déplaçant la charge associée. Les charges électroniques sont associées aux électrons (charge négative) et aux trous (charge positive). La conductivité électrique dans les verres est généralement d'origine ionique, mais peut également être d'origine mixte ionique-électronique tel que dans les verres à base d'oxydes de métaux de transition. En effet, dans les verres  $x\text{V}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Li}_2\text{O}\text{-}(80-x)[0,6\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0,4\text{ZnO}]$  (où  $10 \leq x \leq 50$ ), la conductivité est de contribution ionique et électronique [35]. À basse concentration en vanadate, la conductivité est principalement d'origine ionique attribuée au mouvement des ions  $\text{Li}^+$  au sein du réseau vitreux. À forte concentration en vanadate, la conductivité est principalement d'origine électronique, attribuée au transfert d'électrons, présents dans les orbitales d du vanadium, entre des espèces  $\text{V}^{4+}$  et  $\text{V}^{5+}$ .

Les verres sont des matériaux diélectriques qui agissent comme des semi-conducteurs. Ainsi, la conductivité dans les verres augmente avec la température contrairement à un matériau conducteur ou la conductivité diminue avec l'augmentation de température.

### a) Conductivité ionique

La conductivité ionique est associée au déplacement des ions dans la matrice d'un site à un autre par un mécanisme de «saut» de cation (de l'anglais *hopping*). Les différents sites sont représentés par des potentiels dont l'énergie dépend de la structure locale du verre et de la nature chimique du cation. L'énergie potentielle est associée plus précisément aux interactions électrostatiques entre le cation et un oxygène non pontant (NBO) ainsi qu'aux forces de contraintes, soit l'énergie nécessaire à la «dilatation» du réseau, formé d'oxygènes pontants (BO), pour permettre aux cations de se déplacer d'un site à l'autre. La nature chimique du cation est associée à la force de liaison entre le cation et l'oxygène non pontant ainsi qu'à sa taille. La visualisation du saut de cation et de l'énergie potentielle associée est représentée à la Figure 24.



**Figure 24: Visualisation de l'énergie potentielle de surface expérimentée par un cation en mouvement dans un verre d'oxydes. Cette barrière d'énergie est associée aux interactions coulombiennes ( $\Delta E_B$ ) et aux forces de contrainte ( $\Delta E_S$ ) et décrit les forces mécaniques agissant sur le cation [36].**

Les porteurs de charges ioniques sont généralement des cations tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  [37], [38], mais peuvent aussi être des anions tels que les halogénures. Dans les verres de fluorures de

composition  $ZrF_4-BaF_2-NaF-YF_3-AlF_3$  et  $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-NaF$ , il a été démontré par spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN  $^{23}Na$  et RMN  $^{19}F$ ) que la conductivité électrique est uniquement attribuée à la mobilité des ions  $F^-$  et non aux ions  $Na^+$  [39]. Dans les verres à base d'oxydes, la conductivité augmente plus la taille du porteur de charge diminue [38]. Ainsi, un verre formé de  $Li^+$  présentera une meilleure conductivité que son analogue formé de  $Na^+$ .

L'incorporation de sels dopants, que ce soit des oxydes modificateurs, des halogénures métalliques ou des composés sulfurés ou oxysulfurés, favorise la conductivité électrique en augmentant le nombre de porteurs de charge. La substitution de groupements oxydes par des halogénures ou des sulfures favorise la mobilité des porteurs de charge cationiques puisque les halogènes et le soufre sont des ions beaucoup plus polarisables [40], mais également de plus grande taille ce qui permet d'augmenter le volume libre entre les chaînes du réseau vitreux. Par exemple, l'iodure est utilisé dans des verres de phosphates d'argent de composition  $AgI-AgPO_3-Ag_2WO_4$  pour augmenter leur conductivité électrique en favorisant la mobilité des ions  $Ag^+$  [34]. C'est également le cas du soufre dans les verres de phosphates de sodium de composition  $Na_2SO_4-NaPO_3$  où la conductivité électrique est augmentée d'environ un facteur  $10^3$  par rapport à son analogue non sulfuré de composition  $Na_2O-P_2O_5$  [41].

De plus, le degré de covalence des sels dopants joue un rôle important dans la mobilité des porteurs de charge. Dans des verres de phosphates d'argent de composition  $(100-x)(Ag_2O-P_2O_5)-xMCl_y$  (où  $y = 1$  lorsque  $M = Li$  ou  $Na$  et  $y = 2$  lorsque  $M = Mg, Pb$  ou  $Cu$  et  $x = 0, 5, 10$  et  $15$  %mol), la conductivité est principalement assurée par les ions  $Ag^+$  [38]. L'incorporation de chlorures métalliques, monovalents ou divalents, dans la matrice vitreuse permet d'augmenter la conductivité électrique du verre en augmentant la proportion d'ions  $Ag^+$  mobiles suite à leur substitution par les cations. Également, les chlorures permettent d'augmenter le volume libre dans le réseau vitreux et favorisent ainsi la mobilité des ions. Par contre, la différence de conductivité est beaucoup plus grande suite à l'incorporation de cations monovalents que pour les cations divalents. Les cations monovalents vont dépolymériser le réseau vitreux en brisant les liaisons pontantes entre les oxygènes et les phosphores pour former des liaisons ioniques. La dépolymérisation aura pour effet d'ouvrir le réseau et de former des chemins de conduction. À l'inverse, l'incorporation de cations divalents favorise la réticulation du réseau due à l'insertion de ces cations entre deux chaînes phosphates par le bris des liaisons pontantes. La rigidité du réseau augmente ce qui rend plus difficile la mobilité des ions. Également, les cations divalents possèdent généralement une électronégativité plus élevée que les cations monovalents et forment ainsi des liaisons plus fortes avec les oxygènes.

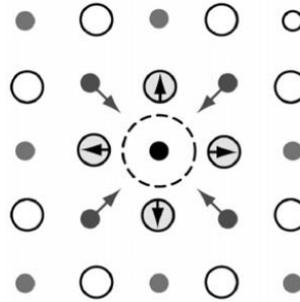
L'incorporation de plusieurs alcalins aura tendance à diminuer la conductivité ionique du verre comparativement au verre formé d'un seul alcalin. Ce phénomène se nomme «l'effet de cations mixtes» et est expliqué par un effet de compétition à la diffusion entre les deux types de cations. Cet effet de

compétition est directement associé à l'énergie potentielle des différents sites [42]. Le verre, ayant une structure à courte distance désordonnée, présentera des sites de potentiels différents ce qui a pour effet d'accentuer ce phénomène.

Le mélange de deux formateurs de réseau permet d'augmenter la conductivité électrique en favorisant la formation d'un réseau tridimensionnel et augmente ainsi le nombre de chemins de conduction et par le fait même la mobilité des porteurs de charge [43], [44]. L'incorporation d'un second formateur modifie la structure du réseau vitreux causé par l'incorporation d'une entité structurale différente en modifiant la longueur des liaisons ou le nombre de coordination différents.

### **b) Conductivité électronique**

Dans certains cas, particulièrement pour les verres d'oxydes à base de métaux de transition, la conductivité électrique peut aussi être d'origine électronique. La conductivité électronique est généralement engendrée par le transfert d'électron entre deux espèces métalliques d'états d'oxydation différents tels que  $Nb^{4+}$  et  $Nb^{5+}$ , lorsque ceux-ci sont à proximité. Dans un premier cas, le transfert se produit directement entre deux métaux de transition lorsque les entités structurales (octaèdre ou tétraèdre par exemple) sont liées par les faces ou les arêtes permettant ainsi aux orbitales d de se recouvrir. Dans le cas des matériaux vitreux, où les entités structurales sont seulement liées par les arêtes ou les sommets, le transfert direct entre deux espèces métalliques se ferait plutôt lorsqu'ils sont liés par les arêtes. Dans un second cas, lorsqu'il n'y a pas de recouvrement orbitalaire, le transfert électronique se produit plutôt par l'intermédiaire d'un ion tel que  $O^{2-}$ . Le phénomène le plus accepté dans la littérature décrivant la conductivité électrique engendrée par le transfert électronique est le saut de petit polaron, un phénomène généralement thermo-induit [45], [46]. Le saut de polaron est une idée introduite par Landau en 1933 et permet d'expliquer le déplacement des électrons dans un matériau [47]. Lors du déplacement des électrons d'une espèce à une autre, les atomes voisins vont bouger de leur position d'équilibre afin de compenser la charge de l'électron en créant un effet d'écran. La Figure 25 permet d'illustrer le schéma de la formation d'un petit polaron dans un solide ionique.



**Figure 25: Schéma de la formation d'un petit polaron dans les solides ioniques impliquant la distorsion structurale locale (représenté par les flèches) et le piégeage d'un électron (représenté par le point noir dans le cercle pointillé) [44].**

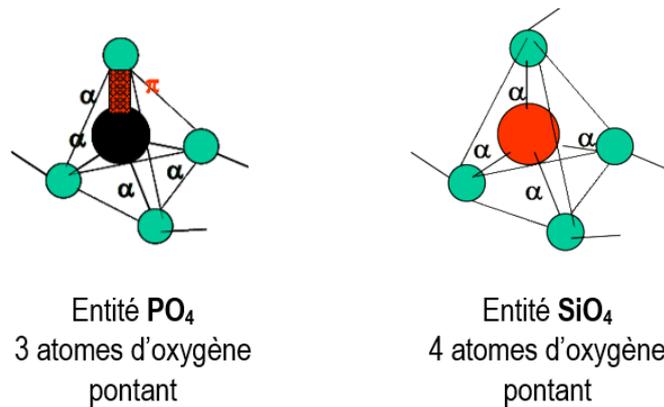
Le petit polaron est l'entité comprenant la déformation structurale (cercle pointillé) locale ainsi que l'électron piégé (point noir).

## 2.2 Les verres de phosphates

Les verres de phosphates sont des matériaux qui se démarquent par leur forte transparence dans le domaine du visible, mais également par leur grande capacité à dissoudre de fortes concentrations en oxydes de métaux de transition sans cristalliser. Les verres de phosphates seuls tels que le  $\text{NaPO}_3$ , le  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  ou le  $\text{AgPO}_3$ , sont reconnus comme étant des matériaux hygroscopiques qui se dégradent avec l'humidité de l'air, mais sont stabilisés aisément par l'incorporation de stabilisants chimiques. En effet, l'incorporation de composés tels que certains oxydes de métaux de transition, l'aluminium, le gallium ou le bore permettent d'obtenir des verres très stables.

### 2.2.1 Structure et vitrification

Les oxydes de phosphore, dont le phosphore possède une configuration électronique  $[\text{Ne}]3s^23p^3$ , sont hybridés  $sp^3$  et forment ainsi des tétraèdres  $\text{PO}_4$ . Le phosphore, étant pentavalent, verra un de ses électrons présent sur les orbitales  $\pi$  d'une liaison  $\text{P}=\text{O}$ . La pentavalence du phosphore a pour conséquence de limiter la réticulation des tétraèdres à trois contrairement aux tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  dont la réticulation est étendue sur les quatre liaisons.

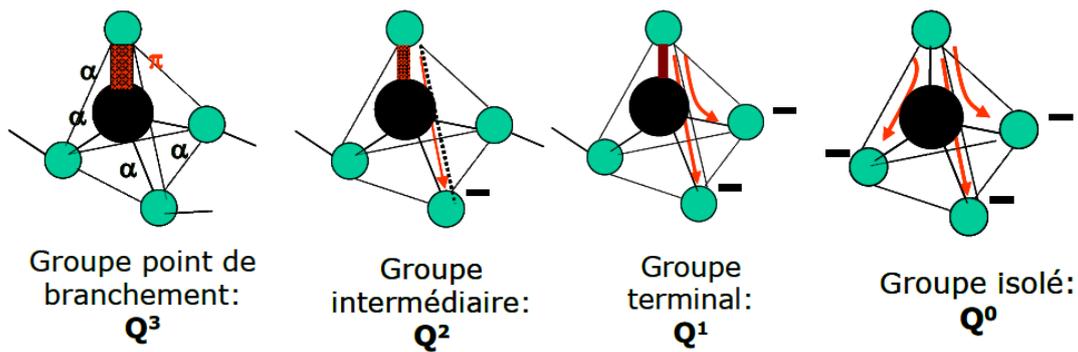


**Figure 26: Comparaisons des entités structurales de base dans  $\text{P}_2\text{O}_5$  et dans  $\text{SiO}_2$  [48].**

De plus, la charge élevée de l'atome de phosphore est à la base de son caractère acide, soit son fort pouvoir accepteur d'anions  $\text{O}^{2-}$ . Le caractère acide des verres de phosphates, ou plutôt la basicité optique est une propriété du verre énoncée par Duffy en 1971 [49] permettant de décrire le degré de covalence d'un composé exprimé par le caractère électro-négatif des atomes qui le forment. Ce concept a initialement été créé pour les verres d'oxydes, mais peut s'appliquer pour d'autres types de verre tels que les verres de chalcogénures.

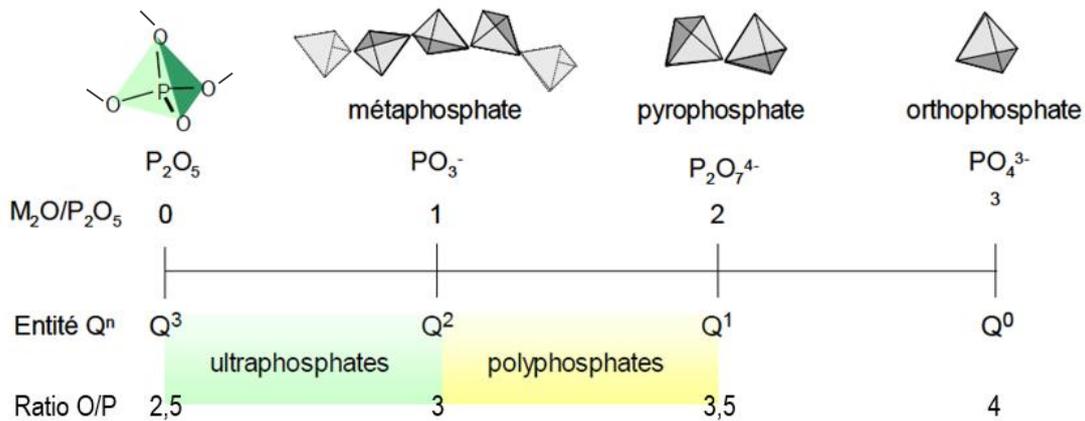
Ce concept, qui décrit l'aptitude des anions qui composent le réseau vitreux à céder leurs électrons à un cation modificateur voisin est basé sur la théorie de Lewis. Le caractère acide du phosphate provient de son champ électrostatique élevé par rapport aux autres formateurs de verre. En 1971, Duffy et Ingram ont développé une méthode permettant de quantifier l'acidité et la basicité d'un verre tel qu'illustré à la Figure 26. La basicité optique d'un verre peut être mesurée à l'aide d'une sonde de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$  ou  $\text{Bi}^{3+}$ . Un de ses ions est dissout dans la matrice vitreuse et permet d'observer une bande d'absorption intense dans la région de l'UV. Cette absorption est due à la transition  $6s \rightarrow 6p$ . Plus un composé possède une forte basicité optique et plus sa bande d'absorption est déplacée vers le rouge. Ceci est expliqué par l'expansion des orbitales qui est causée par le gain électronique provenant des oxygènes. Le phosphate possède un caractère très acide, c'est pourquoi ce formateur de verre permet la dissolution de fortes concentrations d'oxydes de métaux de transition.

Il existe quatre configurations pour les tétraèdres de phosphates appelées  $\text{Q}^3$ ,  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^1$  et  $\text{Q}^0$  où le chiffre en exposant indique le nombre d'oxygènes pontants. Les électrons sur la double liaison  $\text{P}=\text{O}$  sont de plus en plus délocalisés sur les liaisons  $\text{P}-\text{O}$  lorsque le nombre d'oxygènes non pontants augmente tel qu'illustré à la Figure 27.



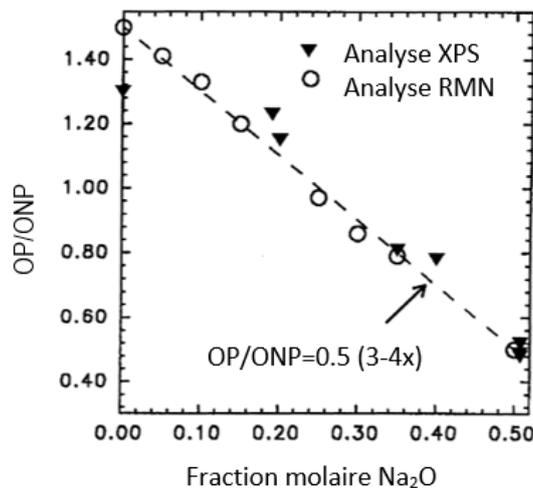
**Figure 27: Représentation schématique des groupements phosphates illustrant la délocalisation des électrons en fonction de l'entité structurale ( $Q^3$ ,  $Q^2$ ,  $Q^1$  et  $Q^0$ ) [48].**

Les composés de phosphates peuvent être divisés selon quatre familles différentes, soit les monophosphates, les polyphosphates, les cyclophosphates et les ultraphosphates. La Figure 28 permet d'illustrer les différentes entités phosphates ( $Q^n$ ) en fonction du ratio  $M_2O/P_2O_5$ . Les monophosphates sont des entités  $PO_4^{3-}$  isolées ( $Q^0$ ) et forment un réseau complètement dépolymérisé. Ces entités sont formées seulement d'oxygènes non pontants. Les polyphosphates ( $Q^1$  et  $Q^2$ ) sont des chaînes linéaires formées de tétraèdres  $PO_4$  de formulation  $[P_nO_{3n}]^n$ . Les entités  $Q^1$  sont formées d'un oxygène pontant et de trois oxygènes non pontants et partagent un seul de leurs sommets avec les autres tétraèdres de phosphates. Ils forment ainsi les groupes terminaux des chaînes de phosphates. Les entités  $Q^2$  sont formées de deux oxygènes pontants et deux oxygènes non pontants et sont liées entre elles par deux de leurs sommets. Parmi les polyphosphates se retrouvent aussi les métaphosphates ( $Q^2$ ) de formulation  $(PO_3)_n$  pour lesquels  $n$  tend vers l'infini et forment de longues chaînes de phosphates. Les cyclophosphates, aussi de formulation  $[P_nO_{3n}]^n$ , forment des cycles d'anions phosphates qui partagent leurs sommets. Cette famille de phosphates se compose principalement d'unités  $Q^2$  comme pour le composé d'hexamétaphosphate de sodium de formulation  $(NaPO_3)_6$  couramment nommé «phosphate de sodium» dans le domaine des matériaux vitreux et formulé simplement  $NaPO_3$ . Finalement, les ultraphosphates, de formule  $[P_{2m+n}O_{5m+3n}]^n$ , sont des espèces riches en  $P_2O_5$  dont les tétraèdres partagent jusqu'à trois de leurs sommets.



**Figure 28: Domaine de composition des verres de phosphates et description des réseaux vitreux de phosphates en fonction du rapport  $M_2O/P_2O_5$  et des entités  $Q^n$  [51].**

Ces entités structurales se retrouvent également dans les verres. La structure du réseau et la distribution des tétraèdres de phosphates  $Q^n$  dépendent de la composition. En effet, l'incorporation d'oxydes modificateurs conduit à la dépolymérisation du réseau et favorise la formation d'espèces de phosphates plus courtes par la formation de liaisons non pontantes tel que démontré par les expériences de Spectroscopie Photoélectronique X, de l'anglais X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), et RMN menées par Brow en 2000 [52]. La Figure 29 présente la coordinance des oxygènes dans la matrice  $Na_2O-P_2O_5$  en fonction de la concentration en  $Na_2O$ . Les oxygènes pontants (OP) sont liés, dans ce cas-ci, à deux atomes de phosphore et les oxygènes non pontants (ONP) à un atome de phosphore et un ion sodium.

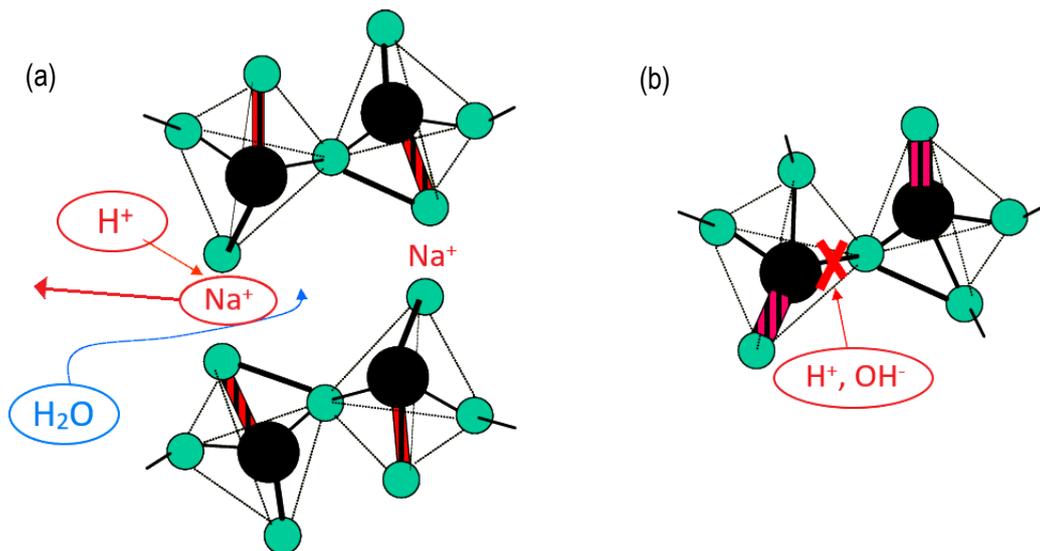


**Figure 29: Coordinance des oxygènes dans la matrice  $Na_2O-P_2O_5$  en fonction de la concentration en  $Na_2O$  déterminée suite à des analyses XPS et RMN menée par Brow [52].**

Il est également possible de former un réseau vitreux mixte par l'incorporation de composés intermédiaires ou formateurs de réseau vitreux tels que l'oxyde de bore, l'oxyde d'aluminium ou l'oxyde de niobium.

### 2.2.2 Durabilité chimique

Les composés de phosphates présentent de nombreuses propriétés très avantageuses pour diverses applications en optique telles que pour les systèmes de détection ou dans le domaine des lasers [53]. Par contre, le  $\text{NaPO}_3$  seul est très instable chimiquement vis-à-vis de l'eau. Le nombre de liaisons possibles étant limité par les tétraèdres de phosphates, cela minimise la réticulation du réseau. La composition et ainsi le degré de polymérisation des systèmes vitreux de phosphates favorisent sa dégradation selon deux phénomènes de corrosion par l'eau. Le premier phénomène illustré à la Figure 30 (a) est l'hydratation entre deux chaînes polyphosphates précédée par la désalcalinisation au niveau de la liaison P-O-Na d'une entité  $Q^2$ . Ce type de corrosion survient principalement lorsque le réseau est formé majoritairement d'unités  $Q^2$ . Cette réaction est suivie d'une désalcalinisation qui survient lors d'une réaction d'échange ionique entre un ion  $\text{H}^+$  provenant de l'eau et un ion  $\text{Na}^+$  provenant du réseau vitreux. Le deuxième phénomène de corrosion est l'hydrolyse qui survient lors de la rupture d'une liaison P-O-P entre deux unités  $Q^3$  et de la fixation des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  provenant de l'eau.



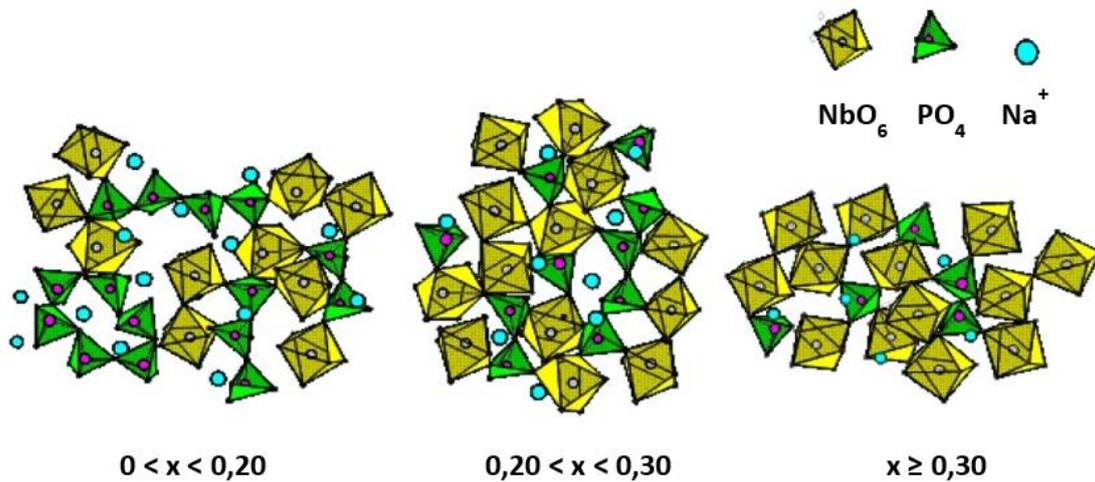
**Figure 30: Corrosion des verres de phosphates par l'eau : (a) hydratation entre deux chaînes polyphosphates précédée par la désalcalinisation au niveau de la liaison non pontante P-O-Na d'une entité  $Q^2$  et (b) hydrolyse d'une liaison pontante P-O-P entre deux entités  $Q^3$ .**

Afin d'augmenter leur durabilité vis-à-vis de l'eau, l'ajout d'oxyde acide ou d'amphotère ou la substitution anionique est nécessaire. L'ajout d'un oxyde acide favorise la réticulation du système et

permet d'augmenter la résistance à la corrosion par l'eau. Pour ce faire, la fraction molaire en  $P_2O_5$  doit être inférieure à 50% ce qui diminue le nombre d'entités  $Q^3$ . De plus, les cations à degré de coordination élevé favorisent le désordre dans le réseau vitreux et assurent ainsi une meilleure stabilité. Les oxydes favorisant la réticulation du réseau sont des oxydes formateurs de réseau ou intermédiaires à la formation du réseau. L'oxyde de bore ( $B_2O_3$ ) permet de former des verres borophosphates insensibles à l'humidité [54]. Le bore se retrouve en sites tétraédriques et permet de lier quatre chaînes de polyphosphates. Plusieurs oxydes intermédiaires permettent aussi de stabiliser les verres de phosphates contre l'eau tels que l'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) [55], l'oxyde de fer ( $Fe_2O_3$ ) [56], l'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) [57], l'oxyde de plomb ( $PbO$ ) [57] et l'oxyde de niobium ( $Nb_2O_5$ ) [58]. Une autre alternative à l'incorporation d'oxydes acides est la substitution anionique des atomes d'oxygène divalents par des atomes d'azote trivalents [59]. L'incorporation de stabilisants chimiques fait des verres de phosphates des composés aux propriétés avantageuses et compétitives dans les domaines de l'optique.

### 2.3 Les verres de niobophosphates

La durabilité chimique des verres de phosphates peut être améliorée par l'incorporation d'un oxyde intermédiaire tel que l'oxyde de niobium. La durabilité chimique des verres borophosphates de composition  $(1-x)[0,5K_2O-0,1B_2O_3-0,4P_2O_5]-xNb_2O_5$  (où  $x = 0-45,7$  %mol de  $Nb_2O_5$ ) a été évaluée par leur taux de dissolution dans l'eau à 98 °C pendant 1 heure [58]. Cette étude montre que le taux de dissolution passe de  $>1 \times 10^{-3}$  à  $<1 \times 10^{-8}$   $g \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$  lorsque la valeur concentration en niobate passe de 2 %mol à 21,9 %mol. À partir de 21,9 %mol, le taux de dissolution ne varie plus. Les analyses structurales effectuées par Flambard et *al.* en 2008, soit la RMN, la XPS et la diffusion Raman, permettent de constater que le niobium se retrouve toujours en sites octaédriques  $NbO_6$  distordus dans les verres plus pauvres en niobate et de plus en plus réguliers lorsque la concentration en niobate augmente [60]. Deux groupements  $NbO_6$  sont reliés entre eux par les sommets ou les arêtes, mais pas par les faces. Ces analyses permettent également de définir le rôle de l'oxyde de niobium en fonction de la composition dans les verres  $NaPO_3-Nb_2O_5$  tel que représenté à la Figure 31.



**Figure 31: Représentation schématique de la structure des verres  $(1-x)\text{NaPO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  dans les domaines de composition  $0 < x < 0,20$ ;  $0,20 < x < 0,30$  et  $x \geq 0,30$  (%mol) [48].**

Pour les compositions vitreuses où l'oxyde de niobium se retrouve entre 0-20 %mol, les octaèdres de niobate s'insèrent entre les chaînes de phosphates du réseau vitreux en venant les briser. Dans ce cas-ci, l'oxyde de niobium est un modificateur de réseau. À des concentrations supérieures à 30 %mol, l'oxyde de niobium joue le rôle de formateur vitreux et forme en majorité le réseau vitreux dans lequel les tétraèdres de phosphates vont s'insérer. Finalement, entre 20-30 %mol, l'oxyde de niobium jouera un rôle intermédiaire dans la formation vitreuse. Ainsi, une portion des niobate formera le réseau vitreux avec les phosphates sous forme de chaînes, mais une autre portion des niobate formera des octaèdres isolés entre les chaînes de phosphates.

La Figure 32 permet d'illustrer la proportion des sites où se retrouve l'oxygène en fonction de la concentration en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dans des verres  $\text{NaPO}_3$ . L'ajout de pentoxide de niobium favorise la formation de liens Nb-O-Nb au détriment des liens P-O-P et a pour effet de dépolymériser le réseau phosphates. Dans un premier temps, à faible concentration, l'ajout de niobate aura d'abord pour effet d'augmenter le nombre de liaisons P-O-Nb, un résultat de la dépolymérisation du réseau phosphates. À une concentration d'environ 30 %mol d'oxyde de niobium, le nombre de liaisons P-O-Nb atteindra un maximum pour ensuite diminuer. Le réseau vitreux majoritairement formé d'octaèdres de niobate, à partir de 30 %mol, induit cette diminution. L'augmentation de la proportion de  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaPO}_3$  dans une matrice vitreuse  $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  aura également pour effet de diminuer la proportion relative en sodium, ce qui aura pour effet de réduire le nombre de P-O-Na.

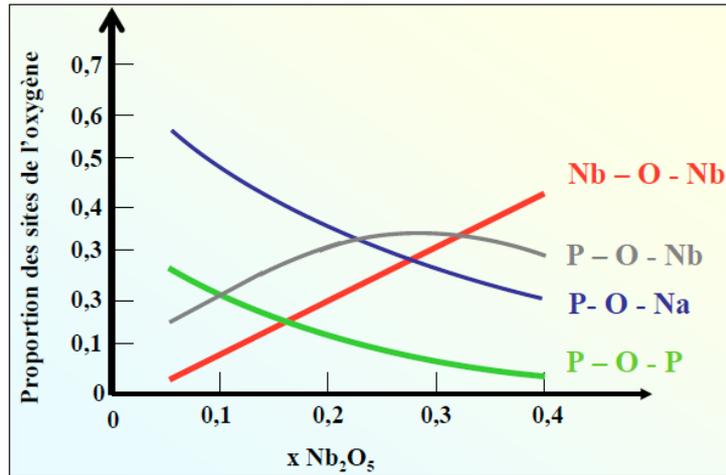


Figure 32: Distribution des oxygènes dans la matrice vitreuse  $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  en fonction de la concentration molaire en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [48].

## 2.4 Propriétés optiques des oxydes de niobium

Les oxydes de niobium sont des oxydes de métaux transition dont la coloration est principalement liée à des transitions électroniques responsables de l'absorption. On distingue deux classes de transitions électroniques : les transitions interatomiques qui donnent lieu à de larges fronts d'absorption et des transitions intra-atomiques qui donnent lieu à des transitions moins intenses. Les oxydes de métaux de transition sont des composés généralement colorés excepté pour les composés  $d^0$  qui ne possèdent aucun électron de valence dans les orbitales d ou les composés  $d^{10}$  dont toutes les orbitales d sont remplies.

### 2.4.1 Règles de sélection

L'autorisation ou l'interdiction des transitions électroniques sont commandées par des règles de sélection [61]. Chaque électron est défini par quatre nombres quantiques :  $n$  (nombre quantique principal),  $l$  (nombre quantique secondaire associé au moment orbital),  $m$  (nombre quantique magnétique) et  $s$  (nombre de spin). Pour qu'il y ait une transition électronique, il est nécessaire que l'intégrale de recouvrement des fonctions d'ondes électroniques entre l'état initial et l'état final soit non nulle. Cela se traduit par des orbitales de nombre quantique  $l$  différents tel qu'un  $\Delta l = \pm 1$ , c'est-à-dire qu'une transition entre deux orbitales de même géométrie (ex : d-d) n'est pas autorisée par la règle de Laporte alors que les transitions s-p, p-d ou d-f sont autorisées. La seconde règle est la règle de sélection de spin, elle interdit la transition entre deux fonctions d'onde de spins différents ( $\Delta s = 0$ ). Ainsi, une transition est possible que si l'électron conserve son spin. Malgré ces règles, plusieurs métaux de transition donnent lieu à des transitions d-d qui peuvent être expliquées par l'introduction du phénomène de couplage spin-orbite (règle de Judd-Ofelt). Il y a mélange de termes de multiplicité de

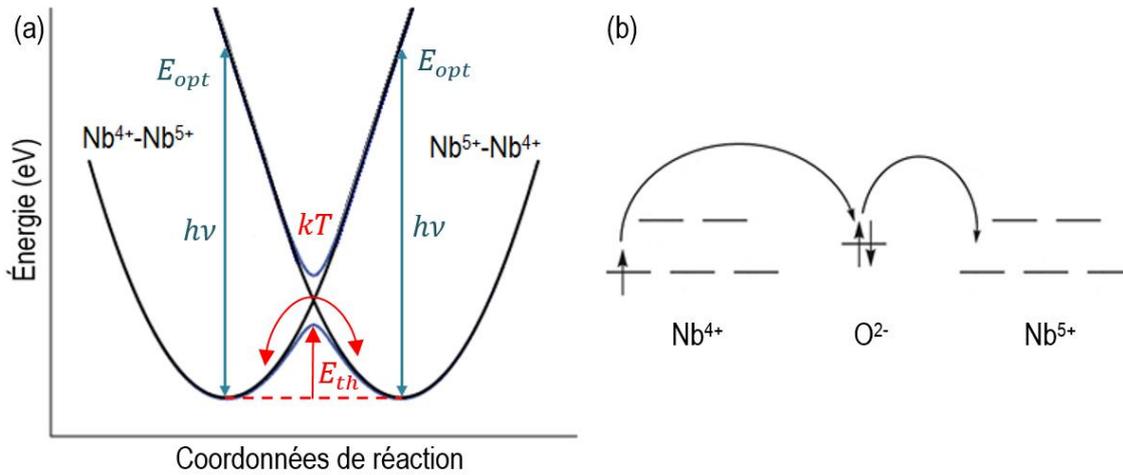
spin différents, ce qui a pour effet d'amener la règle du spin. La règle de Laporte peut également être contournée lorsque la symétrie de la molécule est perturbée. Le couplage vibronique, c'est-à-dire l'interaction entre un niveau vibrationnel et un niveau électronique, permet temporairement de faire disparaître la symétrie et permet d'observer les transitions électroniques qui ne sont pas autorisées par la règle de Laporte. Également, dans un composé tétraédrique (non centro-symétrique), il peut y avoir une interaction de configuration qui décrit le mélange de différents états électroniques, par exemple entre les orbitales p et d ce qui permet ainsi d'observer une transition d-d. La théorie du champ cristallin associée à des transitions entre orbitales d (transition de charge intra-atomique) prédit que les niveaux énergétiques des orbitales d d'un métal de transition sont sensibles à l'environnement, au champ de ligands, pouvant induire une levée de dégénérescence de certaines orbitales d suivant la symétrie du site occupé par le cation et la nature du ligand.

#### 2.4.2 Transitions interatomiques (cation-anion / cation-cation)

Dans les oxydes ioniques, la périodicité du réseau anionique et cationique conduit non plus à des niveaux d'énergie discrets des orbitales, mais à des bandes d'énergie appelées bande de valence (BV) et bande de conduction (BC). Pour les oxydes de métaux de transition, la BV correspond aux orbitales  $2p^6$  (pleines) de l'oxygène et la BC correspond principalement aux orbitales s, p, d du cation métallique (pas totalement remplies). Dans le cas où la différence énergétique est grande (supérieure à 3 eV environ) le transfert électronique  $BV \rightarrow BC$  n'induit pas de coloration, car le gap se trouve dans la région de l'ultraviolet. Pour des valeurs de gap inférieures, de larges fronts d'absorption sont observables dans le domaine du visible, liés à la forte probabilité de la transition.

Il existe un deuxième type de transfert interatomique (cation-cation) appelé transfert d'intervalence qui peut donner lieu à des colorations dans les oxydes [46]. L'exemple le plus connu est l'alumine corindon dopé par le  $Fe^{2+}$  et le  $Ti^{4+}$ . Une réaction rédox donnée par l'équation suivante :  $Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ti^{3+}$  donne lieu à la coloration bleue du matériau.

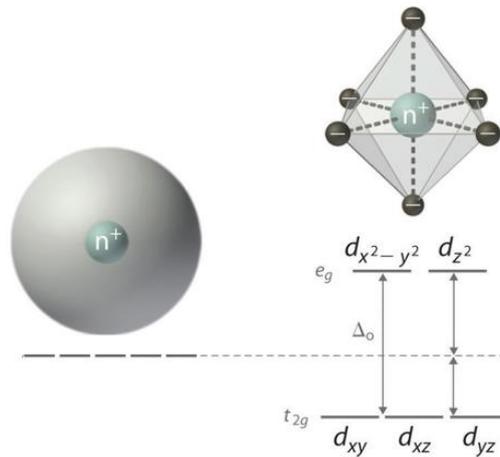
Dans les matériaux vitreux, le transfert électronique se fait soit par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène tel qu'illustré à la Figure 33 (b) où par le transfert direct entre deux espèces métalliques dont les entités structurales liées par les arêtes permettent le recouvrement des orbitales d. Le phénomène de transfert d'intervalence induit de «matière thermique» est bien connu dans la physique à l'état solide où il est généralement assimilé au «saut de petit polaron» ou «transport de charge par petits polarons» tel que déjà discuté dans la section 2.1.4. La Figure 33 représente la schématisation des phénomènes de transfert de charge d'intervalence et de saut de polaron caractérisé par les courbes de configurations du  $Nb^{4+}$  et  $Nb^{5+}$  associées respectivement à l'énergie optique ( $E_{opt}$ ) et l'énergie thermique ( $E_{th}$ ) induisant ces phénomènes de transfert de charge. Il est à noter que de manière générale, l'énergie optique est très largement supérieure à l'énergie thermique.



**Figure 33: (a) Représentation schématique des courbes de configuration associées à l'énergie potentielle de surface lors d'un transfert électronique entre des espèces Nb<sup>4+</sup> et Nb<sup>5+</sup> et (b) schéma du transfert d'électron entre Nb<sup>4+</sup> vers Nb<sup>5+</sup> passant par un atome d'oxygène.**

### 2.4.3 Transition intra-atomiques (cation-cation)

L'autre possibilité d'absorption dans les oxydes de métaux de transition provient des transitions d-d. Les orbitales d des métaux de transition subissent une levée de dégénérescence suivant la symétrie du polyèdre de coordination du métal et de la configuration électronique du métal. Par exemple, la levée de dégénérescence des orbitales d d'un cation se trouvant en symétrie octaédrique favorise la formation de deux groupes d'orbitales, soit les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Les orbitales  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) sont déstabilisées vers de plus basses énergies alors que les orbitales  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) sont déstabilisées vers de plus hautes énergies. La Figure 34 permet d'illustrer la levée de dégénérescence des orbitales d'un composé en site octaédrique. En coordinance octaédrique, centro-symétrique, les orbitales ont toutes la même symétrie (elles sont de même parité) ce qui rend impossible toute transition selon les règles de Laporte. Cependant, les vibrations asymétriques des complexes octaédriques permettent de lever partiellement le centre de symétrie et de rendre possibles les transitions, même si celle-ci sont limitées, ce qui explique la faible intensité d'absorption. Dans l'oxyde de niobium en site octaédrique, une levée de dégénérescence peut être observée et permet de former les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Dans les composés de Nb<sup>4+</sup>, l'électron se retrouve sur la couche électronique  $t_{2g}$  à l'état fondamental. Lorsque qu'un photon d'énergie suffisante, supérieure ou égale à  $\Delta_0$ , est absorbé, une transition d-d est permise, soit vers l'orbitale de plus haute énergie ( $e_g$ ).



**Figure 34: Représentation de la levée de dégénérescence des orbitales d d'un composé de géométrie octaédrique décrit par la théorie du champ cristallin [62].**

#### 2.4.4 Le thermochromisme

Le thermochromisme est une propriété des matériaux induisant un changement de couleur lié à un changement de température. Les différents mécanismes vus précédemment : le transfert de charge, le champ cristallin, etc, peuvent être à l'origine de la coloration. Différents phénomènes physico-chimiques comme une transition de phase observée sur des matériaux cristallins peuvent être responsables d'un changement de couleur. C'est le cas de l'oxyde de niobium  $\text{NbO}_2$  qui présente une transition de phase (métal-isolant) à une certaine température qui provoque un changement drastique des propriétés optiques. Des processus d'oxydoréduction de métaux de transition dans des matrices hôtes blanches en fonction de la température peuvent être aussi observés. Le thermochromisme est observé par exemple, dans les verres de phosphates à base de niobate, tungstate ou molybdate tels que ceux présentés dans la section 1.1 b). Dans les exemples présentés précédemment, les verres changent de couleur en fonction de la température. Plus la température augmente, plus le changement de couleur est prononcé. Par exemple, le verre incolore de phosphates de composition  $37\text{P}_2\text{O}_5\text{-}23\text{K}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  devient coloré bleu-noir suite à un traitement thermique réducteur ( $99\%\text{N}_2/1\%\text{H}_2$ ) à  $730\text{ }^\circ\text{C}$ .

L'oxyde de niobium le plus stable sous air est le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  correspondant à un degré d'oxydation du niobium de V [63]. Sous forme de poudre cristalline, la couleur apparaît blanche, liée au caractère diffusant des particules, mais sans absorption dans le visible. Ceci s'explique à la fois par le gap élevé du matériau caractérisé par les transitions interatomiques 2p de l'oxygène vers les orbitales 4d du niobium qui se situe dans l'UV ainsi qu'à la configuration électronique du  $\text{Nb}^{5+} [\text{Kr}]4d^0$  qui n'induit pas de transitions intra-atomiques d-d dans le visible. Sous forme cristalline ou non cristalline, le niobium se retrouve généralement selon une géométrie octaédrique  $\text{NbO}_6$  plus ou moins distordue dépendamment de la structure d'ensemble du composé et donc de la composition [63]. Les octaèdres

sont reliés ensemble par les sommets, les arêtes ou les faces lorsqu'ils se retrouvent sous forme cristalline et liés seulement par les sommets et les arêtes lorsqu'ils forment la matrice vitreuse [64], [65]. Les différentes combinaisons possibles d'arrangement dans l'espace permettent d'obtenir un ratio O/Nb moyen de 2,5. Sous l'une de ses formes réduites  $Nb^{4+}$ , l'oxyde  $NbO_2$  est un composé paramagnétique de configuration électronique  $[Kr]4d^1$  et présente une forte bande d'absorption dans la région du visible vers le proche infrarouge ce qui lui confère une coloration passant du gris, au bleu, jusqu'au noir. Sous forme cristalline ou amorphe, l'oxyde de niobium oxydé  $4+$  se retrouve aussi généralement sous forme d'octaèdre [63]. Par contre, certains auteurs suggèrent que la coloration est simplement due la formation de sites tétraédriques  $NbO_4$  [17], [66]. Poirier et *al.* ont mené des analyses de spectroscopie Raman et de spectroscopie d'absorption de rayon-X et suggèrent que la réduction des oxydes de métaux de transition tels que le tungstate et le molybdate survient lorsque les espèces se retrouvent en sites octaédriques  $WO_6$  et  $MoO_6$  et non pas suite à la formation de sites tétraédriques  $WO_4$  ou  $MoO_4$  [16].

## Chapitre 3 - Méthodes expérimentales de synthèse et techniques de caractérisation des verres

### 3.1 Préparation des verres niobophosphates de sodium $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$

Les verres, et ainsi le choix des constituants et leur concentration ont été élaborés selon une approche prédictive basée sur la littérature et les bases de données existantes. Les conditions de synthèse par fusion-refroidissement sont adaptées aux différentes compositions de verres, soit par le choix des températures de fusion et de recuit ainsi que par le traitement des précurseurs. Finalement, différents traitements thermiques réducteurs ont été réalisés afin d'évaluer leurs propriétés d'oxydoréduction.

#### 3.1.1 Choix de la matrice

Dans le cadre de ce projet, les matériaux vitreux ont été élaborés dans le but de permettre l'intégration des verres dans des systèmes de détection à haute température. Les systèmes de détection visés sont des systèmes optiques et/ou électriques. Pour ce faire, ce projet exige l'élaboration de verres possédant à la fois une bonne résistance thermique, une bonne tenue mécanique, mais également une modulation des propriétés optiques et/ou électriques en fonction de la température et de la composition de l'atmosphère. Pour cela, le choix des oxydes formateurs de réseaux, modificateurs ou intermédiaires a été réfléchi dans une approche prédictive des propriétés finales du verre.

##### 3.1.1.1 Les composés

###### a) Le formateur

Le phosphate a été choisi comme formateur de réseau de verre pour différentes raisons :

- i) Il permet la dissolution de très fortes concentrations d'oxydes de métaux favorisé par son caractère acide;
- ii) Les verres de phosphates peuvent être élaborés à partir de techniques de synthèse classiques et ce à des températures généralement inférieures à celles des verres à base de silice;
- iii) Les verres de phosphates sont transparents dans le domaine du visible.

Malgré que les composés de phosphates seuls, tels que les verres  $NaPO_3$ , sont sensibles à l'eau, la modification de la composition par l'incorporation d'un oxyde métallique tel que  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$  ou par la substitution des oxygènes par des atomes d'azote permet d'obtenir des matériaux très stables chimiquement et aux propriétés optiques compétitives. Ainsi, la forte capacité de dissolution des verres de phosphates permet à la fois de les stabiliser chimiquement, mais également d'introduire un oxyde métallique à valence multiple dont les propriétés optiques et électriques sont modulables en fonction

du degré d'oxydation. Finalement, la transparence de la matrice vitreuse dans le domaine du visible est essentielle puisque c'est dans cette région spectrale que les verres sont analysés pour la détection de gaz. En effet, tel que mentionné dans le Chapitre 1, les oxydes de métaux de transition absorbent dans la région du visible lorsqu'ils se retrouvent dans leur état réduit.

### **b) Le modificateur**

Les alcalins, les alcalino-terreux et certains métaux de transition peuvent jouer le rôle de modificateur de réseau. Les modificateurs permettent de modifier les propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électriques du verre.

Dans le cadre de ce projet, l'oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) est utilisé comme modificateur de réseau. Il a pour effet de dépolymériser le réseau en brisant les liens P-O-P et en formant des oxygènes non pontants ce qui permet d'abaisser la température de fusion du verre ainsi que la température de transition vitreuse. En brisant les liaisons qui permettent de former le réseau, l'oxyde de sodium permet de diminuer la viscosité du verre. De plus, suivant sa concentration il peut avoir des effets sur la réductibilité des verres de phosphates de métaux de transition (ou le métal de transition présentent différents degrés d'oxydation). Finalement, une augmentation de la concentration en ions sodium permet d'augmenter la conductivité électrique dans les verres de niobophosphates en augmentant le nombre de porteurs de charge.

### **c) L'intermédiaire**

Des composés intermédiaires peuvent jouer différents rôles (formateurs, modificateurs) suivant la composition. Le pentoxyde de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) joue le rôle d'intermédiaire dans la formation vitreuse et ne pourrait à lui seul former un verre (voir section 2.3). Ainsi, dépendamment de la composition vitreuse, ses entités structurales octaédriques s'inséreront entre les chaînes du formateur de réseau et/ou elles formeront également des chaînes polymériques. Les verres de phosphates de sodium étant très hygroscopiques, les oxydes de métaux de transition tels que l'oxyde de niobium permettent de stabiliser chimiquement la matrice des groupements hydroxyles. En effet, l'oxyde de niobium aura pour effet de favoriser la réticulation du réseau et ainsi de favoriser la vitrification. Outre ses propriétés au sein du réseau vitreux, le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  est choisi principalement pour ses propriétés optiques et électriques modulées en fonction l'état d'oxydation du niobium. En effet, tel que mentionné précédemment, l'oxyde de niobium est un composé thermochrome qui change d'état d'oxydation en fonction de la température et de la composition de l'atmosphère. Lorsqu'il se retrouve dans un état oxydé  $5+$ , ce composé est incolore. Lorsqu'il se retrouve dans un état réduit  $4+$  il présente une coloration bleu-noir. Cette propriété est très intéressante pour l'utilisation de ces composés dans des systèmes de détection optique puisqu'ils vont changer de couleur suivant s'il y a présence de gaz réducteur (par exemple  $\text{H}_2$ ) ou s'il a

présence de gaz oxydant (par exemple  $O_2$ ). Finalement, la présence d'un électron dans les orbitales d du niobium permet d'obtenir un matériau aux propriétés électriques modulables en fonction de l'état d'oxydation et ainsi en fonction de l'atmosphère.

### 3.1.1.2 La composition

Suivant les propriétés recherchées pour l'utilisation de ces verres dans des systèmes de détection à haute température, des verres de composition  $(60-x)P_2O_5-xNa_2O-40Nb_2O_5$  où  $x = 23, 27, 30$  et  $33$  %mol ont été élaborés. Cette matrice répond aux critères préalablement définis dont nous pouvons résumer les principales propriétés :

- i) Le contrôle du rapport Na/P permet de moduler la température de transition vitreuse étant lié à l'influence du sodium sur le taux de réticulation du réseau phosphates;
- ii) L'utilisation de l'oxyde  $Nb_2O_5$  permet à la fois de stabiliser chimiquement le réseau phosphates en limitant sa sensibilité à l'eau, mais également d'avoir un métal de transition à degré d'oxydation variable permettant sa réductibilité suivant les conditions de pression et de température et permet donc d'envisager une modulation des propriétés optiques et électriques de la matrice vitreuse;
- iii) La modulation Na/Nb permet de jouer sur la réductibilité des espèces métalliques puisqu'elle est directement liée au nombre d'oxygènes pontants dans la matrice vitreuse. Cependant ce rapport doit être maîtrisé, car une concentration plus faible en ions alcalins rend la préparation du verre plus difficile en augmentant la température de fusion globale des précurseurs. En effet, plus la concentration en sodium augmente, plus le nombre d'oxygènes non pontants augmente ce qui favorise l'oxydation du niobium ( $Nb^{5+}$ ). À l'inverse, une diminution du taux de sodium favorise la formation d'oxygènes pontants au détriment des oxygènes non pontants ce qui a pour effet de favoriser les espèces réduites de niobium ( $Nb^{4+}$ ).

### 3.1.2 Élaboration des verres

La méthode de synthèse utilisée est la méthode de fusion-trempe. Les verres ont été préparés à partir des précurseurs d'hexamétaphosphate de sodium ( $(NaPO_3)_6$ , Sigma-Aldrich, technical) et de pentoxyde de niobium ( $Nb_2O_5$ , Sigma Aldrich 99,99%) ainsi que d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ , Anachemia 85 %m/V) pour les compositions riches en phosphates (où  $x = 23$  et  $27$  %mol) et à partir de carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ , MV Laboratories, 99,999%) pour les compositions de  $Na_2O$  en excès (où  $x = 33$  %mol). Un creuset en platine a été utilisé lors des synthèses plutôt qu'un creuset en alumine ou en silice afin d'éviter la contamination du verre [67].

Pour les verres  $37P_2O_5-23Na_2O-40Nb_2O_5$  et  $33P_2O_5-27Na_2O-40Nb_2O_5$ , les précurseurs  $NaPO_3$ ,  $Nb_2O_5$  et  $H_3PO_4$  sont mélangés dans un bécher en téflon et chauffé à  $85$  °C pendant 24 heures dans un four

vertical Mellen. De l'eau déionisée a été utilisée afin de rincer le bécher contenant l'acide phosphorique pour éviter les pertes. Les précurseurs du verre  $27\text{P}_2\text{O}_5\text{-}33\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ , soit  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sont mélangés dans un creuset en platine et subissent un prétraitement à  $950\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 heures afin de décarbonater le précurseur de sodium. Cette étape de synthèse est directement suivie par la fusion. Les précurseurs du verre  $30\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ , soit  $\text{NaPO}_3$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ne nécessitent pas de préparation avant la fusion et sont mis au four à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 heure pour la fusion.

Les précurseurs sont mis à fusion dans un creuset de platine dans le four de synthèse Mellen Microtherm pendant 1 heure à des températures variant entre  $1175\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  selon la composition (voir Tableau 2). Le liquide subit ensuite une trempe par coulée dans un moule en acier inoxydable puis est mis au four de recuit à environ  $50\text{ }^\circ\text{C}$  sous la température de transition vitreuse pendant 5 heures suivi du refroidissement lent du four jusqu'à la température ambiante selon un taux de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  (voir Tableau 2). Le recuit des verres est fait dans le four Paragon Sentry 2.0 et permet d'éliminer le stress mécanique dans le verre et d'augmenter sa résistance aux chocs thermiques suite à l'élimination des contraintes internes engendrées lors du refroidissement brusque. Le moule en acier est préalablement chauffé à la même température que le four de recuit.

**Tableau 2. Conditions de synthèse des verres  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  (fusion et recuit)**

Échantillon	Fusion		Recuit	
	Température ( $^\circ\text{C}$ )	Temps (h)	Température ( $^\circ\text{C}$ )	Temps (h)
$37\text{P}_2\text{O}_5\text{-}23\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	1400	1	650	5 + refroidissement
$33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	1300	1	620	5 + refroidissement
$30\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	1200	1	600	5 + refroidissement
$27\text{P}_2\text{O}_5\text{-}33\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	1175	1	590	5 + refroidissement

Le verre est un matériau utilisé principalement pour ses propriétés optiques et nécessite donc une étape de polissage avant son utilisation. Le polissage permet d'éviter la diffusion de la lumière due à la rugosité de surface et permet aussi d'obtenir deux faces parallèles afin de limiter la réflexion. Les verres ont été polis mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs de grain 240, 400, 600, 800 et 1200 utilisés successivement. Ces nombres indiquent la quantité de grains par unité de surface ainsi que la taille des grains. Ainsi, le papier 1200 est formé de grains 5 fois plus fins que le papier 240. Le polissage se

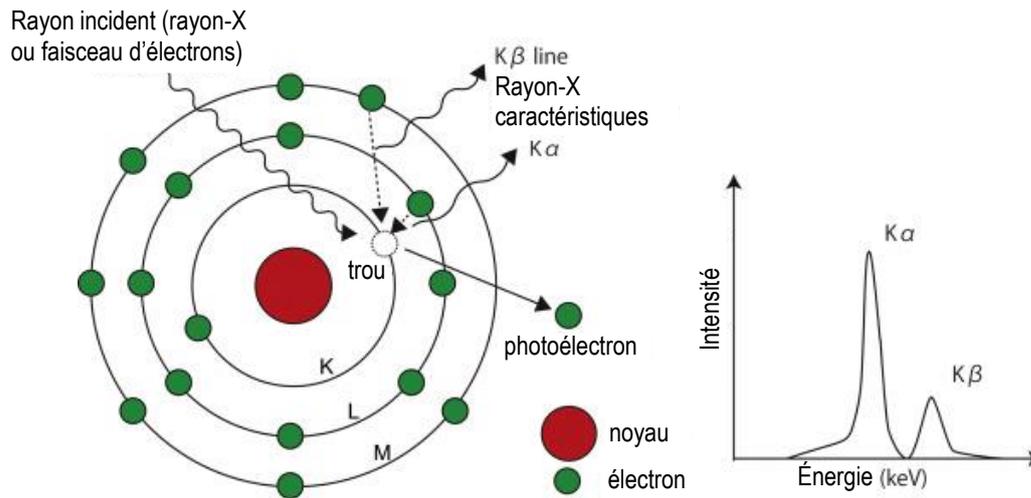
fait à l'aide d'un plateau tournant sur lequel est déposé le verre, maintenu sur un support qui subit aussi une rotation. De l'eau déionisée est utilisée comme solvant lors du polissage à l'aide des trois papiers les plus abrasifs (240, 400 et 600) et l'éthanol 95 %V/V est ensuite utilisé pour les deux papiers les plus fins (800 et 1200).

### **3.2 Techniques de caractérisation**

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées afin de déterminer et de comprendre les propriétés des verres. Les principales techniques utilisées sont la spectrophotométrie UV-visible et la spectroscopie d'impédance complexe afin d'étudier les propriétés optiques et électriques des verres en fonction de leur état d'oxydation. D'autres techniques de caractérisation ont été utilisées pour déterminer les propriétés physico-chimiques des verres : l'analyse élémentaire, la diffraction des rayons-X, la calorimétrie différentielle à balayage, la densimétrie, la mesure de l'indice de réfraction, l'analyse thermogravimétrique, la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique ainsi que la spectroscopie Raman. Cette section vise à décrire la méthodologie de caractérisation, mais également à définir certaines notions théoriques en lien avec ces techniques de caractérisation.

#### **3.2.1 Analyse élémentaire par microsonde électronique (ou de Castaing)**

La microsonde électronique, ou de Castaing, est une technique d'analyse quantitative et qualitative qui permet de mesurer la composition chimique d'un échantillon. Cette technique consiste à bombarder un échantillon par un faisceau d'électrons et à analyser le spectre de rayons-X émis suite au transfert d'énergie cinétique tel qu'illustré à la Figure 35. Suite à l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon, un électron de cœur est éjecté et un électron périphérique est transféré vers un niveau électronique de plus faible énergie en émettant un photon X. L'énergie du photon X est caractéristique des transitions électroniques de l'atome et permet de déterminer la nature chimique de cet atome. L'intensité des pics obtenus est comparée à une référence et permet de déterminer la concentration relative des éléments constituant l'échantillon.



**Figure 35: Principe physique de la microsonde électronique démontrant l'émission de photons X caractéristiques des transitions électroniques suite à l'éjection d'un photoélectron induit par le bombardement d'un atome par un rayon-X ou un faisceau d'électrons [68].**

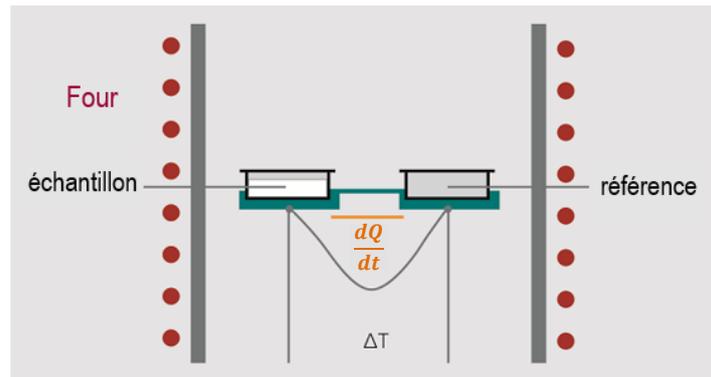
Dans le cadre de ce projet, l'analyse élémentaire fut réalisée par microsonde électronique CAMECA SX-100 qui utilise une technique d'analyse par dispersion de longueur d'onde. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons préalablement polis.

### 3.2.2 Diffraction des rayons-X

Afin de valider la présence ou non de phase cristalline, des analyses de Diffraction des Rayons-X ont été effectuées sur les 4 compositions de verres. Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide de l'appareil Siemens D5000 (source anticathode de cuivre) à partir d'échantillons mis sous forme de poudre. Les échantillons ont été broyés à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate.

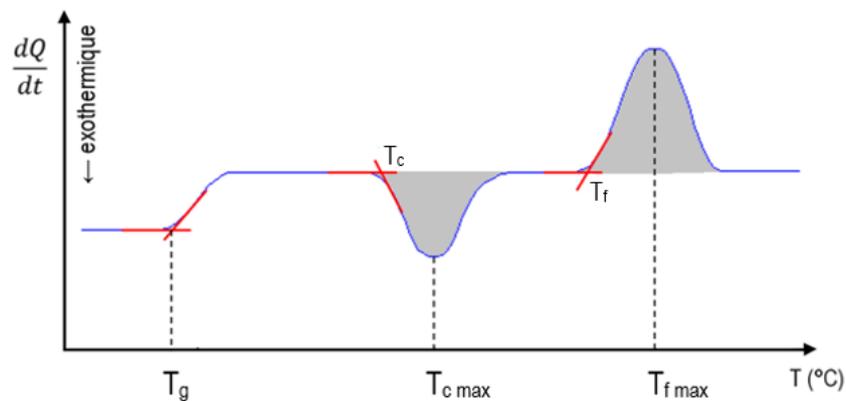
### 3.2.3 Calorimétrie différentielle à balayage

Tel que décrit dans la section 2.1, l'analyse calorimétrique différentielle à balayage [71], de l'anglais *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), est une technique qui permet de déterminer les températures liées à des changements d'état et/ou des transitions de phase d'un matériau telles que la température de fusion, la température de cristallisation et la température de transition vitreuse. Cette technique consiste à mesurer la différence de flux de chaleur ( $\frac{dQ}{dt}$ ) traversant une nacelle contenant l'échantillon et une nacelle vide, la référence, pour déterminer le changement d'état ou la transition de phase. Lors de l'analyse, l'échantillon et la référence sont chauffés à un taux constant. L'appareil DSC est composé d'un thermocouple, d'un four et d'un porte-échantillon qui permettent d'enregistrer la différence de température entre l'échantillon et la référence ainsi que leur température absolue. La Figure 36 présente un schéma du fonctionnement d'un appareil DSC à flux de chaleur.



**Figure 36: Principe de fonctionnement d'un appareil DSC mesurant la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence [69].**

La Figure 37 présente une courbe DSC caractéristique d'un matériau vitreux et montre les différents phénomènes liés à des changements d'états ou des transitions de phase. Un verre présente une température de transition vitreuse ( $T_g$ ), une température de fusion ( $T_f$ ) et généralement une température de cristallisation ( $T_c$ ). En calculant l'aire du pic de cristallisation ou de fusion il est possible de mesurer la quantité de chaleur nécessaire à la transition ou l'enthalpie de transformation ( $\Delta H$ ).



**Figure 37: Exemple de courbe DSC caractéristique d'un verre, avec ses différentes transitions en fonction de la température.**

Les analyses DSC ont été effectuées à l'aide de l'appareil DSC Netzsch 404 F3 Pegasus entre 25 et 1000 °C selon une rampe de montée en température de 10 °C/min. Les échantillons, de masse variant entre 20 et 40 mg, ont préalablement été broyés sous forme de poudre dans un mortier en agate puis ont été analysés dans un creuset en platine. Le vide est d'abord fait dans l'appareil à l'aide d'une pompe à vide puis les analyses sont enregistrées sous atmosphère d'azote selon un débit de 100 mL/min.

### 3.2.4 Densimétrie

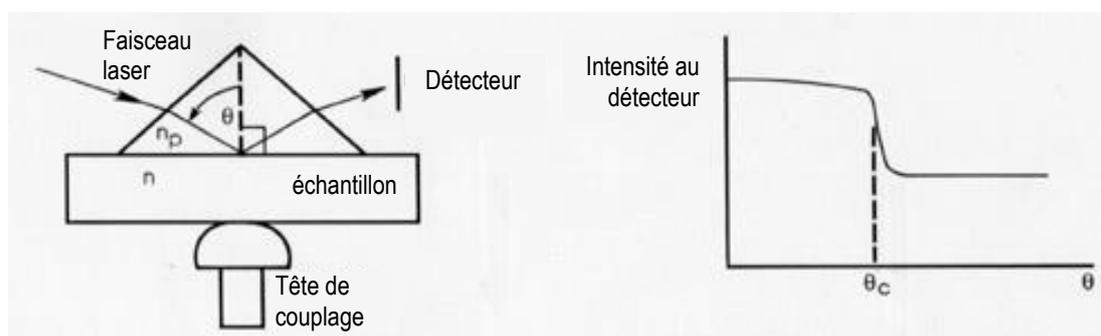
Des mesures de densité ont été effectuées sur les quatre compositions de verre à l'aide d'une balance Mettler Toledo XSE204 d'une précision de 0,0001 g. La masse de l'échantillon est d'abord mesurée dans l'air puis dans un liquide, dans notre cas, de l'eau distillée. En connaissant la masse volumique de l'eau ( $\rho_{eau}$ ) pour une température définie, il est possible de déterminer la masse volumique ( $\rho_{verre}$ ) du verre selon l'équation :

$$\rho_{verre} = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \times \rho_{eau} \quad (25)$$

Où  $m_{air}$  est la masse du verre mesurée dans l'air,  $m_{eau}$  est la masse du verre mesurée dans l'eau.

### 3.2.5 Indice de réfraction par couplage de prisme

L'indice de réfraction d'un matériau peut être déterminé par couplage de prisme, une technique qui permet de mesurer rapidement l'indice de réfraction de matériaux vitreux ou amorphe sous forme massive ou sous forme de couche mince. La Figure 38 illustre le principe de fonctionnement d'un réfractomètre par couplage de prisme.

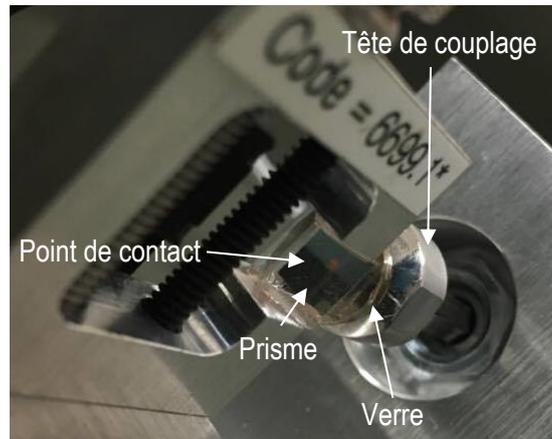


**Figure 38: Principe de mesure de l'indice de réfraction pour un échantillon massif par méthode de couplage de prisme [70].**

Les mesures d'indice de réfraction ont été réalisées sur l'appareil Metricon 2010/M aux longueurs d'onde suivantes : 532 nm; 632,8 nm; 972,4 nm; 1308,2 nm et 1537,7 nm [70]. Cet appareil permet de mesurer des indices de réfraction entre 1,0 et 3,5 avec une précision de 0,001.

Lors de la mesure, l'échantillon est mis en contact avec la base d'un prisme d'indice connu à l'aide d'une tête de couplage pneumatique. La pression appliquée crée une zone de couplage optique entre le prisme et l'échantillon, soit l'endroit où l'espace entre les deux matériaux est la plus faible, et est observable sous forme d'une tache telle qu'illustrée à la Figure 39. Un faisceau laser frappe la base du prisme au point de contact et est entièrement réfléchi sur le photodétecteur. L'ensemble échantillon/prisme, disposé sur une table rotative, subit une rotation ce qui permet de modifier l'angle d'incidence du faisceau laser, qui lui est immobile. À partir d'un certain angle d'incidence, soit l'angle

critique ( $\theta_c$ ), une partie du faisceau pénètre l'échantillon. Une diminution marquée de l'intensité lumineuse reçue par le photodétecteur est alors observée (Figure 38).



**Figure 39: Image du point de couplage entre le prisme et l'échantillon massif dans un réfractomètre.**

En considérant un indice  $n$  du verre et un indice  $n_p$  pour le prisme, l'angle critique est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n}{n_p}\right) \quad (26)$$

Le logiciel permet de calculer automatiquement l'indice de réfraction à la longueur d'onde de mesure en tenant compte de l'indice du prisme ainsi que de l'angle critique.

### 3.2.6 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible [71] permet de mesurer la transmission (%T) d'un échantillon qui est proportionnel au rapport de l'intensité lumineuse traversant l'échantillon ( $I$ ) sur l'intensité lumineuse du faisceau incident ( $I_0$ ) :

$$\%T = \frac{I}{I_0} \quad (27)$$

Il est ensuite possible de calculer l'absorbance (%A) en sachant que :

$$\%A = \log \frac{1}{\%T} \quad (28)$$

Cette technique d'analyse quantitative est basée sur la loi de Beer-Lambert qui décrit l'absorption d'un rayonnement par un matériau tel que le verre :

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (29)$$

L'absorbance (%A) et le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) découlent de cette loi et peuvent être calculés à partir de l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{\%A \cdot \ln(10)}{d} = \frac{\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \ln(10)}{d} \quad (30)$$

Où  $d$  est la longueur du trajet que parcourt le faisceau lumineux (cm) et le coefficient d'absorption est calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

Les analyses de spectrophotométrie ont été enregistrées sur les quatre compositions de verre. Ces analyses ont été enregistrées à l'aide de l'appareil Cary 5000 de la marque Agilent sur des échantillons massifs dont les deux surfaces ont été polies afin qu'elles soient le plus parallèles possibles et de caractériser au mieux la transparence des verres dans la gamme du visible. Les spectres ont été normalisés en fonction de l'épaisseur des échantillons.

### 3.2.7 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique [72] est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps pour une température fixe ou un profil de température donné, sous atmosphère contrôlée. L'ATG permet d'associer la variation de masse à des changements physico-chimiques du composé de départ tels que l'oxydation, la réduction, la décomposition, l'adsorption, la désorption, etc. Un appareil ATG, aussi appelé thermobalance, est composé principalement d'un four et d'une balance. À l'intérieur du four se trouve une enceinte où l'atmosphère est contrôlée et la température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple. L'échantillon est déposé sur le porte-échantillon dans l'enceinte et est relié à une microbalance. La Figure 40 présente un schéma d'une thermobalance utilisée lors d'une analyse thermogravimétrique.

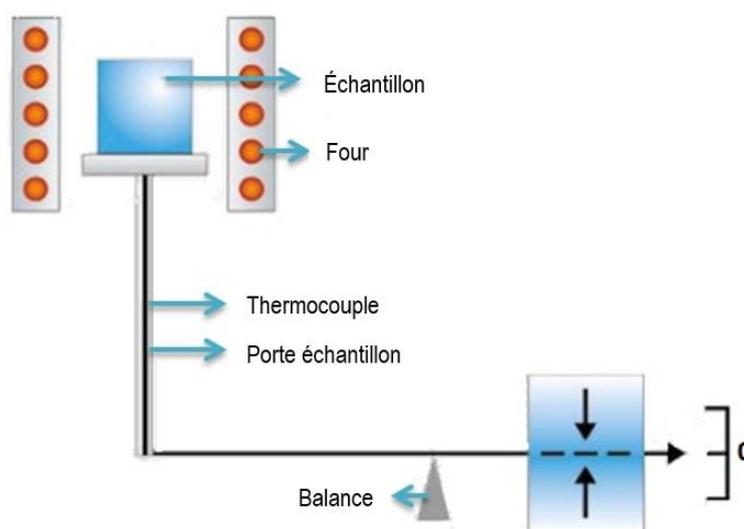


Figure 40: Schéma de principe d'une thermobalance utilisée pour des analyses thermogravimétriques [73].

Les analyses thermogravimétriques ont été faites à l'ICMCB sur l'appareil de la marque Setaram (modèle 76SETSYS) sur des échantillons sous forme de poudre. Les analyses ont été effectuées sous air sur l'échantillon vitreux de composition  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Le premier échantillon a été analysé suite à un traitement thermique réducteur ( $95\text{Ar}/5\text{H}_2$  à  $630\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 15 heures).

### 3.2.8 Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique [77] est basée sur la propriété de certains matériaux à absorber l'énergie d'un rayonnement électromagnétique puis à la réémettre lorsque ceux-ci sont soumis à un champ magnétique. Plus précisément, c'est une technique d'analyse spectroscopique qui permet de détecter les spins électroniques d'espèces possédant un ou plusieurs électrons non appariés. Ces espèces sont des composés paramagnétiques tels que les radicaux libres ou les métaux de transition. Le  $\text{Nb}^{4+}$ , qui présente un électron non apparié sur sa couche de valence, est un composé paramagnétique et est actif en RPE.

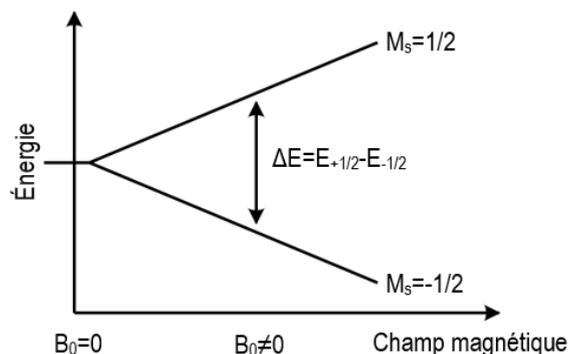
#### 3.2.8.1 L'effet Zeeman

Un électron isolé, sans force extérieure, possède un moment angulaire, soit le spin ( $\bar{S}$ ). La combinaison de sa charge et de son spin permet à l'électron d'agir comme un dipôle magnétique possédant un moment magnétique ( $\bar{\mu}$ ). La différence d'énergie mesurée en RPE est principalement due à l'interaction entre l'électron non apparié et le champ magnétique ( $B_0$ ). Le champ magnétique appliqué aura pour effet de produire deux niveaux d'énergie pour le moment magnétique, soit  $m_s = -1/2$  et  $m_s = +1/2$  (Figure 41). Le niveau de plus faible énergie ( $m_s = -1/2$ ) est observé lorsque l'électron est aligné au champ et celui de plus haute énergie ( $m_s = +1/2$ ) lorsque l'électron est opposé au champ. Ce phénomène se nomme l'effet Zeeman.

L'énergie de chaque niveau est égale à :

$$E = m_s g_e \beta B_0 \quad (31)$$

Où  $g_e$  est le facteur spectroscopique de l'électron libre, soit le facteur de Landé (2,0023) et  $\beta$  est une constante de conversion, soit le magnéton de Bohr ( $9,274 \times 10^{-24} \text{J} \cdot \text{T}^{-1}$ ).



**Figure 41: Éclatement des niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique.**

La variation d'énergie suite à la transition d'un électron entre deux niveaux d'énergie est induite par l'absorption ou l'émission d'un photon et est décrite par la relation de Planck (équation 17)

### 3.2.8.2 Interaction spin-orbite

L'électron, n'étant pas dans un environnement isolé, mais dans un atome ou une molécule, possède une interaction spin-orbite. L'énergie de son moment magnétique ne dépend pas seulement de son moment angulaire intrinsèque, le spin ( $\vec{S}$ ), mais dépend aussi du moment angulaire extrinsèque, le moment cinétique orbital ( $\vec{L}$ ).

La magnitude du couplage spin-orbite dépend de la taille du noyau contenant l'électron non apparié. Les atomes H, O, C et N contribueront faiblement au couplage spin-orbite et le facteur g du composé est donc très proche de celui de l'électron. Dans le cas des éléments plus gros tels que les métaux, la contribution est généralement significative et ils possèdent donc un facteur g différent de celui de l'électron. Le moment magnétique de l'électron seul est décrit selon l'équation :

$$\vec{\mu} = g_e \vec{S} \quad (32)$$

En considérant l'interaction spin-orbite, on peut réécrire le moment magnétique de l'espèce selon l'équation:

$$\vec{\mu} = g_e \vec{S} + \vec{L} = g \vec{S} \quad (33)$$

Ainsi, en sachant la valeur de champ magnétique appliqué, la différence d'énergie entre les deux niveaux est décrite selon l'équation suivante :

$$h\nu = g\beta B \quad (34)$$

Il est ainsi possible de déterminer la valeur de g du composé à différents champs et de déterminer la nature du lien entre l'électron et la molécule, soit la structure électronique de la molécule.

Le facteur  $g$  est une valeur intrinsèque à une espèce paramagnétique. Il est possible de calculer cette valeur en mesurant la différence d'énergie entre les deux états de spin ( $\Delta E$ ). Pour ce faire, l'échantillon est irradié par des micro-ondes à une fréquence déterminée en faisant varier le champ magnétique. À une certaine valeur de champ, l'absorption d'un photon se produit et la valeur de  $g$  peut être déterminée à l'aide de l'équation 34.

### **3.2.8.3 Paramètres expérimentaux**

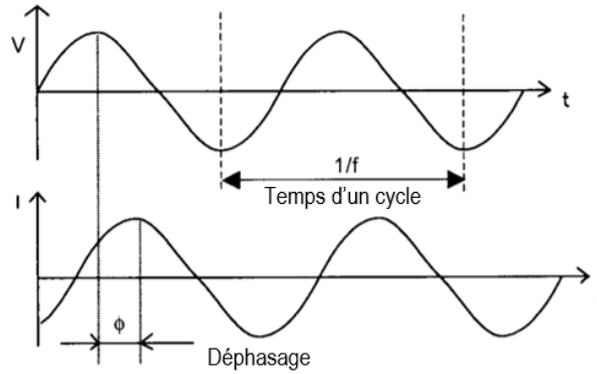
Les analyses de RPE ont été effectuées à l'ICMCB sur le spectromètre Bruker EMX à bande X à une fréquence fixe de 9,45 GHz de puissance de 10 mW dont la fréquence de la modulation est de 100 kHz et l'amplitude de la modulation est de 8 G. Les mesures ont été enregistrées à 4,2 K. L'hélium a été utilisé pour les mesures à basse température. Les échantillons ont été analysés dans la fenêtre spectrale de champ magnétique entre 0 et 7000 G. La résolution spectrale des mesures est de 7 G par point, soit 1024 points par spectre. Le temps de mesure par point est de 82 ms. Les échantillons ont été analysés sous forme de poudre suite au broyage des verres dans un mortier en agate. Le spectromètre a été calibré en champ magnétique à l'aide d'un échantillon de référence de 2,2-Diphényl-1-Picrylhydrazyle (DPPH). Le DPPH est un radical libre actif en RPE dont la valeur de  $g$  est connue (2,0036). Les spectres ont été normalisés par rapport à la masse de l'échantillon et au gain du détecteur.

### **3.2.9 Spectroscopie d'impédance complexe**

La spectroscopie d'impédance complexe [74] est une technique d'analyse qui permet de mesurer l'ensemble des phénomènes de conduction d'un matériau pour en déterminer ses mécanismes ainsi que ses propriétés électriques. L'impédance complexe est définie par l'opposition d'un circuit (ou d'un matériau) au passage d'un courant alternatif sinusoïdal de fréquence radiale  $\omega$ . La fréquence radiale est déterminée par l'équation :

$$\omega = 2\pi f \quad (35)$$

Où  $f$  est la fréquence mesurée en Hz. Le courant sinusoïdal subit une variation d'amplitude ou un déphasage suite à son passage dans le matériau tel qu'illustré à la Figure 42.



**Figure 42: Déphasage du courant sinusoïdal suite à son passage dans un matériau [74].**

Les mesures d'impédance complexe, effectuées en courant alternatif (AC), offrent l'avantage de recueillir plus d'informations sur les propriétés électriques d'un matériau que pour les mesures enregistrées en courant continu (DC) ou à une seule fréquence. Les mesures en AC permettent notamment de distinguer les différents phénomènes qui peuvent se produire simultanément telles que la résistance électrique (R) et la réactance (X) qui englobe les phénomènes de capacitance (C) et d'inductance (L) tel que décrit selon l'équation :

$$X = X_C + X_L \quad (36)$$

Où  $X_C$  est la réactance capacitive et  $X_L$  est la réactance inductive et  $\omega$  est la fréquence radiale. La résistance électrique, en DC, peut être décrite selon la loi d'Ohm comme étant équivalente au rapport entre le potentiel électrique (U) et le courant (I) :

$$R = \frac{U}{I} \quad (37)$$

La résistance électrique se mesure en ohm ( $\Omega$ ), le potentiel en volt (V) et le courant en ampère (A). La capacitance et l'inductance sont des processus accumulatifs, c'est-à-dire qui engendrent une accumulation d'énergie. La capacitance, exprimée en farad (F), correspond à la capacité d'un matériau à emmagasiner l'énergie sous forme de potentiel électrique par l'accumulation de charges électriques. L'énergie est accumulée entre deux charges de même signe et est relâchée sous forme de courant lors de la répulsion des charges entre elles. Le phénomène de capacitance favorise ainsi la propagation du courant ce qui permet d'observer un angle de déphasage négatif et décrit l'impédance imaginaire négative. Ce phénomène est observé lorsque deux électrodes sont séparées par un milieu diélectrique tel que le verre et est favorisé lorsque le potentiel est appliqué suffisamment longtemps pour permettre l'accumulation de charges. Ainsi, la capacitance est favorisée pour de plus faibles fréquences. Dans le cas de l'analyse d'un matériau vitreux déposé entre deux électrodes, la capacitance est dite diélectrique, c'est-à-dire que l'accumulation de charge est engendrée par la polarisation du matériau. L'impédance imaginaire liée à la capacitance est décrite par l'équation suivante :

$$X_C = \frac{1}{\omega \cdot C} \quad (38)$$

L'inductance est un phénomène qui a pour effet d'accumuler l'énergie sous forme de champ magnétique lorsqu'un milieu est soumis à un courant électrique. Le phénomène d'inductance ainsi s'oppose au passage du courant ce qui a pour effet de créer un retard du courant et décrit ainsi une impédance imaginaire négative. Ce phénomène, exprimé en  $V \cdot s \cdot A^{-1}$ , est généralement observé pour des matériaux conducteurs et est considérable que lorsque le circuit est sous forme de boucle (bobine). Il est donc faiblement ou pas observé dans les matériaux vitreux. L'impédance imaginaire reliée à l'inductance est décrite par l'équation suivante :

$$X_L = \omega L \quad (39)$$

Englobant plusieurs phénomènes électriques, l'impédance complexe ne peut être décrite comme une seule valeur, mais plutôt comme un vecteur. Ce vecteur peut être décrit par coordonnées polaires où  $|Z|$  est le module et  $\phi$  est l'angle de phase. Le module de l'impédance est analogue à la résistance électrique en DC et se mesure en ohms. Il peut être décrit selon l'équation :

$$|Z| = \frac{U}{I} \quad (40)$$

Où  $U$  est le potentiel électrique mesuré en volts et  $I$  est le courant mesuré en ampères. Le potentiel au temps  $t$  peut être décrit par :

$$U(t) = U_A \sin(\omega t) \quad (41)$$

Le courant au temps  $t$  peut être décrit par :

$$I(t) = I_A \sin(\omega t + \phi) \quad (42)$$

Où  $U_A$  et  $I_A$  sont respectivement l'amplitude du potentiel et l'amplitude du courant. Le vecteur de l'impédance complexe peut également être décrit par ses valeurs cartésiennes où l'axe des abscisses est l'impédance réelle ( $Z_r$ ) et l'axe des ordonnées est l'impédance imaginaire ( $Z_{im}$ ). À partir de la formule d'Euler il est possible de retracer les valeurs  $Z_r$  et  $Z_{im}$  :

$$\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j \cdot \sin(\phi) \quad (43)$$

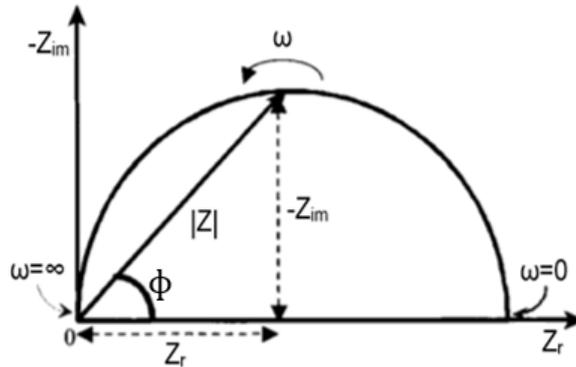
Où  $j$  est l'unité imaginaire. Ainsi, l'impédance complexe peut être représentée comme la somme de l'impédance réelle et de l'impédance imaginaire.

$$\frac{U}{I} = Z_A \exp(j\phi) = Z_A (\cos(\phi) + j \cdot \sin(\phi)) = Z_R + Z_{im} \quad (44)$$

Où  $Z_A$  est la magnitude de l'impédance. La partie réelle de l'impédance est associée aux phénomènes électriques résistifs et provoque une perte de l'amplitude du signal. La partie imaginaire de l'impédance est associée aux phénomènes électriques de réactance et provoque un déphasage du courant. La

Figure 43 est une représentation graphique de l'impédance complexe sous forme vectorielle et selon ses coordonnées polaires. La magnitude de l'impédance englobe les phénomènes résistifs et capacitifs et est calculée à partir de l'équation suivante :

$$Z_A = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (45)$$

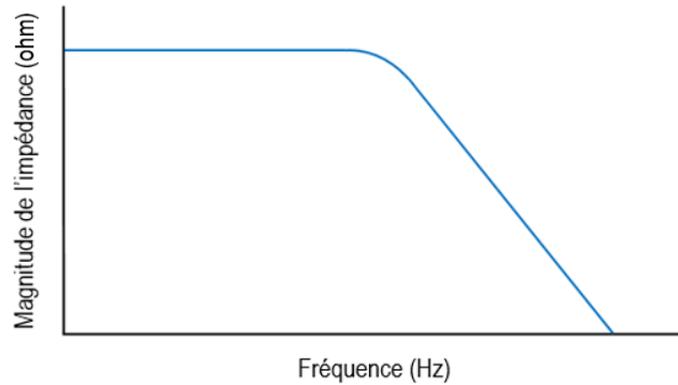


**Figure 43: Représentation graphique de l'impédance complexe sous forme vectorielle Z selon ses coordonnées polaires  $|Z|$  (module de l'impédance) et  $\phi$  (angle de phase) et ses coordonnées cartésiennes  $Z_r$  (impédance réelle) et  $Z_{im}$  (impédance imaginaire) [74].**

Le graphique de valeurs cartésiennes est nommé graphique Nyquist et donne lieu à un arc semi-circulaire qui présente des intersections sur l'abscisse lorsque  $Z_{im}$  est nul. De façon générale, lorsque la fréquence radiale augmente, l'impédance réelle diminue et ainsi la résistivité diminue. Lorsque la fréquence radiale tend vers l'infini ( $\omega \rightarrow \infty$ ), l'impédance complexe tend vers zéro. La résistivité atteint son maximum lorsque la fréquence tend vers zéro ( $\omega \rightarrow 0$ ). Ainsi, lorsque  $\omega=0$ , seuls les phénomènes résistifs sont observés. Tel que décrit par l'équation 38, lorsque l'impédance imaginaire tend vers zéro, la capacitance tend vers l'infini. L'angle de phase peut se calculer à partir de l'équation trigonométrique suivante :

$$\phi = \arctan\left(\frac{Z_{im}}{Z_r}\right) \quad (46)$$

À partir du graphique Nyquist obtenu par les mesures d'impédance complexe, il est possible d'obtenir un diagramme de forme Bode (Figure 44) qui présente la magnitude de l'impédance, soit le vecteur  $Z_A$ , en fonction de la fréquence.



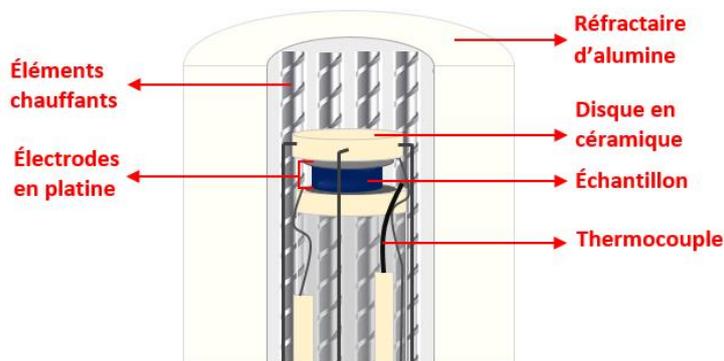
**Figure 44: Représentation Bode des mesures d'impédance de type résistance-capacitance en fonction de la fréquence.**

Il est ensuite possible de tracer un graphique de la résistivité en fonction de la température puis, à partir de la loi d'Arrhenius, il est finalement possible de déterminer l'énergie d'activation ( $E_a$ ) du matériau.

$$\sigma = A e^{-E_a/RT} \quad (47)$$

Où  $\sigma$  est la résistivité du matériau (ohm), A est le facteur pré-exponentiel, R est la constante des gaz parfaits et T est la température en Kelvin. Cette énergie d'activation peut être associée au déplacement des électrons (conductivité électronique) ou au déplacement des ions (conductivité ionique).

Les mesures de spectroscopie d'impédance complexe ont été enregistrées à l'aide du spectromètre d'impédance Solartron SI 1260 en courant alternatif pour une gamme de fréquences entre 1 Hz et 1 MHz sous l'application d'une tension de 100 mV. Les mesures en température ont été réalisées à l'aide d'un four tubulaire vertical Mellen VST 12/300 sur une gamme de température entre 25 et 580 °C. Les mesures furent enregistrées à tous les 50 °C avec un temps de stabilisation de 15 minutes entre chaque mesure une fois la température atteinte. Les analyses présentées ont été enregistrées lors de la diminution en température du four. Les analyses en montée et en descente en température sont similaires, mais celles enregistrées lors de la diminution de température sont plus stables (voir Annexe). La Figure 45 présente le montage du porte-échantillon ayant servi aux mesures de spectroscopie d'impédance complexe.



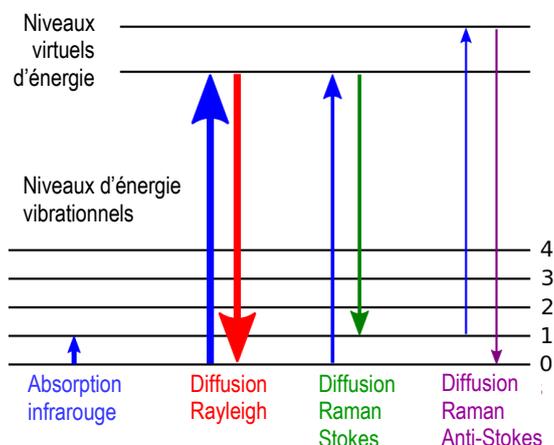
**Figure 45: Représentation de l'expérience d'impédance complexe : schéma du porte-échantillon et ses différentes composantes.**

Les échantillons ont préalablement été polis afin d'obtenir deux faces parallèles qui ont ensuite été recouvertes d'une laque d'argent afin de distribuer le courant électrique sur toute la surface et effectuer un meilleur contact entre l'échantillon et les électrodes. La laque d'argent utilisée est une suspension colloïdale provenant de Pelco®. L'échantillon est déposé entre les deux électrodes de platine Probestat TM (Norecs) et entre deux disques de céramique dont celui du dessus est retenu avec une certaine pression pour éviter que l'échantillon ne bouge et favoriser un meilleur contact avec les électrodes.

### 3.2.10 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman [75] est une technique de spectroscopie vibrationnelle qui permet de caractériser structurellement les matériaux. Cette technique met en évidence les modes de vibration des molécules et est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge. À la différence de la spectroscopie IR qui nécessite un changement de dipôle de la molécule durant la vibration, la spectroscopie Raman est plutôt basée sur le changement de polarisabilité des molécules lors de la vibration. Ainsi, certains modes de vibration sont actifs seulement en spectroscopie IR et d'autres seulement en Raman. Lors de l'interaction avec le matériau, le faisceau monochromatique est en majorité transmis, réfléchi ou absorbé. Une très faible fraction des photons incidents seront diffusés dans le matériau. Lorsque la diffusion est observée, elle se fait soit de façon élastique, appelée diffusion Rayleigh ou de façon inélastique tel qu'illustré à la Figure 46. Lors de l'excitation de la molécule par un photon d'énergie  $h\nu$ , celle-ci passe d'un niveau réel à un niveau dit virtuel. Lors de la désexcitation jusqu'au niveau réel, elle diffuse un photon d'énergie équivalente, supérieure ou inférieure à l'énergie du photon absorbé. La diffusion Rayleigh n'implique aucun changement d'énergie du faisceau incident et donc pas de variation de la longueur d'onde. La spectroscopie Raman fait intervenir la diffusion inélastique qui se divise en deux processus, soit le processus Stokes et le processus anti-Stokes. Le décalage Stokes implique une perte d'énergie du photon et un gain d'énergie vibrationnelle de la molécule. La lumière est alors décalée vers le rouge, soit vers des énergies plus basses. Le décalage

anti-Stokes implique un gain d'énergie du photon et une perte d'énergie vibrationnelle de la molécule. La lumière est alors décalée vers le bleu, soit vers des énergies plus élevées. Le processus Stokes est le plus fréquent et c'est pourquoi il est utilisé en spectroscopie Raman.



**Figure 46: Diagramme d'énergie illustrant les différents types de diffusion : la diffusion Rayleigh, la diffusion Raman Stokes et la diffusion Raman anti-Stokes [76].**

L'analyse Raman a été effectuée en réflexion sur les échantillons massifs polis. Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre Renishaw inVia couplé à un microscope Leica DM2700 et une caméra détecteur CCD Renishaw sur la plage de fréquences entre 155 et 1225  $\text{cm}^{-1}$  avec une incertitude de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . La source de lumière utilisée est un laser He-Ne polarisé verticalement de longueur d'onde de 633 nm de puissance de 17 mW. Le faisceau laser a été focalisé sur la surface des verres à l'aide d'un objectif 50X. Les spectres Raman ont été traités et déconvolués à partir du logiciel Wire 4.1 et du logiciel OriginPro. Le logiciel OriginPro a été utilisé pour corriger la ligne de base des spectres. Les spectres ont été normalisés par rapport à la bande la plus intense, soit celle résultant de la combinaison des bandes déconvoluées aux alentours de 693-722 et 819  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.11 Conclusion

Ces différentes techniques de caractérisation permettent d'analyser la composition et la structure des verres en plus d'étudier leurs propriétés optiques, électriques et thermiques. Maintenant que les techniques de caractérisation ainsi que les paramètres expérimentaux ont été mieux définis, l'analyse des résultats sera présentée au chapitre suivant.

## Chapitre 4 - Analyse des résultats

Les verres de niobophosphates ont été étudiés afin d'évaluer leur potentiel pour la détection de gaz. Pour ce faire, des verres de compositions  $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Na}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5$  ont été préparés où  $x$  varie entre 23, 27, 30 et 33 %mol. Ces verres ont été préparés en vue d'obtenir des matériaux résistants à haute température et présentant des propriétés optiques et électriques modulables en fonction de la température et de l'atmosphère. Les résultats des différentes caractérisations sont présentés dans ce chapitre et également l'analyse des résultats en vue de comprendre les propriétés des matériaux préparés.

### 4.1 Analyse élémentaire

Une analyse élémentaire a été faite sur les quatre compositions de verre dans le but de confirmer que les compositions préparées sont bien celles obtenues. Le Tableau 3 présente les résultats d'analyse élémentaire obtenus et permet de comparer les pourcentages molaires théoriques calculés et les expérimentaux obtenus.

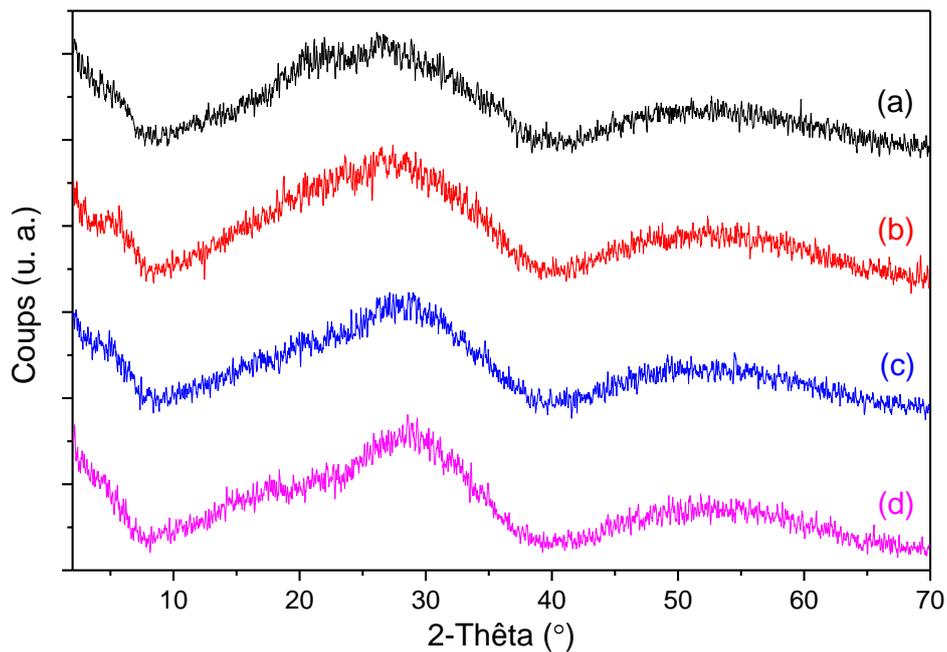
**Tableau 3. Analyse élémentaire des verres  $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Na}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5$  où  $x=23, 27, 30$  et  $33$  %mol**

%mol $\text{P}_2\text{O}_5$		%mol $\text{Na}_2\text{O}$		%mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	
Théorique	Expérimental	Théorique	Expérimental	Théorique	Expérimental
37	$36,0 \pm 0,1$	23	$20,8 \pm 0,2$	40	$43,2 \pm 0,2$
33	$33,0 \pm 0,1$	27	$25,9 \pm 0,3$	40	$41,1 \pm 0,3$
30	$29,5 \pm 0,1$	30	$28,2 \pm 0,2$	40	$42,3 \pm 0,3$
27	$26,9 \pm 0,2$	33	$31,0 \pm 0,3$	40	$42,1 \pm 0,2$

Pour chaque échantillon, cinq mesures ont été enregistrées et la valeur finale correspond à la moyenne obtenue. Nous pouvons observer dans un premier temps que les valeurs expérimentales sont proches des valeurs théoriques attendues. De plus une tendance commune sur les différents échantillons est observable: les valeurs expérimentales des teneurs sont inférieures pour le  $\text{P}_2\text{O}_5$  et le  $\text{Na}_2\text{O}$  tandis qu'elles sont supérieures pour le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Ces résultats montrent une cohérence dans la préparation des différentes compositions de verres.

## 4.2 Diffraction des rayons-X

Des analyses de diffraction des rayons-X ont été effectuées pour les différentes compositions de verre afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de cristallisation, même mineure des verres. Quelle que soit la composition des échantillons, les diffractogrammes, présentés à la Figure 47, sont constitués de deux halos de diffusion caractéristiques de la présence d'une phase amorphe. Le réseau vitreux ne possédant pas de structure tridimensionnelle ordonnée à longue distance diffuse la lumière dans toutes les directions. Aucun pic de diffraction caractéristique de la cristallisation de phase n'est observé pour toutes les compositions.



**Figure 47: Diffractogrammes décalés pour les échantillons vitreux de composition (a) 37P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-23Na<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (b) 33P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-27Na<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (c) 30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30Na<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et (d) 27P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-33Na<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.**

## 4.3 Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Les échantillons ont été analysés par DSC afin de déterminer les transitions physico-chimiques thermiques liées à la variation de flux de chaleur en fonction de la température des verres synthétisés. Dans notre cas, seules les mesures de température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de température de début de cristallisation ( $T_c$ ) nous intéressent.

La Figure 48 présente les courbes de DSC obtenues pour les quatre compositions et le Tableau 4 regroupe les différentes valeurs de température de transition vitreuse et de début de cristallisation obtenues ainsi que la différence de température entre ces deux transitions ( $\Delta T$ ).

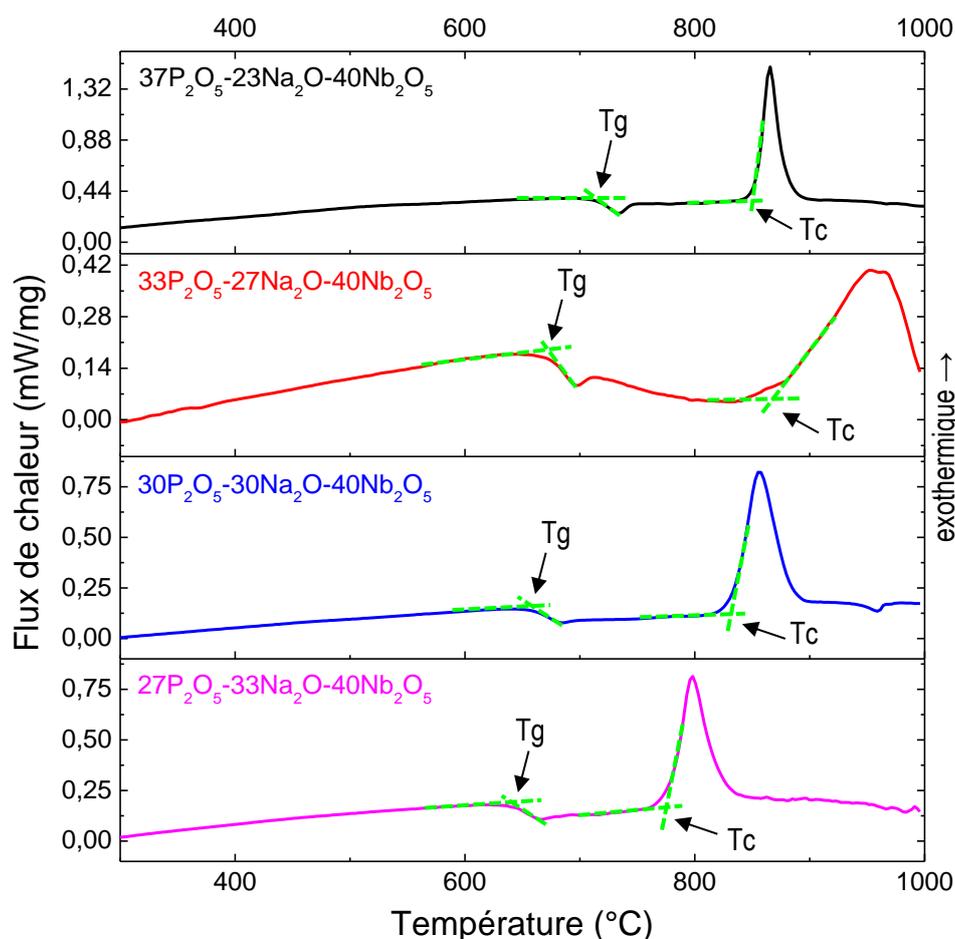


Figure 48: Courbes DSC des verres de niobophosphates de composition  $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Na}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5$  où  $x = 23, 27, 30$  et  $33$  %mol présentant les températures de transition vitreuse et les pics de cristallisation.

Tableau 4.  $T_g$  et  $T_c$  et  $\Delta T$  des verres  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$

Composition	$T_g$ ( $\pm 4$ °C)	$T_c$ ( $\pm 4$ °C)	$\Delta T$ ( $\pm 8$ °C)
$37\text{P}_2\text{O}_5\text{-}23\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	713	851	138
$33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	672	865	193
$30\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	657	832	175
$27\text{P}_2\text{O}_5\text{-}33\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	638	770	132

Plus la concentration en sodium diminue, plus la température de transition vitreuse augmente. Le sodium permet de dépolymériser le réseau vitreux en brisant les liens P-O-P, Nb-O-P et Nb-O-Nb. La différence de température ( $\Delta T$ ) entre la  $T_g$  et la  $T_c$  est largement supérieure à 100 °C pour tous les

échantillons, ce qui dans l'absolu favoriserait leur mise en forme sous forme de fibre optique. En effet, dans le cas où ce type de verre serait utilisé sous forme de capteur de gaz à l'état de fibre, il faut, lors de l'étirement du verre sous forme de fibre optique, que le verre soit amené à une température de ramollissement, supérieure à la  $T_g$ , et avoir une  $\Delta T$  supérieure à 100 °C pour éviter la cristallisation de la fibre. De plus on peut remarquer que les températures de transition vitreuse sont élevées, quelle que soit la composition, ce qui permet d'envisager leur utilisation pour des applications à relativement haute température. L'introduction de niobium dans les verres de phosphates permet d'augmenter grandement la température de transition vitreuse et d'augmenter grandement la résistance thermique. En effet, un verre de  $\text{NaPO}_3$  seul possède une température de transition vitreuse d'environ 275 °C [60].

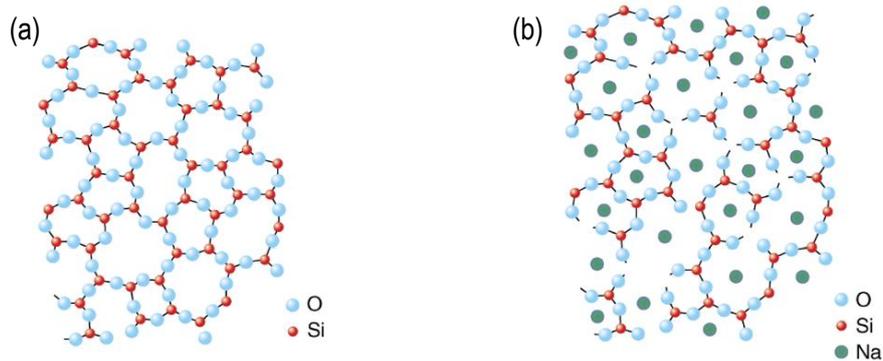
#### 4.4 Mesure de densité

Des mesures de densité ont été faites sur les quatre compositions de verres afin de confirmer qualitativement la composition obtenue. La masse volumique des différents échantillons a été mesurée dans l'eau trois fois pour chaque échantillon. Le Tableau 5 contient l'ensemble des valeurs de densité mesurées en fonction de la composition des différents échantillons.

**Tableau 5. Densité des verres  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$**

Échantillon	Densité ( $\text{g/cm}^3$ )
$37\text{P}_2\text{O}_5\text{-}23\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	$3,540 \pm 0,005$
$33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	$3,549 \pm 0,01$
$30\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	$3,582 \pm 0,007$
$27\text{P}_2\text{O}_5\text{-}33\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	$3,622 \pm 0,005$

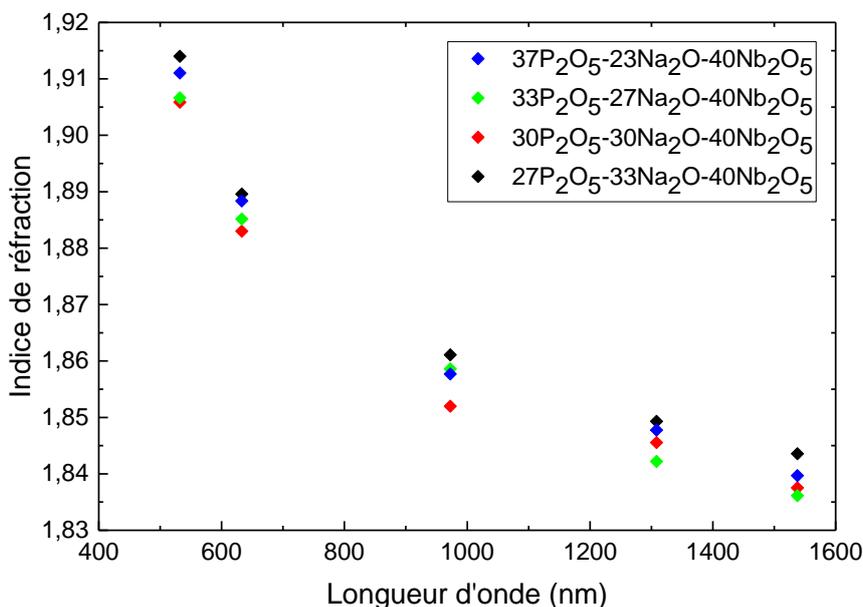
Malgré la variation de densité plutôt négligeable d'une composition à l'autre, on remarque que plus la concentration en sodium augmente, plus la densité augmente. D'un point de vue structural, le sodium joue le rôle de modificateur de réseau et va s'insérer entre les chaînes de phosphates et de niobate en se liant aux oxygènes non pontants conduisant à ce que l'on appelle un phénomène de dépolymérisation. On s'attendrait normalement ce que l'introduction du sodium rende le réseau moins vitreux moins dense, mais une augmentation de densité est plutôt observée. Ceci est expliqué par le fait que les ions sodium vont diminuer le volume libre du verre tel qu'illustré à la Figure 49.



**Figure 49: Structure 2D d'un verre de  $\text{SiO}_2$  (a) sans incorporation d'un modificateur de réseau et (b) avec incorporation de l'oxyde de sodium [79].**

#### 4.5 Mesure de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction a été mesuré pour les quatre compositions afin d'en déterminer les propriétés optiques des verres et de corréler ces valeurs obtenues avec les mesures de transmission optique qui seront présentées à la section suivante. La Figure 50 présente les mesures d'indice de réfraction enregistrées pour les quatre compositions de verre.



**Figure 50: Indices de réfraction pour les verres  $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Na}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5$  où  $x = 23, 27, 30$  et  $33$  %mol déterminés à 532 nm; 633 nm; 972 nm; 1308 nm et 1538 nm.**

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 50, l'indice de réfraction augmente avec la diminution de la longueur d'onde. Les valeurs d'indice sont similaires pour tous les échantillons et aucune corrélation ne peut être faite entre les valeurs et la composition. Le sodium et le phosphore sont deux atomes très

peu polarisables, ainsi, la substitution d'un de ces ions pour l'autre n'affecte pas significativement l'interaction du matériau avec la lumière.

#### 4.6 Spectrophotométrie UV-visible

Des analyses de spectrophotométrie UV-visible ont été effectuées pour les quatre compositions vitreuses afin d'évaluer la cinétique d'oxydoréduction pour différentes températures et temps de traitements thermiques. Une première série de mesure a été enregistrée pour les quatre compositions suite à la synthèse des verres et à leur recuit sous air, c'est-à-dire pour les verres dont le niobium se retrouve sous état d'oxydation V. Le spectre de transmission de la composition  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  est représenté à la Figure 51. Les autres compositions ayant des spectres quasi superposables, ne sont pas représentés pour des raisons de clarté. Le spectre nous renseigne sur deux des trois critères optiques pertinents pour notre étude qui sont la coupure à basse énergie liée au gap du matériau et la transmission maximale dans le visible. La coupure multiphonon n'est pas observable dans la gamme de longueurs d'onde étudiée. L'ensemble des verres obtenus après synthèse, quelle que soit la composition, sont très légèrement jaunâtres (voir encadré Figure 51). En effet, il est possible de voir sur la courbe de transmission qu'à partir de 365 nm, une montée pratiquement horizontale de la courbe de transmission et qui dépasse légèrement les 400 nm entre 60% et 80% de transmission. Cette évolution brusque est caractéristique du gap du matériau et la coloration s'explique par le fait que les verres absorbent entre de 400-425 nm ce qui permet d'observer la couleur complémentaire c'est-à-dire une couleur jaunâtre. L'énergie associée à ce gap optique est environ 2,9 eV et est calculée à partir de l'équation 17 (équation de Planck-Einstein). À des longueurs d'onde inférieures au gap, l'énergie du rayonnement électromagnétique est supérieure aux énergies de transitions électroniques interatomiques (cation-anion) caractéristiques du gap du matériau. Plusieurs transitions électroniques interatomiques sont possibles dans les verres de niobophosphates. Il peut y avoir une transition entre les orbitales  $sp^3$  du phosphore et les orbitales 2p de l'oxygène, autorisée par les règles de Laporte de par l'hybridation du phosphore. Cependant, l'énergie associée à cette transition est généralement de plus haute énergie que le gap optique observé pour nos verres, soit de l'ordre de 4 eV. Il peut également y avoir des transitions électroniques entre les orbitales 2p de l'oxygène et les orbitales  $3d^n$  du niobium. Ce sont ces dernières qui sont généralement responsables du gap dans les oxydes de métaux de transition.

L'autre point important est la transmission des verres. Selon ce spectre, qui est caractéristique des autres compositions, les verres transmettent à environ 82%. Il est possible de calculer la transmission maximale théorique à l'aide de l'indice de réfraction du verre à partir de l'équation suivante :

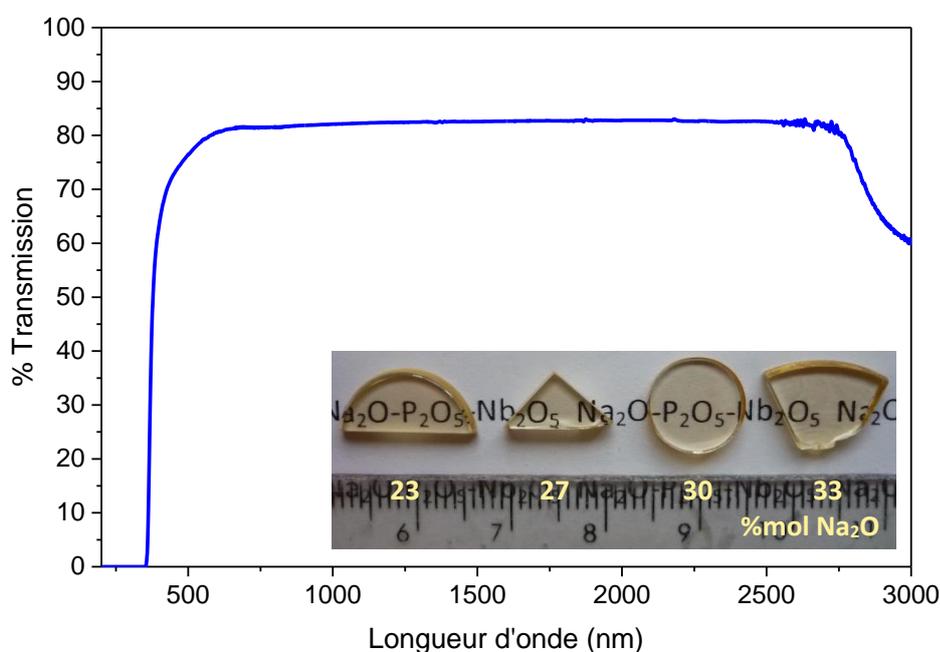
$$T = \frac{2n_0}{n_0^2 + 1} \quad (48)$$

Cette équation est basée sur le principe de la réflexion de Fresnel. Lorsqu'un rayonnement électromagnétique passe au travers d'un échantillon, un phénomène de réflexion est observé sur les faces d'entrée et de sortie de l'échantillon, ce qui résulte en une diminution de la transmission mesurée. En calculant la transmission maximale théorique, il est possible d'évaluer les pertes de transmission dues aux réflexions de Fresnel aux deux interfaces. Les données des pourcentages de transmission théoriques sont répertoriées sur le Tableau 6.

**Tableau 6. Transmission optique théorique des verres  $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$  calculée à partir de l'indice de réfraction mesurée**

Échantillon	Indice de réfraction ( $\lambda = 1308,2 \text{ nm}$ )	% Transmission théorique
$37P_2O_5-23Na_2O-40Nb_2O_5$	1,8477	84,7
$33P_2O_5-27Na_2O-40Nb_2O_5$	1,8422	84,9
$30P_2O_5-30Na_2O-40Nb_2O_5$	1,8455	84,8
$27P_2O_5-33Na_2O-40Nb_2O_5$	1,8493	84,7

Tel que prédit par les mesures d'indice de réfraction, le pourcentage de transmission maximal mesuré est similaire pour toutes les compositions et se situe aux alentours de 82%.



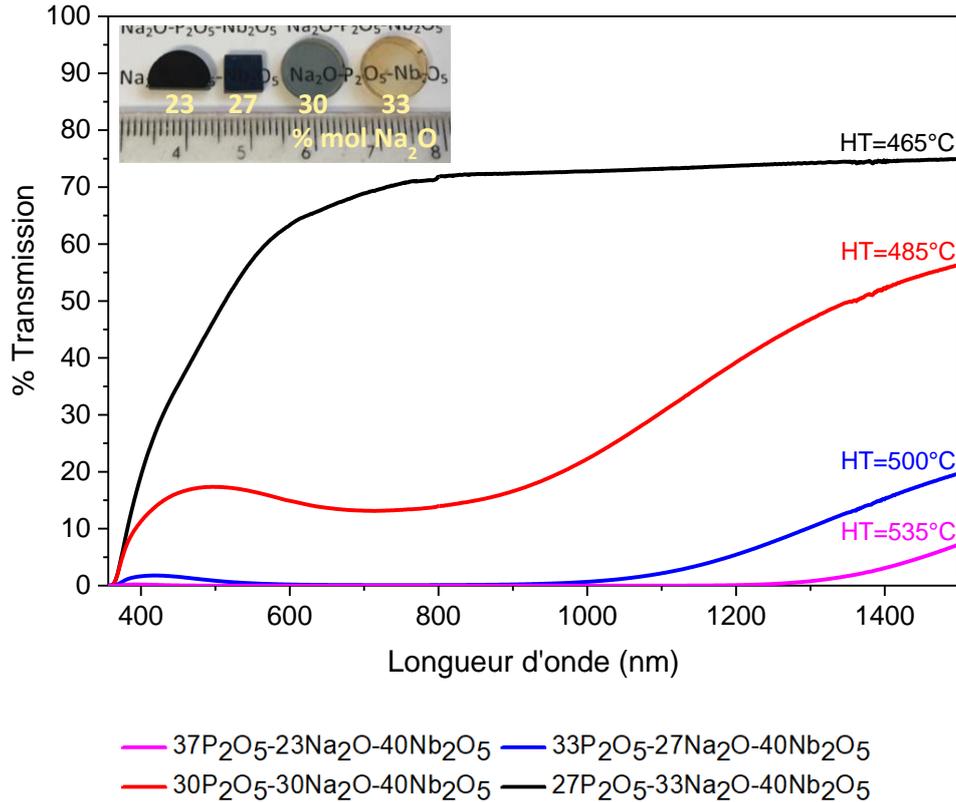
**Figure 51: Spectre de transmission UV-visible normalisé pour une épaisseur de 0,1 cm pour les verres  $(60-x)P_2O_5-xNa_2O-40Nb_2O_5$  où  $x = 23, 27, 30$  et  $33 \text{ %mol}$ .**

Les spectres de la Figure 52 présentent la transmission des différentes compositions de verres suite à un traitement thermique réducteur d'une heure à 175 °C sous la  $T_g$  respective des verres et le Tableau 7 les paramètres expérimentaux de cette analyse. Les verres ont été insérés dans le four seulement lorsque la température de traitement a été atteinte. Ils ont été traités sous atmosphère réductrice  $95N_2/5H_2$  selon un débit de 1 L/min. Ces traitements thermiques ont été effectués dans un four tubulaire vertical dans une boîte à gants.

**Tableau 7. Paramètres expérimentaux des traitements thermiques réducteurs effectués sur les verres  $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$**

Échantillon	Épaisseur (cm)	Température (°C)	Temps (h)	Atmosphère
$37P_2O_5-23Na_2O-40Nb_2O_5$	0,19	535	1	$95N_2/5H_2$ selon un débit de 1 L/min
$33P_2O_5-27Na_2O-40Nb_2O_5$	0,18	500		
$30P_2O_5-30Na_2O-40Nb_2O_5$	0,18	485		
$27P_2O_5-33Na_2O-40Nb_2O_5$	0,24	465		

Quelle que soit la composition, on observe une modification de la transmission lors du traitement thermique réducteur. Plus la teneur en sodium est faible (plus précisément le rapport Na/P est faible) plus la transmission des verres est faible dans le visible et le proche infrarouge, c'est-à-dire que l'absorption est forte. La transmission est même quasi nulle pour les deux compositions les moins riches en sodium dans le domaine du visible se traduisant, comme on peut le voir sur l'encadré, à des verres presque totalement noirs. Outre l'évolution dégressive du rapport Na/P, il y a aussi une évolution du rapport Nb/P qui lui-même diminue quand Na/P diminue dans nos compositions, car la teneur en Nb reste constante.

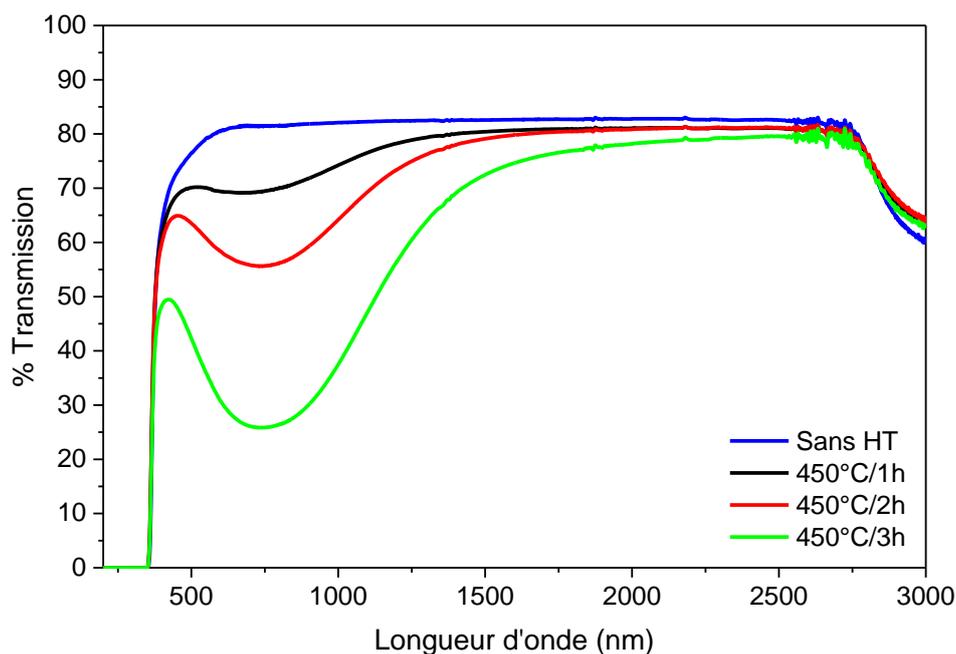


**Figure 52: Spectres de transmission UV-visible normalisés en fonction de l'épaisseur pour les verres  $(60-x)P_2O_5-xNa_2O-40Nb_2O_5$  où  $x = 23, 27, 30$  et  $33$  %mol suite à un traitement thermique (HT) réducteur ( $95N_2/5H_2$ ) d'une heure.**

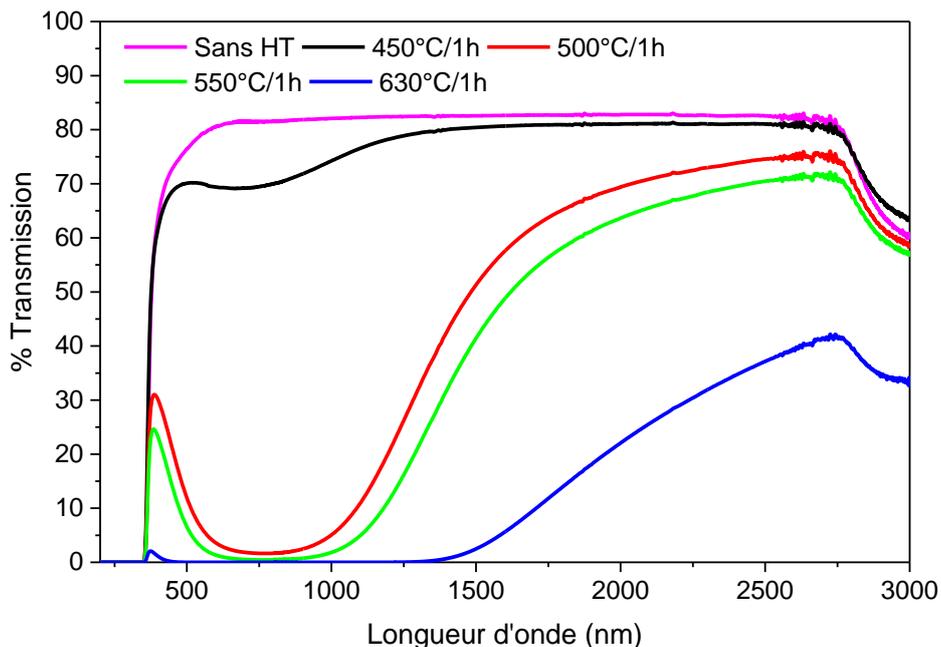
Comme cela a été présenté chapitre 1, ces verres sont constitués d'un métal de transition possédant deux degrés de valence stables : le  $Nb^{4+}$  et le  $Nb^{5+}$ . Plus le rapport Na/P diminue et par conséquent aussi le rapport Nb/P (car la teneur en Nb est constante) dans nos compositions, plus la bande d'absorption dans le visible et le proche infrarouge devient intense. La coloration liée au transfert de bande d'intervalle nécessite deux degrés d'oxydation différents du cation avec des octaèdres  $NbO_6$  qui sont liés entre eux. En effet ce phénomène de transfert de charge ne peut se faire qu'entre deux espèces de Nb de degrés d'oxydation qui soient proches. Plus le rapport Nb/P diminue moins le nombre relatif d'octaèdres  $NbO_6$  est grand et par conséquent la probabilité de transfert d'intervalle diminue. Dans une première hypothèse, l'évolution progressive de la bande d'absorption en fonction de la composition pour ce traitement réducteur donné pourrait être associée à la quantité relative de  $NbO_6$  connecté entre eux. Cependant nous pouvons observer que plus le rapport Nb/P est grand selon la composition moins l'absorption dans le visible est l'infrarouge est importante. Il semblerait que le paramètre le plus pertinent de l'évolution des propriétés optiques en fonction de la composition soit lié principalement à la quantité de sodium dans nos verres. Il a été montré dans la littérature que plus la quantité de sodium est grande dans les verres plus les espèces formatrices du réseau ont tendance à

former des oxygènes non pontants et réduire la longueur des chaînes des espèces formatrices entre elles. Aux teneurs de Nb de nos compositions, nous sommes dans une situation où les octaèdres de  $\text{NbO}_6$  sont formateurs de réseaux. L'augmentation de sodium dans nos verres aurait tendance à limiter la longueur des chaînes d'octaèdre  $\text{NbO}_6$  limitant ainsi le nombre de transitions d'intervalle  $\text{Nb}^{4+}$ - $\text{Nb}^{5+}$ . Dans le cas de l'oxyde de niobium, il y aura un transfert d'électron entre les espèces de niobium de deux degrés d'oxydation différents passant par un ion oxygène. Ceci expliquerait que ce soit les compositions les moins riches en  $\text{NbO}_6$ , mais surtout en sodium qui présentent la plus grande absorption dans le visible et le proche infrarouge.

Deux autres séries de traitements thermiques ont été effectuées sous atmosphère réductrice  $90\text{Ar}/10\text{H}_2$  dans un four tubulaire sur les échantillons vitreux de composition  $33\text{P}_2\text{O}_5$ - $27\text{Na}_2\text{O}$ - $40\text{Nb}_2\text{O}_5$  et sont présentées aux Figures 53 et 54, respectivement. Les spectres présentés aux Figures 53 et 54 ont été normalisés en fonction de l'épaisseur des échantillons, soit pour une épaisseur de 0,1 cm. Les verres ont d'abord été traités à température fixe de  $450^\circ\text{C}$ , en faisant varier le temps de traitement, soit pendant une, deux ou trois heures. La deuxième série de verres a été traitée à différentes températures, soit  $450$ ,  $500$ ,  $550$  et  $630^\circ\text{C}$  en fixant cette fois-ci le temps de traitement à une heure.



**Figure 53: Spectres de transmission UV-visible normalisés pour une épaisseur d'échantillon de 0,1 cm pour les échantillons de composition  $33\text{P}_2\text{O}_5$ - $27\text{Na}_2\text{O}$ - $40\text{Nb}_2\text{O}_5$  suite à un traitement thermique réducteur ( $90\text{Ar}/10\text{H}_2$ ) à  $450^\circ\text{C}$  pendant 0 h, 1 h, 2 h et 3 h.**



**Figure 54: Spectres de transmission UV-visible normalisés pour une épaisseur de 0,1 cm pour les échantillons de composition  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  sans traitement thermique ainsi que suite à un traitement thermique d'une heure à 450 °C, 500 °C, 550 °C et 630 °C.**

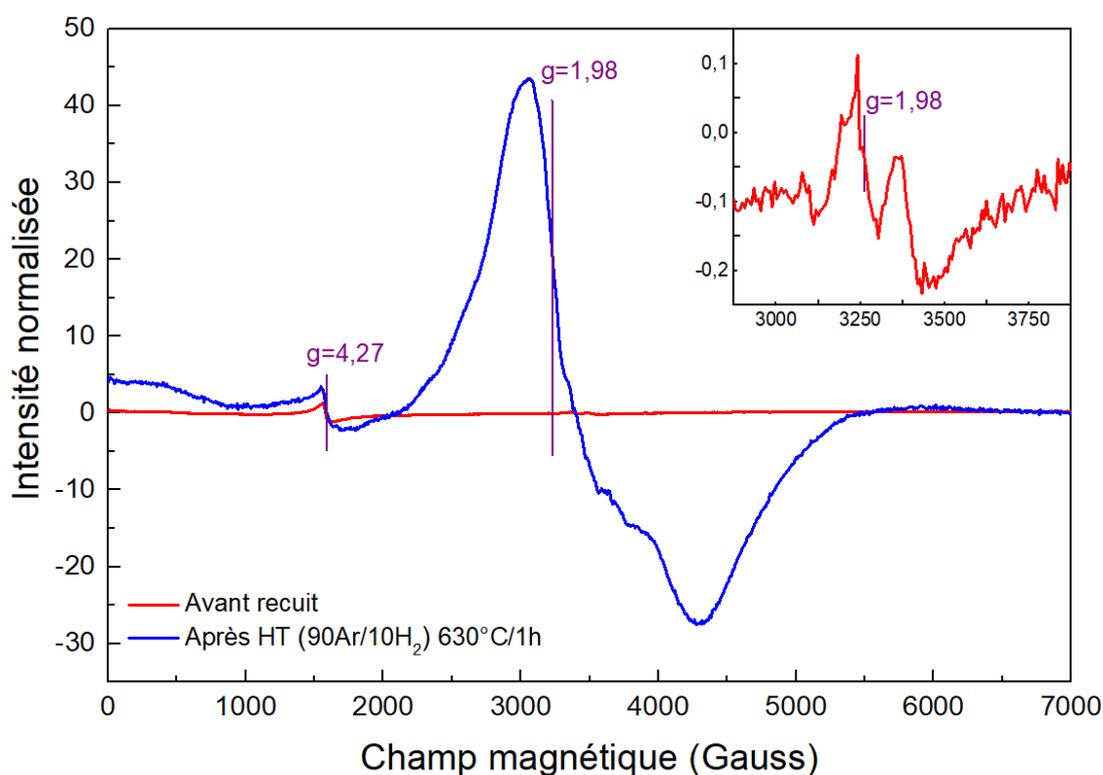
Plus le temps et la température de traitement augmentent, plus la bande d'absorption située dans la région du visible vers le proche infrarouge est intense ce qui indique une augmentation du transfert de bande d'intervalle, autrement dit par une augmentation de la concentration partielle en ions  $\text{Nb}^{4+}$ . D'un point de vue qualitatif, à la vue de l'évolution des spectres des Figures 53 et 54, la réduction du niobium semble plus fortement influencée par l'effet de la température que le temps de traitement. Après une heure de traitement à 500 °C, le signal est presque déjà complètement saturé tandis qu'à 450 °C, la réduction du niobium nécessite un temps de traitement plus long pour observer une bande d'absorption plus intense. La réduction partielle du niobium ne se ferait ainsi qu'à partir d'une certaine température. La bande d'absorption observée à partir de 2,75  $\mu\text{m}$  est due à l'absorption des groupements hydroxyles présents dans les verres.

#### 4.7 Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique

Des mesures spectroscopiques de résonance paramagnétique électronique ont été effectuées à l'ICMCB sur l'échantillon  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  recuit sous air (courbe en rouge) et sur un échantillon ayant subi un traitement thermique sous atmosphère réductrice ( $90\text{Ar}/10\text{H}_2$ ) d'une heure à 630 °C afin de valider la présence de  $\text{Nb}^{4+}$ , un ion paramagnétique.

La Figure 55 présente les analyses RPE effectuées. Le premier échantillon (courbe en rouge) correspond à l'échantillon recuit sous air et est légèrement coloré jaunâtre lié à son gap et présentant

le niobium sous sa formée oxydée  $Nb^{5+}$ . Ce spectre est dominé par un signal à  $g = 4,27$  qui correspond à un composé ferromagnétique, soit l'ion  $Fe^{3+}$  de spin  $5/2$  et de configuration électronique  $4s^23d^5$  [80]. Le fer est une impureté couramment observée dans les matériaux et provient des précurseurs ou des instruments de laboratoire. Dans le cas de nos verres, le fer n'affecte pas l'apparence du spectre UV-visible puisque les bandes d'absorption du  $Fe(II)$  et  $Fe(III)$  sont principalement situées dans la région de l'UV, soit à des longueurs d'onde plus petites que  $380\text{ nm}$  [81]. La région spectrale Un agrandissement de la courbe en rouge (Figure 55) montre la présence d'un très faible signal à  $g = 1,98$  qui semble indiquer la présence de  $Nb^{4+}$  en très faible quantité, voire quasi nulle.



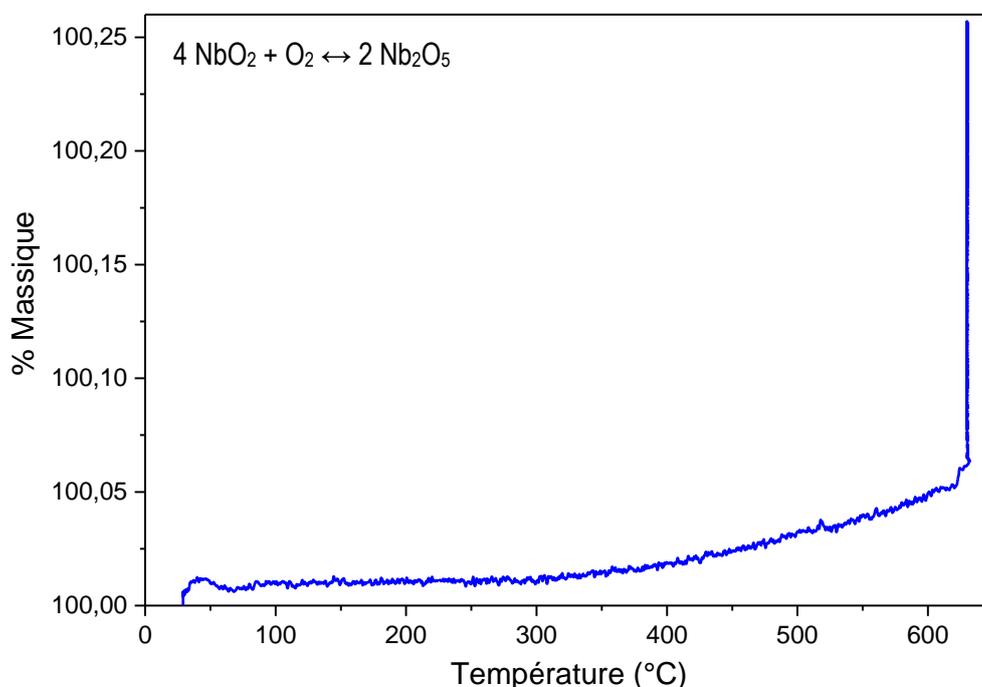
**Figure 55: Spectre RPE de l'échantillon  $33P_2O_5-27Na_2O-40Nb_2O_5$  avant le recuit (rouge) et après un traitement thermique sous atmosphère réductrice  $90Ar/10H_2$  à  $630\text{ °C}$  pendant  $1\text{ h}$  (bleu). L'encadré montre l'agrandissement du pic associé à la présence de  $Nb^{4+}$  du verre avant le recuit.**

Une seconde analyse (courbe bleue) a été effectuée sur un échantillon ayant été traité thermiquement sous atmosphère réductrice  $90Ar/10H_2$  à  $630\text{ °C}$  pendant 1 heure. Le spectre présente un signal de très forte intensité à  $g = 1,98$  correspondant au signal du  $Nb^{4+}$ . Cette analyse montre bien l'influence du traitement réducteur de nos verres sur la réduction partielle de  $Nb^{5+}$  en  $Nb^{4+}$  et explique les propriétés optiques qui sont gouvernées dans le visible et le proche infrarouge par le transfert de charges d'intervalence ( $Nb^{5+}-Nb^{4+}$ ).

Des analyses XPS ont également été réalisées sur l'échantillon  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  partiellement réduit et complètement oxydé afin de démontrer la présence des espèces  $\text{Nb}^{4+}$ , mais ces analyses sont peu concluantes et permettent d'observer seulement la présence d'espèces  $\text{Nb}^{5+}$  (voir la section Annexe). Il serait donc intéressant de refaire ces analyses pour appuyer les analyses RPE.

#### 4.8 Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique a été effectuée sur l'échantillon de composition  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  dont le résultat est présenté à la Figure 56. Ce traitement correspond à la réoxydation d'un échantillon préalablement réduit ( $95\text{Ar}/5\text{H}_2$  à  $630^\circ\text{C}$  pendant 15 heures), c'est-à-dire complètement noir. La montée en température s'est faite en deux heures pour atteindre la température de palier de  $630^\circ\text{C}$  sous air puis suivie d'une durée de 12 heures à cette température de palier.



**Figure 56: Analyse thermogravimétrique sous air du verre  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  préalablement traité thermiquement à  $630^\circ\text{C}$  pendant 15 h sous atmosphère  $95\text{Ar}/5\text{H}_2$ .**

Comme notre échantillon est réoxydé par le traitement thermique, nous observons un gain de masse caractéristique de l'oxydation. Le gain de masse mesuré est d'environ 0,25%, soit de 0,35 mg. Ceci peut se traduire d'un point de vue chimique à l'oxydation de  $\text{NbO}_2$  (le niobium de degré d'oxydation 4+) en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (le niobium de degré d'oxydation 5+). Ainsi, 6,5% du niobium se retrouve sous forme de  $\text{Nb}^{4+}$  dans le verre. Ces analyses appuient les analyses RPE sur la présence de  $\text{Nb}^{4+}$  lors de traitements thermiques réducteurs de nos verres. Les analyses n'ont pas pu être répétées par manque de temps, mais il serait pertinent d'effectuer une deuxième analyse sur échantillon ayant subi le même traitement

thermique pour valider la méthode. Il serait également pertinent de faire des analyses sur d'autres échantillons ayant subi des traitements thermiques réducteurs de temps varié afin de corrélérer le temps de traitement à la concentration en  $\text{Nb}^{4+}$ .

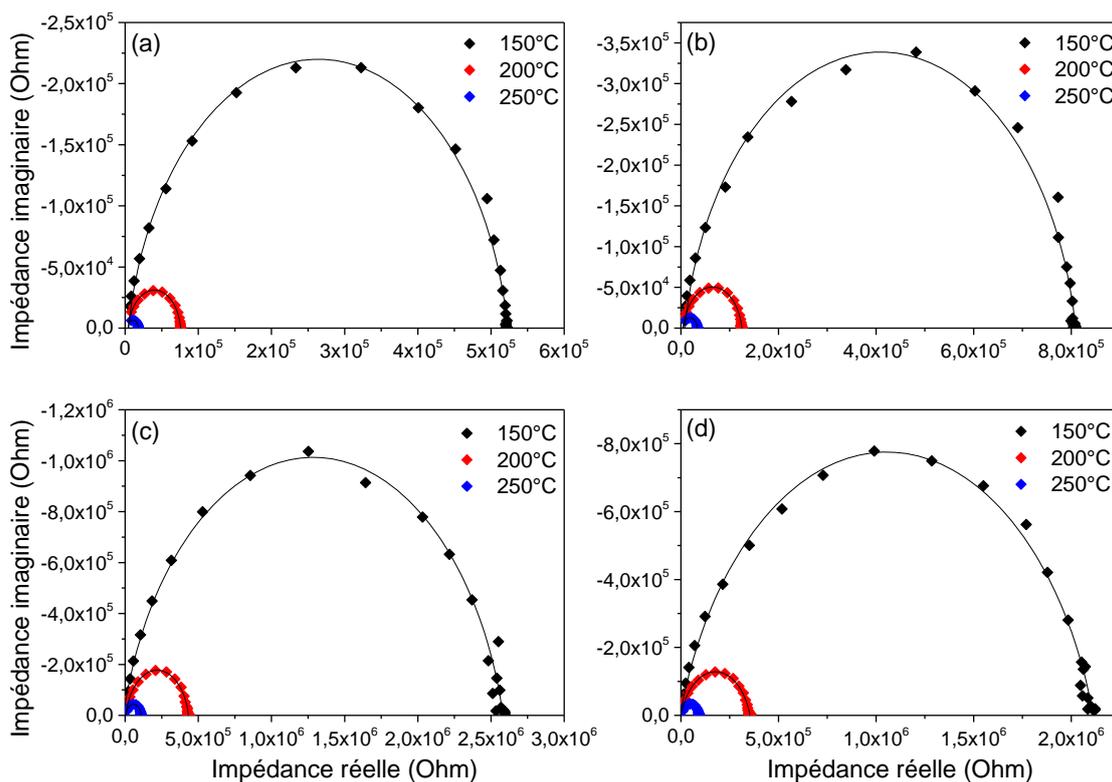
#### 4.9 Spectroscopie d'impédance complexe

Les propriétés électriques des verres ont été mesurées par spectroscopie d'impédance complexe. Les mesures d'impédances complexes ont été tracées sous forme de diagramme Nyquist (l'impédance imaginaire en fonction de l'impédance réelle) pour les quatre compositions de verres préparés. Cette présentation nous permet d'avoir des informations sur la nature des phénomènes s'opposant au passage du courant dans nos verres à fréquence variable. Une première série de mesures a été enregistrée sur les quatre compositions de verres à différentes températures sous air. Les Figures 57, 58 et 59 représentent l'évolution de l'impédance complexe des différents verres sous la forme de diagrammes de Nyquist recuit sur des gammes de températures plus élevées. Les Figures 58 et 59 sont des agrandissements adaptés de la Figure 57 et sont présentés afin de clarifier la compréhension des résultats. Le Tableau 8 présente les dimensions des différents échantillons ainsi que la gamme de températures pour lesquelles les analyses ont été effectuées.

**Tableau 8. Gamme de températures analysées et dimensions des échantillons  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$**

Échantillon	Gamme de températures (°C)	Dimensions		
		Épaisseur (cm)	$\Phi$ (cm)	Surface (cm <sup>2</sup> )
<b>37P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-23Na<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	25-580	0,24	1,003	0,78
<b>33P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-27Na<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	25-530	0,28	Longueur = 0,601 cm Largeur = 0,624 cm	0,36
<b>30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30Na<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	25-480	0,28	1,012	0,80
<b>27P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-33Na<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	25-490	0,36	1,008	0,80

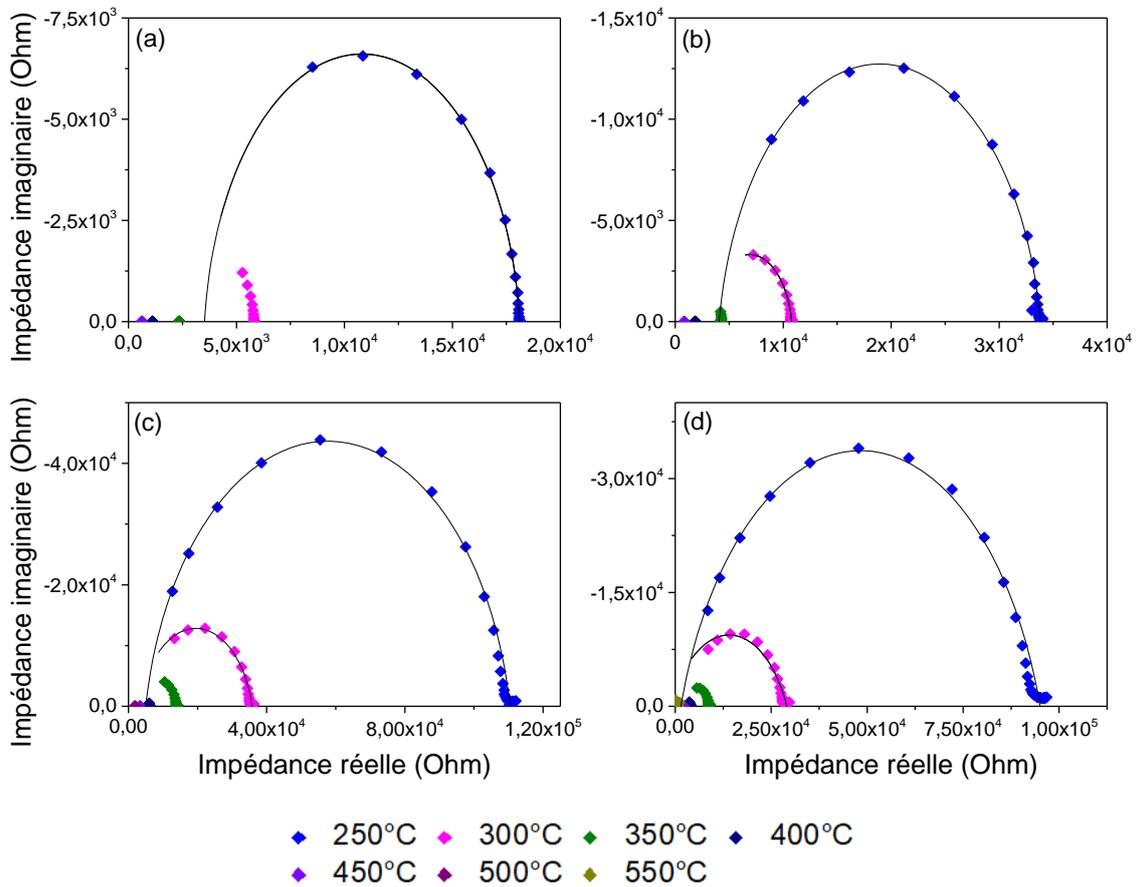
\* $\Phi$  =diamètre



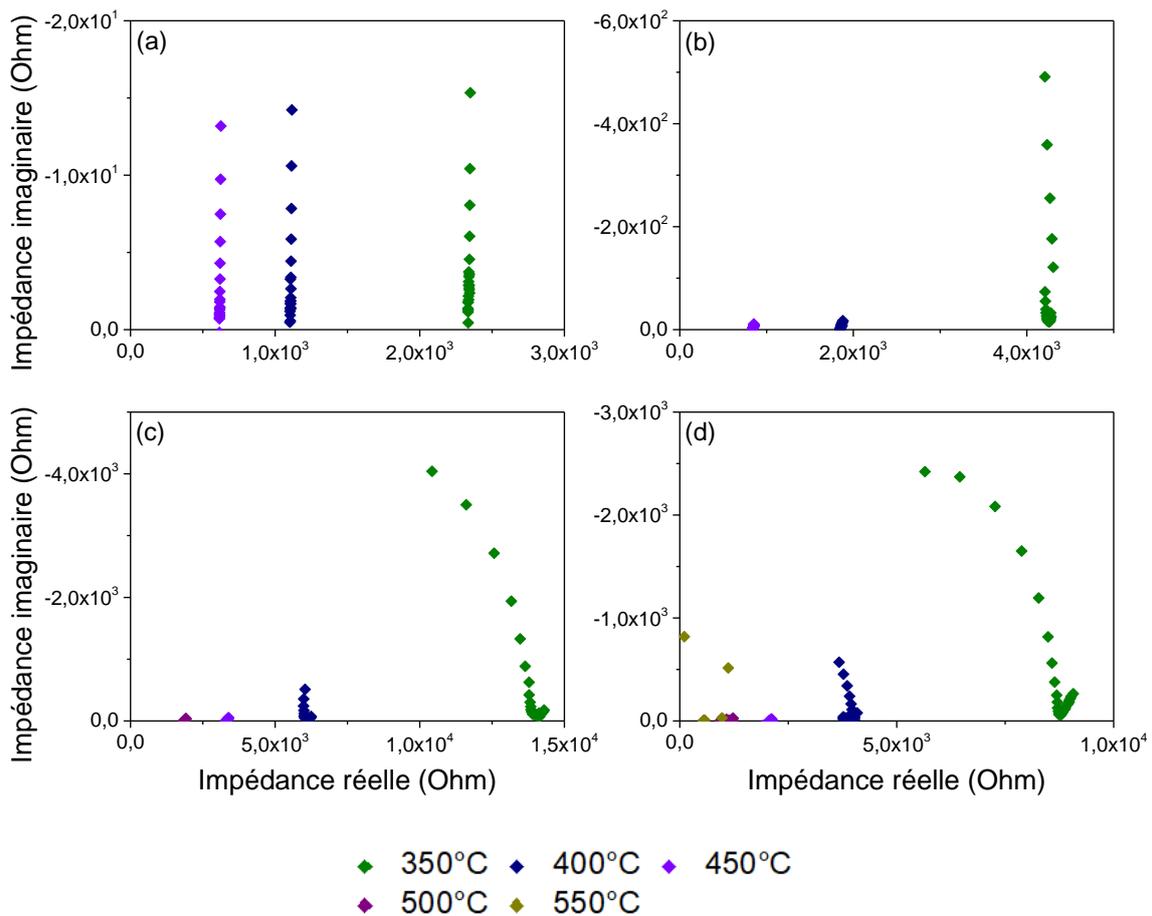
**Figure 57: Graphiques d'impédance complexe Nyquist des échantillons (a)  $27\text{P}_2\text{O}_5\text{-}33\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b)  $30\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (c)  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  et (d)  $37\text{P}_2\text{O}_5\text{-}23\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ .**

À plus basse température, soit environ jusqu'à 300 °C, il est possible d'observer des courbes formant des demi-cercles qui sont caractéristiques d'un système résistif-capacitif en parallèle (le caractère inductif n'étant pas observé dans les verres) [74]. Ce comportement est typique pour les verres à base d'oxydes de métaux de transition. Indépendamment de la composition, le rayon du demi-cercle diminue avec l'augmentation de température. Cela équivaut à une diminution de l'impédance réelle (associée à la résistance) et une augmentation de l'impédance imaginaire (associée à la capacitance). En effet, plus la température augmente, plus les ions ont de l'énergie pour migrer et favorise ainsi une augmentation de la conductivité électrique et également l'accumulation de charges en surface du verre vers les électrodes. Cette même tendance est normalement observée avec l'augmentation de sodium dans la matrice vitreuse. Néanmoins, les graphiques Nyquist ne tiennent pas compte de la géométrie de l'échantillon et ne peuvent donc pas être comparés entre chaque échantillon puisqu'ils ne possèdent pas tous la même épaisseur. Dans le cadre de ce projet, l'information qui nous intéresse plus particulièrement est la résistivité des échantillons vitreux. La résistivité tient compte de la géométrie des échantillons et il est donc possible de comparer les résultats de résistivité obtenus sans que les échantillons soient de dimensions identiques. Les valeurs de résistivités sont présentées plus loin dans cette section. À plus haute température, soit à partir d'environ 350 °C, les mesures ne présentent plus

la forme d'un demi-cercle, autrement dit, l'impédance réelle ne varie presque pas. On passe d'un circuit équivalent (capacitif-résistif en parallèle) à un système capacitif-résistif en série. Cela se traduit par un comportement résistif constant qui est indépendant de la fréquence alors que le comportement capacitif diminue avec la fréquence. Ce comportement est d'autant plus présent pour des taux de Na/P et Nb/P faibles.

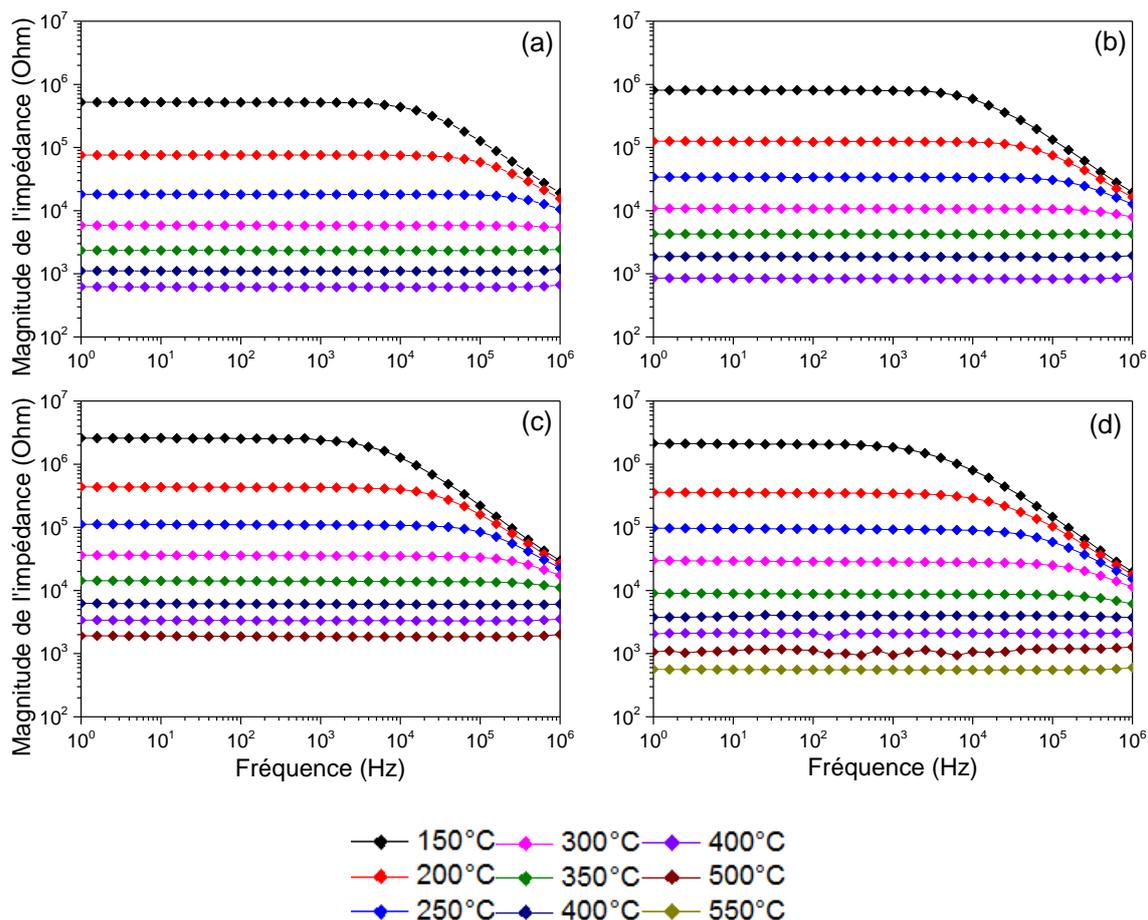


**Figure 58: Agrandissement des graphiques d'impédance complexe Nyquist présentés à la Figure 57 des échantillons (a)  $27P_2O_5-33Na_2O-40Nb_2O_5$ , (b)  $30P_2O_5-30Na_2O-40Nb_2O_5$ , (c)  $33P_2O_5-27Na_2O-40Nb_2O_5$  et (d)  $37P_2O_5-23Na_2O-40Nb_2O_5$ .**



**Figure 59: Agrandissement des graphiques d'impédance complexe Nyquist présentés à la Figure 57 des échantillons (a)  $27\text{P}_2\text{O}_5\text{-}33\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b)  $30\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (c)  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  et (d)  $37\text{P}_2\text{O}_5\text{-}23\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ .**

Afin de mieux calculer la conductivité électrique, la représentation du graphique Bode a été tracée à partir du graphique Nyquist ce qui permet d'obtenir un graphique de la magnitude de l'impédance en fonction de la fréquence (Figure 60).



**Figure 60: Graphiques Bode des échantillons (a)  $27P_2O_5-33Na_2O-40Nb_2O_5$  (b)  $30P_2O_5-30Na_2O-40Nb_2O_5$  (c)  $33P_2O_5-27Na_2O-40Nb_2O_5$  et (d)  $37P_2O_5-23Na_2O-40Nb_2O_5$  obtenus à partir des mesures d'impédance complexes présentées aux Figures 57, 58 et 59.**

Tout comme pour les graphiques Nyquist, les graphiques Bodes ne tiennent pas compte de la géométrie de l'échantillon, mais on peut tout de même constater que de façon générale, la résistivité tend à augmenter avec la diminution du taux de sodium puisqu'il y a moins de porteurs de charge disponibles et que la réticulation du réseau tend à diminuer le nombre de chemins de conduction. Un plateau de la magnitude de l'impédance complexe est observé à toutes les températures, quelle que soit la composition. Le plateau s'étend des basses fréquences aux plus hautes, en s'élargissant avec une augmentation de la température. Ceci se traduit par une augmentation de la conductivité électrique avec la température comme nous l'avions conclu avec les diagrammes Nyquist. À basse température, pour de hautes fréquences, un deuxième phénomène linéaire décroissant est observé et montre que la barrière énergétique nécessaire à la conduction ionique du courant est élevée. La magnitude de l'impédance est donc indépendante de la fréquence vers les faibles fréquences et est équivalente aux valeurs de résistivité qui seraient normalement obtenues en courant continu. La conductivité en courant

alternatif ( $\sigma$ ) dans les verres à base d'oxyde de métaux de transition est un phénomène dépendant de la fréquence et peut être décrite selon l'équation [82], [83]:

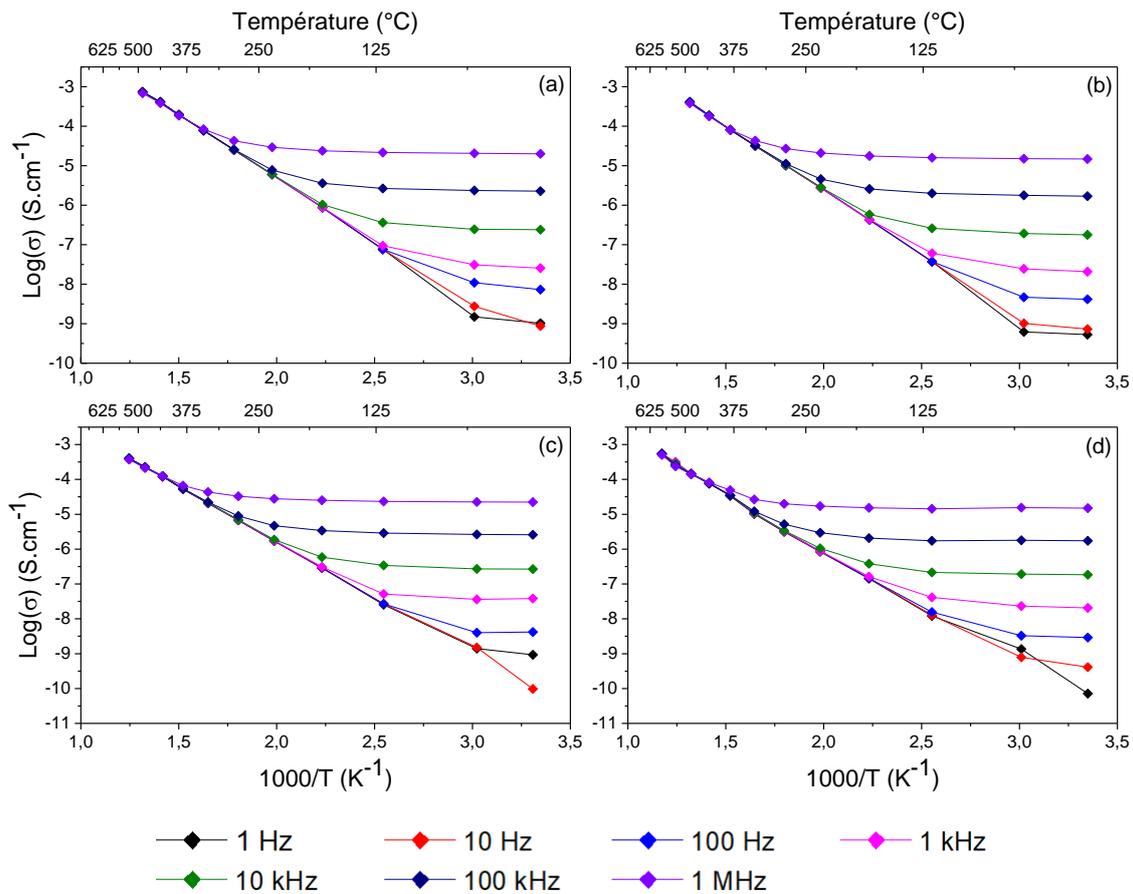
$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n \quad (49)$$

Où A est un facteur pré-exponentiel,  $\omega$  est la fréquence angulaire et  $n$  est une constante. Pour des températures inférieures à 300 °C, le facteur  $n$ , de valeur inférieure à 1, est dépendant de la température. À plus hautes températures, le facteur  $n$  est indépendant de la température et tend vers zéro [84]. Il est possible d'associer la magnitude de l'impédance ( $Z$ ) à la conductivité électrique ( $\sigma$ ) selon l'équation :

$$\sigma = \frac{E}{S \cdot Z} \quad (50)$$

Où E est l'épaisseur de l'échantillon et S est l'aire de la surface en contact avec les électrodes. Ainsi, à basse fréquence, la conductivité est indépendante de la fréquence et correspond à la conductivité électrique en courant continu ( $\sigma_{dc}$ ), donc la conductivité électronique.

Les graphiques de la conductivité en fonction de la température sont présentés à la Figure 61 pour les différentes compositions permettent de mieux appréhender les phénomènes électriques que les diagrammes Nyquist et Bodes. La Figure 61 correspond au logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température.



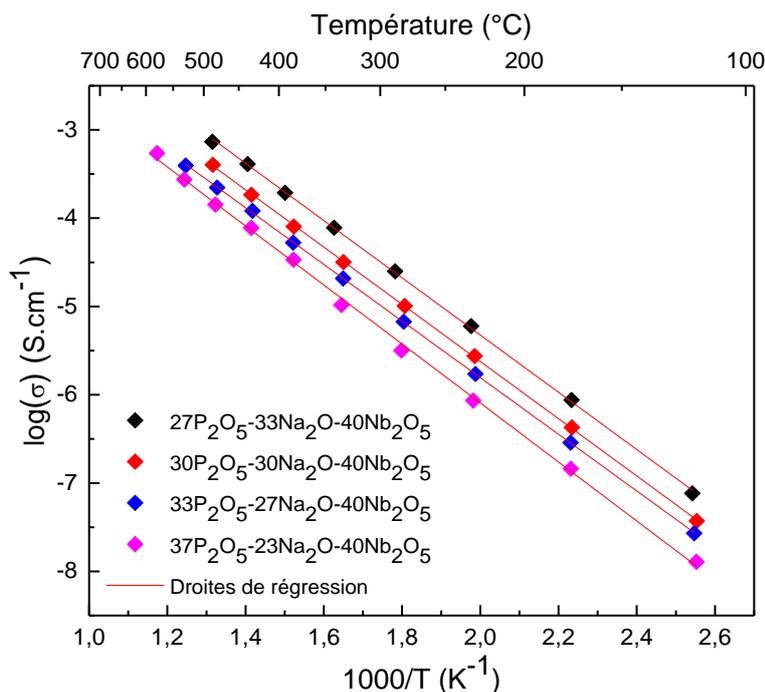
**Figure 61: Conductivité en fonction de la température à différentes fréquences pour les échantillons (a)  $27\text{P}_2\text{O}_5\text{-}33\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  (b)  $30\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  (c)  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  et (d)  $37\text{P}_2\text{O}_5\text{-}23\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtenus à partir des graphiques Bode présentés à la Figure 60.**

Deux phénomènes de conductivité sont observés pour tous les échantillons et sont caractérisés par des pentes différentes, quelle que soit la fréquence. Cependant, des différences de comportement sont observées en fonction de la fréquence et de la température pour une même composition. À plus basse fréquence, la pente est plus prononcée et correspond à une énergie d'activation moyenne de 0,65 eV. Cette énergie d'activation est associée à la conductivité ionique des ions sodium. L'énergie d'activation étant constante pour toutes les compositions, on peut supposer qu'elle n'est pas influencée par la concentration en sodium.

Le second phénomène de conductivité électrique est caractérisé par une pente presque nulle et ainsi une énergie d'activation également presque nulle. Lorsque la fréquence augmente, le plateau s'élargit à de plus hautes températures. À plus haute fréquence, la conductivité est régie principalement par ce phénomène qui serait associé à la conductivité électronique. Les résultats précédents nous laissent croire que la conductivité électronique est expliquée par un mécanisme de transfert d'électron d'une

espèce  $\text{Nb}^{4+}$  vers une espèce  $\text{Nb}^{5+}$ . Selon la littérature, le mécanisme de transfert de charge dans les verres est associé au saut de petit polaron tel que décrit dans la section 2.1.4. À haute température, la conductivité ionique domine sur la conductivité électronique et est similaire d'une fréquence à l'autre.

La Figure 62 présente la conductivité en fonction de la température enregistrée à 10 Hz pour les différentes compositions. Cette figure permet de démontrer l'influence du sodium sur la conductivité des verres. En effet, à cette fréquence, la conductivité est majoritairement influencée par la mobilité ionique. Plus la composition en sodium augmente, plus la conductivité augmente.



**Figure 62: Conductivité des verres  $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Na}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5$  où  $x = 23, 27, 30$  et  $33$  %mol enregistrée à 10 Hz sous une tension de 0,1V.**

Le Tableau 9 regroupe la pente de la droite obtenue pour chaque échantillon ainsi que leur coefficient de corrélation. Ce tableau regroupe également les énergies d'activation calculées pour chaque échantillon à partir des droites de régression.

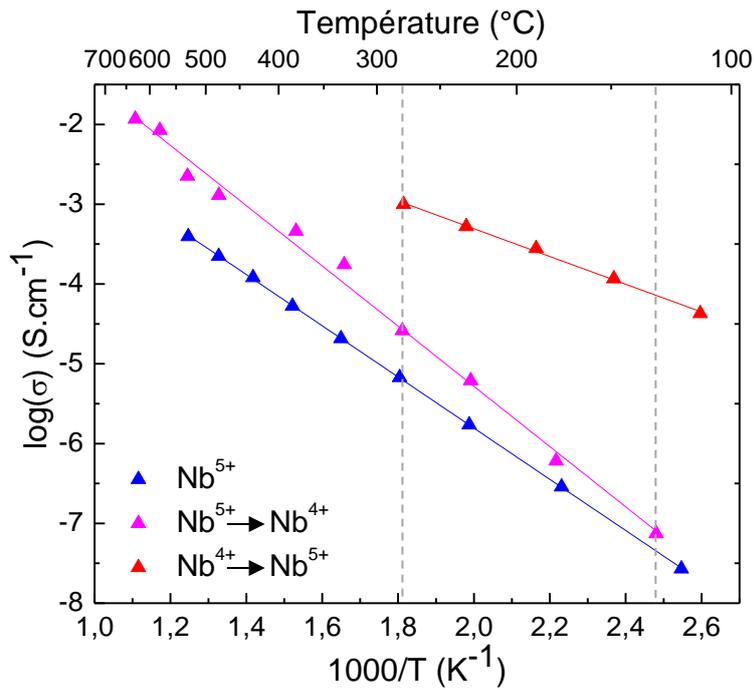
**Tableau 9. Énergie d'activation calculée à partir des résultats de conductivité électrique de la Figure 62 pour les verres  $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5$**

Échantillon	Pente de la droite	Coefficient de corrélation	Énergie d'activation (kJ/mol)	Énergie d'activation (eV)
<b>27P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-33Na<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	$-3,24 \pm 0,02$	0,9997	$62,1 \pm 0,4$	$0,643 \pm 0,004$
<b>30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30Na<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	$-3,24 \pm 0,01$	0,9999	$62,0 \pm 0,2$	$0,643 \pm 0,002$
<b>33P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-27Na<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	$-3,208 \pm 0,009$	0,9999	$61,4 \pm 0,2$	$0,637 \pm 0,002$
<b>37P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-23Na<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	$-3,34 \pm 0,04$	0,9989	$63,4 \pm 0,8$	$0,663 \pm 0,008$

D'autres mesures d'impédance complexe ont été enregistrées en faisant varier l'état d'oxydation du niobium de différents échantillons de composition  $33P_2O_5-27Na_2O-40Nb_2O_5$  telles que présentées à la Figure 63. Les mesures ont été enregistrées à l'ICMCB sur l'appareil AUTOLAB PGSTAT 302. L'analyse du premier échantillon (points roses), préalablement recuit sous air, a été effectuée sous atmosphère réductrice  $95Ar/5H_2$  entre 130 et 630 °C. Ce verre est stabilisé pendant deux heures entre chaque mesure. Les espèces de niobium se retrouvent initialement dans un état d'oxydation 5+ et se réduisent partiellement dans un état d'oxydation 4+ lors de l'analyse.

Un second échantillon (points rouges) a préalablement subi un traitement thermique à 680 °C pendant trois heures sous atmosphère réductrice  $90Ar/10H_2$ . Il a été analysé sous air entre 112 et 278 °C et a été stabilisé pendant une heure aux températures de mesure. Une certaine proportion des espèces de niobium se retrouvent initialement dans un état réduit 4+ et s'oxyde en  $Nb^{5+}$  lors de l'analyse.

Le dernier échantillon (points bleus) a préalablement été recuit sous air et analysé également sous air. Ainsi, le niobium demeure sous état oxydé 5+ avant et lors de l'analyse. L'analyse de cet échantillon a préalablement été présentée à la Figure 62 (points bleus) et est illustrée à la Figure 63 dans le but de comparer la conductivité électrique pour les différentes réactions d'oxydoréduction du niobium.



**Figure 63: Conductivité électrique des échantillons de composition  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  où (a) le niobium demeure sous sa forme oxydée  $\text{Nb}^{5+}$  (verre préalablement recuit sous air et analysé sous air), (b) le  $\text{Nb}^{5+}$  est réduit partiellement sous forme  $\text{Nb}^{4+}$  (verre recuit sous air et analysé sous atm 95Ar/5H<sub>2</sub>) et (c) le niobium est préalablement réduit sous forme  $\text{Nb}^{4+}$  et oxydé sous forme  $\text{Nb}^{5+}$  pendant la mesure (verre traité thermiquement à 680 °C pendant 3 h sous atm 90Ar/10H<sub>2</sub> et analysé sous air).**

Entre 130 et 275 °C, l'échantillon représenté par les points rouges présente des valeurs de conductivité électrique entre  $4 \times 10^{-5}$  et  $10^{-3}$  S·cm<sup>-1</sup>. L'échantillon représenté par les points roses présente une conductivité électrique entre  $7,4 \times 10^{-8}$  et  $2,6 \times 10^{-5}$  S·cm<sup>-1</sup>. Finalement, l'échantillon représenté par les points bleus présente une conductivité entre  $4,5 \times 10^{-8}$  et  $6,8 \times 10^{-6}$  S·cm<sup>-1</sup>. Les analyses permettent d'observer une variation de la conductivité électrique en fonction de l'état d'oxydation du niobium. La présence d'espèces mixtes  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Nb}^{4+}$  favorise une augmentation de la conductivité induite par le transfert électronique lors des réactions d'oxydoréduction. Le Tableau 10 regroupe la pente de la droite obtenue pour les trois analyses effectuées ainsi que leur coefficient de corrélation. Ce tableau regroupe également les énergies d'activation calculées à partir des droites de régression pour chaque échantillon.

Tableau 10. Énergie d'activation calculée à partir des résultats de conductivité électrique de la Figure 63 pour les échantillons de composition 33P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-27Na<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Espèces présentes	Pente de la droite	Coefficient de corrélation	Énergie d'activation (kJ/mol)	Énergie d'activation (eV)
<b>Nb<sup>5+</sup> seulement</b>	-3,208 ± 0,009	0,9999	61,4 ± 0,2	0,637 ± 0,002
<b>Réduction partielle Nb<sup>5+</sup> → Nb<sup>4+</sup></b>	-3,8 ± 0,1	0,9929	72 ± 2	0,75 ± 0,02
<b>Oxydation Nb<sup>4+</sup> → Nb<sup>5+</sup></b>	-1,74 ± 0,05	0,9971	33,3 ± 0,9	0,345 ± 0,009

L'énergie d'activation pour la réaction d'oxydation (points rouges) est de 0,345 ± 0,009 eV. Celle associée à la réaction de réduction (points roses) est de 0,75 ± 0,02 eV. Finalement, l'énergie d'activation pour l'échantillon dont l'état d'oxydation du niobium ne varie pas (points bleus) est de 0,637 ± 0,002 eV. L'énergie d'activation associée à la réaction d'oxydation est plus faible que pour les deux autres échantillons due à la plus grande stabilité des espèces Nb<sup>5+</sup> qui favorise cette réaction. L'énergie d'activation de l'échantillon subissant une réaction de réduction est plus élevée que pour l'échantillon dont le niobium est toujours oxydé 5+ puisque la réaction de réduction nécessite plus d'énergie due aux espèces Nb<sup>4+</sup> qui sont moins stables thermodynamiquement.

#### 4.10 Spectroscopie Raman

Des analyses de spectroscopie Raman ont été effectuées pour les quatre compositions de verres (60-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-xNa<sub>2</sub>O-40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> où x = 23, 27, 30 et 33 %mol dans le but d'évaluer l'influence de la composition sur la structure des verres. La Figure 64 présente les spectres Raman déconvolués des quatre compositions de verres niobophosphates de sodium et permet de définir la position des bandes attribuées aux différents modes de vibration dans le réseau vitreux. La Figure 65 présente les spectres Raman superposés et non déconvolués pour les quatre compositions et l'agrandissement des spectres entre 205 et 304 cm<sup>-1</sup> ainsi que 400 et 500 cm<sup>-1</sup>. Cette figure permet de comparer plus aisément la position des bandes entre les différentes compositions.

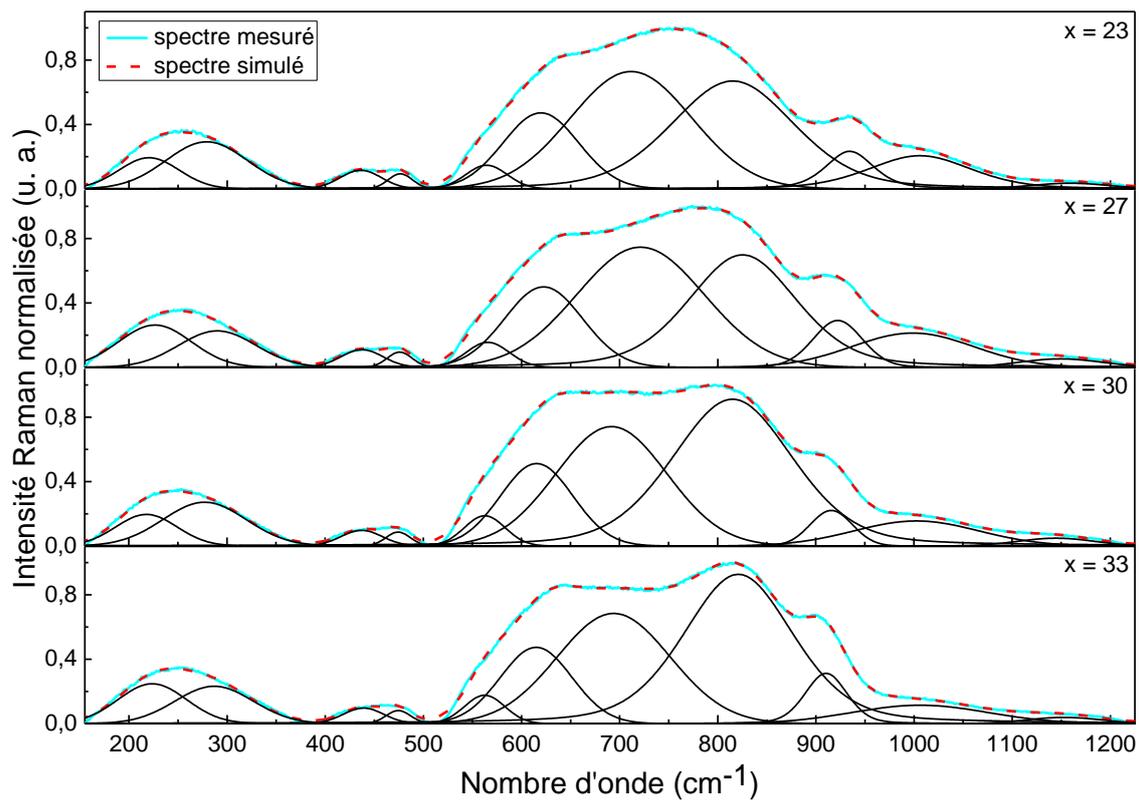
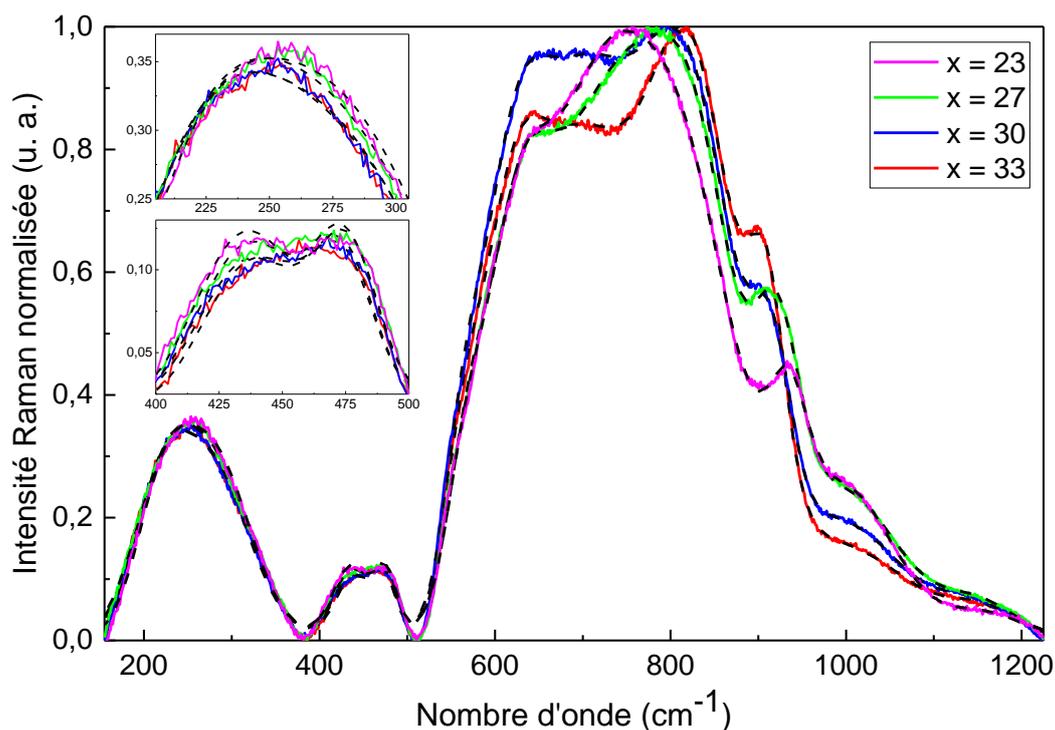


Figure 64: Spectres Raman déconvolués et normalisés des verres  $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Na}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5$  où  $x = 23, 27, 30$  et  $33$  %mol.



**Figure 65: Spectres Raman normalisés des échantillons  $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Na}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5$  où  $x = 23, 27, 30$  et  $33$  %mol et agrandissements des spectres entre 205 et 305  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que 400 et 500  $\text{cm}^{-1}$**

L'analyse bibliographique issue de la littérature sur les réseaux vitreux de niobiophosphates de sodium a permis l'attribution de chaque contribution issue de la déconvolution des spectres Raman. Comme on peut le voir sur le Tableau 11, les spectres Raman des différentes compositions présentent des bandes prédominantes aux alentours de 618  $\text{cm}^{-1}$ , 693-722  $\text{cm}^{-1}$  et 819  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tableau 11. Position et attribution des bandes Raman déconvoluées observées sur les spectres de la Figure 64**

Position de la bande ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Références
222 et 283	Couplage des vibrations de déformation et de torsion des liens O-Nb-O des octaèdres $\text{NbO}_6$ et des liens O-P-O des tétraèdres $\text{PO}_4$	[85], [86]
437-475	Couplage des modes d'élongation des liens O-Nb-O des octaèdres $\text{NbO}_6$ et des liens O-P-O des tétraèdres $\text{PO}_4$	[66], [86]

<b>564</b>	Couplage des vibrations d'élongation symétrique des liens O-Nb-O des octaèdres NbO <sub>6</sub> et de déformation des liens O-P-O des tétraèdres PO <sub>4</sub>	[85], [87]
<b>618</b>	Vibrations des liens Nb-O dans les octaèdres NbO <sub>6</sub> liés par les sommets dans un réseau 3D impliquant moins de distorsion	[88]
<b>693-722</b>	Élongations symétriques des chaînes P-O-P des entités Q <sup>2</sup>	[89]
<b>819</b>	Vibrations des liens Nb-O-Nb dans les chaînes d'octaèdres NbO <sub>6</sub> liés par les sommets	[88]
<b>910-934</b>	Couplage des vibrations des liens Nb-O dans les octaèdres NbO <sub>6</sub> isolés	[86], [88]
<b>1004</b>	Couplage des élongations symétriques des liens O-P-O et des modes d'élongation des liens P-O-Na des entités Q <sup>1</sup>	[60], [89]
<b>1152</b>	Élongations symétriques des oxygènes non pontants des entités Q <sup>2</sup>	[90], [91]

La variation de l'intensité Raman entre les différentes compositions est relativement faible due à la modification de composition également relativement faible. Cette analyse permet malgré tout d'évaluer l'influence de la composition sur la structure des verres.

La première bande d'intensité plus importante, soit aux alentours de 618 cm<sup>-1</sup>, est caractérisée par les vibrations des liens Nb-O dans les octaèdres NbO<sub>6</sub> liés par les sommets dans un réseau 3D impliquant moins de distorsion comme cela a été montré par Guo et *al.* [88] dans des verres de niobophosphates de sodium où la concentration en niobate augmente. Ils ont observé que lorsque la concentration en niobate augmente dans des verres de composition xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(100-x)NaPO<sub>3</sub> jusqu'à atteindre x=40 %mol, l'intensité de cette bande augmente. En effet, dans le réseau formé à 40 %mol de niobate, les octaèdres sont en forte proportion et forment les chaînes du réseau vitreux avec les groupements phosphates. La forte concentration en niobate implique moins de distorsion des octaèdres NbO<sub>6</sub> comparativement à un système où le réseau est principalement formé de chaînes de phosphates. Comme la concentration en niobate ne varie pas dans nos verres, l'intensité de la bande observée aux alentours de 618 cm<sup>-1</sup> ne varie également pas.

La seconde bande, se déplaçant entre 693 et 722  $\text{cm}^{-1}$  est caractérisée par les vibrations d'élongation symétrique des chaînes P-O-P des entités métaphosphates ( $Q^2$ ). Lorsque la concentration en sodium diminue, l'intensité relative de cette bande augmente légèrement due à l'augmentation de la concentration en phosphore, mais également à la diminution des oxygènes non pontants. Une analyse Raman a été effectuée par Brow en 1995 sur des verres de phosphates de zinc de composition  $x\text{ZnO}-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$  ( $0,5 \leq x \leq 0,71$ ) [89] et associe la bande Raman à 702  $\text{cm}^{-1}$  aux élongations symétriques des chaînes P-O-P des entités  $Q^2$ . Dans le cadre de son analyse, l'intensité de cette bande diminue lorsque la concentration en zinc augmente et ainsi lorsque la concentration en phosphates diminue.

La bande centrée à 819  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations des liens Nb-O-Nb dans les chaînes d'octaèdres  $\text{NbO}_6$  liés par les sommets. Avec un ratio molaire en niobate de 40%, le réseau vitreux est principalement formé d'octaèdres de niobate tel que démontré par Guo et *al.* [88]. La proportion de ces espèces qui forment le réseau vitreux augmente avec la diminution en phosphates et est marquée par une augmentation de l'intensité de la bande à 819  $\text{cm}^{-1}$  et par la diminution de la bande centrée entre 693 et 722  $\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes centrées à 222 et 283  $\text{cm}^{-1}$  résultent du couplage des vibrations de déformation et de torsion des liens O-Nb-O des octaèdres  $\text{NbO}_6$  et des liens O-P-O des tétraèdres  $\text{PO}_4$  [85], [86]. Lorsque la concentration en phosphates augmente, l'intensité de la bande non déconvoluée augmente.

Les bandes situées entre 400 et 500  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques du couplage des modes d'élongation des liens O-Nb-O des octaèdres  $\text{NbO}_6$  et des liens O-P-O des tétraèdres  $\text{PO}_4$  [66], [86]. Encore une fois, lorsque la concentration en phosphates augmente, l'intensité de ces bandes augmente.

La bande centrée à 564  $\text{cm}^{-1}$  est associée au couplage des vibrations d'élongation symétrique des liens O-Nb-O des octaèdres  $\text{NbO}_6$  et de déformation des liens O-P-O des tétraèdres  $\text{PO}_4$  [85], [87]. Plus la concentration en sodium diminue, plus l'intensité de cette bande est importante due à la plus forte concentration en phosphates.

La bande centrée entre 910 et 934  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux élongations symétriques des liens Nb-O dans les octaèdres  $\text{NbO}_6$  isolés entre les chaînes phosphates [58] et est donc associée aux liaisons mixtes Nb-O-P. Le décalage de cette bande vers des valeurs de nombre d'onde plus élevées, lorsque la concentration en sodium diminue, est expliqué par la contribution plus forte des vibrations associées aux groupements phosphates. Donato et *al.* observent en effet un déplacement de cette bande vers des valeurs de nombre d'onde plus faibles lorsque la proportion en niobate augmente par rapport aux phosphates, dans les verres de niobophosphates de sodium de composition  $40\text{Na}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$  [86].

Finalement, les bandes positionnées à environ 1004 et 1152  $\text{cm}^{-1}$  sont des bandes caractéristiques des entités  $Q^1$  et  $Q^2$ , respectivement. La bande à 1004  $\text{cm}^{-1}$  est due au couplage des élongations symétriques des liens O-P-O des entités  $Q^1$  et des modes d'élongation des liens P-O-Na des entités  $Q^1$  [60], [89]. Plus la concentration en sodium augmente, plus il y a d'oxygènes non pontants et plus la proportion des entités  $Q^1$  augmente ce qui permet d'observer une bande d'intensité plus élevée. La bande à 1152  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux élongations symétriques des oxygènes non pontants des entités  $Q^2$  [90], [91]. Lorsque la concentration en sodium augmente, la proportion d'entités  $Q^2$  diminue et celle des entités  $Q^1$  augmente. L'intensité de cette bande diminuerait donc avec l'augmentation en sodium, mais comme le signal observé est très faible, il est difficile d'évaluer l'évolution de cette bande. La majorité des groupements phosphates qui constituent le réseau vitreux sont des entités  $Q^2$ . Plus la concentration en phosphates augmente, plus la proportion de groupements  $Q^3$  augmente et à l'inverse, plus la concentration en phosphates diminue, plus la proportion des entités  $Q^1$  augmente [52]. Comme démontré par les analyses de spectrophotométrie UV-visible, plus la concentration en sodium diminue, plus le niobium se réduit aisément engendré par la diminution du nombre d'oxygènes non pontants. Pour les octaèdres de niobate isolés, le niobium se retrouve avec une charge partielle -1. Dans le réseau tridimensionnel où les octaèdres sont liés ensemble, la charge est neutralisée par le partage des oxygènes sur l'ensemble du réseau et par les cations sodium qui compensent cette charge. Lorsque le taux de sodium diminue, il y a moins de porteurs de charge positive pour compenser la charge négative des octaèdres de niobate. De plus, une diminution en sodium implique une augmentation des chaînes de phosphates au sein du réseau et restreint la répartition des charges négatives entre les octaèdres  $\text{NbO}_6$ . Afin de compléter cette étude, il serait intéressant d'analyser les échantillons fortement réduits par spectroscopie Raman afin de comparer leur structure en fonction de l'état d'oxydation.

#### **4.11 Conclusion**

Plusieurs techniques de caractérisation ont permis d'analyser la composition et la structure des verres en plus d'étudier leurs propriétés optiques, électriques et thermiques. Tout d'abord, l'influence du ratio Na/P a été analysée. La préparation de ces verres a permis d'obtenir les ratios Na/P suivants : 0,62; 0,82; 1,00 et 1,22 respectivement pour les verres de composition  $37\text{P}_2\text{O}_5\text{-}23\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $30\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $27\text{P}_2\text{O}_5\text{-}33\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Une diminution de la concentration en ions sodium favorise la réduction du niobium, passant de l'état d'oxydation 5+ à un état d'oxydation 4+. L'incorporation de cet oxyde modificateur permet de briser les liens P-O-P, P-O-Nb et Nb-O-Nb pour favoriser la formation de liens P-O-Na et Nb-O-Na. Ainsi, lorsque la concentration en sodium diminue, une augmentation du nombre d'oxygènes pontants est observée. L'analyse structurale par spectroscopie Raman permet de confirmer l'augmentation du nombre d'oxygènes

pontants lorsque la concentration en sodium diminue. Cette modification structurale amène une modification des propriétés thermiques tel que démontré par les analyses DSC. Une diminution du taux de sodium permet d'observer une augmentation de la température de transition vitreuse passant de 638 °C pour le verre  $27\text{P}_2\text{O}_5\text{-}33\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  à 713 °C pour le verre  $37\text{P}_2\text{O}_5\text{-}23\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Le sodium, étant un modificateur de réseau, s'insère entre les chaînes de phosphates et de niobate et contribue à augmenter la masse volumique du verre.

L'évolution de l'état d'oxydation du niobium en fonction du traitement thermique et de l'atmosphère a été évaluée. Des traitements thermiques sous atmosphère réductrice ( $90\text{Ar}/10\text{H}_2$ ) entre 450 et 630 °C ont été effectués afin de favoriser la réduction partielle des espèces  $\text{Nb}^{5+}$  en espèces  $\text{Nb}^{4+}$ . La présence de  $\text{Nb}^{4+}$  est marquée par une large bande d'absorption dans la région du visible qui s'étend jusqu'au proche infrarouge et permet d'observer une coloration légèrement jaunâtre pour les verres complètement oxydés à une coloration bleu-noir pour les verres partiellement réduits. Plus la température et le temps de traitement augmentent, plus la réduction du niobium est favorisée. Plus la concentration en ions  $\text{Nb}^{4+}$  augmente, plus la bande d'absorption est intense et large. Également, suite aux traitements thermiques réducteurs ( $95\text{N}_2/5\text{H}_2$ ) d'une heure effectués à 175 °C sous la température de transition vitreuse, il est possible de constater encore une fois l'influence du ratio Na/P sur la cinétique de réduction du niobium. Le verre plus fortement concentré en sodium ne permet pas d'observer une bande d'absorption caractéristique des espèces  $\text{Nb}^{4+}$  tandis que l'analyse faite sur le verre le moins fortement concentré en sodium résulte en l'absorption quasi totale dans le domaine du visible. Les verres n'ayant pas subi de traitement thermique réducteur, soit formés majoritairement d'espèces  $\text{Nb}^{5+}$ , présentent une transmission maximale d'environ 84% ce qui correspond aux valeurs attendues calculées à partir des mesures d'indice de réfraction.

Une analyse thermogravimétrique a été effectuée sur l'échantillon  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  préalablement traité thermiquement sous atmosphère réductrice  $95\text{Ar}/5\text{H}_2$ . L'analyse effectuée sous air permet d'observer un gain de masse d'environ 0,25%. Les analyses RPE effectuées sur les échantillons utilisés lors de l'ATG permettent de confirmer la présence des espèces  $\text{Nb}^{4+}$  dans les verres qui présentent une coloration bleu-noir. Ainsi, il est possible de conclure que le gain de masse lors de l'ATG est produit par la réoxydation des espèces  $\text{Nb}^{4+}$  en espèces  $\text{Nb}^{5+}$ . Le traitement thermiquement d'une heure à 630 °C sous atmosphère partielle d'hydrogène  $95\text{Ar}/5\text{H}_2$  a permis la réduction de 6,5% du niobium.

Des mesures d'impédance complexe ont été réalisées pour les différentes compositions et permettent de constater une conductivité électrique mixte ionique-électronique. Les verres présentent une conductivité électrique d'environ  $10^{-10}$  à  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  sur une gamme de température de 25 à 575 °C. La conductivité d'origine ionique est due à la présence des ions  $\text{Na}^+$  qui se déplacent au sein de la matrice.

Ainsi, la conductivité augmente lorsque la concentration en sodium augmente. Des analyses sous atmosphère contrôlée, suite à différents traitements thermiques, permettent d'observer une variation de la conductivité en fonction de l'état d'oxydation du niobium. La présence d'espèces mixtes de niobium  $Nb^{5+}$  et  $Nb^{4+}$  favorise une augmentation de la conductivité. L'énergie d'activation pour la réaction d'oxydation est plus faible que celle calculée pour la réaction de réduction puisque les espèces  $Nb^{5+}$  sont les espèces de niobium les plus stables. Par contre, dans les deux cas, les espèces sont stables à température ambiante lorsqu'elles se retrouvent dans la matrice vitreuse et requièrent une température d'utilisation relativement élevée pour permettre un changement de couleur. C'est pourquoi les matériaux vitreux formés de ces composés sont de bons candidats pour les systèmes de détection à haute température. La coloration des verres ainsi que la conductivité électronique sont expliquées par un phénomène de transfert de charge, soit respectivement le transfert de charge d'intervalence et le saut de petit polaron.

Finalement, les verres ont été analysés par microsonde élémentaire ainsi que par DRX. Ces analyses démontrent que les verres obtenus sont de composition identique aux compositions théoriques attendues et démontre la présence d'une phase amorphe seulement et non pas de phases cristallines.

## Chapitre 5 - Conclusion et perspectives

Les verres de niobophosphates de sodium de composition  $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Na}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5$  où  $x = 23, 27, 30$  et  $33$  %mol ont été préparés et étudiés en vue de permettre leur intégration dans des systèmes de détection de gaz à haute température. Les verres de phosphates à base d'oxyde de niobium ont été choisis pour cette étude puisqu'ils présentent une excellente transmission optique dans le domaine du visible, une bonne résistance thermique et permettent une mise en forme simple et multiple (fibre optique, couche mince, capillaire) qui nécessite peu de matériaux et sont donc peu coûteux. Plusieurs objectifs ont été fixés à la réalisation de ce projet :

- i) Évaluer l'influence de la composition chimique sur l'état d'oxydation du niobium et sur les propriétés thermiques :
  - Ratio Na/P;
  - Nature chimique de l'alcalin/alcalino-terreux;
  - Concentration en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;
- ii) Évaluer l'évolution de l'état d'oxydation du niobium en fonction du traitement thermique :
  - Cinétique rédox;
  - Gamme de températures;
- iii) Évaluer l'évolution de l'état d'oxydation du niobium en fonction de l'atmosphère :
  - Sous air;
  - Sous atmosphère partielle d'hydrogène;
- iv) Préparation de fibres optiques à partir de ces verres.

Plusieurs de ces objectifs ont été atteints pour ce projet. D'abord, des verres présentant des propriétés optiques et électriques modulables en fonction de la température et de l'atmosphère ont été préparés. L'influence de divers paramètres tels que la composition chimique, la température, le temps et l'atmosphère ont permis d'évaluer la cinétique rédox du niobium. Par contre, les gammes de températures permettant d'observer une variation de l'état d'oxydation du niobium dans ces verres n'ont pas été déterminées entièrement. Il serait donc intéressant de faire des mesures de spectroscopie UV-visible complémentaires, suite à des traitements thermiques réducteurs, pour déterminer les températures minimales permettant d'observer un changement de couleur. Il serait également pertinent d'évaluer la cinétique d'oxydoréduction sur plusieurs cycles pour les différents échantillons afin d'évaluer la stabilité des matrices. L'étude cinétique rédox en fonction de différents gaz réducteurs et oxydants permettrait d'évaluer la sensibilité des verres vis-à-vis de différents composés gazeux. Afin de compléter cette étude, il serait fort pertinent et rigoureux d'effectuer les différentes analyses et caractérisations pour toutes les compositions d'échantillons préparés.

Il serait également pertinent d'évaluer l'influence de la nature chimique de l'alcalin ou de l'alcalino-terreux sur l'état d'oxydation du niobium et sur les propriétés thermiques. Pour ce qui est de la concentration en niobate, des études ont déjà été menées par Flambard et *al.* afin de déterminer les propriétés thermiques des verres. Plus la concentration en niobate augmente, plus la température de transition vitreuse augmente [60].

Finalement, la mise en forme de ces verres constitue l'une des étapes subséquentes de ce projet. L'analyse des propriétés de ces verres sous forme de couche mince, de fibre optique ou de capillaire permettrait de cibler plus précisément les paramètres expérimentaux et permettrait d'augmenter la sensibilité des mesures.

Les résultats obtenus permettent de croire que les verres de niobophosphates de sodium de composition  $(60-x)P_2O_5-xNa_2O-40Nb_2O_5$  où  $x = 23, 27, 30$  et  $33$  %mol seraient de bons candidats pour leur utilisation en tant que matériaux sensibles dans des systèmes de détection de gaz à haute température.

## Bibliographie

- [1] Korotcenkov, G., *Handbook of Gas Sensor Materials*, vol. 1. Springer, 2013.
- [2] Goto, T., Itoh, T., Akamatsu, T., and Shin, W., "CO sensing performance of a micro thermoelectric gas sensor with AuPtPd/SnO<sub>2</sub> catalyst and effects of a double catalyst structure with Pt/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Sensors*, vol. 15, pp. 31687–31698, 2015.
- [3] Hübert, T., Boon-Brett, L., Black, G., and Banach, U., "Hydrogen sensors - A review," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 157, pp. 329–352, 2011.
- [4] HealthCare industry BW, "Applied Sensor GmbH – Chemical gas sensors to detect contaminants," 2009. [Online]. Available: [www.gesundheitsindustrie-bw.de](http://www.gesundheitsindustrie-bw.de).
- [5] Eranna, G., Joshi, B. C., Runthala, D. P., and Gupta, R. P., "Oxide materials for development of integrated gas sensors—A comprehensive review," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 29, no. 3–4, pp. 111–188, 2004.
- [6] Hawe, E., Fitzpatrick, C., Chambers, P., Dooly, G., and Lewis, E., "Hazardous gas detection using an integrating sphere as a multipass gas absorption cell," *Sensors Actuators A*, vol. 141, pp. 414–421, 2008.
- [7] Wolfbeis, O. S., "Fiber-optic chemical sensors and biosensors," *Anal. Chem.*, vol. 76, pp. 3269–3284, 2004.
- [8] Homola, J., Yee, S. S., and Gauglitz, G., "Surface plasmon resonance sensors: review," *Sensors Actuators B*, vol. 54, pp. 3–15, 1999.
- [9] Watanabe, T., Okazaki, S., Nakagawa, H., Murata, K., and Fukuda, K., "A fiber-optic hydrogen gas sensor with low propagation loss," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 145, pp. 781–787, 2010.
- [10] Borgschulte, A., Sambalova, O., Delmelle, R., Jenatsch, S., Hany, R., and Nüesch, F., "Hydrogen reduction of molybdenum oxide at room temperature," *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 40761, 2017.
- [11] Hodgkinson, J. and Tatam, R. P., "Optical gas sensing: a review," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 24, p. 12004, 2013.
- [12] Ricciardi, A., Crescitelli, A., Vaiano, P., Quero, G., Consales, M., Pisco, M., Esposito, E., and Cusano, A., "Lab-on-fiber technology: a new vision for chemical and biological sensing," *Analyst*, vol. 140, pp. 8068–8079, 2015.
- [13] Liu, T., Zhang, X., Yuan, L., and Yu, J., "A review of high-temperature electrochemical sensors based on stabilized zirconia," *Solid State Ionics*, vol. 283, pp. 91–102, 2015.
- [14] Yajima, T., Koide, K., Fukastu, N., Ohashi, T., and Iwahara, H., "A new hydrogen sensor for molten aluminum," *Sensors Actuators B*, vol. 13–14, pp. 697–699, 1993.
- [15] Bahrami, B., Khodadadi, A., Kazemeini, M., and Mortazavi, Y., "Chemical enhanced CO sensitivity and selectivity of gold nanoparticles-doped SnO<sub>2</sub> sensor in presence of propane and methane," *Sensors Actuators B*, vol. 133, pp. 352–356, 2008.
- [16] Poirier, G., Ottoboni, F. S., Cassanjes, F. C., Remonte, A., Messaddeq, Y., and Ribeiro, S. J. L., "Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 15, pp. 4481–4487, 2008.
- [17] Chu, C. M., Wu, J. J., Yung, S. W., Chin, T. S., Zhang, T., and Wu, F. B., "Optical and structural properties of Sr-Nb-phosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 3, pp. 939–945, 2011.

- [18] Tawarayama, H., Utsuno, F., Inoue, H., Hosono, H., and Hawazoe, H., "Coloration and Decoloration of Tungsten Phosphate Glasses by Heat Treatments at the Temperature Far below T<sub>g</sub> under a Controlled Ambient," *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 2810–2816, 2006.
- [19] Ghussn, L., Reis, R. M. C. V., Brow, R. K., and Baker, D. B., "Color bleaching and oxygen diffusion in a niobium phosphate glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 401, pp. 96–100, 2014.
- [20] Corning Incorporated, "Properties of PYREX, PYREXPLUS and Low Actinic PYREX Code 7740 Glasses." [Online]. Available: [http://csmedia2.corning.com/LifeSciences/media/pdf/Description\\_of\\_7740\\_Glasses.pdf](http://csmedia2.corning.com/LifeSciences/media/pdf/Description_of_7740_Glasses.pdf).
- [21] Corning Incorporated, "Corning Gorilla Glass," 2016. [Online]. Available: [https://www.corning.com/microsites/csm/gorillaglass/PI\\_Sheets/Corning\\_Gorilla\\_Glass\\_5\\_PI\\_Sheet.pdf](https://www.corning.com/microsites/csm/gorillaglass/PI_Sheets/Corning_Gorilla_Glass_5_PI_Sheet.pdf).
- [22] Zarzycki, J., *Les verres et l'état vitreux*. Paris: Masson, 1982.
- [23] Zachariasen, W. H., "The atomic arrangement in glass," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, pp. 3841–3851, 1932.
- [24] Gupta, P. K., "Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 195, pp. 158–164, 1996.
- [25] Gutsow, I. S. and Schmelzer, J. W. P., *The Vitreous State*, Second Edi. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [26] Chaguetmi, S., "Élaboration et caractérisation de nouveaux verres de fluorohafnates de strontium et de phosphosulfates," Université Mohamed Khider Biskra, 2010.
- [27] Mishima, O. and Stanley, H. E., "The relationship between liquid, supercooled and glassy water," *Nature*, vol. 396, pp. 329–335, 1998.
- [28] Inoue, A., "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys," *Acta Metall.*, vol. 48, pp. 279–306, 2000.
- [29] Barton, J. and Guillemet, C., *Le verre, Science et Technologie*. Paris: EDP Sciences, 2005.
- [30] Zhang, T. H. and Liu, X. Y., "Experimental modelling of single-particle dynamic processes in crystallization by controlled colloidal assembly," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 2324–2347, 2014.
- [31] Cormier, L., "La théorie classique de la nucléation," 2013. [Online]. Available: <http://www.ustverre.fr/site/ustv/Oleron2013/Cormier.pdf>.
- [32] Sun, Y., Suzuki, K., Hara, K., Hori, S., Yano, T., Hara, M., Hirayama, M., and Kanno, R., "Oxygen substitution effects in Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> solid electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 324, pp. 798–803, 2016.
- [33] Joo, K.-H., Vinatier, P., Pecquenard, B., Levasseur, A., and Sohn, H.-J., "Thin film lithium ion conducting LiBSO solid electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 160, pp. 51–59, 2003.
- [34] Blais-Roberge, M., Rioux, M., Ledemi, Y., and Messaddeq, Y., "Effect of Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> on the electrical and optical properties of AgI-AgPO<sub>3</sub> glasses and fibers for electrophysiology applications," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 470, pp. 61–69, 2017.
- [35] Sujatha, B., Viswanatha, R., Nagabushana, H., and Reddy, C. N., "Electronic and ionic conductivity studies on microwave synthesized glasses containing transition metal ions," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 7–12, 2017.
- [36] W. Martin, S., "Ionic conduction in phosphate glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 8, pp. 1767–

1784, 1991.

- [37] Rioux, M., Ledemi, Y., Viens, J., Morency, S., Ghaffari, S. A., and Messaddeq, Y., "Optically-transparent and electrically-conductive AgI-AgPO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> glass fibers," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 40236–40248, 2015.
- [38] Das, S. S., Singh, N. P., and Srivastava, P. K., "Ion conducting phosphate glassy materials," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 55, pp. 47–62, 2009.
- [39] Bobe, J. M., Réau, J. M., Senegas, J., and Poulain, M., "F- ion conductivity and diffusion properties in ZrF<sub>4</sub>-based fluoride glasses with various NaF concentrations (0 ≤ xNaF ≤ 0.45)," *Solid State Ionics*, vol. 82, pp. 39–52, 1995.
- [40] Malugani, J. P., Wasniewski, A., Doreau, M., Robert, G., and Al Rikabi, A., "Ionic conductivity in AgPO<sub>3</sub>-AgX (X=I,Br,Cl) glasses," *Mater. Res. Bull.*, vol. 13, pp. 427–433, 1978.
- [41] Sokolov, I. A., Murin, I. V., Kriyt, V. E., and Pronkin, A. A., "Structure and electrical conductivity of glasses in the Na<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system," *Glas. Phys. Chem.*, vol. 37, no. 4, pp. 351–361, 2011.
- [42] Kirchheim, R., "The mixed alkali effect as a consequence of network density and site energy distribution," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 272, pp. 85–102, 2000.
- [43] Palui, A. and Ghosh, A., "Mixed glass former effect in Ag<sub>2</sub>O–SeO<sub>2</sub>–TeO<sub>2</sub> glasses: dependence on characteristic displacement of mobile ions and relative population of bond vibrations," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp. 8738–8745, 2017.
- [44] Deb, B. and Ghosh, A., "Correlation of macroscopic ion dynamics with microscopic length scale and modification of network structure in ion conducting mixed network former glasses," *Europhys. Lett.*, vol. 97, p. 16001, 2012.
- [45] K. Deb, S., "Opportunities and challenges in science and technology of WO<sub>3</sub> for electrochromic and related applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, pp. 245–258, 2008.
- [46] M. Sherman, D., "Molecular orbital (SCF-Xa-SW) theory of metal-metal charge transfer processes in minerals," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 14, pp. 355–363, 1987.
- [47] Landau, L. D., "Electron motion in crystal lattices," *Phys. Z. Sowjet.*, vol. 3, p. 664, 1933.
- [48] Videau, J. J. and Le Flem, G., "Les verres phosphates: de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux," Bordeaux, 2010, p. 67.
- [49] Duffy, J. A. and Ingram, M. D., "Establishment of an optical scale for lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 93, no. 24, pp. 6448–6454, 1971.
- [50] Duffy, J. A. and Ingram, M. D., "An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 21, pp. 373–410, 1976.
- [51] Flambard, A., "RMN de l'oxygène-17 et nouvelles méthodologies de RMN des solides appliquées à la caractérisation des matériaux phosphates," Université Lille 1, 2006.
- [52] Brow, R. K., "Review: the structure of simple phosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 263–264, pp. 1–28, 2000.
- [53] Jiang, Y., Zhang, J., Xu, W., Ma, Z., Ying, X., Mao, H., Mao, S., and Li, J., "Preparation Techniques for Phosphate Laser Glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 80, pp. 623–629, 1986.
- [54] Duce, J. F. and Videau, J. J., "Physical and chemical characterizations of sodium borophosphate glasses," *Mater. Lett.*, vol. 13, pp. 271–274, 1992.

- [55] Metwalli, E. and Brow, R. K., "Modifier effects on the properties and structures of aluminophosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 289, pp. 113–122, 2001.
- [56] Marasinghe, G. K., Karabulut, M., Ray, C. S., Day, D. E., Shuh, D. K., Allen, P. G., Saboungi, M. L., Grimsditch, M., and Haeffner, D., "Properties and structure of vitrified iron phosphate nuclear wasteforms," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 263&264, pp. 146–154, 2000.
- [57] Liu, H. S., Chin, T. S., and Yung, S. W., "FTIR and XPS studies of low-melting PbO-ZnO-P2O5 glasses," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 50, pp. 1–10, 1997.
- [58] Koudelka, L., Pospíšil, J., Mošner, P., Montagne, L., and Delevoye, L., "Structure and properties of potassium niobato-borophosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, pp. 129–133, 2008.
- [59] Le Sauze, A. and Marchand, R., "Chemically durable nitrated phosphate glasses resulting from nitrogen/oxygen substitution within PO4 tetrahedra," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 263&264, pp. 285–292, 2000.
- [60] Flambard, A., Videau, J. J., Delevoye, L., Cardinal, T., Labrugère, C., Rivero, C. A., Couzi, M., and Montagne, L., "Structure and nonlinear optical properties of sodium-niobium phosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, pp. 3540–3547, 2008.
- [61] Guédira, F., "Caractéristiques du Spectre Électronique d'un Complexe," in *Spectroscopie électronique des complexes des métaux de transition*, 2015, pp. 20–27.
- [62] Awan, A. and Lancashire, R. J., "Crystal Field Theory," 2017. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic\\_Chemistry/Crystal\\_Field\\_Theory/Crystal\\_Field\\_Theory](https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Crystal_Field_Theory/Crystal_Field_Theory).
- [63] Nico, C., Monteiro, T., and Graça, M. P. F., "Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects," in *Progress in Materials Science*, Elsevier Ltd, 2016, pp. 1–61.
- [64] Flambard, A., Montagne, L., Delevoye, L., and Steuernagel, S., "93Nb and 17O NMR chemical shifts of niobiophosphate compounds," *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 32, no. 2, pp. 34–43, 2007.
- [65] Flambard, A., Montagne, L., Delevoye, L., Palavit, G., Amoureux, J. P., and Videau, J.-J., "Solid-state NMR study of mixed network sodium-niobium phosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 345&346, pp. 75–79, 2004.
- [66] Hsu, S. M., Wu, J. J., Yung, S. W., Chin, T. S., Zhang, T., Lee, Y. M., Chu, C. M., and Ding, J. Y., "Evaluation of chemical durability, thermal properties and structure characteristics of Nb-Sr-phosphate glasses by Raman and NMR spectroscopy," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, pp. 14–19, 2012.
- [67] Barz, A., Haase, T., Meyer, K., and Stachel, D., "Corrosion of crucible materials and their influence on structure of phosphate glasses," *Phosphorus Res. Bull.*, vol. 6, pp. 331–336, 1996.
- [68] Uo, M., Wada, T., and Sugiyama, T., "Applications of X-ray fluorescence analysis (XRF) to dental and medical specimens," *Jpn. Dent. Sci. Rev.*, vol. 51, pp. 2–9, 2015.
- [69] Netzsch, "Principe de fonctionnement d'un DSC à flux de chaleur." [Online]. Available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/landing-pages/principe-de-fonctionnement-dun-dsc-a-flux-de-chaleur/>.
- [70] Mettler Corporation, "Model 2010/M Overview," 2015. [Online]. Available: <http://www.mettler.com/model-2010-m-overview/>.
- [71] Currell, G., *Analytical Techniques in the Sciences: Analytical Instrumentation Performance Characteristics and Quality*. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.

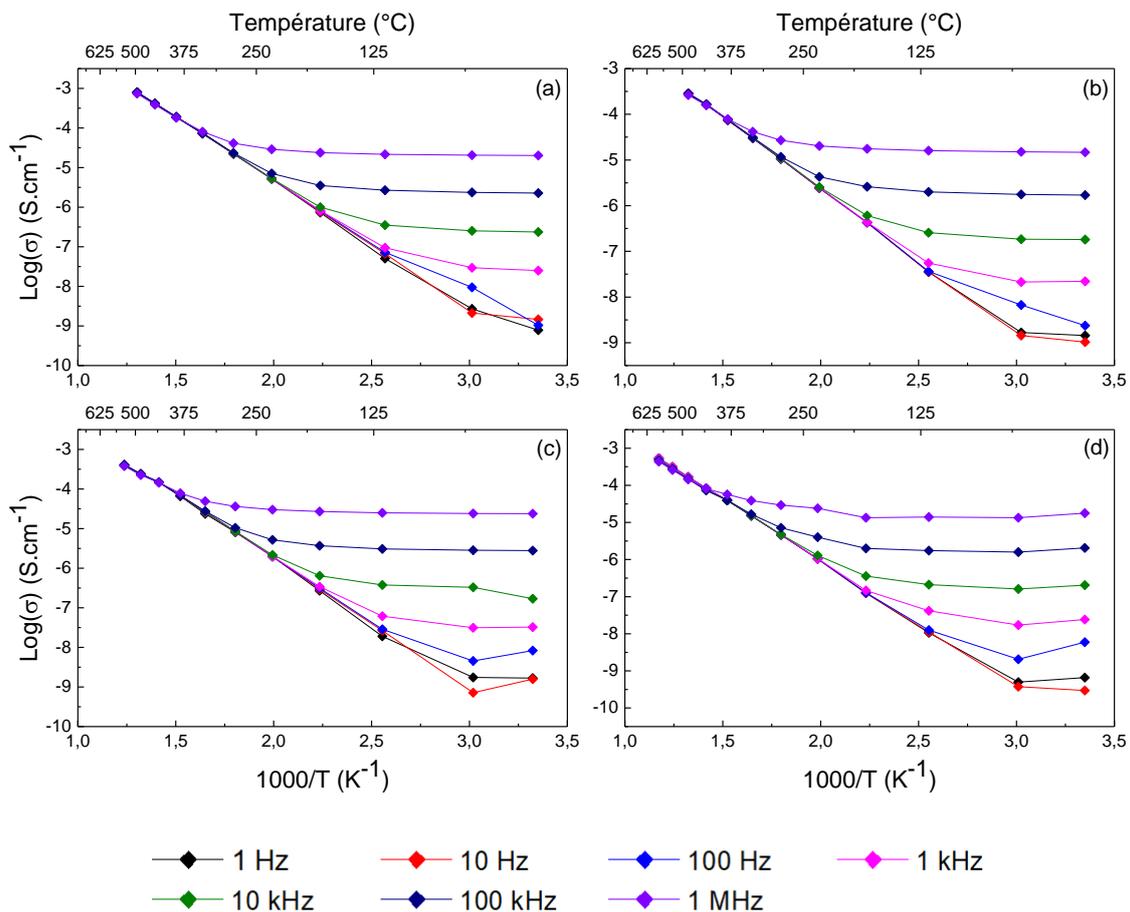
- [72] Gabbott, P., *Principles and Applications of Thermal Analysis*, 1st editio. Blackwell Publishing, 2008.
- [73] Netzsch, "TG 209 F3 Tarsus." [Online]. Available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/thermogravimetric-analysis/tg-209-f3-tarsus/>.
- [74] Lvovich, V. F., *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. Hoboken, 2012.
- [75] Schrader, B., *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*. Weiheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
- [76] Wikipédia, "Spectroscopie Raman," 2009. [Online]. Available: [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie\\_Raman](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_Raman).
- [77] Saint-Gobain Vetrotex, "E, R and D glass properties," 2002. [Online]. Available: [http://glassproperties.com/glasses/E\\_R\\_and\\_D\\_glass\\_properties](http://glassproperties.com/glasses/E_R_and_D_glass_properties).
- [78] Tosoh Europe B.V., "Silica Glass - Characteristics," 2017. [Online]. Available: <http://www.tosoheurope.com/our-products/silica-glass/silica-glass-characteristics>.
- [79] Jha, A., *Inorganic Glasses for Photonics*. Chichester: John Wiley & Sons, 2016.
- [80] Yahiaoui, E. M., Berger, R., Servant, Y., Kliava, J., Cugunov, L., and Mednis, A., "Electron paramagnetic resonance of Fe<sup>3+</sup> ions in borate glass : computer simulations," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 6, pp. 9415–9428, 1994.
- [81] Loures, C. C. A., Alcântara, M. A. K., Filho, H. J. I., Teixeira, A. C. S. C., Silva, F. T., Paiva, T. C. B., and Samanamud, G. R. L., "Advanced oxidative degradation processes: fundamentals and applications," *Int. Rev. Chem. Eng.*, vol. 5, pp. 102–120, 2013.
- [82] Dussauze, M., Bidault, O., Fargin, E., Maglione, M., and Rodriguez, V., "Dielectric relaxation induced by a space charge in poled glasses for nonlinear optics," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 34905, 2006.
- [83] Murawski, L. and Barczynski, R. J., "Electronic and ionic relaxations in oxide glasses," *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 2145–2151, 2005.
- [84] Sidebottom, D. L., "Dimensionality dependence of the conductivity dispersion in ionic materials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 5, pp. 983–986, 1999.
- [85] Graça, M. P. F., Melo, B. M. G., Prezas, P. R., Valente, M. A., Freire, F. N. A., and Bih, L., "Electrical and dielectric analysis of phosphate based glasses doped with alkali oxides," *Mater. Des.*, vol. 86, pp. 427–435, 2015.
- [86] Donato, M. G., Gagliardi, M., Sirlito, L., Messina, G., Lipovskii, A. A., Tagantsev, D. K., and Righini, G. C., "Raman optical amplification properties of sodium-niobium-phosphate glasses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 231111, 2010.
- [87] Mazali, I. O., Barbosa, L. C., and Alves, O. L., "Preparation and characterization of new niobophosphate glasses in the Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, pp. 1987–1995, 2004.
- [88] Guo, Y., Schulte, A., Stegeman, R., Stegeman, G., Rivero, C., Richardson, K., and Cardinal, T., "Raman spectroscopy of niobium-phosphate glasses with large bandwidth for Raman gain applications," in *Conference on Lasers and Electro-Optics*, 2005, pp. 68–70.
- [89] Brow, R. K., Tallant, D. R., Myers, S. T., and Phifer, C. C., "The short-range structure of zinc polyphosphate glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 191, pp. 45–55, 1995.
- [90] Mandlule, A., Döhler, F., Van Wüllen, L., Kasuga, T., and Brauer, D. S., "Changes in structure and

thermal properties with phosphate content of ternary calcium sodium phosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 392&393, pp. 31–38, 2014.

- [91] Brow, R. K., Click, C. A., and Alam, T. M., "Modifier coordination and phosphate glass networks," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 274, pp. 9–16, 2000.

## Annexe

Les Figures 66 et 67 ainsi que le Tableau 12 présentent les résultats de conductivité électrique des verres en fonction de la température pour les analyses effectuées en montée en température. Ces analyses permettent de démontrer que les résultats obtenus en montée et en descente en température sont similaires. Par contre, les résultats obtenus en descente en température semblent plus constants.



**Figure 66: Conductivité en fonction de la température à différentes fréquences pour les échantillons (a)  $27\text{P}_2\text{O}_5\text{-}33\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  (b)  $30\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  (c)  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  et (d)  $37\text{P}_2\text{O}_5\text{-}23\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtenus par des mesures enregistrées lors de la montée en température.**

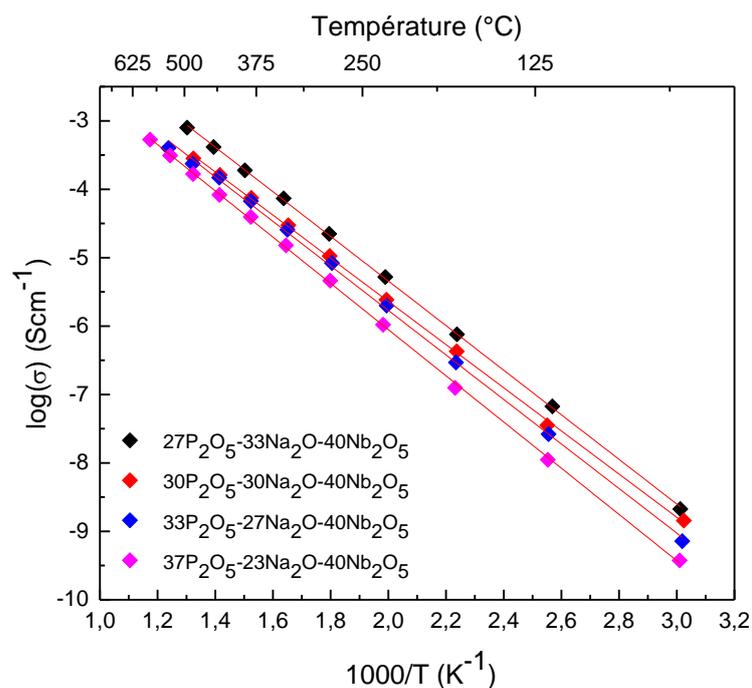
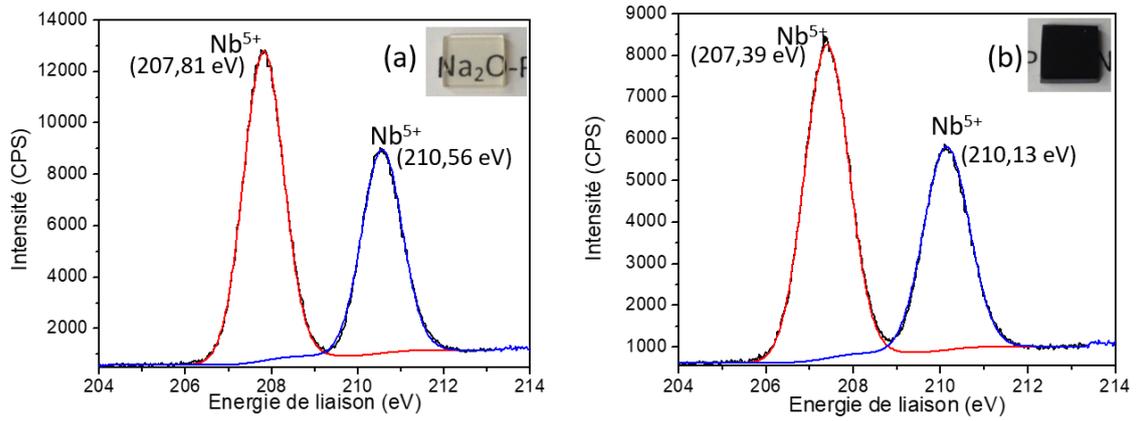


Figure 67: Conductivité des verres  $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Na}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5$  (où  $x=27, 30, 33$  et  $37$  %mol) enregistrée à 10 Hz sous une tension de 0,1V obtenue des mesures enregistrées lors de la montée en température.

Tableau 12. Énergie d'activation calculée à partir des résultats de la Figure 67 pour les échantillons  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$

Échantillon	Pente de la droite	Coefficient de corrélation	Énergie d'activation (kJ/mol)	Énergie d'activation (eV)
$27\text{P}_2\text{O}_5\text{-}33\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	$-3,26 \pm 0,02$	0,9998	$62,4 \pm 0,3$	$0,647 \pm 0,003$
$30\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	$-3,15 \pm 0,02$	0,9996	$60,4 \pm 0,4$	$0,626 \pm 0,005$
$33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	$-3,25 \pm 0,04$	0,9991	$62,3 \pm 0,7$	$0,646 \pm 0,007$
$37\text{P}_2\text{O}_5\text{-}23\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$	$-3,38 \pm 0,02$	0,9997	$64,7 \pm 0,4$	$0,670 \pm 0,004$

La Figure 68 présente les analyses de spectroscopie photoélectronique X obtenues pour les échantillons de composition  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ . L'échantillon (a) présente seulement les bandes associées aux énergies de liaison des espèces  $\text{Nb}^{5+}$  tel que prédit. L'échantillon (b), contrairement aux prédictions, présente également seulement les bandes associées aux énergies de liaison des espèces  $\text{Nb}^{5+}$  et non celles des espèces  $\text{Nb}^{4+}$ .



**Figure 68: Analyses XPS des verres  $33\text{P}_2\text{O}_5\text{-}27\text{Na}_2\text{O-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$  (a) ayant subi un recuit à  $650^\circ\text{C}$  pendant 5 heures sous air et (b) ayant subi un traitement thermique pendant 1 heure à  $475^\circ\text{C}$  sous atmosphère partielle d'hydrogène  $95\text{N}_2/5\text{H}_2$ .**