



Fabrication et étude de verres et de fibres optiques basés sur le système AgI-AgPO₃-WO₃ pour des applications en électrophysiologie

Thèse

Maxime Rioux

Doctorat en chimie
Philosophiæ doctor (Ph. D.)

Québec, Canada

© Maxime Rioux, 2017

**Fabrication et étude de verres et de fibres optiques
basés sur le système AgI-AgPO₃-WO₃ pour des
applications en électrophysiologie**

Thèse

Maxime Rioux

Sous la direction de :

Younès Messaddeq, directeur de recherche

Denis Boudreau, co-directeur de recherche

Résumé

L'utilisation de fibres multifonctionnelles pour le transport simultané de la lumière et du courant électrique est une alternative de plus en plus attrayante dans le domaine de l'optogénétique en électrophysiologie où l'excitation lumineuse des cellules nerveuses permet de générer un signal électrique qui peut être enregistré. Ce transport simultané offre l'avantage de pouvoir s'affranchir de la «*patch-clamp*» pour l'enregistrement électrique, rendant ainsi la méthode plus pratique. La majorité des fibres multifonctionnelles développées dans ce domaine ont de larges diamètres, ce qui ne permet pas de sonder de petits groupes de cellules ou des cellules uniques dont la taille avoisine 10 μm . À cet égard, utiliser une fibre optique avec une géométrie de type «*taper*» représente une voie prometteuse pour surmonter cette limitation (Fig 1.1). En effet, le cœur optique de l'extrémité d'une fibre «*taper*» se distingue par son petit diamètre de l'ordre de 10 μm par rapport au reste de la fibre dont le diamètre peut être de 20 à 60 fois plus large afin de faciliter la connexion à la source lumineuse.

Dans cette thèse, nous avons développé des verres et des fibres optiques conduisant l'électricité basés sur le système vitreux AgI-AgPO₃-WO₃. Un large domaine vitreux a été mis en évidence, permettant la préparation de plusieurs verres de compositions différentes. Dans ce système vitreux, le transport du courant est assuré par les ions d'argent via un mécanisme de conduction ionique qui varie en fonction de la température. Par ailleurs, le verre offre une fenêtre de transmission dans le visible et le proche infrarouge dont la largeur est fortement influencée par l'interaction entre l'AgI et l'oxyde de tungstène WO₃. En outre, le WO₃ permet d'augmenter la durabilité chimique du verre. Ces verres peuvent être transformés aisément en fibre optique présentant des conductivités de l'ordre 10⁻¹ S·cm⁻¹ à température ambiante et à basses fréquences (1 Hz - 10 kHz). Ces fibres offrent une bonne transmission dans le proche infrarouge, mais faible dans le bleu qui est la lumière la plus utilisée en optogénétique. Aussi, des fibres composites à base de polymères avec différentes configurations géométriques ont été développées afin de permettre la transmission de la lumière bleue grâce au couple polycarbonate/polyméthacrylate de

méthyl et la conduction électrique grâce au verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-WO}_3$. Enfin, des fibres composites de type «*taper*» ont été produites et caractérisées pour des applications dans le domaine de l'optogénétique en électrophysiologie.

Abstract

The use of multifunctional fibers for simultaneous light guiding and electrical transport is an increasingly attractive alternative in the field of optogenetic in electrophysiology where light excitation of nerve cells generates an electrical signal that can be recorded. This simultaneous transport offers the advantage to get rid of the patch-clamp for electrical recording, making the method more practical. The majority of multifunctional fibers developed in this area have large diameters, which does not allow the probing of small group of cells or single cell whose size is around 10 μm . In this regard, using an optical fiber with a taper tipped geometry represents a powerful approach to overcome this limitation (Figure 1.1). The optical core of a taper fiber end is characterized by its small diameter of the order of 10 μm relative to the rest of the fiber whose diameter can be 20 to 60 times larger to facilitate the connection with the light source.

In this thesis, we have developed glasses and optical fibers that conduct electricity based on the AgI-AgPO₃-WO₃ glass system. A large glass domain has been demonstrated, enabling the fabrication of several glasses of different compositions. In this glass system, the electrical transport is ensured by the silver ions via an ionic conduction mechanism that varies with temperature. Moreover, the glass has a transmission window in the visible and the near infrared which is strongly influenced by the interaction between the AgI and tungsten oxide WO₃. In addition, the WO₃ can increase the chemical durability of the glass. These glasses can be easily stretched in optical fiber with electrical conductivity in the order of 10⁻¹ S·cm⁻¹ at room temperature and low frequencies. These fibers offer high transmission in the near infrared, but low transmission in the blue which is the most used light in optogenetics. To overcome this issue, composite fibers based on polymers with different geometric configurations were developed. The transmission of the blue light is provided by the polycarbonate/polymethylmethacrylate duo and the electric transport by the AgI-AgPO₃-WO₃ glass. Finally, the composite fibers were transformed into taper tipped fibers and were characterized for applications the field of optogenetics.

Table des matières

Résumé	III
Abstract.....	V
Table des matières	VI
Liste des tableaux	XI
Liste des figures.....	XII
Liste des abréviations et symboles	XXI
Remerciements	XXVI
Avant-Propos	XXVIII

Chapitre 1 Introduction, problématique et objectifs, historique, théorie

1

1.1	Introduction.....	1
1.2	Problématique et objectifs	4
1.3	Le système nerveux et l’optogénétique en électrophysiologie	5
1.4	Généralités sur les verres	12
1.4.1	Historique sur l’origine des verres	12
1.4.2	Définition du verre	15
1.4.3	Comportement du verre en fonction de la température	16
1.4.4	Théorie cinétique de la formation vitreuse	19
1.4.5	Théorie chimique de la formation vitreuse pour les verres d’oxydes.....	23
1.4.6	Les verres phosphates.....	27
1.4.6.1	<i>Durabilité chimique des verres de phosphates</i>	<i>29</i>
1.4.6.2	<i>Stratégies de stabilisation chimique des verres de phosphates</i>	<i>31</i>
1.4.7	Les verres conducteurs ioniques.....	33
1.4.7.1	<i>Critères de formation des verres conducteurs ioniques</i>	<i>33</i>
1.4.7.2	<i>Les verres d’oxydes conducteurs d’ions alcalins et d’argent.....</i>	<i>35</i>
	i) <i>Verres conducteurs alcalins</i>	<i>35</i>
	ii) <i>Verres conducteurs d’ions Ag⁺</i>	<i>36</i>
1.4.8	Conductivité électrique ionique.....	43
1.4.9	Les propriétés optiques des verres.....	47
1.4.9.1	<i>Transmission optique.....</i>	<i>47</i>
1.4.9.2	<i>Indice de réfraction</i>	<i>51</i>

1.4.10	Fonctionnement de base de la fibre optique	54
1.4.10.1	<i>La propagation de la lumière dans les trois grandes familles de fibre optique ...</i>	54
1.4.10.2	<i>Ouverture numérique.....</i>	58
1.4.10.3	<i>Pertes dans les fibres optiques</i>	59
1.5	Références	61

Chapitre 2 Méthodes expérimentales de fabrication et techniques de caractérisation.....69

2.1	Préparation des verres conducteurs électriques dans le système AgI-AgPO ₃ -WO ₃ .	69
2.1.1	Synthèse du précurseur vitreux AgPO ₃	69
2.1.2	Synthèse des verres AgI-AgPO ₃ -WO ₃	70
2.1.3	Fabrication des préformes de verre pour l'étirement en fibre optique	71
2.1.3.1	<i>Fabrication de préformes cylindriques à base de verre 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ avec x = 12, 15.</i>	71
2.1.3.2	<i>Fabrication de préformes cylindriques creuses à base de verre 45AgI-(43)AgPO₃-12WO₃.....</i>	72
2.2	Fabrication des fibres optiques	73
2.2.1	Fabrication des fibres optiques 45AgI-40AgPO ₃ 15WO ₃ (AAW15) à cœur unique de 125 et 250 μm.....	74
2.2.2	Fabrication des fibres optiques composites à double cœur et à structure en anneau.....	74
2.2.2.1	<i>Fabrication des fibres optiques à double cœur</i>	74
2.2.2.2	<i>Fabrication des fibres optiques à structure en anneaux</i>	75
2.2.2.3	<i>Fabrication des fibres de type taper.....</i>	76
2.3	Recyclage des verres conducteurs	77
2.4	Caractérisation des verres et des fibres optiques	79
2.4.1	Spectroscopie UV-Vis.....	80
2.4.2	Spectroscopie Raman	81
2.4.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique	84
2.4.4	Spectroscopie photoélectronique X.....	95
2.4.5	Analyse élémentaire par microsonde de Castaing.....	97
2.4.6	Diffractionométrie	98
2.4.7	Calorimétrie différentielle à balayage	100
2.4.8	Analyse thermomécanique	103
2.4.9	Densimétrie	105
2.4.10	Microscopie électronique à balayage	106

2.4.11	Mesure des indices de réfraction par couplage de prisme	107
2.4.12	Mesure des pertes de propagation lumineuse dans les fibres par la méthode «cutback»	109
2.5	Références.....	110

Chapitre 3 Optically-transparent and electrically-conductive AgI-AgPO₃-WO₃ fibers..... 113

3.1	Résumé	113
3.2	Abstract.....	114
3.3	Introduction.....	115
3.4	Experimental section	118
3.4.1	Bulk glass synthesis and optical fiber fabrication	118
3.4.2	Material characterizations	120
3.4.2.1	<i>Elemental analysis and thermal characterization</i>	120
3.4.2.2	<i>Optical and electrical characterizations</i>	120
3.4.2.3	<i>Density, SEM, X-ray diffraction and XPS measurements</i>	121
3.5	Results and discussions.....	123
3.5.1	Glass formation	123
3.5.2	Optical characterizations	128
3.5.3	Bulk glasses electrical characterizations	131
3.5.4	Optical fibers characterizations	137
3.6	Conclusion	142
3.7	References	144
3.8	Supporting information.....	149

Chapitre 4 An experimental study of the effect of AgI on the optical and electrical properties of conductive glasses in the system AgI-AgPO₃-WO₃ 158

4.1	Résumé	158
4.2	Abstract.....	159
4.3	Introduction.....	160
4.4	Materials and methods	162
4.4.1	Sample preparations	162
4.4.2	Optical and Raman spectroscopy characterizations	163

4.4.3	Electrical conductivity characterizations.....	163
4.4.4	DSC and density chracterizations.....	164
4.5	Results and discussion	164
4.5.1	Glass forming range	164
4.5.2	T_g and density analysis	165
4.5.3	Raman spectroscopy study	167
4.5.4	Optical properties	170
4.5.5	Electrical properties.....	173
4.6	Conclusion	176
4.7	References.....	178

Chapitre 5 Optical and electrical characterizations of multifunctional silver phosphate glass and polymer-based optical fibers..... 182

5.1	Résumé	182
5.2	Abstract.....	183
5.3	Introduction.....	184
5.4	Results and discussion	186
5.4.1	Fiber designs	186
5.4.2	Material selection	188
5.4.3	Optical characterization.....	189
5.4.3.1	<i>Single-core fiber</i>	189
5.4.3.2	<i>Two circular-core and ring-core fibers</i>	190
5.4.3.3	<i>Electrical characterizations</i>	192
5.4.3.4	<i>Taper-tipped fibers</i>	196
5.5	Conclusion	199
5.6	Methods	200
5.6.1	Bulk glass synthesis and optical fibers fabrication.....	200
5.6.1.1	<i>Fabrication of the 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glass preforms with x = 12, 15 mol%</i>	200
5.6.1.2	<i>Fabrication of the single-core 125 and 250 μm 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ (AAW₁₅) optical fibers</i>	201
5.6.1.3	<i>Fabrication of the dual-core fiber</i>	201
5.6.1.4	<i>Fabrication of the 45AgI-43AgPO₃-12WO₃ (AAW₁₂) glass tube</i>	201
5.6.1.5	<i>Fabrication of the ring-core fiber</i>	202
5.6.1.6	<i>Fabrication of the taper-tip fiber</i>	202

5.6.1.7	<i>Optical characterizations and SEM imaging</i>	202
5.6.1.8	<i>Electrical characterizations</i>	203
5.7	References.....	204
5.8	Supporting information.....	210

Chapitre 6 Simple route for the recovery of silver in silver-phosphate based glasses 212

6.1	Résumé	212
6.2	Abstract.....	213
6.3	Introduction.....	214
6.4	Experimental.....	216
6.4.1	Glasses dissolution method and cleaning procedure	216
6.4.2	Material characterizations	217
6.4.2.1	<i>X-ray diffraction analysis and thermal characterization</i>	217
6.4.2.2	<i>Elemental analysis</i>	217
6.5	Results and discussion	218
6.6	Conclusion	225
6.7	References.....	226

Chapitre 7 Conclusion 229

Annexe 232

Liste des tableaux

- Table 3.1** – Elemental micro-analysis of 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glasses, and weight percentages of every elements present in the glass compositions..... 127
- Table 3.2** – Electrical conductivity of the 45AgI-40-AgPO₃-15WO₃ glass fibers at room temperature, as a function of the surface/volume ratio. Temperature: 25°C; Applied voltage: 100mV; Frequency: 1MHz, accuracy: 0.1%. 139
- Table 4.1** – Glass transition temperature (T_g), density, short wavelength cut off ($\lambda_{\text{cut-off}}$), linear refractive index ($n_{633 \text{ nm}}$) and electrical conductivity (σ : 25°C/1MHz) for the AAW5 and AAW10 series..... 176
- Table 5.1** – Electrical conductivity of the single-core glass fibers, the two circular-core fiber and the ring-fiber as a function of the surface/volume ratio. Temperature: 25 °C; Applied voltage: 1V; Frequency: 1MHz, accuracy: 0.1%. Glass labels: AAW₁₂ : 45AgI-43-AgPO₃-12WO₃, AAW₁₅ : 45AgI-40-AgPO₃-15WO₃..... 192
- Table 6.1** – Elemental semi-quantitative analysis of commercial (99.9 %) and recycled AgI presenting the 70 different probed elements. Except for carbon, cesium, rubidium and sulfur, that were not determined (N.D.), all the listed elements were found with a weight percentage < 0.001 (< 10 ppmwt)..... 224

Liste des figures

Chapitre 1

- Figure 1.1** – (a) Fibre optique *taper* pour l'excitation optique des neurones via la Channelrhodopsine (ChR2) et pour l'enregistrement du signal électrique, (b) coupe transversale de la fibre optique constituée d'un cœur à gradient d'indice et du capillaire pouvant être remplie avec un liquide salin, échelle: 2 mm 3
- Figure 1.2** – Structure d'un neurone 6
- Figure 1.3** – Mécanisme de formation du potentiel de membrane 8
- Figure 1.4** – Méthode patch-clamp pour l'enregistrement du potentiel électrique des canaux ioniques..... 9
- Figure 1.5** – (a) Excitation d'une cellule nerveuse modifiée avec les protéines ChR2 et (NpHR), (b) spectre d'excitation de la ChR2 et de la NpHR..... 10
- Figure 1.6** – (a) Structure de la silice sous sa forme vitreuse, (b) structure de la silice sous sa forme cristalline, vues en 2D 15
- Figure 1.7** – (a) Diagramme du volume molaire en fonction de la température pour les verres, les liquides, les liquides métastables les cristaux, (b) influence de la température sur la température de transition vitreuse (T_g) 16
- Figure 1.8** – Graphique représentant la théorie de nucléation/croissance classique..... 20
- Figure 1.9** – Diagramme de vitesse de nucléation (courbes I) et de croissance (courbes U) en fonction de la température selon deux cas extrêmes où la cristallisation ne se produit pas (a) et où elle se produit (b) lors du refroidissement 22
- Figure 1.10** – Illustration de l'effet d'un oxyde modificateur de réseau à l'intérieur d'un réseau vitreux de silice. 25
- Figure 1.11** – Illustration de l'effet d'un oxyde intermédiaire à l'intérieur d'un réseau vitreux de silice où il y a présence d'un oxyde modificateur. 25
- Figure 1.12** – Compositions de quelques verres de silicate exprimées en pourcentage massique 26

Figure 1.13 – Représentation schématique d’un tétraèdre de PO_4 et d’un tétraèdre de SiO_4 ..	28
Figure 1.14 – Illustration des différents tétraèdres phosphates PO_4 pouvant être retrouvés dans les matériaux phosphates purs. La partie en rouge représente la double liaison $P=O$ formée en partie par une liaison π . Les flèches rouges indiquent la présence d’oxygènes non pontants.....	28
Figure 1.15 – Illustration des différents groupements que l’on retrouve dans les matériaux phosphatés cristallisés et vitreux	29
Figure 1.16 – Illustration des différents mécanismes de corrosion des verres de phosphates par l’eau avec (a) le mécanisme d’hydratation et d’échange ionique et avec (b) l’hydrolyse par bris d’une liaison P-O-P	30
Figure 1.17 – Conductivités ioniques DC de différents composés inorganiques en fonction de la température	36
Figure 1.18 – Structure cristallographique de l’ α -AgI. Les cercles bleus sont les anions I, les cercles rouges sont les sites tétraédriques, les cercles verts sont les sites trigonaux et les cercles noirs sont les sites octaédriques	37
Figure 1.19 – Variation de la conductivité ionique des verres AgI-AgPO ₃ en fonction de la température et de la concentration molaire en AgI.....	39
Figure 1.20 – (a) Spectres Raman présentant l’évolution de la structure du verre $xAgI-(1-x)AgPO_3$ préparé en condition sèche et inerte en fonction de la concentration en AgI, (b) variation de la conductivité et des différents domaines d’élasticité en courant continu des verres $xAgI-(1-x)AgPO_3$ à température pièce en fonction de la concentration en AgI, (c) spectres Raman présentant l’évolution de la structure du verre $xAgI-(1-x)AgPO_3$ préparé en condition ambiante en fonction de la concentration en AgI	41
Figure 1.21 – Dépendance en température de la conductivité d’un verre de Na_2O-SiO_2 , démontrant la transition entre le modèle d’Arrhenius et le modèle du volume libre	46
Figure 1.22 – (a) Limite d’absorption UV-Vis de verres communs (b) limite infrarouge de différents verres communs.....	47
Figure 1.23 – Mécanisme d’absorption électronique d’un photon par un verre où un électron est excité et traverse la bande interdite	48
Figure 1.24 – Propagation d’une onde à l’interface entre deux milieux d’indices différents selon la loi de Snell-Descartes.....	52

Figure 1.25 – (a) Principe de réfraction de la lumière entre deux milieux selon l'angle critique, (b) réflexion totale interne à l'intérieur d'une fibre où l'angle d'incidence est plus grand que l'angle critique 55

Figure 1.26 – Propagation des modes de la lumière dans une fibre (a) multimode, (b) à gradient d'indice et (c) à mode unique 56

Figure 1.27 – Cône d'acceptance de la lumière d'une fibre optique 58

Figure 1.28 – Effet du fléchissement de la fibre sur la propagation de la lumière 60

Chapitre 2

Figure 2.1 – Photographie d'une préforme polie d'un verre $45\text{AgI}-(40)\text{AgPO}_3-15\text{WO}_3$... 71

Figure 2.2 – (a) Illustration schématique du principe d'opération de la technique «*rotational casting*», (b) photographie d'un tube de verre $\text{AgPO}_3-\text{WO}_3$ fabriqué avec la technique «*rotational casting*» (échelle = 12 mm)..... 72

Figure 2.3 – (a) Illustration schématique du principe d'opération de la technique de fibrage par chauffage thermique, (b) différents exemples de sections de fibres optiques étirées au cours du projet 73

Figure 2.4 – (a) Exemple de cercle d'Apollonius, (b) illustration schématique d'une coupe transversale de la préforme utilisée pour la fabrication de la fibre à deux cœurs 75

Figure 2.5 – Illustration schématique d'une coupe transversale de la préforme utilisée pour la fabrication de la fibre à anneaux..... 76

Figure 2.6 – Principe de la diffusion Rayleigh, Raman Stokes et anti-Stokes 81

Figure 2.7 – Spectre Raman de différents allotropes du carbone 83

Figure 2.8 – Courbes AC pour un potentiel appliqué et le courant résultant démontrant l'effet de déphasage dû à un élément capacitif..... 85

Figure 2.9 – (a) Représentation Nyquist d'une courbe d'impédance typique d'un circuit RC dont la partie réelles Z_{RE} (résistance) est l'axe des x et la partie imaginaire $-Z_{IM}$ (réactance) l'axe des y, (b) détermination du vecteur impédance Z à l'aide des vecteurs résistance R et réactance X pour un système influencé pas une capacitance 87

Figure 2.10 – (a) Représentation Bode d’une courbe d’impédance du type résistance-capacitance en fonction de la fréquence. Représentation Nyquist (b) d’une résistance, (c) d’une capacitance, (d) d’un circuit résistance-capacitance en série, (e) d’un circuit résistance-capacitance en parallèle	90
Figure. 2.11 – Spectres de la permittivité diélectrique réelle et imaginaire en fonctions de la fréquence avec les différents mécanismes de polarisation diélectrique	92
Figure. 2.12 – (a) Spectromètre d’impédance Solatron 1260A munit d’un four résistif Mellen et d’un support à échantillon Probostat, (b) électrodes de platines utilisées lors des mesures en fonction de la température	94
Figure. 2.13 – Illustration schématique du principe physique à la base de la spectroscopie photoélectronique X impliquant les photoélectrons et les électrons Auger. Le niveau de Fermi correspond à une énergie de liaison égale à zéro	95
Figure. 2.14 – Illustration schématique du principe physique à la base de l’analyse par microsonde de Castaing.....	97
Figure. 2.15 – Diffraction des rayons X en interférence constructive par un cristal.....	98
Figure 2.16 – (a) Diffraction des rayons X pour la silice dans l’état cristallin, (b) diffraction des rayons X pour la silice dans l’état vitreux	99
Figure 2.17 – Illustration schématique d’une courbe DSC idéale d’un verre démontrant les évènements associés à des transitions de phase particulières.....	101
Figure 2.18 – Illustration schématique du principe de fonctionnement de la calorimétrie différentielle à balayage.....	102
Figure 2.19 – (a) Illustration schématique du principe de fonctionnement de l’analyse thermomécanique (TMA), (b) courbe thermomécanique idéale d’un solide vitreux.....	103
Figure 2.20 – (a) Illustration schématique du principe physique à l’origine de la microscopie électronique à balayage, (b) illustration schématique du système de microscopie électronique à balayage	106
Figure 2.21 – (a) Illustration schématique du principe de mesure d’indice de réfraction sous forme massive, (b) courbe d’intensité de la lumière en fonction de l’angle d’incidence	107

Chapitre 3

Figure 3.1 – Photograph of 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glasses with x varying from 0 to 25 mol%. (scaling bar: 10 mm) 119

Figure 3.2 – XRD pattern of the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ glass (a) and DSC thermogram of the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ glass (b)..... 123

Figure 3.3 – Glass transition temperature (T_g) and thermal expansion coefficient (TEC) of the 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glasses as a function of molar concentration of WO₃ (a) and 60°C/48h water soak test on AgI-AgPO₃-WO₃ glass samples, as a function of WO₃ molar concentration (b)..... 126

Figure 3.4 – Transmission spectra of 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glasses as a function of WO₃ content (a), normalized visible transmission spectra (b) and normalized visible transmission spectra of pseudo-binary AgI-AgPO₃ glasses with the same ratios AgI/AgPO₃ than the (45AgI)-(55-xAgPO₃)-(xWO₃) glasses (c). Samples thickness: 3mm..... 129

Figure 3.5 – Refractive index at 633, 972, 1308 and 1538 nm for 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glasses as a function of WO₃ content, measured with an accuracy of ± 0.001 (a) and measured glass density as a function of WO₃ content (b)..... 130

Figure 3.6 – Electrical conductivity of the 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glasses at an AC frequency of 1 MHz, as function of temperature and glass composition. Applied voltage: 100 mV 132

Figure 3.7 – Nyquist complex impedance spectra of the 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glasses as a function of temperature for x = 0 (a) and x = 25 (b), and equivalent circuit consisting of electrode (R_1, C_1) and glass material contributions (R_2, C_2, CPE, C_3) (c). Applied voltage: 100 mV 134

Figure 3.8 – Frequency-temperature dependent relative imaginary permittivity measurements of 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glasses..... 135

Figure 3.9 – Temperature dependent relative dielectric loss measurements of 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glasses as a function of WO₃ concentration. The inset is a magnification of the relative dielectric loss between 20 and 80 °C..... 136

Figure 3.10 – Photograph of the 45AgI-40-AgPO ₃ -15WO ₃ polished glass preform (a), photograph of the drawn optical fiber of (125 ± 5) μm diameter with acrylate polymer coating (b), photograph of the optical fiber without acrylate polymer coating showing the efficient transmission of light; scale bar: 10mm (c), and SEM images of the fiber without acrylate polymer coating; scale bar: 50 μm and 200 μm, respectively (d).....	138
Figure 3.11 – XPS spectrum (a), high resolution Ag spectrum (b) and Ag-Auger M ₄ N ₄₅ N ₄₅ spectra (c) for the 125 μm fiber	141
Figure S1 – XRD pattern of the 45AgI-55AgPO ₃ glass	149
Figure S2 – XRD pattern of the 45AgI-50AgPO ₃ -5WO ₃ glass.....	149
Figure S3 – XRD pattern of the 45AgI-45AgPO ₃ -10WO ₃ glass.....	150
Figure S4 – XRD pattern of the 45AgI-35AgPO ₃ -20WO ₃ glass.....	150
Figure S5 – XRD pattern of the 45AgI-30AgPO ₃ -25WO ₃ glass.....	151
Figure S6 – DSC thermogram of the AgPO ₃ glass.....	151
Figure S7 – Nyquist complex impedance spectras of the 45AgI-50AgPO ₃ -5WO ₃ glass at various temperatures. Applied voltage: 100 mV	152
Figure S8 – Nyquist complex impedance spectras of the 45AgI-45AgPO ₃ -10WO ₃ glass at various temperatures. Applied voltage: 100 mV	152
Figure S9 – Nyquist complex impedance spectra of the 45AgI-40AgPO ₃ -15WO ₃ glass at various temperatures. Applied voltage: 100 mV	153
Figure S10 – Nyquist complex impedance spectra of the 45AgI-35AgPO ₃ -20WO ₃ glass at various temperatures. Applied voltage: 100 mV	153
Figure S11 – XPS spectrum for the 45AgI-40AgPO ₃ -15WO ₃ bulk glass.....	154
Figure S12 – High resolution Ag XPS spectrum for the 45AgI-40AgPO ₃ -15WO ₃ bulk glass	154
Figure S13 – XPS spectrum for the 45AgI-40AgPO ₃ -15WO ₃ glass fiber of 250μm diameter (recorded on the surface along the fiber).....	155

Figure S14 – High resolution Ag XPS spectrum for the 45AgI-40AgPO ₃ -15WO ₃ 250μm fiber	155
Figure S15 – Ag-Auger M ₄ N ₄₅ N ₄₅ spectra for the 45AgI-40AgPO ₃ -15WO ₃ glass fiber of 250μm diameter (recorded on the surface along the fiber).....	156
Figure S16 – High resolution Ag spectrum for the metallic Ag standard	156
Figure S17 – Ag-Auger M ₄ N ₄₅ N ₄₅ spectra for Ag standard	157

Chapitre 4

Figure 4.1 – AgI-AgPO ₃ -WO ₃ pseudo-ternary diagram with the glass forming region (blue area). The green squares and the red triangles represent partially crystallized and crystallized glasses respectively	165
Figure 4.2 – DSC thermograms for the (45-x)AgI-(50+x)AgPO ₃ -5WO ₃ glass series (0 ≤ x ≤ 45 mol%) (a) and for the (45-x)AgI-(45+x)AgPO ₃ -10WO ₃ glass series (0 ≤ x ≤ 45 mol%) (b). Glass transition temperature (<i>T_g</i>) for the (■) (45-x)AgI-(50+x)AgPO ₃ -5WO ₃ (AAW5) glasses and (●) (45-x)AgI-(45+x)AgPO ₃ -10WO ₃ (AAW10) glasses with <i>x</i> varying from 0 to 45 mol% (c). Error on <i>T_g</i> : ± 2 °C.....	166
Figure 4.3 – Density variation as a function of AgI molar concentration for the (■) (45-x)AgI-(50+x)AgPO ₃ -5WO ₃ (AAW5) glasses and (●) (45-x)AgI-(45+x)AgPO ₃ -10WO ₃ (AAW10) glasses with <i>x</i> varying from 0 to 45 mol%. Error on density: ± 0.01 g·cm ⁻³	167
Figure 4.4 – Raman spectra of the (a) (45-x)AgI-(50+x)AgPO ₃ -5WO ₃ (AAW5) glasses and (b) (45-x)AgI-(45+x)AgPO ₃ -10WO ₃ (AAW10) glasses with <i>x</i> varying from 0 to 45 mol%.	168
Figure 4.5 – Photographs of the (a) (45-x)AgI-(50+x)AgPO ₃ -5WO ₃ (AAW5) glasses and (b) (45-x)AgI-(45+x)AgPO ₃ -10WO ₃ (AAW10) glasses with <i>x</i> varying from 0 to 45 mol%. Glasses diameter: 10 mm.....	170
Figure 4.6 – Visible-NIR transmission spectra as a function of AgI content for the (a) (45-x)AgI-(50+x)AgPO ₃ -5WO ₃ (AAW5) glasses and (b) (45-x)AgI-(45+x)AgPO ₃ -10WO ₃ (AAW10) glasses with <i>x</i> varying from 0 to 45 mol%. Inset: optical transmission in the visible spectrum. Glasses thickness: 5 mm.	171

Figure 4.7 – Linear refractive index at 532, 633, 972, 1308 and 1538 nm for the (a) $(45-x)\text{AgI}-(50+x)\text{AgPO}_3-5\text{WO}_3$ (AAW5) glasses and (b) $(45-x)\text{AgI}-(45+x)\text{AgPO}_3-10\text{WO}_3$ (AAW10) glasses with x varying from 0 to 45 mol%, measured by the prism coupling technique with an accuracy of ± 0.001 173

Figure 4.8 – Electrical conductivity as a function of temperature for the (a) $(45-x)\text{AgI}-(50+x)\text{AgPO}_3-5\text{WO}_3$ (AAW5) glasses and (b) $(45-x)\text{AgI}-(45+x)\text{AgPO}_3-10\text{WO}_3$ (AAW10) glasses with x varying from 0 to 45 mol%. Glasses diameter: 10 mm, glasses thickness 5 mm. Applied voltage: 100 mV, AC frequency: 1 MHz.. 175

Chapitre 5

Figure 5.1 – Preform cross-section illustrations of: (a) the two circular-core fiber, and (b) the ring-core fiber. Material labels: PC: polycarbonate, PMMA: poly(methyl methacrylate), AAW_{12} : $45\text{AgI}-43\text{AgPO}_3-12\text{WO}_3$ glass (mol%) 187

Figure 5.2 – Cross-section SEM images of: (a-b) 125 μm and 250 μm diameter single-core AAW_{15} glass fibers with acrylic coating (Ac); (c) two circular-core fiber with 125 μm diameter AAW_{12} glass and 140 μm diameter PC cores and (d) ring-core fiber with a PC cladding ring of 45 μm thickness, an electrically conductive AAW_{12} glass ring of 90 μm thickness, a PMMA ring of 25 μm thickness, and a PC core of 155 μm diameter. Glass labels: AAW_{12} : $45\text{AgI}-43\text{AgPO}_3-12\text{WO}_3$, AAW_{15} : $45\text{AgI}-40\text{AgPO}_3-15\text{WO}_3$ 187

Figure 5.3 – Attenuation spectra of: (a-b) the 125 μm and 250 μm diameter single-core AAW_{15} glass fibers with acrylic coating (Ac); (c) the two circular-core fiber with 125 μm diameter AAW_{12} glass and 140 μm diameter PC cores and; (d) the ring-core fiber with a PC cladding ring of 45 μm thickness, an electrically conductive AAW_{12} glass ring of 90 μm thickness, a PMMA ring of 25 μm thickness, and a PC core of 155 μm diameter. Corresponding SEM cross-section images of the fibers are shown in inset. Glass labels: AAW_{12} : $45\text{AgI}-43\text{AgPO}_3-12\text{WO}_3$, AAW_{15} : $45\text{AgI}-40\text{AgPO}_3-15\text{WO}_3$ 191

Figure 5.4 – Electrical conductivity with the AC impedance magnitude spectra in inset as a function of the frequency at different temperatures for: (a-b) the 125 μm and 250 μm diameter single-core AAW_{15} glass fibers with acrylic coating (Ac); (c) the dual-core fiber with 125 μm diameter AAW_{12} glass and 140 μm diameter PC cores and (d) the ring-core fiber with a PC cladding ring of 45 μm thickness, an electrically conductive AAW_{12} glass ring of 90 μm thickness, a PMMA ring of 25 μm thickness, and a PC core of 155 μm diameter. Fiber length: 15 cm. Glass labels: AAW_{12} : $45\text{AgI}-43\text{AgPO}_3-12\text{WO}_3$, AAW_{15} : $45\text{AgI}-40\text{AgPO}_3-15\text{WO}_3$ 193

Figure 5.5 – Nyquist spectra for: **(a-b)** the 125 μm and 250 μm diameter single-core AAW₁₅ glass fibers with acrylic coating (Ac); **(c)** the dual-core fiber with 125 μm AAW₁₂ glass and 140 μm diameter PC cores and **(d)** the ring-core fiber with a PC cladding ring of 45 μm thickness, an electrically conductive AAW₁₂ glass ring of 90 μm thickness, a PMMA ring of 25 μm thickness, and a PC core of 155 μm diameter. Fiber length: 15 cm. Glass labels: AAW₁₂: 45AgI-43-AgPO₃-12WO₃, AAW₁₅: 45AgI-40-AgPO₃-15WO₃..... 196

Figure 5.6 – **(a)** Optical photograph of the multimaterial ring-core microprobe taper comprising AAW₁₂ glass, PC, and PMMA materials; **(b)** scanning electron micrograph of the uncleaved taper part of the fibers; **(c)** magnification of a cleaved tapered-tip fiber and **(d)** measured AC electrical impedance distribution of 5 ring-core tapers, as a function of tip length, voltage: 1 V, frequency: 1 kHz. Glass labels: AAW₁₂: 45AgI-43-AgPO₃-12WO₃ 198

Figure S1 – Refractive index as a function of wavelength for the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ (AAW₁₅) glass and for acrylic in inset (Plotted from reference [46]). 210

Figure S2 – Difference in refractive index between polycarbonate (PC) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) with the numerical aperture of PC/PMMA core cladding fibre in inset 211

Chapitre 6

Figure 6.1 – General scheme of the recycling process of the 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glasses 218

Figure 6.2 – XRD pattern for the commercial (99.9%) **(a)** and recycled AgI **(b)**..... 221

Figure 6.3 – DSC thermogram for the commercial (99.9%) **(a)** and recycled AgI **(b)**.... 223

Annexe

Figure An1 – Conductivités électriques de différents verres en courant continue..... 233

Liste des abréviations et symboles

A :	surface
AAW :	verre AgI-AgPO ₃ -WO ₃
AAW12 :	verre 45AgI-43AgPO ₃ -12WO ₃
AAW15 :	verre 45AgI-40AgPO ₃ -15WO ₃
AC :	courant alternatif
Ac :	revêtement acrylique
CET :	coefficient de dilatation thermique
CPE:	constant phase element
ChR2 :	channelrhodopsine-2
DC :	courant continu
DRX :	diffraction des rayons X
DSC :	calorimétrie différentielle à balayage
ECEF:	electrical conductivity enhancement factor
EIS :	spectroscopie d'impédance électrochimique
EPMA :	microsonde de Castaing ou <i>electron probe micro-analyser</i>
NpHR :	Halorhodopsine
IR :	infrarouge
MG :	moyenne géométrique
NA:	numerical aperture
ON :	ouverture numérique
PC :	polycarbonate
PMMA :	polyméthacrylate de méthyl
RC :	résistance-capacitance
SEM :	microscopie électronique à balayage
SNC :	système nerveux central
TBO :	tungsten blue oxide
TMA :	analyse thermomécanique
UV-Vis :	ultraviolet-visible
VCI :	verres conducteurs ioniques
WDS :	analyse dispersive en longueur d'onde
XPS :	spectroscopie photoélectronique X

D :	coefficient de diffusion
T_g :	transition vitreuse
mm :	millimètre
M Ω :	megaohm
nm :	nanomètre
cm :	centimètre
mV :	millivolt
T_F :	température de fusion
K :	température en kelvin
T :	température
γ :	l'énergie de surface
W :	changement d'énergie net

ΔG_v :	changement dans l'énergie libre de volume par unité de volume
r :	rayon
r_c :	rayon critique
η :	viscosité du liquide
Pa·s :	pascal seconde
I :	taux de nucléation ou courant électrique
U :	taux de croissance
z :	charge électrique
a :	rayon atomique
Q^3 :	3 atomes d'oxygène pontants
Q^2 :	2 atomes d'oxygène pontants
Q^1 :	1 atome d'oxygène pontant
Q^0 :	4 atomes d'oxygène non pontants
eV :	électron-volt
S·cm ⁻¹ :	simen par centimètre
E_a :	énergie d'activation
V :	potentiel électrique appliqué
L :	longueur
σ :	conductivité électrique
σ_0 :	facteur préexponentiel
k :	constante de Boltzmann
N :	concentration des porteurs de charges
q :	charge des ions
T_0 :	température de Vogel
E_g :	largeur de bande
c :	vitesse de la lumière
λ :	longueur d'onde
m :	masse
μ :	masse réduite
F :	constante de force
ϵ :	permittivité
μ :	perméabilité
v :	vitesse de la lumière dans un matériau
n :	indice de réfraction
ϵ_r :	constante diélectrique
μ_r :	perméabilité magnétique relative
θ_c :	angle critique
R_f :	réflexions Fresnel
°C :	degré celsius
h :	constante de Planck
Z_{RE} :	partie réelle de l'impédance
$-Z_{IM}$:	partie imaginaire de l'impédance
R :	résistance électrique
C :	capacitance
L :	inductance
X :	réactance
X_L :	réactance inductive

X_C :	réactance capacitive
ω :	fréquence radiale
φ :	déphasage du courant électrique
Z :	impédance
Z_A :	magnitude de l'impédance
I_A :	courant AC dont l'amplitude a été modifiée due au déphasage
Ω :	ohm
j :	nombre imaginaire égale à $\sqrt{-1}$
R_{tc} :	résistance de transfert de charge
ε' :	permittivité réelle relative
ε'' :	permittivité imaginaire relative
f :	fréquence
D_L :	perte diélectrique relative
Hz :	hertz
E_l :	énergie de liaison
E_c :	énergie cinétique
ϕ :	énergie du niveau de fermi
nA :	nanoampère
ΔT :	différence de température entre la T_g et la température de cristallisation
T_x :	température de cristallisation
L_0 :	longueur initiale
ΔL :	différence de longueur
N :	newton
ρ :	densité
M_a :	masse du matériau dans l'air
M_l :	masse du matériau dans un liquide donnée
ρ_l :	densité du liquide utilisée
P :	puissance de sortie de la lumière
α :	coefficient d'atténuation
dB :	décibel
mol% :	pourcentage molaire
cfc :	cubique face centrée

*À Renée effacée, mais présente,
Jeune Jean-Louis, la petite grande Ève,
Mat l'artiste gâché, Guidlidi à l'énergie sans fin,
le boaf qui me fait rire, Kassi et ses milles bébés,
Frank (alias François), la petite blonde,
Zaché le curieux, Cuisse de qualité,
le Chazotteur dans Star Trek,
le gars qui a jamais son lunch
Fred le brillant chialeux
mon Chou*

*Il n'y a qu'une seule façon d'éviter les critiques:
Ne dis rien, ne fais rien, ne sois rien. [Aristote]*

*L'erreur est humaine comme nous le dit notre directeur
des programmes à toutes les cinq minutes. [François Pérusse]*

Qu'est-ce qu'on en a à foutre de ce que les autres pensent ? [Richard Feynman]

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, le professeur Younès Messaddeq, pour m'avoir fait confiance pendant toutes ces années de travail et pour m'avoir donné carte blanche pour essayer tout ce que je voulais dans la science des matériaux. Merci pour votre générosité. Merci aussi pour votre temps, je crois que vous ne dormez jamais. J'aimerais aussi remercier le professeur Denis Boudreau, qui a toujours été d'une bonne oreille et d'un support moral quand j'en avais besoin. Merci de ne jamais avoir été trop loin avec ton humour flexible. Ensuite, j'aimerais remercier particulièrement Yannick Ledemi. Qu'est-ce que je peux dire sur l'homme à tout faire du laboratoire Messaddeq? Yannick, je crois que je suis bien tombé. Des personnes aussi passionnées, professionnelles, travaillantes et motivées en science j'en ai rarement vues dans ma vie, tu ne fais pas les choses à demi (sans jeu de mots). Ce travail n'aurait vraiment pas été le même sans ta présence. Merci pour tout ton savoir scientifique qui a su contribuer à mon travail. Merci aussi pour ton calme, je sais que mon caractère n'a pas toujours été facile, mais tu as toujours su répondre avec professionnalisme et sérieux. Merci aussi de m'avoir montré que je ne savais pas écrire. Je crois que de savoir écrire est plus important que d'être bon en science et je crois avoir fait un sérieux bond en avant à ce niveau grâce à toi, même si j'ai encore des croûtes à manger. Merci aussi pour toutes les discussions scientifiques avec mille cafés et pour toutes les parties de squash où je t'ai battu. Ensuite, j'aimerais remercier chaleureusement Steeve Morency (alias le Gregory Charles de la fibre) pour tout son savoir et sa curiosité dans le domaine de la fibre optique et des matériaux. Merci d'avoir répondu à toutes mes questions. Merci pour ta persévérance sans fin, je n'ai jamais vu quelqu'un ne pas baisser les bras autant que toi. Plusieurs fois j'ai eu envie d'abandonner avec ces fibres, mais avec ta motivation et ta ténacité tu as su me remotiver. Finalement, je l'ai eu mon permis de fibre. Merci aussi pour savoir réparer n'importe quoi. Quand il y a quelque chose de brisé, «no stress» Steeve est dans le coin. Merci aussi pour ton humour. Un merci à Matthieu Chazot pour tout savoir et de m'avoir aidé à mieux comprendre tout ce qui touche le verre. Comme a dit un homme scientifique célèbre: «*Quand on parle de science avec le Chazotteur c'est comme si on était sur l'Enterprise dans Star Trek*». Merci pour tout ce partage de connaissances. Merci aussi pour les mille

bières et pizzas qu'on s'est payées tout en discutant de science et de n'importe quoi. Merci pour ta générosité typiquement française. Merci à Jean-Michel (alias Michel Jean), l'homme qui n'a jamais de lunch, pour sa présence et son humour, qu'est-ce qu'on en a dit des...affaires!! Le temps aurait passé beaucoup plus lentement sans ta présence. Merci aussi pour tous ces lunches et ces cafés et pour m'avoir fait dépenser 100 000 \$ au pub. Merci aussi à Mickael Blais-Roberge l'expert des lapsus et à Annie-Kim Landry (alias RDS, mais avec du caractère) qui ont su me montrer que la gestion de projets était un défi intéressant et difficile à relever, mais un défi important. Merci de supporter mon caractère de Maxi. Merci pour votre motivation, votre curiosité et votre envie d'accomplir de grandes choses et d'aller plus loin. La relève est assurée! Vous allez l'avoir votre permis de verre!! Merci à tout le reste du laboratoire Messaddeq qui a pu m'aider d'une quelconque façon durant toutes ses années d'étude.

Bien évidemment, je ne peux pas oublier ma famille et mes amis qui ont toujours été là pour me supporter et m'encourager dans mes choix. Votre présence et votre support moral m'ont permis de tenir le coup durant toutes ces années. Merci d'avoir été là!

Avant-Propos

Cette section vise à présenter la contribution des différentes personnes, professeurs et collègues, durant toute la durée de mon projet de doctorat. Cette thèse se divise en trois parties majeures. La première partie comporte une introduction et une partie théorique visant à mettre en contexte le sujet de la thèse au niveau de l'optogénétique en électrophysiologie, la science des verres et de la fibre optique. La deuxième partie comporte une partie expérimentale visant à expliquer en détails les différentes méthodes employées pour la fabrication des verres utilisés ainsi que des fibres optiques. Les différentes techniques de caractérisations sont aussi été expliquées sommairement. De plus, la thèse comporte 4 articles scientifiques. Tous les travaux présentés dans ces articles ont été effectués de 2012 à 2016 durant mes études de doctorat en chimie dans le groupe de recherche du professeur Younès Messaddeq.

Tout d'abord, le premier article scientifique présenté dans cette thèse au chapitre 3 a été publié en avril 2015 dans le journal *RSC Advances*. Cet article décrit les étapes de fabrications et les caractérisations d'un nouveau verre conducteur faisant partie du système AgI-AgPO₃-WO₃. Au niveau de la partie expérimentale, j'ai réalisé en totalité la fabrication des verres ainsi que les différentes caractérisations électriques et optiques des verres massifs et des fibres. J'ai aussi effectué la rédaction complète de l'article. Le fibrage des verres a été effectué par Steeve Morency, spécialiste en technologie physique. La contribution de Seyed Alireza Ghaffari se trouve au niveau de l'analyse de l'impédance complexe des verres pour en déterminer un circuit électrique équivalent. Tous les travaux ont été supervisés et l'article révisé par Yannick Ledemi (Ph.D), Jeff Viens et Younès Messaddeq.

L'article présenté au chapitre 4 a été publié en janvier 2017 dans le journal *Journal of Non-Crystalline Solids*. Cet article décrit l'effet de l'AgI sur les différentes propriétés optiques et électriques des verres AgI-AgPO₃-WO₃. Au niveau de la partie expérimentale, j'ai effectué en totalité la fabrication des verres ainsi que leur caractérisation. J'ai aussi

réalisé la rédaction complète de l'article. Tous les travaux ont été supervisés et l'article révisé par Yannick Ledemi et Younès Messaddeq.

L'article présenté au chapitre 5 a été publié en mars 2017 dans le journal *Scientific Reports*. Cet article décrit la fabrication et la caractérisation de fibres optiques multifonctionnelles conductrices d'électricité à base de verre AgI-AgPO₃-WO₃, de polyméthacrylate de méthyle et de polycarbonate. Au niveau de la partie expérimentale, j'ai effectué en totalité la fabrication des verres pour les préformes et j'ai effectué la totalité des caractérisations électriques et optiques sur les fibres multifonctionnelles. J'ai aussi réalisé la rédaction complète de l'article. La contribution d'Elton Soares de Lima Filho (PhD) se situe au niveau des mesures de pertes de propagation lumineuse dans les fibres ainsi qu'à la révision de l'article. La fabrication des préformes et des fibres a été effectuée par Steeve Morency. Tous les travaux ont été supervisés et l'article révisé par Yannick Ledemi et Younès Messaddeq.

L'article présenté au chapitre 6 a été publié en décembre 2016 dans le journal *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*. Cet article décrit une méthode développée afin de recycler l'argent, sous forme d'AgI, provenant des déchets de verres AgI-AgPO₃-WO₃. Au niveau de la partie expérimentale, j'ai effectué en totalité toutes les étapes menant au recyclage des verres ainsi que la caractérisation du composé AgI obtenu. J'ai aussi réalisé la rédaction complète de l'article. Tous les travaux ont été supervisés et l'article révisé par Yannick Ledemi et Younès Messaddeq.

Chapitre 1

Introduction, problématique et objectifs, historique, théorie

1.1 Introduction

Les fibres optiques sont essentiellement utilisées dans le domaine des télécommunications, du réseautage informatique pour la transmission d'informations, de la spectroscopie, et des guides d'onde en imagerie médicale pour n'en nommer que quelques-uns¹⁻⁵. Dans toutes ces applications, la fibre n'a qu'une seule fonctionnalité, le transport de la lumière. Dans les années 2000, plusieurs groupes de recherche ont apporté d'importantes contributions dans le développement de fibres optiques présentant des fonctionnalités additionnelles telles que la détection et l'émission acoustique par piézoélectricité^{6,7}, la détection de la chaleur et du son⁸ ou la détection chimique⁹⁻¹². On parle alors de fibres multifonctionnelles. Intuitivement, une des premières fonctionnalités supplémentaires à laquelle on peut penser pour obtenir une fibre multifonctionnelle est le transport de l'électricité. Les premières fibres permettant la conduction du courant électrique et le guidage de la lumière furent développées en 2004 par le groupe de Yoel Fink au *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) et étaient constituées d'un cœur optique à base d'un verre chalcogénure semi-conducteur $As_{40}Se_{50}Te_{10}Sn_5$ entouré d'électrodes métalliques d'étain¹³. Un domaine particulier où ce type de fibre peut être utilisé est en bioingénierie où un signal optique peut déclencher une réponse biologique se traduisant par un signal électrique qui peut être enregistré via les électrodes métalliques. Par exemple, dans l'utilisation de l'optogénétique en électrophysiologie, les neurones sont modifiés génétiquement par des protéines sensibles à la lumière afin de répondre aux stimuli lumineux en déclenchant une activité électrique.

L'année 2007 vu naître la combinaison de la fibre optique à la «*patch-clamp*» afin d'exciter et d'enregistrer l'activité électrique des neurones modifiés génétiquement avec la Channelrhodopsine-2 (ChR2), une protéine agissant comme canal ionique répondant à la lumière bleue. Cette technique permis d'analyser les neurones profonds sans endommager les tissus¹⁴⁻¹⁷. De plus, en 2015, des fibres optiques multifonctionnelles à base de polymères conducteurs et d'électrodes métalliques d'étain ont été développées dans les groupes de Fink et de Canales au MIT pour l'excitation lumineuse et l'enregistrement simultané *in vivo* des neurones dans des tissus de cerveau de souris¹⁸. Cependant, les fibres utilisées dans ces études ont des diamètres relativement larges, entre 70 et 700 μm , ce qui limite la résolution pour l'enregistrement du comportement des cellules individuelles qui ont une taille d'environ 10 μm .

Précédemment, en 2011, les groupes de recherches des Professeurs DeKoninck et Vallée de l'Université Laval ont réussi à faire la détection de l'activité électrique de neurones uniques *in vivo* de rats modifiés génétiquement avec la protéine ChR2 à l'aide d'une fibre optique du type «*taper*» (Fig. 1.1). Cette sonde est constituée d'un cœur optique à gradient d'indice pour guider la lumière, d'un capillaire contenant une solution saline de NaCl, avec une impédance de 6 à 26 Megaohm ($\text{M}\Omega$), pour assurer le transport du courant électrique et d'une fibre optique multimode connectée à l'extrémité de la sonde qui transporte le signal optique de la source vers les cellules. Ainsi, cette fibre multifonctionnelle permettait de réaliser l'excitation et l'enregistrement électrique avec une seule et même fibre. De plus, la particularité de la fibre «*taper*», est que son extrémité a un diamètre beaucoup plus petit comparé à l'entrée de la fibre soit environ 10-15 μm . Cette fibre permet donc d'avoir une résolution rendant possible l'enregistrement électrique et la discrimination de neurones uniques.

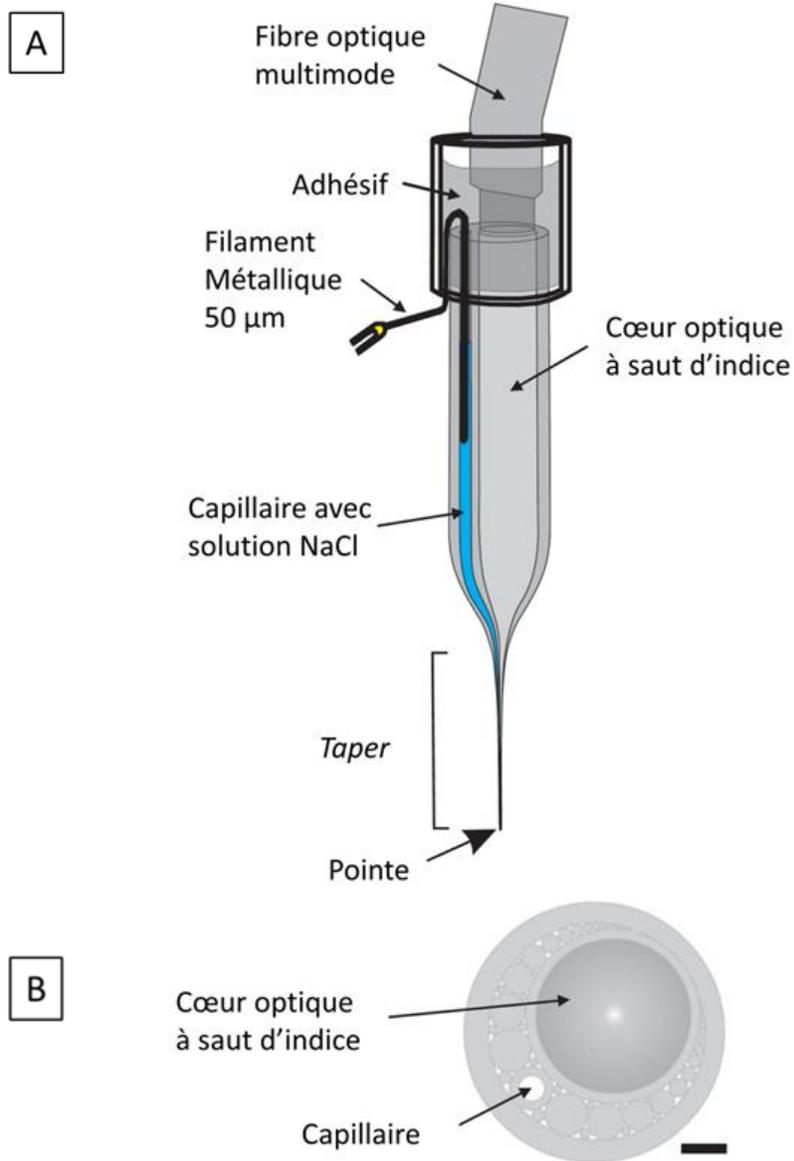


Figure 1.1 – (a) Fibre optique «taper» pour l’excitation optique des neurones via la Channelrhodopsine (ChR2) et pour l’enregistrement du signal électrique engendré, (b) coupe transversale de la fibre optique constituée d’un cœur à gradient d’indice et du capillaire pouvant être remplie avec un liquide salin, échelle: 2 mm¹⁹.

1.2 Problématique et objectifs

Malgré le grand succès rencontré par l'étude menée par les groupes DeKoninck et Vallé, la fibre «*taper*» utilisée nécessite quelques améliorations. Tout d'abord, le médium conducteur de cette fibre est une solution saline qui peut être sujette à l'évaporation de l'eau, ce qui rend instable la mesure de l'activité électrique des neurones. Par ailleurs, cette évaporation peut engendrer la formation de cristaux de sel venant bloquer l'entrée du capillaire empêchant le passage du courant. De plus, l'introduction de la solution saline dans le capillaire avec un diamètre de quelques dizaines de microns nécessite une méthode de succion rendant moins pratique son utilisation. Finalement, toutes ces restrictions ne permettent pas l'utilisation de la fibre à plusieurs reprises.

L'objectif principal du projet est de développer une fibre optique de type «*taper*» constituée uniquement de matériaux solides afin de prévenir les problèmes engendrés par un médium conducteur liquide, le but final étant d'enregistrer l'activité électrique de neurones uniques modifiés avec la ChR2 en milieu *in vivo*. Pour relever ce défi, nous sommes concentrés sur la fabrication de verres et de fibres optiques conducteurs électriques ioniques dans le but d'utiliser un seul et même matériau pour assurer le transport du courant et le guidage de la lumière. Les verres conducteurs investigués appartiennent au système vitreux AgI-AgPO₃-WO₃. L'utilisation d'un verre conducteur ionique pour accomplir les deux fonctionnalités offre plusieurs avantages. Tout d'abord, puisque le mécanisme de conduction est ionique, cela permet de s'affranchir du bruit provenant de l'effet photoélectrique présent dans les fibres utilisant des électrodes métalliques²⁰. Ensuite, la nature désordonnée du verre fait en sorte que la résistance électrique est de l'ordre du MΩ, ce qui favorise l'enregistrement de l'activité électrique de quelques cellules augmentant ainsi la sélectivité. Finalement, pour répondre au besoin des applications optogénétiques, les propriétés optiques, électriques, thermiques et chimiques des verres conducteurs devront être caractérisées afin de d'obtenir une fibre «*taper*» solide qui transmet la lumière bleue pour l'excitation de la ChR2, une impédance de l'ordre de 10 MΩ pour la sélectivité de l'enregistrement et une durabilité chimique suffisante pour une utilisation à long terme.

1.3 Le système nerveux et l'optogénétique en électrophysiologie

L'application majeure visée par les verres conducteurs que nous avons développés est l'enregistrement de l'activité électrique des cellules nerveuses, ou neurones, suite à l'excitation de ces cellules par la lumière bleue (i.e. 488 nm). Il est donc important de bien comprendre comment fonctionne la centrale électrique du cerveau ainsi que les neurones qui la composent.

Le système nerveux central (SNC) est composé entièrement de deux sortes de cellule: les neurones et les cellules gliales. Tout le système de processus d'information dans le SNC repose sur ces deux types de cellules. Nous nous concentrerons sur les neurones qui sont les cellules qui gèrent toute l'information qui entre ou qui sort du SNC: c'est-à-dire l'ensemble des informations motrices grâce auxquelles nous sommes en mesure de nous déplacer; toutes les informations sensorielles par lesquelles nous sommes en mesure de voir, d'entendre, de sentir, de goûter et de toucher; et bien sûr toutes les informations cognitives par lesquelles nous sommes en mesure de raisonner, de de planifier, de se rappeler, etc. Traiter autant d'informations nécessite environ 10 000 types de neurones. Il peut y avoir approximativement 200 milliards de neurones dans un cerveau humain dont chacun peut être connecté à environ 5000 jusqu'à 200 000 autres neurones. Brièvement, un neurone comporte quatre parties distinctes (Fig. 1.2). La première partie est le corps de la cellule ou soma. Ceci est non seulement le centre de contrôle du métabolisme du neurone, mais également son usine de fabrication et de recyclage. Par exemple, c'est dans le corps cellulaire des neurones que les protéines neuronales sont synthétisées. Les deuxième et troisième parties sont des structures qui se prolongent loin du corps cellulaire. D'une manière générale, la fonction de ces structures est d'assurer le passage des signaux entrants ou sortants du corps de la cellule. Les signaux entrants provenant d'autres neurones sont généralement reçus par ses dendrites. Le signal sortant à d'autres neurones est transporté le long de son axone. Un neurone peut avoir plusieurs milliers de dendrites, mais il n'aura qu'un seul axone. La quatrième partie distincte d'un neurone est située à l'extrémité de

l'axone, il s'agit des terminaisons axonales. Ce sont là des structures qui contiennent des neurotransmetteurs. Les neurotransmetteurs sont les composés chimiques à travers lesquels des signaux sont transportés d'un neurone à un autre au niveau des synapses chimiques.

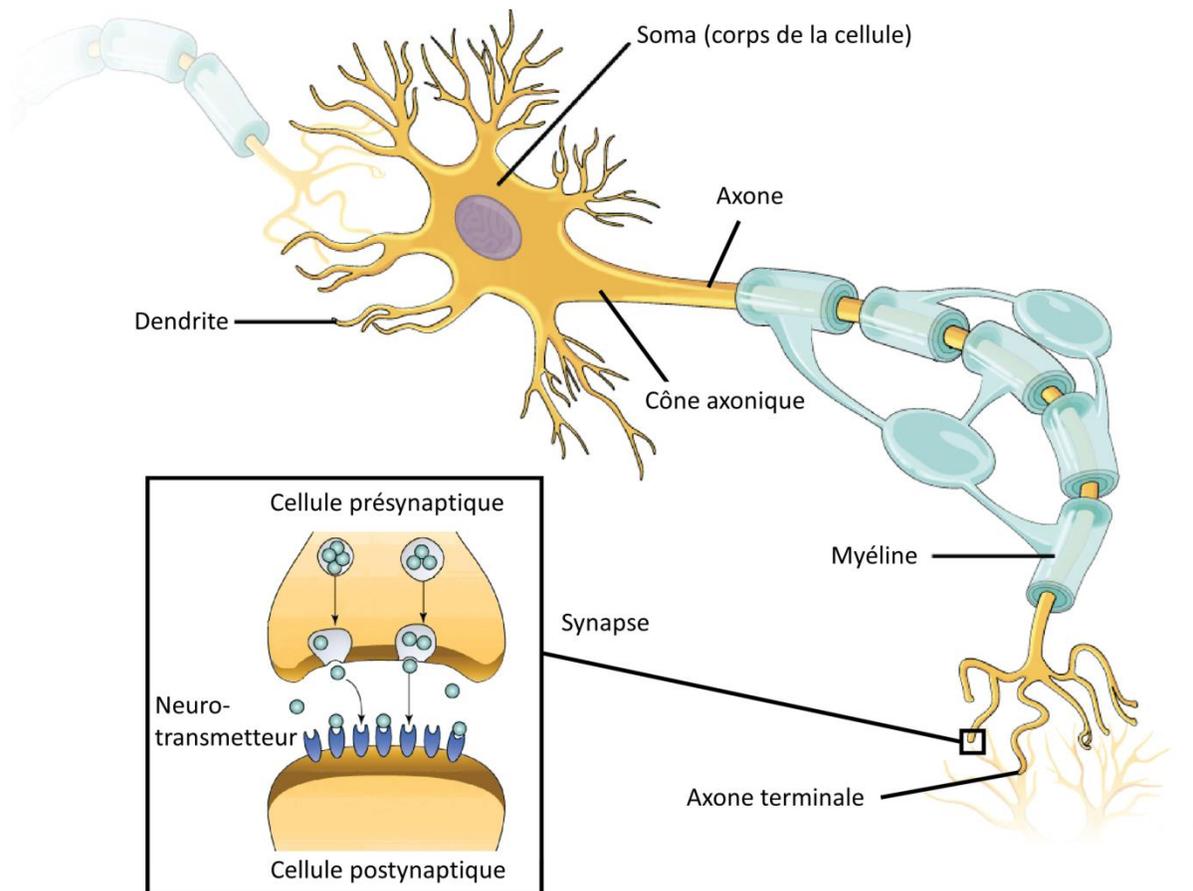


Figure 1.2 – Structure d'un neurone²¹.

Pour supporter la fonction générale du système nerveux, les neurones ont évolué pour obtenir des capacités uniques pour la communication au sein de la cellule et vers les autres cellules. Pour atteindre de longues distances avec une communication rapide, les neurones sont capables d'envoyer des signaux électriques le long des axones, il s'agit du potentiel d'action. Ce mécanisme, appelé conduction, traduit comment le corps cellulaire

d'un neurone communique avec ses propres terminaux via l'axone. La communication entre les neurones est réalisée au niveau des synapses par le procédé de la neurotransmission.

Pour initier la conduction, un potentiel d'action est généré à proximité du corps cellulaire, ou soma, suite à un stimulus. Un potentiel d'action est un signal électrique très semblable à des signaux électriques dans des dispositifs électroniques. Cependant, tandis qu'un signal électrique dans un dispositif électronique se caractérise par un déplacement d'électrons le long d'un guide métallique, un signal électrique dans un neurone se caractérise par un potentiel dit de membrane dû à un déplacement d'ions chargés au travers de la membrane neuronale. Prenons l'exemple de la Figure 1.3 impliquant les ions sodium Na^+ et potassium K^+ . Le potentiel de membrane est la différence de potentiel entre l'intérieur et l'extérieur de la membrane cellulaire. Cette différence de potentiel survient en raison de la présence des ions Na^+ et K^+ . La membrane de protéines agit comme une barrière aux ions et prévient l'entrée et la sortie des ions. Les ions se déplacent à travers la membrane par des canaux ioniques qui s'ouvrent et se ferment en raison de la présence de neurotransmetteurs. Lorsque la concentration des ions Na^+ est plus grande à l'extérieur de la membrane et que la concentration des ions K^+ est plus grande à l'intérieur, le neurone est dans un état stable dont le potentiel de membrane est aux alentours de -70 mV , il s'agit du potentiel de repos. À ce potentiel, le neurone est polarisé, les canaux ioniques sont pratiquement tous fermés (Fig. 1.3A) et il y a peu de transfert d'ions qui se produit.

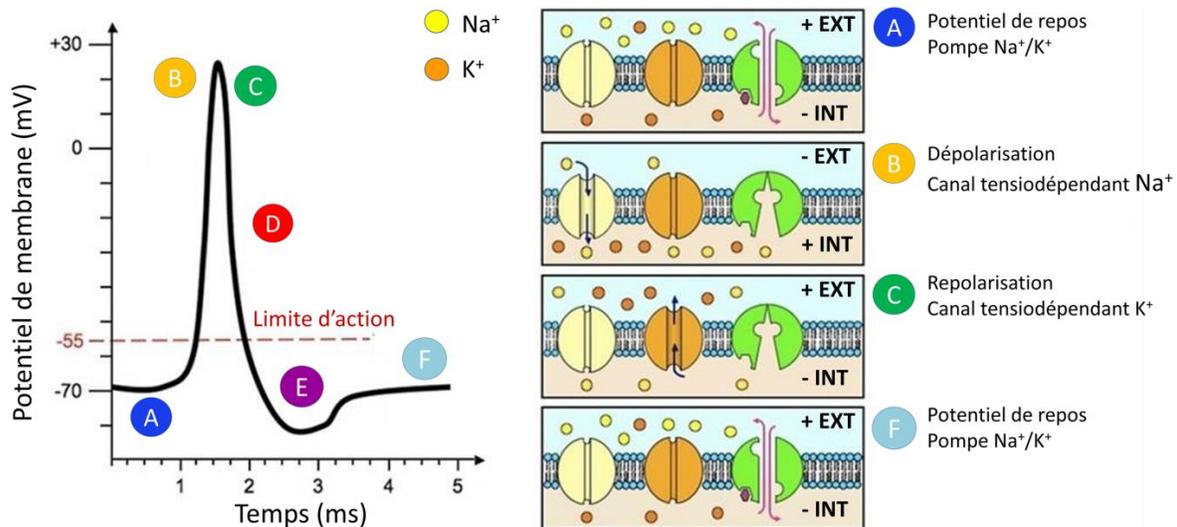


Figure 1.3 – Mécanisme de formation du potentiel de membrane²².

Quand un neurone est stimulé suite au mouvement des ions de la neurotransmission, le potentiel de membrane change et devient légèrement positif, c'est-à-dire partiellement dépolarisé. Si la dépoliarisation atteint la limite d'action du neurone (i.e. 10 mV plus positif que négatif), ce dernier initie un potentiel d'action qui dépoliarise complètement la membrane (Fig. 1.3B). Durant la dépoliarisation complète, les canaux Na s'ouvrent et les ions Na⁺ migrent à l'intérieur de la membrane. Ainsi, l'intérieur de la membrane devient brièvement plus positive que l'extérieur ce qui produit le potentiel d'action. Ensuite, les canaux sodium se ferment et les canaux K⁺ s'ouvrent. Vu qu'ils sont repoussés par les charges positives à l'intérieur, les ions K⁺ migrent à travers les canaux K vers l'extérieur (Fig. 1.3C). Pendant cette phase, appelé repolarisation, ce mouvement vers l'extérieur des ions K⁺ commencent à initier le retour du potentiel de repos (Fig. 1.3D). Les canaux potassium se ferment ensuite. Avant que la membrane se stabilise à -70 mV, il y a une période brève d'hyperpolarisation où le potentiel va en deçà de -70 mV (Fig. 1.3E). À ce moment, le neurone ne peut initier un autre potentiel d'action. Quand le potentiel de membrane retourne à son état de repos, l'excès des ions sodium et potassium diffuse lentement loin de la membrane (Fig. 1.3F) et le neurone est maintenant prêt pour un autre potentiel d'action.

L'activité électrique engendrée par le potentiel d'action peut être enregistrée et analysée afin de mieux comprendre le fonctionnement du cerveau et d'établir la cartographie du réseau de cellules nerveuses. Dans les années 70 et 80, Erwin Neher et Bert Sakmann développèrent la méthode *patch-clamp*^{23,24}. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'une micropipette de verre appelée une pipette de *patch* comme électrode d'enregistrement, et d'une autre électrode plongée dans le liquide entourant la cellule, comme électrode de référence (Fig. 1.4). Le diamètre de ce type de pipette est de l'ordre du micron. Cette découverte a permis d'enregistrer les courants engendrés dans des canaux ioniques simples pour la première fois, ce qui a amélioré la compréhension de l'implication des canaux dans les processus cellulaires fondamentaux tels que les potentiels d'action et l'activité nerveuse. Neher et Sakmann reçurent le prix Nobel de physiologie en 1991 pour ce travail.

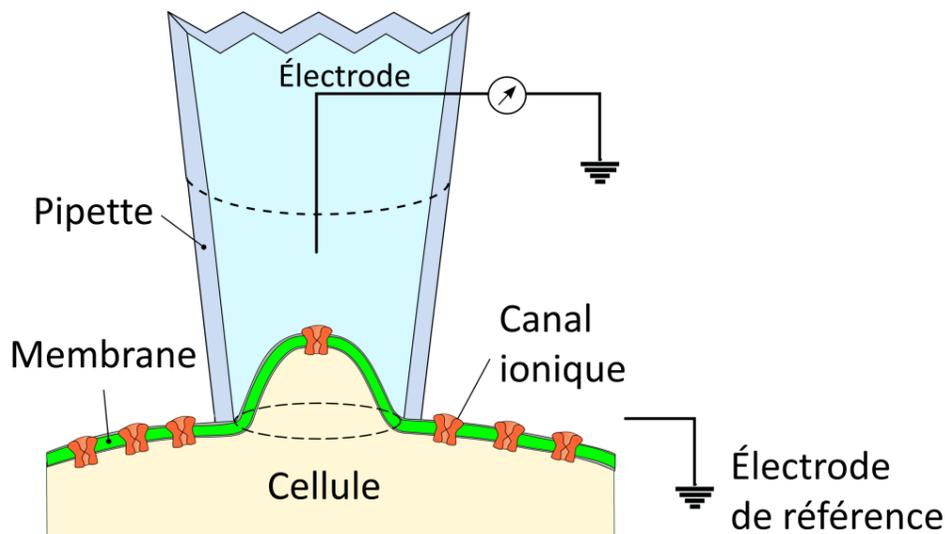


Figure 1.4 – Méthode patch-clamp pour l'enregistrement du potentiel électrique des canaux ioniques²⁵.

Malgré la popularité de la technique *patch-clamp* comme outil de caractérisation en électrophysiologie, elle ne permet pas de contrôler l'activité électrique des cellules nerveuses. L'approche traditionnelle de contrôle des circuits neuronaux utilise l'électrode de stimulation électrique²⁶⁻²⁸. Cet appareil génère un champ électrique local qui est très

efficace au déclenchement des potentiels d'action dans les neurones. Bien que la stimulation de l'électrode soit très performante, sa spécificité et son contrôle spatial restent très limités, car les neurones sont activés sur un rayon très large. En outre, inhiber l'activité neuronale est aussi nécessaire que la stimulation lorsque vient le moment de comprendre le fonctionnement du cerveau, ce qui est difficile avec ce type d'électrode. La solution à ce problème est venue avec les algues vertes et la lumière. En effet, dans l'année 2002-2003, Nagel *et al.* mirent en évidence que la protéine responsable du comportement des algues vertes consistant à se rapprocher ou s'éloigner de la lumière était en fait une protéine agissant comme un canal ionique sensible à la lumière bleue appelé Channelrhodopsine (ChR2)^{29,30}. En 2005, Boyden et Zhang, modifièrent génétiquement des neurones de mammifères avec le photorécepteur ChR2 pour que les cellules nerveuses puissent être activées par la lumière bleue (Fig 1.5a)³¹. Ils réalisèrent que la lumière bleue activait rapidement et sélectivement le potentiel d'action dans les neurones et que le processus réversible était tout aussi rapide sans la présence de lumière. Cette découverte vu naître l'optogénétique, une technique qui permet de modifier génétiquement les cellules afin de rendre leur comportement électrique contrôlable à l'aide de la lumière, d'où l'utilisation de fibres optiques multifonctionnelles transportant aussi le courant électrique.

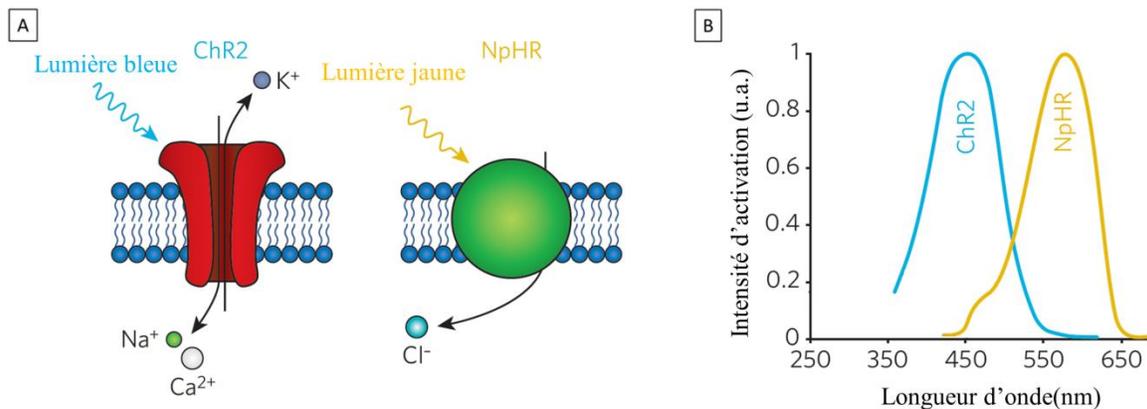


Figure 1.5 – (a) Excitation d'une cellule nerveuse modifiée avec les protéines ChR2 et (NpHR), (b) spectre d'excitation de la ChR2 et de la NpHR³².

Dans une étude de 2007, Zhang *et al.* utilisèrent un autre type de protéine provenant des archéobactéries, l'Halorhodopsine (NpHR)³³. Cette protéine sensible à la lumière jaune agit

comme pompe à ions chlorures qui engendrent l'hyperpolarisation inhibant le potentiel d'action (Fig.1.5b). Comme dans le cas de la ChR2, l'effet de NpHR est très rapide et réversible, même s'il s'agit d'une pompe plutôt que d'un canal ionique. De plus, étant donné que les spectres d'excitation du ChR2 et de la NpHR sont bien distincts, ils démontrèrent qu'il était aussi possible d'utiliser les deux protéines dans la même cellule afin d'activer ou de désactiver le potentiel de celle-ci en utilisant des longueurs d'onde différentes. Puisque le potentiel d'action est responsable du comportement de la centrale électrique du cerveau, ce type de système pourrait être utilisé avec une fibre optique et électrique pour le traitement de problèmes neurologiques ou psychiatriques. Par exemple, une maladie comme l'épilepsie, qui altère l'excitation et l'inhibition, pourrait être soignée en activant le ChR2 ou le NpHR ciblé sur les cellules spécifiques à la maladie, permettant ainsi de diminuer l'excitation et ou l'inhibition afin de rétablir un équilibre neuronale.

1.4 Généralités sur les verres

1.4.1 Historique sur l'origine des verres

Le verre est un matériau complexe et mal connu en science du solide. Sa présence dans la vie de tous les jours, en science, en technologie et en art est tellement forte que nous en oublions presque son existence. Il a aussi une histoire incomparable dans la science des matériaux. En remontant très loin dans le temps, on remarque que les verres naturels ont été utilisés par les hommes comme cela a pu être prouvé par les nombreuses découvertes archéologiques. Les verres et les glaçures ont commencé à être fabriqués depuis très longtemps. La première glaçure connue remonte à 12 000 av. JC et le premier verre pur remonte à environ 7000 av. JC³⁴. Les deux furent découverts en Égypte. Les Égyptiens considéraient le verre comme un matériau précieux. Ils l'utilisaient surtout comme objet de décoration ou comme offrande dans les tombes des Pharaons. Au début, le verre fut surtout utilisé comme objet décoratif, mais plus tard il fut utilisé pour fabriquer de la vaisselle. Éventuellement, des méthodes furent développées afin de produire des formes particulières. Des bouteilles furent fabriquées en enroulant des rubans de verres en fusion alentour de moules constitués de sables compactés. Après refroidissement, le sable était enlevé pour laisser place à un contenant formé d'un verre translucide. Ensuite, l'invention du soufflage de verre aux alentours de 100 av. JC améliora considérablement la qualité des objets de verre creux et favorisa l'utilisation du verre pour des applications pratiques dans l'empire Romain surtout en tant que vaisselle, mais aussi sous forme de fenêtre. Après la chute de l'empire Romain, la manufacture du verre fut dispersée dans des endroits plus ou moins isolés et fut ensuite reprise par les Byzantins et plus tard par les Arabes. Par la suite, Venise devint le centre de la résurgence de l'industrie du verre dans l'ouest aux alentours du 14^e siècle³⁴. Ceci favorisa une explosion du progrès au niveau des techniques verrières et les applications impliquant le verre se développèrent très rapidement surtout au niveau de la physique optique qui fut très développée par Newton qui étudia la nature de la lumière en utilisant des prismes et des lentilles de verre de silicates³⁵. Jusqu'au début du 20^e siècle, la majorité des avancées dans le domaine du verre était réalisées de façon empirique.

L'apparition d'une compréhension scientifique de base pour l'amélioration de la fabrication du verre et pour les applications que l'on connaît aujourd'hui ne sont apparues que durant la deuxième moitié du 20^e siècle. Michael Faraday fait partie des premiers ayant étudié le verre d'une façon plus sérieuse et décrivit le verre comme étant une solution de différentes substances³⁶. Il étudia l'électrolyse et la conductivité d'une multitude de verres en fusion et démontra que les verres avec une plus grande conductivité se décomposaient ou se réduisaient plus facilement sous l'effet du courant³⁷. Faraday fut aussi celui qui démontra correctement que la couleur rouge des verres contenant de l'or provenait de particule d'or présente dans le verre³⁸. Dans les années 30, la compréhension de la structure du verre ainsi que la raison pour laquelle certains composés sont des formateurs de verre et d'autre ne le sont pas furent développées en grande partie par Zachariasen dans un papier qui résume les «règles» à suivre pour l'obtention d'un verre³⁹. Après la deuxième guerre mondiale, l'intérêt pour le verre s'est développé très rapidement en parallèle avec la science et la technologie. La meilleure compréhension du comportement vitreux et de la structure du verre mena à un grand développement dans ce domaine dans les années 60 que l'on considère comme l'âge d'or du verre. C'est à cette époque notamment que le procédé de coulée continue sur bain d'étain (*float*) fut développé afin de fabriquer le verre à vitre sous forme laminée à grande échelle pour la production de fenêtres. Depuis, parmi les domaines les plus actifs et les plus populaires du verre on retrouve les guides d'ondes, l'optique non linéaire, les vitrocéramiques, les verres lasers et finalement, et non le moindre, les fibres optiques et multifonctionnelles qui sont probablement le plus grand succès découlant de la science du verre. Ces dernières ont non seulement mené au développement des télécommunications et du transfert de donnée, mais aussi au développement de la médecine, des techniques spectroscopiques et de détection. Très peu de matériaux sont retrouvés autant en science qu'en technologie et sont autant utilisés et appréciés dans la vie de tous les jours pour leur utilité et leur côté artistique. La raison se trouve dans la capacité du verre à transmettre la lumière sur une grande plage de longueur d'onde de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. Une quantité négligeable de matériaux transparents à la lumière sont présents dans la nature. Les métaux, les matériaux inorganiques et les composés organiques sont pratiquement tous opaques, tandis que les matériaux transparents regroupent en majorité les pierres précieuses qui sont très dispendieuses et uniquement transparentes dans

le visible comme le diamant, le rubis, l'émeraude etc. Les polymères occupent une place de plus en plus importante dans le domaine de l'optique, mais leur résistance à l'exposition lumineuse, à la chaleur et à l'humidité sont limitées dans le temps. Bref, outre le verre, il n'y a pratiquement aucun matériau avec une si grande fenêtre de transparence à la lumière, qui est durable, qui est relativement peu coûteux et qui a la capacité à être moulé et fibré, d'où son intérêt dans les nombreux domaines de l'optique.

1.4.2 Définition du verre

Le verre est un matériau qui partage deux caractéristiques fondamentales. Premièrement, aucun verre ne possède d'arrangement atomique périodique à longue distance ($d > 3$ nm). Deuxièmement, chaque verre a un comportement de transformation vitreuse qui est dépendante du temps. Ce comportement survient sur une gamme de température que l'on appelle la transition vitreuse (T_g), c'est-à-dire la région de température où le verre se forme. Le verre est donc un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. Ainsi, tout matériau solide inorganique ou organique qui présente le comportement de transformation vitreuse est considéré comme un verre. La Figure 1 présente une vue 2D de la silice sous forme de verre et sous sa forme cristalline, illustrant la structure désordonnée de l'état vitreux.

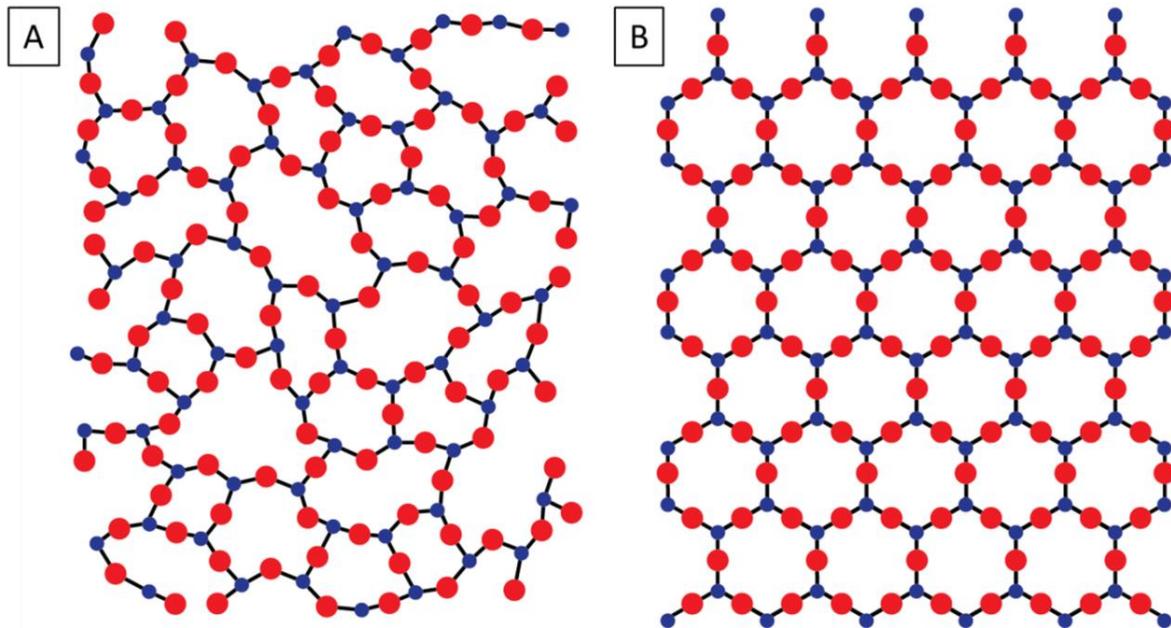


Figure 1.6 – (a) Structure de la silice sous sa forme vitreuse, (b) structure de la silice sous sa forme cristalline, vues en 2D.

1.4.3 Comportement du verre en fonction de la température⁴⁰

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour la fabrication d'un verre: par déposition vapeur⁴¹, par procédé sol gel⁴² et par fusion/refroidissement qui est la technique la plus utilisée. Cette dernière consiste à refroidir rapidement un liquide en fusion vers un solide afin de figer la structure du liquide. En principe, n'importe quel liquide en fusion peut former un verre s'il est refroidi suffisamment rapidement pour empêcher la réorganisation de la structure et former un arrangement périodique cristallin. Ainsi, on peut former un verre avec pratiquement n'importe quelle substance qui ne se décompose pas à température de fusion sous sa forme liquide. Il est même possible de fabriquer des verres purement métalliques⁴³.

Généralement, lorsqu'un liquide est refroidi, son volume diminue jusqu'à la température de fusion (T_F). Ensuite, le volume change abruptement lorsque le liquide se transforme en un solide cristallin (Fig. 1.7a droite A).

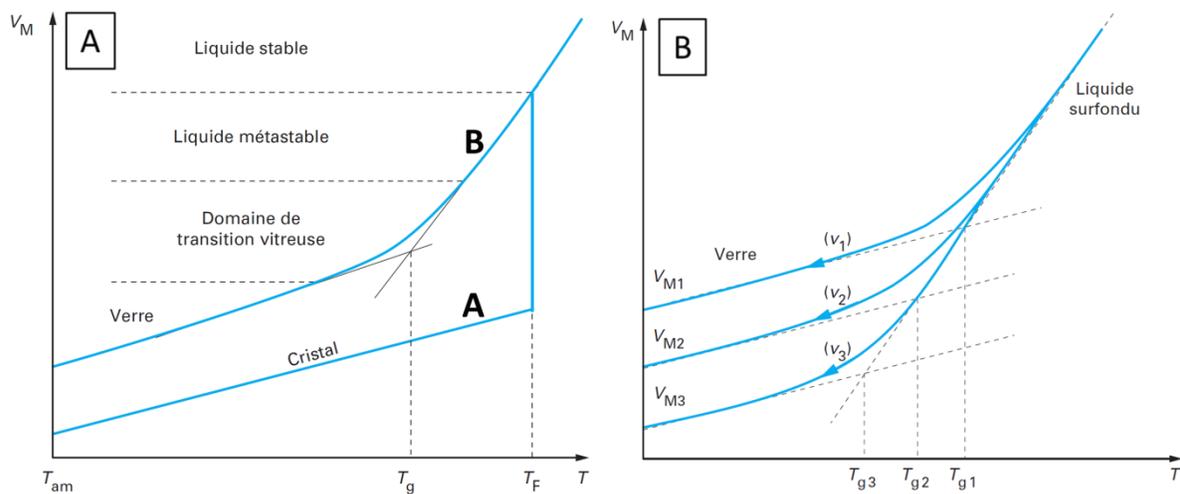


Figure 1.7 – (a) Diagramme du volume molaire en fonction de la température pour les verres, les liquides, les liquides métastables les cristaux, (b) influence de la température sur la température de transition vitreuse (T_g)⁴⁴.

Si le liquide formateur de verre est refroidi sous la T_F sans qu'il y ait cristallisation, il devient un liquide métastable, c'est-à-dire un liquide qui a été refroidi à une température inférieure à son point de fusion, et qui reste liquide malgré tout (Fig. 1.7a droite B). Lorsque la T_g est atteinte, le liquide viscoélastique perd sa nature liquide et commence à se comporter comme un solide dont la viscosité tend vers l'infini (10^{13} poises). En dessous de T_g la viscosité est infinie et le matériau se transforme en verre solide avec une structure désordonnée. L'arrangement atomique sera statistiquement le même dans toutes les directions. Étant donné que tous les atomes sont structurellement non équivalents, ils n'ont pas la même énergie potentielle et l'énergie demandée pour détacher un atome du réseau vitreux sera différente pour chaque atome. Avec une augmentation de la température, on observera une augmentation progressive du nombre d'atomes détachés. Ainsi, l'affaissement du réseau est continu et progressif. Par contre, dans un cristal, les atomes sont structurellement équivalents et dès que l'énergie thermique atteint la valeur de la température de fusion, tous les atomes se détachent et on observe l'affaissement abrupt du réseau cristallin. En conséquence, pour un verre, la migration complexe des atomes dans le réseau vitreux fait en sorte qu'il est impossible de savoir à quelle température exacte le verre passe du liquide au solide et vice-versa. De plus, une particularité de la transition vitreuse d'un verre est sa dépendance à la vitesse de refroidissement. En effet, plus la vitesse de refroidissement d'un liquide fondu est élevée et plus la température de transition vitreuse T_g sera élevée (T_{g1}). Par contre, si la vitesse est très lente, il peut y avoir réorganisation des atomes dans le matériau, ce qui a pour résultat un meilleur équilibre thermodynamique et une T_g plus basse (T_{g2}) et ainsi de suite (Fig. 1.7b). La T_g peut être mesurée par la calorimétrie différentielle à balayage expliquée à la section 2.4.7 du chapitre 2.

Pour des températures inférieures à la température de fusion T_F , l'état le plus stable thermodynamiquement correspond à l'état cristallisé. Ainsi, à la Figure 1.7a, on observe une variation du volume molaire à T_F : il s'agit d'une modification d'une grandeur thermodynamique du premier ordre, qui correspond à un changement d'état de la matière. Dans le cas d'un verre, étant donné que la cristallisation n'a pas le temps de se produire et qu'un liquide surfondu est obtenu, il n'y a aucune discontinuité du volume à T_F et la pente

reste inchangée, il n'y a pas de chaleur latente de transformation. Lorsque la T_g est atteinte, la viscosité est tellement élevée qu'il n'y a plus de mouvements et on observe plutôt un changement dans la pente du volume. Par contre ce changement n'est pas accompagné d'un saut de capacité calorifique comme c'est le cas pour la transition de deuxième ordre. Ainsi, puisque la transition vitreuse n'est pas une transition de premier ordre ou de deuxième ordre, elle n'est pas une transition de phase. Le verre ne peut donc être considéré comme un état de la matière comme c'est souvent le cas. De plus, une autre particularité du verre est que la transition vitreuse ne mène pas un équilibre thermodynamique. En effet, selon la 3^e loi de la thermodynamique, un cristal parfait placé à 0 K présente une entropie nulle. Néanmoins, si on prend le même matériau, mais sous l'état vitreux, il présente une entropie positive due à l'entropie configurationnelle donnant ainsi une énergie potentielle non nulle.

1.4.4 Théorie cinétique de la formation vitreuse⁴⁰

Étant donné que les verres sont souvent formés par refroidissement d'un liquide en fusion à partir d'une température au-dessus de la température de cristallisation jusqu'à la T_g et ensuite à l'état solide, il est important de bien comprendre la formation vitreuse en terme de cinétique de cristallisation. La cinétique de cristallisation implique que le verre se formera si la cristallisation peut être évitée quand un liquide en fusion est refroidi de $T > T_F$ à $T < T_g$. La théorie classique de la nucléation et de la cristallisation peut être utilisée afin de mieux comprendre les conditions permettant de favoriser la formation d'un verre. La cristallisation implique la combinaison de deux processus: la nucléation et la croissance cristalline. La cristallisation demande la présence de germes (nucléation) sur lesquels le cristal va croître (croissance cristalline) pour donner une taille détectable. Le germe peut être homogène en se formant spontanément dans le liquide ou il peut être hétérogène en se formant sur une surface déjà existante comme les impuretés, les parois du creuset, les défauts de surface, etc. S'il n'y a pas de germes présents, la croissance cristalline n'aura pas lieu et le matériau formera un verre.

Afin de former un germe cristallin, les atomes du liquide doivent se réorganiser pour former une structure cristalline ordonnée. On considère le germe comme étant sphérique. Deux barrières existent pour la formation d'un germe. Premièrement, il y a la barrière thermodynamique qui implique le changement d'énergie libre dans le système quand un germe est formé. Deuxièmement, il y a la barrière cinétique qui implique le mouvement de la matière ou son réarrangement dans l'espace pour permettre la croissance d'une particule à partir du liquide désordonné. En présence d'un liquide métastable, où la température est en-dessous de la température de fusion du cristal, les solides cristallins sont thermodynamiquement favorisés par rapport au liquide désorganisé. Par contre, l'énergie de surface (γ) requise pour former un germe cristallin est une barrière thermodynamique face à la réorganisation des atomes du liquide en une structure ordonnée. En effet, la formation d'un arrangement cristallin va diminuer l'énergie libre de volume étant donné que l'état cristallin a une énergie libre plus basse que celle du liquide. Cette diminution en énergie libre est contrée par une augmentation de l'énergie de surface due à la formation de

nouvelles interfaces entre les régions des différentes structures. Le changement d'énergie net (W) pour un germe sphérique d'un rayon r est donné par:

$$W = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.1)$$

Le premier terme de l'équation représente le changement dans l'énergie libre de volume (ΔG_v représente le changement dans l'énergie libre de volume par unité de volume). Ce terme est négatif, car l'énergie ΔG_v qui favorise la cristallisation est négative lorsque la température est en dessous de la température de fusion T_F du cristal. Le second terme représente le changement d'énergie de surface (γ) et est positif, car il s'oppose à la cristallisation. L'équation 1.1 peut être représentée par le graphique de la Fig. 1.8. Quand les germes sont très petits, le terme représentant l'énergie de surface va dominer car r est très petit et cela empêche la formation de germes qui sont trop instables. Par contre, si les germes peuvent grossir vers une taille suffisamment élevée, c'est-à-dire plus élevée que le rayon critique r_c qui correspond au rayon des germes quand W est maximale (équation 1.2), le premier terme va devenir plus dominant que le second, W va diminuer avec r et les germes deviendront stables, ce qui favorisera la cristallisation.

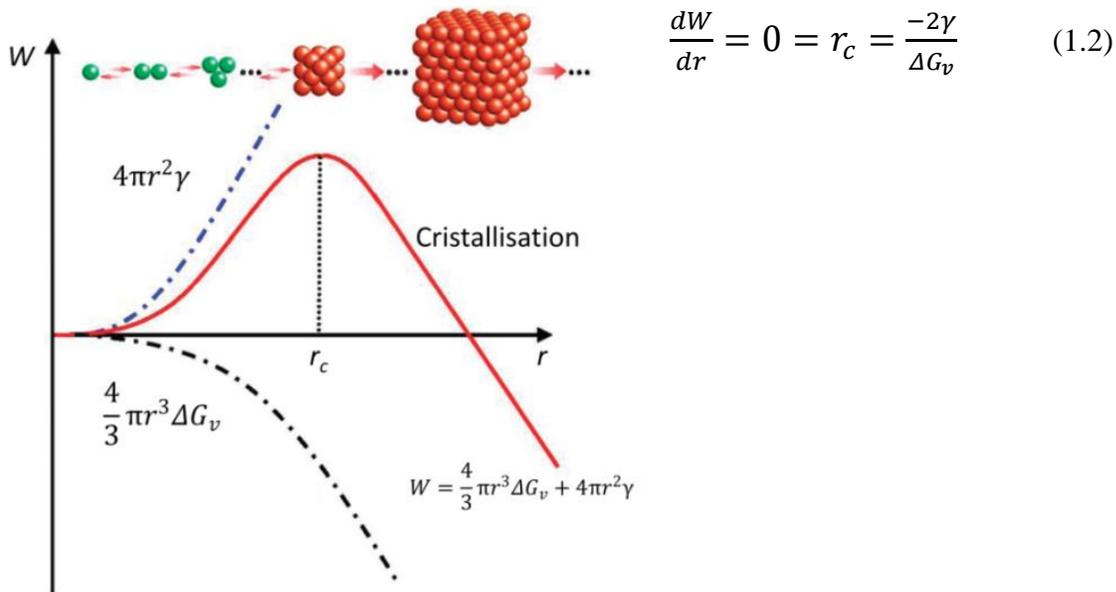


Figure 1.8 – Graphique représentant la théorie de nucléation/croissance classique⁴⁵.

Ensuite, il y a la viscosité du liquide (η) qui augmente avec la diminution de la température et qui est une barrière cinétique. L'augmentation de la viscosité du liquide lorsque la température diminue en dessous de T_F permet de prévenir l'énergie libre acquise par la cristallisation, ce qui fait en sorte que la nucléation et la croissance cristalline ne sont plus cinétiquement significatives à des températures en dessous de T_g . En conséquence, les composés comme le SiO_2 possédant de très hautes viscosités ($\sim 10^7$ poises) à T_F sont facilement refroidies pour former un verre, alors que les composés comme l'eau qui possèdent des viscosités basses ($\sim 10^{-2}$ poises) à T_F vont former des verres seulement sous des conditions de refroidissement extrêmes. En reliant l'énergie de surface, de volume et la viscosité on trouve la dépendance du taux de nucléation (I) avec la température:

$$I = \frac{A}{\eta} \exp\left(\frac{B\gamma^3}{\Delta G_v T}\right) \quad (1.3)$$

où A et B sont des constantes et ΔG_v est la différence d'énergie libre entre le liquide et le cristal. Ensuite, des cristaux se formeront à partir de germes stables en dessous de T_F à un taux de croissance U :

$$U = \frac{CT}{\eta} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_v}{kT}\right)\right] \quad (1.4)$$

où C est une constante et k est la constante de Boltzmann. Une représentation schématique idéale dans deux cas extrêmes de la dépendance du taux de nucléation et du taux de croissance avec la température est montrée à la Fig 1.9. À température de fusion, la vitesse de croissance est nulle et il ne peut y avoir de cristallisation. Si les courbes de nucléation I et de croissance U sont suffisamment séparées (Fig 1.9a), lors du refroidissement le liquide passe dans une zone de la courbe de croissance où la nucléation n'a pas pu se faire, il ne peut donc pas y avoir de cristallisation dans cette zone. Ensuite, à plus basse température, les germes se forment, mais leur croissance en cristaux ne peut se produire, car la vitesse de croissance est nulle. Par contre, si les courbes de nucléation et de croissance se recouvrent suffisamment sur un grand domaine de température (Fig 1.9b), la nucléation et la croissance peuvent se faire sur un même domaine. En conséquence, les germes formés se transformeront très rapidement pour former des cristaux. Puisque la nucléation se forme à

plus basse température que la croissance, la stratégie consiste donc à refroidir le liquide suffisamment rapidement pour tomber dans le domaine de nucléation qui empêche la croissance des germes.

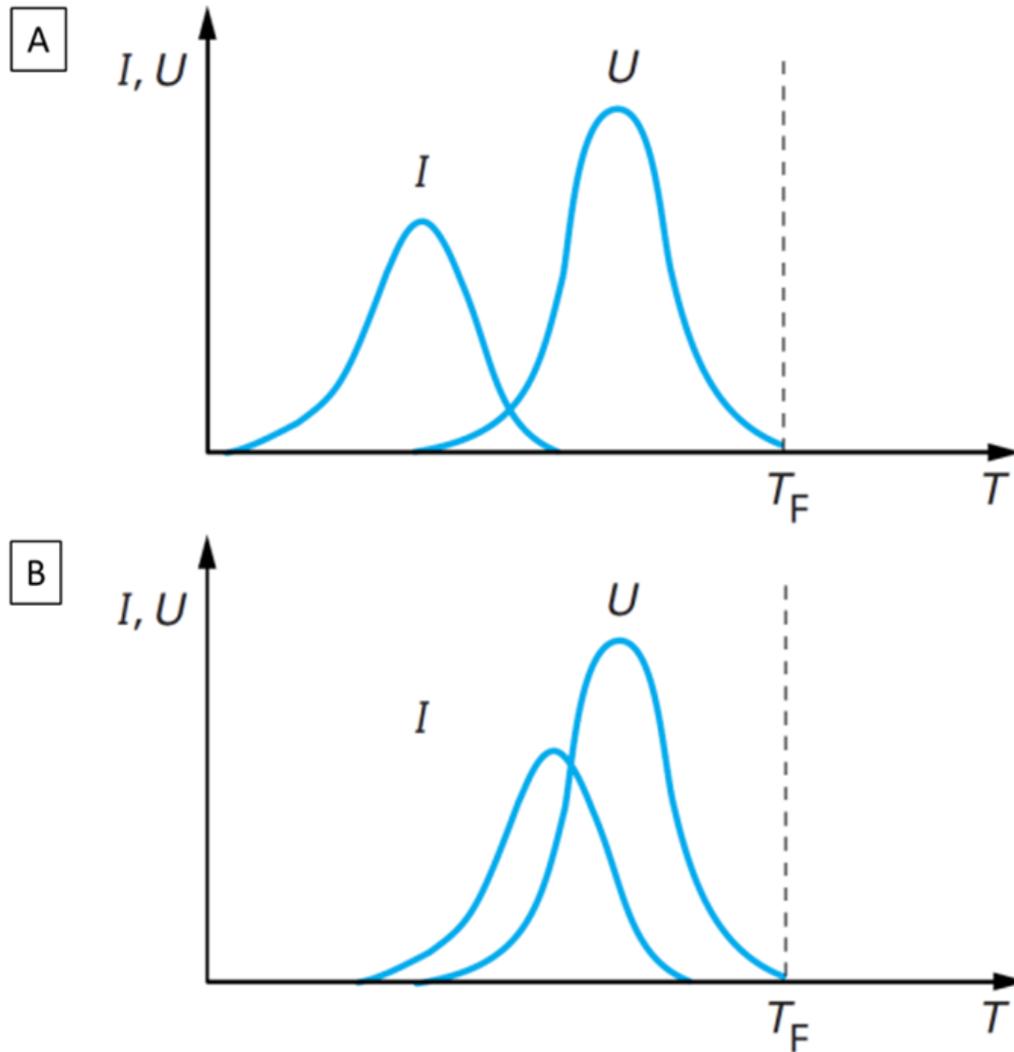


Figure 1.9 – Diagramme de vitesse de nucléation (courbes I) et de croissance (courbes U) en fonction de la température selon deux cas extrêmes où la cristallisation ne se produit pas (**a**) et où elle se produit (**b**) lors du refroidissement⁴⁴.

1.4.5 Théorie chimique de la formation vitreuse pour les verres d'oxydes

En 1932, Zachariasen, un cristallographe norvégien, publia un article intitulé *The atomic arrangement in glass*³⁹ pour expliquer pourquoi certains nombres de coordination pouvaient favoriser la formation d'un verre par la méthode de fusion/refroidissement. Son étude était fortement empirique, mais elle est devenue le modèle de base afin d'expliquer la structure des verres ainsi que leur formation. Zachariasen nota que les cristaux de quartz formaient facilement du verre au lieu de recristalliser après la fusion/refroidissement et qu'ils possédaient un réseau. Ce réseau est formé de tétraèdres connectés à chaque sommet comme dans le cristal de quartz correspondant, mais n'est pas périodique et symétrique. Le réseau s'étend dans toutes les directions et le comportement du verre est le même partout. Zachariasen en conclut que l'habileté de former un réseau était la clé pour la formation vitreuse.

Après avoir établi que la formation du réseau vitreux était nécessaire à la formation du verre, il considéra l'arrangement structural qui pouvait favoriser ce type de réseau. Premièrement, il proposa qu'aucun atome d'oxygène ne puisse être lié à plus de deux cations du réseau vitreux. Si le nombre de coordination est trop élevé pour les cations, cela empêche les variations d'angle au niveau des liens cation-oxygène-cation, qui sont nécessaires pour former un réseau non périodique. De plus, il nota que les verres étudiés contenaient des cations dans la coordination triangulaire (e.g. B_2O_3) ou tétraédrique (e.g. SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5). Il généralisa cette observation en proposant que le nombre d'oxygènes entourant un cation du réseau doit être petit, soit 3 ou 4. La formation du réseau dans lequel les cations sont situés le plus loin possible demande que les polyèdres d'oxygènes soient connectés seulement par les sommets tout en ne partageant ni les arêtes ni les faces. Finalement, le réseau peut être en 3D seulement si 3 sommets de chaque polyèdre d'oxygènes sont partagés.

Pour résumer, la formation d'un verre d'oxydes peut avoir lieu si:

1. Le matériau contient une très grande proportion de cations qui sont entourés par des triangles ou des tétraèdres d'oxygènes, ce qui veut dire qu'une proportion suffisante de cations doit être présente afin de permettre une structure continue de se former.
2. Les polyèdres sont connectés par leur sommet et la formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets du polyèdre soient reliés aux polyèdres voisins. Autrement dit, le réseau est une structure ouverte. Si les polyèdres se connectent par les faces ou les arêtes, cela peut favoriser la cristallisation.
3. Les atomes d'oxygènes sont liés à seulement deux cations et ne forment pas de liens additionnels avec les autres cations permettant ainsi un nombre suffisant de liaisons liant les polyèdres du réseau pour la formation d'un réseau continu.

Par exemple, les oxydes de la forme A_2O ou AO , où A est un atome métallique, ne satisfont pas les règles mentionnées ci-haut. Les oxydes du type A_2O_3 satisfont les règles si les atomes d'oxygènes forment des triangles autour de chaque atome A . Finalement, les oxydes AO_2 ou A_2O_5 satisfont les règles si les atomes d'oxygènes forment des tétraèdres autour de chaque atome A . À partir de l'établissement de ces règles, Zachariasen pu établir le classement des différents oxydes selon leur capacité à former un verre ou non. Tout d'abord, il y a les oxydes formateurs qui forment le réseau du verre. Ce sont des oxydes qui donnent naissance à un verre par refroidissement du composé fondu. Les composés formateurs les plus importants sont la silice SiO_2 , le GeO_2 , le B_2O_3 et le As_2O_3 . Dans un verre composé uniquement d'oxydes formateurs de réseau, tous les oxygènes sont pontants. Ensuite, il y a les modificateurs de réseau dont les plus courants sont les oxydes alcalins (Li_2O , Na_2O , K_2O et Cs_2O) et les oxydes alcalino-terreux (MgO , CaO et BaO). L'introduction de tels oxydes provoque une rupture de ponts $Si-O-Si$, pour un verre de silice pure, ce qui engendre la formation d'oxygènes non-pontants. Les oxygènes, porteurs d'une charge électronique excédentaire, n'établissent plus la liaison entre tétraèdres voisins et forment des liaisons ioniques avec les ions sodium (Na^+) comme c'est le cas avec l'introduction de Na_2O (Fig. 1.10). Cette transformation modifie généralement les propriétés du verre (e.g. diminution de la T_g).

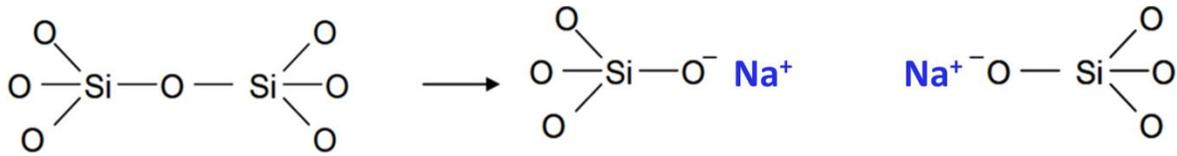


Figure 1.10 – Illustration de l’effet d’un oxyde modificateur de réseau à l’intérieur d’un réseau vitreux de silice.

Enfin, il y a les oxydes intermédiaires qui se comportent différemment en fonction de la composition: soit ils s’insèrent dans le réseau vitreux comme des oxydes formateurs, soit ils se comportent en tant qu’oxydes modificateurs. Les oxydes intermédiaires les plus connus sont: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , PbO , TiO_2 et ZrO_2 . Si on insère de l’alumine dans un réseau de silice contenant déjà un modificateur, Al_2O_3 se comporte comme un oxyde formateur (Fig. 1.11). En effet, sachant que les rayons ioniques de Al^{3+} et Si^{4+} sont proches, l’atome d’aluminium s’insère dans le réseau vitreux et l’ion Na^+ sert d’ion compensateur de charge, ce qui fait en sorte que l’aluminium rétablit la connexion du réseau. Ainsi, pour qu’un oxyde intermédiaire soit formateur de réseau, il faut qu’il trouve dans son environnement un compensateur de charge.

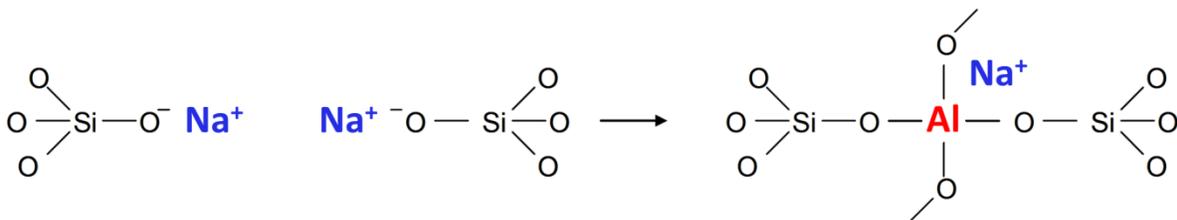


Figure 1.11 – Illustration de l’effet d’un oxyde intermédiaire à l’intérieur d’un réseau vitreux de silice où il y a présence d’un oxyde modificateur.

Finalement, les verres pouvant être formés avec la méthode fusion/refroidissement sont très nombreux. Parmi les plus connus, il y a les verres de chalcogénures formés des éléments du groupe IV et V (e.g. As_2S_3 , As_2Se_3)⁴⁶, les verres de germanates GeO_2 (e.g. PbO-GeO_2)⁴⁷, les verres de borates B_2O_3 (e.g. Pyrex)⁴⁸, les verres de phosphates (e.g. AgPO_3)⁴⁹, les verres d’halogénures (e.g. ZBLAN : $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$)⁵⁰, les verres métalliques (e.g. Au-Si , Cu-Zn)⁵¹ et finalement les verres de silicates SiO_2 qui sont les plus

couramment utilisés⁵². La figure 1.12 montre quelques compositions de verres industriels à base de silice.

Composition chimique	Verre à vitre (silico-sodo-calcique)	Verre de laboratoire (borosilicate de sodium)	Un type de verre pour ampoule électrique	Un type de verre pour scellement basse température	Verre pour lampe à vapeur de sodium	Verre E : fibre de renfort pour composites	Verre pour fertilisation des sols	Verre cristal
SiO ₂	72	80	61	5	8	54,5	37,5	51
B ₂ O ₃		12,5	1	17	48	8,5		
P ₂ O ₅							20,2	
Al ₂ O ₃	2	2	16		24	14,5		
PbO				64				39
CaO	9		10		6	22	7,9	
MgO	3						7,9	
BaO			12					
Na ₂ O	14	5,5			14		8,9	1,7
K ₂ O							8,9	7,6
Fe ₂ O ₃							4,8	
ZnO				14				
MnO ₂							3,9	

Les compositions données ne prennent pas en compte les oxydes en quantité mineure.

Figure 1.12 – Compositions de quelques verres de silicate exprimées en pourcentage massique⁴⁴.

1.4.6 Les verres phosphates

Les verres AgI-AgPO₃-WO₃ ayant été fabriqués durant le projet appartiennent à la famille des phosphates. Les verres de phosphates ont plusieurs propriétés pouvant être exploitées. Tout d'abord, leur gamme de transparence spectrale, avec une transmission optique élevée, est située entre 0.2 μm à 4 μm, légèrement plus étroite que pour les verres de silicates. Ils ont des températures de transition vitreuse relativement faibles se situant entre 100 et 500 °C. Par conséquent, ils peuvent être moulés et fibrés à des températures relativement basses. Un de leurs grands avantages est leur grande capacité de solubilisation d'ions métalliques comme les terres rares et les métaux de transition. Cette caractéristique permet donc de fabriquer des verres avec une forte concentration en dopants sans avoir d'effets d'agrégation atomique qui peuvent mener à la cristallisation⁵³.

Les verres de phosphates, comme le nom le suggère, sont constitués d'entités phosphates (PO₄). Le formateur vitreux des verres phosphates est souvent synthétisé à partir du pentoxyde de phosphore (P₂O₅) qui est aussi un formateur de verre au même titre que le SiO₂. Le phosphore est pentavalent et il adopte une conformation tétraédrique PO₄ (Fig. 1.13) due à son hybridation sp³ dans le P₂O₅. Les verres de phosphates se différencient des autres éléments (Si⁴⁺, Ge⁴⁺, B³⁺) formant les verres d'oxydes à la charge plus élevée du phosphore. Cette charge est responsable de la présence d'électrons occupant des orbitales π dans la double liaison P=O des tétraèdres de PO₄. Une des conséquences les plus importantes de la pentavalence du phosphore est son champ électrostatique élevé (z/a^2 , z étant la charge et a le rayon atomique). En effet, il s'agit du champ électrostatique le plus élevé de tous les éléments formateurs de verre. Cela a pour conséquence de leur donner un très grand pouvoir accepteur d'anions O²⁻, ce qui leur confère un caractère très acide et dissolutif^{49,54}.

Il y a quatre types de structure pour définir toutes les configurations possibles du tétraèdre PO₄ dans les verres de phosphates (Fig. 1.14): Q³ (3 atomes d'oxygène pontants et

un non pontant), Q^2 (2 atomes d'oxygène pontants et deux non pontants), Q^1 (1 atome d'oxygène pontant et trois non pontants) et Q^0 (4 atomes d'oxygène non pontants).

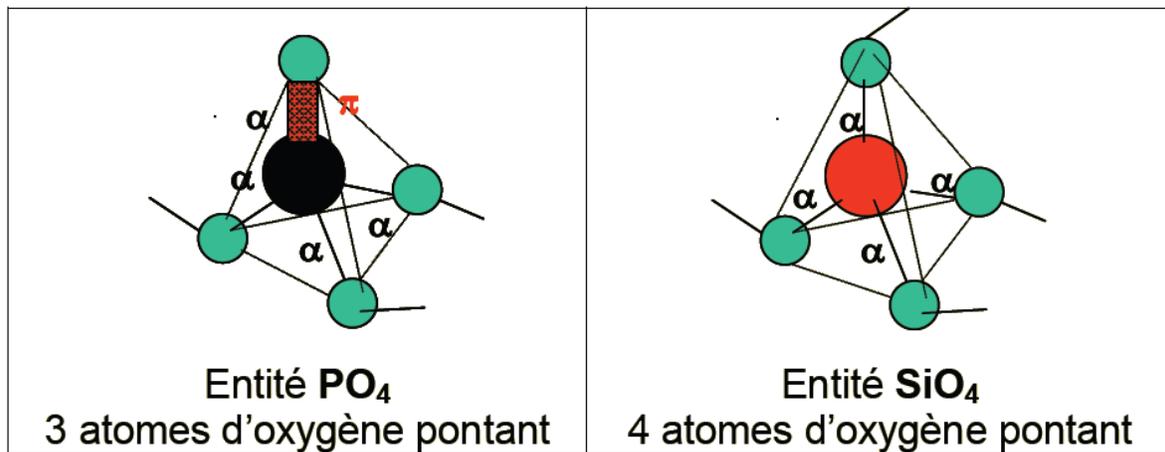


Figure 1.13 – Représentation schématique d'un tétraèdre de PO_4 et d'un tétraèdre de SiO_4 ⁵⁴.

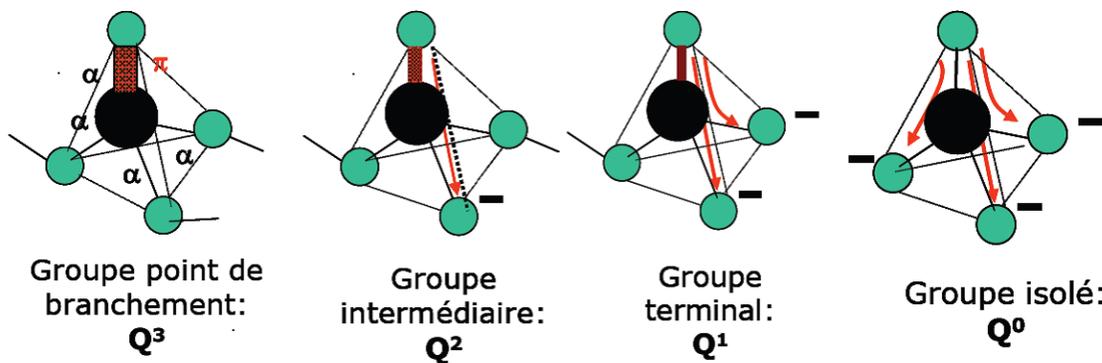


Figure 1.14 – Illustration des différents groupements tétraèdres PO_4 pouvant être retrouvés dans les matériaux phosphates purs. La partie en rouge représente la double liaison $P=O$ formée en partie par une liaison π . Les flèches rouges indiquent la présence de liaisons non pontantes⁵⁴.

Les quatre structures Q^3 , Q^2 , Q^1 et Q^0 forment quatre grandes classes de matériaux phosphates (Fig. 1.15), cristallisés ou vitreux. Tout d'abord, il y a les monophosphates, une classe composée de groupements PO_4^{3-} isolés (Q^0), ce qui forme un réseau dépolymérisé. Il y a les polyphosphates qui sont constitués de chaînes linéaires de tétraèdres de PO_4 . Si la

chaîne tend vers l'infini, on parle alors de métaphosphate (PO_3^-), constitué essentiellement d'entité Q^2 . C'est ce type de matrice que nous avons utilisée sous forme de métaphosphate d'argent (AgPO_3) pour les verres conducteurs. Ensuite, on retrouve les cyclophosphates où les anions phosphates sont associés de façon cyclique selon la formule $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$. Finalement, il y a les ultraphosphates, très concentrés en P_2O_5 et dont les groupements PO_4 peuvent partager trois sommets (Q^3). Ils sont souvent utilisés comme desséchant pour absorber l'eau dans les dessiccateurs par exemple.

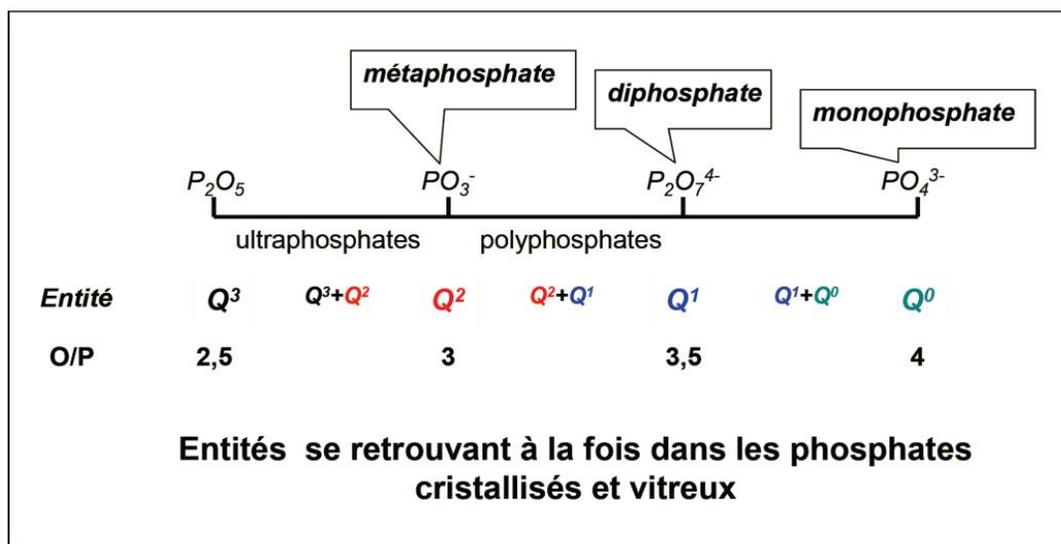


Figure 1.15 – Illustration des différents groupements que l'on retrouve dans les matériaux phosphatés cristallisés et vitreux⁵⁴.

1.4.6.1 Durabilité chimique des verres de phosphates

Les phosphates ont une durabilité chimique faible, c'est-à-dire qu'ils ont une forte tendance à réagir avec l'eau. Ainsi, les verres à base de phosphates auront aussi une durabilité chimique faible s'ils ne sont pas dopés avec un agent augmentant la durabilité. Ceci est directement lié à la pentavalence du phosphore qui est à l'origine d'une double liaison forte $\text{P}=\text{O}$, ce qui implique la présence des électrons π dans les tétraèdres de PO_4 (hybridation sp^3). Ceci a pour effet de limiter le nombre de connexions à trois par rapport à 4 dans les verres de SiO_2 . Ainsi, la condensation du réseau est très faible, ce qui favorise la

dissolution du verre en milieu aqueux. Cette double liaison a aussi pour effet d'affaiblir les liaisons P-O, ce qui les rend plus susceptibles d'interagir avec l'eau. De plus, la dépolymérisation du réseau phosphate diminue aussi sa durabilité chimique. En effet, on remarque qu'une transition graduelle des ultraphosphates aux monophosphates augmente considérablement le nombre de liaisons non pontantes entre les tétraèdres de PO_4 , ce qui favorise la solubilisation dans l'eau. On considère généralement deux mécanismes favorisant la corrosion des verres de phosphates, soit l'hydratation et l'hydrolyse. L'hydratation est le résultat de l'absorption d'eau et est favorisée lorsque le réseau vitreux est concentré en entités Q^2 formant des chaînes linéaires. L'eau pénètre dans le réseau entre les chaînes en débutant par les extrémités de celles-ci constituées d'espèces Q^1 hydroxylées qui sont favorables à l'absorption de l'eau dans le verre. Ensuite, nous retrouvons des réactions d'hydrolyse où il y a échanges ioniques entre les ions H^+ et les ions métalliques du réseau vitreux, dans notre cas l'argent, qui se retrouvent entre les chaînes. Il peut aussi y avoir réaction d'hydrolyse lors du bris d'une liaison P-O-P par les ions H^+ et OH^- , qui vont ensuite se lier au tétraèdre de PO_4 et aux ions d'argent respectivement. Les réactions d'hydratation et d'hydrolyse sont illustrées à la Fig. 1.16.

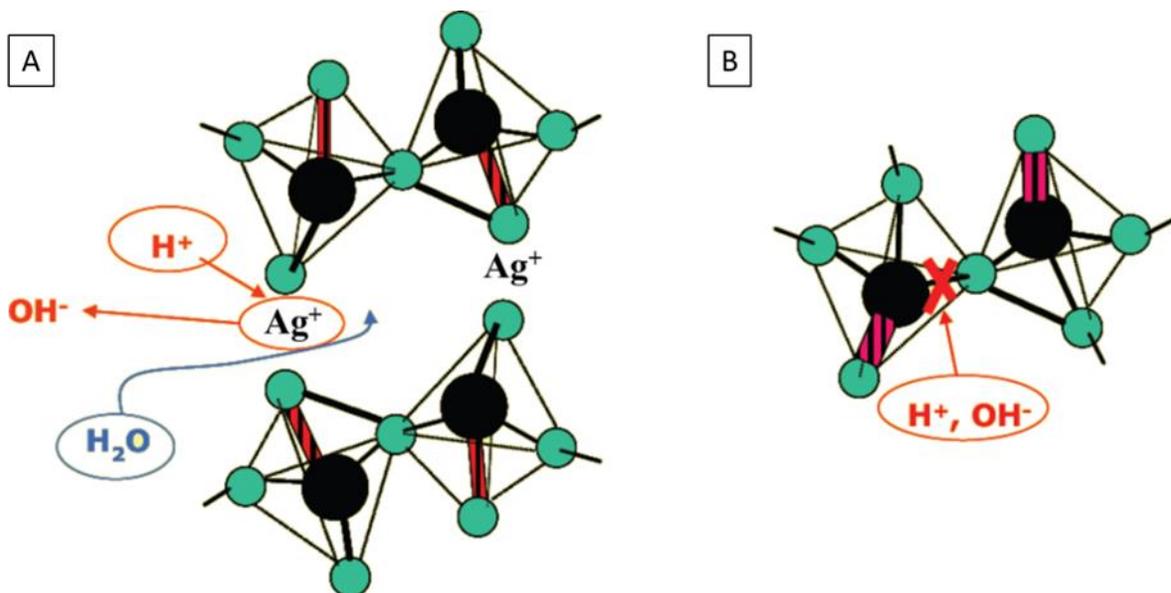


Figure 1.16 – Illustration des différents mécanismes de corrosion des verres de phosphates par l'eau avec (a) le mécanisme d'hydratation et d'échange ionique et avec (b) l'hydrolyse par bris d'une liaison P-O-P⁵⁴.

1.4.6.2 *Stratégies de stabilisation chimique des verres de phosphates*

Afin de stabiliser le réseau phosphate dans les verres, deux stratégies peuvent être adoptées: la substitution anionique avec l'azote et l'intégration d'oxydes dans la matrice phosphate. L'effet recherché dans la mise en place de ces deux stratégies est l'augmentation de la connectivité entre les chaînes phosphates ce qui a pour conséquence de densifier le réseau vitreux, rendant ainsi l'absorption de l'eau plus difficile. Nous avons décidé d'utiliser l'intégration d'oxyde, car la substitution anionique par l'azote nécessite la présence d'une atmosphère d'ammoniac durant la synthèse du verre, ce qui rend la technique très peu pratique et difficile à mettre en oeuvre⁵⁵.

L'approche de stabilisation par les oxydes consiste à intégrer un oxyde de type $MO_{z/2}$ où z est la valence du métal M . La règle générale pour qu'un oxyde soit un bon réticulant est la présence de cations qui possèdent un champ électrostatique élevé (z/a^2 avec a étant le rayon ionique). Avec l'addition de ce type d'oxyde, les ions M^{z+} vont se lier aux atomes d'oxygène non pontants en formant des liaisons P-O-M, ce qui assurent les interconnexions fortes entre les chaînes phosphates⁵⁴. Les oxydes modificateurs, constitués des oxydes alcalins (Li_2O , Na_2O , K_2O et Cs_2O) et alcalino-terreux (MgO , CaO et BaO), ne font pas partie des oxydes stabilisants, car ils ont une forte tendance à dépolymériser le réseau vitreux. Ainsi, il y a deux types d'oxyde que l'on peut utiliser, soit les oxydes formateurs et les oxydes intermédiaires. Les oxydes formateurs sont les formateurs du réseau vitreux et constituent le plus haut pourcentage de la masse du verre. Comme il l'a été mentionné dans la section 1.4.5, les formateurs sont le SiO_2 , GeO_2 , As_2O_3 et le B_2O_3 . Malgré le fait que les oxydes formateurs augmentent considérablement la durabilité chimique, ils peuvent occasionner des problèmes importants pour les verres de phosphates $AgPO_3$ dopés à l'iodure d'argent (AgI). Tout d'abord, leur point de fusion est très élevé, ce qui peut occasionner beaucoup de pertes durant la synthèse par évaporation au niveau de l'iode de l' AgI , changeant ainsi les propriétés électriques du verre. Ensuite, ils sont difficiles à intégrer dans la matrice $AgPO_3$ et ont tendance à engendrer de la cristallisation. Les oxydes intermédiaires ont un comportement différent suivant la composition : soit ils

s'insèrent dans le réseau vitreux tels des oxydes formateurs, soit ils se comportent en tant que modificateurs. Les oxydes intermédiaires les plus utilisés sont: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , PbO , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 et WO_3 . Ils sont plus faciles à intégrer et permettent de préserver les propriétés du verre tout en lui conférant une bonne durabilité chimique⁵⁶⁻⁵⁸.

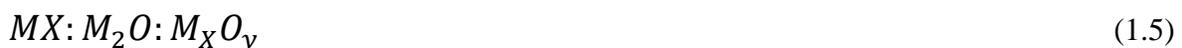
1.4.7 Les verres conducteurs ioniques

1.4.7.1 Critères de formation des verres conducteurs ioniques

Les verres conducteurs ioniques (VCI) sont des matériaux conducteurs ioniques désordonnés avec des conductivités électriques élevées. Les VCI ont un comportement électrique caractérisé par:

- i) Une conductivité électrique de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-1} S·cm⁻¹ à température pièce et aux basses fréquences;
- ii) Les transporteurs de charge sont des ions généralement sous forme de cations;
- iii) La conductivité électrique électronique est quasi-inexistante;
- iv) L'énergie d'activation est basse (< 1 eV) pour la migration des ions et plus faible que la largeur de bande interdite optique du verre.

En général, les VCI sont fabriqués par la fusion et le refroidissement d'un mélange homogène de trois composés de base selon la formule compositionnelle suivante:



où MX est le dopant sous forme de sel (e.g. AgI, CuI, LiI, AgCl, AgBr, CuBr), M₂O est le modificateur de verre (e.g. Ag₂O, Cu₂O, Li₂O) et A_xO_y le formateur de verre (e.g. SiO₂, B₂O₃, MoO₃, WO₃, P₂O₅). Le remplacement des oxydes modificateurs ou formateurs par des sulfures⁵⁹ et des sélénures⁶⁰ peut aussi former des verres conducteurs.

Le rôle du sel dopant est d'assurer la conductivité électrique du verre par mouvement des cations. La grande majorité des sels utilisés implique la présence d'un halogène et de son cation correspondant. En général, le rôle de l'halogène est de favoriser

la formation de volume libre à l'intérieur du réseau vitreux pour diminuer l'énergie d'activation et ainsi favoriser le mouvement des cations d'un site vacant à un autre. Aussi, plus l'halogène est gros et plus l'ouverture du réseau sera favorisée. C'est pourquoi les sels dopants utilisés sont souvent constitués d'iodure. L'iode est très polarisable ce qui permet aux cations de se mouvoir facilement par la déformation du nuage électronique. Il est à noter que l'utilisation d'un oxyde modificateur comme Na_2O au lieu d'un sel halogéné peut aussi mener à un verre conducteur ionique comme c'est le cas de plusieurs verres conducteurs alcalins. Néanmoins, dans ce type de verre, la présence de volume libre est beaucoup plus faible, rendant les verres conducteurs alcalins beaucoup moins conducteurs.

Le formateur de verre permet de former le réseau vitreux tout en dissolvant et dispersant le sel dopant ainsi que le modificateur de verre. Ces formateurs de verre sont en général des acides de Lewis qui permettent d'obtenir des chaînes macromoléculaires fortement réticulées formées d'unités comme BO_4 , PO_4 et BO_3 .

Les modificateurs seuls ne peuvent former de verre mais peuvent interagir fortement avec les unités structurales du formateur de verre et sont incorporés dans la matrice vitreuse. La réaction chimique résultant de cette interaction peut prendre la forme du bris des ponts oxygènes qui connectent deux cations et mène à la formation de liaisons ioniques. Ainsi, le nombre d'oxygènes non-pontants augmente, ce qui résulte en une diminution de la longueur moyenne des chaînes macromoléculaires et de la rigidité du verre. En conséquence, cela induit une diminution de la structure macromoléculaire, ce qui favorise la formation des chemins de conduction pour les transporteurs de charges dans la matrice vitreuse.

1.4.7.2 Les verres d'oxydes conducteurs d'ions alcalins et d'argent

À partir des différents critères expliqués précédemment, plusieurs verres d'oxydes conducteurs peuvent être fabriqués. Les verres conducteurs de cations les plus étudiés et utilisés regroupent les verres conducteurs d'ions alcalins (Li^+ , Na^+), et d'ions d'argent (Ag^+).

i) Verres conducteurs alcalins

Les verres conducteurs d'ions alcalins sont des verres dont la conductivité est assurée par les ions sodium (Na^+) et lithium (Li^+). La conductivité des verres alcalins est intimement liée à la taille des ions utilisés comme porteur de charge. Ainsi, les verres dopés aux ions Li^+ sont les plus efficaces, car le rayon de Li^+ est le plus petit parmi les alcalins ($\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$). Les verres dopés aux ions Na^+ ne sont pas très nombreux et regroupent plusieurs variantes des systèmes $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-A}_x\text{O}_y$, $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-A}_x\text{O}_y$, où A_xO_y peut être Al_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 etc. Les verres dans le système $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, qui sont dérivés du conducteur ionique Na^+ cristallin appelé NASICON⁶¹, sont appelés NASIGLAS^{62,63} et sont les verres conducteurs d'ions Na^+ parmi les plus conducteurs. La conductivité maximale atteinte par ces verres est de l'ordre de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 300°C , ce qui est comparable à celle du NASICON à température pièce. Ce type de verre peut être potentiellement utilisé comme senseur dans la détection du CO_2 , SO_2 , NO , NO_2 , NH_3 etc, car sa conductivité électrique est sensible aux molécules de l'atmosphère ambiant⁶⁴⁻⁶⁸. Finalement plusieurs verres à base de Li^+ ont été reportés dans la littérature avec des conductivités élevées entre $25\text{-}350^\circ\text{C}$ (tableau 1 annexe). Le système ayant été le plus investigué est le système $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ^{69,70}. Ce système peut présenter des conductivités DC de l'ordre de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C , ce qui est un des critères pour les applications nécessitant un électrolyte solide. Ce verre fut notamment utilisé comme électrolyte solide dans le développement de nouveaux types de batteries⁷¹⁻⁷⁴. Néanmoins, les verres à base de thiopyrophosphate de lithium dopés à l'iodure de lithium sont des matériaux fortement hygroscopiques, les rendant très difficile à fabriquer, à caractériser et à utiliser.

ii) Verres conducteurs d'ions Ag^+

En 1967, la découverte des propriétés électriques de l'iodure d'argent/rubidium (RbAg_4I_5) fut mise en évidence^{75,76}. Il s'agit du composé inorganique le plus conducteur électrique d'ions à 25 °C avec une conductivité avoisinant les $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Fig. 1.15). Malgré cette conductivité électrique très élevée, il est peu utilisé car il est très dispendieux. Cependant, cette découverte a conduit à une multiplication des recherches sur les conducteurs ioniques, essentiellement sur les conducteurs ioniques cristallisés et vitreux à base d'iodure d'argent (AgI). Ce dernier a été fortement investigué pour ses propriétés électriques et structurales très particulières. L' AgI se présente sous la forme de trois phases: la phase alpha ($\alpha\text{-AgI}$), la phase bêta ($\beta\text{-AgI}$) et la phase gamma ($\gamma\text{-AgI}$)⁷⁷. Au-dessus de 147 °C la phase alpha est stable et donne des conductivités de l'ordre de $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Suivant un refroidissement en dessous de 147 °C, il y a un changement de phase vers les phases $\beta\text{-AgI}$ et $\gamma\text{-AgI}$ qui présentent des conductivités de l'ordre de 10^{-5} à $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Fig. 1.15).

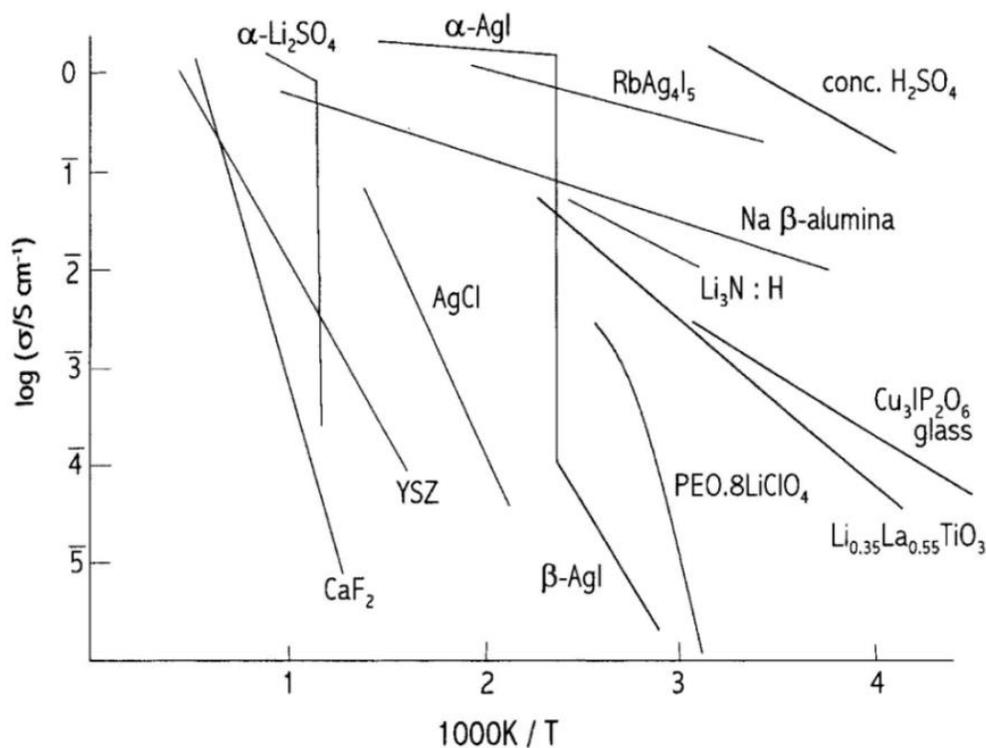


Figure 1.17 – Conductivités ioniques DC de différents composés inorganiques en fonction de la température⁷⁸.

Ce qui explique la grande conductivité électrique ionique du α -AgI provient de sa structure particulière. En 1934, Strock démontra que les ions iodures formaient un système réticulaire cubique face centrée (cfc) alors que les ions d'argent n'avaient pas de sites définis⁷⁹. Il fut proposé que la structure de la phase alpha de l'iodure d'argent était constituée de 42 sites, soit 6 octaédriques, 12 tétraédrique et 24 trigonaux où deux ions d'argent sont distribués équitablement au travers des 42 sites (Fig. 1.18). Cette maille très ouverte permet aux ions Ag^+ de se déplacer aisément pour assurer la conductibilité ionique par plusieurs chemins différents. Il a été démontré que le chemin favorisé par les ions d'argent est tétraédrique-trigonal-tétraédrique avec l'énergie d'activation (E_a) la plus basse, soit 0.05 eV⁸⁰. Par ailleurs, la coordination autour des ions est faible : lorsque ces derniers se déplacent d'un site à l'autre, la coordination ne change pas beaucoup, ce qui permet aux ions de se déplacer avec une E_a faible. Finalement, les anions I^- sont très polarisables, ce qui facilite le passage des cations près des anions par déformation de leur nuage électronique.

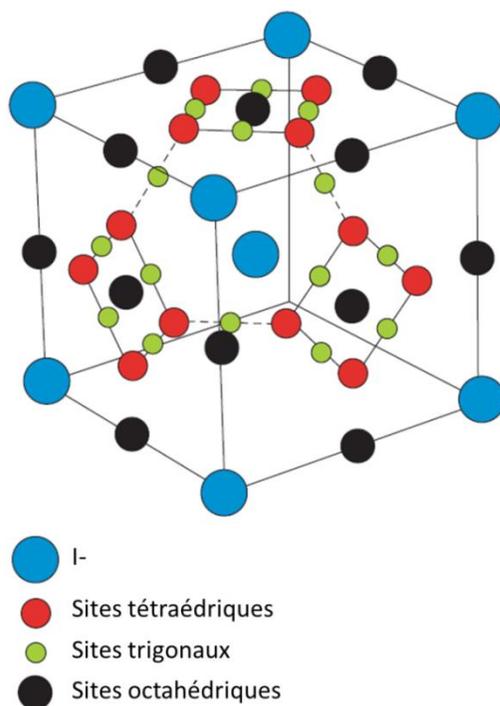


Figure 1.18 – Structure cristallographique de l' α -AgI. Les cercles bleus sont les anions I^- , les cercles rouges sont les sites tétraédriques, les cercles verts sont les sites trigonaux et les cercles noirs sont les sites octaédriques⁸¹.

Vu les propriétés particulières du α -AgI, des recherches ont été effectuées en vue de l'introduire dans une matrice vitreuse afin de fabriquer des verres conducteurs ioniques. Plusieurs compositions ont été réalisées avec différentes matrices d'oxydes: AgI-Ag₂O-B₂O₃, AgI-Ag₂MoO₄, AgI-Ag₂O-V₂O₅¹⁹⁻²¹. Toutefois, la stabilisation de la phase alpha nécessite des vitesses de refroidissement très rapides, ce qui forme des verres mécaniquement très fragiles et difficilement utilisables d'un point de vue pratique. Néanmoins, l'AgI, sous ses formes bêta et gamma, peut être utilisé dans la fabrication de verres conducteurs ioniques. Au début des années 80, Minami et *al.* démontrèrent pour la première fois qu'une augmentation de la conductivité pouvait être obtenue en remplaçant une partie de l'AgI par Ag₂O⁸². En effet, il fut démontré que l'addition d'Ag₂O favorise la densité d'empilement dans la matrice, ce qui aide à la formation de polyèdres d'iodures I⁻ constituant le chemin de diffusion des ions Ag⁺. C'est ainsi que l'on vu naître une panoplie de verres conducteurs basés sur la formule suivante:



où M_xO_y est un oxyde de métal (B₂O₃, MoO₃, GeO₂, TeO₂, V₂O₅, WO₃ etc)⁸³⁻⁸⁷. La majorité de ces verres nécessite des conditions de synthèse particulières, souvent sous atmosphère inerte (Ar, N₂), des temps de synthèse très longs (10-30 h) ainsi que des méthodes de refroidissement particulières pour prévenir la cristallisation due à la concentration très élevée en AgI: refroidissement à eau, à azote liquide, entre deux plaques de métal ou encore avec la technique du double rouleau utilisée notamment pour les verres métalliques. Ainsi, ils sont difficiles à fabriquer et à mouler sous différentes formes. Par contre, ils peuvent présenter des conductivités très élevées à température pièce et à basses fréquences. Par exemple, dans ces conditions, les verres dans les systèmes vitreux AgI-Ag₂O-B₂O₃ et AgI-Ag₂O-MoO₃ présentent des conductivités de l'ordre de 10⁻³ S·cm⁻¹ et le système AgI-Ag₂O-WO₃ de l'ordre de 10⁻² S·cm⁻¹.

À la fin des années 70 Malugani et *al.* avaient investigués sur un autre système vitreux conducteur ionique, soit le verre binaire AgI-AgPO₃⁸⁸. Ils démontrèrent que les verres de ce système vitreux pouvaient atteindre des conductivités aussi élevées que

$10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 1.19). De plus, contrairement à la majorité des verres $\text{AgI-Ag}_2\text{O-M}_x\text{O}_y$ les plus conducteurs, ce système offre l'avantage de pouvoir être préparé et moulé rapidement par une méthode de fusion refroidissement à air ambiant (voir section 2.1) ou en environnement inerte.

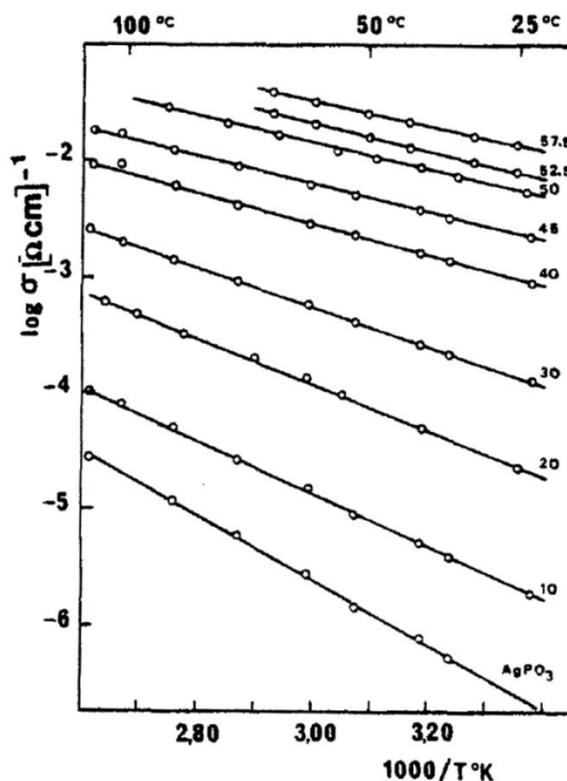


Figure 1.19 – Variation de la conductivité ionique des verres AgI-AgPO_3 en fonction de la température et de la concentration molaire en AgI^{88} .

Depuis la découverte de ce système binaire, une multitude d'études ont été menées afin de mieux comprendre sa structure et son mécanisme de conduction électrique. Dépendamment des conditions de synthèse de l' AgPO_3 , il peut y avoir deux comportements différents au niveau structural qui sont fortement influencés par la teneur en molécules d'eau contenue dans le verre. Tout d'abord, si les verres AgPO_3 sont préparés et entreposés dans des conditions prévenant la présence d'eau, la structure est fortement dépendante de la présence d' AgI . En effet, une étude en spectroscopie Raman de Novita et *al.* a permis de démontrer qu'il y avait une évolution constante de la structure du verre AgPO_3 sec en

fonction de la concentration en AgI^{89,90}. La matrice de base AgPO₃ possède une structure de longues chaînes phosphates de type Q² comme en témoignent les bandes Raman à 685 et 1140 cm⁻¹ que l'on retrouve aussi dans les verres à base de NaPO₃ (Fig. 1.20a)⁹¹. Avec l'ajout d'AgI, il y a diminution de la connectivité entre les chaînes métaphosphates. On observe alors une reconfiguration des chaînes avec la formation graduelle de petits et larges anneaux de phosphates (P-O-P) s'insérant dans les chaînes comme en témoigne l'apparition des bandes à 723, 967 et 1005 cm⁻¹ à environ 20% d'AgI. Dans ces conditions, la conductivité des verres AgI-AgPO₃ est décrite selon trois phases : la phase stressée-rigide, la phase intermédiaire et la phase élastique⁹²⁻⁹⁶. La phase stressée-rigide constitue la phase où la concentration en AgI est située entre 0-10%. Dans cette phase, les ions d'argent subissent un déplacement localisé dans le réseau rigide AgPO₃ et peuvent à peine se mouvoir et on observe une conductivité faible (Fig. 1.20b)⁹⁷. Lorsque l'AgI est ajouté, il y a bris de liens entre les chaînes ce qui diminue la connectivité globale du réseau comme en témoigne la diminution de la T_g de la matrice AgPO₃⁹⁷. Le verre passe donc dans une phase intermédiaire où le réseau se libère du stress interne et le déplacement des ions Ag⁺ est favorisé comme en témoigne l'augmentation de la conductivité. À des concentrations plus élevées, le réseau tombe dans la phase élastique et devient flexible. À ce point, plusieurs chemins de diffusion sont présents, ce qui permet aux transporteurs de charges Ag⁺ de se mouvoir librement, ce qui se traduit par une conductivité plus élevée.

Dans le cas des verres où l'AgPO₃ a été synthétisé dans des conditions ambiantes l'AgI n'a pratiquement aucun effet sur la structure métaphosphate comme en témoignent les études Raman effectuées sur ce type de verre (Fig.1.20c)⁹⁸⁻¹⁰⁰. Récemment, il a été démontré que la présence d'eau dépolymérise les chaînes de phosphates tout en réduisant la connectivité du réseau, ce qui résulte en la suppression de la phase intermédiaire des verres AgI-AgPO₃¹⁰⁰. La présence d'eau engendrée durant la réaction entre l'AgNO₃ et le NH₄H₂PO₄ pour former l'AgPO₃ peut mener à l'ouverture des anneaux des chaînes phosphates et à la formation de chaînes de métaphosphates courtes et d'espèces pyrophosphates (P₂O₇)⁴⁻. Ces différentes études ont permis de conclure que dans des conditions de synthèse contrôlées, la conductivité pouvait augmenter de deux ordres de

grandeur comparée à une synthèse sous conditions ambiantes et que la T_g pouvait augmenter de 95 °C.

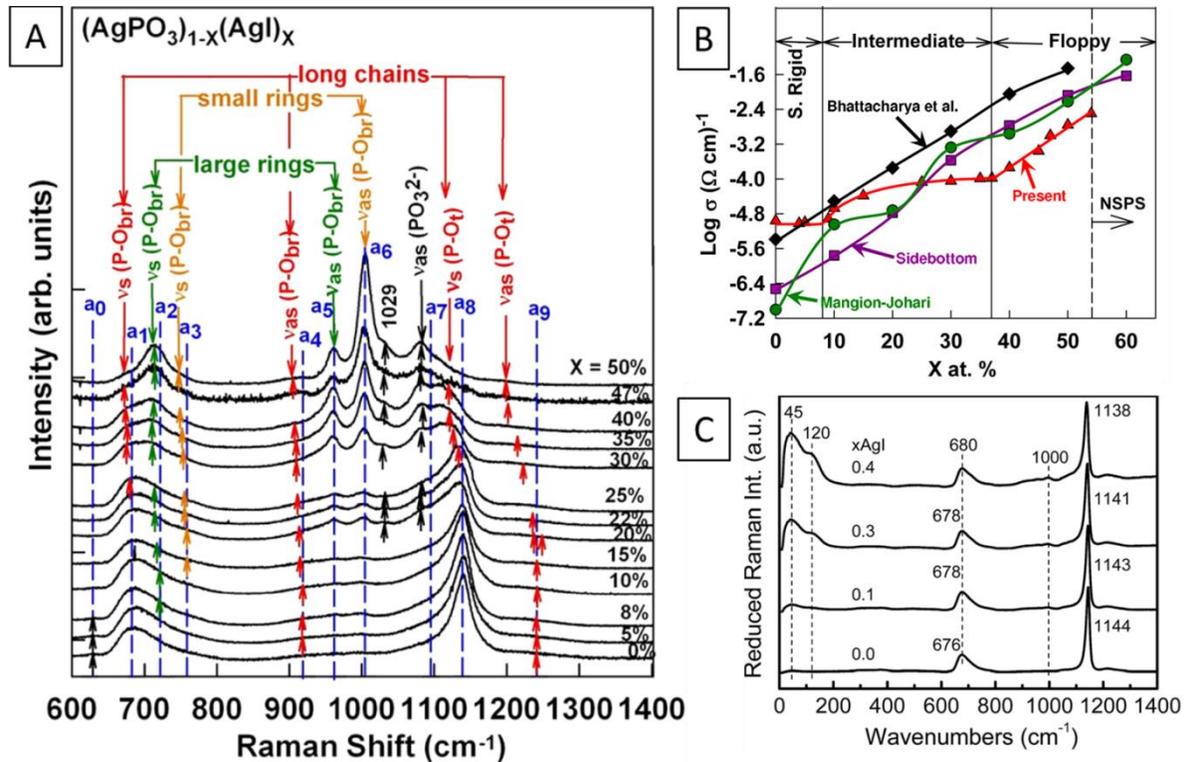


Figure 1.20 – (a) Spectres Raman présentant l'évolution de la structure du verre $x\text{AgI}-(1-x)\text{AgPO}_3$ préparé en condition sèche et inerte en fonction de la concentration en AgI ,⁹⁷ (b) variation de la conductivité et des différents domaines d'élasticité en courant continu des verres $x\text{AgI}-(1-x)\text{AgPO}_3$ à température pièce en fonction de la concentration en AgI ,⁹⁷ (c) spectres Raman présentant l'évolution de la structure du verre $x\text{AgI}-(1-x)\text{AgPO}_3$ préparé en condition ambiante en fonction de la concentration en AgI .¹⁰⁰

Le modèle le plus accepté pour expliquer la conductivité électrique des verres $\text{AgI}-\text{AgPO}_3$ est le modèle du volume libre. Il a été démontré que le sel AgI dans la matrice AgPO_3 est complètement dissout et distribué de façon homogène sans formation d'agrégats dans le verre et que les ions Ag^+ sont soumis à une coordination mixte entre l'oxygène et l'iode¹⁰¹. Cela a pour effet de dilater le réseau vitreux et d'augmenter l'accessibilité au volume libre pour la conduction du courant électrique et le nombre de chemins de conduction disponibles pour la migration des cations¹⁰². Ainsi, l' AgI a un double rôle: il fournit les porteurs de charge Ag^+ qui assurent le transport du courant, et il favorise

l'ouverture du réseau grâce aux anions I⁻, ce qui facilite le passage des cations dans la matrice vitreuse. Malgré leur conductivité élevée, on trouve très peu d'applications avec les verres AgI-AgPO₃ et ce, due à la nature hygroscopique de la matrice métaphosphate AgPO₃. Quelques applications ont été développées par Ferreira et *al.* dans les domaines de l'estampillage ionique¹⁰³ et de la formation de nanostructure d'argent pour la plasmonique¹⁰⁴. Étonnamment, il n'y a aucune mention dans la littérature de verres dans le système AgI-AgPO₃-M_xO_y, excepté pour le verre AgI-AgPO₃-Ag₂MoO₄ dans une étude menée en 1993 par Machida et *al.*¹⁰⁵.

Comme il l'est expliqué dans la section 1.4.6.2, l'ajout d'un oxyde de métal de transition dans les verres phosphates augmente leur durabilité chimique et permet d'envisager d'autres applications. Dans le chapitre 3, l'augmentation de la durabilité chimique en milieu humide du verre AgI-AgPO₃ en présence d'oxyde de tungstène est démontrée.

1.4.8 Conductivité électrique ionique

Les métaux conduisent l'électricité par le mouvement des électrons libres d'un atome à un autre dans le cristal. Ce phénomène a été très bien expliqué par la théorie des bandes. La conductivité diminue avec l'augmentation de la température, car les électrons sont diffusés par le désordre des atomes engendré par l'agitation thermique. La relation entre le courant (I), le potentiel électrique appliqué (V) et la résistance (R) pour un métal est donnée par la loi d'Ohm, $R = V/I$ où R augmente avec la température. Pour une tige métallique avec une surface de section A et avec une longueur l , la résistivité ρ est donnée par RA/l . L'inverse de la résistivité donne la conductivité électrique σ du matériau donné.

Dans le cas des solides conducteurs ioniques, le comportement est différent. On peut prendre l'exemple du chlorure de sodium fondu ($\text{NaCl}_{(l)}$) pour mieux comprendre le mécanisme de conduction ionique. Dans le $\text{NaCl}_{(l)}$, le nombre d'ions sodium Na^+ est le même que celui des ions chlorures, comme dans le cristal. Les ions sont très stables et ne perdent ou ne gagnent pas d'électrons très facilement. Alors que les ions sont fermement en place dans le cristal, ceux dans le sel fondu peuvent bouger avec beaucoup de liberté. Si une batterie force les électrons dans la cathode et pompe ceux de l'anode, les électrons vont bouger facilement dans le métal. Par contre, les électrons ne peuvent généralement pas entrer dans une substance comme un sel, car la substance cristalline est un isolant. Ainsi, la conductivité électrique que l'on peut observer dans un sel fondu n'est pas électronique, mais d'une autre nature, soit la conductivité ionique. Ce type de conductivité résulte en un mouvement des ions dans le liquide, les cations Na^+ vont vers la cathode négativement chargée et les anions Cl^- vers l'anode. Le mécanisme de conductivité ionique s'applique non seulement aux sels fondus, mais aussi à des substances qui ont le même comportement, mais qui sont solides, on parle alors d'électrolytes solides, dont les verres phosphates conducteurs ioniques font partie.

Pour les électrolytes vitreux, l'augmentation de la conductivité sur une petite gamme de température (i.e. 100-200 °C) et en dessous de la T_g est représentée par la relation d'Arrhenius suivante:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (1.7)$$

où σ_0 est le facteur préexponentiel déterminé empiriquement et qui tient compte de la fréquence de collisions entre particules, leurs orientations relatives et leur entropie d'activation, E_a est l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la température en kelvin. Cette expression fournit une bonne représentation de la relation entre la conductivité et la température pour les verres électrolytes. Si la courbe obtenue à partir de $\ln\sigma$ vs $1/T$ est linéaire, on parle alors de graphique d'Arrhenius qui représente un mécanisme de conduction ionique par saut de sites, communément appelé «*hopping*». La valeur de l'énergie d'activation E_a est ainsi trouvée en déterminant la pente de la courbe linéaire. E_a peut être interprétée comme étant l'énergie d'excitation demandée pour déplacer un ion de sa position à une autre. Par exemple, l'énergie d'excitation nécessaire pour bouger un atome de sodium dans un cristal de NaCl est de 190 kJ·mol⁻¹. La conductivité est néanmoins très basse (i.e. 10⁻⁴ S·cm⁻¹ à 800°C)¹⁰⁶.

Si la gamme de température investiguée est large, il peut devenir nécessaire d'utiliser l'équation 1.8 afin d'obtenir une variation linéaire:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (1.8)$$

En effet, comme on peut le voir dans l'équation 1.9, il y a un lien entre la conductivité et la diffusion:

$$D = \frac{\sigma kT}{Nq^2} \quad (1.9)$$

où D est le coefficient de diffusion, σ la conductivité, k la constante de Boltzmann, T la température en kelvin, N la concentration des porteurs de charge et q la charge des ions. Ainsi, on remarque que le coefficient de diffusion D est proportionnel à σT et non à σ . Il devient donc plus approprié de représenter les données en fonction de $\ln(\sigma T)$ plutôt que $\ln(\sigma)$ à haute température car $\ln T$ devient plus important. Néanmoins, pour les verres phosphates conducteurs investigués dans le cadre du projet, la température de travail est toujours relativement faible, faisant en sorte que la variation de $1/T$ est beaucoup plus élevée que le changement dû à $\ln T$. Ainsi, $\ln T$ peut être considéré comme constant et $\ln(\sigma T)$ peut être remplacé par $\ln(\sigma)$ pour donner l'équation 1.7 qui reste une bonne approximation pour la conductivité électrique à des températures relativement faibles.

À température ambiante, les cations d'argent dans les verres AgI-AgPO₃ bougent dans un réseau de chaînes phosphates où l'élasticité est relativement basse. Vers des températures plus élevées le mouvement est thermiquement activé en suivant la loi d'Arrhenius (Eq 1.7). Lorsque des températures plus élevées que la T_g sont atteintes, le mouvement des ions est facilité car le réseau peut bouger par l'entremise des mouvements des chaînes phosphates. À ce moment, la conductivité n'est plus décrite par la loi d'Arrhenius mais par la loi du volume libre développé par Vogel, Tammann et Fulcher:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-B/k(T - T_0)) \quad (1.10)$$

où σ_0 est le facteur préexponentiel, B une constante, k la constante de Boltzmann, T la température en kelvin et T_0 la température de Vogel qui est la température où la mobilité des ions disparaît. La Figure 1.21 illustre le changement que l'on peut observer au niveau de la conductivité quand un verre de silice dopé à l'oxyde de sodium subit une transition entre un comportement du type Arrhenius et un comportement du type volume libre.

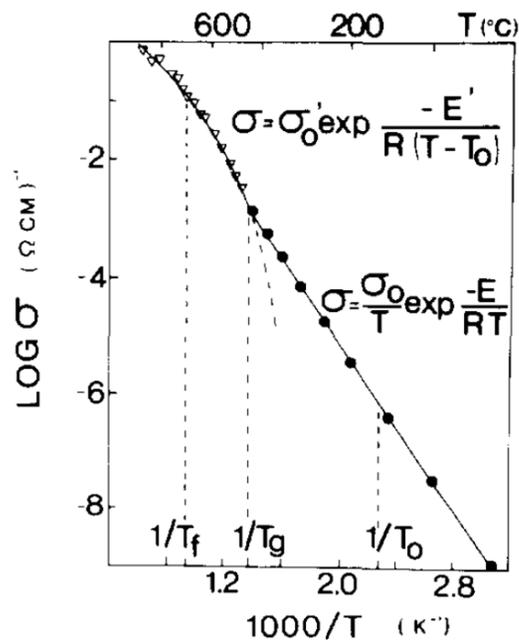


Figure 1.21 – Dépendance en température de la conductivité d'un verre de $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, démontrant la transition entre le modèle d'Arrhenius et le modèle du volume libre^{107,108}.

La conductivité et les propriétés électriques des verres conducteurs ioniques du projet ont été investiguées par spectroscopie d'impédance présentée à la section 2.4.3.

1.4.9 Les propriétés optiques des verres

1.4.9.1 Transmission optique

La propriété la plus connue des verres est leur transparence. Les verres peuvent transmettre dans l'ultraviolet (~200-400 nm), le visible (400-700 nm) et dans l'infrarouge (700-20000 nm) (Fig. 1.22). La transmission du verre s'étend de sa limite de transmission inférieure dans l'UV ou dans le visible (i.e. largeur de bande interdite optique) jusqu'à sa coupure dans l'infrarouge (i.e. coupure multiphonon). La Figure 1.22 montre les limites aux courtes et grandes longueurs d'onde de différentes familles de verre.

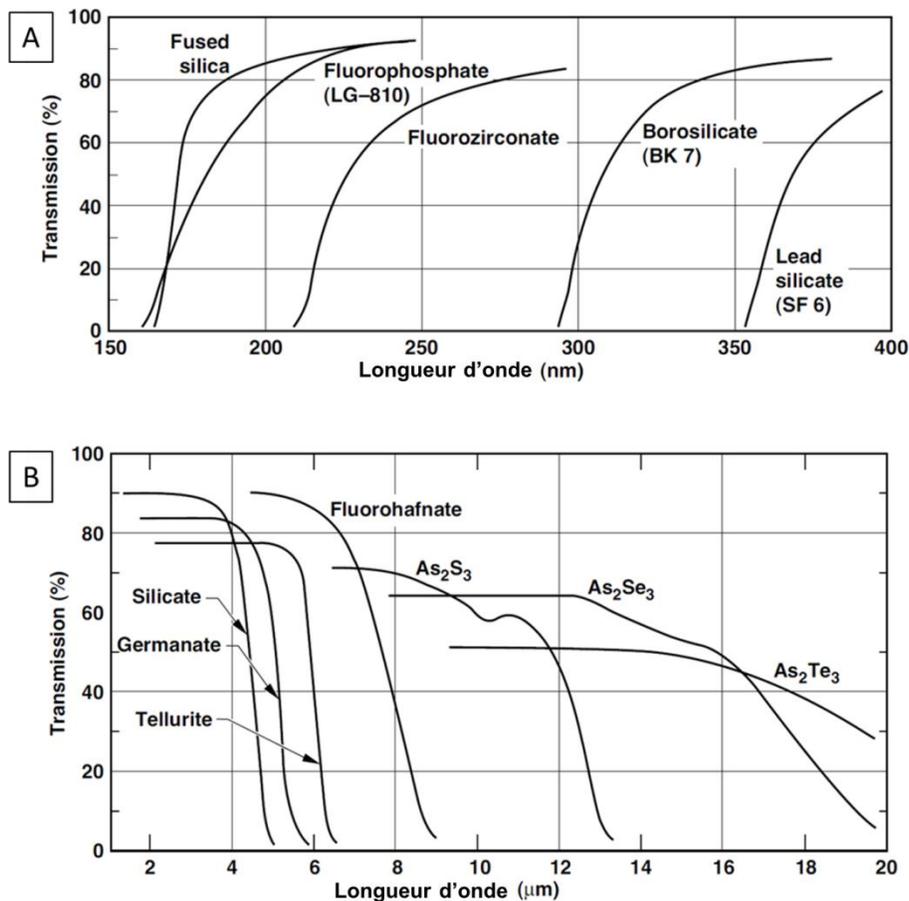


Figure 1.22 – (a) Limite d'absorption UV-Vis de verres communs (b) limite infrarouge de différents verres communs¹⁰⁹.

Lorsqu'un verre absorbe une radiation électromagnétique, un électron est excité de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction en passant au travers de sa bande interdite comme il est présenté à la Fig. 1.23.

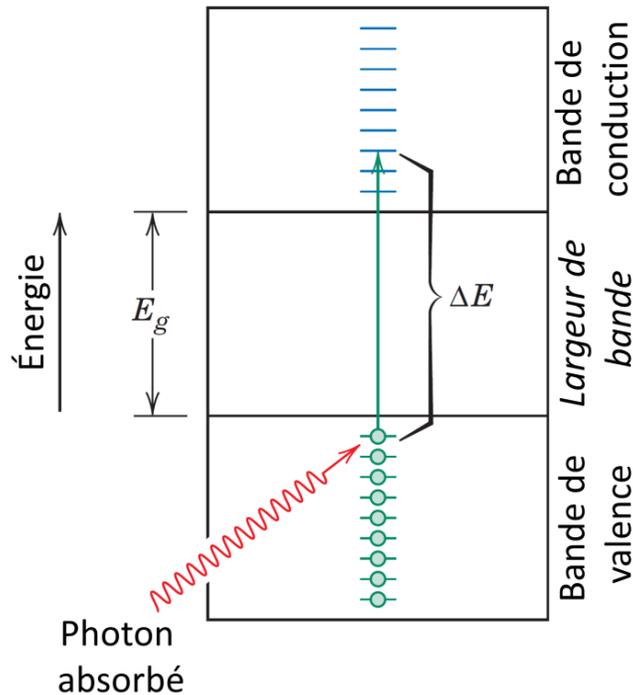


Figure 1.23 – Mécanisme d'absorption électronique d'un photon par un verre où un électron est excité et traverse la bande interdite¹¹⁰.

L'énergie d'excitation ΔE est reliée à la longueur d'onde du photon absorbé suivant l'équation de Planck-Einstein:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.11)$$

où E_g est la largeur de bande, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde. Cette excitation accompagnée de l'absorption peut prendre place seulement si l'énergie du photon est supérieure à celle de la largeur de bande, soit $hc/\lambda >$

E_g . À partir d'un spectre de transmission, le moyen le plus simple afin de déterminer la largeur de bande du verre en électronvolt (eV) consiste tout d'abord à transformer l'équation 1.11 afin d'obtenir le terme hc en unité eV au lieu du Joule. Puisque $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $h = 4.13 \times 10^{-15} \text{ eVs}^{-1}$ on obtient l'équation 1.12 :

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1241.25}{\lambda(\text{nm})} \quad (1.12)$$

Ensuite, en attribuant à λ la valeur du début de transmission du verre on détermine sa largeur de bande. À titre d'exemple, le minimum de la longueur d'onde pour la lumière visible est environ 400 nm, ce qui donne une largeur de bande de 3.1 eV. Cette valeur correspond à la largeur de bande d'énergie maximale pour qu'il y ait absorption de la lumière visible. Si la largeur de bande est supérieure à 3.1 eV, cela signifie qu'aucune lumière visible n'est absorbée et que le matériau en question est transparent et incolore. D'un autre côté, le maximum de la longueur d'onde visible est environ 700 nm, ce qui donne une largeur de bande de 1.8 eV. Ce résultat signifie que toute la lumière visible est absorbée par le mécanisme de transitions électroniques pour les matériaux qui ont une largeur de bande inférieure à 1.8 eV. Ces matériaux apparaissent donc opaques comme par exemple le verre As_2Se_3 qui a une largeur de bande d'environ 1.55 eV. Ensuite, pour certains verres dopés dont la largeur de bande est située entre 1.8 et 3.1 eV, seulement une partie du spectre visible est absorbée, ils apparaissent donc colorés. Tout matériau transparent devient opaque à une longueur d'onde donnée qui dépend de l'amplitude de son E_g . Par exemple, le diamant a un band gap de 5.6 eV et devient opaque pour des radiations avec des longueurs d'onde inférieures à 220 nm.

L'absorption de la lumière dans l'ultraviolet et dans la région visible du spectre est due aux transitions électroniques. Dans la région de l'infrarouge, l'absorption optique dans les verres est due aux transitions vibrationnelles. Ces absorptions peuvent être divisées en trois catégories : l'absorption venant des impuretés comme les espèces hydroxyles (OH), la coupure multiphonon et les vibrations structurales fondamentales.

La fréquence, ν , de l'absorption vibrationnelle d'une molécule diatomique est donnée par:

$$\nu = \left(\frac{1}{2\pi}\right)\sqrt{\frac{F}{\mu}} \quad (1.13)$$

où F est la constante de force du lien et μ est la masse réduite de la molécule donné par:

$$\mu = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right) \quad (1.14)$$

où m_1 et m_2 sont les masses des deux atomes formant la molécule. La constante de force est proportionnelle à la force du lien, alors que la masse réduite est déterminée par les masses atomiques des atomes présents. Ce modèle prédit que les absorptions vibrationnelles vont être déplacées vers l'infrarouge si les liens sont faibles ou si les masses des atomes sont larges. Le remplacement d'un atome très chargé et très petit avec une masse faible par un gros atome ayant une force de champ faible et une masse élevée résulte en un déplacement notable de l'absorption vers l'infrarouge. Ce modèle permet de mieux comprendre pourquoi les verres de chalcogénures qui sont formés de très gros atomes comme l'arsenic et le sélénium forment des verres fortement transparents dans l'infrarouge. Ainsi, selon les équations 1.13 et 1.14, la coupure multiphonon correspond à l'absorption intrinsèque du matériau qui dépend uniquement des éléments constituant le verre.

1.4.9.2 Indice de réfraction¹¹¹

Lorsqu'un faisceau lumineux heurte obliquement la surface qui sépare deux milieux plus ou moins transparents, il se divise en deux: une partie est réfléchi tandis que l'autre est réfractée, c'est-à-dire transmise dans le second milieu en changeant de direction. Ce phénomène est appelé la réfraction de la lumière et est dû au ralentissement de vitesse de la lumière d'un matériau à un autre. L'indice de réfraction n d'un matériau est défini comme étant le ratio entre la vitesse de la lumière dans le vide c et sa vitesse dans le matériau v , soit $n = c/v$. La magnitude de n , ou le degré de fléchissement, va dépendre de la longueur d'onde de la lumière. Cet effet est démontré par l'expérience de dispersion de la lumière au travers d'un prisme de verre qui donne la séparation des couleurs qui sont caractérisées par des longueurs d'onde différentes. La vitesse de la lumière dans un matériau peut être déterminée par la relation suivante:

$$v = \left(\frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \right) \quad (1.15)$$

où ϵ est la permittivité du matériau et μ sa perméabilité. En sachant que $n = c/v$ et que $c = 1/\sqrt{(\epsilon_0\mu_0)}$, on obtient l'équation 1.16:

$$n = \frac{c}{v} = \left(\frac{\sqrt{\epsilon\mu}}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} \right) = \sqrt{\epsilon_r\mu_r} \quad (1.16)$$

où ϵ_r et μ_r sont la constante diélectrique relative et la perméabilité magnétique relative, respectivement. Étant donné que la majorité des substances sont très faiblement magnétiques, $\mu_r \approx 1$ et $n \approx \sqrt{\epsilon_r}$. Ainsi, pour les matériaux transparents il y a une relation entre l'indice de réfraction et la constante diélectrique qui est dépendante de la polarisabilité des espèces contenues dans le verre. On peut donc modifier facilement l'indice en changeant la nature des espèces présentes dans le matériau. Par exemple, les verres dopés à l'iode ou au brome ont des indices très élevés en raison de leur nuage électronique très volumineux qui leur confère une polarisabilité très élevée. Puisque l'indice de réfraction est le résultat de l'interaction entre le champ électromagnétique et un

milieu donné, il est possible d'établir une relation entre le passage d'un rayon lumineux d'un milieu à un autre. Cette relation est appelée la loi de Snell-Descartes et tient compte de l'interaction différente de la lumière passant entre deux milieux différents:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (1.17)$$

Lorsque la lumière passe d'un milieu à un autre, il y aura un fléchissement de la lumière décrit par l'angle de réfraction. L'angle du rayon réfracté augmente comparé à l'angle d'incidence quand il entre dans le matériau avec l'indice le plus bas (Fig. 1.24). En connaissant l'angle d'incidence du rayon lumineux ainsi que l'indice du milieu initial, en général l'air, on peut déterminer l'indice de réfraction du matériau d'intérêt avec l'équation 1.17.

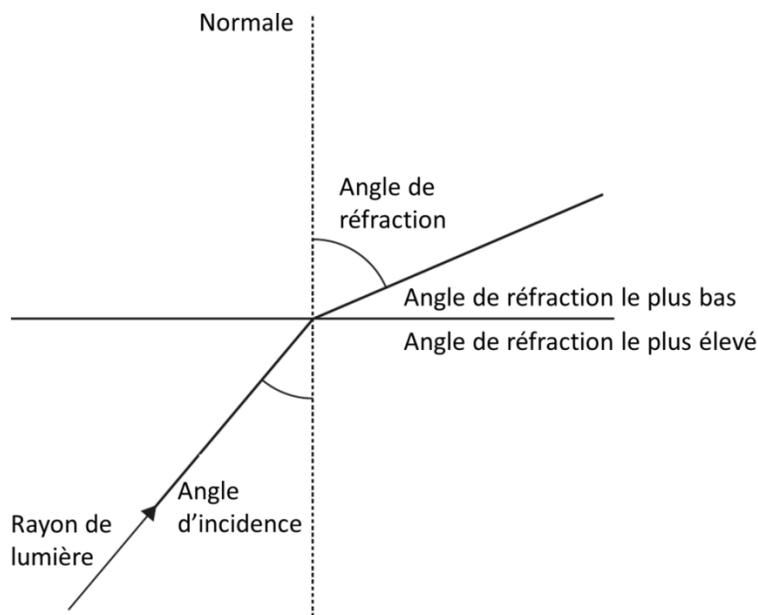


Figure 1.24 – Propagation d'une onde à l'interface entre deux milieux d'indices différents selon la loi de Snell-Descartes¹¹¹.

Lorsque la radiation passe d'un médium à un autre avec des indices de réfraction différents, une partie de la lumière est diffusée à l'interface entre les deux matériaux, même si les deux sont transparents. Cette diffusion est en fait une réflexion appelée réflexion de

Fresnel. Elle définit la fraction de la lumière incidente qui a été réfléchiée à l'interface. Elle est en partie responsable du fait que la transmission de la lumière ne peut être de 100 % à travers un verre. Si la lumière incidente est perpendiculaire à l'interface, R_f se calcule selon l'équation 1.18:

$$R_f = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2 \quad (1.18)$$

où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des deux matériaux dont n_1 est souvent l'air et est égale à 1. Si la lumière incidente n'est pas perpendiculaire à l'interface, R est dépendant de l'angle d'incidence. Ainsi, à partir de cette équation, on remarque que plus l'indice de réfraction du solide est élevé plus la réflectivité sera grande. Pour un verre de silicate typique, la réflectivité est d'environ 0.05. Comme l'indice de réfraction, la réflectivité est aussi dépendante de la longueur d'onde. Les pertes dues aux réflexions pour les verres, les lentilles ou toutes autres composantes optiques peuvent être minimisées significativement en appliquant sur la surface réfléchissante plusieurs couches minces d'un matériau diélectrique ayant un indice de réfraction bas comme le fluorure de magnésium (MgF_2) dont l'indice se trouve entre 1.36 et 1.38 dans le visible. Théoriquement, afin d'avoir le moins de réflexions possibles, l'indice de réfraction de l'antireflet doit être le plus proche possible de la moyenne géométrique ($MG = \sqrt{(n_1 n_2)}$) entre les indices des deux milieux.

L'indice de réfraction des verres a été mesuré selon la méthode du couplage de prisme présentée à la section 2.4.11.

1.4.10 Fonctionnement de base de la fibre optique¹¹¹

1.4.10.1 *La propagation de la lumière dans les trois grandes familles de fibre optique*

La fibre optique est un conduit en fibre souple et transparente qui achemine la lumière depuis une source jusqu'au point où on veut la transporter. Afin d'expliquer le fonctionnement de base de la fibre optique, la section qui suit présente trois grandes classes de fibres optiques couramment utilisées, soit les fibres multimodes, à gradient d'indice et les fibres monomodes.

Le principe se base sur la réfraction de la lumière expliquée à la section précédente. Comme nous l'avons vu, l'angle du rayon augmente quand il entre dans le matériau ayant l'indice de réfraction le plus faible. Lorsque l'angle d'incidence dans le premier matériau atteint 90° , la lumière est alors réfractée le long de la frontière entre les deux matériaux. L'angle d'incidence qui amène cet effet est appelé l'angle critique (θ_c) et se calcule comme suit :

$$n_1 \sin \theta_c = n_2 \sin 90 = n_2; \theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (1.19)$$

L'angle critique porte bien son nom puisque sa valeur est critique à l'opération d'une fibre optique. Aux angles d'incidence inférieurs à l'angle critique, le rayon est réfracté (Fig. 1.25a). Cependant, si la lumière incidente est plus élevée que l'angle critique, la lumière est réfléchi à la frontière entre les deux matériaux et retourne dans le premier matériau. La frontière entre les deux milieux agit comme un miroir. Cet effet est appelé réflexion totale interne (Fig. 1.25b). Cet effet permet donc de transmettre la lumière dans une fibre. Si la fibre a des faces parallèles et qu'elle est entourée d'un matériau avec un indice plus bas, la lumière est réfléchi le long de la fibre. Ainsi, la fibre optique est composée d'un cœur optique et d'une gaine dont l'indice est plus bas que celui du cœur.

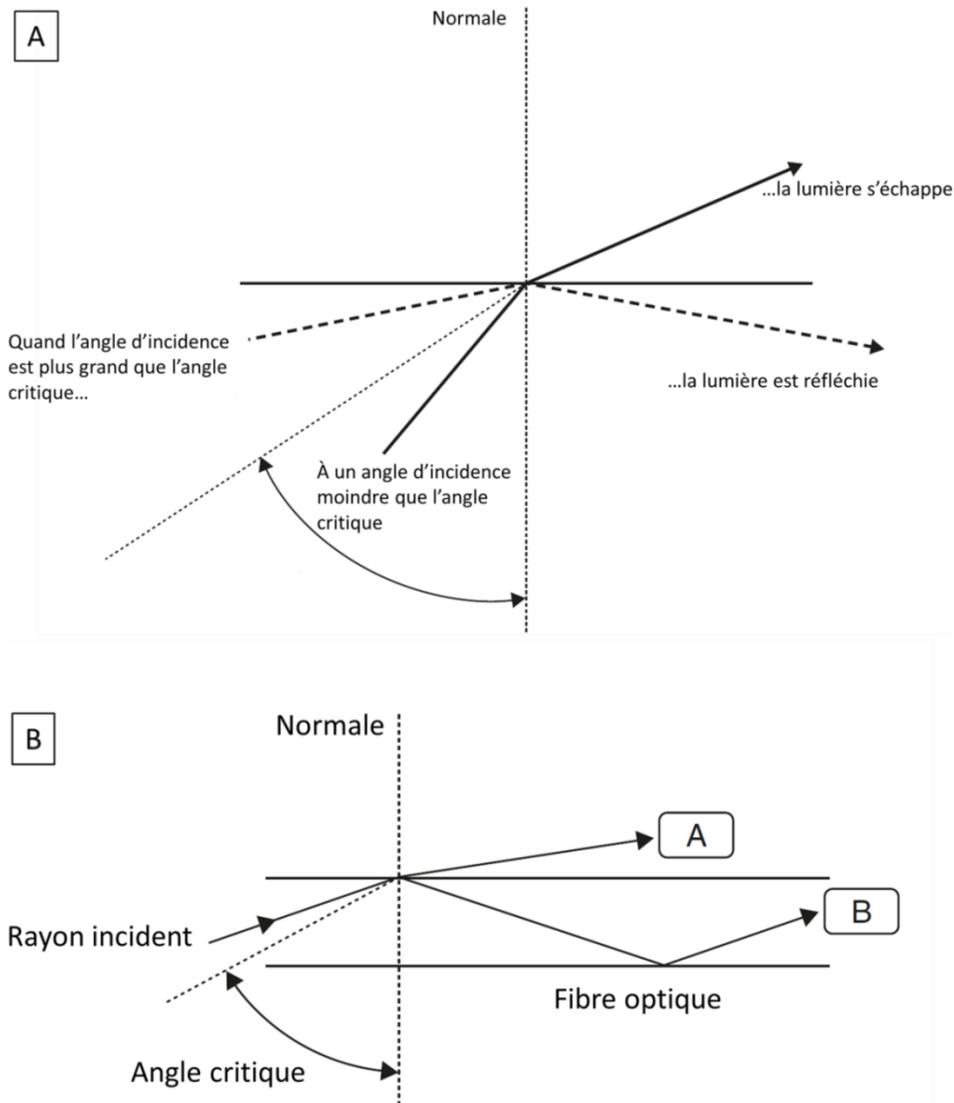


Figure 1.25 – (a) Principe de réfraction de la lumière entre deux milieux selon l'angle critique, (b) réflexion totale interne à l'intérieur d'une fibre où l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique¹¹¹.

Le phénomène de réflexion totale interne s'applique aux fibres multimodes et aux fibres à gradient d'indice (Fig. 1.26a-b). Dans le cas de la fibre multimode, le diamètre du cœur est relativement large comparé à la longueur d'onde incidente de la lumière. Le diamètre du cœur peut varier entre 50 μm et 1000 μm . Lorsque la lumière a une longueur d'onde bien en dessous de ces valeurs, elle se propage au travers de la fibre en empruntant plusieurs chemins ou modes. Avec tous les différents modes de propagation, différents

rayons voyagent selon différents chemins et prennent des temps différents pour traverser dans la fibre. Ainsi, si une impulsion courte de lumière est injectée dans la fibre, plusieurs rayons vont émaner de cette impulsion et arriveront à l'autre bout de la fibre à différents temps (Fig. 1.26a). L'impulsion de sortie sera de plus longue durée que l'impulsion d'entrée. Ce phénomène est appelé dispersion modale. Cela limite le nombre d'impulsions par seconde qui peut être transmis à travers la fibre et qui sera reconnaissable comme une impulsion séparée à la fin de la fibre. En conséquence, cela limite la bande passante de la fibre, c'est-à-dire sa capacité de transport de données. Si le débit n'est pas limité, les informations arrivent trop rapprochées et risquent de se mélanger et ne seront pas récupérables à la sortie de la fibre. Ce type de fibre est utilisé pour les applications demandant de courte longueur de fibre.

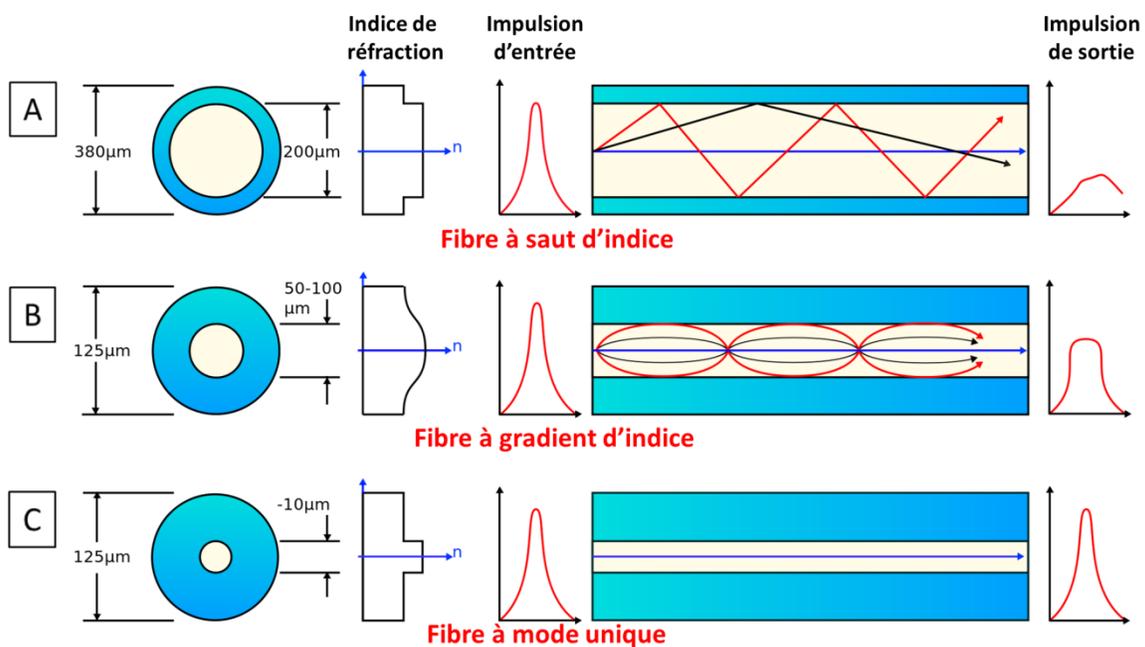


Figure 1.26 – Propagation des modes de la lumière dans une fibre (a) multimode (b) à gradient d'indice et (c) à mode unique¹¹².

Pour la fibre à gradient d'indice, il en est autrement. Dans ce type de fibre, l'indice de réfraction à travers le cœur est graduellement modifié à partir d'une valeur maximale au centre du cœur vers une valeur minimale près de l'interface cœur/gaine. Cette graduation

d'indice tire avantage du fait que la lumière voyage plus vite dans un matériau à faible indice que dans un matériau à indice élevé. Ainsi, les modes de propagation voyageant près de l'interface du cœur voyage plus vite pour une plus longue distance, alors que les modes voyageant au centre du cœur voyage plus lentement. En conséquence, les modes de propagation traversent le cœur avec approximativement le même temps. Dans ce cas précis, si une impulsion de lumière est injectée dans ce type de fibre, il y aura beaucoup moins de dispersion que dans la fibre multimode (Fig. 1.26b). Ainsi, les fibres à gradient d'indice ont l'habileté de transporter des impulsions plus rapprochées sans qu'il y ait dispersion entre eux. Ils permettent donc une plus grande capacité de transport de données.

Finalement, dans le cas de la fibre monomode, le diamètre du cœur est aux alentours de 10 μm , ce qui est beaucoup plus proche de la longueur d'onde de la lumière utilisée. Cette dimension de cœur autorise seulement un mode de propagation de la lumière dans la fibre. Dans ce type de fibres, tous les effets multimodes décrits plus haut sont éliminés. Elles peuvent donc offrir de très grande capacité de stockage et sont plus adaptées pour des applications de transport à longues distances.

Dans le cadre de ce projet, les fibres développées étaient toutes multimodes ($d \geq 125 \mu\text{m}$). Étant donné que l'application visée nécessite seulement des longueurs de fibre entre 5 et 15 cm et que le cœur optique est seulement utilisé afin d'exciter les cellules nerveuses avec un signal lumineux et non pour transmettre de l'information, la propagation multimode ne pose pas de problème. De plus, ce type de fibre est beaucoup plus facile et rapide à réaliser que les fibres à gradient d'indice et les fibres monomodes. En général la fibre multimode peut être fabriquée à partir d'une préforme cœur/gaine unique, tandis que dans le cas de la fibre à mode unique, plusieurs préformes et fibrages successifs sont nécessaires afin de réduire la taille de cœur. La fibre à gradient d'indice nécessite en général l'utilisation d'un système MCVD (*Modified Chemical Vapor Deposition*) afin de déposer des couches successives de matériaux permettant l'évolution graduelle de l'indice de réfraction.

1.4.10.2 Ouverture numérique

Avec une fibre constituée d'un cœur optique et d'une gaine, il est aussi possible de mesurer son ouverture numérique (ON). L'ouverture numérique d'une fibre est une figure représentant sa capacité à récolter la lumière. Elle est en lien avec le cône d'acceptance de la lumière qui est l'angle avec lequel la lumière est acceptée dans le cœur optique. Plus le cône d'acceptance est grand et plus la lumière pourra être introduite dans la fibre

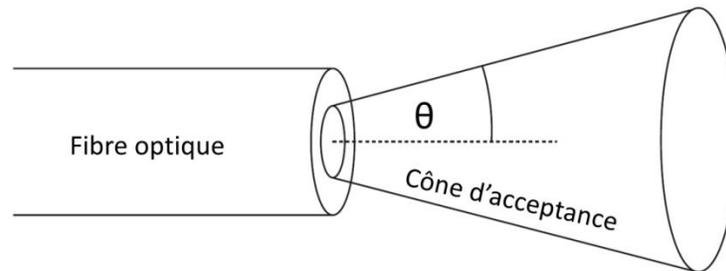


Figure 1.27 – Cône d'acceptance de la lumière d'une fibre optique¹¹¹.

L'ouverture numérique et l'angle d'acceptance sont essentiellement la même chose et ils se calculent comme suit :

$$ON = \sqrt{n_{\text{cœur}}^2 - n_{\text{gaine}}^2} \quad (1.20)$$

$$\text{Angle d'acceptance} = \sin^{-1} ON \quad (1.21)$$

où $n_{\text{cœur}}$ est l'indice de réfraction du cœur et n_{gaine} l'indice de réfraction de la gaine. Ainsi, d'après les équations 1.20 et 1.21, plus la différence entre les indices du matériau de cœur et de la gaine est grande, plus le cône d'acceptance sera élevé et plus il y aura de lumière entrant dans le cœur de la fibre.

1.4.10.3 Pertes dans les fibres optiques

Pour résumer, il existe seulement deux façons de perdre de la lumière qui se propage dans la fibre : soit la fibre n'est pas intrinsèquement assez transparente, soit la lumière est divergée dans la mauvaise direction. Tout d'abord, il peut y avoir absorption de la lumière par les impuretés. Les sources majeures d'absorption viennent des ions hydroxyles (OH) et des traces de métaux. Les ions hydroxyles sont souvent sous la forme d'eau qui peut être la cause d'énormes pertes aux alentours de 1380 nm. Dans un même ordre d'idée, les traces de métaux peuvent causer l'absorption d'énergie. Par exemple, le Fe^{2+} absorbe fortement aux alentours de 300 nm, le Co^{2+} à 500 nm, le Cu^{2+} vers 800 nm, le Cr^{3+} à 415 et 600 nm etc¹¹³.

Ensuite, il y a la diffusion Rayleigh qui peut entraîner des pertes. Il s'agit de la diffusion de la lumière provenant de petits changements localisés au niveau de l'indice de réfraction du cœur et de la gaine de la fibre. Ces changements sont localisés sur de très petites dimensions qui sont généralement en-dessous de la longueur d'onde de la lumière. Il peut s'agir d'une variation de densité due à un verre inhomogène. Il peut aussi s'agir de nanobulles d'air à l'intérieur du verre. Dans ce type de changement, la lumière sera diffusée dans toutes les directions puisque la lumière incidente se trouve à un angle moindre que l'angle critique et peut s'échapper du cœur et est perdue. Cependant, la majorité de la lumière ne perçoit pas cette discontinuité vue la petitesse de la variation. La quantité de lumière diffusée dépend de la taille de la discontinuité comparée à la longueur d'onde de la lumière. Ainsi, plus la longueur d'onde est petite plus il y a de diffusion. Par ailleurs, il y a les réflexions de Fresnel qui ont été expliquées à la section 1.4.9.2 qui peuvent contribuer aux pertes totales. De plus, il y a le fléchissement de la fibre qui peut engendrer des pertes. Un rayon de lumière qui traverse une fibre pliée subira beaucoup de pertes, car en pliant la fibre, la normale suit le fléchissement et la lumière se retrouve du mauvais côté de l'angle critique et peut s'échapper de la fibre (Fig. 1.28).

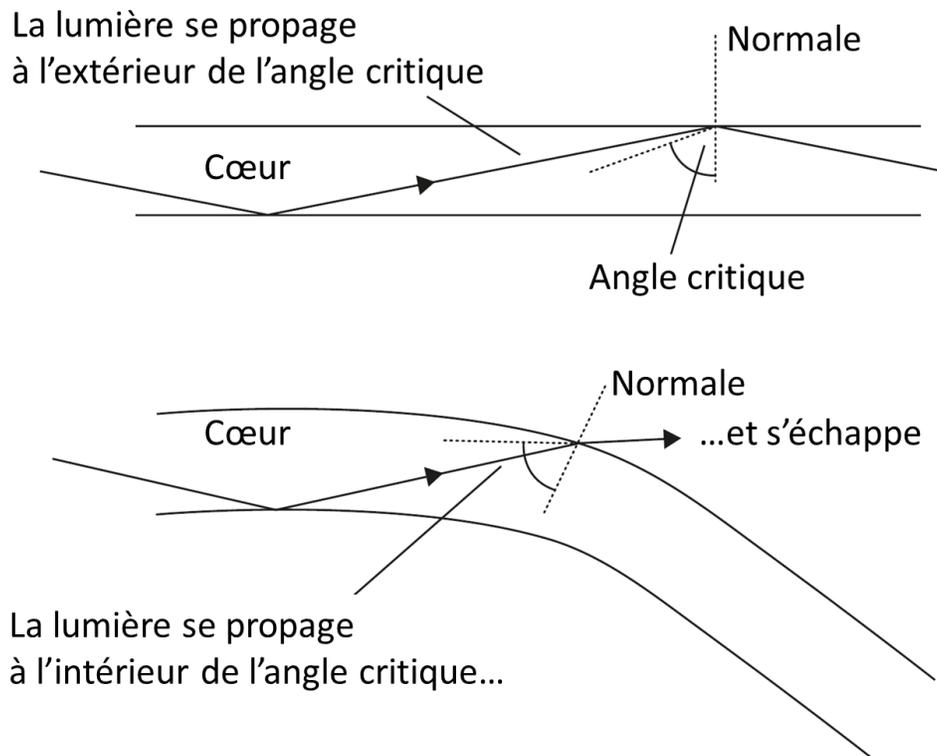


Figure 1.28 – Effet du fléchissement de la fibre sur la propagation de la lumière¹¹¹.

L'atténuation de la lumière dans les fibres est mesurée par la méthode «*cutback*» présentée à la section 2.4.12.

1.5 Références

1. Keiser, G. *Optical fiber communications*. (Wiley Online Library, 2003).
2. Miller, S. *Optical fiber telecommunications*. (Elsevier, 2012).
3. Motz, J. T. *et al.* Optical fiber probe for biomedical Raman spectroscopy. *Appl. Opt.* **43**, 542–554 (2004).
4. Utzinger, U. & Richards-Kortum, R. R. Fiber optic probes for biomedical optical spectroscopy. *J. Biomed. Opt.* **8**, 121–147 (2003).
5. Udd, E. *Fiber optic sensors*. (Wiley Online Library, 1993).
6. Egusa, S. *et al.* Multimaterial piezoelectric fibres. *Nat. Mater.* **9**, 643–648 (2010).
7. Chocat, N. *et al.* Piezoelectric fibers for conformal acoustics. *Adv. Mater.* **24**, 5327–5332 (2012).
8. Abouraddy, A. F. *et al.* Towards multimaterial multifunctional fibres that see, hear, sense and communicate. *Nat. Mater.* **6**, 336–347 (2007).
9. Konorov, S., Zheltikov, A. & Scalora, M. Photonic-crystal fiber as a multifunctional optical sensor and sample collector. *Opt. Express* **13**, 3454–3459 (2005).
10. Yildirim, A., Vural, M., Yaman, M. & Bayindir, M. Bioinspired optoelectronic nose with nanostructured wavelength-scalable hollow-core infrared fibers. *Adv. Mater.* **23**, 1263–1267 (2011).
11. Gumennik, A. *et al.* All-in-fiber chemical sensing. *Adv. Mater.* **24**, 6005–6009 (2012).
12. Stolyarov, A. M. *et al.* Enhanced chemiluminescent detection scheme for trace vapor sensing in pneumatically-tuned hollow core photonic bandgap fibers. *Opt. Express* **20**, 12407–12415 (2012).
13. Bayandir, M. *et al.* Metal – insulator – semiconductor optoelectronic fibres. *Nature* **431**, 826–829 (2004).
14. Adamantidis, A. R., Zhang, F., Aravanis, A. M., Deisseroth, K. & De Lecea, L. Neural substrates of awakening probed with optogenetic control of hypocretin neurons. *Nature* **450**, 420–424 (2007).

15. Aravanis, A. M. *et al.* An optical neural interface: in vivo control of rodent motor cortex with integrated fiberoptic and optogenetic technology. *J. Neural Eng.* **4**, S143 (2007).
16. Gradinaru, V. *et al.* Targeting and readout strategies for fast optical neural control in vitro and in vivo. *J. Neurosci.* **27**, 14231–14238 (2007).
17. Zhang, F., Aravanis, A. M., Adamantidis, A., de Lecea, L. & Deisseroth, K. Circuit-breakers: optical technologies for probing neural signals and systems. *Nat. Rev. Neurosci.* **8**, 577–581 (2007).
18. Canales, A. *et al.* Multifunctional fibers for simultaneous optical , electrical and chemical interrogation of neural circuits in vivo. *Nat. Biotechnol.* **2**, 1–10 (2015).
19. LeChasseur, Y. *et al.* A microprobe for parallel optical and electrical recordings from single neurons in vivo. *Nat. Methods* **8**, 319–325 (2011).
20. Kozai, T. D. Y. & Vazquez, A. L. Photoelectric artefact from optogenetics and imaging on microelectrodes and bioelectronics: New Challenges and Opportunities. *J. Mater. Chem. B* **3**, 4965–4978 (2015).
21. Overview of Neuron Structure and Function. *Khan Academy*. Ed. OpenStax College. Web. 30 Aug. 2016.
22. Cornel, Brent. Nervous System. *BioNinja*. Web. 30 Aug. 2016.
23. Hamill, O. P., Marty, A., Neher, E., Sakmann, B. & Sigworth, F. J. Improved patch-clamp techniques for high-resolution current recording from cells and cell-free membrane patches. *Pflügers Arch.* **391**, 85–100 (1981).
24. Sakmann, B. & Neher, E. Patch clamp techniques for studying ionic channels in excitable membranes. *Annu. Rev. Physiol.* **46**, 455–472 (1984).
25. Wolber, Peter. Patch-Clamp-Technik. *Wikipedia*. Wikimedia Foundation, 13 Nov. 2008. Web. 30 Aug. 2016.
26. Kandel, E. R., Spencer, W. A. & Brinley, F. J. Electrophysiology of hippocampal neurons: I. Sequential invasion and synaptic organization. *J. Neurophysiol.* **24**, 225–242 (1961).
27. Salzman, C. D., Britten, K. H. & Newsome, W. T. Cortical microstimulation influences perceptual judgements of motion direction. *Nature* **346**, 174–177 (1990).
28. Ditterich, J., Mazurek, M. E. & Shadlen, M. N. Microstimulation of visual cortex affects the speed of perceptual decisions. *Nat. Neurosci.* **6**, 891–898 (2003).

29. Nagel, G. Channelrhodopsin-1: A Light-Gated Proton Channel in Green Algae. *Science*. **296**, 2395–2398 (2002).
30. Nagel, G. *et al.* Channelrhodopsin-2, a directly light-gated cation-selective membrane channel. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100**, 13940–5 (2003).
31. Boyden, E. S., Zhang, F., Bamberg, E., Nagel, G. & Deisseroth, K. Millisecond-timescale, genetically targeted optical control of neural activity. *Nat. Neurosci.* **8**, 1263–1268 (2005).
32. Häusser, M. & Smith, S. L. NEWS & VIEWS Controlling neural circuits with light. *Nature* **446**, 617–619 (2007).
33. Zhang, F. *et al.* Multimodal fast optical interrogation of neural circuitry. *Nature* **446**, 633–639 (2007).
34. Douglas, R. W. & Frank, S. *A history of glass making*. (GT Foulis & co., 1972).
35. Newton, I. *Opticks: or a treatise of the reflexions, refractions, inflexions and colours of light*. (1704).
36. Faraday, M. The Bakerian Lecture: On the Manufacture of Glass for Optical Purposes. *Philos. Trans. R. Soc. London* **120**, 1–57 (1830).
37. Faraday, M. Experimental researches in electricity. *Philos. Trans. R. Soc. London* **122**, 125–162 (1832).
38. Faraday, M. The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **147**, 145–181 (1857).
39. Zachariasen, W. H. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841–3851 (1932).
40. Zarzicky, J. *Les verres et l'état vitreux*. Paris: Manson (1982).
41. Swallen, S. F. *et al.* Organic glasses with exceptional thermodynamic and kinetic stability. *Science*. **315**, 353–356 (2007).
42. Klein, L. C. *Sol-gel optics: processing and applications*. **259**, (Springer Science & Business Media, 2013).
43. Miller, M. & Liaw, P. *Bulk Metallic Glasses An Overview*. (2008).
44. Phalippou, J., Verres: Aspects théoriques. *Sciences fondamentales* **7**, 1-17 (2001).

45. Zhang, T. H. & Liu, X. Y. Experimental modelling of single-particle dynamic processes in crystallization by controlled colloidal assembly. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 2324–47 (2014).
46. Zhang, X., Bureau, B., Lucas, P., Boussard-Pledel, C. & Lucas, J. Glasses for seeing beyond visible. *Chem. - A Eur. J.* **14**, 432–442 (2008).
47. Margaryan, A. & Piliavin, M. A. *Germanate glasses: structure, spectroscopy, and properties*. (Artech House Publishers, 1993).
48. Pye, L. D., Fréchette, V. D. & Kreidl, N. J. *Borate glasses: structure, properties, applications*. **12**, (Springer Science & Business Media, 2012).
49. Averbuch, M. T. & Durif, A. Topics in phosphate chemistry. *Word Sci. Publ. London* (1996).
50. Poulain, M. Halide glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **56**, 1–14 (1983).
51. Wang, W.-H., Dong, C. & Shek, C. H. Bulk metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **44**, 45–89 (2004).
52. Fanderlik, I. *Silica glass and its application*. (Elsevier, 2013).
53. Rüssel, C. *Introduction to Glass Science and Technology. Zeitschrift für Physikalische Chemie* **208**, (1999).
54. Videau, J.-J. & 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. *ICMCB* **66** (2009).
55. Marchand, R. Nitrogen-containing phosphate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **56**, 173–178 (1983).
56. El Hadrami, A., Aouad, H., Mesnaoui, M., Maazaz, A. & Videau, J. J. Storage of toxic heavy metals in phosphate glasses: Physical and water durability properties. *Mater. Lett.* **57**, 894–898 (2002).
57. El Hadrami, A., Mesnaoui, M., Maazaz, M. & Videau, J.-J. Physical properties and chemical durability of zinc-lead-iron phosphate glasses. *Phys. Chem. news* **35**, 138–142 (2007).
58. Koudelka, L., Pospíšil, J., Mošner, P., Montagne, L. & Delevoye, L. Structure and properties of potassium niobato-borophosphate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **354**, 129–133 (2008).

59. Robinel, E., Carette, B. & Ribes, M. Silver sulfide based glasses (I). Glass forming regions, structure and ionic conduction of glasses in GeS₂-Ag₂S and GeS₂-Ag₂S- AgI systems. *J. Non. Cryst. Solids* **57**, 49–58 (1983).
60. Kawasaki, M., Kawamura, J., Nakamura, Y. & Aniya, M. Ionic conductivity of Ag_x(GeSe₃)_{1-x} (0 ≤ x ≤ 0.571) glasses. *Solid State Ionics* **123**, 259–269 (1999).
61. Anantharamulu, N. *et al.* A wide-ranging review on Nasicon type materials. *J. Mater. Sci.* **46**, 2821–2837 (2011).
62. Susman, S., Delbecq, C. J., McMillan, J. A. & Roche, M. F. NASIGLAS: A new vitreous electrolyte. *Solid State Ionics* **9**, 667–673 (1983).
63. Niyompan, A. & Holland, D. NASIGLAS structure and properties. *J. Non. Cryst. Solids* **293**, 709–714 (2001).
64. Pasciak, G., Prociow, K., Mielcarek, W., Gornicka, B. & Mazurek, B. Solid electrolytes for gas sensors and fuel cells applications. **21**, 1867–1870 (2001).
65. Zhong, T., Quan, B., Liang, X., Liu, F. & Wang, B. SO₂-sensing characteristics of NASICON sensors with ZnSnO₃ sensing electrode. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **151**, 127–132 (2008).
66. Obata, K. & Matsushima, S. NASICON-based NO₂ device attached with metal oxide and nitrite compound for the low temperature operation. *Sensors Actuators, B Chem.* **130**, 269–276 (2008).
67. Liang, X. *et al.* Ammonia sensor based on NASICON and Cr₂O₃ electrode. *Sensors Actuators, B Chem.* **136**, 479–483 (2009).
68. Morio, M., Hyodo, T., Shimizu, Y. & Egashira, M. Effect of macrostructural control of an auxiliary layer on the CO₂ sensing properties of NASICON-based gas sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **139**, 563–569 (2009).
69. Kulkarni, A. R., Maiti, H. S. & Paul, A. Fast ion conducting lithium glasses—Review. *Bull. Mater. Sci.* **6**, 201–221 (1984).
70. Malugani, J. P. & Robert, G. Preparation and electrical properties of the 0.37Li₂S-0.18P₂S₅-0.45LiI glass. *Solid State Ionics* **1**, 519–523 (1980).
71. Ohtomo, T., Hayashi, A., Tatsumisago, M. & Kawamoto, K. Glass electrolytes with high ion conductivity and high chemical stability in the system LiI-Li₂O-Li₂S-P₂S₅. *Electrochemistry* **81**, 428–431 (2013).
72. Jones, S. D. & Akridge, J. R. in *Handbook of solid state batteries and capacitors* 209–230 (1995).

73. Takada, K. *et al.* Solid-state lithium battery with graphite anode. *Solid State Ionics* **158**, 269–274 (2003).
74. Minami, T. *et al.* *Solid state ionics for batteries*. (Springer Science & Business Media, 2006).
75. Bradley, J. N. & Greene, P. D. Solids with high ionic conductivity in group 1 halide systems. *Trans. Faraday Soc.* **63**, 424–430 (1967).
76. Owens, B. B. & Argue, G. R. High-conductivity solid electrolytes: MAg_4I_5 . *Science*. **157**, 308–310 (1967).
77. Funke, K. AgI-type solid electrolytes. *Prog. solid state Chem.* **11**, 345–402 (1976).
78. Kasap, S. & Capper, P. *Springer handbook of electronic and photonic materials*. (Springer Science & Business Media, 2007).
79. Strock, L. W. Kristallstruktur des Hochtemperatur-Jodsilbers $\alpha\text{-AgI}$. *Z. Phys. Chem. B* **25**, 441–459 (1934).
80. Kowada, Y. *et al.* Chemical bonding of Ag ions in AgI-based superionic conducting glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **345-346**, 489–493 (2004).
81. Boolchand, P. & Bresser, W. J. Mobile silver ions and glass formation in solid electrolytes. *Nature* **410**, 1070–1073 (2001).
82. Minami, T., Imazawa, K. & Tanaka, M. Formation region and characterization of superionic conducting glasses in the systems $\text{AgI-Ag}_2\text{O-M}_x\text{O}_y$. *J. Non. Cryst. Solids* **42**, 469–476 (1980).
83. Minami, T. Fast ion conducting glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **73**, 273–284 (1985).
84. Minami, T., Nambu, H. & Tanaka, M. Comparison of Ionic Conductivity Between Glassy and Crystalline Solid Electrolytes in the System $\text{AgI-Ag}_2\text{O-MoO}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 467–469 (1977).
85. Minami, T., Imazawa, K. & Tanaka, M. Infrared Spectra of Superionic Conducting Glasses in the System $\text{AgI-Ag}_2\text{O-GeO}_2$. *J. Am. Ceram. Soc.* **63**, 627–629 (1980).
86. Abrahams, I. Lithium ion conductivity and thermal behaviour of glasses and crystallised glasses in the system $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$. *Solid State Ionics* **134**, 249–257 (2000).
87. Kuwano, J. Silver ion conducting glasses and some applications. *Solid State Ionics* **40**, 696–699 (1990).

88. Malugani, J. P., Wasniewski, A., Doreau, M., Robert, G. & Al Rikabi, A. Conductivite ionique dans les verres $\text{AgPO}_3\text{-AgX}$ (X= I, Br, Cl). *Mater. Res. Bull.* **13**, 427–433 (1978).
89. Novita, D. I., Boolchand, P., Malki, M. & Micoulaut, M. Fast-ion conduction and flexibility of glassy networks. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 1–4 (2007).
90. Novita, D. I., Boolchand, P., Malki, M. & Micoulaut, M. Elastic flexibility, fast-ion conduction, boson and floppy modes in $\text{AgPO}_3\text{-AgI}$ glasses. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 205106 (2009).
91. de Araujo, C. C. *et al.* Structural studies of $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy. *J. Mater. Chem.* **16**, 3277 (2006).
92. Rader, A. J., Hespenheide, B. M., Kuhn, L. A. & Thorpe, M. F. Protein unfolding: rigidity lost. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99**, 3540–3545 (2002).
93. Micoulaut, M. & Phillips, J. C. Onset of rigidity in glasses: From random to self-organized networks. *J. Non. Cryst. Solids* **353**, 1732–1740 (2007).
94. Lucovsky, G. & Phillips, J. C. Reduction of bonding constraints by self-organization in gate dielectrics for a-Si: H thin film transistors (TFTs) and crystalline Si field effect transistors (FETs). *J. Non. Cryst. Solids* **352**, 1711–1714 (2006).
95. Barre, J., Bishop, A. R., Lookman, T. & Saxena, A. Adaptability and ‘intermediate phase’ in randomly connected networks. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 208701 (2005).
96. Chakravarty, S., Georgiev, D. G., Boolchand, P. & Micoulaut, M. Ageing, fragility and the reversibility window in bulk alloy glasses. *J. Phys. Condens. Matter* **17**, L1-L7 (2004).
97. Micoulaut, M., Malki, M., Novita, D. I. & Boolchand, P. Fast-ion conduction and flexibility and rigidity of solid electrolyte glasses. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, 1–11 (2009).
98. Malugani, J.-P. & Mercier, R. Vibrational properties of and short range order in superionic glasses $\text{AgPO}_3\text{-AgX}$ (X= I, Br, Cl). *Solid State Ionics* **13**, 293–299 (1984).
99. Fontana, A. *et al.* Low-temperature optical and thermal properties of AgI-based phosphate glasses. *Philos. Mag. B* **79**, 2073–2080 (1999).
100. Palles, D., Konidakis, I., Varsamis, C. P. E. & Kamitsos, E. I. Vibrational spectroscopic and bond valence study of structure and bonding in Al_2O_3 -containing AgI– AgPO_3 glasses. *RSC Adv.* **6**, 16697–16710 (2016).

101. Wicks, J., Börjesson, L., Bushnell-Wye, G., Howells, W. & McGreevy, R. Structure and Ionic Conduction in $(\text{AgI})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$ Glasses. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 726–729 (1995).
102. Swenson, J. & Börjesson, L. Correlation between Free Volume and Ionic Conductivity in Fast Ion Conducting Glasses. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3569–3572 (1996).
103. Jacobs, K. E. *et al.* Solid-state superionic stamping with silver iodide–silver metaphosphate glass. *Nanotechnology* **22**, 425301 (2011).
104. Jacobs, K. E. & Ferreira, P. M. Painting and Direct Writing of Silver Nanostructures on Phosphate Glass with Electron Beam Irradiation. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 5261–5268 (2015).
105. Machida, N., Tanaka, H., Shigematsu, T., Nakanishi, N. & Minami, T. Mixed Anion Effect on Conductivity of the Glasses in the System $\text{AgI-Ag}_2\text{MoO}_4\text{-AgPO}_3$. *Chem. Lett.* 1755–1758 (1993).
106. Pauling, L. *General chemistry*. (Courier Corporation, 1988).
107. Seddon, E., Tippet, E. J. & Turner, W. E. S. The electrical conductivity of sodium meta-silicate-silica glasses. *J. Soc. Glas. Technol* **16**, 477 (1932).
108. Babcock, C. L. Viscosity and electrical conductivity of molten glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **17**, 329–342 (1934).
109. Weber, M. J. *Handbook of optical materials*. **19**, (CRC press, 2002).
110. Callister, W. D. & Rethwisch, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. **7**, (Wiley New York, 2007).
111. Crisp, J. *Introduction to fiber optics*. (Elsevier, 2005).
112. Mrzeon. Optical Fiber. *Wikipedia*. Wikimedia Foundation, 21 Sept. 2007. Web. 30 Aug. 2016.
113. Skoog, D. A., Holler, F. J. & Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*, ; Thomson Learning. *Inc. Toronto*, (1998).

Chapitre 2

Méthodes expérimentales de fabrication et techniques de caractérisation

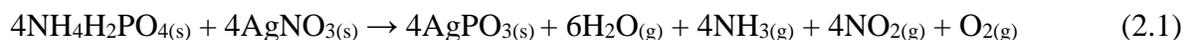
2.1 Préparation des verres conducteurs électriques dans le système AgI-AgPO₃-WO₃

La préparation des verres AgI-AgPO₃-WO₃ se fait en cinq étapes: la synthèse de la matrice vitreuse de métaphosphate d'argent (AgPO₃), le mélange et la fusion des différents composés d'iodure d'argent (AgI) et d'oxyde de tungstène (WO₃) avec l'AgPO₃, le refroidissement du verre en fusion, le recuit des verres obtenus et finalement leur polissage pour les caractérisations futures.

2.1.1 Synthèse du précurseur vitreux AgPO₃

La matrice utilisée pour les verres de cette étude est l'AgPO₃ qui est un verre permettant de dissoudre de grandes concentrations d'ions métalliques sans qu'il y ait cristallisation. Sa fabrication est relativement simple, mais nécessite un contrôle précis des paramètres de température, car ils peuvent affecter les propriétés thermomécaniques de la matrice et incidemment des verres AgI-AgPO₃-WO₃ résultants¹. Le verre AgPO₃ est synthétisé en faisant réagir le nitrate d'argent (AgNO₃) et le phosphate d'ammonium monobasique (NH₄H₂PO₄) dans un rapport massique AgNO₃/NH₄H₂PO₄ de 1.48 selon plusieurs étapes de température. Cette réaction est appelée phosphatation. Premièrement, le mélange solide est chauffé jusqu'à 300 °C selon une vitesse de chauffe de 2 °C·min⁻¹ et gardé à cette température pendant 4 h dans un creuset en alumine. Cette étape permet le

dégazage progressif du grand volume de gaz résultant de la réaction entre l'AgNO₃ et le NH₄H₂PO₄ selon les réactions suivantes:



Ensuite, le mélange est chauffé jusqu'à 350 °C avec la même vitesse de chauffe et est gardé à cette température pendant 24 h pour s'assurer d'une phosphatation complète. Finalement, le liquide est chauffé à 500 °C pour diminuer la viscosité pour la couler dans un moule en acier inoxydable. Le verre en fusion est de couleur jaune intense et devient transparent en refroidissant. Le verre AgPO₃ est ensuite réduit sous forme de poudre et entreposé dans un dessiccateur pour prévenir l'absorption de l'eau.

2.1.2 Synthèse des verres AgI-AgPO₃-WO₃

La synthèse des verres AgI-AgPO₃-WO₃ est basée sur la méthode de fusion/refroidissement. La concentration molaire de chacun des composés est déterminée selon les lois de composition suivantes: 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃, (45-x)AgI-(50+x)AgPO₃-5WO₃ et (45-x)AgI-(45+x)AgPO₃-10WO₃. Les différents composés solides constituant le verre sont ensuite mélangés dans un creuset en silice vitreuse de haute pureté et placés dans un four résistif à 1000 °C pendant 10 minutes. Un couvercle de silice est placé sur le creuset durant la fusion pour prévenir l'évaporation d'une trop grande quantité d'iode, ce qui risquerait d'altérer fortement les propriétés du verre final. L'utilisation de silice de haute pureté comme creuset de synthèse est justifiée par le fait que les composés halogénés, ici l'AgI, réagissent fortement avec les creusets constitués de métaux nobles comme le platine ou l'or. Dans le cas des creusets en alumine, ils ont fortement tendance à se dissoudre partiellement avec les verres de phosphates à haute température.

Le verre en fusion est ensuite coulé dans un moule en laiton circulaire d'un diamètre de 10 mm et d'une profondeur de 8 mm préalablement chauffé à une température proche de

la température de transition vitreuse. Le verre est laissé à cette température pendant 5 h suivi d'un lent refroidissement jusqu'à température pièce établi sur 10 h. Cette étape est appelée le recuit du verre et permet d'éliminer le stress pouvant être engendré dans le réseau vitreux suite à la coulée et au refroidissement du verre en fusion. Le polissage des verres est ensuite réalisé avec du papier de polissage en carbure de silicium (SiC) avec une taille de grain décroissante (400 et 800). Ce polissage donne des pastilles d'une épaisseur variant entre 3 – 5 mm.

2.1.3 Fabrication des préformes de verre pour l'étirement en fibre optique

2.1.3.1 *Fabrication de préformes cylindriques à base de verre 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ avec x = 12, 15.*

Les préformes cylindriques utilisées afin d'obtenir les fibres à cœur unique ou entrant dans la composition des fibres composites sont produites selon la même méthode utilisée pour les verres préparés sous forme de pastille. Les moules utilisés sont en laiton avec un diamètre de 12 mm et une longueur de 120 mm pour les préformes où $x = 12$ et avec un diamètre de 10 mm et une longueur de 70 mm pour les préformes où $x = 15$. La préforme est recuite pendant 5 h suivi d'un refroidissement sur 10 h et est polie avec du papier de polissage en carbure de silicium (SiC) avec une taille de grain décroissante (400 et 800) sur une polisseuse horizontale.



Figure 2.1 – Photographie d'une préforme polie d'un verre 45AgI-(40)AgPO₃-15WO₃.

2.1.3.2 Fabrication de préformes cylindriques creuses à base de verre $45\text{AgI}-(43)\text{AgPO}_3-12\text{WO}_3$.

Les préformes cylindriques creuses de verre $45\text{AgI}-(43)\text{AgPO}_3-12\text{WO}_3$ sont préparées en utilisant la méthode du «*rotational casting*»². Le verre fondu à 1000 °C est coulé dans un moule en laiton d'un diamètre de 12 mm et d'une longueur de 120 mm. Le moule, qui est en position verticale pendant la coulée, est intégré dans un four couplé à un système de rotation. Une fois que le mélange est coulé, le moule est mis en position horizontale et une rotation de 600 tours par minute est appliquée (Fig. 2.2a). Un tube est alors formé (Fig. 2.2b) tandis que le verre se solidifie sous la centrifugation, ce qui donne un diamètre interne égal à $(8 \pm 0.5)\text{ mm}$ pour une masse de verre égale à 48 g. Le tube est recuit pendant 5 h suivi d'un refroidissement sur 10 h et est poli avec du papier de polissage en carbure de silicium (SiC) avec une taille de grain décroissante (400 et 800) sur une polisseuse horizontale.

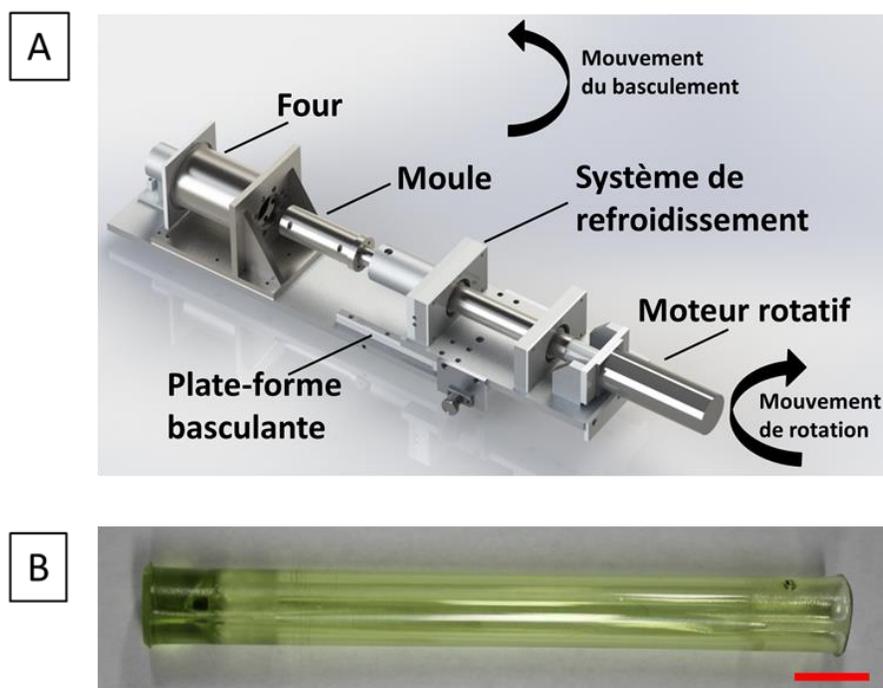


Figure 2.2 – (a) Illustration schématique du principe d'opération de la technique «*rotational casting*», (b) photographie d'un tube de verre $\text{AgPO}_3\text{-WO}_3$ fabriqué avec la technique «*rotational casting*» (échelle = 12 mm).

2.2 Fabrication des fibres optiques

La tour de fibrage utilisée pour la fabrication des fibres optiques est essentiellement constituée d'un support à préforme, d'un four, d'un contrôleur de diamètre de fibre, d'une enceinte contenant une résine d'acrylique pouvant être déposée à la surface de la fibre pour en augmenter la résistance mécanique, d'une lampe UV pour la réticulation de la résine acrylique, d'un système de traction et finalement d'un tambour permettant l'enroulement de la fibre (Fig. 2.3a). La préforme destinée au fibrage est d'abord fixée sur le support de préforme. Cette dernière est ensuite descendue dans un four résistif et chauffée jusqu'au ramollissement du verre. Lorsque que le ramollissement survient, la fibre est tirée manuellement jusqu'au système de traction pour avoir un étirement continu. Lorsque le contrôleur de diamètre affiche un diamètre de fibre constant, les paramètres d'étirement sont fixés. S'il y a lieu, un revêtement à base de résine d'acrylique est appliqué sur la fibre et durcie sous rayons ultraviolet (UV). La dernière étape est l'enroulement de la fibre sur un tambour de fibrage.

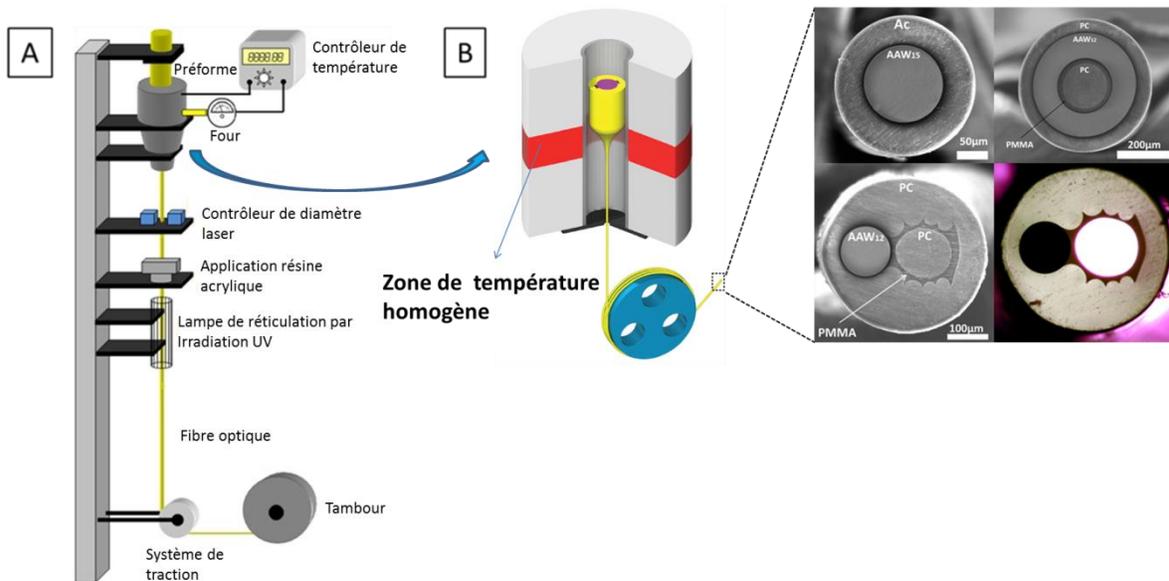


Figure 2.3 – (a) Illustration schématique du principe d'opération de la technique de fibrage par chauffage thermique^{3,4}, (b) différents exemples de sections de fibres optiques étirées au cours du projet⁵.

2.2.1 Fabrication des fibres optiques 45AgI-40AgPO₃15WO₃ (AAW15) à cœur unique de 125 et 250 μm

Pour fabriquer les fibres optiques AAW15, les préformes cylindriques en verre de 70 mm de longueur et 10 mm de diamètre (Fig. 2.1) ont été chauffées à 300 °C jusqu'à ramollissement du verre et étirées en fibre. Un revêtement de résine acrylique durcie aux UV (DeSolite DS-2015) a ensuite été appliqué à la surface des fibres. Les diamètres obtenus sont de (125 et 250 \pm 5) μm .

2.2.2 Fabrication des fibres optiques composites à double cœur et à structure en anneau

2.2.2.1 *Fabrication des fibres optiques à double cœur*

Tout d'abord, une préforme cylindrique de verre 45AgI-43AgPO₃-12WO₃ (AAW12) est étirée pour réduire le diamètre initial de 12 mm à 5.3 mm afin d'ajuster sa taille par rapport au tube de polyméthacrylate de méthyl (PMMA) d'un diamètre de 20 mm qui constitue la gaine du cœur optique de polycarbonate (PC). Les tiges de PC et les tubes de PMMA sont recuits à 120 °C pendant 24 h sous un flux d'azote pour éliminer l'eau résiduelle afin d'éviter la formation de bulles lors du fibrage. Ces matériaux sont ensuite disposés en une préforme avec un arrangement du type cercle d'Appolonius (Fig. 2.4a) afin d'optimiser l'espace lors de l'empilement des différentes tiges et tubes de PC, de verres AAW12 et de PMMA (Fig. 2.4b). Ensuite, la préforme est étirée en fibre à une température de 220 °C pour donner des diamètres de (125 et 140 \pm 5) μm pour le cœur de verre conducteur et le cœur optique de PC respectivement. La température de fibrage est fixée à 220 °C et ne doit pas être dépassée au risque de dépolymériser et décomposer le PMMA et le PC.

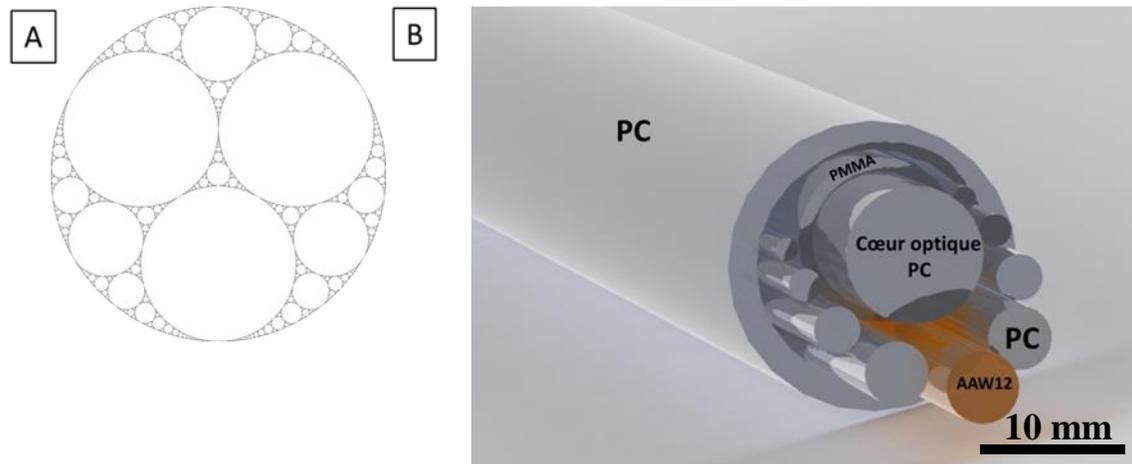


Figure 2.4 – (a) Exemple de cercle d’Apollonius⁶, (b) illustration schématique d’une coupe transversale de la préforme utilisée pour la fabrication de la fibre à deux cœurs.

2.2.2.2 Fabrication des fibres optiques à structure en anneaux

Tout d’abord, le tube de PMMA et la tige de PC ont été préalablement étirés afin d’atteindre un diamètre inférieur à celui de l’intérieur du tube de verre conducteur AAW12, soit (8 ± 0.5) mm (section 2.1.3.2). Le tube de PMMA et la tige de PC sont ensuite introduits dans le tube de verre et l’ensemble est inséré dans un tube externe de PC selon la Fig. 2.5. La préforme est ensuite chauffée à une température de $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ et est étirée sous forme de fibre donnant un anneau de PC d’une épaisseur de (45 ± 5) μm , d’un anneau de verre conducteur AAW12 d’une épaisseur de (90 ± 5) μm , d’un anneau de PMMA d’une épaisseur de (25 ± 5) μm et d’un cœur optique de PC avec un diamètre de (155 ± 5) μm .

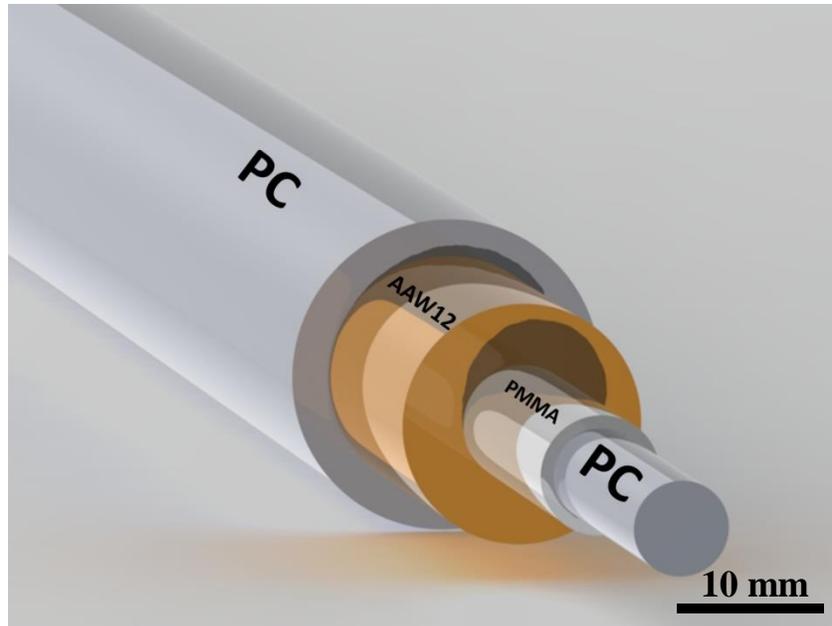


Figure 2.5 – Illustration schématique d'une coupe transversale de la préforme utilisée pour la fabrication de la fibre à anneaux.

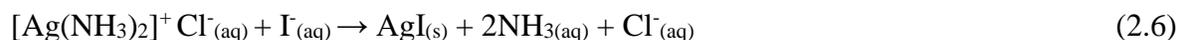
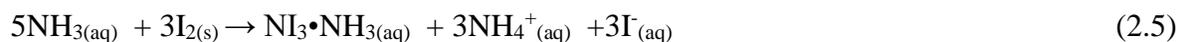
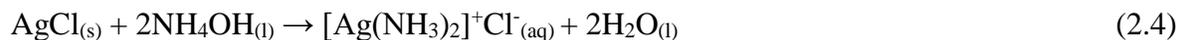
2.2.2.3 Fabrication des fibres de type «taper»

Les fibres «*tapers*» sont fabriquées à partir d'une préforme ayant la même architecture que les fibres à structure en anneaux. La préforme est étirée jusqu'à atteindre un diamètre externe d'un millimètre. Afin d'obtenir un cœur optique avec une résolution de l'ordre d'une cellule, les fibres d'un millimètre de diamètre sont ensuite étirées avec une étireuse verticale Narishige PP-93 munie d'un élément chauffant et d'un poids permettant l'étirement par gravité. La longueur des «*tapers*» obtenus peut ensuite être ajustée à l'aide d'un crayon à lame au diamant.

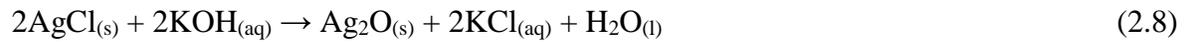
2.3 Recyclage des verres conducteurs

Cette section présente brièvement la méthode expérimentale utilisée afin de récupérer, sous forme d'iodure d'argent (AgI), la forte concentration en argent contenue dans les déchets de verres AgI-AgPO₃-WO₃.

En premier lieu, les verres sont réduits sous forme de poudre et disposés dans un bécher contenant de l'eau régale préparée selon un rapport molaire 4HCl : HNO₃ équivalent à un rapport volumique 3HCl : 1HNO₃. La réaction entre le verre et l'acide est instantanée et donne un précipité blanc de chlorure d'argent (AgCl) comme il est démontré dans l'équation 2.3 où M représente tout ce qui n'est pas le composé AgCl. Le précipité est nettoyé plusieurs fois dans l'eau distillée jusqu'à un pH neutre afin de nettoyer le précipité de toute forme d'acide et d'iode. La deuxième étape consiste à dissoudre l'AgCl dans l'hydroxyde d'ammonium sous la forme d'un complexe [Ag(NH₃)₂]⁺ incolore et soluble dans l'eau (équation 2.4). Lorsque la dissolution est complète, la solution devient transparente. Pour cette étape il est important de s'assurer qu'il n'y a plus présence d'iode, car il peut y avoir formation de triiodure d'azote (NI₃), un explosif très sensible au choc lorsqu'il est asséché (équation 2.5). Néanmoins, de très grandes quantités doivent être produites pour devenir dangereux. La dernière étape consiste à ajouter de l'iodure de potassium (KI) pour la formation d'AgI de couleur jaune jusqu'à ce qu'il n'y ait plus formation de précipité (équation 2.6). L'AgI est nettoyé plusieurs fois dans l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Le produit est ensuite asséché dans une étuve pour enlever toute trace d'eau. Le rendement de cette méthode est > 95 % avec une pureté > 99.9% (voir chapitre 6).



Après l'étape 2.3, l'AgCl peut être transformé en argent métallique après réduction dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH) et de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) (équation 2.7) ou en Ag₂O par réaction avec une solution de KOH (équation 2.8). L'Ag₂O est aussi utilisé dans les verres conducteurs électriques.



2.4 Caractérisation des verres et des fibres optiques

Plusieurs caractérisations sont nécessaires afin de bien comprendre les propriétés et le comportement des verres conducteurs électriques avant de procéder au fibrage de ces derniers. Une multitude de techniques de caractérisation ont été réalisées au cours du projet: la spectroscopie UV-Vis, la spectroscopie Raman, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la spectroscopie photoélectronique X (XPS), la réfractométrie (DRX), l'analyse élémentaire, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermomécanique (TMA), la densimétrie, la microscopie électronique à balayage (SEM), la mesure d'indice de réfraction et la mesure d'atténuation optique par «*cut-back*». Cette section vise à détailler et expliquer les principes de base de ces différentes techniques.

2.4.1 Spectroscopie UV-Vis^{7,8}

La spectroscopie UV-Vis est une technique très utilisée faisant partie des méthodes spectroscopiques de transitions électroniques utilisant des longueurs d'onde lumineuses qui sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm) et du visible (400-700 nm). Soumis à un rayonnement électromagnétique dans l'UV-Vis, les molécules, les ions et les complexes faisant parties d'échantillons gazeux, liquides ou solides peuvent subir un mécanisme de transitions électroniques faisant partie des transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, d-d et f-f. Il en résulte un spectre d'absorption qui peut ensuite être reliée à la transmittance selon la loi de Beer-Lambert. Ces transitions permettent par exemple de déterminer les bandes d'absorption de composés organiques fortement conjugués comme les chromophores et les polymères photoconducteurs⁹ et de déterminer les bandes plasmoniques de nanoparticules métalliques dont l'absorption/diffusion est dictée par la nature chimique, l'environnement diélectrique ainsi que la taille et la forme des nanoparticules¹⁰⁻¹². De plus, la spectroscopie UV-Vis permet d'établir la fenêtre de transmission UV-Vis des verres et de mesurer les différentes bandes d'absorption dues à la cristallisation et à la présence de différents dopants constitués d'ions métalliques fortement absorbants (i.e. Er^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}).

Dans le cadre de ce projet, les caractérisations UV-Vis furent réalisées avec un spectrophotomètre Cary 5000 UV-Vis-NIR double monochromateur muni d'une lampe au deutérium et d'une lampe au mercure permettant de mesurer la transmission des verres entre 175 et 3300 nm.

2.4.2 Spectroscopie Raman^{7,8}

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle complémentaire à la spectroscopie infrarouge (IR). Elle est très utilisée afin de déterminer les différentes conformations des entités constituant les matériaux vitreux. Elle requiert un changement de polarisabilité, c'est-à-dire un changement de position du nuage électronique de la molécule lors de la vibration alors que la spectroscopie IR demande un changement du dipôle de la molécule durant la vibration. Ainsi, il peut être observé que les vibrations qui sont actives en Raman ne le sont pas en IR et vice versa. La spectroscopie Raman est très sensible, non destructive, demandant d'infime volume d'échantillon et peut être utilisée sur tous les types de matériaux, peu importe leur état (gaz, liquides, solides cristallins ou non cristallins). De plus, elle est suffisamment sensible pour permettre la différenciation et l'identification de différents types d'allotropes et polymorphes (ex: carbone vitreux, diamant, graphite, graphène). Elle est basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. Ce dernier est produit par un laser continu qui est focalisé sur l'échantillon à analyser. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction très faible est diffusée. Lors de l'excitation par le photon d'énergie $h\nu$, la molécule transite dans un état virtuel et redescend au niveau réel (Fig. 2.6).

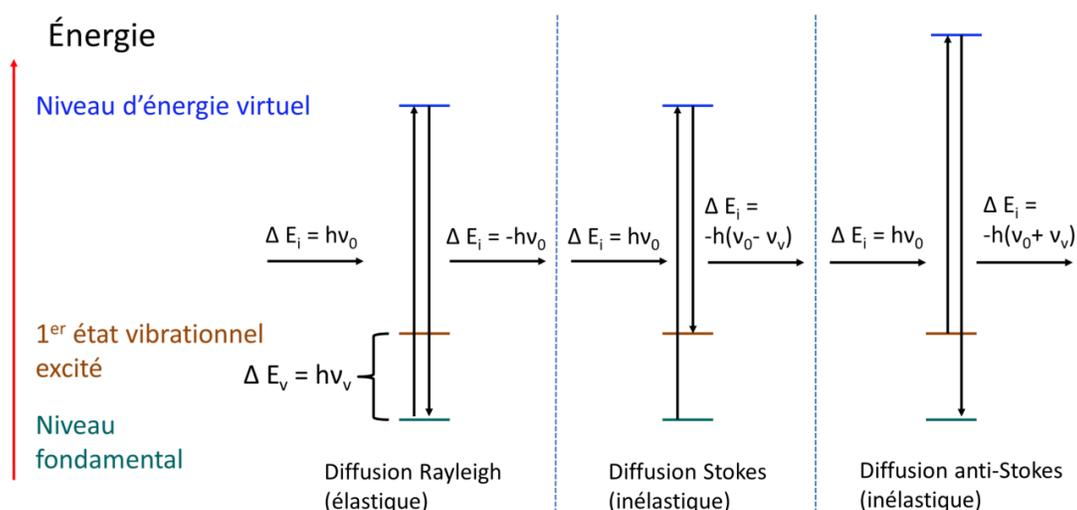


Figure 2.6 – Principe de la diffusion Rayleigh, Raman Stokes et anti-Stokes.

Une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique). Ensuite une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence: c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique) et représente environ 1 photon Raman pour 10^6 photons incidents et correspond aux diffusions Stokes et anti-Stokes (Fig. 2.6). En diffusion Stokes, la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ν_0 , il y a alors un gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule et perte d'énergie pour le photon. Dans le cas de la diffusion anti-stokes c'est le contraire qui se produit et le photon diffusé a une fréquence $\nu_0 + \nu$, il y a donc perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule et gain d'énergie pour le photon. La diffusion Rayleigh est la plus probable et la plus intense alors que les diffusions Stokes et anti-Stokes sont peu favorisées. Pour la diffusion anti-Stokes l'intensité décroît lorsque ν augmente, car la population du niveau excité diminue. En effet, la répartition des niveaux d'énergie de l'ensemble des molécules obéit à une distribution de Maxwell-Boltzmann et seules les molécules déjà dans un état excité pourront donner une transition anti-Stokes, ce qui est moins probable. Ainsi, la distribution de Boltzmann prédit que les niveaux vibrationnels de basse énergie seront les plus peuplés, résultant en des raies Rayleigh et Stokes plus intenses.

La différence de fréquence entre les rayons incidents et les rayons diffusés, appelée déplacement Raman, permet de tirer beaucoup d'informations. Premièrement, la position des bandes donne des informations sur les espèces chimiques en présence dans le matériau ainsi que leur conformation. Deuxièmement, la largeur des bandes à mi-hauteur donne de l'information sur la structure de l'échantillon (ordre/désordre structural). Finalement, l'intensité du pic donne la concentration relative des différentes espèces considérées. La figure 2.7 montre un exemple de spectres Raman permettant de différencier les différents allotropes du carbone.

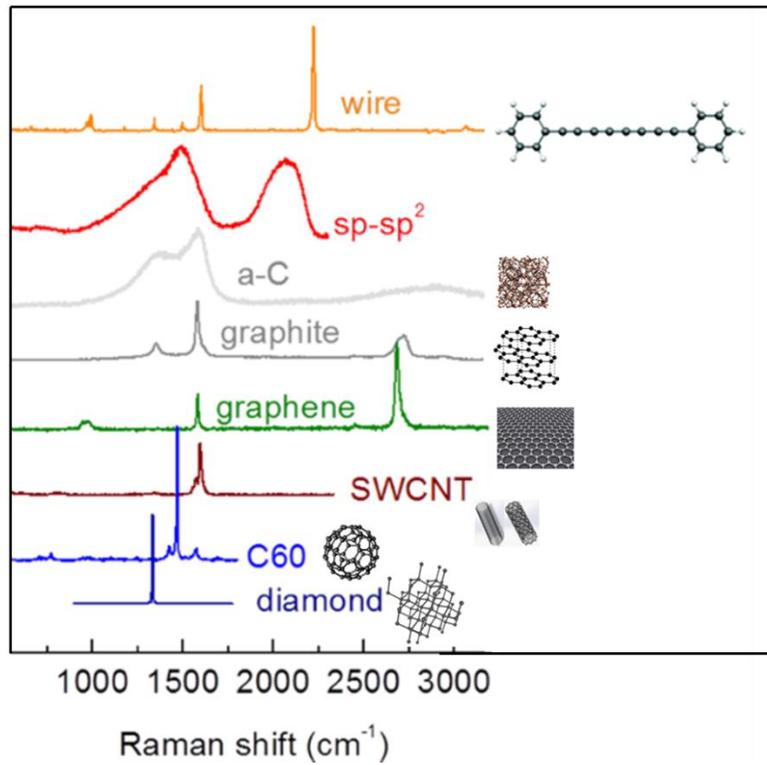


Figure 2.7 – Spectre Raman de différents allotropes du carbone¹³.

Dans le cadre de ce projet, les spectres Raman des verres conducteurs ont été obtenus avec un spectromètre Renishaw inVia couplé à un microscope Leica DM2700 dans la gamme de fréquences de 300 - 1200 cm^{-1} avec une incertitude de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. La source de lumière d'excitation est un laser He-Ne polarisé verticalement avec une longueur d'onde de 633 nm et une puissance de 17 mW. Le faisceau laser a été focalisé sur la surface des verres avec un objectif 50X.

2.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique^{14,15}

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique permettant de caractériser les propriétés électriques et les mécanismes de conduction des matériaux soumis à un courant alternatif (AC). Le terme impédance se réfère à la résistance électrique dépendante de la fréquence du courant passant dans un milieu ou dans un circuit électrique. Elle permet d'obtenir beaucoup plus d'informations comparée aux techniques en courant continu (DC) ou aux mesures prises à une seule fréquence. Elle permet notamment de distinguer plusieurs phénomènes électriques qui peuvent se produire simultanément, comme la résistance électrique, la capacitance et l'inductance. Dans la théorie DC, où la fréquence est nulle, la résistance (R) est définie selon la loi d'Ohm:

$$R = \frac{V}{I_{DC}} \quad (2.9)$$

où V est le potentiel et I_{DC} le courant continu. Avec la loi d'Ohm, un potentiel V peut être appliqué à un milieu ou un circuit, ce qui permet de mesurer le courant et de déterminer la résistance électrique qui en résulte. La résistance est le seul élément qui entrave le courant des électrons dans un circuit soumis à un courant DC. La résistance électrique est mesurée en ohm (Ω), le potentiel en volt (V) et le courant en ampère (A).

En présence d'un courant alternatif (I_{AC}) le comportement est différent et plusieurs éléments peuvent entraver le passage du courant. Il y a d'une part la résistance électrique définie comme la partie réelle de l'impédance (Z_{RE}) et d'autre part, la capacitance (C) et l'inductance (L), définie comme la partie imaginaire de l'impédance ($-Z_{IM}$) et que l'on nomme la réactance (X):

$$X = X_L - X_C \quad (2.10)$$

où X_L correspond à la réactance inductive ($X_L = \omega L$), X_C à la réactance capacitive ($X_C = 1/\omega C$) et ω à la fréquence radiale. La réactance est influencée par le déphasage entre les courbes AC du courant I et du potentiel V due à la présence d'effet capacitif et inductif. Si $X < 0$ il y a présence d'un phénomène capacitif, si $X > 0$ d'un phénomène inductif et si $X = 0$ nous sommes en présence d'un système purement résistif. Premièrement, la capacitance est la propriété d'un matériau à accumuler l'énergie sous forme de charges électriques entre les électrodes et les deux surfaces d'un matériau diélectrique lorsqu'il est soumis à un potentiel électrique. Le phénomène capacitif apparaît lorsque le potentiel est maintenu suffisamment longtemps pour qu'il y ait accumulation de charges, cet effet devient donc de plus en plus prononcé lorsque la fréquence tend vers zéro. Lorsque le courant I_{AC} passe dans une direction des charges positives s'accumulent sur une des surfaces du matériau et des charges négatives s'accumulent sur la surface opposée jusqu'à ce que le matériau atteigne sa capacité de charge maximale (mesurée en Farad). Cette accumulation de charges favorise la conduction du courant par répulsion mutuelle des charges accumulées. Ainsi, on observe une avance du courant sur le potentiel appliqué ce qui amène à un déphasage (φ) du courant avec le potentiel appliqué (Fig. 2.8).

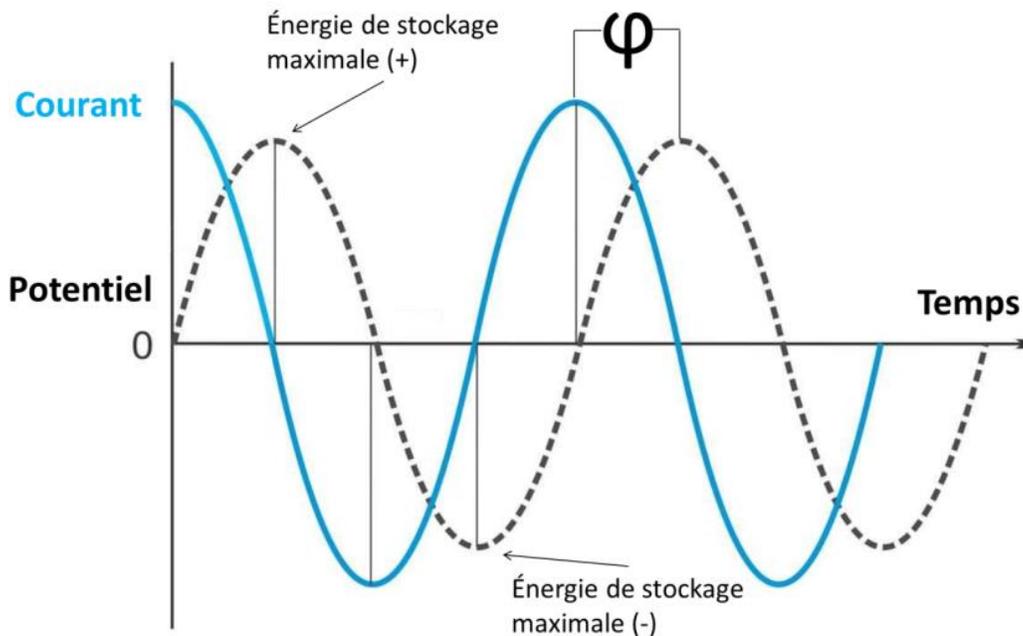


Figure 2.8 – Courbes AC pour un potentiel appliqué et le courant résultant démontrant l'effet de déphasage dû à un élément capacitif¹⁶.

L'inductance, quant à elle, est la capacité d'un matériau à conserver l'énergie sous la forme d'un champ magnétique lorsque qu'un courant électrique le traverse. Il s'agit d'un phénomène se produisant dans les matériaux conducteurs électriques électroniques comme les métaux et est intensifié si le matériau en question est sous forme de boucles comme dans le cas des électro-aimants. Le flux magnétique oscillera autour d'une inductance avec le changement de direction du courant AC. Cette oscillation de champ magnétique induit une force électromotrice (potentiel induit) dans le matériau conducteur. Par contre, ce potentiel induit est de polarité inverse à celui du potentiel appliqué, ce qui a pour effet de retarder le courant par rapport au potentiel appliqué. Cela résulte en un déphasage positif du courant par rapport au potentiel ($X > 0$) contrairement à l'effet de la capacitance (Fig. 2.8). En revanche, pour un matériau conducteur ionique, comme dans le cadre de ce projet, les phénomènes d'inductance sont très faibles et pratiquement indétectables. Ainsi, lors de la prise des mesures, si il y a présence l'inductance, cela provient du montage expérimental et non des matériaux étudiés.

Finalement, pour la résistance électrique R , il n'y a pas d'effet de déphasage, car son effet de résistance est imposé dans les deux directions du courant AC, ce qui fait en sorte que les signaux du courant AC et du potentiel V sont en phase l'un par rapport à l'autre. Ainsi, dans un système purement résistif, R est indépendant de la fréquence et $X = 0$. L'équation analogue à la résistance R pour l'impédance correspond à:

$$Z = \frac{V}{I_{AC}} \quad (2.11)$$

où Z est l'impédance, V le potentiel et I_{AC} le courant alternatif. Comme la résistance R , Z est le ratio entre le potentiel et le courant, démontrant la capacité d'un matériau ou d'un circuit à résister au passage du courant électrique quand il n'y a pas d'autre phénomène entravant le passage du courant. Par contre, étant donné que le courant alternatif induit un déphasage du courant par rapport au potentiel, cela doit être considéré dans l'équation en incluant l'angle de déphasage:

$$Z = \frac{V}{I_{AC}} = \frac{V_A \sin(\omega t)}{I_A \sin(\omega t + \varphi)} = Z_A \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (2.12)$$

où V_A est le potentiel et I_A le courant AC dont l'amplitude a été modifiée due au déphasage, ω la fréquence radiale, t le temps, φ l'angle déphasage et Z_A la magnitude de l'impédance. Ainsi, l'impédance est définie en termes de Z_A et d'angle de déphasage. De plus, puisque l'impédance est la combinaison de toutes oppositions au passage du courant provenant des résistances, des capacitances et inductances, on peut alors la représenter sous forme d'un vecteur (Fig. 2.9a)¹⁷. Elle peut être décrite par coordonnées cartésiennes par la détermination du vecteur total Z_A à l'aide de l'axe des x étant l'impédance réelle Z_{RE} (résistance R) et l'axe des y étant la partie imaginaire $-Z_{IM}$ (réactance X). La description peut aussi se faire par coordonnée polaire avec le vecteur Z_A et l'angle de phase φ .

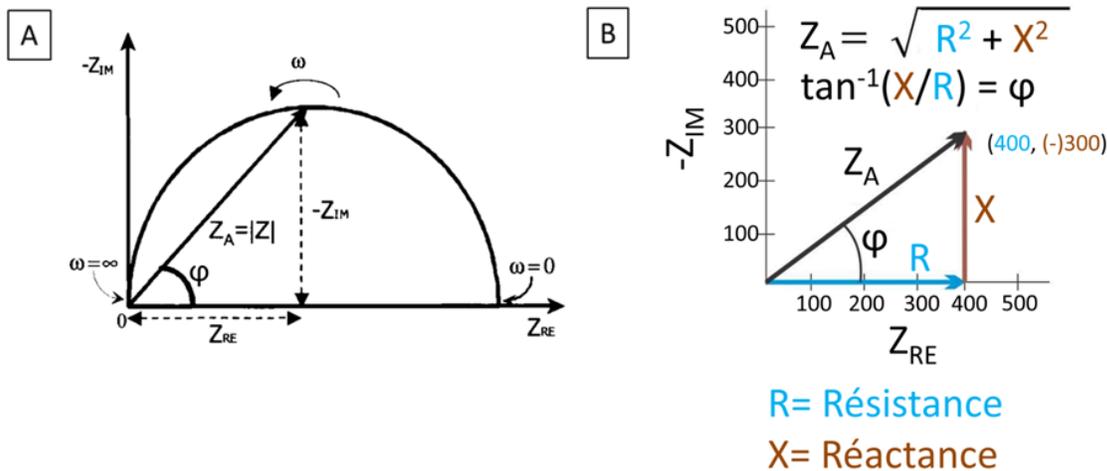


Figure 2.9 – (a) Représentation Nyquist d'une courbe d'impédance typique d'un circuit RC dont la partie réelles Z_{RE} (résistance) est l'axe des x et la partie imaginaire $-Z_{IM}$ (réactance) l'axe des y¹⁷, (b) détermination du vecteur impédance Z à l'aide des vecteurs résistance R et réactance X pour un système influencé pas une capacitance.

La Figure 2.9b permet de mieux visualiser les deux représentations. Dans cet exemple, nous avons une résistance de 400Ω et une réactance de -300Ω . Par convention, les valeurs négatives sont disposées vers le haut ($-Z_{IM}$). Par le théorème de Pythagore nous trouvons la magnitude de l'impédance Z_A qui est égale à 500Ω . Ensuite, afin de déterminer

l'angle de phase, il suffit d'appliquer la tangente inverse du rapport entre la réactance et la résistance, ce qui donne un angle de -37° .

La représentation en coordonnées cartésiennes correspond à:

$$Z = Z_{RE} + jZ_{IM} = R - jX = 400 - j300 \quad (2.13)$$

Ainsi, pour représenter cet exemple en coordonnées cartésiennes, la première valeur est la résistance (400) et la deuxième valeur la réactance (-300) dont le signe représente la présence d'une capacitance ou d'une inductance. Le signe négatif témoigne de la capacitance. La lettre j est un nombre imaginaire égal à $\sqrt{-1}$ et indique la présence d'une réactance. La représentation en coordonnées polaires implique la résistance et l'angle de phase et correspond à :

$$Z = 500 \Omega \text{ à } -37^\circ \quad (2.14)$$

Cette représentation signifie que nous avons une résistance de 500Ω où le courant est en avance et mène le potentiel par 37 degrés. Il est à noter que pour le calcul de la conductivité électrique, la magnitude de l'impédance Z_A a été utilisée tout au long du projet afin de tenir compte de tous les phénomènes Z_{RE} et $-Z_{IM}$ venant entraver le passage du courant. La table 2.1 ci-dessous résume le comportement des différents composants électriques en termes de voltage, de courant, d'impédance et de réactance.

Table 2.1 – Descriptions des différents composants électriques en terme de courant et de potentiel, de réactance et d'impédance

Élément	Élément en terme de V et I	Réactance	Impédance
Résistance (R)	$V = I \cdot R$	$X = 0$	$Z = R$
Capacitance (C)	$I(t) = C \, dV(t)/dT$	$X = 1/\omega C$	$Z = 1/(j \cdot \omega \cdot C)$
Inductance (L)	$V(t) = L \, dI(t)/dt$	$X = \omega L$	$Z = j \cdot \omega \cdot L$

Il existe deux méthodes pouvant être utilisées pour représenter l'impédance: la disposition Bode et la disposition Nyquist. La disposition Bode représente la magnitude de l'impédance en fonction de la fréquence (Fig 2.9a). Elle offre l'avantage d'avoir la magnitude de l'impédance directement, ce qui facilite le calcul pour la détermination de la conductivité électrique. De plus, dans cette disposition, la fréquence est explicite et les impédances faibles peuvent être identifiées facilement en présence d'impédance élevées. Par contre, cette disposition ne permet pas d'avoir beaucoup d'informations sur les mécanismes de conduction et sur les propriétés électriques du matériau. Dans le cas de la disposition Nyquist, le plus gros avantage est qu'elle permet d'avoir beaucoup d'informations sur tous les processus électriques qui peuvent se produire dans le matériau puisqu'elle présente la partie réelle et imaginaire (Fig. 2.10b-e). Néanmoins, la fréquence n'est pas évidente à déterminer et les petites impédances peuvent être submergées par les impédances élevées. En résumé, pour déterminer la conductivité électrique pour une fréquence donnée, la disposition Bode est la plus rapide et la disposition Nyquist est la plus appropriée pour connaître les comportements électriques du matériau.

La figure 2.10 montre quelques exemples simples de dispositions Bode et Nyquist qui permettent de mieux comprendre le type d'information qui peut être tiré des différentes dispositions. Chaque graphique peut être représenté en un circuit électrique équivalent construit avec les différents éléments électriques rencontrés dans les circuits conventionnels. Ils peuvent être disposés selon divers chemins impliquant des combinaisons en série ou en parallèle. À la Figure 2.9a, nous avons une représentation Bode typique d'un matériau se comportant comme un circuit résistance-capacité (RC) en parallèle qui dépend de la fréquence seulement à hautes fréquences. Ce comportement peut s'expliquer comme suit: à haute fréquence la température est suffisamment élevée pour donner aux ions l'énergie thermique nécessaire pour passer la barrière d'énergie demandée pour qu'ils passent d'un site vacant à un autre afin de favoriser la conduction du courant. Ainsi, la magnitude de l'impédance est fortement dépendante de la fréquence. Lorsque la fréquence diminue, il y a un point où la température est trop basse pour contribuer à la conductivité. Ainsi, la magnitude de l'impédance progresse lentement jusqu'à devenir indépendante de la fréquence. La Figure 2.10b représente une résistance

seule. La partie réelle représentant la résistance est donc fixe et indépendante de la fréquence puisqu'il n'y a pas de phénomène capacitif et $Z = R$.

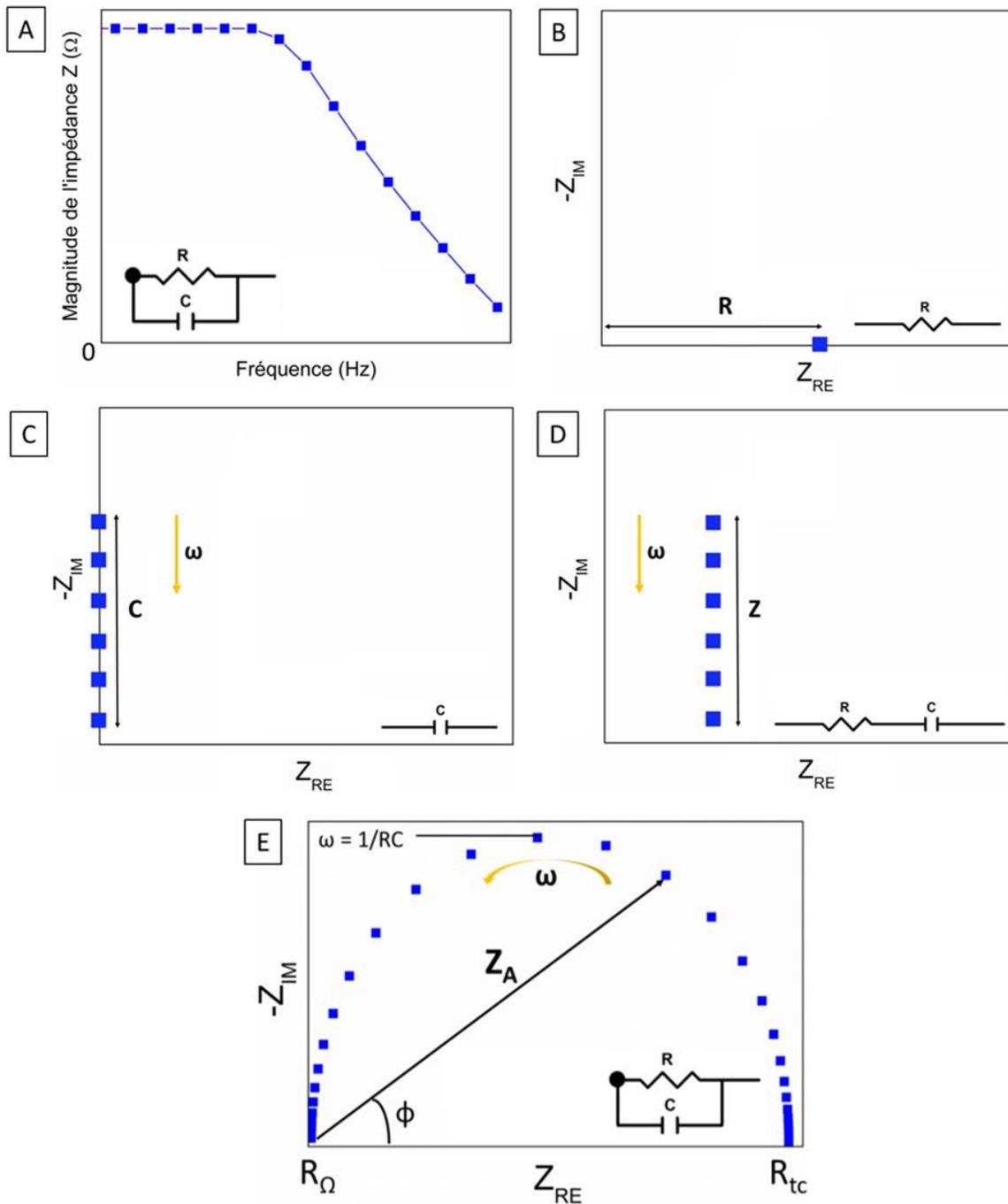


Figure 2.10 – (a) Représentation Bode d’une courbe d’impédance du type résistance-capacitance en fonction de la fréquence. Représentation Nyquist (b) d’une résistance, (c) d’une capacitance, (d) d’un circuit résistance-capacitance en série, (e) d’un circuit résistance-capacitance en parallèle.

La figure 2.10c représente une capacitance pure dont la partie réelle est nulle et la partie imaginaire évoluant de manière décroissante avec la fréquence. Ici $Z = 1/\omega C$. En combinant les Fig. 2.10b et 2.10c nous obtenons une résistance et une capacitance en série (Fig. 2.10d). Comme on peut le remarquer, l'impédance réelle due à la résistance est constante avec la fréquence alors que la capacitance est maximale à basse fréquence et nulle à haute fréquence. Ainsi, à haute fréquence il n'y a que la résistance qui contribue à l'impédance totale. La figure 2.10e présente le cas d'une résistance et d'une capacitance disposée en parallèle donnant une courbe en demi-cercle caractéristique et permettant de calculer le vecteur Z_A . Étant donné que le courant va toujours passer par le chemin où l'impédance est la plus faible, ce type de courbe démontre un exemple simple des multiples chemins que le courant peut emprunter dans un matériau donné en fonction de la fréquence. À haute fréquence l'effet de la capacitance est pratiquement nul, elle offre ainsi le parcours où l'impédance est la plus faible. À ce point la contribution à l'impédance vient majoritairement de la résistance intrinsèque du matériau R_Ω . Lorsque la fréquence diminue, l'effet de la capacitance devient de plus en plus prononcé jusqu'à atteindre un état de partage où le courant utilise autant le chemin de la résistance que celui de la capacitance, ce qui est décrit par le sommet du demi-cercle où $\omega = 1/RC$.

Lorsque la fréquence tend vers zéro, la contribution de la capacitance diminue et la réponse due à la résistance de transfert de charge augmente (R_{tc}). Quand la fréquence approche zéro, la capacitance ne conduit plus et la magnitude de l'impédance est fonction seulement de la résistance R_Ω et de la résistance R_{tc} . La résistance de transfert de charge est en lien avec le processus de transfert d'électrons d'une phase (e.g. les électrodes) à un autre (e.g. liquide, solide vitreux). Par exemple, si on prend l'électrolyse de l'eau, sur la cathode l'hydrogène est réduit sous forme de gaz H_2 . Cela prend de l'énergie pour arracher les électrons du métal de l'électrode pour être transféré aux protons pour produire l'hydrogène. Ainsi, le processus de transfert d'électrons d'une électrode aux ions d'hydrogène dans la phase liquide est associé à une résistance qui peut être mesurée en ohm. Cette résistance de transfert de charge peut aussi survenir avec un solide comme un verre où il peut y avoir transfert d'électrons dans le volume du réseau vitreux.

De plus, lorsqu'un champ électrique est appliqué à un matériau diélectrique, les charges deviennent polarisées. Il y a alors une variation de la permittivité réelle relative (ϵ') et de la permittivité imaginaire relative (ϵ''), aussi appelée le facteur de perte diélectrique, que l'on peut mesurer en fonction de la fréquence. Le terme ϵ' représente la capacité du matériau à stocker l'énergie, tandis que ϵ'' représente la capacité du matériau à dissiper l'énergie sous forme de chaleur par exemple. Il y a quatre mécanismes de polarisation diélectrique pouvant contribuer à ϵ'' : la polarisation ionique, dipolaire, atomique et électronique (Fig. 2.11).

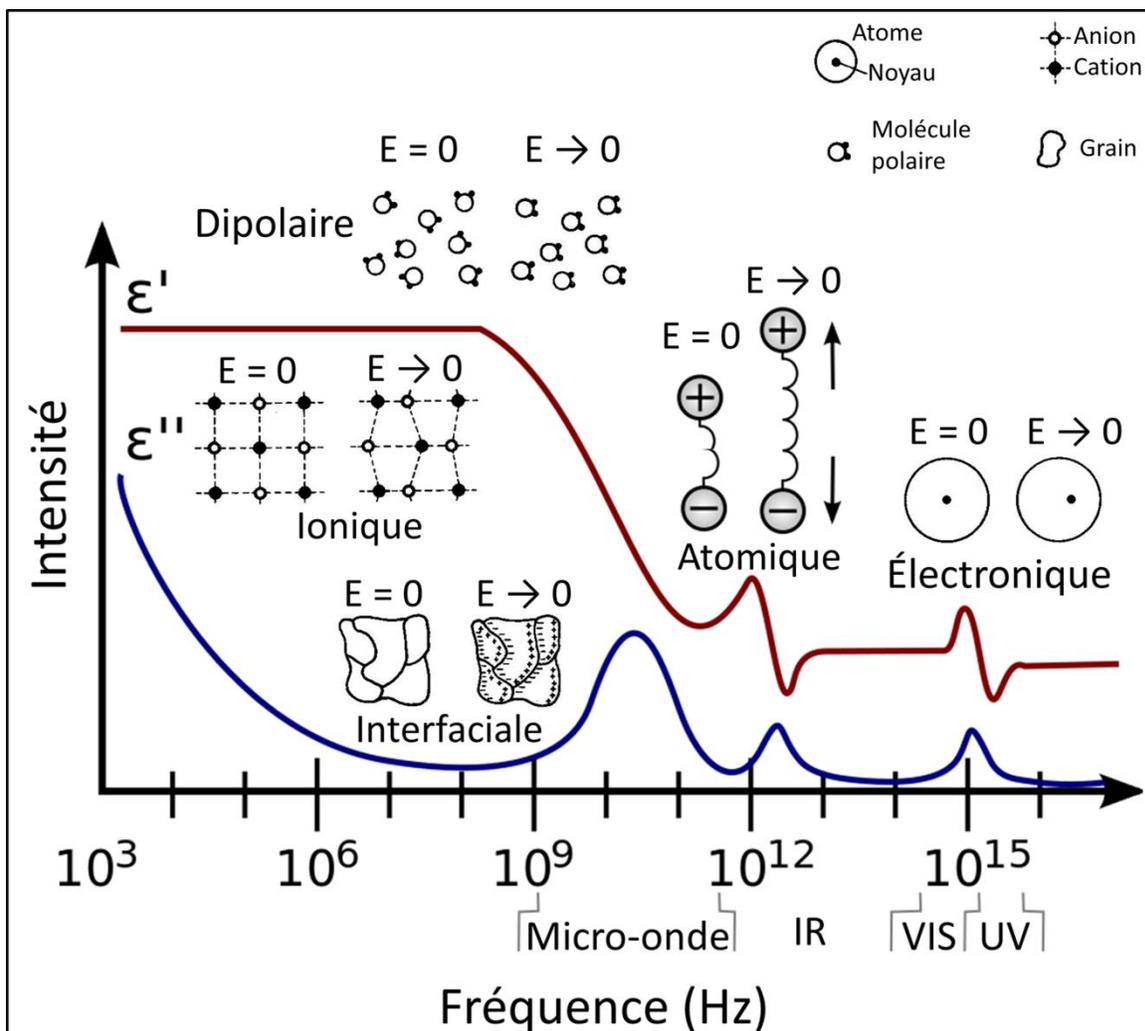


Figure. 2.11 – Spectres de la permittivité diélectrique réelle et imaginaire en fonction de la fréquence avec les différents mécanismes de polarisation diélectrique¹⁸.

À basse fréquence, la polarisation ou relaxation ionique est très forte. Elle comprend la conduction ionique et différents mécanismes de relaxation interfaciale survenant quand les transporteurs de charges sont trappés à l'interface d'un système hétérogène (e.g. électrodes/surface de verre). Lorsqu'il y a polarisation ionique, ε'' est inversement proportionnel à la fréquence, ce qui donne une pente correspondant à $1/f(\text{Hz})$ de la courbe ε'' , supportant la présence d'un mécanisme de conduction ionique. À plus haute fréquence, on peut observer la relaxation dipolaire résultant de la présence de dipôles permanents et induits qui s'alignent avec le champ électrique. Elle est surtout affectée par la température et la viscosité de son environnement. Ensuite, on peut remarquer la polarisation atomique qui correspond à une réorientation du noyau de l'atome en réponse au champ électrique. Finalement, la polarisation électronique apparaît et est due au déplacement du centre de charge des électrons par rapport au noyau sous l'effet d'un champ électrique appliqué, ce qui induit un moment dipolaire. Ce dernier type de polarisation s'établit pour tous les atomes en un temps très court et peut être détectable à des fréquences dépassant celle de la lumière visible (10^{15} Hz). En connaissant les valeurs de ε' et ε'' , la perte diélectrique relative (D_L) peut être calculée et correspond au ratio $\varepsilon''/\varepsilon'$. Ce ratio permet donc de déterminer si le matériau a tendance à dissiper ou accumuler l'énergie électrique.

Dans le cadre de ce projet, les caractérisations électriques ont été effectuées en courant alternatif pour tous les verres sous forme de pastilles avec un spectromètre d'impédance Solartron 1260A opérant sur une plage de fréquence entre 10 μHz et 32 MHz et une précision de 0.1 % (Fig 2.12a). Le support à échantillon utilisé est un Probostat TM (Norecs) comprenant deux électrodes de platine agissant comme matériau inerte pour prévenir toutes réactions d'oxydo-réduction avec l'échantillon à analyser (Fig 2.12b). La méthode des deux pointes fut utilisée avec un dispositif de mesure à 4 terminaux qui permet d'éliminer les résistances parasites provenant de l'appareil ou des fils utilisés pour les branchements entre le support et le module de mesure. Le four utilisé pour les mesures en fonction de la température est un four résistif de chez Mellen permettant d'atteindre une température de 1000 °C (Fig 2.12a). Les caractérisations électriques pour les fibres ont été réalisées avec le même spectromètre, mais avec un support à fibre standard muni d'électrodes en acier inoxydable.

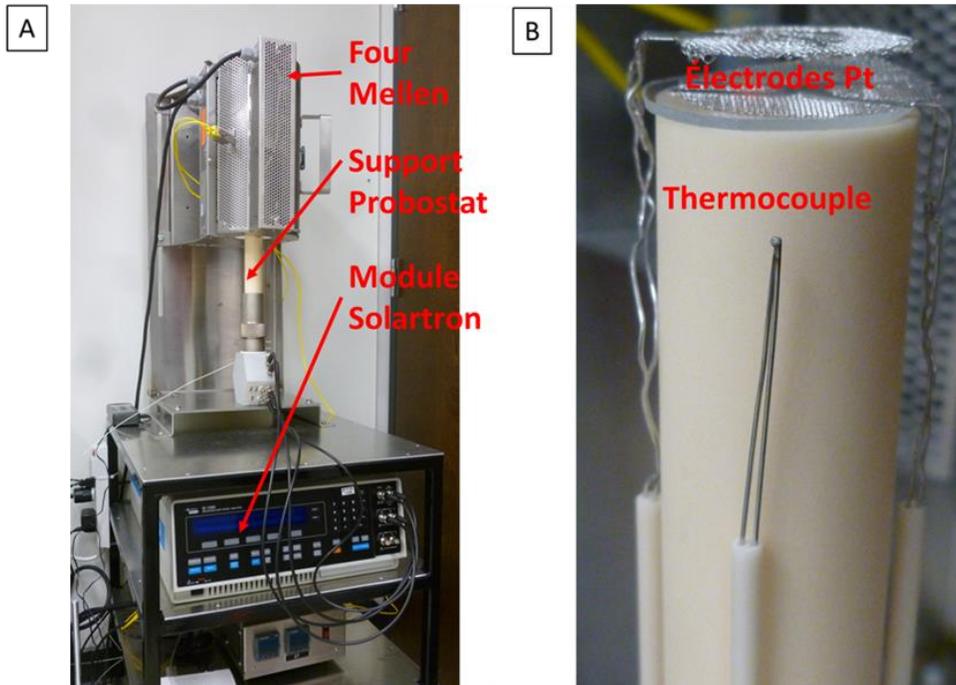


Figure. 2.12 – (a) Spectromètre d'impédance Solatron 1260A muni d'un four résistif Mellen et d'un support à échantillon Probostat, (b) électrodes de platine utilisées lors des mesures en fonction de la température.

2.4.4 Spectroscopie photoélectronique X¹⁹

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) est une technique se basant sur la formation de photoélectrons permettant de déterminer la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur variant de 0 nm à 10 nm. Tous les éléments avec $Z \geq 3$ sont détectables avec une limite de détection de l'ordre de 10^{-4} .

Le principe de fonctionnement consiste à irradier l'échantillon avec des rayons X monochromatiques provoquant l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Lors de l'interaction des photons X avec l'atome, une partie de leur énergie sert à rompre la liaison, correspondant à l'énergie de liaison (E_l). L'énergie de liaison peut être définie comme la différence d'énergie entre l'état initial et final après que le photoélectron ait quitté l'atome. Le reste de l'énergie est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique (E_c). Si leur énergie cinétique est suffisante, ils sont extraits du matériau et passent dans le vide (Fig. 2.13).

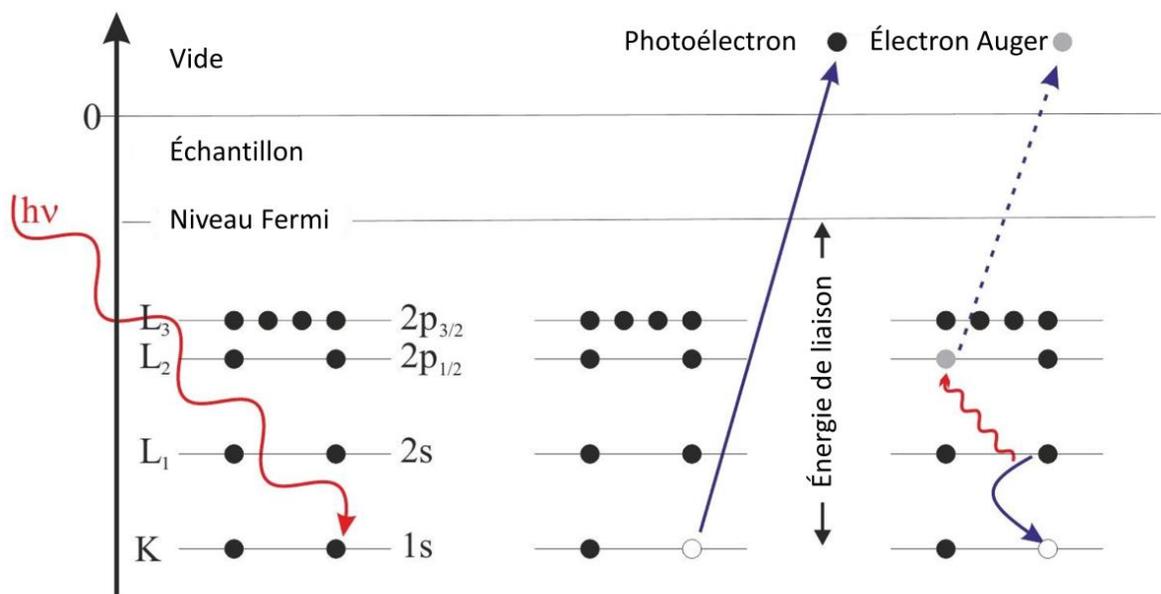


Figure. 2.13 – Illustration schématisée du principe physique à la base de la spectroscopie photoélectronique X impliquant les photoélectrons et les électrons Auger. Le niveau de Fermi correspond à une énergie de liaison égale à zéro²⁰.

L'énergie cinétique de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. L'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet de déterminer leur énergie de liaison ($E_l = h\nu - (E_c + \phi)$). Ici, ϕ est défini comme le travail de sortie qui correspond à l'énergie minimale pour arracher un électron d'un solide à un point situé immédiatement à l'extérieur de la surface du solide, c'est-à-dire le niveau de Fermi. Puisque chaque élément a une panoplie unique d'énergie de liaisons provenant des nombreuses orbitales le constituant, les pics XPS sont caractéristiques de la nature des éléments présents dans l'échantillon et de leurs états d'oxydation.

De plus, la photoionisation engendre normalement l'émission d'un électron supplémentaire: l'électron Auger. Les électrons Auger peuvent aussi être émis en raison de la relaxation de l'ion excité suite à la photoémission (Fig. 2.13). Les électrons Auger sont émis environ 10^{-14} s après l'effet photoélectrique. Dans le processus Auger, un électron externe transige dans l'orbitale vacante de cœur et un deuxième électron est émis simultanément, supportant l'excès d'énergie. Les électrons Auger ont une énergie cinétique égale à la différence d'énergie entre l'ion initial et l'ion final doublement chargé. Ces électrons sont donc complémentaires aux photoélectrons et peuvent être analysés pour corréler l'analyse photoélectronique.

Dans le cadre de ce projet, un spectromètre Axis-Ultra de Kratos (UK) fut utilisé afin de déterminer l'état d'oxydation de l'argent (Ag) présent dans le verre conducteur afin de confirmer sa présence sous forme ionique. Cet appareil est pourvu d'un analyseur électrostatique de grand rayon, d'une source de rayons X double Al-Mg sans monochromateur et d'une source Al avec monochromateur. Le système dispose aussi d'un canon à électrons de très basse énergie pour la neutralisation de la charge électrostatique importante qui apparaît sur les échantillons électriquement isolants lors de leur exposition au faisceau de rayons-X monochromatiques. Ce spectromètre est installé dans un système à vide dont la pression de base est de 5×10^{-10} Torr. Tous les spectres ont été enregistrés avec une source Al monochromatique à une puissance de 300 W.

2.4.5 Analyse élémentaire par microsonde de Castaing²¹

La microsonde de Castaing ou «*electron probe micro-analyser*» (EPMA) permet de faire l'analyse élémentaire qualitative et quantitative à l'échelle du micron tout en nécessitant une faible quantité de matériau. Elle permet donc de déterminer la concentration des éléments constituant un matériau pour en déterminer la stœchiométrie. Le principe de fonctionnement consiste à bombarder un échantillon avec des électrons qui vont céder une partie de leur énergie cinétique aux atomes. Ce transfert éjecte un électron de l'atome qui se retrouve dans un état excité. Si l'électron éjecté est un électron de cœur, un électron de la périphérie remplace l'électron éjecté tout en émettant un photon X (Fig. 2.14). Puisque la configuration électronique est caractéristique de chaque élément, la longueur d'onde et l'énergie de ce photon X donnent des informations sur la nature des éléments chimiques présents dans l'échantillon (analyse qualitative). La concentration d'un élément donné est déterminée par comparaison des intensités des pics de rayonnement X avec une référence (analyse quantitative).

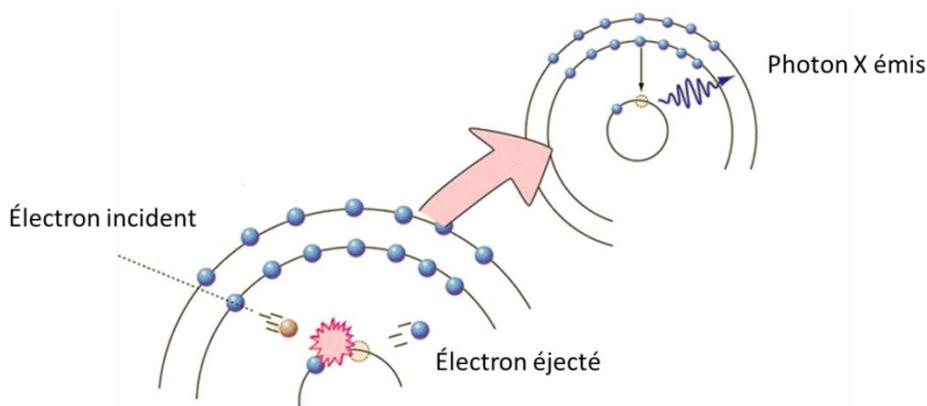


Figure. 2.14 – Illustration schématique du principe physique à la base de l'analyse par microsonde de Castaing²².

Dans le cadre de ce projet, la stœchiométrie des verres a été déterminée avec une microsonde de Castaing CAMECA-SX100 (France). L'analyse a été réalisée par analyse dispersive en longueur d'onde (WDS) avec une microsonde à électron (EPMA) à un potentiel de 15kV et un courant de 20 nA.

2.4.6 Diffractométrie²³

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique pour déterminer la nature structurale des matériaux. Comme dans le cas de plusieurs types de radiation électromagnétique, l'interaction entre le vecteur électrique des radiations X et les électrons de la matière résulte en une diffusion de lumière. Lorsqu'un rayon X entre en collision avec la surface d'un cristal avec un angle θ , une portion est diffusée par la couche d'atomes à la surface. La portion non diffusée du rayon pénètre dans la seconde couche d'atomes où encore une fois une partie est diffusée et le reste poursuit son chemin à la troisième couche et ainsi de suite (Fig. 2.15). Quand les rayons X sont diffusés par un environnement ordonné dans un cristal, des interférences constructives ont lieu parmi les rayons diffusés puisque les distances entre les centres diffusés sont du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde de la radiation utilisée. Le résultat est donc la diffraction, qui permet de déterminer la structure du cristal.

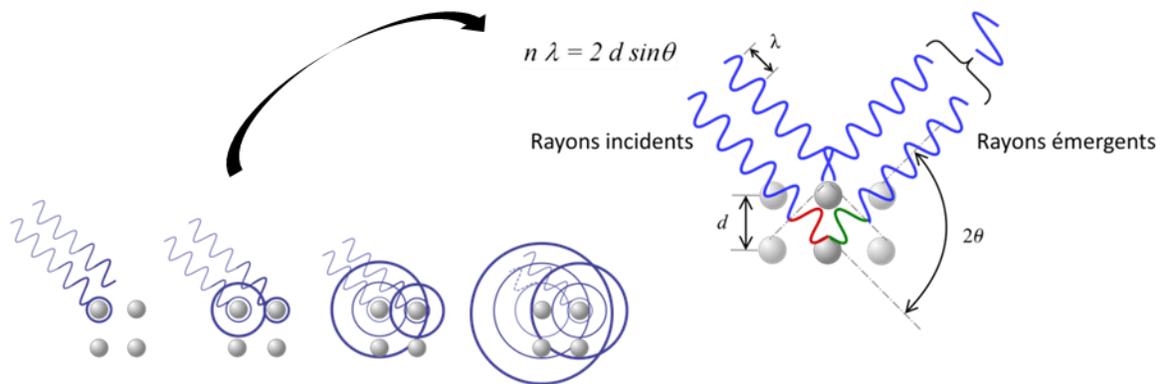


Figure. 2.15 – Diffraction des rayons X en interférence constructive par un cristal²⁴.

En 1912, W. L. Bragg détermina une équation permettant de faire la relation entre la longueur d'onde incidente (λ), la distance entre les différents plans cristallins (d) et l'angle de Bragg représentant l'angle entre les rayons incidents et les plans d'atomes (θ):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.15)$$

Les rayons X sont diffractés en provenance du cristal seulement si l'angle d'incidence satisfait $\sin \theta = n\lambda/2d$. À tous les autres angles, des interférences destructives se produisent. Ainsi, les exigences pour que la diffraction des rayons X ait lieu sont: l'espace entre les couches d'atomes doit être du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de radiation et les centres diffusants doivent être distribués selon un ordre très élevé. En conséquence, la diffraction des rayons X permet non seulement de caractériser les matériaux cristallins, mais elle permet aussi de confirmer l'existence de l'état non-cristallin dont il est question dans les verres. En effet, puisque les matériaux non cristallins impliquent une structure totalement désordonnée à grande distance (i.e. $> 2,5$ nm), il y a peu d'interférences constructives et les rayons X sont diffusés dans toutes les directions, ce qui résulte en une courbe de diffraction très diffuse contrairement à ce que l'on peut observer pour un cristal. La Figure 2.16 représente la diffraction des rayons X pour la silice dans son état cristallin (quartz) et vitreux qui démontre clairement la différence au niveau structural entre les deux états.

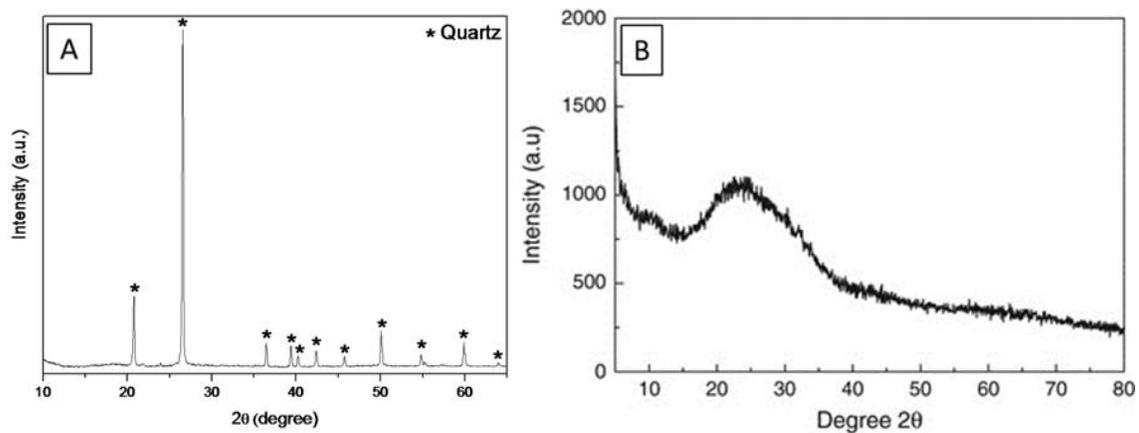


Figure 2.16 – (a) Diffraction des rayons X pour la silice dans l'état cristallin (quartz)²⁵, (b) diffraction des rayons X pour la silice dans l'état vitreux²⁶.

Dans le cadre de ce projet, les caractérisations DRX sur les verres ont été réalisées sur un diffractomètre X-ray Bruker D8 Advance (rayonnement $\text{CuK}\alpha 12$) équipé d'un détecteur linéaire Vantec-1. Les mesures de diffraction ont été recueillies sur une plage 2θ se situant entre $2-70^\circ$ avec un pas de $0,0245^\circ$ (4 s/étape de comptage).

2.4.7 Calorimétrie différentielle à balayage²⁷

La calorimétrie à balayage est une technique utilisée pour étudier les transitions thermiques existant dans un matériau soumis à un chauffage constant, comme le point de fusion, la transition vitreuse et la cristallisation. La technique DSC est très importante dans la science des verres, car elle permet de déterminer la température de transition vitreuse et sa température de cristallisation. En général, la différence de température entre la température de cristallisation et la température de transition vitreuse ($\Delta T = T_x - T_g$) doit être plus élevée que 100 °C pour que le verre soit considéré pour le fibrage sans qu'il y ait de cristallisation. Le principe d'analyse DSC consiste à mesurer la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et une référence lorsque les deux sont soumis à un chauffage constant qui est de 10 °C·min⁻¹ dans notre cas. La différence de température entre la référence et l'échantillon est obtenue en fonction de la température. En l'absence de toute différence thermique entre la référence et l'échantillon, le flux de chaleur mesuré est égal à zéro. Quand un événement thermique se produit, comme le changement de chaleur spécifique lors de la transition vitreuse, l'énergie libérée lors de la cristallisation, l'absorption de chaleur durant une transition de phase ou la chaleur de réaction d'un processus chimique comme l'oxydation, la température de la référence et de l'échantillon est différente. Cette différence indique qu'il y a un changement qui s'est produit dans l'échantillon, en assumant que la référence est totalement inerte, où ne peut se produire aucun événement thermique. Avec ces changements thermiques, une courbe de flux de chaleur en fonction de la température apparaît avec des pics représentant les événements thermiques exothermiques (émanation de chaleur) et endothermiques (absorption de chaleur) se produisant dans le matériau. À titre d'exemple, la Fig. 2.17 représente une courbe idéale de différents événements thermiques pouvant se produire dans un matériau vitreux ayant subi une rampe de température linéaire dans un creuset en aluminium. La première inflexion de la courbe représente la transition vitreuse qui indique un changement discontinu dans la chaleur spécifique du matériau, qui se produit lorsque le matériau vitreux passe de l'état solide à l'état liquide surfondu dans la région de la transformation vitreuse, ce qui explique la nature endothermique de l'inflexion.

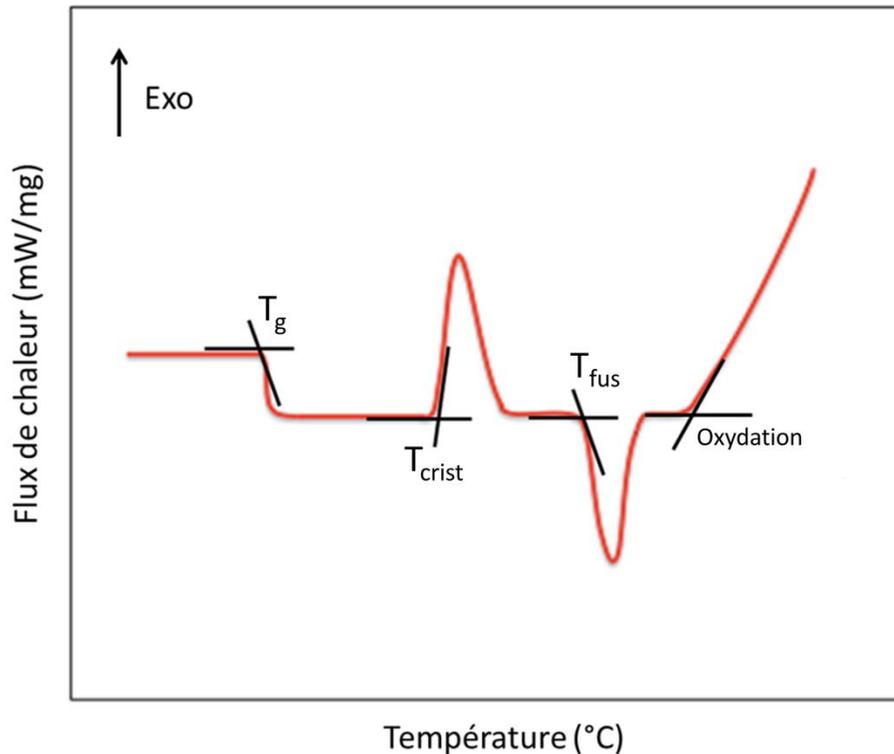


Figure 2.17 – Illustration schématique d’une courbe DSC idéale d’un verre démontrant les évènements associés à des transitions de phase particulières²⁸.

Le deuxième phénomène rencontré lors du chauffage d’un matériau vitreux, est la cristallisation. Étant donné que les matériaux vitreux sont des solides métastables, ils tendent vers une structure cristalline avec le temps. En absorbant l’énergie thermique, les atomes et molécules du réseau vitreux se réarrangent pour former un cristal et il y a émanation de chaleur (exothermique). Cette cristallisation est ensuite suivie d’une fusion (endothermique) due à l’absorption continue de chaleur. Si le liquide en fusion est continuellement chauffé, on peut aussi observer des réactions d’oxydation s’il y a réaction entre le liquide et le creuset en aluminium.

Dans le cadre de projet, les propriétés thermiques ont été caractérisées avec un appareil DSC 404 *F3 Pegasus*[®] de chez Netzsch (Allemagne). Cet appareil possède deux fours, un en argent (Ag) et l’autre en carbure de silicium (SiC), permettant de faire varier la température entre -120 °C et 1500 °C. Le four de SiC a été utilisé pour toutes les mesures

sous flux d'azote entre 25 °C et 600 °C. Le support à échantillon en platine (Pt) est constitué de deux réceptacles connectés à des thermocouples afin de pouvoir mesurer les variations de température. Les creusets utilisés pour tous les résultats présentés en DSC pour la référence et pour disposer les échantillons sont constitués d'aluminium (Fig 2.18).

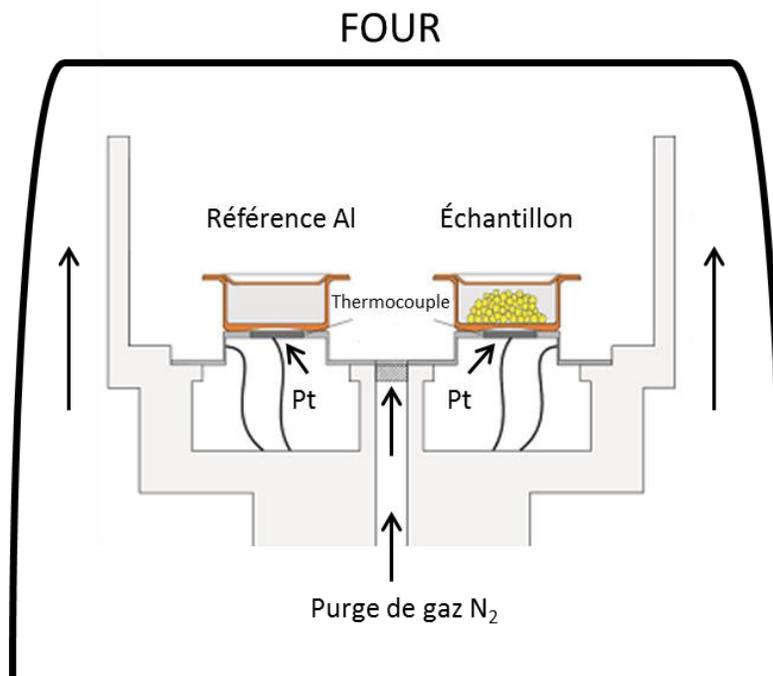


Figure 2.18 – Illustration schématique du principe de fonctionnement de la calorimétrie différentielle à balayage²⁹.

2.4.8 Analyse thermomécanique

L'analyse thermomécanique (TMA) permet de mesurer le changement de dimensions de l'échantillon en fonction de la température, du temps et de la force appliquée. La TMA est utilisée pour caractériser la dilatation linéaire, les transitions vitreuses, et les points de ramollissement des matériaux par application d'une force constante sur un échantillon tout en faisant varier la température. Pour mesurer ces dilatations, on dispose une sonde sur un échantillon reposant sur un appui avec une force minimale (Fig. 2.19a). Lorsque l'on chauffe l'échantillon à vitesse constante, il commence à se déformer sous l'action de la chaleur et ses dimensions changent. La tige de poussée qui est déposée sur l'échantillon enregistre tout changement infime des dimensions via le senseur de force, entre autre la longueur de l'échantillon. Cette variation de longueur permet d'obtenir une courbe de la variation de longueur de l'échantillon divisé par sa longueur initiale ($\Delta L/L_0$) en fonction de la température (Fig. 2.19b).

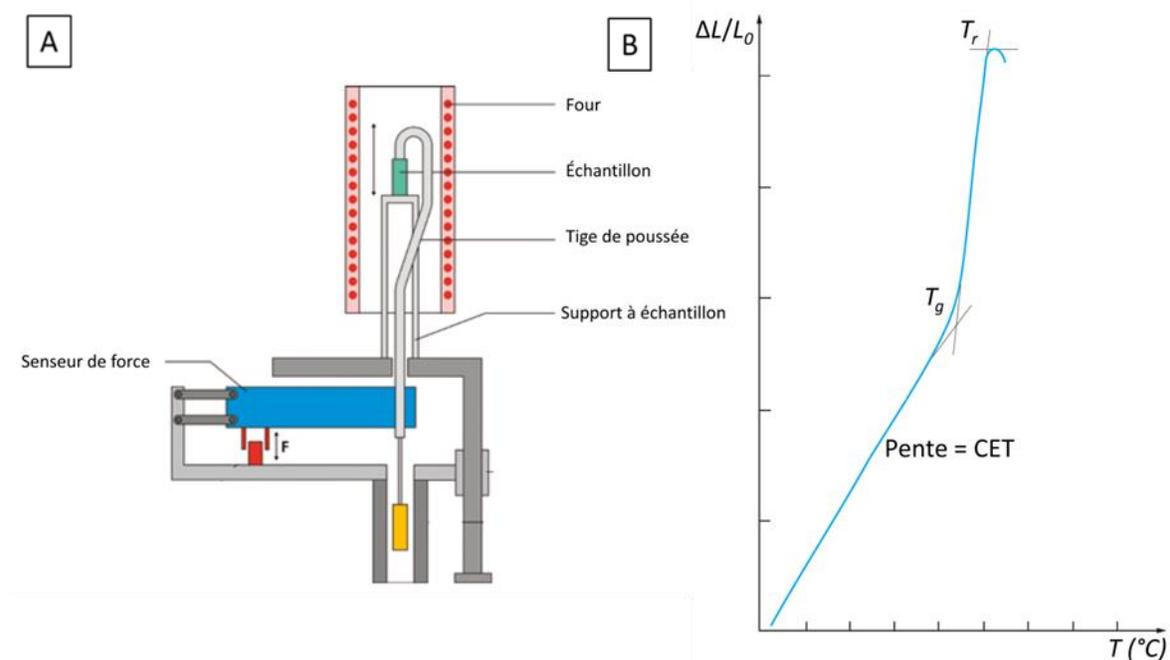


Figure 2.19 – (a) Illustration schématique du principe de fonctionnement de l'analyse thermomécanique (TMA)²⁹, (b) courbe thermomécanique idéale d'un solide vitreux³⁰.

Tout d'abord, la pente de la première droite permet d'obtenir le coefficient de dilatation thermique (CET). Ce paramètre est important pour la fabrication de préforme cœur/gaine où il est essentiel que la partie gaine de la fibre ait une dilatation thermique similaire à celle du cœur afin de prévenir l'expansion de ce dernier. Dans le cas contraire, cela pourrait engendrer une fragilité mécanique éventuelle dans la préforme destinée au fibrage. Ensuite, les tangentes qui correspondent au premier point d'inflexion permettent d'obtenir la T_g dilatométrique et finalement celles au deuxième point d'inflexion la température de ramollissement dilatométrique (T_r).

Dans le cadre de ce projet, l'analyse thermomécanique a été menée à l'aide d'un dilatomètre vertical TMA 402F1 Hyperion de chez Netzch à un taux de chauffage de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 100 °C avec un poids appliqué de 0.02 N . Le CET fut déterminé sur la même gamme de température entre 20 et 100 °C .

2.4.9 Densimétrie

La densité des matériaux vitreux a été déterminée à l'aide d'une balance Mettler Toledo XSE204. Cette balance permet de peser un échantillon dans l'air et dans un liquide donné, souvent l'eau distillée, ce qui permet de calculer la densité selon le principe de poussée d'Archimède à l'aide de la formule suivante:

$$\rho = \frac{M_a}{M_a - M_l} \cdot \rho_l \quad (2.16)$$

où ρ est la densité du matériau, M_a la masse du matériau dans l'air, M_l la masse du matériau dans un liquide donné et ρ_l la densité du liquide utilisé pour une température donnée.

2.4.10 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (SEM) est l'outil par excellence pour reproduire des images de haute résolution de la surface d'objets. Le principe de fonctionnement consiste à bombarder la surface de l'objet avec des électrons qui vont permettre d'éjecter des électrons secondaires provenant de la cible (Fig. 2.20a). Les électrons secondaires sont ensuite collectés par une électrode polarisée et transférés à un scintillateur assurant la conversion des électrons en photons. Les photons sont ensuite convertis en signal électrique à l'aide d'une photocathode pour amplifier le signal d'entrée qui est finalement transformé en signal vidéo pour former une image topographique de haute résolution de l'objet en question (Fig 2.20b).

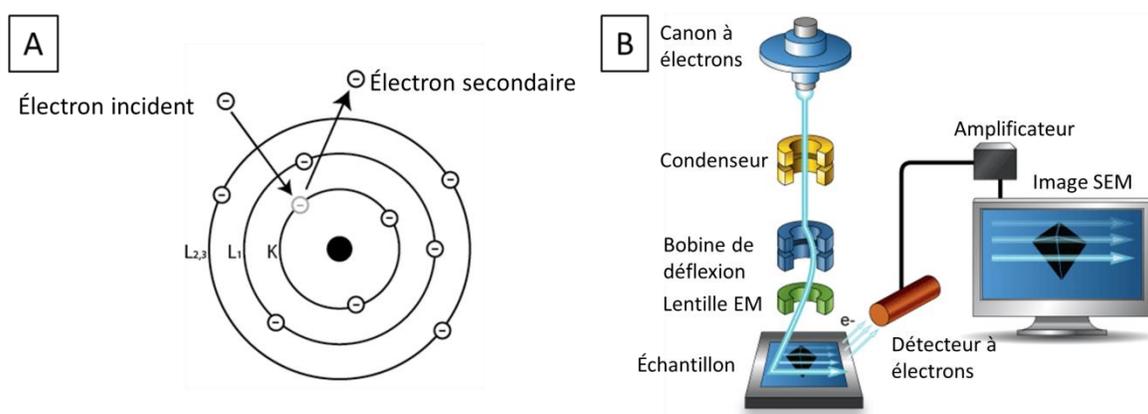


Figure 2.20 – (a) Illustration schématique du principe physique à l'origine de la microscopie électronique à balayage³¹, (b) illustration schématique du système de microscopie électronique à balayage³².

Dans le cadre du projet, un microscope SEM de modèle FEI Quanta 3D FEG fut utilisé afin d'imager la surface des fibres optiques.

2.4.11 Mesure des indices de réfraction par couplage de prisme

La mesure d'indice de réfraction par couplage de prisme est une technique permettant de déterminer rapidement l'indice de réfraction de matériaux vitreux ou amorphe sous forme massive. Elle offre l'avantage d'être très simple avec une précision de l'ordre de 0.001. Tout d'abord, le verre massif, dont les deux surfaces sont polies, est maintenu sous pression à la surface d'un prisme d'indice n_p connu (Fig. 2.21a).

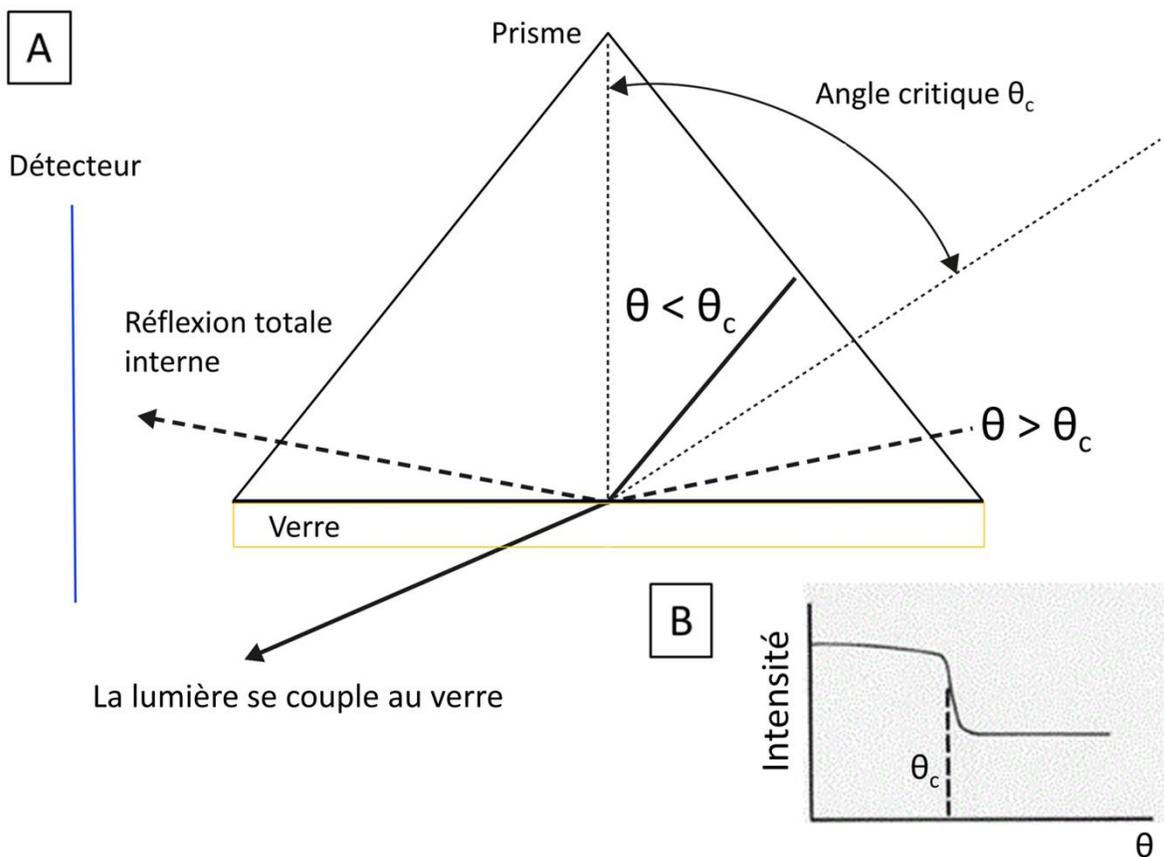


Figure 2.21 – (a) Illustration schématique du principe de mesure d'indice de réfraction sous forme massive, (b) courbe d'intensité de la lumière en fonction de l'angle d'incidence.

L'échantillon et le prisme sont ensuite soumis à un mouvement en rotation tout en étant frappé par un laser d'une longueur d'onde donnée. Lorsque le laser frappe la base du prisme en contact avec l'échantillon avec un angle $\theta > \theta_c$, le rayon est totalement réfléchi

par réflexion totale interne jusqu'au détecteur donnant ainsi une intensité maximale (Fig. 2.21a). Lorsque l'angle d'incidence devient $\theta < \theta_c$, les conditions pour que la réflexion totale interne se produise ne sont plus satisfaites et une partie du faisceau laser entre dans le matériau. Ainsi, on peut observer une chute d'intensité dont le début est caractéristique de l'indice de réfraction du matériau (Fig. 2.21b). Ensuite, puisque n_p est connu, l'indice de réfraction n du matériau analysé se trouve facilement avec la formule suivante:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n}{n_p}\right) \quad (2.17)$$

L'indice de réfraction linéaire a été mesuré par la technique du couplage de prisme avec un appareil M-lines Metricon 2010 aux longueurs d'onde suivantes: 532, 633, 972, 1308 et 1538 nm. Il permet de déterminer l'indice de réfraction sur une plage de mesure se situant entre 1.0 et 2.6 avec une précision de 0.001.

2.4.12 Mesure des pertes de propagation lumineuse dans les fibres par la méthode «cut-back» :

La perte de propagation lumineuse est la perte d'énergie lumineuse résultant des phénomènes venant entraver la propagation de la lumière comme l'absorption, la diffusion, les réflexions de Fresnel et le fléchissement de la fibre optique. La mesure des pertes de propagation par la méthode «cut-back» est la technique de référence utilisée pour mesurer l'atténuation totale d'une fibre optique. La première étape consiste à injecter une onde lumineuse dans une fibre optique de longueur L et de mesurer la puissance de sortie de la lumière à l'autre extrémité de la fibre (P_y). Ensuite, en gardant les mêmes conditions d'injection, la fibre L est coupée pour donner une fibre de plus petite longueur l . La puissance de sortie de la lumière (P_x) est mesurée dans la fibre l ce qui permet de mesurer le coefficient d'atténuation α selon l'équation suivante:

$$\alpha \left(\frac{dB}{cm} \right) = \frac{10 \log_{10} \left(\frac{P_x}{P_y} \right)}{L} \quad (2.18)$$

Dans le cadre de ce projet, les pertes de propagation lumineuses ont été mesurées avec un montage expérimental comprenant une lampe tungstène/halogène comme source de lumière, une plateforme xyz permettant d'aligner la fibre avec la source, un objectif de microscope 10X de chez Olympus et un analyseur de spectres optiques Ando AQ6315A (OSA).

2.5 Références

1. Konidakis, I., Varsamis, C. P. E. & Kamitsos, E. I. Effect of synthesis method on the structure and properties of AgPO₃-based glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **357**, 2684–2689 (2011).
2. Tran, D. C., Fisher, C. F. & Sigel, G. H. Fluoride glass preforms prepared by a rotational casting process. *Electron. Lett.* **18**, 657 (1982).
3. Bennett, K. *MATLAB applications for the practical engineer*. (InTech, 2014).
4. Alexander Schmidt, M., Argyros, A. & Sorin, F. Hybrid Optical Fibers - An Innovative Platform for In-Fiber Photonic Devices. *Adv. Opt. Mater.* **4**, 13-36, (2015).
5. Rioux, M. *et al.* Optically-transparent and electrically-conductive AgI–AgPO₃–WO₃ glass fibers. *RSC Adv.* **5**, 40236–40248 (2015).
6. Time3000. Cerlce Appolinus. *Wikipedia*. Wikimedia Foundation, 18 Feb. 2008. Web. 31 Aug. 2016.
7. Banwell, C. N. & McCash, E. M. *Fundamentals of molecular spectroscopy*. (McGraw-Hill London, 1972).
8. Skoog, D. A., Holler, F. J. & Nieman, T. A. Principles of Instrumental Analysis, ; Thomson Learning. *Inc. Toronto*, (1998).
9. Blouin, N. *et al.* Toward a rational design of poly(2,7-carbazole) derivatives for solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 732–742 (2008).
10. Viger, M. L., Live, L. S., Therrien, O. D. & Boudreau, D. Reduction of self-quenching in fluorescent silica-coated silver Nanoparticles. *Plasmonics* **3**, 33–40 (2008).
11. Lessard-Viger, M., Rioux, M., Rainville, L. & Boudreau, D. FRET Enhancement in Multilayer Core - Shell Nanoparticles. *Nano Lett.* **9**, 3066–3071 (2009).
12. Lu, X., Rycenga, M., Skrabalak, S. E., Wiley, B. & Xia, Y. Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **60**, 167–192 (2009).
13. Milani, A. *et al.* Raman spectroscopy as a tool to investigate the structure and electronic properties of carbon-atom wires. *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 480–491 (2015).

14. Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J. & Zoski, C. G. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. **2**, (Wiley New York, 1980).
15. Girault, H. H. *Analytical and physical electrochemistry*. (CRC Press, 2004).
16. AC Circuit Complex Impedance. *Ham Radio Schoolcom*. Web. 31 Aug. 2016.
17. Lvovich, V. F. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. (John Wiley & Sons, 2012).
18. Lambert, Beau. Dielectric Spectroscopy. *Wikipedia*. Wikimedia Foundation, 29 Apr. 2008. Web. 31 Aug. 2016.
19. Chastain, J., King, R. C. & Moulder, J. F. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. (Physical Electronics Eden Prairie, MN, 1995).
20. Characterization by XPS/UPS. *EAgLE*. Web. 31 Aug. 2016.
21. Castaing, R. Electron probe microanalysis. *Adv. Electron. electron Phys.* **13**, 317–386 (1960).
22. Auger Effect. *Hyperphysics Concepts*. Web. 31 Aug. 2016. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>
23. Pauling, L. *General chemistry*. (Courier Corporation, 1988).
24. Gregors. "Bragg's Law." *Wikipedia*. Wikimedia Foundation, 8 Mar. 2011. Web. 31 Aug. 2016.
25. Teixeira, S. R., De Souza, A. E., De Almeida Santos, G. T., Peña, A. F. V. & Miguel, Á. G. Sugarcane bagasse ash as a potential quartz replacement in red ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1883–1887 (2008).
26. Dey, A., Chakraborty, R. & Mukhopadhyay, A. K. Nanoindentation of Soda Lime-Silica Glass: Effect of Loading Rate. *Int. J. Appl. Glas. Sci.* **2**, 144–155 (2011).
27. Warrington, S. B. & Höhne, G. W. H. Thermal analysis and calorimetry. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (2000).
28. *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*. Web. 31 Aug. 2016. <http://archive.cnx.org>.
29. NETZSCH Analyzing & Testing. *NETZSCH Analyzing & Testing*. Web. 31 Aug. 2016. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/>.
30. Phalippou, J., Verres: Aspects théoriques. *Sciences fondamentales* **7**, 1-17 (2001).

31. Microscopy. *CCJW Teaching*. Web. 31 Aug. 2016. <https://sites.ualberta.ca/>.
32. The Major Components of SEM. *Bioaccent Group*. Web. 31 Aug. 2016. <http://bioaccent.org/>.

Chapitre 3

Optically-transparent and electrically-conductive AgI-AgPO₃-WO₃ fibers

3.1 Résumé

Dans cette étude, nous discutons de la première fibre optique en verre transmettant la lumière et l'électricité appartenant au système AgI-AgPO₃-WO₃. L'addition d'oxyde de tungstène (WO₃) dans le réseau vitreux de la matrice de phosphate permet la modulation de la température de transition vitreuse, le coefficient de dilatation thermique, l'indice de réfraction, la fenêtre de transmission optique et la conductivité électrique. Ces paramètres sont tous très importants en vue de l'élaboration de fibres de verre avec un ensemble de propriétés électriques et optiques. En outre, l'addition de WO₃ peut améliorer considérablement la stabilité du verre vis-à-vis l'eau et de l'humidité dans l'environnement. Des fibres de verre de composition 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ ont démontré des pertes de propagation lumineuses de l'ordre du 2dB·m⁻¹ entre 800 et 950 nm et une conductivité électrique de l'ordre du 10⁻³ S·cm⁻¹ à une fréquence de 1 MHz. Les spectres d'impédance complexes et des énergies d'activation thermiques variant entre 0.15 et 0.30 eV sont indicatifs d'un mécanisme de conductivité électrique ionique dans une gamme de fréquence se situant entre 1Hz et 1MHz en courant alternatif. Les fibres ont aussi montré une conductivité électrique plus élevée que les verres sous forme de pastille. Les verres appartenant au système AgI-AgPO₃-WO₃ peuvent être utilisés pour des fibres qui nécessitent un ensemble de propriétés modulables se rapportant à la conductivité électrique, la transparence optique et la durabilité chimique.

3.2 Abstract

In this study, we report to our knowledge the first optically-transparent and electrically-conductive optical glass fiber belonging to the system AgI-AgPO₃-WO₃. The addition of tungsten oxide (WO₃) into the phosphate glassy network allowed the adjustment of the glass transition temperature, thermal expansion coefficient, refractive index, optical band edge, and electrical conductivity, which are all very important parameters in view of drawing glass fibers with a desired set of electrical and optical properties. Furthermore, the addition of WO₃ can improve considerably glass stability against water and humidity in the environment. AgI-AgPO₃-WO₃ glass fibers with 15 mol% WO₃ showed 2 dB·m⁻¹ optical propagation loss from 800 to 950 nm wavelength range, and 10⁻³ S·cm⁻¹ electrical conductivity at 1 MHz AC frequency. Complex impedance spectra and thermal activation energies ranging from 0.15 to 0.30 eV are indicative of a dominant conductivity mechanism being ionic in nature within the range of AC frequencies from 1Hz to 1MHz. Fibers exhibited higher electrical conductivities than the bulk glasses. Glasses in the AgI-AgPO₃-WO₃ system can be used for fibers that require a set of adjustable properties pertaining to electrical conductivity, optical transparency, and environmental stability.

3.3 Introduction

The development of multi-material optical fibers that transmit both light and electrical current represents one of many challenges in the field of multifunctional fibers¹⁻³. Phosphate-based glasses, depending on the glass composition, exhibit high solubility to metallic ions, high chemical and mechanical stability, and high glass transition and crystallization temperatures⁴⁻⁷. In particular, the well-studied phosphate glasses belonging to the $x\text{AgI}-(1-x)\text{AgPO}_3$ pseudo-binary system provide high ionic AC conductivities at room temperature (i.e. $10^{-2} \geq \sigma \geq 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). This set of attributes are of great interest to science and technology, as these glasses may form the basis for electro-optics modulator for telecommunication applications where an electrical field applied to the solid can modulate the phase, the frequency, the amplitude, or the polarization of the incident light passing through the material⁸⁻⁹. They may also be used as microprobes to measure the electrical activity of nervous cells of the brain¹⁰, or into smart textiles where electrically conductive fibers can be integrated inside yarns for different uses in biomedicine¹¹⁻¹².

In recent years, extensive research has been conducted in the field of ion conductive glasses based on metal halides owing to their fast ion conduction properties¹³⁻¹⁶. The best known metal halide superionic conductive crystalline compounds are rubidium silver iodide (RbAg_4I_5) and silver iodide (AgI). The latter is used extensively for ion-conductive glasses because of its low cost and high conductivity compared to RbAg_4I_5 . The alpha phase of crystalline AgI ($\alpha\text{-AgI}$) is stable above 147 °C and can reach very high electrical conductivity ($1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) owing to its body-centered cubic structure (bcc), with the four iodide ions (I^-) in the unit cell in closed-packed positions with a space group $Im\bar{3}m$. The silver ions (Ag^+) may be in either the octahedral sites, the tetrahedral sites, or between two adjacent iodide ions. It has been demonstrated that this crystalline structure includes 42 sites that provides mobility to the silver ions¹⁷⁻¹⁸. Moreover, the coordination around the ions is weak which enables the silver ions to move from one site to another at very weak activation energies. The I^- anions are also highly polarizable, which enables the silver ions to move easily near the anions by the deformation of the electronic cloud. Below 147 °C,

silver iodide AgI is in the β -phase which presents a closed wurtzite structure whereas its electrical conductivity decreases considerably to values ranging from 10^{-5} to 10^{-6} S·cm⁻¹. Because of these remarkable electrical properties, many researches have been carried out to stabilize the α -phase at room temperature, including the exploration of different M_xO_y glassy matrices (i.e. B₂O₃, MoO₃, GeO₂, WO₃)¹⁹⁻²² and polymer-coated AgI nanoparticles²³. In M_xO_y glassy matrices, the α -phase has been stabilized by cooling the glass liquid very rapidly into flake-like samples by using fast roller-quenching methods used for the fabrication of metallic glasses. The cooling was so rapid that the transition between the α -phase and the β -phase did not occur. Unfortunately, it is impractical to use such as-prepared glasses due to their high mechanical fragility related to the stress induced during fast quenching. However, AgI can still be incorporated in many glassy matrices at relatively high concentrations to produce low-to-medium ion conductive glasses such as the AgI-AgPO₃-MO_x and AgI-Ag₂O-M_xO_y systems²⁴⁻²⁷. The reported highest conductivities for these glasses are in the range 10^{-3} to 10^{-2} S·cm⁻¹ at room temperature.

Different mechanisms have been proposed over the last thirty years to explain the ionic conductivity in AgI-containing glasses, especially in AgI-AgPO₃ glasses: the diffusion path model²⁸, the cluster model²⁹⁻³¹, the cluster tissue model³²⁻³³ or the weak electrolyte model.³⁴⁻³⁶ In all these models, the conduction process depends on the presence of Ag⁺ ions, and the magnitude of ionic conductivity depends on the charge carrier concentration. In the 90's, a Monte Carlo model³⁷ was proposed to explain neutron and x-ray diffraction results on AgI-AgPO₃ glasses of different compositions. It was proposed that the presence of iodide in AgI decreases the activation energy required for the Ag ions to move from one vacant site to another, thus improving carrier mobility and electrical conductivity in AgI-AgPO₃ glasses, as experimentally evidenced³⁸.

In the present work, we have investigated a new glass composition belonging to the AgI-AgPO₃-WO₃ pseudo-ternary system. Vitreous AgPO₃ silver phosphate was selected as the main glass former owing to the high metal ions solubility characteristic to phosphate glassy network. Tungsten trioxide WO₃ was added to increase the glass mechanical and chemical stability, particularly its stability against water degradation. We report on the

fabrication and characterization of electrically-conductive bulk glasses, including electrical conductivity measurements at room temperature. Finally, glass preforms of determined composition were produced and successfully drawn into fibers with good electrical conduction and light transmission properties. To the best of our knowledge, this is the first report of light and electrical conduction in AgI-AgPO₃-WO₃ glass optical fiber.

3.4 Experimental section

3.4.1 Bulk glass synthesis and optical fiber fabrication

Materials. Tungsten(VI) oxide powder (99.9%) and ammonium phosphate monobasic ($\geq 98.5\%$, *ReagentPlus*[®]) were both obtained from Sigma Aldrich. Silver iodide (99.9%) and silver nitrate (99.9 %, ACS grade) were both obtained from Alfa Aesar. All reagents were used as received.

Synthesis procedure. As a first step, the silver metaphosphate (AgPO_3) matrix has been synthesized using a mixture of silver nitrate (AgNO_3) and ammonium phosphate monobasic ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) in a mass ratio $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ of 1.48. First, the mixture was loaded in an alumina crucible and heated at $100\text{ }^\circ\text{C}$ during 20 h to allow the evaporation of residual water. The mixture was then heated to $350\text{ }^\circ\text{C}$ at a rate of $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and kept at this temperature during 24 h to allow the two compounds to react completely together to form AgPO_3 . The AgPO_3 was then heated to $500\text{ }^\circ\text{C}$ and kept at that temperature during 60 minutes to decrease its viscosity and facilitate its casting into a stainless steel mold at room temperature. The resulting glass was grinded into a fine powder for further use. In a second step, the $\text{AgI-AgPO}_3\text{-WO}_3$ glasses were prepared from high purity AgI, WO_3 , and the as-prepared AgPO_3 . The three compounds were mixed together with the desired molar ratio and loaded in a fused silica crucible according to the following composition law: $45\text{AgI-(55-x)AgPO}_3\text{-xWO}_3$ with $x = 0, 5, 10, 15, 20$ and $25\text{ mol}\%$. The mixture was then placed in a resistive furnace at a temperature of $1000\text{ }^\circ\text{C}$. After 5 minutes, the melt was manually agitated to assure its good homogeneity. After another 5 minutes, the glass melt was cooled in a 10 mm diameter cylindrical brass mold preheated at the glass transition temperature (T_g). The glass was then placed into a resistive oven at the annealing temperature for 5 h and subsequently cooled down to room temperature in approximately 10 hours to remove any residual stress induced during the quenching. Finally, the glass sample was polished using silicon carbide (SiC) polishing papers with decreasing grit size (400, 600, 800) before

using a 1/8 micron diamond colloid mixed with ethanol to obtain sufficient surface quality for optical characterization (Fig. 3.1).

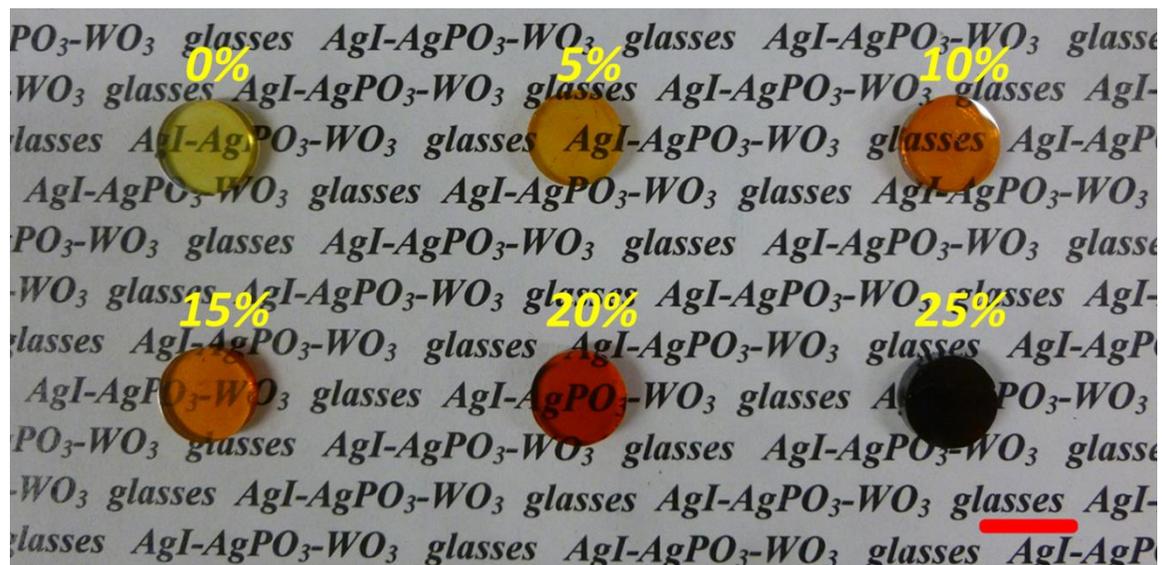


Figure 3.1 – Photograph of $45\text{AgI}-(55-x)\text{AgPO}_3-x\text{WO}_3$ glasses with x varying from 0 to 25 mol%. (scaling bar: 10 mm).

To fabricate optical fibers, cylindrical glass preforms of 70 mm of length and 10 mm of diameter were prepared according the abovementioned procedure. The surface of the glass preforms were then polished to obtain a smooth surface prior to fiber drawing. This polishing step prevented the growth of defects at the preform surface during fiber drawing, which otherwise resulted in poor mechanical resistance or even breakage of the glass fiber. The glass preforms were drawn into fibers with controlled diameters of 125 and 250 μm in a 7-meter optical fiber drawing tower set at a temperature of 300°C, giving 60 and 20 m long fibers for the 125 and 250 μm diameters, respectively. During the fiber fabrication process, a UV-cured polymer coating (DeSolite® DS-2015) was applied to the fiber surface to improve its mechanical resistance. All the glass fabrication steps and the characterizations have been performed under ambient atmosphere at a temperature of 20 °C and relative humidity of 40 %.

3.4.2 Material characterizations

3.4.2.1 *Elemental analysis and thermal characterization*

The stoichiometry of the glasses has been determined using a CAMECA-SX100 (Cameca, Gennevilliers, France) electron probe microanalyzer to demonstrate the reproducibility of the method used for the glass fabrication. The analysis was performed by wavelength-dispersive spectroscopy (WDS) using an electron microprobe (EPMA) with an accelerating voltage of 15 kV and a current of 20 nA. Each glass composition has been analyzed on three different samples with eight quantitative measurements on each.

Differential scanning calorimetric (DSC) measurements were performed using a Netzsch DSC Pegasus 404F3 apparatus on small glass pieces into sealed Al pans at a heating rate of $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ up to a temperature of 600°C . The thermal expansion coefficient (TEC) measurements were measured using a Netzsch TMA hyperion 402F1 apparatus on glass rods of 5 mm length at a heating rate of $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ up to 100°C and a load of 0.02 N. The TEC was determined in the temperature range from 20 to 100°C .

3.4.2.2 *Optical and electrical characterizations*

The optical transmission spectra were measured by using a UV-VIS-NIR Varian Cary 500 double beam spectrophotometer on polished 3 mm-thick samples. Linear refractive index has been measured by using the prism coupling technique (M-lines Metricon 2010) at 633, 972, 1308 and 1538 nm with a precision of ± 0.001 . To measure the optical fiber propagation loss, we used a fiber cut-back experimental set up comprising a SuperK COMPACT supercontinuum white light laser from NKT photonics, a monochromator from Brucker, and a 20x microscope objective from Olympus.

The electrical characterizations of the bulk glasses were performed using a 1260 Solartron impedance analyzer in the frequency range of 1 Hz to 1 MHz, with an applied

voltage of 100 mV and zero bias with an accuracy of 0.1 %. The 5 mm thickness glass samples were disposed between two platinum electrodes Probostat TM (Norecs) probe sample holder embedded in a vertical resistive split furnace (Mellen) for temperature dependent measurements. The 2-point conductivity method with two outer platinum "hand" electrode contacts was used with a 4-terminal measuring device that eliminated lead or parasite resistances on the electrodes. To allow better contact between the platinum electrodes and the glass samples, silver paint was applied on both contact surfaces of the glasses³⁹⁻⁴⁰. The silver paint used is colloidal silver from Pelco® with a sheet resistance of 0.02-0.05 ohms/sq/mil and a service temperature range between -40°C and 260 °C. After application on the sample surface, the silver paint has been left overnight to dry at room temperature prior to further conductivity measurements. Electrical conductivity measurements were performed as a function of temperature, from room temperature up to a temperature close to the T_g for each sample. For the electrical conductivity characterization of the fibers, we used the Solartron impedance analyzer with a standard fiber holder.

3.4.2.3 *Density, SEM, X-ray diffraction and XPS measurements*

The glass samples density was measured according to the Archimedes' principle by using a Mirage Alfa-MS densimeter with a measurement precision of $\pm 0.002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

The fiber's surface were imaged by scanning electron microscopy (SEM, FEI, model Quanta 3D FEG))

X-ray diffraction data were collected over the $2-70^\circ 2\theta$ range with a 0.0245° step (4 s/step counting time) on a X-ray Bruker D8 Advance (CuK α 12 radiation) equipped with a Vantec-1 linear detector.

For the XPS analyses, an Axis-Ultra system Kratos (UK) spectrometer equipped with an electrostatic analyzer, an 8-channels detection system, a dual Al-Mg X-ray source without monochromator, and Al source at a power of 300 W with a monochromator was

used. The system also included an electron gun of very low energy for neutralizing the electrostatic charges that appeared on the electrically insulating samples upon exposure to monochromatic X-ray beam. This spectrometer was installed in a vacuum system with a base pressure of $7 \cdot 10^{-8}$ Pa.

3.5 Results and discussions

3.5.1 Glass formation

In Figure 1, we can see that the coloration of the AgI-AgPO₃-WO₃ glasses changes drastically from pale-yellow to orange and finally to black with increasing WO₃ concentration. According to the abovementioned synthesis procedure, it was not possible to obtain homogeneous bulk vitreous samples for concentration of WO₃ above 25 mol%. The glassy nature of the prepared samples was confirmed by X-ray diffraction (XRD) as shown in Fig. 3.2a for the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ glass composition. The XRD patterns recorded on the other glass compositions are presented in the supporting information (Fig. S1 to S5). Their respective glass transition temperature (T_g) was determined by DSC analysis. A typical DSC thermogram, recorded from the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ glass, is presented in Fig. 3.2b. The glass transition temperature for the 15 mol% WO₃ glass composition was determined at $T_g = 204$ °C (onset temperature).

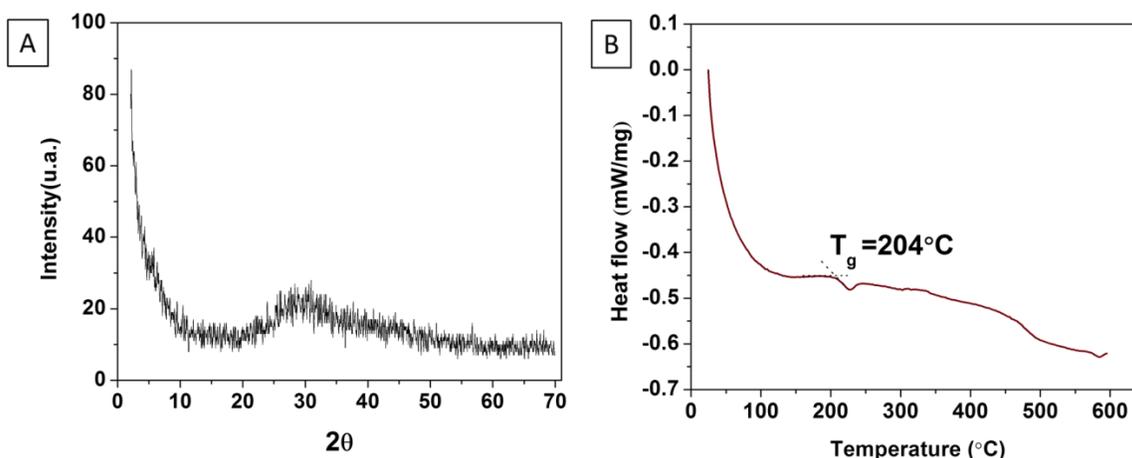


Figure 3.2 – XRD pattern of the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ glass (a) and DSC thermogram of the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ glass (b).

The preparation method strongly influences the thermal properties of AgPO₃ because of residual water affecting the AgPO₃ glass⁴¹. Depending on the method used, the

glass transition temperature T_g of AgPO_3 may vary between 110-189 °C, and the onset crystallization temperature T_x between 255-313 °C. Therefore, in order to ensure reproducibility in the preparation of $\text{AgI-AgPO}_3\text{-WO}_3$ glasses, each batch of AgPO_3 was first prepared following strictly similar conditions and then characterized by DSC analysis prior to any utilization as starting material. Through the method used in the present study, the characteristic temperatures of AgPO_3 were determined at $T_g = 160 \pm 4$ °C and $T_x = 300 \pm 4$ °C. The DSC thermogram of the AgPO_3 glass is presented in the supporting information (Fig. S6). It is worth noting that no crystallization peaks were detected for the studied $\text{AgI-AgPO}_3\text{-WO}_3$ glasses under the conditions used for the DSC measurements (10 °C·min⁻¹ up to 600 °C). Such absence of crystallization peaks on DSC curves has already been reported in AgI-AgPO_3 based glasses with AgI molar concentration above 20% and is due to the increase of the crystallization activation energy of the glasses which is induced by AgI^{42} . The addition of AgI to the AgPO_3 glass influences substantially the thermal properties of the glass, especially by decreasing its T_g as it has been demonstrated by Novita et al.⁴³ Originally, AgPO_3 has a stressed rigid glass network made of polymeric chains of PO_4 tetrahedral units⁴³⁻⁴⁴. By adding ≥ 10 mol% of AgI to the AgPO_3 network, ring-like structures are formed, decreasing its connectivity and the glass transition temperature T_g .

On the other hand, as can be seen in Fig. 3.3a, addition of WO_3 results in a continuous increase of the glass transition temperature T_g and can be adjusted continuously and reproducibly by varying the concentration of WO_3 . Such behavior was expected due to the high melting temperature of WO_3 (1473 °C). Tungsten (W) in WO_3 has a high oxidation number (M^{z+} , $z = 6$). Consequently, the electrostatic field (z/a^2 , with a representing the ionic radius) of W^{6+} is high, which means that the interaction with the non-bridging oxygens forming P-O-M links is quite strong, strengthening the network cohesion, thus increasing the viscosity and the T_g of the glass. Similar effects are observed with the addition of WO_3 in other phosphate glasses belonging to the vitreous systems $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$, $\text{NaPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ and $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3^{45-47}$. In addition, the thermal expansion coefficient (TEC) determined from room temperature up to 100 °C on these glasses can be adjusted by varying the concentration of WO_3 . Knowledge of glass thermal

expansion coefficient is usually essential in optical fiber fabrication, particularly when core/cladding fibers have to be co-drawn from a same glass preform. The co-drawing of two glass materials of different compositions usually implies an excellent matching of their thermal properties, including their softening temperature, viscosity vs temperature, and TEC. One can clearly observe in Fig. 3.3a a linear decrease of the TEC of the AgI-AgPO₃-WO₃ glasses, from 29 to 24·10⁻⁶ K⁻¹, with increasing WO₃ concentration from 0 to 25 mol%, respectively. This agrees with the reticulation effect of WO₃ into the glass network. Furthermore, water soak tests were performed to characterize the effect of WO₃ on the glass stability under wet conditions. To that end, the AgI-AgPO₃-WO₃ glass samples were soaked in 60°C temperature deionized water for a period of 48 hours, and inspected for weight loss per surface area. As shown in Fig. 3.3b, significant reduction of glass solubility into water occurred with increasing WO₃ concentration. As WO₃ is a Lewis acid, it interacts with the oxygen atoms into the phosphate matrix and prevents hydrolysis reactions, thus improving the glass resistance to water in the environment.

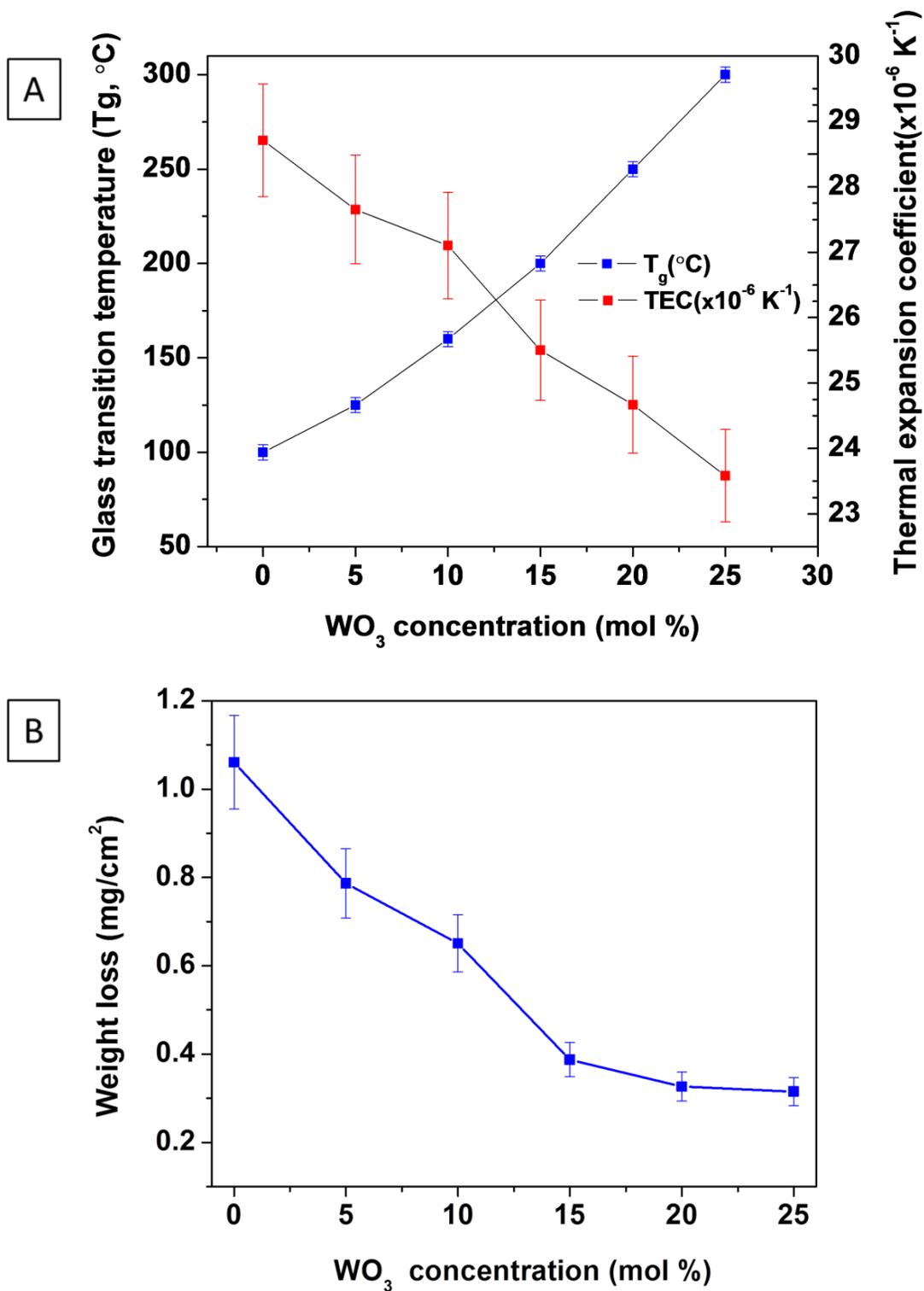


Figure 3.3 – Glass transition temperature (T_g) and thermal expansion coefficient (TEC) of the $45\text{AgI}-(55-x)\text{AgPO}_3-x\text{WO}_3$ glasses as a function of molar concentration of WO_3 (a) and 60°C/48h water soak test on AgI-AgPO₃-WO₃ glass samples, as a function of WO_3 molar concentration (b).

Table 3.1 summarizes the experimental (Exp) and theoretical (Th) elemental compositions in wt% for each glass composition as a function of WO₃ content. For each glass composition, three samples have been investigated with eight quantitative measurements. The measurement error bars have been determined with a confidence level of 99 %. As can be seen, the concentration of the elements for each material showed small sample-to-sample variations demonstrating that the abovementioned synthesis method provides good reproducibility. Except for silver, all other elements showed some material loss during the synthesis. The major loss comes from iodide, because of its high vapor pressure, and phosphorus that can interact with environmental water to form phosphoric acid (H₃PO₄) which is volatile at high temperature. These could explain the higher experimental weight percentages for silver.

Table 3.1. Elemental micro-analysis of 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glasses, and weight percentages of every elements present in the glass compositions.

<i>x</i>	wt% Ag		wt% I		wt% P		wt% W		wt% O	
	Th	Exp	Th	Exp	Th	Exp	Th	Exp	Th	Exp
0	51.7	57.9 ± 0.7	27.4	24.0 ± 0.5	8.2	6.6 ± 0.1	0.0	0.0	12.7	11.3 ± 0.3
5	48.7	53.6 ± 0.2	27.1	24.3 ± 0.1	7.3	6.3 ± 0.2	4.4	3.9 ± 0.4	12.5	11.4 ± 0.4
10	45.7	50.4 ± 0.2	26.8	24.7 ± 0.2	6.5	5.7 ± 0.1	8.6	7.9 ± 0.4	12.4	11.2 ± 0.4
15	42.6	47.7 ± 0.3	26.5	24.2 ± 0.2	5.8	5.2 ± 0.1	12.8	12.1 ± 0.4	12.3	10.9 ± 0.3
20	39.7	45.0 ± 1.0	26.3	22.7 ± 1.3	5.0	4.6 ± 0.1	16.9	15.8 ± 0.4	12.1	12.0 ± 1.0
25	36.9	41.7 ± 0.2	26.0	25.7 ± 0.2	4.2	3.9 ± 0.0	20.9	19.5 ± 0.3	12.0	11.2 ± 0.3

3.5.2 Optical characterizations

The transmission spectra of the AgI-AgPO₃-WO₃ glasses are presented in Fig. 3.4 a-b as a function of WO₃ content. One can observe that increasing the amount of WO₃ results in a concomitant shift of the glass optical band edge towards longer wavelengths. Moreover, one can also note in Fig. 3.4b that glasses with low concentrations of WO₃ are optically transparent in the visible range, with optical band edges near 500 nm wavelength corresponding to electronic transition energies of about 2.5eV, except for the 45AgI-30AgPO₃-25WO₃ sample which is inhomogeneous with practically no transmission in the visible spectrum. It is important to understand the effect of addition of WO₃ on the light transmission of AgI-AgPO₃ glasses, which are pale yellow solids (Fig. 3.1). At high temperature, tungsten can react with water or iodide to form different compounds which change the optical band edge and transmission spectrum. For instance, above 300 °C and in presence of atmospheric moisture, we may observe the formation of ditungsten trioxide monohydrate (2WO₃-H₂O) which is an orange yellow colored solid⁴⁸. Then, tungsten-iodide compounds may also be formed, like black tungsten tetraiodide (WI₄), gray tungsten triiodide (WI₃) or brown-orange tungsten diiodide (WI₂)⁴⁹. Furthermore, in the absence of oxygen during the melting, the W⁶⁺ ions can be reduced into W⁵⁺ by the non-bridging oxygens of the phosphate matrix, or by hydrogen absorption under heat treatment in the presence of water vapor. In that case, the tungsten blue oxide (TBO) can form, where the blue color is due to W⁵⁺ ions as previously reported⁵⁰⁻⁵¹. Usually, for glasses prepared under normal conditions, i.e. neither oxidant nor reductive conditions, such reduction of W⁶⁺ to W⁵⁺ can be observed for relatively large concentration of tungsten oxide, typically above 15 mol%. Therefore, we can assume the presence of TBO, which could explain the observed greenish clouds inside the materials and opaque black solids at high concentration of WO₃ (i.e. $x \geq 25$ %). As mentioned previously, many different tungsten compounds can form in these glasses, but it is difficult to know which one is formed and is responsible for the resulting color of the glasses. Moreover, as WO₃ is substituted for AgPO₃ according to the composition law used in this work, increasing the WO₃ content implies a decrease of AgPO₃ content, which may play a role in the glasses color change. Additional pseudo-binary AgI-AgPO₃ glass samples were thus prepared according to the same fabrication

method by maintaining the same AgI/AgPO₃ molar ratios, i.e. AgI/AgPO₃= 45/55, 45/50, 45/45, 45/40, 45/35 and 45/30. First, homogeneous glass samples were obtained only from the ratios AgI/AgPO₃= 45/55, 45/50, 45/45, 45/40, illustrating therefore the role played by WO₃ for the glass formation. Tungsten oxide WO₃ is considered as a glass intermediary and can act as a glass-former and/or glass-modifier depending on the glass network. Then, from the visible transmission spectra of the prepared AgI-AgPO₃ glasses presented in Fig. 3.4c, one can observe that the glass optical band edge shifts towards longer wavelengths when increasing the AgI/AgPO₃ ratio, or when decreasing the relative AgPO₃ content or increasing the relative iodine content. No significant photoconductive effects were measured when shining blue light on the glass samples.

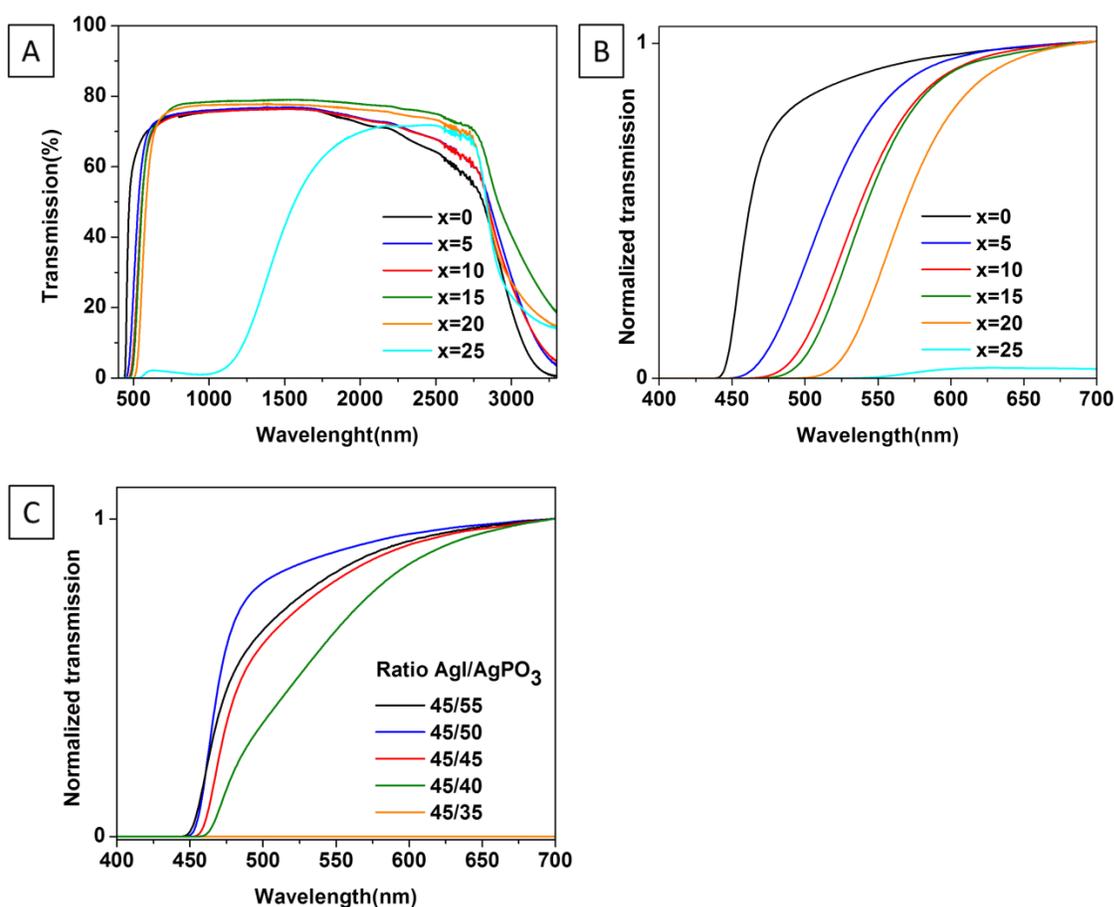


Figure 3.4 – Transmission spectra of 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glasses as a function of WO₃ content (a), normalized visible transmission spectra (b) and normalized visible transmission spectra of pseudo-binary AgI-AgPO₃ glasses with the same ratios AgI/AgPO₃ than the (45AgI)-(55-xAgPO₃)-(xWO₃) glasses (c). Samples thickness: 3mm.

The measured refractive index of the glass without WO_3 is on the order of 1.9. Such high value of refractive index can be explained by the large content of highly polarizable I⁻ anions ($\alpha_p(\text{cm}^3) = 7.1 \cdot 10^{-24}$)⁵². Progressive addition of WO_3 to the glass matrix resulted in a continuous increase of the glass refractive index, as shown in Fig. 3.5a, as well as an increase of the glass density, as shown in Fig. 3.5b. Therefore, the refractive index can be fine-tuned in the range from 1.9 to 2.1 with the addition of WO_3 to the glass, which opens many applications in fiber optics where adjustable numerical aperture may be highly desirable.

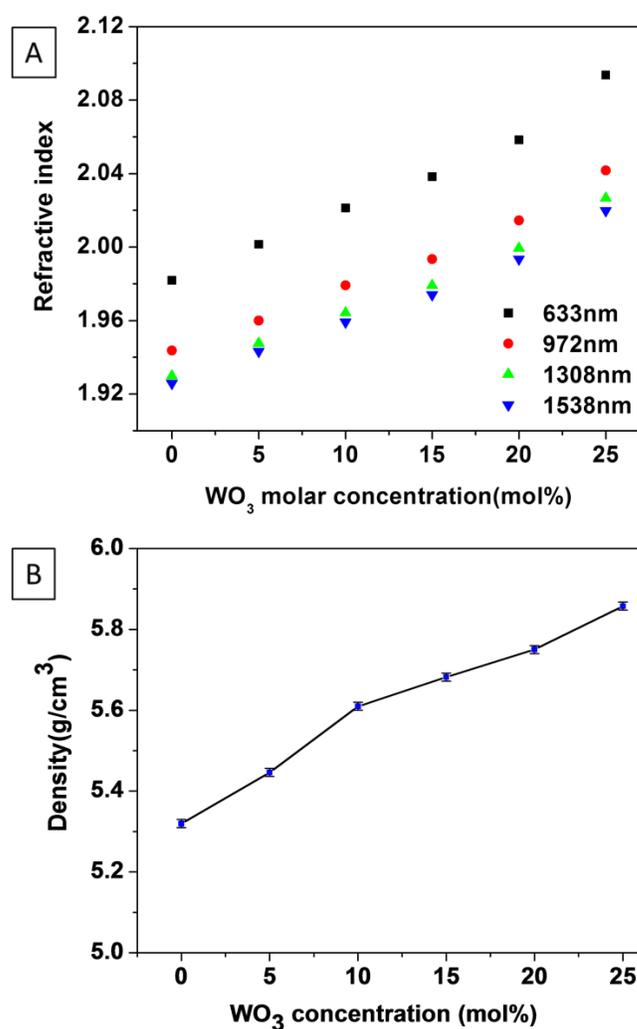


Figure 3.5 – Refractive index at 633, 972, 1308 and 1538 nm for $45\text{AgI}-(55-x)\text{AgPO}_3-x\text{WO}_3$ glasses as a function of WO_3 content, measured with an accuracy of ± 0.001 (a) and measured glass density as a function of WO_3 content (b).

3.5.3 Bulk glasses electrical characterizations

Electrical conductivity measurements, under alternate current (AC) frequencies between 1Hz and 1MHz, have been carried out for the AgI-AgPO₃-WO₃ glasses as a function of temperature and WO₃ concentration, up to temperatures close to that of glass transition for each glass samples. The electrical conductivity of the glasses was calculated using:

$$\sigma = \frac{l}{ZS} \quad (3.1)$$

where σ is the conductivity, l the sample thickness, Z the impedance magnitude and S the surface area of the sample. The Figure 3.6 presents glass electrical conductivities at 1MHz frequency as a function of temperature; it can be seen that the electrical conductivities increase with temperature for all glass compositions, commensurate with thermal activation energies ranging from 0.15 to 0.30 eV, wherein increased WO₃ concentration leads to higher AC conductivities and lower thermal activation energies. The appearance of a dual slope in the Arrhenius plot for WO₃ concentrations of $x \geq 20$ may be attributable to the presence of two different conductivity mechanisms in the glass within this temperature range, with thermal activation energies below 0.20 eV. Since the measured thermal activation energies were well below the ~2.5 eV electronic transition energies mentioned previously, and since the glasses did not show significant photoconductive effects, it can be inferred that valence-to-conduction electronic transitions are not a dominant conductivity mechanism for these glasses, and that the dominant conductivity mechanism is ionic in nature.

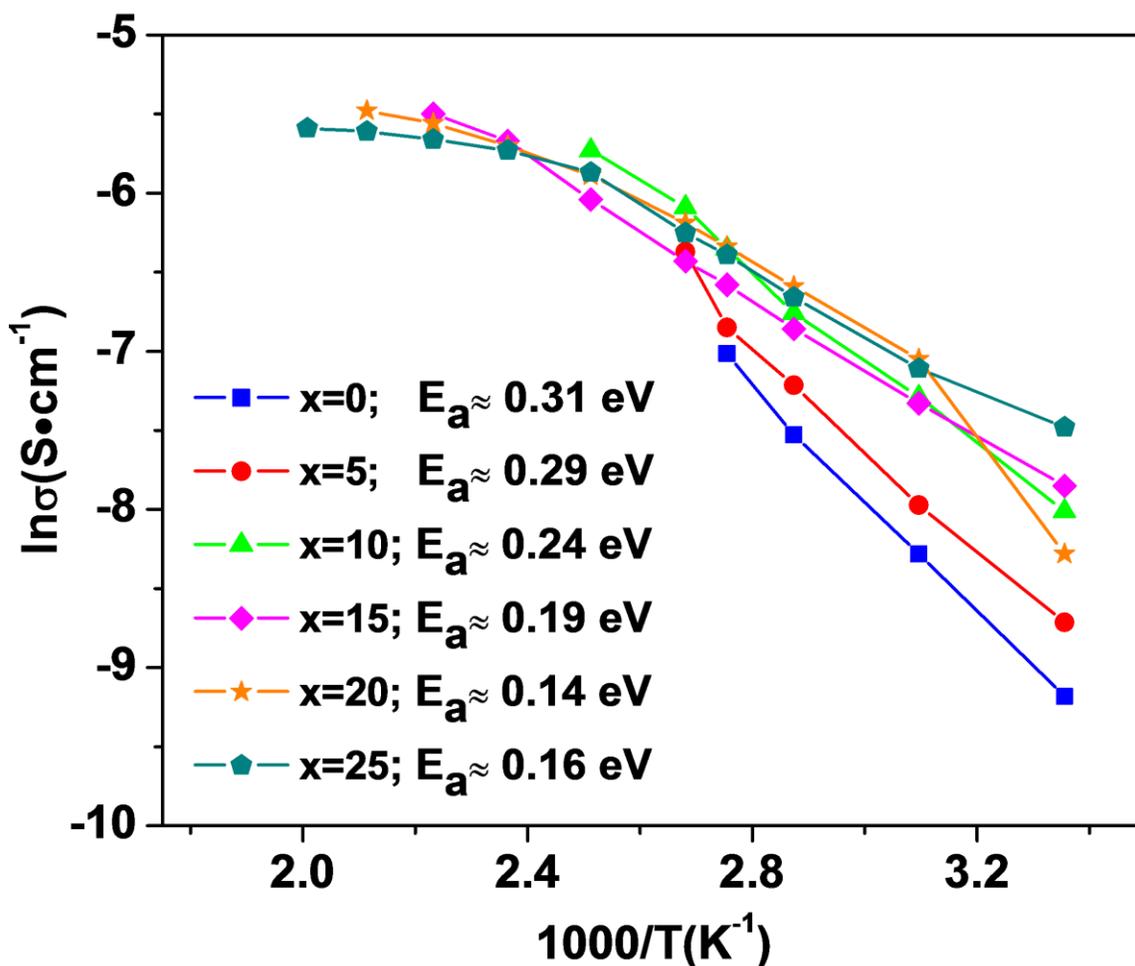


Figure 3.6 – Electrical conductivity of the $45\text{AgI}-(55-x)\text{AgPO}_3-x\text{WO}_3$ glasses at an AC frequency of 1 MHz, as function of temperature and glass composition. Applied voltage: 100 mV.

The AC glass electrical conductivity at 1 MHz is on the order of $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for all the studied compositions, in agreement with the tendency previously published studies on $45\text{AgI}-55\text{AgPO}_3$ glasses⁵³⁻⁵⁵. As a first assumption to explain the variation of the conductivity with WO_3 , we propose that the increasing amount of WO_3 in the glass increases the formation of tungsten-iodide compounds, and consequently the silver ions are less attracted by the iodide anions which facilitate their mobility inside the glass network. Also, it has been demonstrated by Raman spectroscopy that structural abnormalities in $\text{AgI}-\text{AgPO}_3$ glasses could be the cause of variations as high as 35 % of the ionic conductivity for the same molar concentration of AgI, and that water contamination could also produce variations in the electric conductivity by two orders of magnitude⁴³. The

origin of the effect of WO_3 on the different glasses remains unclear, but the study shows that it can promote the electrical conductivity of the glass using the preparation method mentioned above.

We have also investigated the complex impedance of the glasses to characterize the materials under AC current. The Figures 3.7a-b show two examples of Nyquist complex impedance spectra recorded at three different temperatures on samples $x = 0$ and 25 mol%. The Nyquist complex impedance spectra obtained for the other glass compositions are presented in the supporting information (Fig. S7 to S10). The measured Nyquist profiles are indicative of a resistance-capacitance parallel circuit behavior that comprises a phenomenological constant phase element (*CPE*). The *CPE* is a component that models impedance elements exhibiting distributed materials properties, and has been proposed to explain the behavior of ionic charge carriers in ionic conductors⁵⁶. Equivalent circuits greatly aid in the process of fitting observed impedance data for elements with distributed properties. It has been shown in different studies that *CPE* behavior could represent the ions mobility in Li-ions borate conductive glasses⁵⁷⁻⁵⁸ and yttria stabilized zirconia (YSZ)⁵⁹. The *CPE* was an essential element that provided accurate modelization (within ~1% error) of the AgI-AgPO₃-WO₃ glass complex impedance of Fig. 3.7, for all range of compositions studied. The equivalent circuit that represents the conductivity of the glasses is schematized in Fig. 3.7c. This simple electrical model could be applied for all glass compositions investigated in the present study. The model assigns resistances and capacitances related to the electrodes (R_1 , C_1) and to the glass ($CPE-C_2-C_3-R_2$). Toward high frequencies, the glass-related capacitances ($CPE-C_2-C_3$) are less dominant and the contribution of the electrodes is negligible, which mainly left the effect of the conduction resistance of the glass (R_2). At low frequency, the response due to the electrodes becomes more prominent.

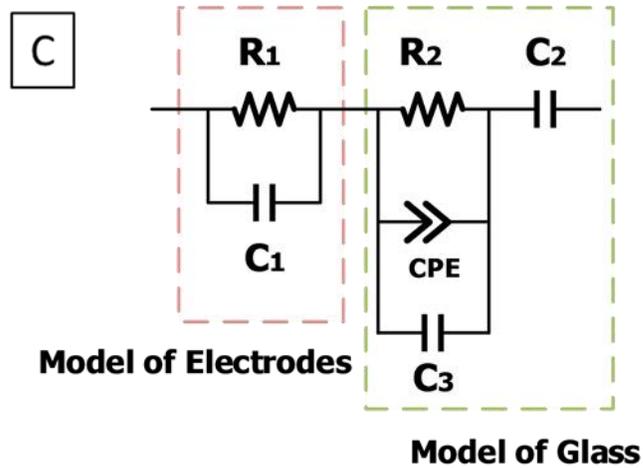
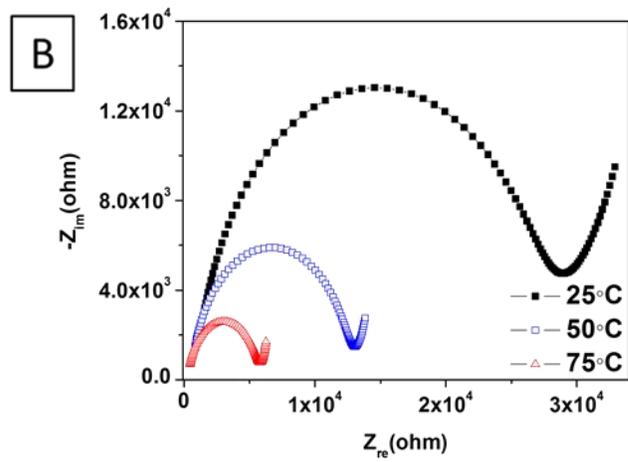
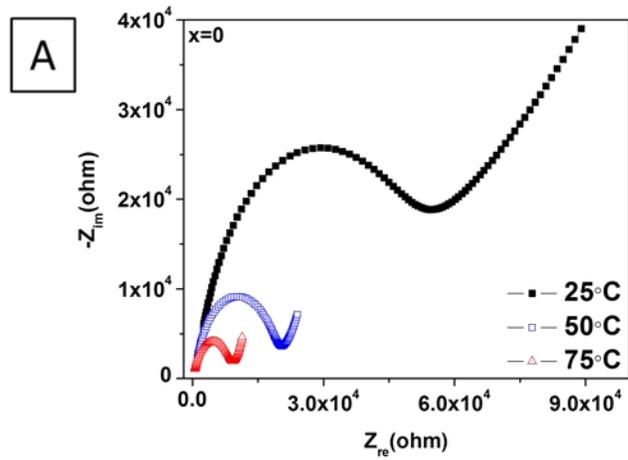


Figure 3.7 – Nyquist complex impedance spectra of the $45\text{AgI}-(55-x)\text{AgPO}_3-x\text{WO}_3$ glasses as a function of temperature for $x = 0$ (a) and $x = 25$ (b), and equivalent circuit consisting of electrode (R_1 , C_1) and glass material contributions (R_2 , C_2 , CPE , C_3) (c). Applied voltage: 100 mV.

We have also performed frequency dependent relative imaginary permittivity (ϵ'' , also called dielectric loss factor) measurements between 1Hz and 1MHz. When an electric field is applied to a dielectric material, the charges become polarized to compensate for the electric field. Four dielectric polarization mechanisms may contribute to the dielectric loss factor ϵ'' of the material: ionic, dipolar, atomic and electronic polarizations. At low frequency (i.e. $<10^9$ Hz), the ionic polarization is very strong, and the ϵ'' is inversely proportional to frequency and corresponds to $1/f$ slope which indicates that ϵ'' may be dominated by the influence of ionic conduction. Consequently, the ϵ'' slope can provide information about the electrical conductivity mechanism in the measured frequency range. The Figure 3.8 shows ϵ'' curves typical of $1/f$ behavior within the range of AC frequencies from 1Hz to 1MHz, with no other significant polarization mechanisms, for all compositions, and at room temperature and near T_g . Again, these results are indicative that the electrical conductivity of these glasses is predominantly ionic in nature.

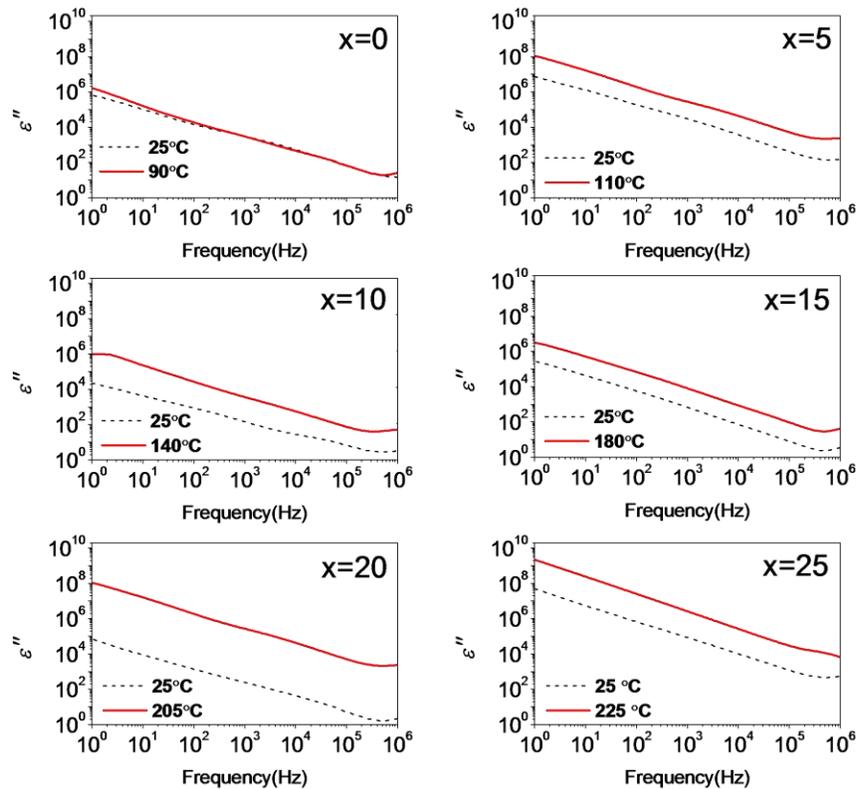


Figure 3.8 – Frequency-temperature dependent relative imaginary permittivity measurements of 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glasses.

The relative dielectric loss, which is the ratio of the relative imaginary permittivity (ϵ'') to the relative real permittivity (ϵ'), noted as $D_L = \epsilon''/\epsilon'$, has also been investigated as a function of temperature. ϵ'' and ϵ' represent the material capacity to dissipate electric energy and to store electric energy, respectively. Following the Debye theory for dielectric materials⁶⁰⁻⁶², ϵ'' takes into account electrical loss and can be expressed by the following equation:

$$\epsilon'' \approx \frac{\sigma(T)}{\epsilon_0 \omega} \quad (3.2)$$

where $\sigma(T)$ is the conductivity as a function of the temperature, ϵ_0 the vacuum permittivity and ω the angular frequency. From the results of Fig. 3.8 and 3.9, increasing temperature results in an increase of material electrical conductivity and relative dielectric loss. The increase of dielectric loss with temperature may be attributable to phonon-mediated carrier scattering in the glass, and to the generation of heat (i.e. friction) inside the glass. Furthermore, in Fig. 3.9, higher dielectric losses are observed for glasses containing larger concentration of WO_3 (i.e. $x = 20-25$ mol%), which could be attributed to the higher glass density.

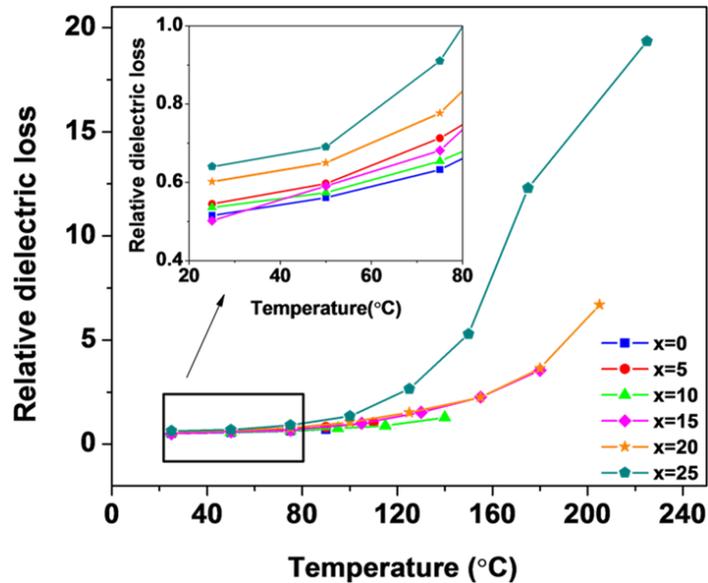


Figure 3.9 – Temperature dependent relative dielectric loss measurements of $45\text{AgI}-(55-x)\text{AgPO}_3-x\text{WO}_3$ glasses as a function of WO_3 concentration. The inset is a magnification of the relative dielectric loss between 20 and 80 °C.

3.5.4 Optical fibers characterizations

The 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ vitreous composition was selected for optical fiber drawing as the best compromise among the studied glasses in terms of good thermal properties for fiber drawing (i.e. no onset of crystallization), high optical transmission in visible and short-infrared wavelengths, and high electrical conductivity. First, this glass composition exhibits thermal stability with no apparent crystallization which is an important property for good drawing capability of the glass into a fiber. Second, the transmission window covered by the glass is in the range between 450 and 2800 nm. The glasses showing the best transmission in visible light refer to $x = 0$ and 5 mol% WO₃ concentrations, but these compositions are not sufficiently stable in normal environmental humidity and thus cannot be used conveniently for fiber optics application. Moreover, the compositions with $x = 20$ and 25 mol% show volume inhomogeneities attributable to the reduction of the W⁶⁺, which can strongly degrade optical transmission. The compositions $x = 10$ and 15 mol% provide high optical transmission between 500 and 2800 nm, and good chemical resistance against water. Also, the electrical conductivity of this glass is one of the best among those measured in this study. The 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ glass composition provided the best set of attributes for fabricating high-transparency, high-conductivity, and environmentally stable optical fibers.

The 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ glass preforms were drawn to multi-mode fibers (Fig. 3.10), with a diameter of (125 ± 5) μm , using a standard fiber drawing tower set at a furnace temperature of 300°C. The optical transparency of the glass fibers was lowest in the 700 – 1000 nm wavelength region, with a minimum propagation loss of about 2 dB·m⁻¹ in the short-infrared wavelength range from 800 to 950 nm. Following the fiber drawing, Scanning Electron Microscope (SEM) imaging was performed on the fibers (Fig. 3.10d) to confirm that the implemented conditions permitted good control and reproducibility of the fiber fabrication process. The quality control related to the absence of defects like crystallized particles or bubbles, and the absence of significant diameter variations over the whole fiber length was evidenced. The glasses of composition 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ were easily drawn into fibers without apparent crystallization in the volume or at the

surface of the glass. Furthermore, the fibers exhibited good mechanical strength even without the polymer coating, which made them very easy to manipulate. Interestingly, the comparison of the electrical conductivity of these fibers with the bulk glass showed that drawing the glass led to an increase of its conductivity. During fiber drawing, the surface-to-volume ratio (S/V) of the glass increases, which means that surface conductivity may contribute to the overall electrical conductivity of the glass fiber. To explore this phenomenon further, we have fabricated fibers with different diameters to obtain different S/V ratios, and compared their electric conductivity with that of the bulk at a temperature of 25°C. As can be seen in table 3.2, as the S/V ratio increased, the conductivity increased by three orders of magnitude, thus providing a wide range of electrical tunability for the fibers.

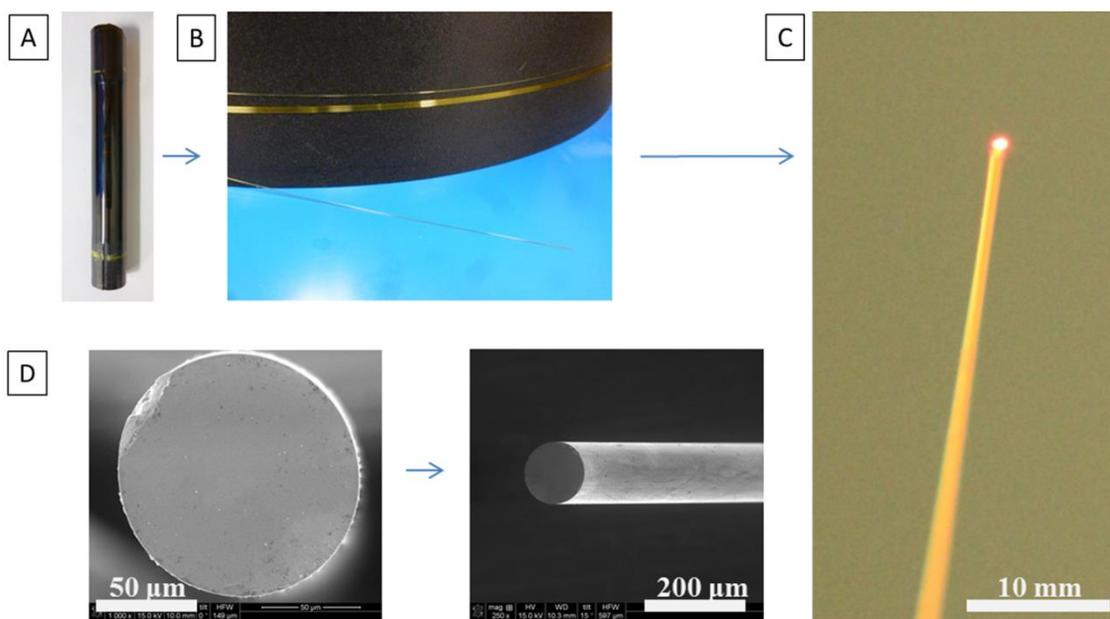


Figure 3.10 – Photograph of the 45AgI-40-AgPO₃-15WO₃ polished glass preform (a), photograph of the drawn optical fiber of (125 ± 5) μm diameter with acrylate polymer coating (b), photograph of the optical fiber without acrylate polymer coating showing the efficient transmission of light; scale bar: 10mm (c), and SEM images of the fiber without acrylate polymer coating; scale bar: 50 μm and 200 μm , respectively (d).

Table 3.2 – Electrical conductivity of the 45AgI-40-AgPO₃-15WO₃ glass fibers at room temperature, as a function of the surface/volume ratio. Temperature: 25°C; Applied voltage: 100mV; Frequency: 1MHz, accuracy: 0.1%.

Sample diameter(± 5µm)	Surface/volume ratio	Conductivity(S·cm ⁻¹)
125 (fiber)	320	0.428
250 (fiber)	120	0.140
1000 (bulk)	7.50	0.0004

In order to verify that the observed *S/V* conductivity increase did not originate from any formation of metallic silver or silver oxide during the fiber drawing, XPS analyses have been performed on the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ glass bulk and fibers (of 125 and 250 µm diameter). The glass bulk was set on a stainless steel sample holder and the fibers were cut into small pieces to be placed in a copper sample holder. The fibers have been analyzed along the cylindrical surface. The Figure 3.11 presents the XPS spectra (Fig. 3.11a), the high resolution spectrum (Fig. 3.11b) and the Ag-Auger M₄N₄₅N₄₅ spectra (Fig 3.11c) for the 125 µm fiber. The XPS spectra recorded on the bulk, the 250 µm fiber, and the Ag standard are presented in the supporting information (Fig. S11 to S17). The C1s spectrum was recorded in order to correct the measured binding energies (BE). Indeed, the utilization of neutralizing canon tends to over compensate the charges that are created on the samples surface under photon bombardment. An internal standard or an element with known BE in the sample can be used for the correction. In the absence of a reliable internal reference, it is usually recommended to use the contamination or aliphatic carbon which is imposed with BE of 285 eV. This correction was applied on all the spectra of the same sample recorded under the same conditions of neutralization. The decompositions of the carbon C1s highlight, beside the aliphatic atoms, two types of carbon-oxygen bonding: C-O and O=C-O. High-resolution spectra of Ag provide, after correction, a BE equal to 368.5-368.6 eV for all the samples, which correspond to silver oxide (Ag₂O)⁶³⁻⁶⁴. This is slightly higher than what is expected with metallic silver, i.e. 368.25 eV. The absence of silver in its metallic form is confirmed by considering the Ag-Auger M₄N₄₅N₄₅ spectra. Although the Auger spectrum was not recorded on the glass bulk, the large intensity achieved in the XPS

spectrum allowed the measurement of peak energy at 1128 eV with reasonable precision. Such value, coupled with the $\text{Ag}3d_{5/2}$ BE of 365.4 eV, allows us to calculate the modified Auger parameter, giving a value of 724 eV, which is attributed to the presence of Ag_2O while a value of 726 eV is expected for metallic silver (Ag^0)⁶³⁻⁶⁴. In the case of the 125 and 250 μm fibers, Auger spectra were recorded (Fig. 11c and S15), leading to Auger parameters of 724.1 eV and 724.7 eV, respectively. Again the measured values are still far from the expected value for Ag^0 . Immediately after the sample analyses, the Ag^0 standard was analyzed after argon ion etching to produce a clean metal surface. The $\text{Ag}3d_{5/2}$ BE corresponds to 368.23eV, as expected. The modified Auger parameter obtained was 726.3eV, in perfect agreement with published data⁶³⁻⁶⁴. This last result confirms thus the previous ones: the $\text{Ag}3d_{5/2}$ binding energy on the glass bulk and the fibers is definitely slightly higher than that of Ag^0 and not due to a calibration error of the instrument. According to these analyses, there is no evidence of metallic silver Ag^0 in the glass bulk neither in the fibers. Very low relative atomic content of 5%, 1.5 % and 3.5 % (with an accuracy of 10 %) were indeed measured for these silver species at the surface of the bulk, the 125 and the 250 μm fibers, respectively. Interestingly, there is no increase and/or tendency in the concentration of these species from the bulk to the fiber, which let us think that the stretching of the glass into a fiber could not affect significantly their formation. We conclude that such low concentrations of silver oxide measured in the samples cannot explain, alone, the large conductivity increase observed in the fibers. Indeed, previous investigations carried out on Ag_2O -based glasses have shown that high molar concentrations of Ag_2O are required to significantly impact on the glass conductivity⁶⁵⁻⁶⁹. At these low concentrations, it is probable that silver oxide Ag_2O is simply formed upon exposure with the ambient air during the formation of the glass and the stretching of the fibers. Furthermore, the UV-Vis spectra for the bulk glasses do not show any absorption band that could result from the presence of silver nanoparticles or clusters plasmon⁷⁰.

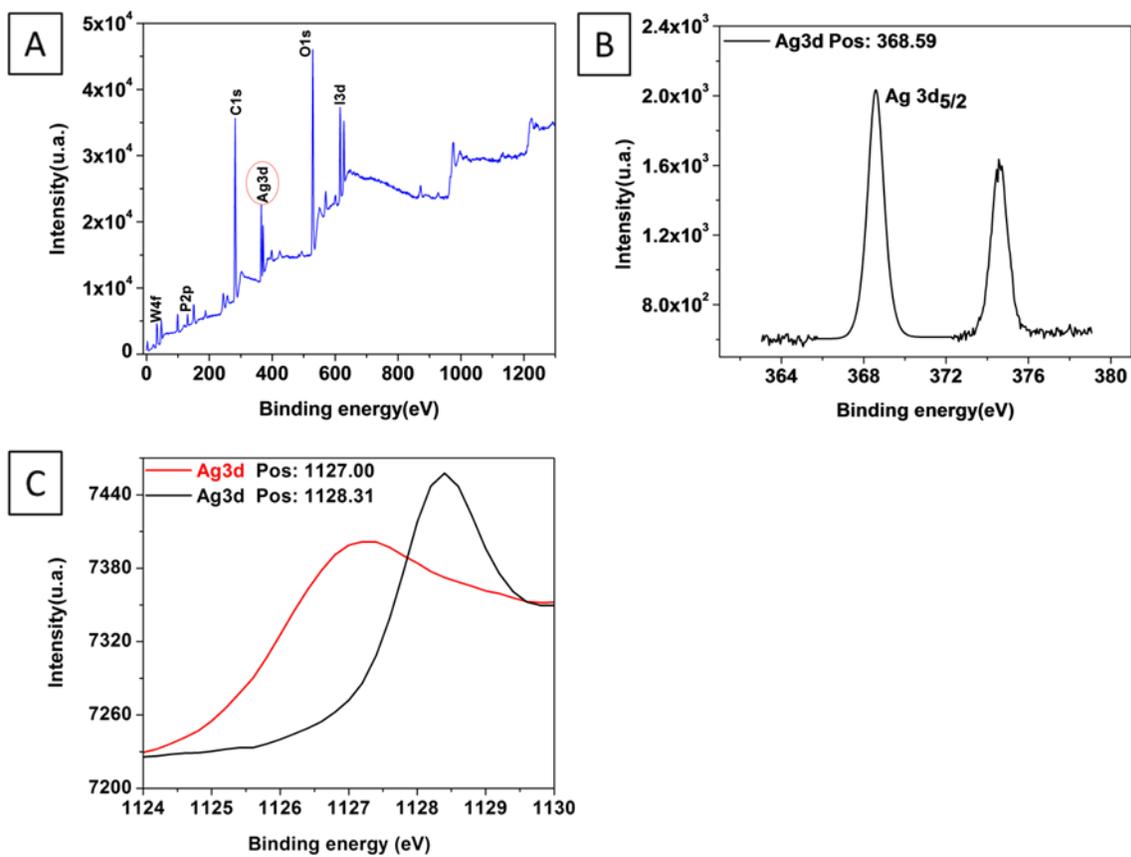


Figure 3.11 – XPS spectrum (a), high resolution Ag spectrum (b) and Ag-Auger M₄N₄₅N₄₅ spectra (c) for the 125 μm fiber.

3.6 Conclusion

In this study, we report to our knowledge the first optically-transparent and electrically-conductive optical glass fiber within the system AgI-AgPO₃-WO₃. The addition of tungsten oxide (WO₃) into the phosphate glasses allowed the adjustment of the glass transition temperature, thermal expansion coefficient, refractive index, optical band edge, and electrical conductivity, which are all very important parameters in view of drawing glass fibers with a desired set of electro-optical properties. Furthermore, the addition of WO₃ can improve considerably glass stability against water and humidity in the environment. AgI-AgPO₃-WO₃ glass fibers with 15 mol% WO₃ showed 2 dB·m⁻¹ optical propagation loss from 800 to 950 nm wavelength range, and 10⁻³ S·cm⁻¹ electrical conductivity at 1 MHz AC frequency. Complex impedance spectra and thermal activation energies ranging from 0.15 to 0.30 eV are indicative of a dominant conductivity mechanism being ionic in nature within the range of AC frequencies from 1Hz to 1MHz. Fibers exhibited higher electrical conductivities than the bulk glasses. The XPS analyses have confirmed that the conductivity increase did not originate from the formation of metallic silver or silver oxide, since the former has not been detected while the latter was found in too low concentration to have any influence on the conductivity. This study let us think that the increase of conductivity in fiber form is predominantly a surface phenomenon. Given these properties, glasses in the AgI-AgPO₃-WO₃ system can be used for fibers that require good electrical conductivity, good optical transparency, as well as good environmental stability.

Acknowledgements

This research was supported by the Canadian Excellence Research Chair program (CERC) in Photonics Innovations. The authors are also grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds de Recherche Québécois sur la Nature et les Technologies (FRQNT) and the Canadian

Foundation for Innovation (CFI) for the financial support. The authors would like to thank Frédéric Lessard and Michel Jean for their technical support.

3.7 References

1. F. Sorin, A. F. Abouraddy, N. Orf, O. Shapira, J. Viens, J. Arnold, J. D. Joannopoulos and Y. Fink, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 3872-3877.
2. G. Tao, A. M. Stolyarov and A. F. Abouraddy, *International Journal of Applied Glass Science*, 2012, **3**, 349-368.
3. S. Gorgutsa, V. Bélanger-Garnier, B. Ung, J. Viens, B. Gosselin, S. LaRochelle and Y. Messaddeq, *Sensors*, 2014, **14**, 19260-19274.
4. H. S. Liu, T. S. Chin and S. W. Yung, *Materials chemistry and physics*, 1997, **50**, 1-10.
5. A. El Hadrami, H. Aouad, M. Mesnaoui, A. Maazaz and J.-J. Videau, *Materials Letters*, 2002, **57**, 894-898.
6. A. El Hadrami, M. Mesnaoui, M. Maazaz and J. J. Videau, *Physical & chemical news*, 2007, 138-142.
7. L. Koudelka, J. Pospíšil, P. Mošner, L. Montagne and L. Delevoye, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**, 129-133.
8. T. Fujiwara, D. Wong, Y. Zhao, S. Fleming, S. Poole and M. Sceats, *Electronics Letters.*, 1995, **31**, 573-575.
9. A. F. El-Sherif and T. A. King, *Optics communications.*, 2003, **218**, 337-344.
10. Y. LeChasseur, S. Dufour, G. Lavertu, C. Bories, M. Deschênes, R. Vallée and Y. De Koninck, *Nature methods.*, 2011, **8**, 319-325.
11. A. Lymberis and S. Olsson, *Telemedicine Journal and e-health.*, 2003, **9**, 379-386
12. L. Van Langenhove, *Smart textiles for medicine and healthcare: materials, systems and applications*, Elsevier, 2007.
13. D. Kunze, *Solid State Batteries and Devices.*, 1973, **405**.
14. G. Robert, J. P. Malugani and A. Saida, *Solid State Ionics.*, 1981, **3-4**, 311-315.
15. T. Minami, *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 1983, **56**, 15-26.
16. S. W. Martin, *Journal of the American Ceramic Society.*, 1991, **74**, 1767-1784.
17. P. Boolchand and W. J. Bresser, *Nature.*, 2001, **410**, 1070-1073.

18. H. Mehrer, *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*, Springer, 2007.
19. M. Tatsumisago, T. Saito and T. Minami, *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B.*, 2001, **42**, 215-219.
20. M. Tatsumisago, K. Okuda, N. Itakura and M. Tsutomu, *Solid State Ionics.*, 1999, **121**, 193-200.
21. M. Tatsumisago, Y. Shinkuma and T. Minami, *Nature.*, 1991, **354**, 217-218.
22. T. Saito, M. Tatsumisago, N. Torata and T. Minami, *Solid State Ionics.*, 1995, **79**, 279-283.
23. M. Rie, Y. Takayuki, Y. Teppei, Y. Miho, I. Ryuichi, K. Hiroshi, K. Kenichi and T. Masaki, *Nature Materials.*, 2009, **8**, 476-480.
24. N. Machida, H. Tanaka, T. Shigematsu, N. Nakanishi and T. Minami, *Chem. Lett.*, 1993, 1755–1758.
25. M. Mangion and G. P. Johari, *Physical Review B.*, 1987, **36**, 8845.
26. T. Minami, K. Imazawa and M. Tanaka, *J. Non. Cryst. Solids*, 1980, **42**, 469–476.
27. T. Minami, H. Nambu and M. Tanaka, *Journal of the American Ceramic Society.*, 1977, **60**, 467-469.
28. T. Minami, *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 1985, **73**, 273-284.
29. J.-P. Malugani and R. Mercier, *Solid State Ionics.*, 1984, **13**, 293-299.
30. M. Tachez, R. Mercier, J. P. Malugani and A. J. Dianoux, *Solid State Ionics.*, 1986, **20**, 93-98.
31. A. Musinu, G. Paschina, G. Piccaluga and G. Pinna, *Solid State Ionics.*, 1989, **34**, 187-193.
32. K. J. Rao and C. N. R. Rao, *Materials Research Bulletin.*, 1982, **17**, 1337-1340.
33. M. D., Ingram, M. A. Mackenzie, W. Müller and M. Torge, *Solid State Ionics.*, 1988, **28**, 677-680.
34. J. Bruce, A., M. D. Ingram, M. A. MacKenzie and R. Syed, *Solid State Ionics.*, 1986, **18**, 410-414.
35. A. Chandra, A. Bhatt and A. Chandra, *Journal of Materials Science & Technology.*, 2013, **29**, 193-208.

36. M. D. Ingram, C. T. Moynihan and A. V. Lesikar, *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 1980, **38**, 371-376.
37. J. D. Wicks, L. Börjesson, G. Bushnell-Wye, W. S. Howells and R. L. McGreevy, *Physical review letters.*, 1995, **74**, 726.
38. J. Swenson and L. Börjesson, *Physical Review Letters.*, 1996, **77**, 3569-3572.
39. C. R. Gautam, D. Kumar and O. Parkash, *Bulletin of Materials Science.*, 2011, **34**, 1393-1399.
40. S. W. Anwane, *Advanced Materials Letters.*, 2013, **4**, 300-304.
41. P. Mustarelli, C. Tomasi, A. Magistris and S. Scotti, *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 1993, **163**, 97-103.
42. F. Grosclaude, J. P. Malugani, C. Rousselot, R. Mercier and M. Tachez, *Journal de physique.*, 1992, **2**, C2-215.
43. D. I. Novita, P. Boolchand, M. Malki and M. Micoulaut, *Physical Review Letters.*, 2007, **98**, 195501.
44. R. K. Brow, *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 2000, **263**, 1-28.
45. C. C., de Araujo, W. Strojek, L. Zhang, H. Eckert, G. Poirier, S. J. L. Ribeiro and Y. Messaddeq, *Journal of Materials Chemistry.*, 2006, **16**, 3277-3284.
46. L. Montagne, G. Palavit, G. Mairesse, M. Draoui, K. Aomari and M. S. Idrissi, *Physics and chemistry of glasses.*, 1997, **38**, 15-20.
47. L. Koudelka, J. Pospíšil, P. Mošner, L. Montagne and L. Delevoye, *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 2008, **354**, 129-133.
48. E. Lassner and W.-D. Schubert, *Tungsten: properties, chemistry, technology of the elements, alloys, and chemical compounds*, Springer, 1999.
49. J. D. Franolic, J. R. Long and R. H. Holm, *Journal of the American Chemical Society.*, 1995, **117**, 8139-8153.
50. G. Poirier, F. S. Ottoboni, F. Castro Cassanjes, Á. Remonte, Y. Messaddeq and S. J. L. Ribeiro, *The Journal of Physical Chemistry B.*, 2008, **112**, 4481-4487.
51. H. Tawarayama, F. Utsuno, H. Inoue, H. Hosono and H. Kawazoe, *Chemistry of materials*, 2006, **18**, 2810-2816.
52. L. Pauling, *General chemistry*, Courier Dover Publications, 2012.

53. M. Le Stanguennec and S. R. Elliott, *Solid State Ionics.*, 1994, **73**, 199-208.
54. D. L. Sidebottom, *Physical Review B.*, 2000, **61**, 14507-14516.
55. M. Micoulaut, M. Malki, D. I. Novita and P. Boolchand, *Physical Review B.*, 2009, **80**, 184205.
56. J. R. Macdonald and E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2005, **1**, 8.
57. M. R. S. Abouzari, F. Berkemeier, G. Schmitz and D. Wilmer, *Solid State Ionics*, 2009, **180**, 922-927.
58. F. Berkemeier, M. R. S. Abouzari and G. Schmitz, *Physical review B*, 2007, **76**, 024205.
59. I. Kosacki, C. M. Rouleau, P. F. Becher, J. Bentley and D. H. Lowndes, *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 1319-1326.
60. P. B. Ishai, M. S. Talary, A. Caduff, E. Levy and Y. Feldman, *Measurement Science and Technology.*, 2013, **24**, 102001.
61. W.-l. Song, M.-s. Cao, Z.-l. Hou, J. Yuan and X.-y. Fang, *Scripta Materialia.*, 2009, **61**, 201-204.
62. F. Henn, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, S. Devautour-Vinot and J. C. Giuntini, *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 2008, **354**, 3443-3450.
63. JF Moulder et al., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp, 1992.
64. S.W. Gaarenstroom, N. Winograd, *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 3500.
65. N. Gupta and A. Dalvi, *Ionics*, 2011, **17**, 315-322.
66. K. Sklepić, M. Vorokhta, P. Mošner, L. Koudelka and A. Mogoš-Milanković, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, **118**, 12050-12058.
67. P. Sharma, D. K. Kanchan, N. Gondaliya, M. Pant and M. S. Jayswal, *New Journal of Glass and Ceramics*, 2011, **1**, 125.
68. V. C. V. Gowda and R. V. Anavekar, *Journal of materials science*, 2007, **42**, 3816-3824.
69. M. Tatsumisago, T. Saito and T. Minami, *Chemistry Letters*, 2001, 790-791.

70. M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin and Y. Xia, *Chemical reviews*, 2011, **111**, 3669-3712.

3.8 Supporting information

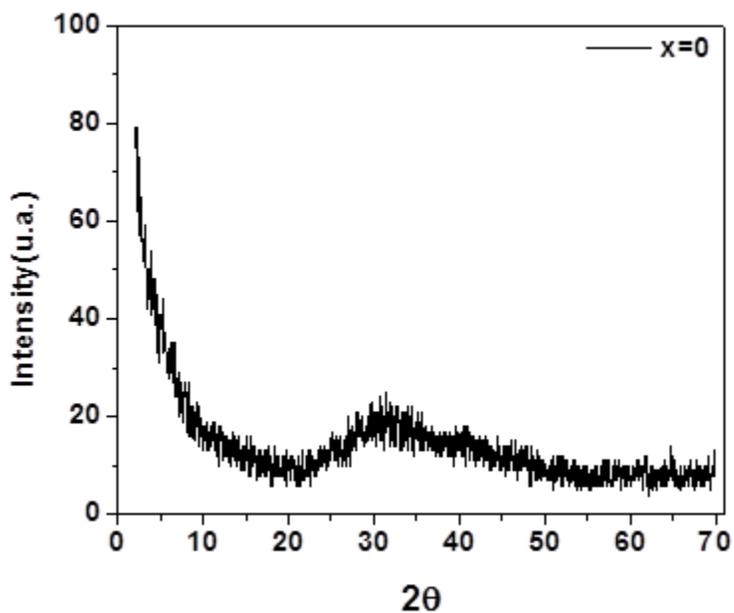


Figure S1 – XRD pattern of the 45AgI-55AgPO₃ glass.

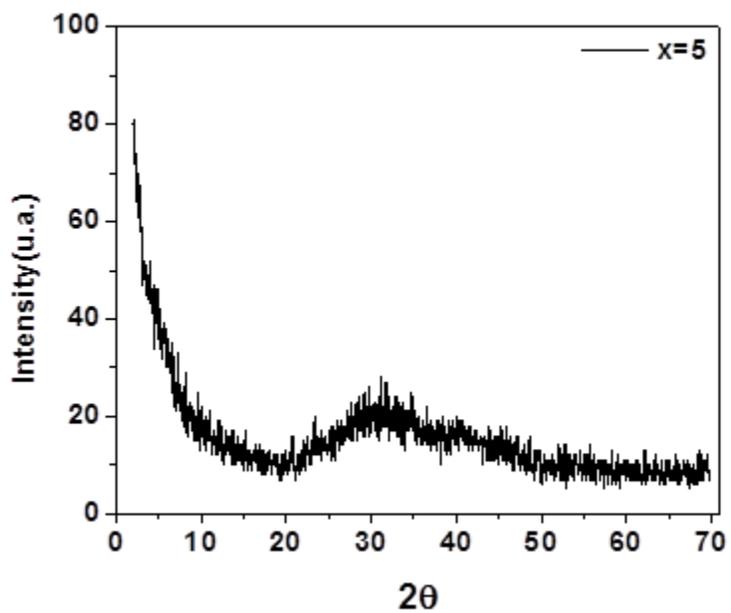


Figure S2 – XRD pattern of the 45AgI-50AgPO₃-5WO₃ glass.

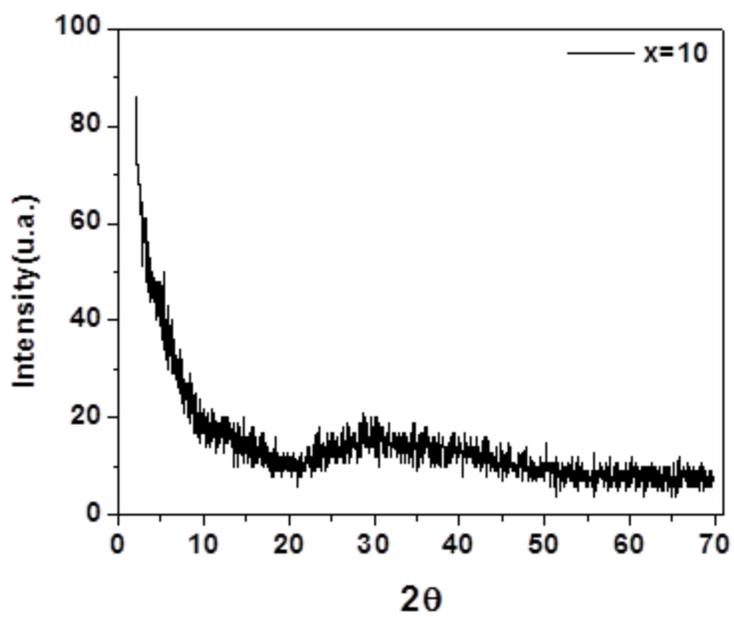


Figure S3 – XRD pattern of the 45AgI-45AgPO₃-10WO₃ glass.

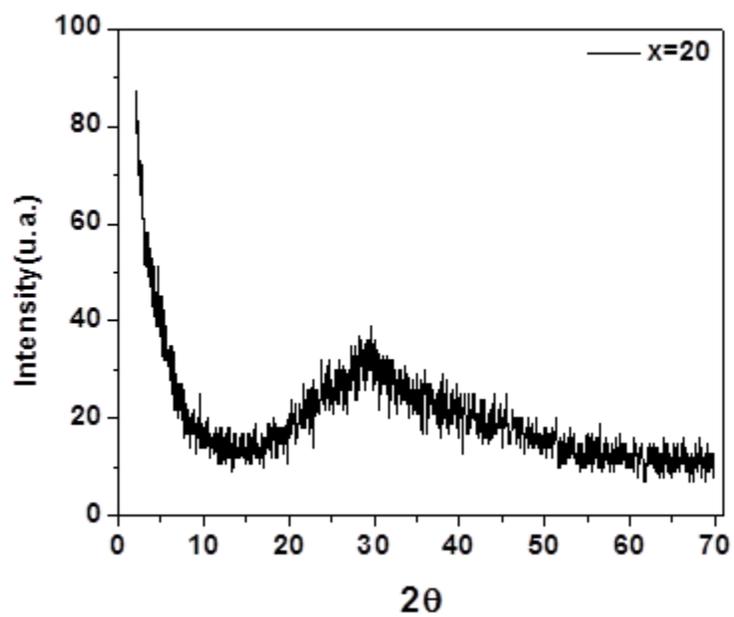


Figure S4 – XRD pattern of the 45AgI-35AgPO₃-20WO₃ glass.

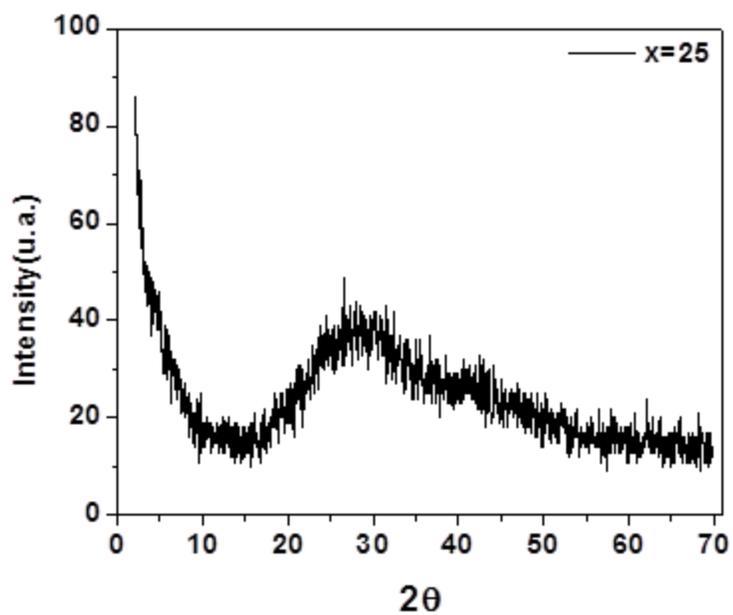


Figure S5 – XRD pattern of the 45AgI-30AgPO₃-25WO₃ glass.

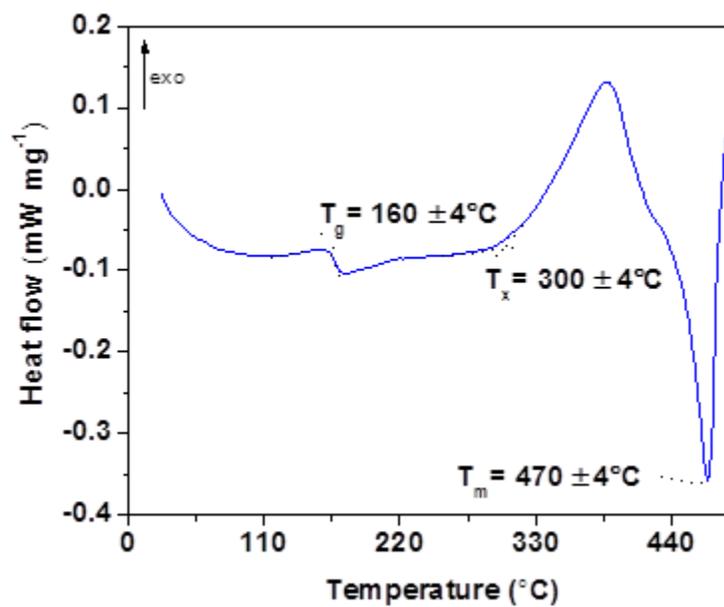


Figure S6 – DSC thermogram of the AgPO₃ glass.

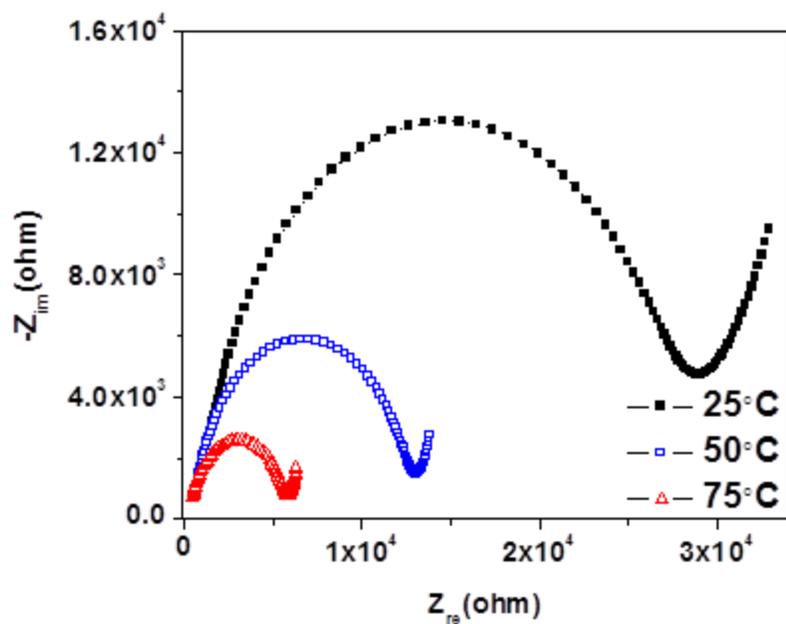


Figure S7 – Nyquist complex impedance spectras of the 45AgI-50AgPO₃-5WO₃ glass at various temperatures. Applied voltage: 100 mV.

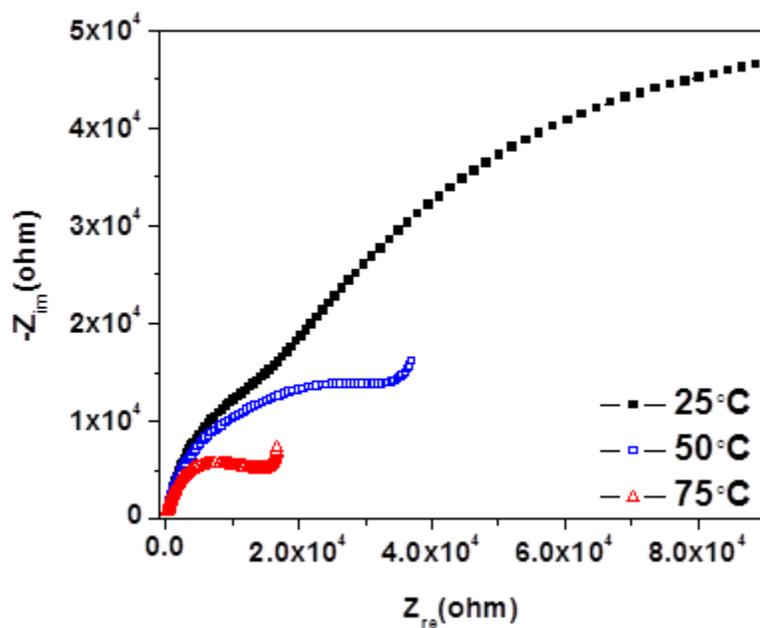


Figure S8 – Nyquist complex impedance spectras of the 45AgI-45AgPO₃-10WO₃ glass at various temperatures. Applied voltage: 100 mV.

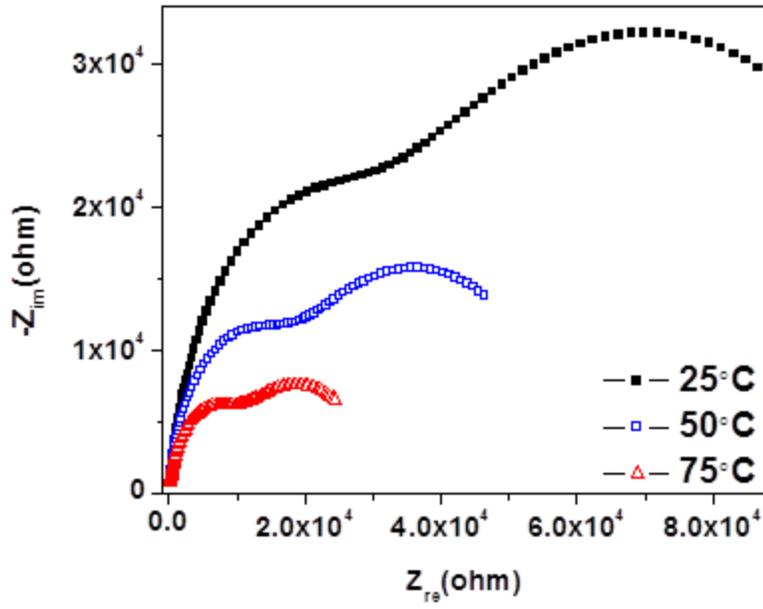


Figure S9 – Nyquist complex impedance spectra of the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ glass at various temperatures. Applied voltage: 100 mV.

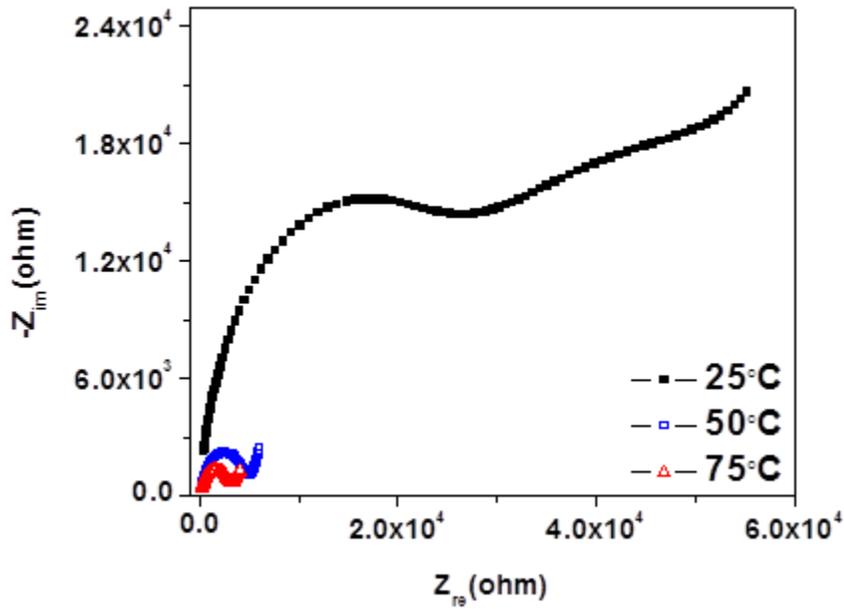


Figure S10 – Nyquist complex impedance spectra of the 45AgI-35AgPO₃-20WO₃ at various temperatures. Applied voltage: 100 mV.

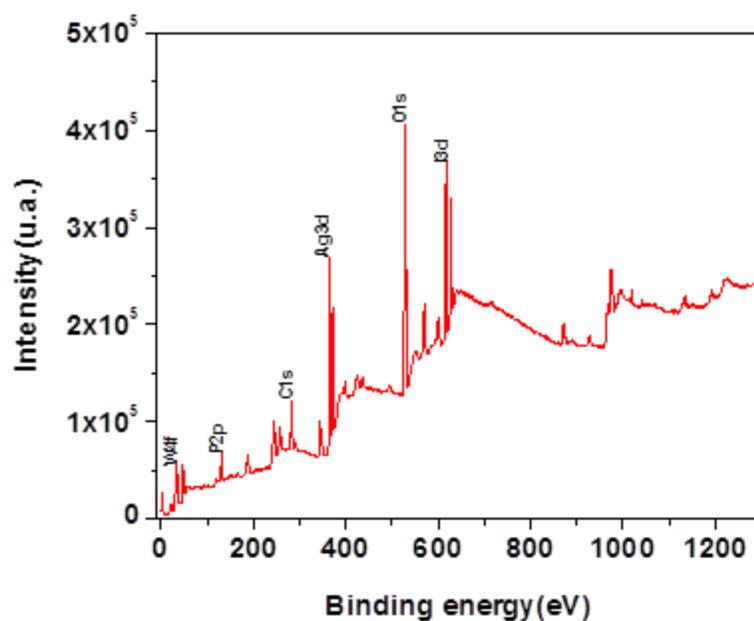


Figure S11 – XPS spectrum for the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ bulk glass.

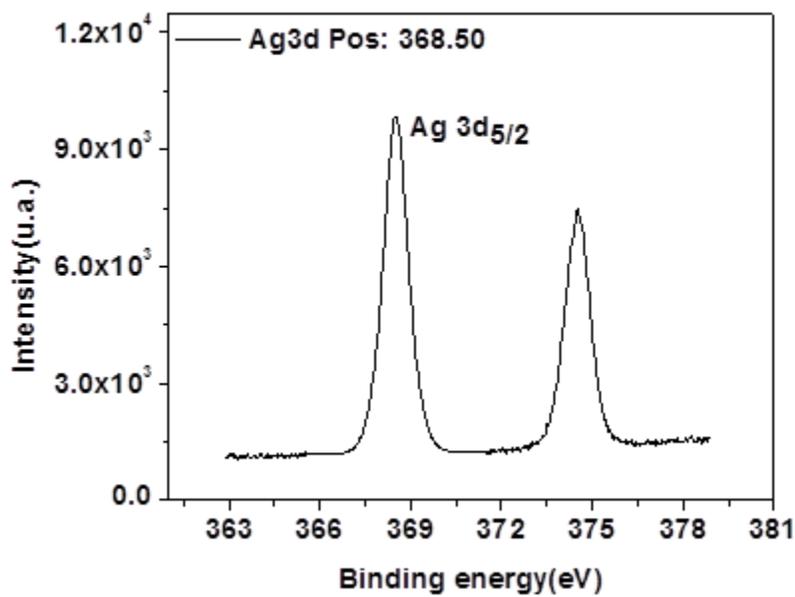


Figure S12 – High resolution Ag XPS spectrum for the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ bulk glass.

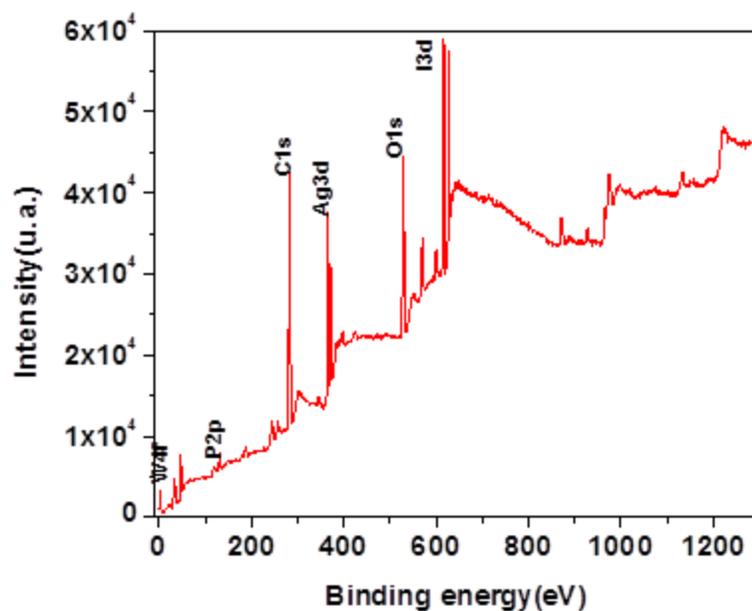


Figure S13 – XPS spectrum for the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ glass fiber of 250μm diameter (recorded on the surface along the fiber).

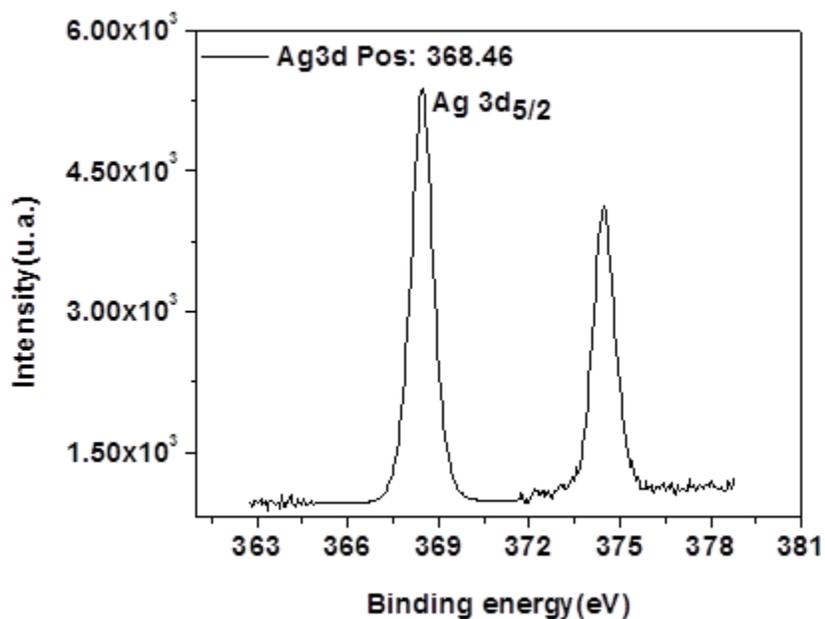


Figure S14 – High resolution Ag XPS spectrum for the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ 250μm fiber.

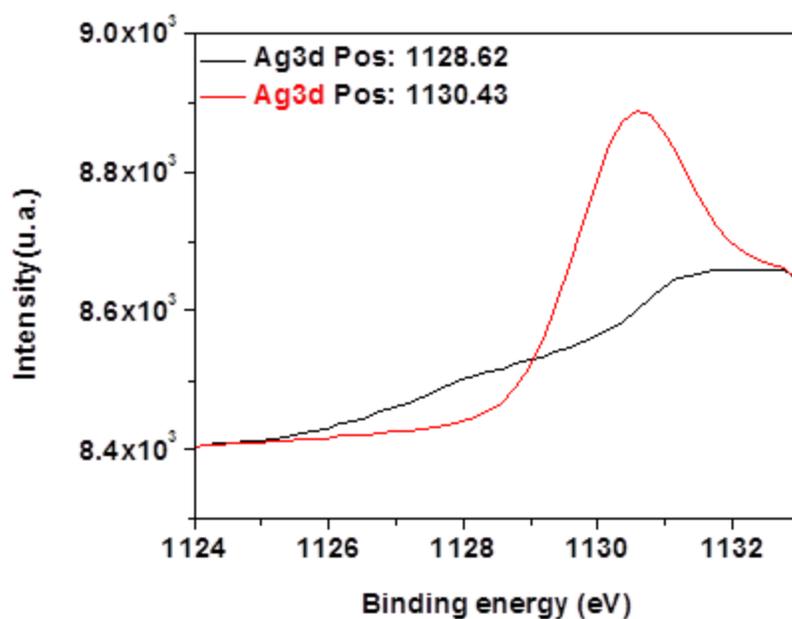


Figure S15 – Ag-Auger M₄N₄₅N₄₅ spectra for the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ glass fiber of 250μm diameter (recorded on the surface along the fiber).

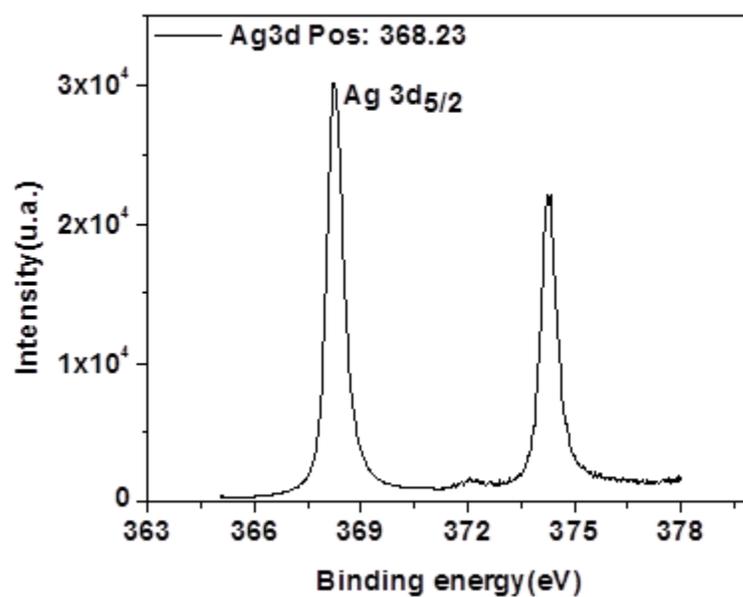


Figure S16 – High resolution Ag spectrum for the metallic Ag standard.

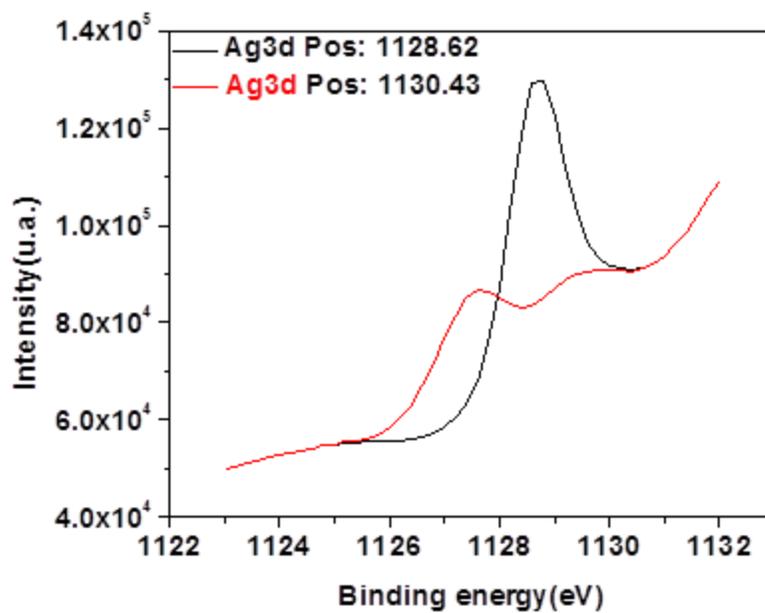


Figure S17 – Ag-Auger M₄N₄₅N₄₅ spectra for Ag standard.

Chapitre 4

An experimental study of the effect of AgI on the optical and electrical properties of conductive glasses in the system AgI-AgPO₃-WO₃

4.1 Résumé

Cette étude décrit la préparation et la caractérisation de verres AgI-AgPO₃-WO₃ présentant des propriétés optiques et électriques uniques pour les applications où les transmissions optiques et électriques simultanées sont nécessaires, en particulier dans le domaine de l'électrophysiologie. Des verres ont été produits en suivant les lois de compositions $(45-x)-(50+x)\text{AgPO}_3-5\text{WO}_3$ et $(45-x)-(45+x)\text{AgPO}_3-10\text{WO}_3$ avec $x = 0-45$ mol%. Leurs caractéristiques peuvent être adaptées avec précision en ajustant la concentration d'iodure d'argent. La détermination du domaine vitreux dans le diagramme pseudo-ternaire AgI-AgPO₃-WO₃ montre le rôle principal joué par AgPO₃ et WO₃ comme formateur de verre. La spectroscopie Raman a été réalisée pour comprendre comment l'AgI est incorporé dans le réseau de phosphate vitreux composé de chaînes de motifs tétraédriques Q². La longueur d'onde de coupure courte mesurée augmente à partir de 418 nm vers 480 nm tandis que l'indice de réfraction augmente linéairement de 1.70 à 2.05 en augmentant la concentration d'AgI de 0 à 45 mol%. La conductivité électrique des verres a été mesurée entre 25-100 °C à une fréquence AC de 1 MHz, donnant des conductivités allant de 10⁻⁵ S·cm⁻¹ à 10⁻² S·cm⁻¹ conformément avec la teneur croissante en AgI. Les résultats présentés dans cette étude font de ces matériaux vitreux des candidats prometteurs dans le domaine des fibres optiques multifonctionnels pour des applications en électrophysiologie.

4.2 Abstract

This study describes the preparation and characterization of AgI-AgPO₃-WO₃ glasses displaying unique optical and electrical properties for applications where simultaneous optical and electrical transmissions are required, especially in the field of electrophysiology. Glass samples were produced following the composition laws (45-*x*)AgI-(50+*x*)AgPO₃-5WO₃ and (45-*x*)AgI-(45+*x*)AgPO₃-10WO₃ with *x* = 0-45 mol%. Their features can be precisely tailored by adjusting the concentration of silver iodide. The determination of the vitreous domain within the AgI-AgPO₃-WO₃ pseudo-ternary diagram showed the main role played by AgPO₃ and WO₃ as glass-former. Raman spectroscopy has been performed to understand how AgI is incorporated into the phosphate glassy network which relies on chains of Q₂ tetrahedral units. The measured short cut-off wavelength increases from 418 nm up to 480 nm whereas the refractive index linearly increases from 1.70 up to 2.05 by increasing the AgI concentration from 0 to 45 mol%. The electrical conductivity of the glasses has been measured between 25-100°C at 1 MHz AC frequency with values ranging from 10⁻⁵ S·cm⁻¹ up to 10⁻² S·cm⁻¹ in accordance with the increasing AgI content. Taken together, the results presented in this study make these glassy materials promising candidate in the field of multifunctional optical fibers for electrophysiology applications.

4.3 Introduction

In the past few years, multimaterial fibers that concurrently display different functions have been extensively studied in the field of piezoelectricity, physical/chemical sensing and electrophysiology¹⁻⁸. These fibers are usually made of different metals (e.g. tin), polymers (e.g. polymethylmethacrylate, polycarbonate) and glassy materials (e.g. semi-conducting $As_{40}Se_{50}Te_{10}Sn_5$ chalcogenide glass). Recently, we demonstrated that a new kind of fibers can ensure optical guidance and electrical transport by using silver iodide (AgI) based glasses⁹. Among the plethora of ion conducting glasses, AgI based glasses have been the most investigated for their ability to conduct electricity and are considered to be among the best electro-conductive glass systems¹⁰⁻¹³. AgI is a superionic compound that has been intensively studied for its unusual high electrical conductivity above 147 °C in its alpha phase^{14,15}. Despite the fact that this phase can be stabilized in a glassy matrix at room temperature, it usually results in glasses with too poor mechanical properties to envisage their use in practical applications¹⁶⁻¹⁹. Nonetheless, AgI has been used in disordered materials to achieve high electrical conductivity. Indeed, the presence of iodide anions (I⁻) leads to the formation of free volume inside the glassy matrix which in turn permits the silver ions to move more easily inside the open channels structure to conduct electricity²⁰⁻²². The most studied AgI-containing glasses are those based on the $xAgI-(1-x)AgPO_3$ pseudo-binary system with $x = 0-60$ mol%. Ionic conductivity as high as $10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ has been reported for low frequencies at room temperature in this system¹¹. Numerous studies carried out on the $xAgI-(1-x)AgPO_3$ glass system have shown a significant increase of the electrical conductivity with increasing AgI content¹⁰⁻¹³. However, to the best of our knowledge, no AgI- $AgPO_3$ - M_yO_x system has been investigated with respect to the effect of silver iodide AgI on the optical, thermal and electrical properties except for the AgI- $AgPO_3$ - Ag_2MoO_4 system²³. Unfortunately, their very low softening temperature (i.e. ≈ 100 °C) and their hygroscopic nature make them very difficult to use in practical applications. To circumvent this drawback we fabricated and characterized optically and electrically conductive glasses and optical fibers in the $45AgI-(55-x)AgPO_3-xWO_3$ system, with $x = 0-25$ mol%, by maintaining constant the concentration of AgI and by varying the content of tungsten oxide (WO_3)⁹. This study

evidenced improvement on the moisture resistance of the AgI-AgPO₃ materials with increasing the WO₃ content, because of the reticulating effect of W^{x+} ions, which is observed with high coordination transition metal oxides²⁴⁻²⁶. The phosphate glasses, especially AgI-AgPO₃, are susceptible to react with water by hydrolysis reactions. A heavy atom like tungsten can act as a Lewis acid and will interact with the oxygens of the silver phosphate chains (AgPO₃), impeding their eventual reaction with water, increasing thus the glass density and chemical durability. We also proposed that the red shift in the optical transmission was due to the reaction between WO₃ and iodine (I₂). Typical targeted applications for these materials rely on the fabrication of multifunctional fibers for electrophysiological studies^{1,27}. In such application, the prerequisite for the proposed fibers is the transmission of light and the conduction of electricity in order to optically excite the optogenetically modified nervous cells and subsequently probe the generated electric signal. Thus, the optical and electrical properties of the selected glassy materials have to be easily adjusted in order to meet the requirements of measurement parameters. First, the impedance magnitude has to range in the order of 10 MΩ to record the electrical activity of few cells. If the impedance is too low, the electrical activity is recorded on too many cells and the specificity is lost. Second, the excitement of optogenetically modified neurons at 488 nm wavelength requires that the glass transmits blue light. Therefore, a systematic study has been conducted to determine the best candidate exhibiting both efficient optical transmission in the visible spectrum and sufficiently low electrical resistance.

4.4 Materials and methods

4.4.1 Sample preparations

Tungsten(VI) oxide powder (99.9%) and ammonium phosphate monobasic ($\geq 98.5\%$, *ReagentPlus*) were both obtained from Sigma Aldrich. Silver nitrate (99.9 %, ACS grade) was obtained from Alfa Aesar. Silver iodide ($\geq 99.9\%$) was obtained by a silver recycling method previously developed in our laboratory²⁸. The AgPO_3 is synthesized by reaction of silver nitrate (AgNO_3) with ammonium phosphate monobasic ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) followed by successive temperature steps method. First, the mixture was loaded in an alumina crucible, heated to $300\text{ }^\circ\text{C}$ at a rate of $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and kept at this temperature to allow a progressive degassing of the reaction. Then, the mixture was heated to 350°C and kept at this temperature during 24h to allow the two compounds to react completely together to form AgPO_3 . The AgPO_3 was finally heated to 500°C and kept at that temperature during 60 minutes to decrease its viscosity and facilitate its casting into a stainless steel mold at room temperature. Considering the purity of the starting materials AgNO_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, we can reasonably believe that the obtained AgPO_3 has a minimum purity of 98.5%.

Glasses following the composition laws $(45-x)\text{AgI}-(50+x)\text{AgPO}_3-5\text{WO}_3$ (AAW5) and $(45-x)\text{AgI}-(45+x)\text{AgPO}_3-10\text{WO}_3$ (AAW10) with x varying from 0 to 45 mol% were prepared. Samples with a 10 mm diameter and 5 mm thickness were obtained by simple powder melting in crucible/pouring method at 1000°C during 10 minutes⁹. The AgI provides the silver ions for the transport of electricity, the AgPO_3 is the glass matrix that enables the dissolution of high concentration of metallic ions and the WO_3 is used to increase the durability of the glasses. Each glass is then polished for the optical and electrical characterizations.

4.4.2 Optical and Raman spectroscopy characterizations

The optical transmission spectra were measured by using a UV-VIS-NIR Agilent Cary 5000 double beam spectrophotometer on polished 5 mm-thick samples. The linear refractive index has been measured by using the prism coupling technique (M-lines Metricon 2010) at 532, 633, 972, 1308 and 1538 nm with a precision of ± 0.001 . The Raman spectra were obtained with a Renishaw inVia spectrometer coupled to a Leica DM2700 microscope in the frequency range of 300 - 1200 cm^{-1} with an uncertainty of $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. The excitation light source was a vertically polarized He-Ne laser with a wavelength of 633 nm and a power of 17 mW. The laser beam was focused on glasses surface with a 50X long working distance objective. No photoinduced effect was observed after laser expositions.

4.4.3 Electrical conductivity characterizations

The electrical characterizations of the bulk glasses were performed using a 1260 Solartron impedance analyzer at 1 MHz frequency, with an applied voltage of 100 mV and an accuracy of 0.1%. The 5 mm-thick glass samples were disposed between two platinum electrodes embedded in a vertical resistive split furnace for temperature dependent measurements. The 2-point conductivity method was used with a 4-terminal measuring device that eliminates lead or parasite resistances on the electrodes. To allow better contact between the platinum electrodes and the glass samples, silver paint was applied on both contact surfaces of the glasses. The silver paint used is colloidal silver from Pelco with a sheet resistance of 0.02-0.05 $\text{ohms}\cdot\text{sq}^{-1}\cdot\text{mil}^{-1}$. It is important to note that the silver paste is a colloid which is basically made of silver Ag^0 particles and not of silver ions Ag^+ . Thus, it is very unlikely that the particles will diffuse inside the glass since they are too large (1-16 μm). Electrical conductivity measurements were performed as a function of temperature, from 25°C up to 100°C for each sample.

4.4.4 DSC and density characterizations

Differential scanning calorimetric (DSC) measurements were performed using a Netzsch DSC Pegasus 404F3 apparatus on small glass pieces with a mass of (20 ± 5) mg into sealed Al pans at a heating rate of $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ up to a temperature of 600°C . The glass samples density was measured according to the Archimedes' principle by using a Mettler Toledo XSE204 balance (precision: ± 0.1 mg) with distilled water as buoyant liquid.

4.5 Results and discussion

4.5.1 Glass forming range

To represent the glass forming ability in the $\text{AgI-AgPO}_3\text{-WO}_3$ and the $\text{AgPO}_3\text{-WO}_3$ systems, we plotted multiple compositions series into a ternary diagram (Fig. 4.1), which is the first one reported to date with these systems in the conditions of preparation described in the materials and methods section. As one can see, a large glass forming domain can be achieved allowing multiple compositions of glass. We first noticed that for all the samples with AgI concentration ≥ 50 mol%, crystallization occurs. This observation agrees with previous results about the vitreous domain limited to $0.0 \leq x \leq 0.5$ in the $x\text{AgI-(1-x)AgPO}_3$ pseudo-binary system^{22,29}. As it has been shown in our previous work, the WO_3 favors the glass formation in binary AgI-AgPO_3 glasses⁹. The presence of WO_3 allows to form glasses with lower concentration of AgPO_3 (i.e. 30-35 mol%). However, at concentrations $20 < \text{AgPO}_3 < 40$ mol%, the ability of AgPO_3 to dissolve AgI and high concentrations of WO_3 is not sufficient as we observed many compositions that partially crystallize or totally crystallize.

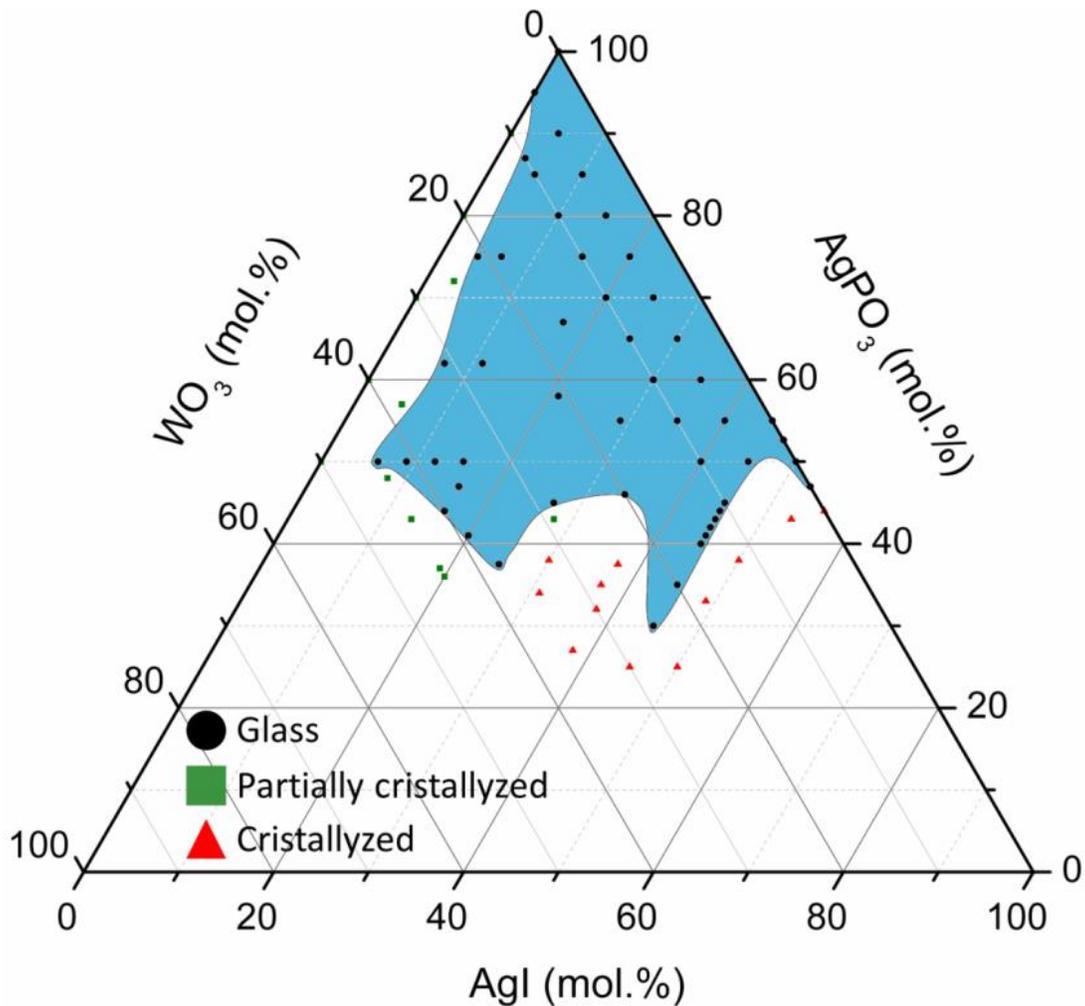


Figure 4.1 – AgI-AgPO₃-WO₃ pseudo-ternary diagram with the glass forming region (blue area). The green squares and the red triangles represent partially crystallized and crystallized glasses respectively.

4.5.2 T_g and density analysis

The addition of AgI also has an effect on the glass transition temperature (T_g) in the AAW5 and AAW10 glasses series as it linearly decreases by increasing the AgI content between 0-45 mol%. By simply adjusting the AgI content, we can thus tune the glass T_g between 130-225°C for the AAW5 glass series and between 160-265°C for the glasses AAW10 series (Fig 4.2). It is well known that the addition of halogenated compounds in such matrix lower the glass structure stability and provokes a decreasing of its T_g ^{12,30}. For

the AgI-AgPO₃ system, the cause of that T_g decrease comes from the weakening effect of iodide on the Ag⁺-O⁻ interactions between the phosphate chains in the AgPO₃ metaphosphate matrix^{22,31}.

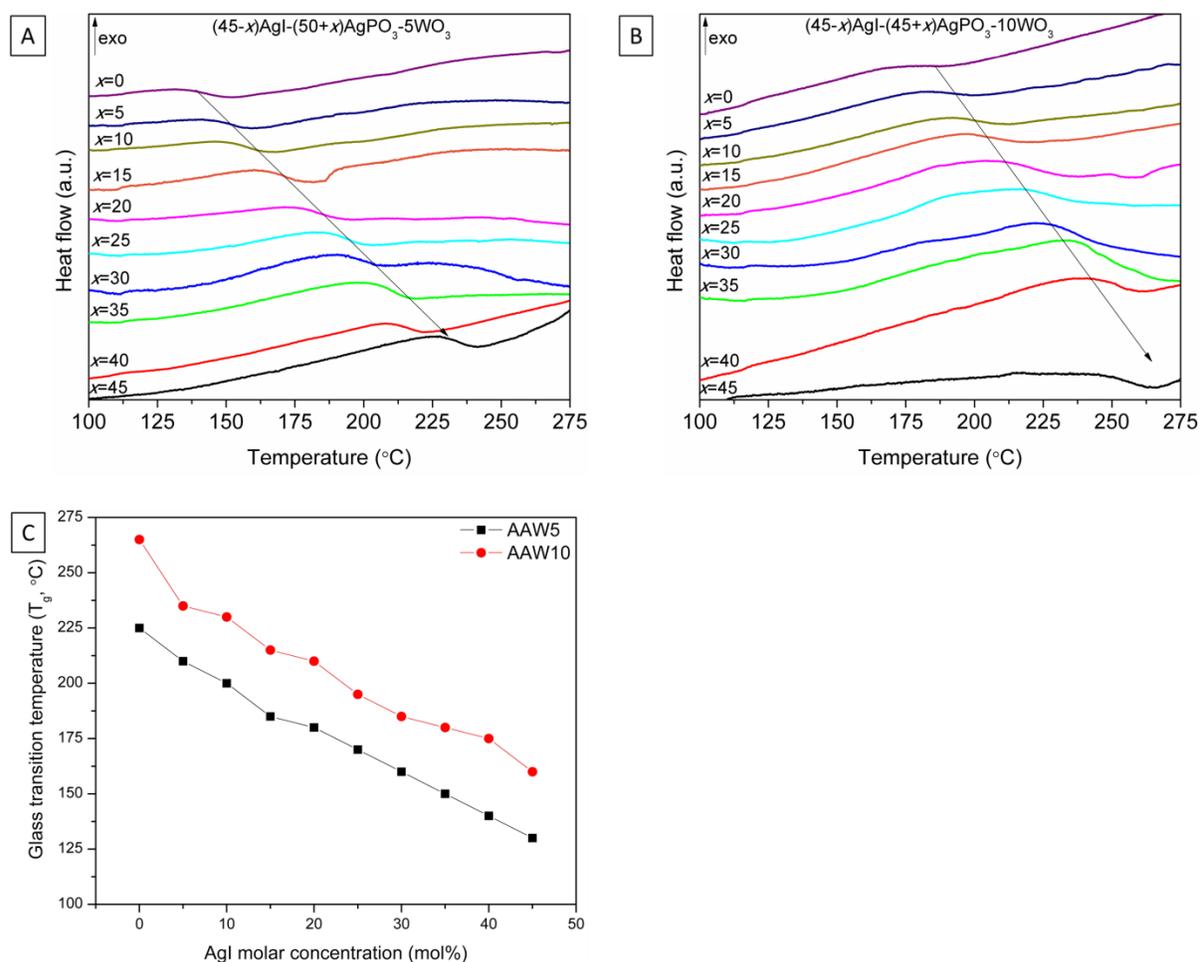


Figure 4.2 – DSC thermograms for the (45-x)AgI-(50+x)AgPO₃-5WO₃ glass series (0 ≤ x ≤ 45 mol%) (a) and for the (45-x)AgI-(45+x)AgPO₃-10WO₃ glass series (0 ≤ x ≤ 45 mol%) (b). Glass transition temperature (T_g) for the (■) (45-x)AgI-(50+x)AgPO₃-5WO₃ (AAW5) glasses and (●) (45-x)AgI-(45+x)AgPO₃-10WO₃ (AAW10) glasses with x varying from 0 to 45 mol% (c). Error on T_g : ± 2 °C.

Since AgI and WO₃ can affect the structure stability and the T_g of the glass, it will also affect its density. We can observe two tendencies in the density curves depicted in Fig 4.3. First, as the AgI concentration increases, the density of the glasses increases linearly since it has a higher density than AgPO₃. Second, the high density and the reticulating effect of WO₃ between the phosphate chains of AgPO₃ will also contribute to increase the

density of the glasses, resulting in higher values for the glasses of the AAW10 series compared to the AAW5 series.

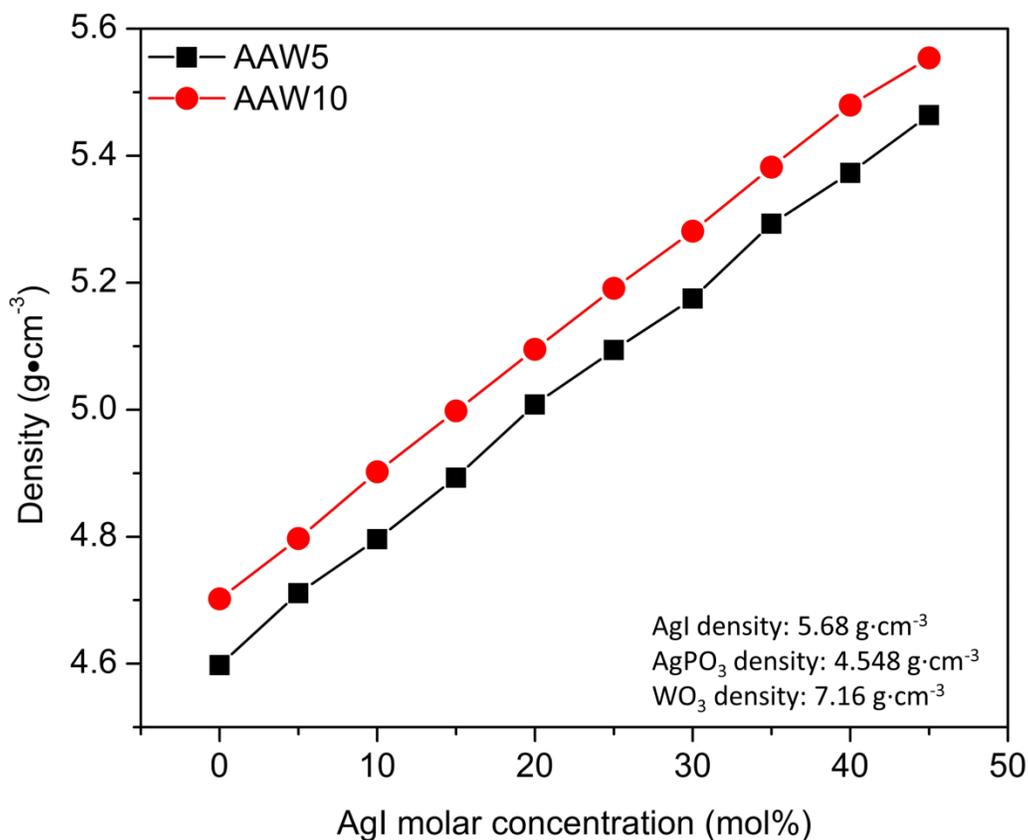


Figure 4.3 – Density variation as a function of AgI molar concentration for the (■) $(45-x)\text{AgI}-(50+x)\text{AgPO}_3-5\text{WO}_3$ (AAW5) glasses and (●) $(45-x)\text{AgI}-(45+x)\text{AgPO}_3-10\text{WO}_3$ (AAW10) glasses with x varying from 0 to 45 mol%. Error on density: $\pm 0.01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

4.5.3 Raman spectroscopy study

Raman spectroscopy has also been conducted on the glasses to see if the AgI and WO_3 concentrations had an effect on the typical phosphate chains/rings structure depicted in AgI-AgPO₃ glasses^{32,33}. In both glasses series, we observe very similar spectra (Figs. 4.4 a-b). The band centered at 375 cm^{-1} corresponds to deformational vibrations of WO_6 cluster octahedra³⁴. The two close bands positioned around 870 cm^{-1} and 925 cm^{-1} are ascribed to the bond vibrations related to terminal oxygen atoms from $\text{W}=\text{O}$ and $\text{W}-\text{O}^-$

groups^{35,36}. The bands related to the tungsten species are present for all the compositions, suggesting that WO_6 clusters and terminal oxygen atoms are present in a large glass forming range.

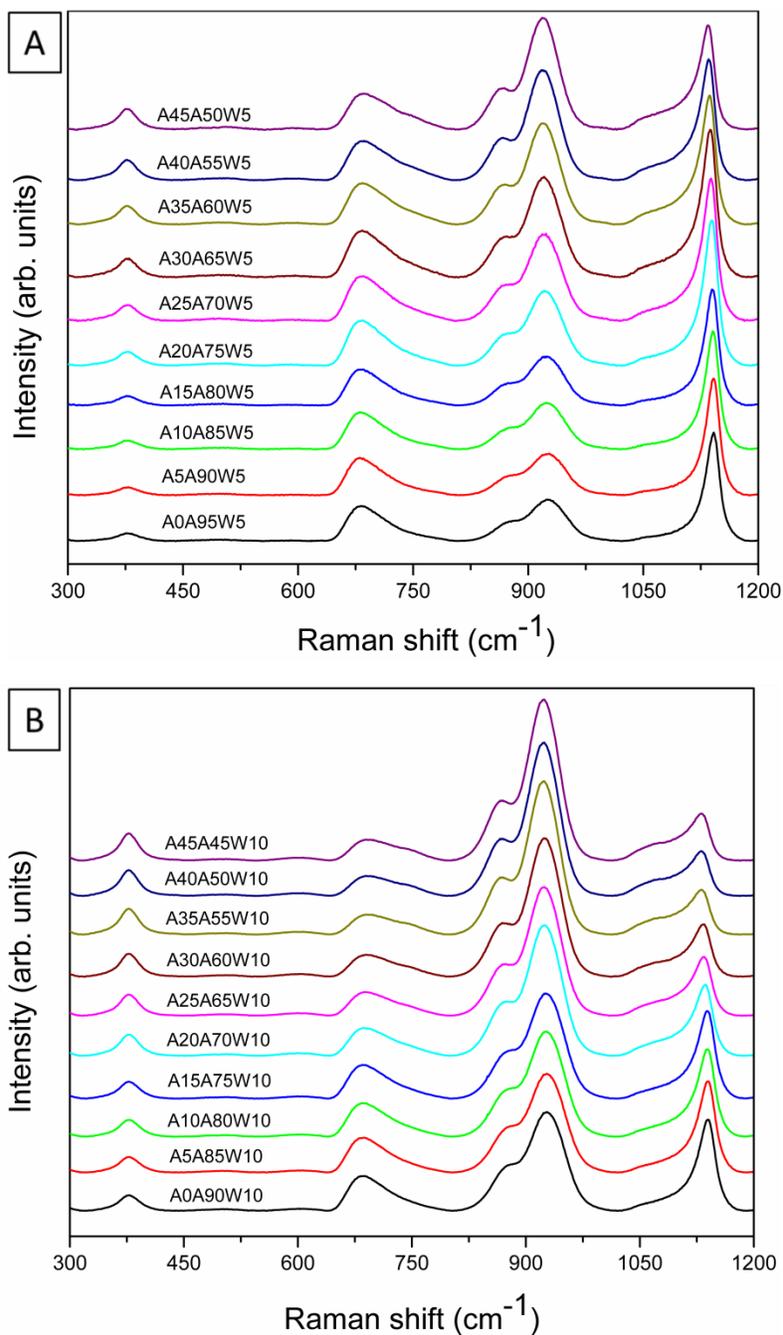


Figure 4.4 – Raman spectra of the (a) $(45-x)\text{AgI}-(50+x)\text{AgPO}_3-5\text{WO}_3$ (AAW5) glasses and (b) $(45-x)\text{AgI}-(45+x)\text{AgPO}_3-10\text{WO}_3$ (AAW10) glasses with x varying from 0 to 45 mol%.

The Raman profile for AgI-AgPO₃ metaphosphate glasses is dominated by two bands, which are present in both glass series. The most intense band at 1140 cm⁻¹ corresponds to symmetric stretching modes of terminal oxygen of the PO₂⁻ species in Q² units while the band centered at 685 cm⁻¹ is ascribed to the symmetric P-O-P bond stretching vibrations within the Q² phosphate chains^{32,35,37}. In the AAW5 series, the Raman spectra do not change significantly with the AgI content except for the band around 925 cm⁻¹, related to the W-O⁻ species, which rapidly increases above 30 mol%. This increase in intensity suggests that the interaction between AgI and WO₃ would break the W=O bonds to form more W-O⁻ groups. For the AAW10 series, we can observe noticeable changes compared to the AAW5 series because of the higher content of WO₃ and the larger effect of AgI on the AgPO₃ matrix since the phosphate concentration is lower. Indeed, the bands corresponding to the W species at 375 cm⁻¹, 870 cm⁻¹ and 925 cm⁻¹ are more intense relative to the other bands compared to the AAW5 series. We can also observe a diminution of the peaks intensity at 685 cm⁻¹ and 1140 cm⁻¹, respectively ascribed to the P-O-P and PO₂⁻ species of the Q² units. This suggests thus a diminution of the Q² units into less connecting Q¹ and Q⁰ units due to the breaking of the phosphate chains by iodide. Furthermore, in both series, a band shift is observed for the PO₂⁻ band from 1140 cm⁻¹ down to 1128 cm⁻¹. Indeed AgI increases the free volume within the matrix, spacing up the distance between the phosphate chains and decreasing the connectivity inside the network, affecting the stretching mode of PO₂⁻. The apparition of a weak band at 1060 cm⁻¹ for the two glasses series is due to the formation of PO₃²⁻ species (Q¹) at the ends of the chains since AgI breaks the bond of the Q² species to create more non-bridging oxygens^{32,38}. Interestingly, the four bands attributed to the formation of phosphate rings (\approx 720, 760, 970, 1000 cm⁻¹) with the increase of AgI content³² do not appear in the AAW5 and AAW10 glasses series. This suggests that all the glasses are mainly composed of Q² phosphate chains. The absence of rings in the Raman spectra is due to water that can depolymerize the network as it has been recently evidenced by Palles *et al.*³⁸.

4.5.4 Optical properties

Addition of AgI to AgPO₃ glasses strongly influences the optical transmission by shifting the short cut-off wavelength toward higher values. We can observe in the photographs (Fig. 4.5) that the content of AgI modifies the coloration of the glass samples. Since we assume that the I⁻ from AgI can react with WO₃ to form colored species (W_xI_y)^{39,40}, a change in the optical properties is indeed expected by varying the concentration of AgI.

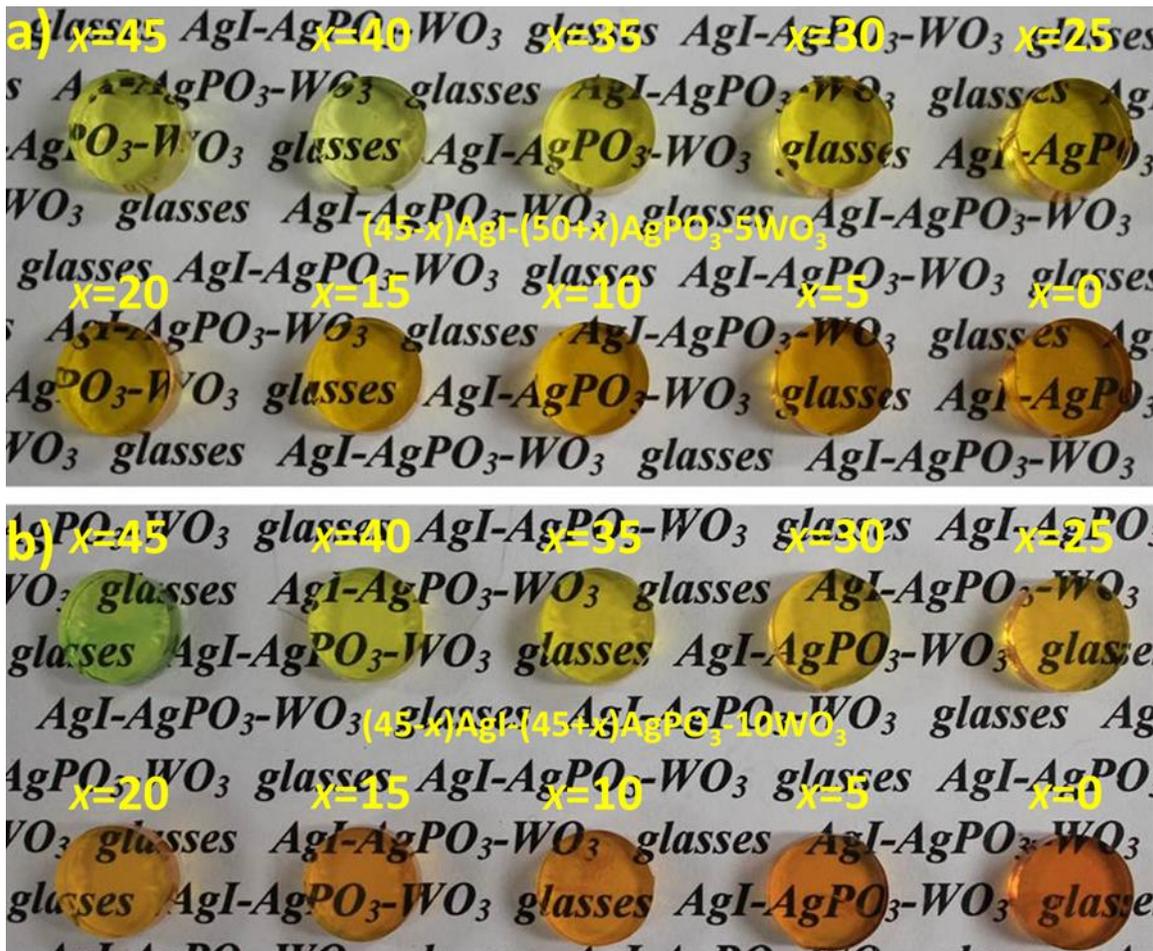


Figure 4.5 – Photographs of the (a) $(45-x)\text{AgI}-(50+x)\text{AgPO}_3-5\text{WO}_3$ (AAW5) glasses and (b) $(45-x)\text{AgI}-(45+x)\text{AgPO}_3-10\text{WO}_3$ (AAW10) glasses with x varying from 0 to 45 mol%. Glasses diameter: 10 mm.

The composition with no AgI (A0A95W5) in the AAW5 series has the widest and the uppermost transmission in the short wavelength range (Fig. 4.6 a).

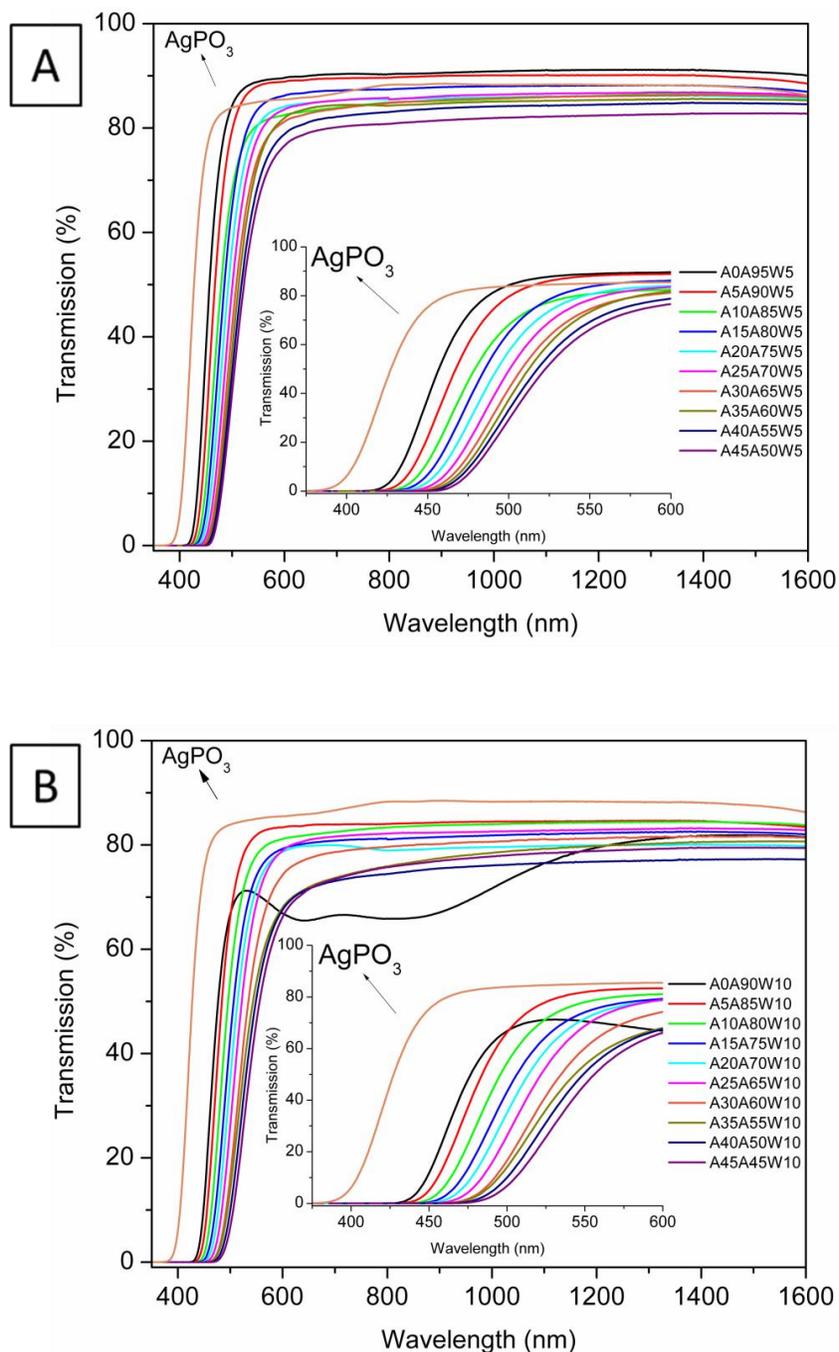


Figure 4.6 – Visible-NIR transmission spectra as a function of AgI content for the (a) $(45-x)\text{AgI}-(50+x)\text{AgPO}_3-5\text{WO}_3$ (AAW5) glasses and (b) $(45-x)\text{AgI}-(45+x)\text{AgPO}_3-10\text{WO}_3$ (AAW10) glasses with x varying from 0 to 45 mol%. Inset: optical transmission in the visible spectrum. Glasses thickness: 5 mm.

The absence of AgI prevents the formation of colored W_xI_y species and an optical transmission similar to the $AgPO_3$ glass alone can be observed. The yellow color of the A0A95W5 sample is attributed to the presence of W^{6+} ions³⁶. For the AAW10 series, we can observe a red shift of the band edge for all the compositions compared to the AAW5 glasses with the same concentration of AgI (Fig. 4.6 b). This red shift can be explained by the lower content in $AgPO_3$ and higher content of WO_3 . The short cut-off wavelength ($\lambda_{cut-off}$) of the glasses was determined from their transmission spectra (recorded on 5 mm thick glass samples) for a linear absorption coefficient $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$. The as-determined cut-off wavelength shifts from 418 to 460 nm in the AAW5 glass series and from 434 to 480 nm in the AAW10 glass series with increasing the AgI content from 0 to 45 mol%. Moreover, it is worth noting that we observe a constant shift step of (5 ± 1) nm of the cut-off wavelength for both glass series when the AgI content increases from 0 to 45 mol% with 5 mol% increasing step.

As we can see in Fig 4.5b, the A0A90W10 sample exhibits a green color (not observed for the A0A95W5 sample) owing to its broad absorption bands in the orange-red (590-720 nm). We suggest that this specific feature is due to the reduction of W^{6+} ions into W^{5+} ions by the non-bridging oxygens as it has been evidenced in $NaPO_3-WO_3$ glasses³⁶. With increasing its WO_3 concentration and in absence of oxidizing agent, the glasses become green and finally blue due to the gradual formation of tungsten blue oxide. As one can see in Fig. 6b, two absorption peaks are centered around 640 nm and 870 nm. Absorption bands centered at the same wavelengths were already reported by Poirier et al. in $NaPO_3-WO_3$ glasses and ascribed to the reduction of tungsten [36]. In this study, these bands have been attributed to electronic d-d transitions in W^{5+} and polaron transitions between W^{5+} and W^{6+} , respectively. Hence, we can reasonably assume that the bands observed here in Fig.6b are due to the reduction of W^{6+} to W^{5+} as well. Further experiments are required to demonstrate this assumption.

The linear refractive index has also been measured (Fig. 4.7). Iodine anions are large polarizable species which strongly interact with the incident light, explaining the rapid increase of the glass refractive index with addition of AgI. In the samples with no

AgI, the refractive indices are comprised between 1.70 and 1.75 in the range of study. At maximum AgI concentration, the refractive indices are ranging between 1.90 and 2.05. Higher refractive indices were measured for the AAW10 series owing to their higher concentration of WO_3 . As one can see in Fig. 4.7, the refractive index can be finely and easily tuned as it follows a linear trend from 532 to 1538 nm with a progressive increasing of the AgI content in both series. Such characteristic is very advantageous for the fabrication of core/cladding optical fibers for instance, as the core material requires a larger refractive index than the cladding to ensure light guiding by total internal reflection process.

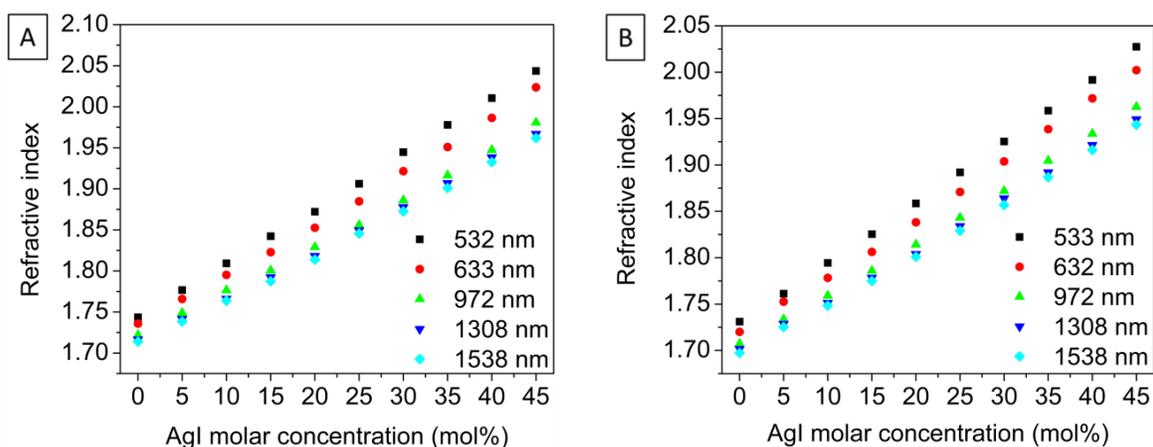


Figure 4.7 – Linear refractive index at 532, 633, 972, 1308 and 1538 nm for the (a) $(45-x)\text{AgI}-(50+x)\text{AgPO}_3-5\text{WO}_3$ (AAW5) glasses and (b) $(45-x)\text{AgI}-(45+x)\text{AgPO}_3-10\text{WO}_3$ (AAW10) glasses with x varying from 0 to 45 mol%, measured by the prism coupling technique with an accuracy of ± 0.001 .

4.5.5 Electrical properties

As previously mentioned, the presence of iodine in the glassy matrix results in the formation of free volume in the material network and enables the silver ions to move more easily for the conduction of electricity. In the present study, the electrical conductivity has been studied by varying the molar concentration of AgI, from 0 up to 45 mol% at four different temperatures: 25, 50, 75, 100°C with an applied voltage of 100 mV at a frequency

of 1 MHz. This frequency was chosen because at higher frequencies the conductive glasses behave more like resistors and the contribution of the capacitance is less important. In addition, at high frequencies, the effects of noise, diffusion effects and electrode polarization are virtually absent. Thus, it becomes easier to compare the materials between them. As for the optical properties, we note that addition of AgI has a considerable effect on the electrical conductivity (Fig. 4.8 a-b). In both AAW5 and AAW10 series, the conductivity varies from 10^{-5} S·cm⁻¹ up to 10^{-2} S·cm⁻¹ between 25-100 °C. At 25 °C, the conductivities are comprised between 10^{-5} S·cm⁻¹ and 10^{-4} S·cm⁻¹ for all compositions except for $x = 0$ and 5 where the concentration of AgI is very high, giving conductivities in the order of 10^{-3} S·cm⁻¹. The electrical conductivity enhancement factor (ECEF), which we define as the electrical conductivity enhancement between samples with no AgI ($x = 45$) and with the highest AgI concentration ($x = 0$) corresponds to ≈ 140 for the AAW5 series and ≈ 260 for the AAW10 series at 25 °C. By increasing the temperature to 100 °C, the ECEF calculated corresponds to ≈ 365 for the AAW5 series and ≈ 425 for the AAW10 series. The higher ECEFs for the AAW10 series is owed to the higher concentration of WO₃ leading to an increase of the density and a decrease in the electrical conduction in AgPO₃ with no AgI. Indeed, since tungsten W⁶⁺ ions have a reticulating effect in the network that increases the density, it makes the movement of the cations more difficult for the conduction of electricity^{41,42}. It has to be noted that higher ECEFs can be achieved by making the glasses in dry conditions. Recently, as demonstrated by Palles *et al.*, water content can strongly affect the electrical conductivity of x AgI-(1- x)AgPO₃ glasses³⁸. They showed that glasses made in dry conditions results with electrical conductivity in the order of 10^{-4} up to 10^{-2} S·cm⁻¹ in DC conductivity at room temperature with ECEFs in the order of 10^4 up to 10^5 .

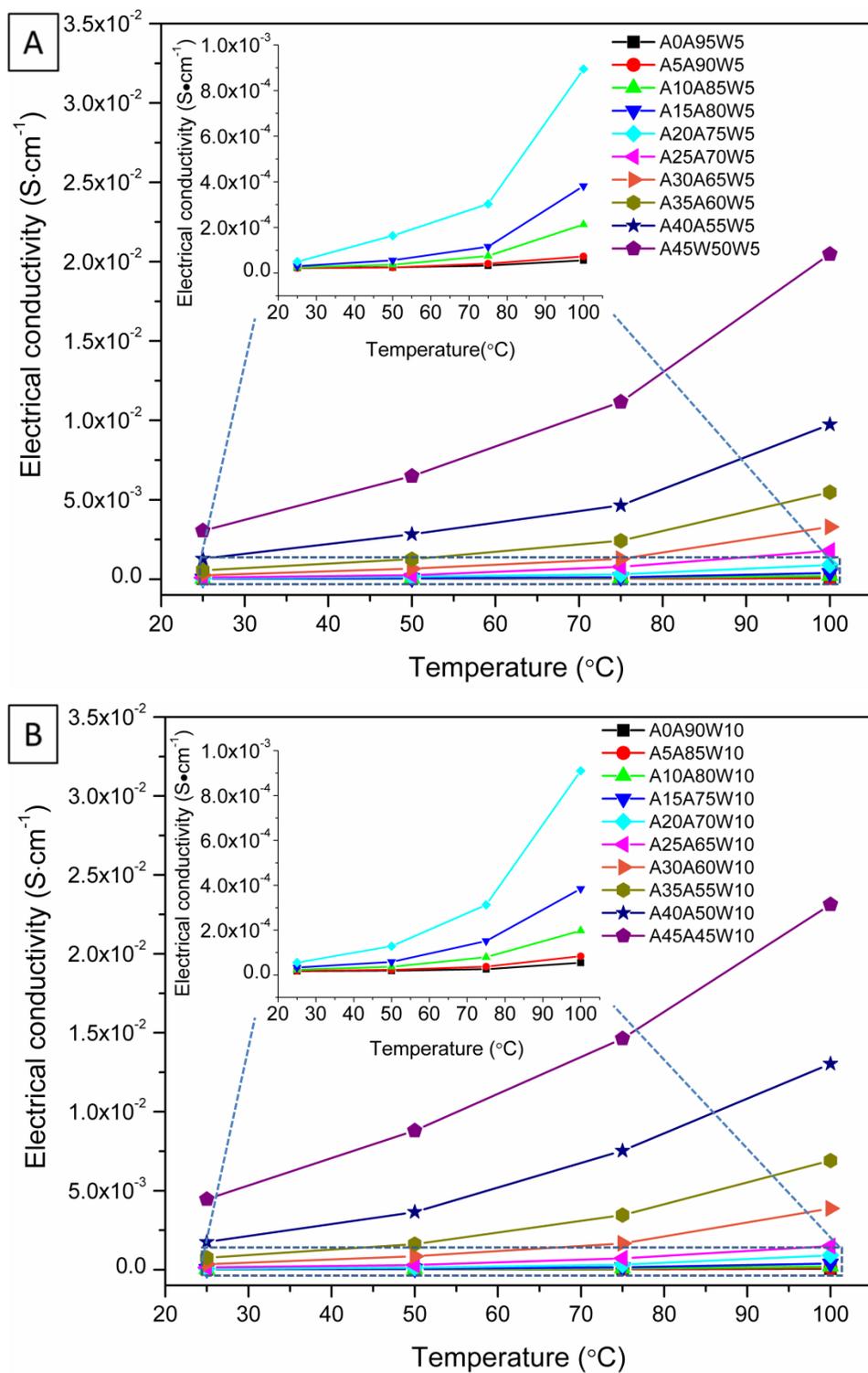


Figure 4.8 – Electrical conductivity as a function of temperature for the (a) $(45-x)AgI-(50+x)AgPO_3-5WO_3$ (AAW5) glasses and (b) $(45-x)AgI-(45+x)AgPO_3-10WO_3$ (AAW10) glasses with x varying from 0 to 45 mol%. Glasses diameter: 10 mm, glasses thickness 5 mm. Applied voltage: 100 mV, AC frequency: 1 MHz.

Furthermore, as can be seen in Fig 4.8, an increase in temperature increases the electrical conductivity of the studied glasses. This phenomenon is explained by the fact that we are in presence of an ionic conductor as we have shown in our previous work⁹. Silver ions use thermal energy to move inside the non-crystalline network and thus by increasing the temperature, the thermal activation energy is decreased. Finally, in both AAW5 and AAW10 series, we also note that for the same AgI concentration, the profiles observed for the measured conductivities are very similar. This suggests that the effect of WO₃ on the electrical conductivity is negligible compared to that of AgI. The table 4.1 presents a summary of the main thermal and physical properties of the (45-x)AgI-(50+x)AgPO₃-5WO₃ (AAW5) and (45-x)AgI-(45+x)AgPO₃-10WO₃ (AAW10) glass series.

Table 1. Summary of the main thermal and physical properties of the (45-x)AgI-(50+x)AgPO₃-5WO₃ (AAW5) and (45-x)AgI-(45+x)AgPO₃-10WO₃ (AAW10) glasses.

Glass composition	T _g (± 2°C)	Density (± 0.01g·cm ⁻³)	λ _{cut-off} * (nm)	n _{633nm} (± 0.0001)	σ (x10 ⁻⁵ S·cm ⁻¹) (25°C/1MHz)
<i>AAW5 serie</i>					
A0A95W5	225	4.60	418	1.7201	2.2
A5A90W5	210	4.71	426	1.7526	2.3
A10A85W5	200	4.80	430	1.7783	2.5
A15A80W5	185	4.90	436	1.8063	3.0
A20A75W5	180	5.00	440	1.8382	5.0
A25A70W5	170	5.10	444	1.8709	10
A30A65W5	160	5.18	450	1.9038	25
A35A60W5	150	5.30	452	1.9386	56
A40A55W5	140	5.37	456	1.9718	130
A45A50W5	130	5.46	460	2.0022	306
<i>AAW10 serie</i>					
A0A90W10	265	4.70	434	1.7359	1.7
A5A85W10	235	4.80	440	1.7659	1.8
A10A80W10	230	4.90	446	1.7952	2.4
A15A75W10	215	5.00	452	1.8228	3.3
A20A70W10	210	5.10	456	1.8526	5.5
A25A65W10	195	5.19	462	1.8848	14
A30A60W10	185	5.28	468	1.9215	34
A35A55W10	180	5.38	470	1.9510	75
A40A50W10	175	5.48	476	1.9865	175
A45A45W10	160	5.55	480	2.0236	446

*: determined for α = 10 cm⁻¹

4.6 Conclusion

In conclusion, we have reported here for the first time the vitreous domain in the pseudo-ternary AgI-AgPO₃-WO₃ system. A relatively vast glass-forming domain has been evidenced for this halo-phosphate system, allowing the fabrication of multiple glass compositions with thermal, structural and optical properties strongly dependent with the AgI content. In particular, glasses in the (45-x)AgI-(50+x)AgPO₃-5WO₃ and (45-x)AgI-(45+x)AgPO₃-10WO₃ series were prepared and characterized in this study. We have demonstrated that their properties can be precisely tuned by the addition of silver iodide AgI in both composition laws as they are linearly dependent with the AgI content. For instance, with increasing their AgI content from 0 to 45 mol%, their glass transition temperature progressively increases from 130 to 260°C, their short cut-off wavelength increases from 418 nm up to 480 nm and their refractive indices in the visible and NIR constantly increase. Such linear evolution of both thermal and optical properties of these glasses strongly facilitates the fabrication of core/clad optical preforms and fibers where tiny compositional adjustments are usually requested. By using an electrical conductivities enhancement factor ECEF, we showed that the effect of AgI is very strong on the electrical conduction of the glasses, giving ECEF higher than 260 at room temperature. By varying the concentration of AgI, electrical conductivities ranging from 10⁻⁵ S·cm⁻¹ up to 10⁻² S·cm⁻¹ between 25-100°C have been attained. Thanks to this unusual versatility and precise control on the thermal, optical and electrical properties offered by these AgI-AgPO₃-WO₃ glasses, we believe that these glassy materials are promising candidates in the field of multifunctional optical fibers for optogenetic/electrophysiology applications.

Acknowledgments

This research was supported by the Canadian Excellence Research Chair program (CERC) in Photonics Innovations and a Collaborative Health Research Project (CHRP) grant which is a joint initiative between the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canadian Institutes of Health Research (CIHR). The authors are also grateful to the Fonds de Recherche Québécois sur la Nature et les

Technologies (FRQNT) and the Canadian Foundation for Innovation (CFI) for the financial support.

4.7 References

1. Canales A, Jia X, Froriep UP, et al (2015) Multifunctional fibers for simultaneous optical, electrical and chemical interrogation of neural circuits in vivo. *Nat Biotechnol* 2:1–10.
2. Egusa S, Wang Z, Chocat N, et al (2010) Multimaterial piezoelectric fibres. *Nat Mater* 9:643–648.
3. Chocat N, Lestoquoy G, Wang Z, et al (2012) Piezoelectric fibers for conformal acoustics. *Adv Mater* 24:5327–5332.
4. Abouraddy AF, Bayindir M, Benoit G, et al (2007) Towards multimaterial multifunctional fibres that see, hear, sense and communicate. *Nat Mater* 6:336–347.
5. Konorov S, Zheltikov A, Scalora M (2005) Photonic-crystal fiber as a multifunctional optical sensor and sample collector. *Opt Express* 13:3454–3459.
6. Yildirim A, Vural M, Yaman M, Bayindir M (2011) Bioinspired optoelectronic nose with nanostructured wavelength-scalable hollow-core infrared fibers. *Adv Mater* 23:1263–1267.
7. Gumennik A, Stolyarov AM, Schell BR, et al (2012) All-in-fiber chemical sensing. *Adv Mater* 24:6005–6009.
8. Stolyarov AM, Gumennik A, McDaniel W, et al (2012) Enhanced chemiluminescent detection scheme for trace vapor sensing in pneumatically-tuned hollow core photonic bandgap fibers. *Opt Express* 20:12407–12415.
9. Rioux M, Ledemi Y, Viens J, et al (2015) Optically-transparent and electrically-conductive AgI–AgPO₃–WO₃ glass fibers. *RSC Adv* 5:40236–40248.
10. Malugani JP (1978) Conductivité ionique dans les verres AgPO₃-AgX. *Mat, Res Bull Vol* 1:427–433.
11. Mangion M, Johari GP (1987) Fast ionic conduction via site percolation in AgI-AgPO₃ glasses. *Phys Rev B* 36:8845–8846.
12. Sidebottom D (2000) Influence of cation constriction on the ac conductivity dispersion in metaphosphate glasses. *Phys Rev B* 61:14507–14516.

13. Bhattacharya S, Dutta D, Ghosh A (2006) Dynamics of Ag⁺ ions in Ag₂S-doped superionic AgPO₃ glasses. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 73:1–6.
14. Boolchand P, Bresser WJ (2001) Mobile silver ions and glass formation in solid electrolytes. *Nature* 410:1070–1073.
15. Mehrer H (2007) *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Springer Science & Business Media
16. Tatsumisago M, Shinkuma Y, Minami T (1991) Stabilization of superionic α -AgI at room temperature in a glass matrix. *Nature* 354:217–218.
17. Saito T (1995) Stabilization process of α -AgI particles dispersed in glass matrices at room temperature. *Solid State Ionics* 79:279–283.
18. Kuwata N, Kawamura J, Nakamura Y, et al (2000) Ag-109 NMR study of AgI-based glasses containing frozen α -AgI nanocrystals. *Solid State Ionics* 136–137:1061–1066.
19. Tatsumisago M, Saito T, Minami T (2001) Preparation of a α -AgI stabilised composites from AgI–Ag₂O–M_xO_y (M_xO_y = B₂O₃, MoO₃) melts and glasses. 42:215–219.
20. Swenson J, Börjesson L (1996) Correlation between free Volume and Ionic Conductivity in Fast Ion Conducting Glasses. *Phys Rev Lett* 77:3569–3572.
21. Sanson A., Rocca F, Armellini C, et al (2008) Correlation between I-Ag distance and ionic conductivity in AgI fast-ion-conducting glasses. *Phys Rev Lett* 101:1–4.
22. Mustarelli, P., Tomasi, C., Magistris, A., & Linati, L. (2001) Carrier density and mobility in AgI-AgPO₃ glasses A NMR study. *Phys Rev B* 63:1-6.
23. Machida N, Tanaka H, Shigematsu T, et al (1993) Mixed Anion Effect on Conductivity of the Glasses in the System AgI-Ag₂MoO₄-AgPO₃. *Chem Lett* 10:1755–1758.
24. Videau J-J, Le Flem G (2009) Les verres phosphates : de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux. *ICMCB* 66.
25. Koudelka L, Pospíšil J, Mošner P, et al (2008) Structure and properties of potassium niobato-borophosphate glasses. *J Non Cryst Solids* 354:129–133.
26. El Hadrami A, Mesnaoui M, Maazaz M, Videau J-J (2007) Physical properties and chemical durability of zinc-lead-iron phosphate glasses. *Phys Chem news* 35:138–142.

27. LeChasseur Y, Dufour S, Lavertu G, et al (2011) A microprobe for parallel optical and electrical recordings from single neurons in vivo. *Nat Methods* 8:319–325.
28. Rioux M, Ledemi Y, Messaddeq Y (2016) Simple route for the recuperation of silver in silver-phosphate based glasses *Physics and Chemistry of Glasses. Phys Chem Glas Eur J Glas Sci Technol Part B* 57:267–271.
29. Tomasi C, Mustarelli P, Magistris A, Ricci O (2002) Devitrification and Phase Equilibria in the $x\text{AgI}-(1-x)\text{AgPO}_3$ System. *J Phys Chem* 106:2962–2966.
30. Angell C (1992) Mobile Ions in Amorphous Solids. *Annu Rev Phys Chem* 43:693–717.
31. Takahashi H, Nakanii H, Sakuma T (2005) Effect of iodide addition on the ionic conduction in silver metaphosphate glasses. *Solid State Ionics* 176:1067–1072.
32. Novita DI, Boolchand P, Malki M, Micoulaut M (2007) Fast-ion conduction and flexibility of glassy networks. *Phys Rev Lett* 98:1–4.
33. Novita DI, Boolchand P, Malki M, Micoulaut M (2009) Elastic flexibility, fast-ion conduction, boson and floppy modes in AgPO_3 -AgI glasses. *J Phys Condens Matter* 21:1-17.
34. Sekiya T, Mochida N, Ogawa S (1994) Structural study of WO_3 - TeO_2 glasses. *J Non Cryst Solids* 176:105–115.
35. de Araujo CC, Strojek W, Zhang L, et al (2006) Structural studies of NaPO_3 - WO_3 glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy. *J Mater Chem* 16:3277-3284.
36. Poirier G, Ottoboni FS, Cassanjes FC, et al (2008) Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. *J Phys Chem B* 112:4481–4487.
37. Hudgens JJ, Brow RK, Tallant DR, Martin SW (1998) Raman spectroscopy study of the structure of lithium and sodium ultraphosphate glasses. *J Non Cryst Solids* 223:21–31.
38. Palles D, Konidakis I, Varsamis CPE, Kamitsos EI (2016) Vibrational spectroscopic and bond valence study of structure and bonding in Al_2O_3 -containing AgI– AgPO_3 glasses. *RSC Adv* 6:16697–16710.
39. Franolic J, Long J, Holm R (1995) Comprehensive Tungsten-Iodine Cluster Chemistry: Isolated Intermediates in the Solid-State Nucleation of $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$. *J Am Chem Soc* 117:8139–8153.
40. E. Lassner, W.-D. Schubert (1999) Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds, Vienna Univ. Technol. Vienna, Austria, Kluwer. 124–125

41. Subbalakshmi P, Veeraiyah N (2001) Influence of WO_3 on dielectric properties of zinc phosphate glasses. 8:275–284.
42. P. Subbalakshmi PSS & NV (2001) Dielectric relaxation and ac conduction phenomena in $\text{PbO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glass system. J Non Cryst Solids 42:307–314.

Chapitre 5

Optical and electrical characterizations of multifunctional silver phosphate glass and polymer-based optical fibers

5.1 Résumé

Ces dernières années, la fabrication de fibres multifonctionnelles s'est fortement développée pour de nombreuses applications qui nécessitent la transmission de la lumière et de l'électricité. Des fibres présentant ces deux propriétés sont généralement composées d'un matériau unique qui prend en charge les différentes caractéristiques ou d'une combinaison de différents matériaux. Dans ce travail, nous avons fabriqué (i) de nouvelles fibres optiques à saut d'indice électriquement conductrices en verre AgI-AgPO₃-WO₃ et (ii) de nouvelles fibres multimatériaux avec des conformations différentes formées de verre AgI-AgPO₃-WO₃, de polycarbonate et de polyméthacrylate de méthyle, deux polymères qui sont optiquement transparents. Les fibres multifonctionnelles produites présentent une transmission de lumière sur une gamme de longueurs d'onde relativement large, soit 500-1000 nm pour les fibres à cœur unique et de 400 à 1000 nm pour les fibres multimatériaux. En outre, ces fibres présentent une excellente conductivité électrique en courant alternatif de 1 Hz à 1 MHz avec des valeurs comprises entre 10⁻³ et 10⁻¹ S·cm⁻¹ à température ambiante. Des microsondes sous forme de fibres «*tapers*» multimodales ont ensuite été fabriquées et ont été caractérisées. Cette architecture avancée pourrait fournir des outils prometteurs pour des expériences en électrophysiologie *in vivo* qui nécessitent le guidage de la lumière à travers un cœur optique, en plus de l'enregistrement de l'activité électrique neuronale.

5.2 Abstract

In recent years, the fabrication of multifunctional fibers has expanded for multiple applications that require the transmission of both light and electricity. Fibers featuring these two properties are usually composed either of a single material that supports the different characteristics or of a combination of different materials. In this work, we fabricated (i) novel single-core step-index optical fibers made of electrically conductive AgI-AgPO₃-WO₃ glass and (ii) novel multimaterial fibers with different designs made of AgI-AgPO₃-WO₃ glass and optically transparent polycarbonate and poly (methyl methacrylate) polymers. The multifunctional fibers produced show light transmission over a wide range of wavelengths from 500 to 1000 nm for the single-core fibers and from 400 to 1000 nm for the multimaterial fibers. Furthermore, these fibers showed excellent electrical conductivity with values ranging between 10⁻³ and 10⁻¹ S·cm⁻¹ at room temperature within the range of AC frequencies from 1 Hz to 1 MHz. Multimodal taper-tipped fibre microprobes were then fabricated and were characterized. This advanced design could provide promising tools for *in vivo* electrophysiological experiments that require light delivery through an optical core in addition to neuronal activity recording.

5.3 Introduction

Multimaterial and multifunctional fibers, which combine different properties and functions, have brought innovative technological solutions in the fields of smart textiles¹⁻³, non-linear optics⁴⁻⁶, medicine⁷⁻⁹, optical transport¹⁰, fiber lasers^{11,12}, chemical sensors and biosensors^{13,14}. In 2015, an exhaustive and comprehensive review by Schmidt et al.¹⁵ reported the different multifunctional optical fibers developed in recent years for different applications in plasmonics^{16,17}, optoelectronics¹⁸⁻²⁰ and light generation²¹⁻²³ for instance. These works illustrate the importance and the relevance of the efforts dedicated in the field of advanced fibers with the goal of offering novel approaches and solutions in many already existing and future applications. In particular, intensive research is currently under way in the field of multifunctional fibers for applications in electrophysiology²⁴⁻²⁶. However, all of the fibers fabricated to date for such applications are either not suitable for long-term measurements, not scalable, or have large diameters, ranging from 100 to 500 μm , strongly limiting or even impeding the local probing of few cells. For this targeted application, i.e. the high-spatial resolution recording of the neural activity of a small group of cells, fabricating fibers with small diameter like tapered fibers is of first importance. Developing novel multifunctional fibers that could be further stretched into small diameter tapers requires an appropriate combination of vitreous materials (including inorganic glasses and optical polymers) with compatible thermomechanical properties.

In the present study, we explored optical fibers based on electrically conductive AgI-AgPO₃-WO₃ (AAW) glasses previously investigated²⁷ and standard low cost polymers – here polycarbonate (PC) and poly(methyl methacrylate) (PMMA). Glasses containing silver iodide (AgI) are well studied materials. They have been investigated for their ionic conductivity²⁸⁻³⁰, their structure³¹⁻³⁴ and as electrochemically active materials^{35,36}. The most well-known conductive glasses containing AgI are based on the AgI-AgPO₃ system. It has been shown that they are among the best electrically conductive glassy materials at room temperature²⁸, presenting an electrical conductivity as high as $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. AgI is used as the conductor medium and silver phosphate (AgPO₃) as the glassy matrix that allows the

dissolution of high concentrations of silver ions without crystallization. However, because of the metaphosphate matrix, these glasses have poor chemical resistance against moisture, and will degrade by different hydration and hydrolysis reactions³⁷. To improve their chemical durability with water, heavy metallic atoms in oxide form can be added to the phosphate matrix, like tungsten oxide WO_3 for example³⁸⁻⁴⁰. The heavy atoms interact with the non-bridging oxygens of the matrix, which in turn become unavailable to interact with water. In our case, the effect of WO_3 on the chemical resistance of the AAW glasses has been proven effective to stabilize the glassy materials against humidity²⁷. Practical utilization can be thus envisaged for these AAW glasses to take full advantage of their unique capability to combine various properties in a single material: they conduct electricity, are optically transparent, are stretchable into fibers and depending on their composition, are also durable against water. Another advantage of these materials for the targeted application is their ionic nature. Since the conduction of electricity is assured by ions, there is practically no photoelectric effect coming from the material, preventing therefore the formation of electrical artifacts that can appear in applications requiring metallic electrodes, as in electrophysiological recordings⁴¹. In addition, the utilization of an electroconductive glass whose electrical resistance is in the order of the megaohm permits a better discrimination of the probed cells, which is hardly achieved with highly conductive electrical-optical fibers. All these particular features combined in one single material make the AAW glasses promising candidates for the development of multifunctional fibers for electrophysiology.

Here, we present the fabrication and characterizations of different designs of optical fibers, including taper-tipped fibers. The first optical fiber investigated is made of AAW glasses with an acrylic cladding that can be used for the fabrication of electrically conductive fibers that transmit light in the near infrared. The second one relies on two materials and combines the electrical properties of the AAW glasses with the optical transparency of the polycarbonate (PC) in the visible spectral range. The characterization of these fibers includes light attenuation measurements between 400 nm - 1000 nm and the measurement of electrical properties at AC frequencies from 1Hz to 1MHz, at temperatures between 25 °C and 75 °C.

5.4 Results and discussion

5.4.1 Fiber designs

As depicted in the following sections, fibers with single-core and dual-core cross-section geometries were fabricated. In the single-core fiber design, the cladding is made of standard acrylic polymer, and both optical and electrical transports take place within the AAW glass core. It is worth mentioning that the acrylic polymer cladding here plays two roles: (i) as a protective fiber coating and (ii) as a low index optical medium to enable the total internal reflection phenomenon required for light guiding. The fabrication method used to produce the AAW fibers is very simple: it indeed consists in drawing only one single material –the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ glass (mol%, labelled AAW₁₅) – from the preform while an acrylic polymer coating is applied and UV-cured along the same process. For the dual-core fibers, the optical and electrical functionalities are decoupled into two separate channels to facilitate their respective connections for practical use and electrical/optical probing. Two designs of dual-core fibers with different schemes for electrical and optical connections were considered in this work. The first one consists in a fiber with two circular cores with an offset from the fiber's central axis, wherein the electrically conductive core is made of 45AgI-43AgPO₃-12WO₃ glass (mol%, labelled AAW₁₂), while the light guiding core is made of commercial transparent polycarbonate (PC) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) polymers for the core/cladding configuration, respectively. The second dual-core fiber design consists in a fiber having two concentric cores: the inner core being made of PC polymer for light guiding, while the outer core with a ring shape is made of our electrically conductive AAW₁₂ glass. The general layout of the two circular-core and ring-core preforms is presented in Fig. 5.1 and the scanning electron microscope (SEM) images of the resulting fibers are presented in Fig. 5.2. It is important to notice that all fiber geometrical designs rely on large, multimode optical and electrical cores covering a substantial cross-sectional area to maximize the electrical conductivity and enlarge the optical collection area.

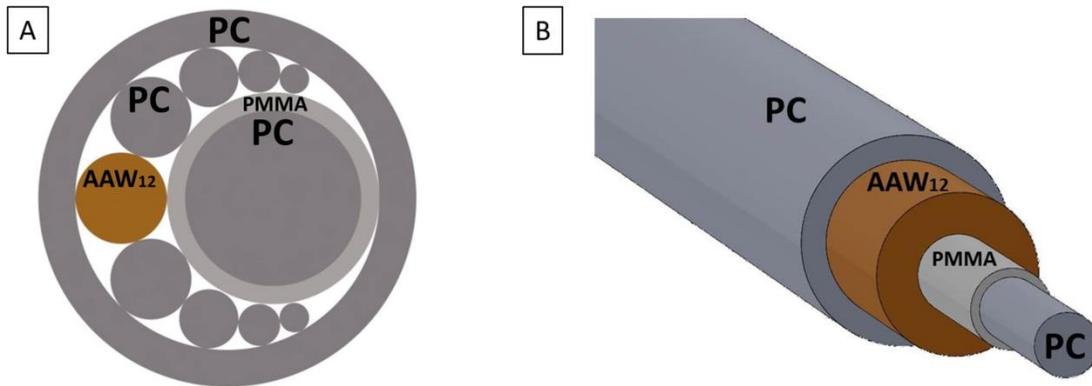


Figure 5.1 – Preform cross-section illustrations of: (a) the two circular-core fiber, and (b) the ring-core fiber. Material labels: PC: polycarbonate, PMMA: poly(methyl methacrylate), AAW₁₂: 45AgI-43AgPO₃-12WO₃ glass (mol%).

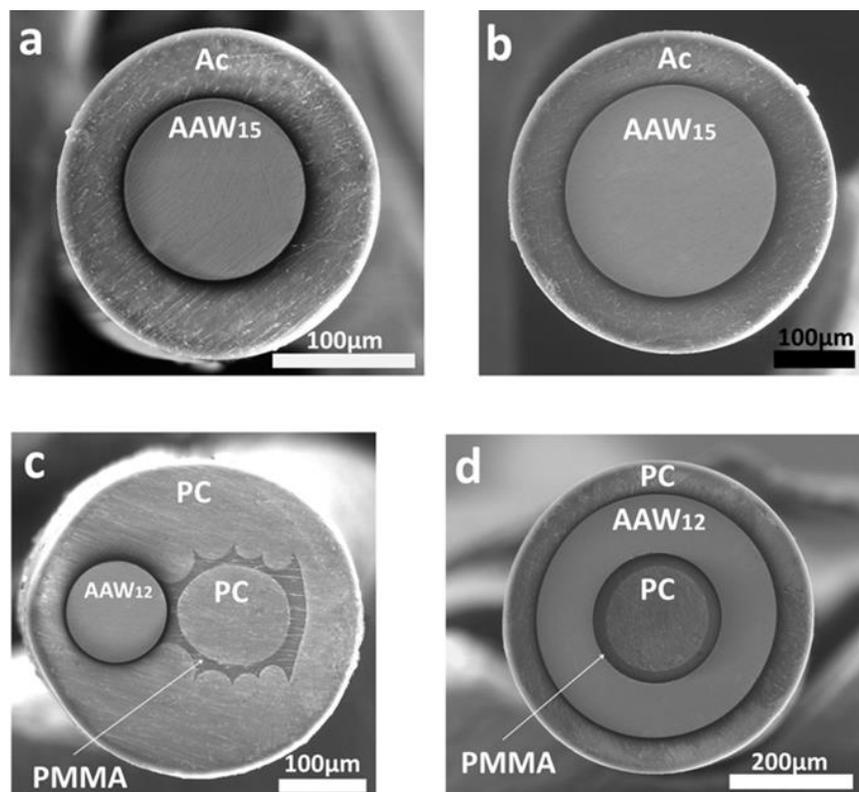


Figure 5.2 – Cross-section SEM images of: (a-b) 125 μm and 250 μm diameter single-core AAW₁₅ glass fibers with acrylic coating (Ac); (c) two circular-core fiber with 125 μm diameter AAW₁₂ glass and 140 μm diameter PC cores and (d) ring-core fiber with a PC cladding ring of 45 μm thickness, an electrically conductive AAW₁₂ glass ring of 90 μm thickness, a PMMA ring of 25 μm thickness, and a PC core of 155 μm diameter. Glass labels: AAW₁₂: 45AgI-43-AgPO₃-12WO₃, AAW₁₅: 45AgI-40-AgPO₃-15WO₃.

5.4.2 Material selection

For the single-core glass fibers, the AAW₁₅ glass composition was selected since it provides the best compromise amongst previously studied glasses according to optical transparency, electrical conductivity and chemical durability criteria²⁷. That composition exhibits high thermal stability against crystallization with no apparent crystallization peak up to 600 °C on its DSC thermogram. Such stability was ascribed to the increase of the glass crystallization activation energy when silver iodide AgI is incorporated into glassy materials^{27,42,43}. This glass characteristic is highly desirable for fiber drawing capability. Moreover, the AAW₁₅ glass is transparent between 500 nm and 2800 nm (Fig. 3a) with a transmission maximum of ~80 % between 750 nm and 2500 nm for a 3 mm-thick bulk sample. The optical properties of the glass are the result of the formation of tungsten iodide species (W_yI_x) that can be formed in the glassy matrix and results in a reddish colored glass^{27,44,45}. The chemical resistance of that composition against water has been previously evaluated by the soaking method in deionized water at 60 °C for 48 hours²⁷. The corresponding weight loss per surface unit equals to (0.4 ± 0.04) mg·cm⁻². Thus, we expect these fibers to be durable enough for practical use in ambient conditions and for the targeted application. The cladding material used for the single-core fibers is acrylic. It is a mass-produced commercial polymer that can be used on the surface of fibers to improve its mechanical resistance. Furthermore, acrylic has a low refractive index n varying from 1.50 down to 1.48 in the wavelength range 435 nm - 1050 nm. By taking into account the high refractive index of the AAW₁₅ glass core in the visible range ($n \sim 2.0$) compared to that of the acrylic cladding ($n \sim 1.5$), a large numerical aperture (i.e. $NA > 1$, calculated with $NA = \sqrt{n_{core}^2 - n_{clad}^2}$) is obtained for these single-core fibers (supporting information in Fig. S1)⁴⁶.

For the dual-core glass-polymer composite fibers, PC polymer was used as cladding material to provide biocompatibility⁴⁷⁻⁴⁹ as well as protection against the environment for the AgI-AgPO₃-WO₃ glass. Then, while electrical conduction is assured by the AgI-AgPO₃-WO₃ glass core, optical signal transport is enabled by a PC/PMMA core/cladding

configuration, as shown in Fig. 1c and 1d. PC polymer was used as an optical core to transmit light since it provides high transparency from 400 to 1000 nm⁵⁰. The step index between PC and PMMA materials that ensure light guidance by total internal reflection yields numerical apertures (NA) between 0.50-0.58 in the 450 - 1000 nm wavelength range. Such large NAs allow for relatively strong light confinement in the PC core and a large acceptance cone of light (supporting information in Fig. S2)⁵¹. Moreover, the polymer and glass materials utilized in these composite fibers should have similar thermal and thermomechanical properties (glass transition temperature T_g and softening temperature T_{soft}) since they are co-heated and co-stretched from a single pre-assembled preform. Therefore, the materials must possess similar viscosities and viscoelastic behaviours at the drawing temperature²⁶. To fulfil those requirements, the glass nominal composition was adjusted to 45AgI-43AgPO₃-12WO₃ (AAW₁₂). In addition to its electrical conductivity properties and its moisture resistance, which are similar to those of the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ glass (AAW₁₅) composition in the single-core fiber, the AAW₁₂ glass exhibits an excellent fiber formability, without any crystallization during fiber drawing, and thermal compatibility ($T_g = 175^\circ\text{C}$, $T_{soft} = 200^\circ\text{C}$) with commercial-grade polycarbonate (PC, $T_g = 147^\circ\text{C}$, $T_{soft} = 155^\circ\text{C}$) and polymethylmethacrylate (PMMA, $T_g = 105^\circ\text{C}$, $T_{soft} = 160^\circ\text{C}$).

5.4.3 Optical characterization

5.4.3.1 *Single-core fiber*

The fiber's optical attenuation was recorded using the cut-back method on 60 cm and 40 cm of fiber length. The optical attenuation spectra obtained from 125 and 250 μm diameter single-core fibers are presented in Fig. 5.3a and 5.3b, respectively. The transmission spectrum of the AAW₁₅ glass bulk is shown in Fig. 5.3a in inset. One can observe a similar optical attenuation from both the glass and the fibers in the short wavelength band edge. A minimum attenuation of 0.15 to 0.20 $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ was measured in the short-infrared wavelength range near 800 nm. The different absorption bands centred at 745 nm, 875 nm, 910 nm and 985 nm for the 125 and 250 μm fibers are attributed to the presence of hydroxyl (OH⁻) groups related to water contamination which is usually observed in non-purified silica optical fibers^{52,53}. Below 500 nm, the conductive glass

absorbs practically all the light and its attenuation spectrum cannot be measured. Incidentally, the wavelength range for an effective practical use of these single core fibers is located in the near-infrared. At this point, none of the conductive glasses could offer a good compromise between optical transmission in the blue region, electrical conductivity and durability. Thus, the fabrication of a composite fiber with a PC optical core transmitting blue light was investigated and is described in the following sections.

5.4.3.2 *Two circular-core and ring-core fibers*

The AAW₁₂ glass and PC core diameters were respectively measured to be 125 and 140 μm after fiber drawing, as shown in the SEM picture of Fig. 1c. The optical attenuation of the two circular-core fiber measured in the PC core is reported in Fig. 5.3c. In the visible region, the optical attenuation was measured to be $\sim 0.6 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ and is dictated by the optical transparency of the polycarbonate material. In the near-infrared region, the optical attenuation dropped down to $\sim 0.2 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$. Between 400 and 650 nm, the different absorption bands are attributed to the high harmonic vibrations from the stretching vibrations of C-H groups and intrinsic electronic transitions of PMMA⁵⁴. Between 650 and 1000 nm, the bands are attributed to the stretching vibrations of aromatic groups and the fundamental aliphatic C-H bending vibrations of PC⁵⁵. The absorption bands between 400 and 600 nm are related to PMMA and suggest losses in the optical cladding mainly due to the intrinsic carbon-hydrogen vibrations. Furthermore, losses may be induced by scattering from existing micro-bubbles and voids as well as by geometrical variation of the optical core diameter along the axis of the fiber. It can be seen from Fig. 5.3 that these fibers may be employed for transmitting light at wavelengths around 405 nm, 445 nm, 475 nm, 640 nm, 830 nm, 885 nm, 945 nm. This spectrum profile is observed for all PC/PMMA core cladding fibers presented in this work.

The ring-core fiber design consisted in one inner light guiding core made of polycarbonate polymer, surrounded by one outer ring of electrically conductive AAW₁₂ glass. The ring-core fiber optical attenuation is reported in Fig. 5.3d. In the visible region, the optical attenuation was measured at $\sim 0.6 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ while in the near-infrared region, the

optical attenuation also dropped down to $\sim 0.2 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$. These optical attenuation results were similar to those obtained for the two circular-core fiber (Fig. 5.3c).

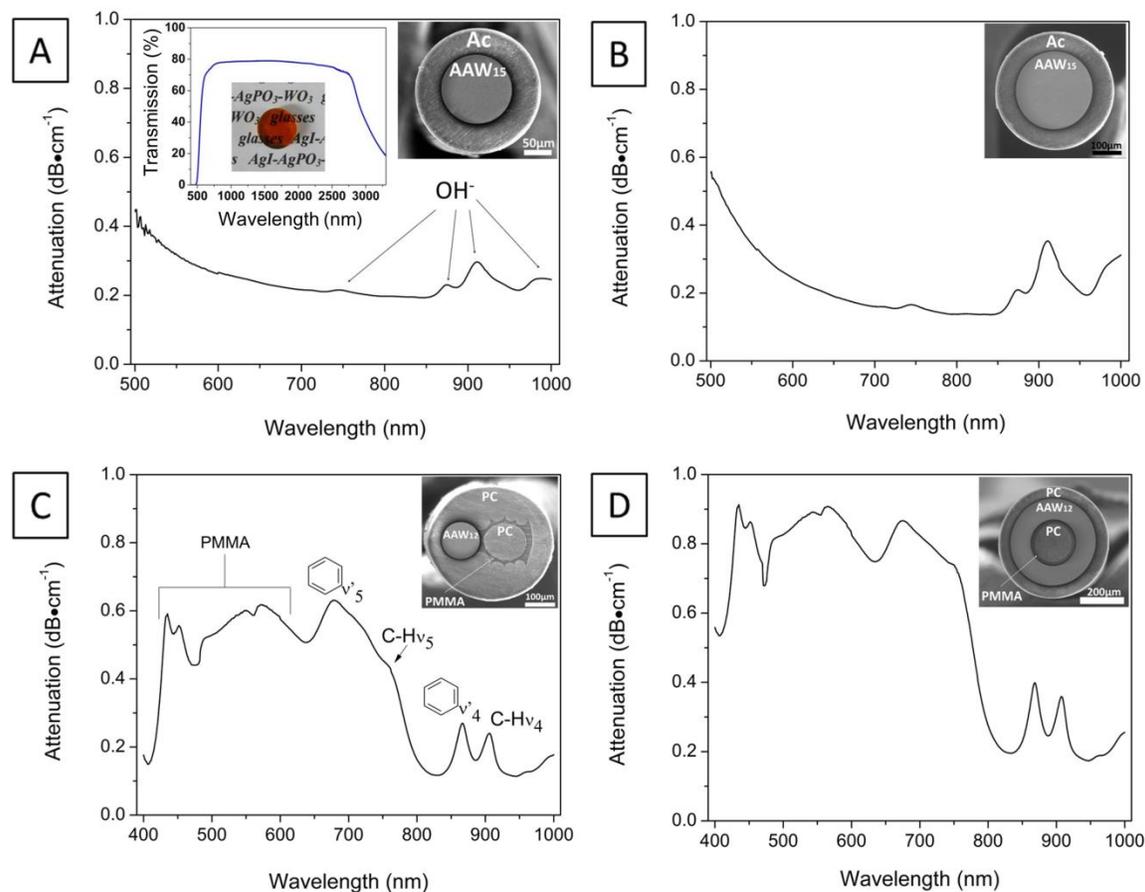


Figure 5.3 – Attenuation spectra of: (a-b) the 125 μm and 250 μm diameter single-core AAW₁₅ glass fibers with acrylic coating (Ac); (c) the two circular-core fiber with 125 μm diameter AAW₁₂ glass and 140 μm diameter PC cores and; (d) the ring-core fiber with a PC cladding ring of 45 μm thickness, an electrically conductive AAW₁₂ glass ring of 90 μm thickness, a PMMA ring of 25 μm thickness, and a PC core of 155 μm diameter. Corresponding SEM cross-section images of the fibers are shown in inset. Glass labels: AAW₁₂ : 45AgI-43-AgPO₃-12WO₃, AAW₁₅ : 45AgI-40-AgPO₃-15WO₃.

5.4.3.3 Electrical characterizations

Impedance measurements were performed as a function of temperature, from 25 °C up to 75 °C within the range of AC frequencies from 1Hz up to 1MHz for all the 15 cm-long fibers. As expected, the fiber impedance is lower for the 250 μm glass core compared to the 125 μm glass core since its cross-section is larger, as depicted in inset on Fig. 5.4a and 5.4b. However, the electrical conductivity of the small 125 μm core fiber is higher due to the higher relative contribution of surface conductivity at the glass-polymer interface²⁷. Indeed, an increase of the electrical conductivity can be observed by increasing the surface/volume ratio as reported in Table 5.1.

Table 5.1 – Electrical conductivity of the single-core glass fibers, the two circular-core fiber and the ring-fiber as a function of the surface/volume ratio. Temperature: 25 °C; Applied voltage: 1V; Frequency: 1MHz, accuracy: 0.1%. Glass labels: AAW₁₂ : 45AgI-43-AgPO₃-12WO₃, AAW₁₅ : 45AgI-40-AgPO₃-15WO₃.

Fiber geometry	Glass composition	Surface/Volume ratio	σ (S·cm ⁻¹)
Single-core 125 μm	AAW ₁₅	320	0.43
Single-core 250 μm	AAW ₁₅	120	0.14
Two-circular core fiber	AAW ₁₂	320	0.43
Ring-core fiber	AAW ₁₂	222	0.22

From Fig. 5.4a and 5.4b, ~ 5 MΩ impedance is expected at low frequencies at 25 °C with 5 cm-long single-core fibers of 125 μm and 250 μm core diameter, which is the typical length used for the optrode used in electrophysiology. At low frequencies, i.e. 1 Hz - 10 kHz, an impedance plateau is observed. Our hypothesis to explain the origin of the latter is as follows: at high frequencies the temperature is sufficiently high to provide the silver ions the thermal energy required to cross the energy barriers for the conduction of electricity. As a result, the conductivity is strongly dependent on the frequency of the AC current. Then, as

the frequency decreases down to about 10 kHz, the temperature becomes too low for the ions to move from one site to another and the impedance magnitude progresses very slowly while becoming independent of the frequency.

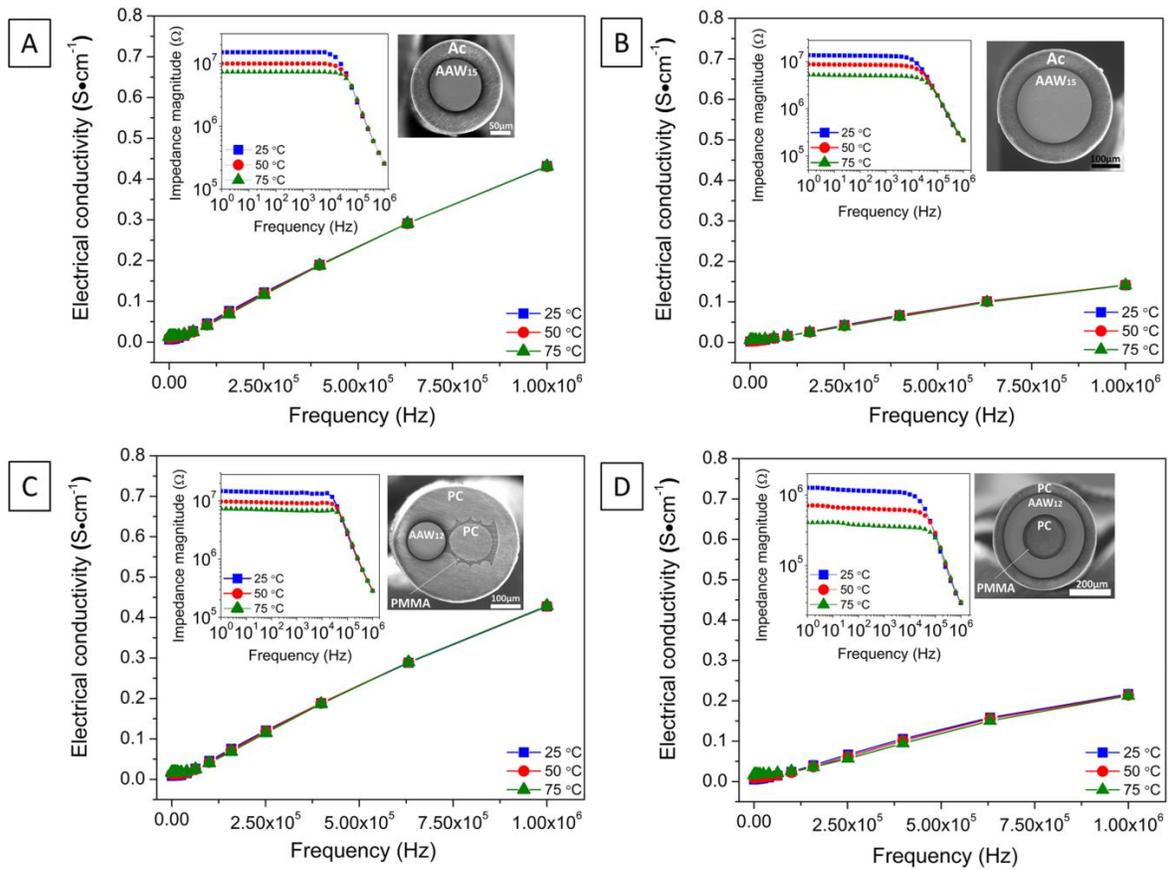


Figure 5.4 – Electrical conductivity with the AC impedance magnitude spectra in inset as a function of the frequency at different temperatures for: **(a-b)** the 125 μm and 250 μm diameter single-core AAW₁₅ glass fibers with acrylic coating (Ac); **(c)** the dual-core fiber with 125 μm diameter AAW₁₂ glass and 140 μm diameter PC cores and **(d)** the ring-core fiber with a PC cladding ring of 45 μm thickness, an electrically conductive AAW₁₂ glass ring of 90 μm thickness, a PMMA ring of 25 μm thickness, and a PC core of 155 μm diameter. Fiber length: 15 cm. Glass labels: AAW₁₂: 45AgI-43-AgPO₃-12WO₃, AAW₁₅: 45AgI-40-AgPO₃-15WO₃.

The profile of the impedance curves is typical of a parallel resistance-capacitance (RC) circuit, which is attributed to the bulk resistance (R_1) and the imperfect capacitance (constant phase element, CPE) of the ion conducting glass fiber. Since we have a RC circuit, we can assign the values resulting from that plateau to the sum of the bulk

resistance (R_1) and the charge transfer resistance (R_2) (see discussion of Fig. 5.5 for more details). Moreover, the values of impedance and conductivity at three different temperatures tend to coincide at high frequency. This behaviour has been observed and discussed extensively in different complex ceramics (e.g. $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{KCa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Sm}_2\text{W}_2\text{Ti}_4\text{TaO}_{30}$) and may be the result to the space charges releasing⁵⁶⁻⁵⁹. That phenomenon corresponds to an excess of electric charges in a specific volume, resulting in a reduction in the energy barrier of the material with the rise in temperature and frequencies. It may also be a major factor for the increase of AC conductivity. At low frequencies, the impedance decreases with rise in temperature, because of the faster ion dynamics.

The electrical conductivity and impedance of the dual-core and ring-core fibers are presented in Fig. 5.4c and 5.4d. A $\sim 5 \text{ M}\Omega$ impedance is also expected at low frequencies at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ with a 5 cm-long two circular-core fiber, as obtained for the 125 and 250 μm single-core fibers. Such result was anticipated since the glass composition and the electrical core diameter are similar in both two circular-core and single-core fibers. As for the ring-core design, an impedance of $\sim 1.5 \text{ M}\Omega$ is expected with a 5 cm-long ring-core fiber. As explained above, we attribute the lower electrical conductivity of the ring-core fiber compared to the two circular-core fiber to its lower surface/volume ratio (i.e. lower surface conductivity contribution, see Table 5.1).

The thermal activation energy at low frequencies, between 1 Hz - 10 kHz, for the single-core and the two circular-core fibers was calculated to be $\sim 0.15 \text{ eV}$ whereas a value of $\sim 0.2 \text{ eV}$ was obtained for the ring-core fiber, using the Arrhenius equation:

$$\ln \sigma = \frac{-E_a}{kT} \quad (5.1)$$

where σ is the conductivity in $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, E_a the activation energy in eV, k the Boltzmann constant and T the temperature in Kelvin. These values are consistent with those obtained from bulk glasses in our previous study where an ionic conduction mechanism was

demonstrated. These thermal activation energies are indeed well below the ~ 2.5 eV electronic transition energies related to the optical band edge near 500 nm wavelength for the AAW bulk glasses²⁷. The Arrhenius plot and the profile of the impedance curves suggest the presence of an ionic conduction dominated by a hopping process.

The impedance complex Nyquist spectra displayed in Fig. 5.5 have been measured at three different temperatures as a function of the frequency. The Nyquist spectra allow determining the electrical behaviour of electro-conductive materials. For each fiber's geometry, the equivalent circuit model corresponds to a simple resistance-capacitance parallel circuit. The working principle of this circuit can be explained as follows: at high frequencies, the imperfect capacitance (CPE) conducts easily, leaving in large part the resistance effect of the conduction series resistance (R_1). When the frequency decreases, the electrical conduction contribution of the CPE diminishes and the response due to the charge transfer resistance increases (R_2). As the frequency approaches zero, the capacitor does not conduct anymore and the impedance magnitude is a function of only R_1 and R_2 . The Nyquist spectra reveal that there is an increase of the fiber's capacitance with the temperature. This capacitive effect displacement corresponds to a higher dissociation of ions in the glass, increasing hence the concentration of ions at the double electrode/glass interfaces. This behaviour has also been observed in bulk glasses²⁷.

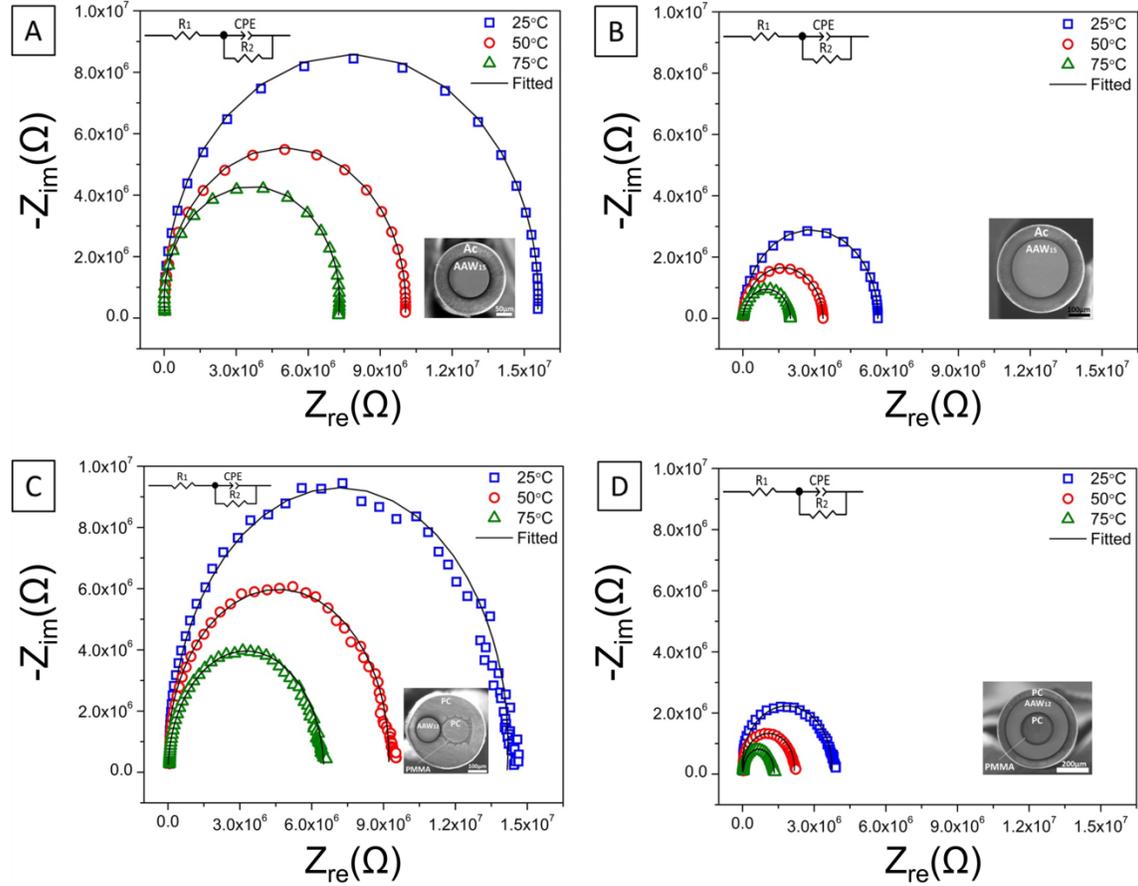


Figure 5.5 – Nyquist spectra for: **(a-b)** the 125 μm and 250 μm diameter single-core AAW₁₅ glass fibers with acrylic coating (Ac); **(c)** the dual-core fiber with 125 μm AAW₁₂ glass and 140 μm diameter PC cores and **(d)** the ring-core fiber with a PC cladding ring of 45 μm thickness, an electrically conductive AAW₁₂ glass ring of 90 μm thickness, a PMMA ring of 25 μm thickness, and a PC core of 155 μm diameter. Fiber length: 15 cm. Glass labels: AAW₁₂: 45AgI-43-AgPO₃-12WO₃, AAW₁₅: 45AgI-40-AgPO₃-15WO₃.

5.4.3.4 Taper-tipped fibers

Tapered fibers were produced in order to attain the high spatial resolution generally required in electrophysiological experiments and to minimize the damaging of biological tissues during *in vivo* cell probing^{24,60,61}. The excellent co-drawing ability of the composite preform and fibers also is a clear advantage if compared to other multimaterial fibers for which no taper has been successfully produced for electrophysiology, to the best of our knowledge. The ring-core fiber was selected for conducting the taper-tipped fabrication. Its

design indeed allows simple optical connection by using a standard fiber optics holder while facilitating electrical connection for electrophysiological applications. Moreover, the use of a PC optical core is preferred to the single-core fibers because of its better transmission in the visible spectrum, which is a critical parameter in electrophysiology. Indeed, blue light is often used for the excitation of the nervous cells, which have been optogenetically modified by the Channelrhodopsin-2 (ChR2) protein, a blue light-gated ion channel^{62,63}. The ring-core fiber employed for these experiments was larger in size than those described in the previous section for better bending stiffness, better electrical connection and for efficient light delivery. More specifically, the fibers used to produce the taper-tipped fiber consisted in 1 mm external diameter fibers with a 260 μm diameter inner optical core made of PC polymer cladded by PMMA, surrounded with a 200 μm thick ring of electrically conducting AAW₁₂ glass. The fiber tip was pulled thermally to form a taper, yielding a reduction of cross-sectional features by up to 20 times with a taper length of (10 ± 0.6) mm, an optical core of (25 ± 5) μm diameter at the tip and an overall length of 60 mm. The length of the taper was set to 10 mm since it is the standard length in many electrophysiological applications. The Figures 5.6 a-c show macroscopic and microscopic views of the thermally tapered ring-core microprobes. The AC electrical impedances were measured as a function of the tip length, as presented in Fig 5.6d. The five selected taper-tipped fibers exhibited AC electrical impedance of (5.7 ± 1.8) M Ω , which is a typical range of operation in commonly used *in vivo* electrophysiological recordings²⁴. This result is consistent with the expected AC impedance of the ring-core fiber given above which is situated around 1.5 M Ω for a 5 cm-long fiber. This suggests that the taper itself might contribute measurably to the overall electrical impedance of the microprobe since the size of the fiber end was considerably reduced.

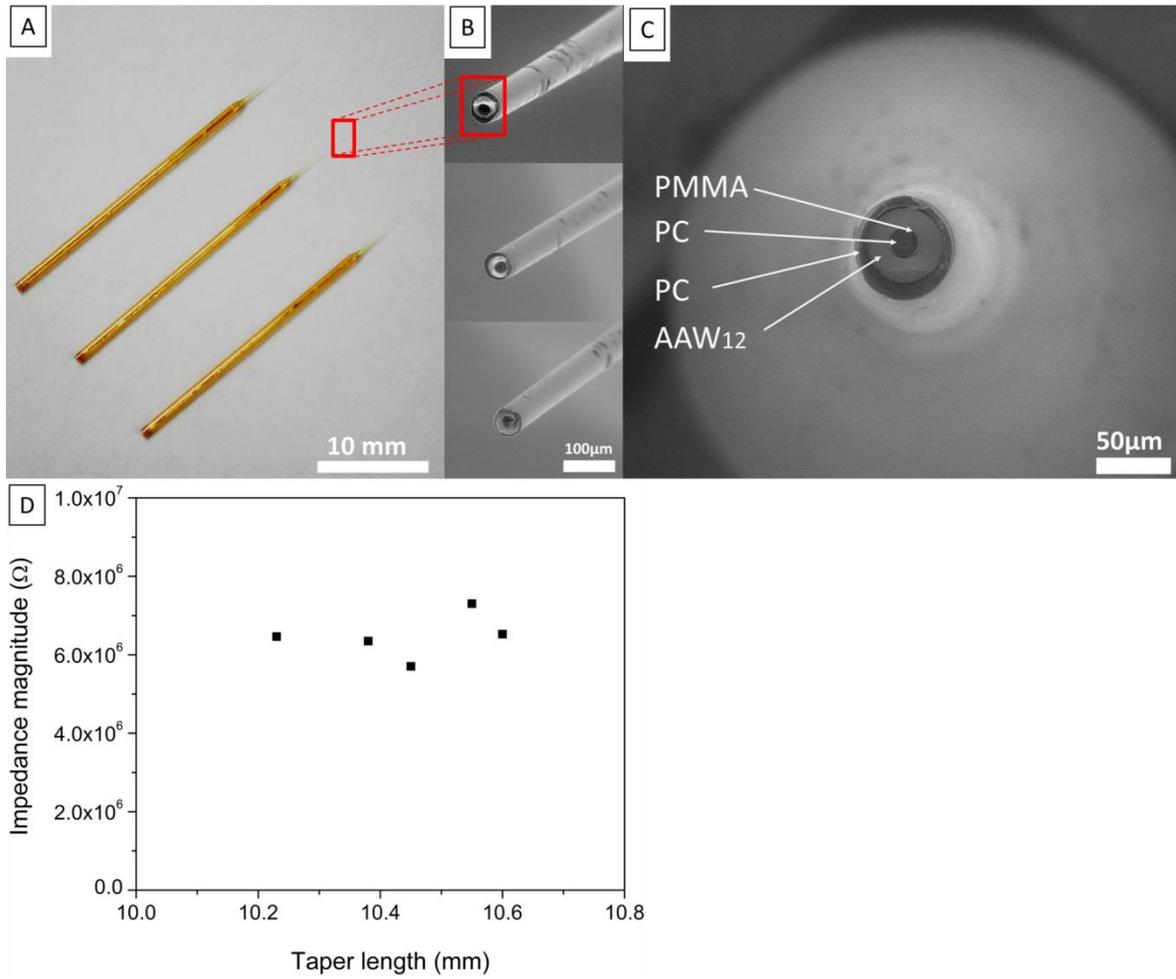


Figure 5.6 – (a) Optical photograph of the multimaterial ring-core microprobe taper comprising AAW₁₂ glass, PC, and PMMA materials; (b) scanning electron micrograph of the uncleft tapered part of the fibers; (c) magnification of a cleaved tapered-tip fiber and (d) measured AC electrical impedance distribution of 5 ring-core tapers, as a function of tip length, voltage: 1 V, frequency: 1 kHz. Glass labels: AAW₁₂: 45AgI-43-AgPO₃-12WO₃.

5.5 Conclusion

The objective of this work was to fabricate and characterize different multifunctional fibers comprising AgI-AgPO₃-WO₃ glass and PC/PMMA polymers for concurrent electrical conduction and light transmission. To this end, various multimaterial optical fibers of different designs combining both electrical and optical signal transport capability were produced and characterized. We demonstrated that the single-core AgI-AgPO₃-WO₃ fibers and the dual-core AgI-AgPO₃-WO₃/polymer fibers can provide optical transmission in the near-infrared ranges (i.e. 700 – 1000nm) and the visible (i.e. 400 – 700nm), respectively, with attenuation in the order of 10⁻¹ dB·cm⁻¹. At low frequency, the single core and two circular-core fibers showed electrical resistance around 5 MΩ for 5 cm-long fibers at 25 °C. The ring-core fiber showed an electrical resistance corresponding to 1.5 MΩ for a 5 cm-long fiber in the same conditions. The electrical conductivity of each fiber tends to increase when increasing the surface/volume ratio, which indicates that the surface contributes to the overall conductivity of the fibers. The thermal activation energy of the fibers at low frequencies calculated from the Arrhenius equation is in the order of 10⁻¹ eV and is indicative of an ionic conductivity mechanism. The ionic nature of the fibers' conductivity is also supported by the decrease of the electrical resistance with the temperature. Thermal fiber tapering of the ring-core fiber was successfully achieved, resulting in thin tapers with an optical core of (25 ± 5) μm diameter that can be further employed for minimally invasive deep brain structure access for light-mediated neuronal interrogation. The design is easily amenable to microstructuring approaches, which may prove instrumental for diverse applications. We believe that this new multifunctional fiber could be a new tool for applications that require the simultaneous conduction of electricity and the transmission of light such as the recording and light-mediated manipulation of neuronal activity, which could be of interest for a broad use by the neuroscience community.

5.6 Methods

5.6.1 Bulk glass synthesis and optical fibers fabrication

Materials. Tungsten (VI) oxide WO_3 powder (99.9%) and ammonium phosphate monobasic $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\geq 98.5\%$, ReagentPlus grade) were both obtained from Sigma Aldrich. Silver iodide AgI (99.9%) and silver nitrate AgNO_3 (99.9%, ACS grade) were both obtained from Alfa Aesar. All reagents were used as received. The polycarbonate (PC) and polymethylmethacrylate (PMMA) were both obtained from McMaster-Carr.

5.6.1.1 *Fabrication of the 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glass preforms with $x = 12, 15$ mol%*

The 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glass preforms with $x = 12$ and 15 mol%, were synthesized according to the method previously described²⁷. Briefly, the silver metaphosphate (AgPO_3) has been first synthesized using a mixture of silver nitrate (AgNO_3) and ammonium phosphate monobasic ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) in a mass ratio $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ of 1.48. The mixture was then heated at 350 °C during 24 h and cast into a stainless steel mould at room temperature. The silver iodide (AgI) and the tungsten oxide (WO_3) were then added to the as-prepared AgPO_3 at a temperature of 1000 °C during 10 minutes in a silica crucible. The high temperature glass liquid was then cast in a preheated brass mould with a diameter of 12.0 mm and a length of 12.0 cm. The preforms were annealed at a temperature of 175 °C overnight to remove any residual stress. The glass preforms were then polished using silicon carbide (SiC) polishing papers with decreasing grit size (400 and 800).

5.6.1.2 *Fabrication of the single-core 125 and 250 μm 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ (AAW₁₅) optical fibers*

To fabricate the AAW₁₅ optical fibers with acrylic cladding, cylindrical glass preforms of 70 mm in length and 10 mm in diameter were prepared using a preheated cylindrical brass mould. The glass preforms were drawn into fibers in a 7-meter optical fiber drawing tower set with controlled diameters of (125 and 250 \pm 5) μm at a temperature of 300 °C. A UV-cured acrylic resin coating (DeSolite DS-2015) was applied to the fiber surface for mechanical resistance improvement.

5.6.1.3 *Fabrication of the dual-core fiber*

A 45AgI-43AgPO₃-12WO₃ glass (AAW₁₂) rod was stretched down from 12 mm diameter to 5.3 mm diameter in order to adjust its size with respect to the 20 mm diameter PMMA tubing that formed the outer preform cladding. The PC rods and PMMA tube were annealed at 120 °C during 24 h under a nitrogen flow to remove residual water in order to prevent the formation of bubbles during fiber drawing. These materials were then stacked into a preform with an apollonian gasket arrangement that maximized tube filling following the general cross-sectional layout illustrated in Fig. 4a. Then, the preform was drawn into a fiber at a temperature of 220 °C with controlled diameters of (125 and 140 \pm 5) μm for the conductive glass core and the PC core, respectively.

5.6.1.4 *Fabrication of the 45AgI-43AgPO₃-12WO₃ (AAW₁₂) glass tube*

The AAW₁₂ glass tube was prepared by using the rotational casting method⁶⁴. Briefly, the glass melt was cast at high temperature in a brass mould with a diameter of 12 mm and a length of 120 mm. The mould, which is in vertical position for the casting, is embedded in a furnace and coupled to a rotational system. Once the batch is poured, the mould is put in horizontal position and a subsequent rotation of 600 rpm is applied. A tube is then formed while the glass is solidifying under centrifugation, giving an internal

diameter equal to (8 ± 0.5) mm. Finally, the tube is annealed overnight and polished following the same procedure described above.

5.6.1.5 *Fabrication of the ring-core fiber*

The preheated PMMA tube and the PC rod were stretched to dimensions that fit with the internal diameter of the above prepared glass tube. The fabrication of the composite preform was done by inserting the PMMA tube and the PC rod inside the conductive glass tube (Fig. 5a). The preform was then drawn into a fiber at a temperature of 220 °C, at a rate that leads to a fiber cross-section with a PC ring of (45 ± 5) μm thickness, a conductive glass ring of (90 ± 5) μm thickness, a PMMA ring of (25 ± 5) μm thickness, and a PC core of (155 ± 5) μm diameter.

5.6.1.6 *Fabrication of the taper-tip fiber*

The taper-tip microprobe was fabricated using the same procedure than the ring-core design but with a 1 mm external diameter for increasing bending stiffness and for efficient light delivery through the tip of the fiber. To achieve single-cell resolution with the microprobe, the fibers have been pulled to micron-scale tip sizes using a vertical puller (Narishige, PP-83) equipped with a heating element as commonly used in electrophysiological laboratories, yielding a reduction of cross-sectional features by up to 20 times with a taper length of (10 ± 0.6) mm and an optical core of (25 ± 5) μm diameter. All the fibers were cut with a diamond pen to obtain an overall length of 60 mm, as illustrated in Fig. 6a.

5.6.1.7 *Optical characterizations and SEM imaging*

The optical transmission spectrum of the AAW₁₅ glass was measured between 400-3300 nm by using a UV-VIS-NIR Varian Cary 5000 double beam spectrophotometer on polished 3 mm-thick samples. The optical fiber propagation loss was measured using a

fiber cut-back experimental set-up comprising a tungsten-halogen white light source, a xyz stage, a 10x microscope objective from Olympus and an Ando AQ6315A Optical Spectrum Analyzer (OSA). Both cross-sections of the fibers were polished before conducting the measurements. All manipulations have been performed under ambient atmosphere at a temperature of $(22 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ and relative humidity of $(45 \pm 5) \%$. The fiber's surface were imaged by scanning electron microscopy (SEM, FEI, model Quanta 3D FEG))

5.6.1.8 *Electrical characterizations*

The electrical characterizations of the fibers were performed using a 1260 Solartron impedance analyser in the frequency range of 1 Hz to 1 MHz, with an applied voltage of 1V and zero bias with an accuracy of 0.1 %. The 2-point conductivity method was used using a home-made fiber holder with two stainless steel holes electrodes with a 4-terminal measuring device that eliminates lead or parasite resistances on the electrodes. To allow better contact between the stainless steel electrodes and the fibers, silver paint was applied on both contact surfaces of the fiber. The silver paint used was colloidal silver from Pelco with a sheet resistance of $0.02\text{-}0.05 \Omega \cdot \text{sq}^{-1} \cdot \text{mil}^{-1}$ and a service temperature range between -40 °C and 260 °C. After application of the silver paint on the fibers' ends, they were fixed in their holder and the silver paint was dried at 60 °C during 30 minutes to allow an ohmic contact. Electrical conductivity measurements were then performed as a function of temperature, from 25 °C up to 75 °C.

5.7 References

1. Bedeloglu, A., Demir, A., Bozkurt, Y. & Sariciftci, N. S. A Photovoltaic Fiber Design for Smart Textiles. *Text. Res. J.* **80**, 1065–1074 (2010).
2. Witt, J. *et al.* Smart medical textiles with embedded optical fibre sensors for continuous monitoring of respiratory movements during MRI. *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.* **7653**, 76533B1–76533B4 (2010).
3. Krebber, K. *et al.* Distributed fiber optic sensors embedded in technical textiles for structural health monitoring. *Fourth Eur. Work. Opt. Fibre Sensors* **7653**, 76530A1–76530A–12 (2010).
4. Agrawal, G. P. *Fiber-Optic Communication Systems*. (A John Wiley & Sons. 2002).
5. Agrawal, G. P. Nonlinear fiber optics: its history and recent progress . *JOSA B* **28**, A1–A10 (2011).
6. Liu, W. *et al.* Frequency tunable continuous THz wave generation in a periodically poled fiber. *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* **5**, 470–477 (2015).
7. Gal, D. & Katzir, A. Silver halide optical fibers for medical applications. *IEEE J. Quantum Electron.* **23**, 1827–1835 (1987).
8. Tuchin, V. V. Lasers and fiber optics in medicine. **1981**, 2–16 (1993).
9. Katzir, A. *Lasers and optical fibers in medicine*. (Elsevier, 2012).
10. Bayindir, M. *et al.* Integrated fibres for self-monitored optical transport. *Nat. Mater.* **4**, 820–825 (2005).
11. Jauregui, C., Limpert, J. & Tünnermann, A. High-power fibre lasers. *Nat. Photonics* **7**, 861–867 (2013).
12. Fermann, M. E. & Hartl, I. Ultrafast fibre lasers. *Nat. Photonics* **7**, 868–874 (2013).
13. Gumennik, A. *et al.* All-in-fiber chemical sensing. *Adv. Mater.* **24**, 6005–6009 (2012).
14. Wang, X. D. & Wolfbeis, O. S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors (2008-2012). *Anal. Chem.* **85**, 487–508 (2013).
15. Alexander Schmidt, M., Argyros, A. & Sorin, F. Hybrid Optical Fibers - An Innovative Platform for In-Fiber Photonic Devices. *Adv. Opt. Mater.* **4**, 13-36 (2015).

16. Smith, E. J., Liu, Z., Mei, Y. & Schmidt, O. G. Combined surface plasmon and classical waveguiding through metamaterial fiber design. *Nano Lett.* **10**, 1–5 (2010)
17. Atakaramians, S., Argyros, A., Fleming, S. C. & Kuhlmeiy, B. T. Hollow-core uniaxial metamaterial clad fibers with dispersive metamaterials. *J. Opt. Soc. Am. B-Optical Phys.* **30**, 851–867 (2013).
18. Bermel, P., Luo, C., Zeng, L., Kimerling, L. C. & Joannopoulos, J. D. Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals. *Opt. Express* **15**, 16986-17000 (2007).
19. Deng, D. S. *et al.* In-fiber semiconductor filament arrays. *Nano Lett.* **8**, 4265–4269 (2008).
20. Gumennik, A. *et al.* Silicon-in-silica spheres via axial thermal gradient in-fibre capillary instabilities. *Nat. Commun.* **4**, 1-8 (2013).
21. Monro, T. M. & Ebendorff-Heidepriem, H. Progress in Microstructured Optical Fibers. *Annu. Rev. Mater. Res.* **36**, 467–495 (2006).
22. Manning, S., Ebendorff-Heidepriem, H. & Monro, T. M. Ternary tellurite glasses for the fabrication of nonlinear optical fibres. *Opt. Mater. Express.* **2**, 140 (2012).
23. Jiang, X. *et al.* Deep-ultraviolet to mid-infrared supercontinuum generated in solid-core ZBLAN photonic crystal fibre. *Nat. Phot* **9**, 133–139 (2015).
24. LeChasseur, Y. *et al.* A microprobe for parallel optical and electrical recordings from single neurons in vivo. *Nat. Methods* **8**, 319–325 (2011).
25. Lu, C. *et al.* Polymer Fiber Probes Enable Optical Control of Spinal Cord and Muscle Function in Vivo. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 6594–6600 (2014).
26. Canales, A. *et al.* Multifunctional fibers for simultaneous optical , electrical and chemical interrogation of neural circuits in vivo. *Nat. Biotechnol.* **2**, 1–10 (2015).
27. Rioux, M. *et al.* Optically-transparent and electrically-conductive AgI–AgPO₃–WO₃ glass fibers. *RSC Adv.* **5**, 40236–40248 (2015).
28. Novita, D. I., Boolchand, P., Malki, M. & Micoulaut, M. Fast-ion conduction and flexibility of glassy networks. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 1–4 (2007).
29. Novita, D. I., Boolchand, P., Malki, M. & Micoulaut, M. Elastic flexibility, fast-ion conduction, boson and floppy modes in AgPO₃-AgI glasses. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 1-17 (2009).
30. Chandra, A., Bhatt, A. & Chandra, A. Ion Conduction in Superionic Glassy Electrolytes: An Overview. *J. Mater. Sci. Technol.* **29**, 193–208 (2013).

31. Malugani, J. P., Mercier, R., Tachez, M. & Chieux, P. The origins of neutron-scattering prepeaks and conductivity enhancement in AgI-containing glasses. *Solid State Ionics*. **2738**, 211-221 (1995).
32. Wicks, J., Börjesson, L., Bushnell-Wye, G., Howells, W. & McGreevy, R. Structure and Ionic Conduction in $(\text{AgI})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$ Glasses. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 726–729 (1995).
33. Kartini, E., Kennedy, S. J., Sakuma, T., Itoh, K. & Fukunaga, T. Structural, thermal and electrical properties of AgI–Ag₂S–AgPO₃ superionic glasses. **314**, 628–632 (2002).
34. Gunawan, M., Kartini, E. & Putra, E. G. R. Small angle neutron scattering experiments on solid electrolyte $(\text{AgI})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$. *J. Solid State Electrochem.* **12**, 903–907 (2008).
35. Jacobs, K. E. *et al.* Solid-state superionic stamping with silver iodide–silver metaphosphate glass. *Nanotechnology* **22**, 1-6 (2011).
36. Jacobs, K. E. & Ferreira, P. M. Painting and Direct Writing of Silver Nanostructures on Phosphate Glass with Electron Beam Irradiation. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 5261-5268 (2015).
37. Bunker, B. C., Arnold, G. W. & Wilder, J. A. Phosphate glass dissolution in aqueous solutions. *J. Non. Cryst. Solids* **64**, 291–316 (1984).
38. El Hadrami, A., Aouad, H., Mesnaoui, M., Maazaz, A. & Videau, J. J. Storage of toxic heavy metals in phosphate glasses: Physical and water durability properties. *Mater. Lett.* **57**, 894–898 (2002).
39. El Hadrami, A., Mesnaoui, M., Maazaz, M. & Videau, J.-J. Physical properties and chemical durability of zinc-lead-iron phosphate glasses. *Phys. Chem. news.* **35**, 138–142 (2007).
40. Koudelka, L., Pospíšil, J., Mošner, P., Montagne, L. & Delevoye, L. Structure and properties of potassium niobato-borophosphate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **354**, 129–133 (2008).
41. Kozai, T. D. Y. & Vazquez, A. L. Photoelectric artefact from optogenetics and imaging on microelectrodes and bioelectronics: New Challenges and Opportunities. *J. Mater. Chem. B* **3**, 4965–4978 (2015).
42. Grosclaude, F., Malugani, J. P., Rousselot, C., Mercier, R. & Tachez, M. Comportement thermique des verres $(\text{AgPO}_3)_{1-x}(\text{AgI})_x$: AgI inhibiteur de cristallisation ? *J. Phys. IV* **2**, C2.215–C2.218 (1992).

43. Zahra, C. Y. & Zahra, A.-M. Calorimetric studies of AgI-doped tellurite glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **190**, 251–257 (1995).
44. Franolic, J., Long, J. & Holm, R. Comprehensive Tungsten-Iodine Cluster Chemistry: Isolated Intermediates in the Solid-State Nucleation of $[W_6I_{14}]^{2-}$. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 8139–8153 (1995).
45. Lassner, E. & Schubert, W. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. (Kluwer Academic, Plenum publishers, 1999).
46. Kasarova, S. N., Sultanova, N. G., Ivanov, C. D. & Nikolov, I. D. Analysis of the dispersion of optical plastic materials. *Opt. Mater.* **29**, 1481–1490 (2007).
47. Zhong, S. United States Patent Patent No.: 6,197,051 B1. **2**, (2001).
48. Han, M. *et al.* A novel fabrication process for out-of-plane microneedle sheets of biocompatible polymer. *J. Micromechanics Microengineering* **17**, 1184–1191 (2007).
49. Sharifi, S. *et al.* Synthesis, characterization, and biocompatibility of novel injectable, biodegradable, and *in situ* crosslinkable polycarbonate-based macromers. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **90A**, 830–843 (2009).
50. Miller, D. C., Kempe, M. D., Kennedy, C. E. & Kurtz, S. R. Analysis of transmitted optical spectrum enabling accelerated testing of multijunction concentrating photovoltaic designs. *Opt. Eng.* **50**, 013003-1- 013003-17(2011).
51. Sultanova, N., Kasarova, S. & Nikolov, I. Dispersion Properties of Optical Polymers. *Acta Phys. Pol. A* **116**, 585-587 (2009).
52. Keck, D. B., Maurer, R. D. & Schultz, P. C. On the ultimate lower limit of attenuation in glass optical waveguides. *Appl. Phys. Lett.* **22**, 307–309 (1973).
53. Maurer, R. D. Glass Fibers for Optical Communications. *Proc. IEEE* **61**, 452–462 (1973).
54. Harun, S. W. & Arof, H. *Current Developments in Optical Fiber Technology*. (Sulaiman Wadi Harun & Hamzah Arof, 2013).
55. Tanaka, A., Sawada, H., Takoshima, T. & Wakatsuki, N. New plastic optical fiber using polycarbonate core and fluorescence-doped fiber for high temperature use. *Fiber Integr. Opt.* **7**, 139–158 (1988).
56. Badapanda, T., Harichandan, R. K., Nayak, S. S., Mishra, A. & Anwar, S. Frequency and temperature dependence behaviour of impedance, modulus and conductivity of BaBi₄Ti₄O₁₅ Aurivillius ceramic. **3**, 145–153 (2014).

57. Behera, B., Nayak, P. & Choudhary, R. N. P. Structural and electrical properties of $\text{KCa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ceramics. *Cent. Eur. J. Phys.* **6**, 289–295 (2008).
58. Behera, S., Das, P. R., Parida, B. N. & Choudhary, R. N. P. Structural and electrical properties of $\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Sm}_2\text{W}_2\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{30}$ ceramics. *Adv. Mater. Lett.* **5**, 143–147 (2012).
59. Lily, Kumari, K., Prasad, K. & Choudhary, R. N. P. Impedance spectroscopy of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ lead-free ceramic. *J. Alloys Compd.* **453**, 325–331 (2008).
60. Huang, Y. *et al.* High-sensitivity DNA biosensor based on optical fiber taper interferometer coated with conjugated polymer tentacle. *Opt. Express* **23**, 26962–26968 (2015).
61. Tuniz, A. *et al.* Metamaterial fibres for subdiffraction imaging and focusing at terahertz frequencies over optically long distances. *Nat. Commun.* **4**, 1–8 (2013).
62. Nagel, G. *et al.* Channelrhodopsin-2, a directly light-gated cation-selective membrane channel. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100**, 13940–13945 (2003).
63. Bamann, C., Kirsch, T., Nagel, G. & Bamberg, E. Spectral Characteristics of the Photocycle of Channelrhodopsin-2 and Its Implication for Channel Function. *J. Mol. Biol.* **375**, 686–694 (2008).
64. Tran, D. C., Fisher, C. F. & Sigel, G. H. Fluoride glass preforms prepared by a rotational casting process. *Electron. Lett.* **18**, 657–658 (1982).

Acknowledgements

This research was supported by the Canadian Excellence Research Chair program (CERC) in Photonics Innovations and a Collaborative Health Research Project (CHRP) grant which is a joint initiative between the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canadian Institutes of Health Research (CIHR). The authors are also grateful to the Fonds de Recherche Québécois sur la Nature et les Technologies (FRQNT) and the Canadian Foundation for Innovation (CFI) for the financial support. The authors would like to thank Cyril Bories for the tapering process of the fibers and Yves De Koninck for the discussions.

Author Contributions

M.R. wrote the manuscript, fabricated and characterized the glasses, conducted the electrical properties measurements of the fibers, analysed the results and discussed with the co-authors. Y.L. revised the manuscript, analysed and discussed the results. S.M. designed and fabricated all the fibers. E.S.L.F conducted optical characterization of the fibers and analysed the results. Y.M. organized the research, discussed the results, and reviewed the manuscript. All authors reviewed the manuscript.

Competing financial interests: The authors declare no competing financial interests.

5.8 Supporting information

Optical and electrical characterizations of multifunctional silver phosphate glass and polymers-based optical fibres

Maxime Rioux *, Yannick Ledemi, Steeve Morency, Elton Soares de Lima Filho, Younès Messaddeq.

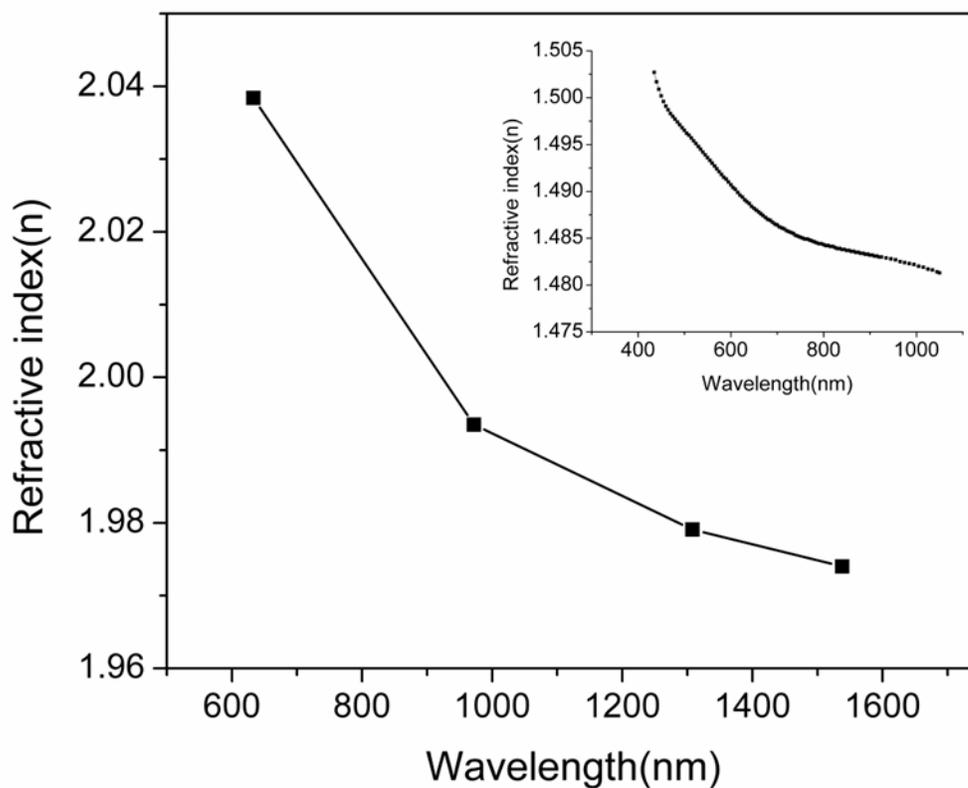


Figure S1 – Refractive index as a function of wavelength for the 45AgI-40AgPO₃-15WO₃ (AAW₁₅) glass and for acrylic in inset (Plotted from reference [46]).

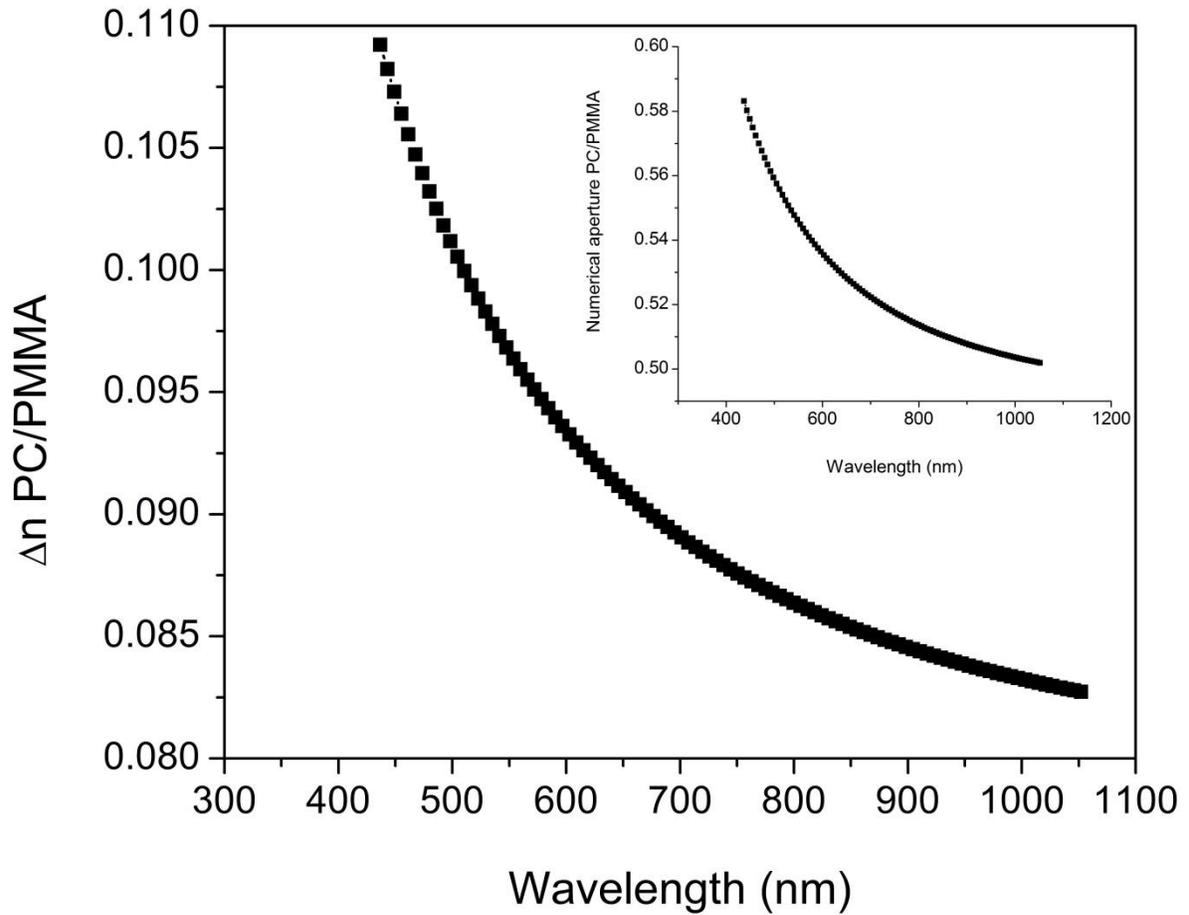


Figure S2 – Difference in refractive index between polycarbonate (PC) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) with the numerical aperture of PC/PMMA core cladding fibre in inset (Both curves are calculated from reference [51]).

Chapitre 6

Simple route for the recovery of silver in silver-phosphate based glasses

6.1 Résumé

De nos jours, le verre est l'un des déchets les plus recyclés, comme le plastique ou le papier. Le recyclage des silicates, le constituant de base du verre traditionnel (par exemple les vitrages, les contenants), est en effet simple et rentable. Le verre est également de plus en plus utilisé pour des applications et des technologies spécifiques, avec des compositions chimiques spécialement conçues pour offrir de nouvelles propriétés et fonctionnalités. Pour ces verres spéciaux (e.g. fibre optique en silice, verre Gorilla[®] verre, etc.) dont la production augmente rapidement, très peu de techniques ont été développées à ce jour pour leur recyclage afin de récupérer les éléments précieux ou dangereux qui les constituent. À cet égard, les verres de phosphate d'argent en sont un excellent exemple: largement étudiés pour leur conduction électrique et leurs propriétés photosensibles, ils peuvent contenir de grandes quantités d'argent (Ag), un élément coûteux qui est toxique sous forme de sels. Nous présentons ici une méthode acide/base simple, efficace et à faible coût pour la récupération de l'argent contenu dans les verres $\text{AgI-AgPO}_3\text{-WO}_3$, avec un rendement au-dessus de 97 %. L'argent est recyclé sous la forme d'iodure d'argent (AgI) dont la pureté est ≥ 99.9 %. Ce dernier peut être réutilisé pour le même type de verre.

6.2 Abstract

Nowadays, glass is one of the most recycled waste, like plastic or paper. Recycling silicates, the basic constituent of traditional glass (e.g. glazing, containers), is indeed simple and cost-effective. Glass is also increasingly used for specific applications and technologies, with specially designed chemical composition to offer new properties and functionalities. For these specialty glasses (e.g. fused silica optical fiber, Gorilla© glass, etc.) whose production is rising rapidly, very few techniques have been developed to date for their recycling in order to recover their valuable or hazardous elements. In this regard, silver phosphate glasses are an excellent illustrative example: widely investigated for their electrical conduction and photosensitive properties, they may contain large amounts of silver (Ag), a costly element which is toxic in the form of silver salts. Here we present a simple, effective and low cost acid/base method for recovering with a yield higher than 97 % the silver contained in $45\text{AgI}-(55-x)\text{AgPO}_3-x\text{WO}_3$ glasses. The recovered silver is recycled in the form of silver iodide (AgI) whose achieved purity is $\geq 99.9\%$ which can be reused for the same type of glasses.

6.3 Introduction

Since the past century, recycling has become a major challenge in our modern societies to diminish our waste production and global impact on the environment. Glass is one of the best illustrative examples: widely used in our everyday life for glazing, bottles and many other types of container, this material based on silicate, which is manufactured at a very large scale and low cost, requires thousands of years to degrade. Rapidly considered as a priority candidate for recycling programs, it is today efficiently and largely recuperated, like plastic and paper. Nevertheless, glass materials have also found other practical utilization, essentially in science and technology, e.g. in telecommunication optical fiber made from fused silica SiO_2 . Although the produced volumes for these specialty glasses may appear negligible compared to the former glass, they can contain hazardous, rare and costly elements in their chemical composition (e.g. Pb, Au, Ag, etc.). Therefore, there is today a growing interest for implementing new strategies to recover glass materials whose utilization in technological applications is continuously progressing.

For instance, silver is involved today in numerous scientific researches as a fundamental element like the fabrication of nanoparticles for biophotonics¹⁻⁴, smart windows^{5,6}, conductive glasses⁷⁻¹² and multifunctional materials¹³⁻¹⁶. It is well known that a lot of highly stable inorganic silver compounds like AgCl, AgBr, AgI, Ag_2S , Ag_2SO_3 , Ag_2SO_4 , AgSCN, AgOH, AgCrO_4 or $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ for example can be formed from solution containing silver ions.¹⁷ These stable compounds can be synthesized very easily from any source of silver ions in solution. In a recent work¹⁸ we demonstrated the fabrication of novel phosphate ionic conductive glasses belonging to the system $45\text{AgI}-(55-x)\text{AgPO}_3-x\text{WO}_3$, for applications that require the transmission of light and the conduction of electricity. The silver iodide AgI included in these glasses is an ionic compound that has been studied extensively for its unusual high ionic conductivity in the alpha phase (α -AgI) that appears above 147°C . AgI has been used to fabricate low to medium ionic conductive glassy phosphate materials like the $(\text{AgI})_x-(\text{AgPO}_3)_{1-x}$ pseudobinary system, which is the most investigated silver iodide glass to these days¹⁸⁻²⁴.

Such studies require large amount of AgI which is an expensive material. A way to recycle the silver in the form of AgI included in these materials could therefore decrease their cost of fabrication. In the present study, we propose a simple acid/base method to recuperate the silver from silver phosphate glasses belonging to the system $45\text{AgI}-(55-x)\text{AgPO}_3-x\text{WO}_3$. Recycled in the form of silver iodide, the nature and purity of the obtained chemical has been characterized.

6.4 Experimental

6.4.1 Glasses dissolution method and cleaning procedure

Materials. $45\text{AgI}-(55-x)\text{AgPO}_3-x\text{WO}_3$ glasses, both concentrated hydrochloric acid (37 % HCl) and concentrated ammonium hydroxide (28.0-30.0 % NH_3 basis NH_4OH) were obtained from Anachemia, concentrated nitric acid (70 % HNO_3) was obtained from Caledon and potassium iodide (KI) 99 % was obtained from Alfa Aesar. Silver iodide (AgI) 99.9 % from Alfa Aesar was used as a reference for the different characterizations. All reagents were used as received.

First, the glasses to recycle are reduced in a fine powder using a planetary ball mill to obtain a large contact surface for increasing the reaction rate. The aqua regia is made optimally by mixing HCl and HNO_3 with a volume ratio of 3:1 and giving a molar ratio of 2.3:1. Second, the fine powder is immersed in excess aqua regia under agitation during 30 minutes which results in the formation of silver chloride (AgCl). The AgCl is then washed and centrifuged many times in deionized water to remove any trace of aqua regia and impurities until reaching a neutral pH and is mixed with a concentrated ammonium hydroxide (NH_4OH) solution to solubilize the silver. The mixture is agitated until the apparition of a transparent solution. Then, excess of solid potassium iodide (KI) is added to form the AgI. The mixture is agitated during 30 minutes. All the reaction steps are performed at room temperature. The resulting AgI solid is washed and centrifuged several times in deionized water until the pH becomes neutral. Finally, the washed AgI is placed in a furnace at 200 °C overnight to remove any trace of water.

6.4.2 Material characterizations

6.4.2.1 *X-ray diffraction analysis and thermal characterization*

Diffraction data were collected over the 2-70° 2 θ range with a 0.0245° step (4 s/step counting time) on a X-ray Bruker D8 Advance (CuK α 12 radiation) equipped with a Vantec-1 linear detector.

The differential scanning calorimetric (DSC) measurements were carried out using a Netzsch DSC Pegasus 404F3 apparatus AgI powder into sealed Al pans at a heating rate of 10°C·min⁻¹ up to a temperature of 600°C.

6.4.2.2 *Elemental analysis*

The purity of the AgI was demonstrated with semi-quantitative method with a detection limit < 10 ppmwt for 70 elements by using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The uncertainty of that method is +/- 50% for each element. All the analyses have been achieved by an external laboratory: VHG Labs, Manchester, NH, USA.

6.5 Results and discussion

Phosphate based glasses are known to be highly resistant in hydrofluoric acid²⁵⁻²⁷ as opposed to other oxide glasses like silicates where we can observe the formation of soluble complex with fluoride anions like water-soluble silicon fluorides $[\text{SiF}_6]^{2-}$. However, for the AgI-AgPO₃ based electro-conductive glasses, we observed that these materials dissolved very rapidly with aqua regia, which allow the recovering of their silver content. All the silver contained in the glassy solids can be recuperated in different valuable compounds like AgCl, AgI, silver oxide (Ag₂O) or even metallic silver.

The Figure 6.1 represents the major steps for the recovering of the silver contained in the silver phosphate glasses that we synthesized and investigated in our previous work¹⁸. The first step involves the dissolution of the glasses in aqua regia and respects the following equation:



where M represents all the by-products that may be formed during the dissolution, like purple iodine gas (I_{2(g)}) which has been observed during the dissolution of the glasses.

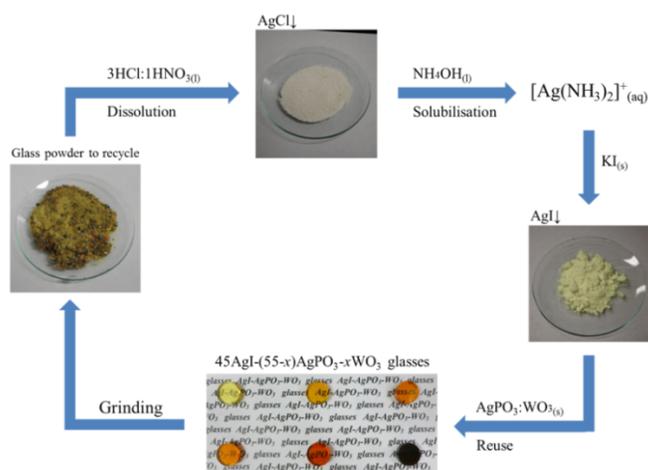


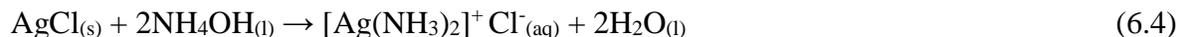
Figure 6.1 – General scheme of the recycling process of the 45AgI-(55-x)AgPO₃-xWO₃ glasses.

The reaction between the silver ions (Ag^+) and the chloride anions (Cl^-) to form AgCl is instantaneous. AgCl is a highly stable white solid with a dissociation constant $K=1 \cdot 10^{-10}$ in water at 25°C . We can observe the release of a purple gas shortly after the dissolution of the glass that indicates the formation of gaseous iodine. It is interesting to note that from AgCl , Ag and Ag_2O can be obtained through the simple chemical reactions described by equations 6.2 and 6.3, respectively¹⁷:

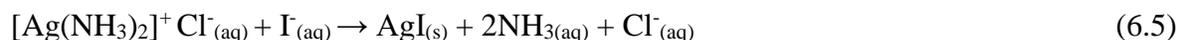


Since high molar concentration of AgI is required for the fabrication of the glasses (i.e. 45% mol), all the silver has been recycled by the formation of that compound that can be reused.

After the cleaning of the AgCl to remove the acidic solution with impurities and the by-products, the second step involves the solubilization of silver. When put in presence of ammonium hydroxide NH_4OH , silver ions combine with ammonia (NH_3) to produce the diaminesilver(I) complex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. This is a reversible reaction, but the complex is very stable, and the position of equilibrium lies well to the right¹⁷. The equation for this reaction is given below:



The reaction described by equation 4 allows us to selectively solubilize silver in the form of AgCl since the NH_4OH does not complex any of the other elements present in the glass. This step is very important since we want to separate the silver from the other compounds resulting of the reaction between aqua regia and the glasses to recycle. After the solubilization of silver, the supernatant is used for the reaction with KI to form AgI ¹⁷:



By adding KI in the solution, the formation of AgI is instantaneous and a considerable amount of solids precipitates, but there are some particles that are kept in the solution. When the optimal amount of KI is attained in the solution, AgI crystals reach a critical size and all the remaining AgI precipitates with a clear supernatant containing few particles. Interestingly, the typical yellow color of AgI changes to white in NH_4OH . In fact, when AgI is in presence of NH_4OH , it absorbs small amount of ammonia NH_3 to form an ammonio-argentic iodide compound $(2\text{AgI}\cdot\text{NH}_3)^{28}$. This absorbed ammonia can be easily removed under water and the yellow color is recovered rapidly. The final dried AgI gives an average yield $> 97\%$, calculated using $n\text{AgI}/n\text{Ag}_{\text{total}}$. The major source of material lost comes from the different cleaning steps of AgCl.

Following the recuperation of silver iodide, several characterizations have been conducted on both commercial (99.9 % purity) and recycled AgI to determine the nature and the purity of the recycled compound. First of all, to confirm the presence of AgI in the solid, we performed XRD analysis on the samples (Fig. 6.2). The characterization has been realized at ambient temperature. Thus the XRD presents the patterns representing the beta phase of silver iodide ($\beta\text{-AgI}$)^{29,30}, which is a wurzite structure. Indeed, the alpha phase $\alpha\text{-AgI}$ of silver iodide appears above $\approx 147^\circ\text{C}$, which is the temperature where its typical superionic conductivity is observed. As we can see in Fig. 6.2, the XRD patterns are similar for the commercial 99.9% and recycled AgI, showing the exact same Miller indices characteristic of the $\beta\text{-AgI}$ (JCPDS card no. 78-1614), which confirm the AgI nature and the crystallinity of the material recycled. It is important to note that the annealing performed on the AgI powder followed by a cooling at room temperature can transform the gamma phase ($\gamma\text{-AgI}$) into the $\beta\text{-AgI}$ ³¹. However, some $\gamma\text{-AgI}$ phase may be still present, resulting in a mixture of β/γ phases and explaining the origin of the major difference in intensities for the XRD peaks between the commercial and the recycled AgI, as it has been previously observed³². Indeed, the position of all peaks can be attributed to $\beta\text{-AgI}$, but the (111), (220) and (311) peaks of $\gamma\text{-AgI}$ (JCPDS card no. 9-399) overlap with the peaks of (002), (110) and (112) of $\beta\text{-AgI}$. Since we cannot separate these two phases from the XRD datas, we can conclude that we have a mixture of the two β/γ phases.

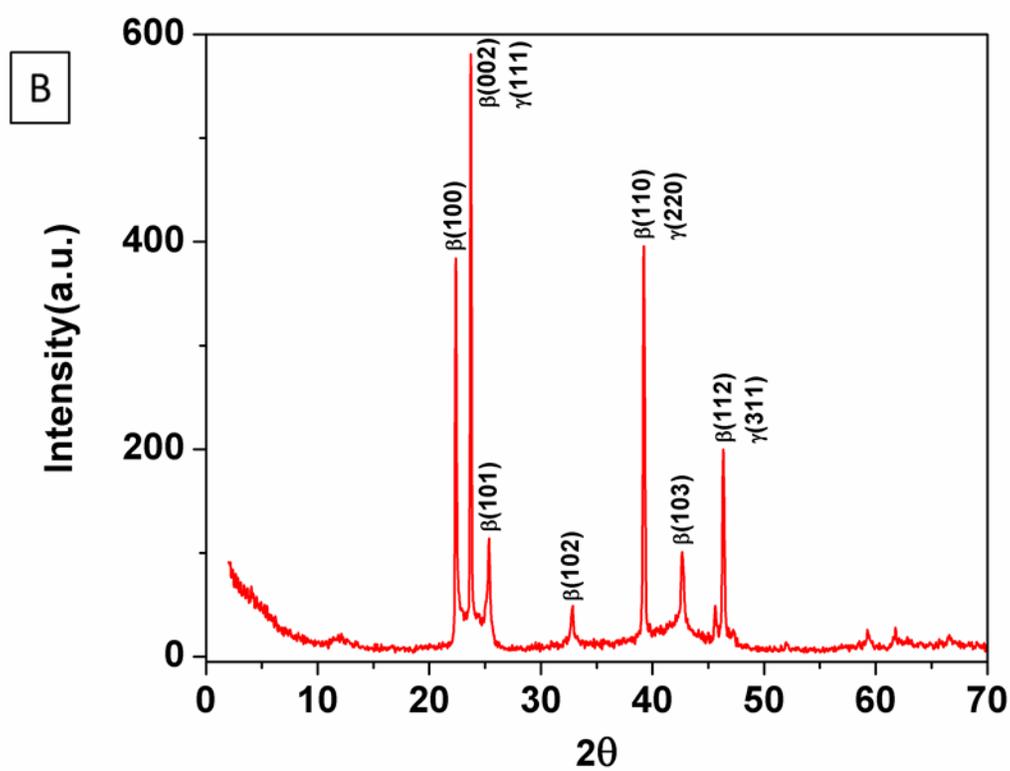
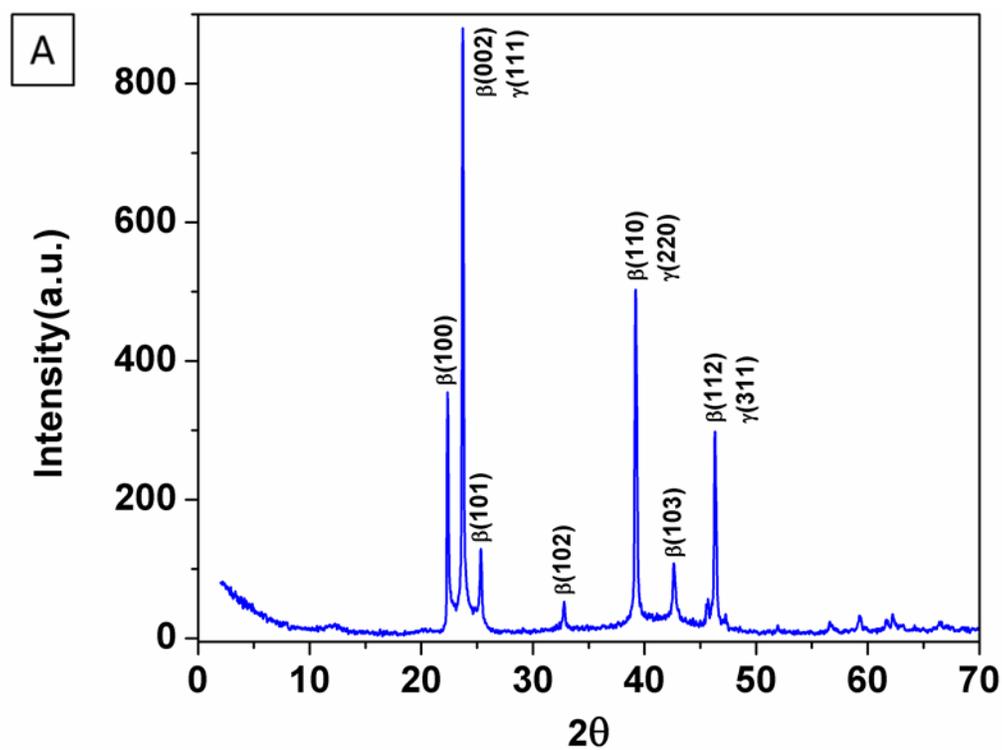


Figure 6.2 – XRD pattern for the commercial (99.9%) (a) and recycled AgI (b).

Second, to support the XRD results, we performed Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis to demonstrate the phase transition and the melting temperature of the alpha phase of the two source of AgI (Fig. 6.3). For both solids we can observe that there is no thermal event between 25-146°C, which represents the beta phase β -AgI domain. When 147°C is reached, a phase transition corresponding to the transition between β/γ -AgI and α -AgI is observed. Furthermore, we can also note the typical melting temperature of α -AgI which is located at 559 ± 2 °C. Following the melting of AgI, we can observed an exothermic and an endothermic peak. Since the DSC is carried out after a purge cycle of the sample chamber (vacuum + nitrogen filling) while the entire analysis is run under nitrogen gas flowing ($80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), the formation of Ag_2O is not expected to explain the origin of both exothermic and endothermic peaks observed in the DSC thermograms. Our hypothesis is as follows: when the AgI melts at 559 °C, gaseous iodine $\text{I}_{2(\text{g})}$ is formed and can reacts with the aluminum crucible to form dimers of aluminum iodide (AlI_3)^{17,33}. It is well known that the reaction between $\text{Al}_{(\text{s})}$ and $\text{I}_{2(\text{g})}$ is spontaneous and is highly exothermic ($\Delta_f G^\circ = -300.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ = -313.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)³⁴, which could explain the peak centered around 565 °C following the formation of AlI_3 . Since the evaporation and dissociation temperature of AlI_3 correspond to 162 and 427 ± 10 °C respectively³³, the AlI_3 evaporates and dissociate very rapidly as depicted by the endothermic peak centered around 570 °C.

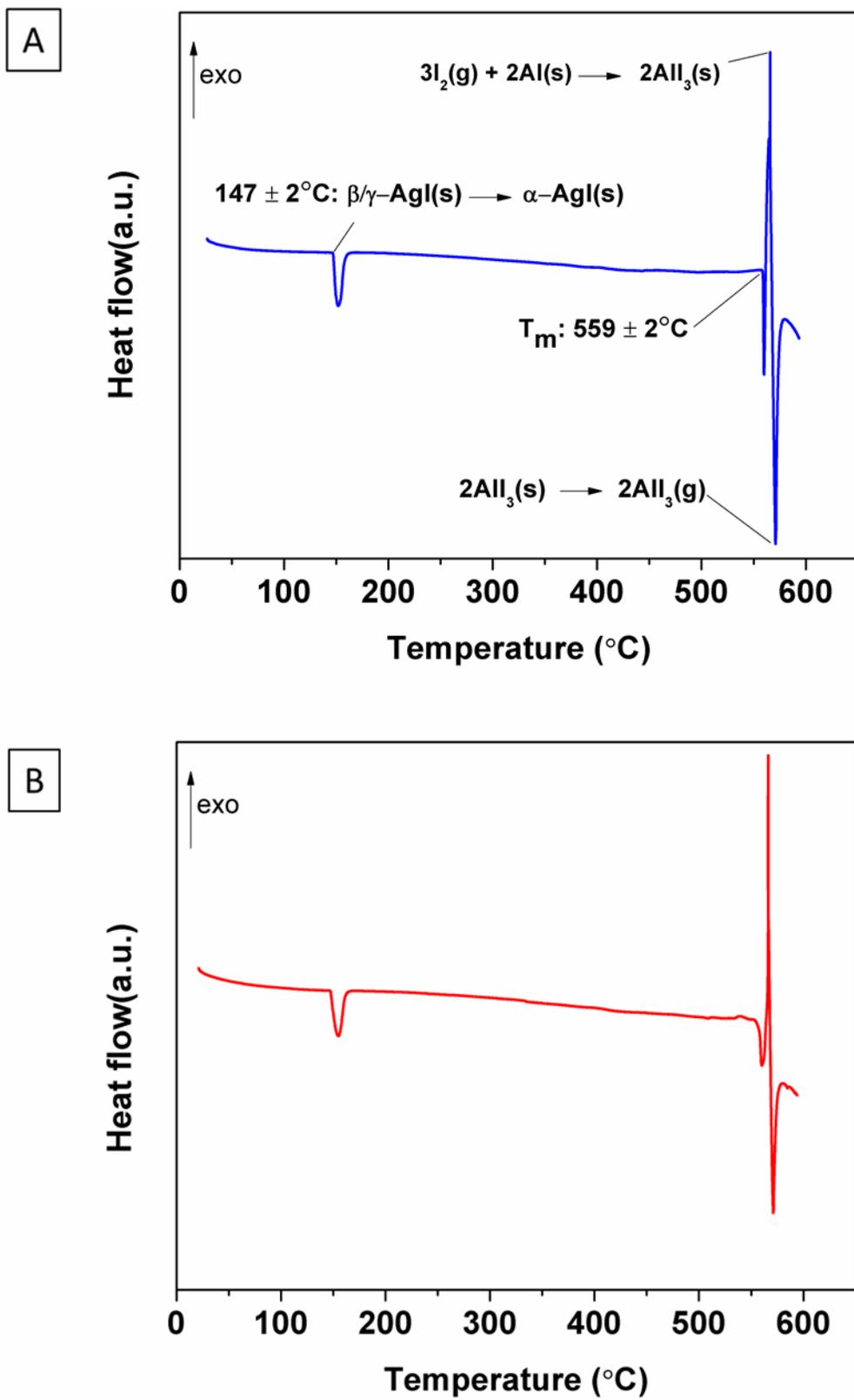


Figure 6.3 – DSC thermogram for the commercial (99.9%) (a) and recycled AgI (b).

Finally, the purity of the produced AgI was studied through a semi-quantitative method with a detection limit < 10 ppm. The table 1 lists the 70 elements probed for the analysis and is strictly the same for both commercial and recycled AgI. As can be seen, except for silver, none of these 70 elements has been detected considering the < 10 ppm detection limit. These results suggest thus that we have a purity of at least 99.9% for the recycled AgI.

Table 6.1 – Elemental semi-quantitative analysis of commercial (99.9 %) and recycled AgI presenting the 70 different probed elements. Except for carbon, cesium, rubidium and sulfur, that were not determined (N.D.), all the listed elements were found with a weight percentage < 0.001 (< 10 ppmwt).

Ag Major	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi
C N.D.	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs N.D.	Cu
Dy	Er	Eu	Fe	Ga	Gd	Ge	Hf
Hg	Ho	In	Ir	K	La	Li	Lu
Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Nd	Ni	Os
P	Pb	Pd	Pr	Pt	Rb N.D.	Re	Rh
Ru	S N.D.	Sb	Sc	Se	Si	Sm	Sn
Sr	Ta	Tb	Te	Th	Ti	Tl	Tm
U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	

6.6 Conclusion

Here we proposed an efficient and low cost method for the recycling of silver by synthesizing silver iodide AgI from $45\text{AgI}-(55-x)\text{AgPO}_3-x\text{WO}_3$ glasses. This was achieved by the dissolution of the glasses in aqua regia and the selective dissolution of the resulting silver chloride AgCl into a water soluble compound, the diaminesilver(I) complex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Following the selective dissolution of silver, AgI was precipitated using potassium iodide KI. The characterizations completed by XRD and DSC analysis have confirmed the AgI nature of the compound recycled. Its purity has been found to be at least 99.9% by using semi-quantitative method with a detection limit <10 ppm. Regarding this method, we believe that it could be easily implemented for the recycling of the silver embedded in phosphate glasses and others glassy materials that can be dissolved in aqua regia.

Acknowledgements

This research was supported by the Canadian Excellence Research Chair program (CERC) in Photonics Innovations. The authors are also grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds de Recherche Québécois sur la Nature et les Technologies (FRQNT) and the Canadian Foundation for Innovation (CFI) for the financial support.

6.7 References

1. Viger, M. L., Live, L. S., Therrien, O. D. & Boudreau, D. Reduction of self-quenching in fluorescent silica-coated silver Nanoparticles. *Plasmonics*, 2008, **3**, 33–40.
2. Lessard-Viger, M., Rioux, M., Rainville, L. & Boudreau, D. FRET Enhancement in Multilayer Core - Shell Nanoparticles. *Nano Lett.*, 2009, **9**, 3066–3071.
3. Zhang, F., Braun, G. B., Shi, Y., Zhang, Y., Sun, X., Reich, N. O. & Stucky, G. Fabrication of Ag@SiO₂@Y₂O₃: Er nanostructures for bioimaging: Tuning of the upconversion fluorescence with silver nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 2850–2851.
4. Khlebtsov, N. G. Optics and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance. *Quantum electronics*, 2010, **38**, 504-529.
5. Araki, S., Nakamura, K., Kobayashi, K., Tsuboi, A. & Kobayashi, N. Electrochemical optical-modulation device with reversible transformation between transparent, mirror, and black. *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 122-126.
6. Hosseinzadeh, H., Liew, K., Han, Y., Mohieddin, N. & Goldthorpe, I. A. Solar Energy Materials & Solar Cells Silver nanowire transparent electrodes for liquid crystal-based smart windows. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2015, **132**, 337–341.
7. Mangion, M. & Johari, G. P. Fast ionic conduction via site percolation in AgI-AgPO₃ glasses. *Phys. Rev. B*, 1987, **36**, 8845–8846.
8. Swenson, J. & Börjesson, L. Correlation between Free Volume and Ionic Conductivity in Fast Ion Conducting Glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3569–3572.
9. El Damrawi, G. Silver ion transporting mechanism in superionic conducting AgI-Ag₂O-TeO₂ glasses. *J. Phys. Condens. Matter*, 1999, **11**, 6385–6394.
10. Montani, R. A., Lorente, A. & Frechero, M. A. Effect of Ag₂O on the conductive behaviour of silver vanadium tellurite glasses: Part II. *Solid State Ionics*, 2002, **146**, 323–327.
11. Montani, R. A. & Frechero, M. A. The conductive behaviour of silver vanadium-molybdenum tellurite glasses. *Solid State Ionics*, 2003, **158**, 327–332.
12. Sanson, A., Rocca, F., Armellini, C., Dalba, G., Fornasini, P. & Grisenti, R. Correlation between I-Ag distance and ionic conductivity in AgI fast-ion-conducting glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 1–4.

13. Ki, H. Y., Kim, J. H., Kwon, S. C. & Jeong, S. H. A study on multifunctional wool textiles treated with nano-sized silver. *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**, 8020–8024 .
14. Lin, Y. & Sodano, H. A. Characterization of multifunctional structural capacitors for embedded energy storage. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**, 114108(1-5).
15. Jun, B. H., Noh, M. S., Kim, J., Kim, G., Kang, H., Kim, M. S. & Lee, Y. S. Multifunctional silver-embedded magnetic nanoparticles as SERS nanoprobes and their applications. *Small*, 2010, **6**, 119–125.
16. Fortunati, E., Armentano, I., Zhou, Q., Iannoni, A., Saino, E., Visai, L. & Kenny, J. M. Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Carbohydr. Polym.*, 2012, **87**, 1596–1605.
17. Jacobson, C. A. & Hampel, C. A. Encyclopedia of chemical reactions. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956, **7**, 438p.
18. Rioux, M., Ledemi, Y., Viens, J., Morency, S., Ghaffari, S. A. & Messaddeq, Y. Optically-transparent and electrically-conductive AgI–AgPO₃–WO₃ glass fibers. *RSC Adv.*, 2015, **5**, 40236–40248.
19. Adams, S. & Swenson, J. Bond valence analysis of reverse Monte Carlo produced structural models; a way to understand ion conduction in glasses. *J. Phys. Condens. Matter*, 2005, **17**, S87–S101.
20. Gunawan, M., Kartini, E. & Putra, E. G. R. Small angle neutron scattering experiments on solid electrolyte (AgI)_x(AgPO₃)_{1-x}. *J. Solid State Electrochem.*, 2008, **12**, 903–907.
21. Novita, D. I., Boolchand, P., Malki, M. & Micoulaut, M. Elastic flexibility, fast-ion conduction, boson and floppy modes in AgPO₃-AgI glasses. *J. Phys. Condens. Matter*, 2009, **21**, 205106(1-17).
22. Rodrigues, A. C. M., Nascimento, M. L. F., Bragatto, C. B. & Souquet, J. L. Charge carrier mobility and concentration as a function of composition in AgPO₃-AgI glasses. *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 234504(1-7).
23. Jacobs, K. E. *et al.* Solid-state superionic stamping with silver iodide–silver metaphosphate glass. *Nanotechnology*, 2011, **22**, 425301(1-6).
24. Micoulaut, M., Malki, M., Novita, D. I. & Boolchand, P. Fast-ion conduction and flexibility and rigidity of solid electrolyte glasses. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **80**, 1–11.
25. Bolz, R. E. CRC handbook of tables for applied engineering science. CRC press, Cleveland, 1973, 1184p.

26. Ciullo, P. A. Industrial minerals and their uses: a handbook and formulary. William Andrew, New Jersey, 1996, 647 p.
27. Pavlushkina, T. K. & Gladushko, O. A. Chemically Resistant Coating for Silicate Glass Protection. *Glas. Ceram.*, 2000, **57**, 310–313.
28. Lea, M.C. Ammonio-argentic iodide, *Am. J. Sci.*, 1878, **15**, 379-380.
29. Hawari, N. L. & Johan, M. R. Synthesis and characterizations of AgI nanoparticles via mechanochemical reaction. *J. Alloys Compd.* 2011, **509**, 2001–2006.
30. Zhang, J. *et al.* Preparation of nano-silver iodide powders and their efficiency as ice-nucleating agent in weather modification. *Adv. Powder Technol.* **22**, 613–616 (2011).
31. Vukic, M., Veselinovic, D. & Markovic, V. Crystalline forms of silver iodide II: Determination of phase transformations. *J. Serbian Chem. Soc.*, 2007, **72**, 857–868.
32. Wang, Y., Mo, J., Cai, W., Yao, L. & Zhang, L. Large-scale synthesis of h-AgI nanocrystals. *Materials letters.*, 2002, **56**, 502–506.
33. Hargittai, M., Réffy, B. & Kolonits, M. An intricate molecule: Aluminum triiodide. Molecular structure of AlI₃ and Al₂I₆ from electron diffraction and computation. *J. Phys. Chem. A.*, 2006, **110**, 3770–3777.
34. Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton, 2006, 2608p.

Chapitre 7

Conclusion

Dans cette thèse, nous avons présenté nos travaux et progrès portant sur la fabrication de verres et de fibres optiques conducteurs électriques basés sur le système vitreux AgI-AgPO₃-WO₃ (AAW). Un large domaine de formation vitreuse dans ce système pseudo-ternaire a été démontré pour la première fois au mieux de notre connaissance, offrant une excellente flexibilité en termes d'ajustement de compositions en fonction des propriétés visées. La variation de la concentration d'AgI permet notamment un contrôle fin des propriétés thermiques et thermo-mécaniques (températures de transition vitreuse et de cristallisation, coefficient de dilatation, etc.), de la conductivité électrique, de la largeur de bande gap optique (limite de transmission aux courtes longueurs d'onde) ou encore de l'indice de réfraction des verres préparés. De plus, l'ajout de WO₃ a permis d'augmenter significativement la durabilité chimique des verres AgI-AgPO₃. Ces derniers, bien que largement étudiés dans la littérature d'un point de vue fondamental, ont été très peu utilisés dans des applications pratiques jusqu'à ce jour du fait de leur nature fortement hygroscopique. Ces matériaux combinent d'excellentes propriétés avec des conductivités électriques de l'ordre 10⁻⁶ S·cm⁻¹ pour les verres massifs et 10⁻¹ S·cm⁻¹ pour les fibres optiques à température pièce et aux basses fréquences. L'augmentation de la conductivité des fibres en comparaison des verres massifs semble indiquer une conductivité de surface contribuant à la conductivité totale des fibres. Il a aussi été discuté que la présence d'eau pouvait dépolymériser le réseau du verre de métaphosphate d'argent AgPO₃, ayant pour effet de diminuer la conductivité jusqu'à deux ordres de grandeur en comparaison à d'autres études menées sur des verres préparés en conditions contrôlées (sèches). Éventuellement, afin d'obtenir des conductivités plus élevées, le formateur de réseau vitreux AgPO₃ pourrait être synthétisée en boîte à gant sous atmosphère inerte pour limiter la présence d'eau dans la matrice vitreuse.

Les verres AAW ont aussi démontré d'excellentes propriétés optiques avec une transmission dans le visible et dans le proche infrarouge. Les verres massifs démontrent une

transmission plus intense et étendue dans le proche infrarouge tout comme les fibres optiques fabriquées à partir de ces verres. En effet, il a été proposé que la formation d'espèces colorées W_xI_y affectait la transmission dans le visible en décalant la transmission vers des longueurs d'onde plus élevées. Ainsi, afin d'avoir une meilleure transmission dans le visible, particulièrement pour la lumière bleue, des fibres composites à base de verres AAW, de polycarbonate (PC) et de polyméthacrylate de méthyl (PMMA) ont démontré une excellente transmission à 488 nm tout en conservant une conductivité de l'ordre de $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Par ailleurs, nous avons réussi à mettre sur pied une méthode efficace pour la fabrication de fibres «*taper*» composées du verre conducteur $45\text{AgI}-43\text{AgPO}_3-12\text{WO}_3$ AAW₁₂ et de polymères (i.e. PMMA/PC) qui pourraient s'avérer être une alternative avantageuse dans l'utilisation de l'optogénétique en électrophysiologie. Ces fibres composites possèdent des impédances situées à $(5.7 \pm 1.8) \text{ M}\Omega$, soit dans la gamme d'impédance utilisée pour sonder l'activité électrique de cellules nerveuses uniques. Les propriétés optiques, électriques et la durabilité chimique en milieu biologique de ces fibres «*taper*» sont investigués actuellement au département de génie électrique ainsi qu'au département de neuroscience de l'Université Laval pour son utilisation future en électrophysiologie. Compte tenu de ces résultats prometteurs, d'autres avenues ont été investiguées au cours du projet de doctorat. Récemment, Mickael Blais-Roberge, étudiant à la maîtrise en chimie, du laboratoire Messaddeq a développé un nouveau verre dans le système $\text{AgI}-\text{AgPO}_3-\text{Ag}_2\text{WO}_4$. Ce système permet non seulement d'obtenir des verres aux propriétés électriques et durabilité chimique similaires à celles des verres du système $\text{AgI}-\text{AgPO}_3-\text{WO}_3$, mais il permet aussi d'obtenir des verres aux propriétés optiques visées dans le visible, à savoir transparents dans la région bleue et ce, même à haute concentration de tungstate d'argent (Ag_2WO_4). Ce système pourrait donc être fortement envisagé dans le futur dans le but de fabriquer des fibres guidant la lumière dans le visible et transportant l'électricité pour de nouvelles générations de fibres «*tapers*» tout en verre. Finalement, vue la concentration importante d'argent présent dans les verres étudiés dans le système $\text{AgI}-\text{AgPO}_3-\text{WO}_3$, nous avons réussi à mettre en place une méthode simple, efficace et peu

coûteuse afin de récupérer l'argent sous forme d'AgI, réduisant ainsi considérablement le coût de fabrication des verres en terme de produits de départ.

Les verres et fibres optiques présentés dans cette thèse possèdent plusieurs des nombreuses caractéristiques optiques et électriques idéales demandées pour l'utilisation de l'optogénétique qui pourraient permettre de sonder l'activité électrique des neurones *in vivo*. De plus, le contrôle précis des propriétés optiques, électriques et thermomécaniques en font des matériaux uniques qui permettent d'envisager une multitude d'applications dans divers domaines de l'électrophysiologie. Les fibres multifonctionnelles sont en plein essor et malgré le fait que leur production nécessite des procédés de fabrication relativement complexes, un nombre croissant de groupes de recherche s'y consacre afin d'obtenir des fibres avec des fonctionnalités diversifiées permettant d'envisager une myriade d'applications non seulement en neurosciences mais aussi en détection chimique et physique.

ANNEXE

Material	Ionic conductivity (S cm ⁻¹)	Reference
Alkali ion conductors		
LiI-Li ₂ O-B ₂ O ₃	3.2 × 10 ⁻³ (300)	[195]
95LiI-37Li ₂ S-18P ₂ S ₅	1.0 × 10 ⁻³ (25)	[196]
50LiI-20Li ₂ S-30GeS ₂	1.1 × 10 ⁻⁴ (25)	[188]
Li ₂ S-GeS ₂	4.3 × 10 ⁻⁵ (25)	[189]
LiCl-SiS ₂ -Li ₂ S	1.9 × 10 ⁻³ (25)	[197]
50Li ₂ S-50SiO ₂	~10 ⁻⁴ (250)	[198]
50Li ₂ SO ₄ -15Li ₂ O-35P ₂ O ₅	6.8 × 10 ⁻³ (350)	[199]
Li ₃ P ₂ O ₄ -Li ₂ S-SiS ₂	~10 ⁻³ (25)	[200]
LiF-Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	~10 ⁻⁶ (27)	[201]
40Li ₂ O-8Al ₂ O ₃ -52B ₂ O ₃	6.1 × 10 ⁻⁵ (200)	[202]
39.1Na ₂ O-7.5Y ₂ O ₃ -53.4SiO ₂	3.4 × 10 ⁻³ (300)	[203]
Na ₂ S-SiS ₂	3.1 × 10 ⁻⁴ (100)	[187]
Na _{3.75} Zr _{1.1} Si _{2.75} P _{0.25} O _{0.2}	1.9 × 10 ⁻³ (300)	[204]
90Na ₂ P ₂ O ₆ -10Na ₂ Te ₂ O ₅	2.4 × 10 ⁻⁶ (150)	[205]

Figure An1 – Conductivités électriques de différents verres en courant continue¹.

1. Agrawal, R. C. & Gupta, R. K. Superionic solid: composite electrolyte phase—an overview. *J. Mater. Sci.* **34**, 1131–1162 (1999).