



HAL
open science

Mécanoluminescence de composites particuliers à matrice vitreuse

Marion Dubernet

► **To cite this version:**

Marion Dubernet. Mécanoluminescence de composites particuliers à matrice vitreuse. Matériaux. Université de Rennes, 2016. Français. NNT : 2016REN1S120 . tel-01545930

HAL Id: tel-01545930

<https://theses.hal.science/tel-01545930>

Submitted on 23 Jun 2017

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

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

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Sciences des Matériaux
École doctorale Sciences de la Matière
présentée par

Marion Dubernet

préparée à l'unité de recherche UMR UR1-CNRS 6251
Institut de Physique de Rennes
Département Mécanique et Verres
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

Mécanoluminescence
de composites particulaires
à matrice vitreuse

Thèse présentée à Rennes
le 6 décembre 2016

devant le jury composé de :

Stéphanie DESCHANEL

Maître de conférences - MATEIS / rapporteur

Christophe PAYEN

Professeur - IMN / rapporteur

Gaëlle DELAIZIR

Maître de conférences - SPCTS / examinateur

Xavier ROCQUEFELTE

Professeur - ISCR / examinateur

Tanguy ROUXEL

Professeur - IPR / directeur de thèse

Yann GUEGUEN

Maître de conférences - IPR / examinateur

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi... »

Albert Einstein

Sommaire

Introduction	1
1 Etat de la l'art sur la mécanoluminescence	3
1 Luminescence	4
1.1 Généralités	4
1.2 Ions terres rares	4
1.3 Types de luminescence	5
2 Mécanoluminescence (ML)	6
2.1 Matériaux mécanoluminescents	7
2.2 Mécanisme	9
2.3 Origine du phénomène	11
3 Particules SrAl_2O_4	11
3.1 Structure cristalline	11
3.2 Propriétés de luminescence	13
3.2.1 Phosphorescence	13
3.2.2 Mécanoluminescence	14
3.3 SrAl_2O_4 dans le verre	15
2 Synthèses des matériaux mécanoluminescents	17
1 Synthèse du composite : voie conventionnelle	18
1.1 Choix de la matrice de verre	18
1.2 Protocole de synthèse	18
1.2.1 Traitement de déshydratation	19
1.2.2 Température de synthèse des composites	21
1.3 Caractérisation du composite	21
1.3.1 Microscopie	21
1.3.2 Photoluminescence (PL)	22
1.4 Mécanoluminescence (ML)	23
2 Synthèse du composite par SPS	24
2.1 Description	25
2.2 Matrice de verre SiBZnAlY	25
2.2.1 Mise en forme des poudres de verre SiBZAlY	26
2.2.2 Préfrittage des pastilles	27
2.2.3 Mise en place du protocole SPS	27

	2.2.4	Résultats	28
2.3		Matrice de verre à vitre	31
	2.3.1	Préfrittage du verre	31
	2.3.2	Paramètres	32
	2.3.3	Résultats	32
2.4		Mécanoluminescence	34
3		Synthèse des particules	38
3.1		Synthèse par voie solide	38
	3.1.1	Protocoles de synthèse	39
	3.1.2	Caractérisations des particules	40
	3.1.2.1	Composition	40
	3.1.2.2	Structure cristalline	43
	3.1.2.3	Luminescence	44
	3.1.2.4	Mécanoluminescence	46
	3.1.3	Discussion	47
3.2		Synthèse par micro-onde	48
	3.2.1	Protocole	49
	3.2.2	Caractérisations des particules	50
	3.2.2.1	Structure cristalline	50
	3.2.2.2	Luminescence	51
	3.2.2.3	Mécanoluminescence	52
	3.2.3	Discussion	52
4		Conclusion	53
3		Mécanoluminescence du composite	55
1		Que la lumière soit !	57
1.1		Rappel de mécanique	57
	1.1.1	Contraintes dans les matériaux	57
	1.1.2	Contraintes dans un composite	60
1.2		Compression uniaxiale	61
1.3		Indentation sphérique	61
1.4		Hautes pressions (HP)	63
1.5		Torsion	64
1.6		Et la lumière fut...une histoire de ver(re) luisant ?	66
2		Modélisation de la mécanoluminescence	67
2.1		Approche	68
2.2		Ecriture du modèle	70
	2.2.1	Energie mécanique	70
	2.2.2	Flux de photons	71
	2.2.3	Fonction retard	72
	2.2.4	Validation du modèle	72
3		Nouveau mécanisme	74
3.1		Conditions expérimentales	74
3.2		Intensité à la décharge	74

3.2.1	Existence d'une nouvelle population de pièges C_2	76
3.2.2	Remplissage des pièges	78
3.3	Récapitulatif	80
4	Origine de la mécanoluminescence	82
4.1	Champ de pression	82
4.2	Cisaillement	83
4.3	Discussion	85
5	Etude théorique de $SrAl_2O_4$	87
5.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	88
5.2	Propriétés structurales et électroniques de $SrAl_2O_4$	88
5.3	Elaboration du modèle structural	89
5.4	Lacunes d'oxygène	91
5.5	Remplissage électronique du piège	94
5.6	Pression et pièges	95
5.7	Et maintenant ?	96
6	Conclusion	98
	Conclusion et Perspectives	101
	Bibliographie	105
	Figures	116
	Tables	117

Introduction

Bien que l'invention des instruments optiques ait fortement contribué à l'avancée des connaissances sur le verre, ce n'est qu'à partir des années 1950 que les scientifiques commencent à s'intéresser à sa structure, lorsque de nouvelles technologies (fibres optiques, xérographie...) font leur apparition. Le verre est un solide amorphe caractérisé par une structure désordonnée et par une température de transition vitreuse [1]. La plupart des verres ont une composition chimique à base d'oxyde de silicium, de phosphore ou de bore, mais on en trouve également à base d'halogénures (BeFe_2 , ZnCl_2 ...) ou de chalcogénures (AsSe , PSe ...). Les verres d'oxydes ont une dureté supérieure aux métaux usuels et peuvent être facilement mis en forme par moulage, pressage ou étirage. Mais le verre est un matériau fragile. Nous avons tous à l'esprit l'image d'un impact sur un pare-brise (Fig. 1.a) ou bien d'un verre de vin qui s'échappe d'une main, et qui se retrouve, quelques secondes après, en mille morceaux sur le sol (Fig. 1.b). Ces deux exemples traduisent la fragilité du verre au sens premier du mot. Si nous regardons maintenant au sens mécanique du terme, les termes initiation ou propagation de fissure ou encore défauts de surface vont être associés à cette fragilité. Est-il possible toutefois de recoller les morceaux d'un verre brisé ?

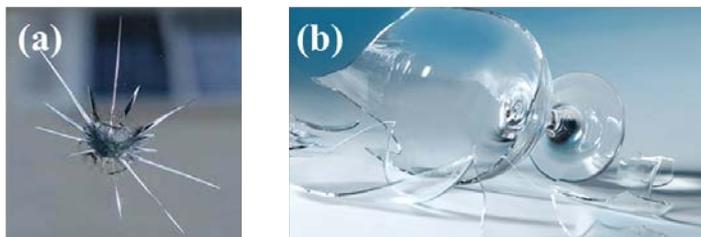


Figure 1 – Images d'un impact sur un pare-brise (a) et d'un verre à vin cassé (b).

Un matériau tel que le verre va, lorsqu'il est soumis à une sollicitation mécanique, dissiper de l'énergie en créant de nouvelles surfaces par des fissures ou bien même en se fracturant. Ces fissures ou ces éclats générés n'engendrent aucune déformation permanente visible comme il n'y a aucune autre forme de dissipation, la réponse est donc qu'il est possible de recoller les morceaux mais l'étanchéité du verre reste à vérifier. L'amélioration des propriétés mécaniques du verre est sans cesse recherchée et cela pour de nombreuses applications dans divers domaines, tels qu'en aéronautique pour par exemple les pare-brises d'avions ou d'hélicoptères, dans la haute technologie pour les écrans de smartphones ou bien également dans le biomédical pour les prothèses dentaires ou osseuses ou encore les fibres de renfort dans le bâtiment (Fig. 2).

Une méthode souvent utilisée pour renforcer le verre est la cristallisation de nanocristallites dans une matrice de verre pour en faire ce que l'on appelle plus communément des vitrocéramiques. Découvertes accidentellement par Donald Stookey en 1953, elles sont depuis largement



Figure 2 – Exemples d'applications utilisant le verre : hélicoptère, smartphones et fibres de renfort.

étudiées car elles permettent de combiner les propriétés d'un verre et d'un cristal.

Le projet de recherche DAMREG (Pushing the Frontiers of Brittleness Damage Resistant Glasses) dont cette thèse fait partie est axé sur l'étude du comportement mécanique de matériaux fragiles tels que le verre. L'objectif de ce projet est de proposer de nouvelles orientations pour l'amélioration des performances mécaniques, en particulier la ténacité, la dureté et la résistance à un endommagement mécanique de surface, et cela dans la perspective d'applications innovantes et prometteuses. Une méthode simple qui nous permettrait de mieux comprendre le comportement d'un verre sous sollicitation mécanique serait de pouvoir visualiser les contraintes générées. C'est ce que nous avons cherché à réaliser dans le cadre de cette thèse. Pour cela, nous nous sommes tournés vers les matériaux mécanoluminescents. Ces matériaux peuvent jouer le rôle de traceur puisque leur propriété est d'émettre de la lumière sous contrainte mécanique : tracer les contraintes ou bien même les propagations de fissures dans un verre comme on trace les tumeurs à l'aide de marqueurs fluorescents dans un corps en imagerie médicale.

La mécanoluminescence, phénomène peu connu, a été activement étudiée ces dernières années. Elle sera décrite dans le Chapitre 1, de sa découverte aux mécanismes qui tentent d'expliquer son origine, en passant par une revue des matériaux inorganiques qui présentent cette propriété. Le Chapitre 2 de ce manuscrit est consacré à la synthèse et à la caractérisation de ce nouveau composite constitué d'une matrice de verre et de particules mécanoluminescentes $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy qui vont jouer le rôle de traceur dans le verre choisi. Le Chapitre 3 étudiera la mécanoluminescence du composite à travers divers essais mécaniques afin d'en comprendre le mécanisme et l'origine. Une étude théorique de la structure de SrAl_2O_4 à l'échelle atomique nous permettra de corrélérer les phénomènes observés par notre analyse mécanique à l'échelle macroscopique.

Chapitre 1

Etat de la l'art sur la mécanoluminescence

Ce chapitre reprend les notions de luminescence et fait un état de l'art de la mécanoluminescence, notamment de son mécanisme et de son origine qui restent jusqu'à présent inexpliqués. Nous verrons quels matériaux sont sujets à luminescer sous contrainte et nous nous intéressons tout particulièrement aux cristaux SrAl_2O_4 dopés à l'euporium et au dysprosium qui restent jusqu'à maintenant, les matériaux les plus utilisés pour observer cette émission de lumière.

Sommaire

1	Luminescence	4
1.1	Généralités	4
1.2	Ions terres rares	4
1.3	Types de luminescence	5
2	Mécanoluminescence (ML)	6
2.1	Matériaux mécanoluminescents	7
2.2	Mécanisme	9
2.3	Origine du phénomène	11
3	Particules SrAl_2O_4	11
3.1	Structure cristalline	11
3.2	Propriétés de luminescence	13
3.3	SrAl_2O_4 dans le verre	15

1 Luminescence

1.1 Généralités

Contrairement à l'incandescence, la luminescence est une émission de lumière sans chaleur. L'excitation des électrons dans un matériau entraîne une émission de lumière. Les matériaux luminescents sont des semi-conducteurs ou des isolants. Leur structure électronique est donc composée d'une bande de valence (BV) constituée d'orbitales de l'anion et d'une bande conduction (BC) constituée des orbitales du cation. Entre ces deux bandes, est située la bande interdite (ou gap) dans laquelle il existe des niveaux d'énergie provenant de défauts ponctuels (dopants, lacunes..) ou étendus (dislocations..) dans la structure d'un cristal [2].

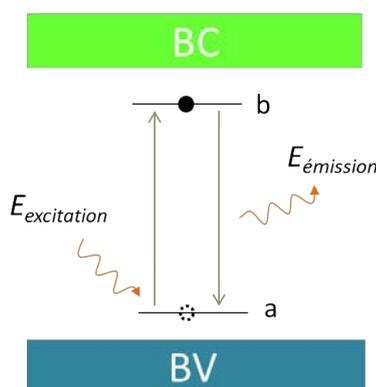


Figure 1.1 – Structure électronique d'un semi-conducteur.

Le mécanisme de luminescence peut se décomposer en deux étapes (Fig. 1.1). Une énergie d'excitation $E_{excitation}$ va être absorbée par un électron, qui va passer de son état fondamental a à un état excité b . Le retour de cet électron à l'état fondamental entraîne une émission de lumière d'énergie $E_{mission}$. L'énergie d'excitation doit être égale ou supérieure à la différence d'énergie se trouvant entre le niveau a et b .

Ces transitions électroniques entre deux niveaux d'énergie sont dites radiatives. Elles peuvent être intraconfigurationnelles ($d \rightarrow d$ comme Mn^{2+} ou $4f \rightarrow 4f$ comme Tb^{3+}) ou interconfigurationnelles ($4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ comme Eu^{2+}) et entraînent l'émission d'un photon. Il est également possible d'observer des transferts de charge entre une orbitale d ou f et un ligand par exemple. Les ions responsables de ces échanges électroniques sont appelés "ions activateurs" ou "centres luminescents" et se distinguent en plusieurs catégories comme par exemple les ions des métaux de transition ou bien les ions terres rares [3].

1.2 Ions terres rares

Les terres rares (TR) sont des éléments de la famille des lanthanides. Leur spécificité vient de leur configuration électronique : elles possèdent une sous couche interne $4f$ incomplète qui est protégée par les couches externes $5s$ et $5p$ déjà remplies. Les TR sont donc beaucoup moins sensibles à l'environnement dans lequel elles se trouvent comparé aux métaux de transition.

Nous avons vu précédemment qu'il existait différents types de transitions électroniques à

l'origine de la luminescence. Chez les lanthanides, ce sont les transitions intraconfigurationnelles ($f \rightarrow f$) qui sont le plus souvent observées. Les règles de Laporte interdisent normalement ces transitions mais cette interdiction peut être partiellement levée lorsque l'ion terre rare est introduit dans une matrice hôte. Les spectres de luminescence correspondant à ces transitions se présentent sous la forme de raies fines.

Des transitions interconfigurationnelles, telles que $d \rightarrow f$, peuvent également avoir lieu, comme par exemple pour l'ion divalent Eu^{2+} , et se traduisent par des spectres de bandes d'émission larges et intenses. Ces transitions vont être sensibles au champ cristallin, entraînant une modification de la couleur d'émission d'un même ion terre rare, en fonction de la matrice d'accueil [4]. Par exemple, le composé $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ émet dans le vert tandis que $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ émet dans le bleu [5].

Les TR sont également souvent utilisées comme dopants dans les solides car elles peuvent facilement se remplacer l'une par l'autre dans une composition chimique donnée [6]. Si l'on réalise un co-dopage de terres rares, on peut voir apparaître des interactions ion-ion. Ces interactions se produisent pour des distances moyennes entre atomes de l'ordre de 2 nm et pour une concentration en ions de quelques 10^{27} m^{-3} (pour une répartition uniforme). Si les ions sont en amas, l'interaction se produit autour de $10^{23} \text{ ions.m}^{-3}$.

Il existe différents types de transferts d'énergie (TE) entre les ions terres rares où l'un des ions est appelé "donneur" et l'autre "accepteur" :

- **TE résonnant radiatif** : le photon est émis par le donneur et est absorbé par l'accepteur
- **TE résonnant non radiatif** : l'échange d'énergie se fait sans échange de photon
- **TE non résonnant non radiatif** : l'échange d'énergie se fait généralement avec émission de plusieurs photons.

1.3 Types de luminescence

Différentes sources d'énergie peuvent être à l'origine de la luminescence. Par exemple, l'excitation des électrons peut être provoquée par des radiations électromagnétiques, on parle alors de photoluminescence

La fluorescence et la phosphorescence sont deux formes de photoluminescence. Après une excitation aux UltraViolets (UV), les électrons situés sur l'état fondamental vont migrer vers l'état excité. L'émission de lumière se produit lorsque les électrons se dés excitent et retournent sur le niveau fondamental. Cette émission de lumière va décroître de façon exponentielle avec le temps. Une décroissance courte est attribuée à la fluorescence tandis qu'une décroissance longue est attribuée à la phosphorescence (Fig. 1.2). On parle alors de durée de vie courte pour la fluorescence et de durée de vie longue dans le cas de la phosphorescence. Cette durée de vie longue pour la phosphorescence est attribuée à la présence d'états intermédiaires (Fig.1.2) dans lesquels les électrons se retrouvent piégés. Ces états seront décrits plus précisément dans la suite du chapitre.

L'excitation peut également se faire par réactions chimiques, ondes acoustiques, champs électriques, frottements ou encore bombardements électroniques. On parle alors respectivement de

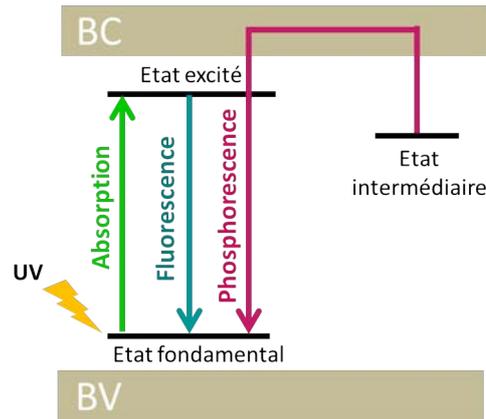


Figure 1.2 – Représentation du mécanisme de fluorescence et de phosphorescence.

chimiluminescence, sonoluminescence, électroluminescence, triboluminescence et cathodoluminescence. Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser à la mécanoluminescence, c'est-à-dire, à l'émission de lumière sous un champ de contrainte mécanique.

2 Mécanoluminescence (ML)

Le phénomène de mécanoluminescence (ML) entraîne une émission de lumière initiée par l'application d'une contrainte mécanique (fracture, choc, pression...). Suivant la déformation imposée au matériau, différents types de mécanoluminescence vont être définis : pour une déformation élastique, on parlera de élastico-mécanoluminescence (EML), pour une déformation plastique de plastico-mécanoluminescence (PML) et pour une rupture de fracto-mécanoluminescence (FML).

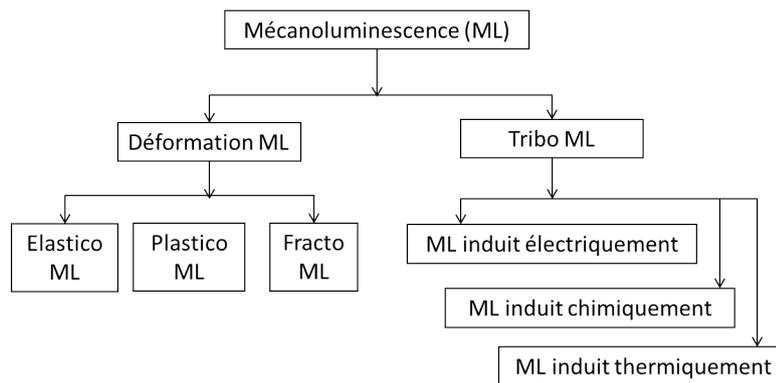


Figure 1.3 – Classification du phénomène de mécanoluminescence [7].

Jha *et al.* ont proposé une classification de la mécanoluminescence qui regroupe la EML, PML et FML et également la tribomécanoluminescence qui, par frottement, entraîne l'émission de lumière [7]. Cette catégorie de mécanoluminescence regrouperait également trois autres phénomènes induits électriquement, chimiquement et thermiquement. Par exemple pour le cas de la ML chimiquement induite, l'action de frottement provoquerait une réaction chimique qui, de

surcroît, générerait une émission de lumière.

Ces dix dernières années, la ML a été fortement étudiée et les recherches se sont axées sur l'EML pour son caractère reproductible et réversible. En effet, l'application d'une contrainte entraîne une émission de lumière dont l'intensité diminue avec le nombre de cycles mécaniques réalisés sur le matériau. Cependant, une simple exposition aux UV permet de régénérer l'émission.

De nombreux modèles, qui seront détaillés dans la suite de ce chapitre, ont été établis et plusieurs hypothèses ont été proposées afin d'expliquer le mécanisme et l'origine de ce phénomène. L'aspect synthèse a également été très développé dans le but d'élaborer des matériaux possédant la meilleure EML.

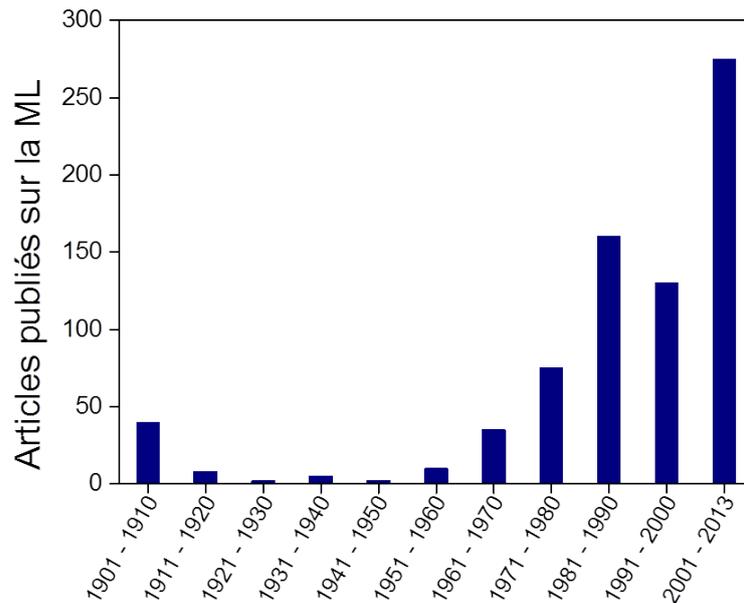


Figure 1.4 – Nombres de papiers publiés sur le phénomène de EML, PML et FML du XVII^{ème} siècle à 2013 [7].

On trouve aussi bien des matériaux organiques tels que des polymères, des molécules... que des matériaux inorganiques auxquels nous allons principalement nous intéresser dans le cadre de cette étude.

2.1 Matériaux mécanoluminescents

Le premier matériau mécanoluminescent a été rapporté en 1605 par Francis Bacon. C'est en cassant un morceau de sucre avec un couteau, qu'il découvrit que ce dernier émettait de la lumière. Ce n'est que bien plus tard, au début des années 90 que les matériaux inorganiques mécanoluminescents commencèrent à être véritablement étudiés. Un des cristaux qui a été étudié pendant de nombreuses années pour cette propriété fut le sulfure de zinc, ZnS, dopé au cuivre, au manganèse, au plomb ou encore au cobalt. Il fut beaucoup utilisé en tant que phosphore pour élaborer des peintures luminescentes, des cadrans de montres ou bien encore des jouets brillant dans le noir. Bien qu'il soit phosphorescent, sa durée de vie reste faible. Les études se sont donc ensuite tournées vers des matériaux qui pouvaient émettre sur une plus longue période.

En 1998, Akiyama *et al.* rapportent pour la première fois le phénomène de ML dans un aluminat de strontium $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ dopé aux terres rares europium (Eu) et dysprosium (Dy). Ce matériau présente une ML beaucoup plus intense (500 fois plus intense que le sucre [7]). D'autres aluminates de strontium se sont ensuite développés tels que $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy ou encore $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$. Néanmoins, l'aluminat de strontium SrAl_2O_4 dopé Eu et Dy reste à ce jour le matériau qui génère la ML la plus intense. Il réagit cependant avec l'eau, et s'hydrolyse. Afin de palier cette réaction et d'éviter ainsi toute dégradation de la propriété de mécanoluminescence, de nouveaux composés ont été développés. En changeant les structures cristallines et les terres rares utilisées, les longueurs d'onde d'émission se sont diversifiées. Par exemples, le silicate $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ émet sous contrainte à 498 nm (bleu-vert) [8] ou bien le composé $\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$ montre une ML dans le rouge (613 nm) [9]. Sous forme de particules, ces matériaux sont ensuite souvent utilisés pour fabriquer des matériaux composites. Ils peuvent être incorporés dans des matrices époxy qui subissent ensuite une compression afin d'observer le phénomène de mécanoluminescence comme nous pouvons le voir sur la figure 1.5.

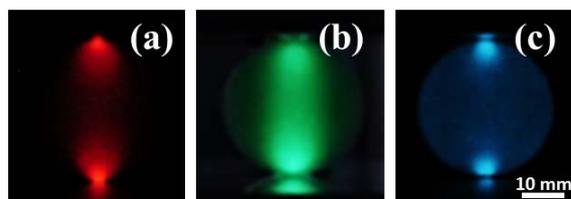


Figure 1.5 – Pastilles époxy contenant des particules mécanoluminescentes : (a) $\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$ [9], (b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [10] et (c) $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ [11].

Un autre exemple est la réalisation de films minces (Fig. 1.6.a) ou encore de peintures mécanoluminescentes (Fig.1.6.b) déposées ensuite sur un second matériau afin de visualiser les contraintes mécaniques ou bien la propagation de fissures.

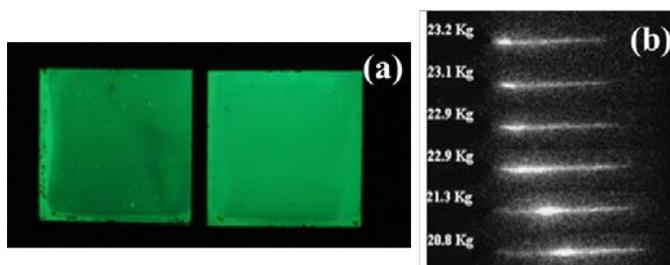


Figure 1.6 – Autres matériaux composites mécanoluminescents : (a) Films minces [12] et (b) peinture [13].

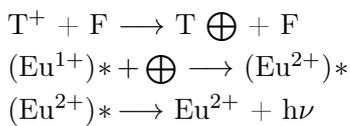
De nombreux matériaux organiques ou inorganiques montrent le phénomène de mécanoluminescence. Dans la suite de ce chapitre, notre étude se consacrera aux matériaux oxydes et plus particulièrement aux aluminates de strontium que nous utiliserons comme matériaux mécanoluminescents dans le Chapitre 2.

2.2 Mécanisme

Depuis la découverte de ce phénomène physique, de nombreux mécanismes ont été proposés afin de comprendre les mouvements des électrons lors de l'application d'une contrainte mécanique.

Chandra *et al.* expliquent que la ML se déroulerait en plusieurs étapes [14]. L'application d'une pression produirait un champ piézoélectrique dans le cristal SrAl_2O_4 dopé Eu qui est non centrosymétrique. Ce champ réduirait alors la profondeur des pièges. Cette diminution provoquerait le transfert d'électrons de la bande de valence vers ces pièges. Des trous se formeraient dans la bande de valence et se recombineraient avec des ions Eu^+ formant ainsi des ions Eu^{2+} . Ces ions vont ensuite se désexciter et émettre une lumière verte.

Ce mécanisme est résumé par Chandra *et al.* de la façon suivante :



où T^+ est un piège à trou rempli, F le champ électrique, T un piège à trou vide et \oplus un trou.

L'étude de nouveaux matériaux mécanoluminescents a amené les chercheurs à proposer des mécanismes différents. Botterman *et al.* [8] ont étudié la mécanoluminescence du matériau $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ et ont présenté un mécanisme basé sur leurs résultats expérimentaux (Fig. 1.7). A la différence des précédents mécanismes proposés dans la littérature, c'est la première fois que deux populations de pièges sont évoquées.

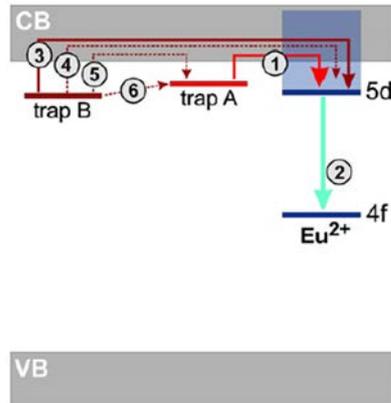


Figure 1.7 – Mécanisme de mécanoluminescence proposé par Botterman *et al.*, 2012.

Des mesures en thermoluminescence leur ont notamment permis de décrire le mécanisme avec des pièges A et des pièges B, ces derniers étant plus profonds que les A. Ces deux populations sont liées au mécanisme de phosphorescence. Après une exposition aux UV, ils vont se remplir et les électrons vont se dépiéger thermiquement (flèches 1 et 3). Le piège B étant plus profond, il va se vider plus lentement. Sous contrainte mécanique, la vitesse de dépiégeage va augmenter et les électrons du piège B peuvent se re-piéger dans le piège A (flèches 5 et 6). L'occupation des pièges A augmente puis s'arrête lorsque la contrainte est relâchée, provoquant une chute

d'intensité. Les électrons en A vont être libérés par l'énergie thermique. Quant aux pièges B, ils se vident en suivant l'idée émise par Chandra *et al.* précédemment : un champ piézoélectrique se crée réduisant la profondeur des pièges et facilite le dépiégeage des électrons.

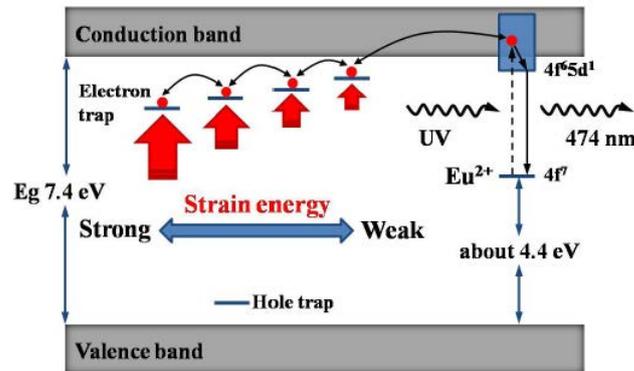


Figure 1.8 – Mécanisme de mécanoluminescence proposé par Zhang *et al.*, 2013.

En 2013, Zhang *et al.* [11] ont étudié le matériau $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$ qui est mécanoluminescent et émet dans le bleu. Le mécanisme qu'ils ont proposé pour expliquer le phénomène de mécanoluminescence est montré sur la figure 1.8. En estimant la largeur du band-gap (7,4 eV) ils ont ensuite pu placer l'état fondamental de l'europium situé à 4,4 eV au-dessus de la bande de valence. Pour l'état excité, une partie des niveaux d'énergie est située juste en dessous de la bande de conduction et l'autre partie dans la bande de conduction. Après excitation aux UV, des électrons se retrouvent piégés dans des lacunes d'oxygène V_O ou des sites $[\text{Eu}_{\text{Ca}}]^+$ (Eu^{3+} dans un site Ca^{2+}). Ils vont migrer d'un piège à un autre par l'énergie thermique gagnée ou bien alors perdue. L'application d'une contrainte mécanique va ensuite déformer élastiquement le réseau. Un champ électrique va alors se créer localement et permettre le dépiégeage des électrons. Une faible énergie élastique permettrait de dépiéger les électrons situés sur des niveaux peu profonds. Une plus grande énergie va permettre aux électrons de passer d'un piège à un autre jusqu'à parvenir à la bande de conduction. Les électrons pourraient également directement retourner dans la bande de conduction par effet tunnel.

Si l'on fait un point sur ces exemples de mécanismes proposés dans la littérature, celui de Chandra *et al.* [14] semble peu plausible. Selon eux, les électrons peuvent migrer de la bande de valence à la bande de conduction, sans excitation aux UV or cette excitation est essentielle pour observer la ML. L'hypothèse de la création d'un champ électrique est un point commun à ces mécanismes. Il permet de diminuer la profondeur des pièges et ainsi, de faciliter le dépiégeage des électrons, mais aucune expérimentation n'a encore été réalisée pour valider cette théorie. Ces mécanismes de ML sont également basés sur le mécanisme de la phosphorescence où la formation de pièges à électrons retarderait leur désexcitation. Les pièges impliqués dans la ML désignés comme étant des lacunes d'oxygène sont identiques à ceux responsables dans la phosphorescence. Le départ d'un ion O^{2-} crée alors un défaut dans la structure et génère des pièges chargés 2^+ dans lesquels les électrons vont se retrouver piégés. Les études pour montrer l'existence de lacunes ou la profondeur des pièges sont axées sur une analyse chimique ou bien physique mais aucune étude mécanique n'a jusqu'à présent été faite. Différentes sollicitations mécaniques (torsion, indentation, pression isostatique...) pourraient engendrer diverses réponses du matériau et ainsi

aider à la compréhension du phénomène ou même appuyer certaines hypothèses déjà établies.

2.3 Origine du phénomène

Plusieurs hypothèses ont été établies afin d'expliquer le phénomène de ML. Nous avons vu précédemment que les électrons peuvent se retrouver piéger dans des défauts du cristal. L'application d'une contrainte suffirait à fournir l'énergie nécessaire pour les dépiéger. Plusieurs articles se sont penchés sur l'origine de la mécanoluminescence dans les cristaux. En 2000, Takada *et al.* ont trouvé une corrélation entre la structure du cristal qu'ils ont élaboré et le phénomène de ML. En effet, après une étape de purification par sublimation, ils se sont rendu compte que les cristaux perdaient leur propriété de ML. Une analyse aux rayons X révéla que les composés perdaient leur structure non centrosymétrique et par conséquent leur piézoélectricité après ce traitement thermique.

Plus récemment, Chandra *et al.* [15] ont étudié le mécanisme de ML dans les cristaux ZnS dopés au manganèse. Selon eux, deux hypothèses sont possibles : soit la ML est provoquée par des dislocations au sein du cristal, soit elle est liée à la piézoélectricité du composé. Chandra privilégie l'effet piézoélectrique. ZnS a une structure non centrosymétrique et est également piézoélectrique. Lorsque qu'une contrainte est appliquée, un champ électrique va alors se créer permettant aux électrons de se dépiéger. Ils se retrouvent dans la bande de conduction, puis se désexcitent.

En 2011, Chandra *et al.* [15] ont étudié la mécanoluminescence sur des nanoparticules de ZnS: Mn et SrAl₂O₄:Eu. L'hypothèse de la création d'un champ piézoélectrique y est mise en évidence par des essais en pression hydrostatique sur ZnS qui ont montré que ce matériau générerait une forte intensité. Les dislocations ne pouvant bouger dans de telles conditions expérimentales, l'émission de lumière serait donc due à une mécanoluminescence induite par un effet piézoélectrique.

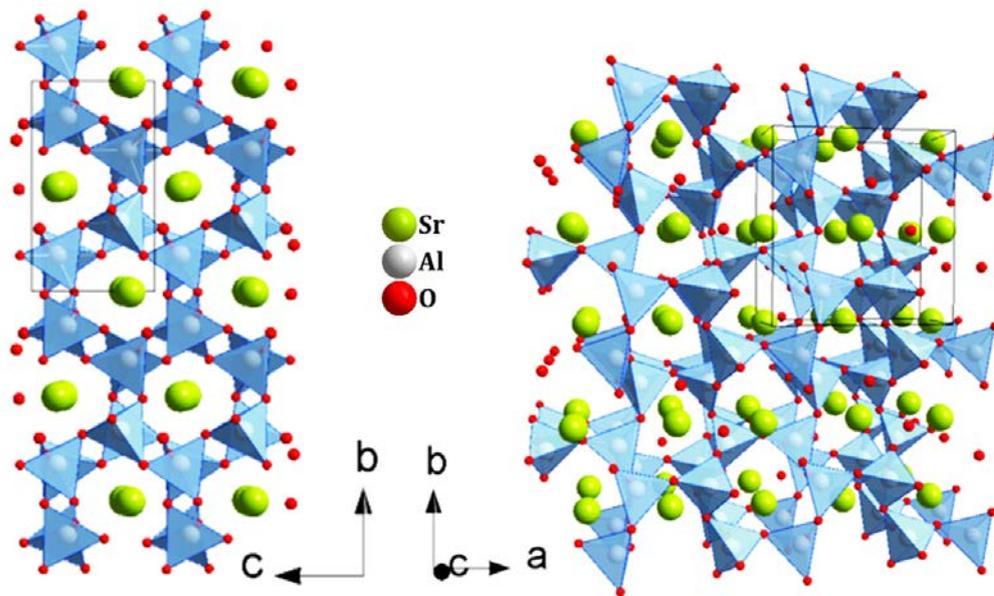
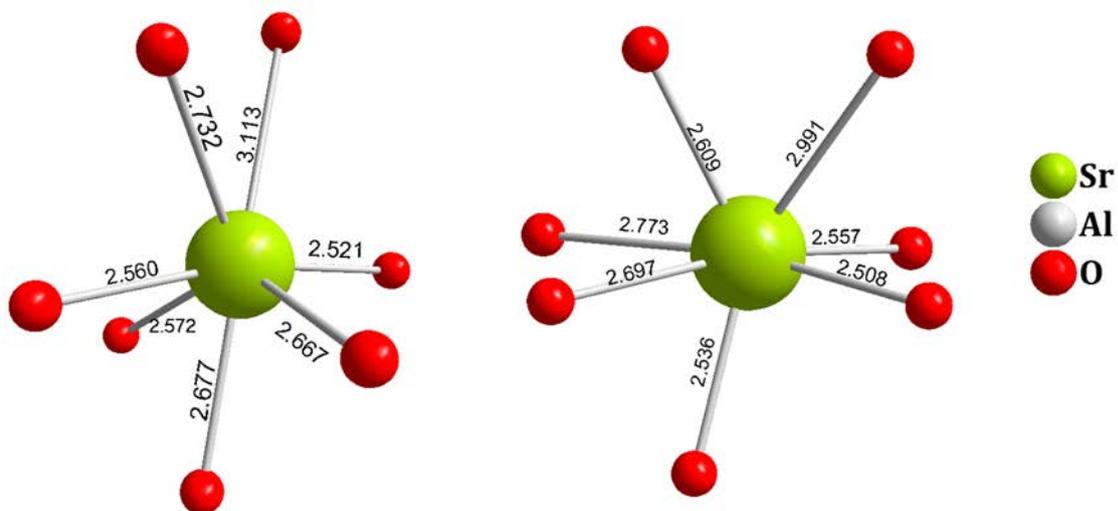
3 Particules SrAl₂O₄

L'aluminate de strontium SrAl₂O₄:Eu, Dy, sous forme de particules, est l'oxyde le plus étudié pour son phénomène de mécanoluminescence dans la littérature mais il a d'abord été étudié pour sa propriété de phosphorescence. C'est en 1996 que Matsuzawa *et al.* [16] publient pour la première fois un article sur ce nouveau composé à base de strontium et d'aluminium. Codopé avec des terres rares (europium et dysprosium), ce matériau est capable d'émettre une luminescence verte pendant plusieurs heures. Nous allons voir quelles sont ses caractéristiques.

3.1 Structure cristalline

Le cristal SrAl₂O₄ se rencontre sous deux variétés cristallographiques. A basse température, la structure stable est monoclinique de groupe d'espace P2₁ (Figure 1.9). Pour des températures plus élevées (supérieures à 650 °C), la structure du cristal change et devient hexagonale (de groupe d'espace) P6₃22. Dans la littérature, il a été rapporté que seule la phase monoclinique de SrAl₂O₄ dopée Eu et/ou Dy montre le phénomène de mécanoluminescence [17].

La structure monoclinique est composée de tétraèdres [AlO₄] liés par un sommet qui forment un réseau d'anneaux. Le cation Sr²⁺ peut s'insérer dans ces anneaux dans deux sites cristallographiques de même coordinence (VI + I) mais qui diffèrent par une distorsion du plan carré (Figure 1.10).

Figure 1.9 – Structure monoclinique de $SrAl_2O_4$.Figure 1.10 – Sites de Sr^{2+} .

L'euprimum Eu^{2+} possède un rayon atomique proche de l'ion strontium Sr^{2+} ($r_{Eu} = 1,17 \text{ \AA}$ et $r_{Sr} = 1,18 \text{ \AA}$ [4]). Il va donc pouvoir facilement se substituer au strontium. Le dysprosium peut également être ajouté comme codopant. Son rayon étant de $0,97 \text{ \AA}$, il pourra également s'insérer dans les sites cristallographiques du strontium.

3.2 Propriétés de luminescence

3.2.1 Phosphorescence

La phosphorescence de l'aluminate de strontium SrAl_2O_4 provient comme nous l'avons vu de la désexcitation des électrons de l'euprium Eu^{2+} . La longueur d'onde d'émission maximale est située autour de 520 nm ce qui correspond à une luminescence verte. Depuis la découverte de ces particules, de nombreuses études tentent d'améliorer leur propriété de phosphorescence en essayant de modifier le ratio des constituants, ou bien encore la méthode de synthèse de ces particules. En 2012, Kaya *et al.* [18] ont étudié l'effet du ratio Al/Sr sur les propriétés de luminescence des phosphores $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ entraînant des modifications dans la structure de l'aluminate de strontium. Ainsi, suivant le ratio, de nouvelles phases apparaissent telles que $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ ou encore SrAl_4O_7 . La phase $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ reste toutefois le matériau montrant la durée de vie la plus longue. Comment l'expliquer ?

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer ce phénomène. La difficulté dans l'établissement d'un mécanisme de phosphorescence est de déterminer la nature des pièges responsables de ce phénomène. Dans le cas de SrAl_2O_4 , les pièges sont assimilés à des lacunes d'oxygène. La formation de ces lacunes d'oxygène (V_O), est souvent accompagnée par le départ d'un atome de strontium créant des lacunes Sr^{2+} (V_{Sr}). Des lacunes d'aluminium peuvent également être observées mais elles restent moins favorables que les lacunes V_O ou V_{Sr} , du fait de la forte liaison covalente ente l'aluminium et l'oxygène [19]. Clabau *et al.* [19] ont étudié les mécanismes qui ont été proposés et ont noté certaines incohérences dans leur explication comme notamment la formation d'un cation Eu^+ ou bien Dy^{4+} .

Ils ont par la suite proposé un nouveau mécanisme de phosphorescence qui semble le plus plausible (figure 1.11). Par des calculs de structure électronique, ils ont montré que les orbitales d de Eu^{2+} sont situées à un niveau énergétique proche de la bande de conduction. Une illumination sous UV provoque un mouvement des électrons de l'orbitale 4f vers la 5d. Les électrons vont ensuite être piégés par des lacunes d'oxygène (V_O), créant des ions Eu^{3+} stables chimiquement. L'énergie thermique à température ambiante permet un dépiégeage progressif des électrons situés dans les lacunes d'oxygène.

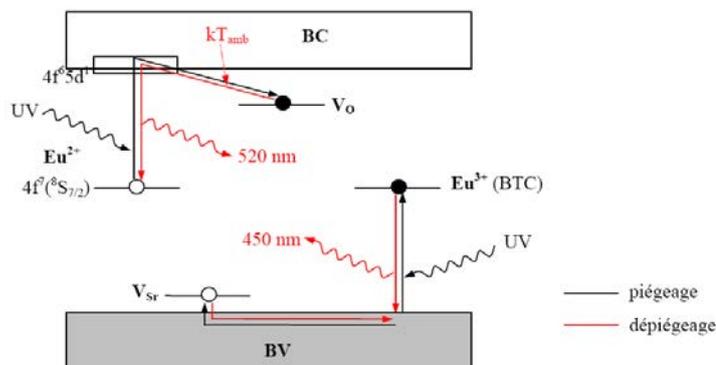


Figure 1.11 – Mécanisme de phosphorescence proposé par Clabau *et al.* [19].

Le rôle du codopant reste aussi incertain dans le mécanisme de la phosphorescence. SrAl_2O_4 dopé europium/dysprosium est celui qui présente la plus longue durée de vie. Le rôle de Dy^{3+}

serait d'augmenter la profondeur des pièges [2] et donc d'augmenter le temps de dépiégeage des électrons.

3.2.2 Mécanoluminescence

Le phénomène qui nous intéresse dans notre étude, est la mécanoluminescence et semble avoir un mécanisme proche de la phosphorescence. Les pièges impliqués dans le mécanisme de ML sont également les lacunes d'oxygène. L'énergie mécanique apportée au système lors d'une sollicitation mécanique permettrait le dépiégeage des électrons. Nous avons vu précédemment un mécanisme proposé par Chandra *et al.* [14], qui fait intervenir des ions europium monovalents Eu^+ et qui nous semble peu plausible.

Plus récemment, Chandra *et al.* ont proposé un nouveau mécanisme montrant localement les changements s'effectuant au niveau des structures de bandes (Fig. 1.12) ([20]).

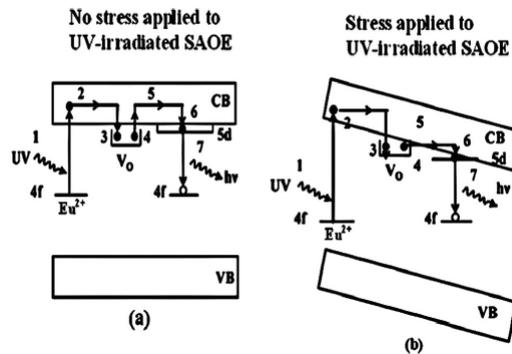


Figure 1.12 – Mécanisme de mécanoluminescence proposé par Chandra *et al.* [21] pour les particules $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$.

La première partie du mécanisme rejoint celui de la phosphorescence. Après excitation UV, les électrons sont piégés dans les lacunes d'oxygène. L'application d'une contrainte provoquerait ensuite un mouvement de la BC et la BV provoqué par un champ piézoélectrique permettant un transfert des électrons piégés dans la bande de conduction. Ce mécanisme semble peut réaliste car un mouvement des bandes provoqueraient également un mouvement des pièges.

Récemment, Yun *et al.* [10] ont étudié la mécanoluminescence sous un nouvel angle, plus mécanique que les précédents articles qui débattent le plus souvent sur le mécanisme. Leurs investigations ont porté sur l'effet de la vitesse de déformation, la sensibilité à l'application d'une contrainte ainsi que la répétabilité du phénomène de luminescence sur des pastilles époxy contenant des particules SrAl_2O_4 dopées europium ou europium/dysprosium sollicitées en compression uniaxiale. Leurs résultats montrent que les pastilles SAOED et SAOE ont des comportements similaires. En effet, l'intensité de leur luminescence augmente lorsque la vitesse de déformation augmente et le phénomène sera répétable plusieurs fois avec une même valeur d'intensité. Des tests sur la saturation en intensité des pastilles ont par contre montré une différence suivant le dopage. Lors d'un essai en compression, les SAOE saturent plus rapidement par rapport aux échantillons SAOED, rendant ces derniers plus adaptés pour être utilisés comme capteur de contrainte. Toutefois, les composés, dopés à l'europium seul, présentent une meilleure sensibilité à la déformation, ce seraient donc de meilleurs candidats dans la détection de fissures.

3.3 SrAl_2O_4 dans le verre

Jusqu'à présent, aucun matériau mécanoluminescent à matrice verre n'a été relaté.

En 2009, Xiao *et al.* [22] rapporte la synthèse d'une vitrocéramique, où la phase cristallisant en surface est SrAl_2O_4 : Eu, Dy. En partant d'une composition à base de SrO , Al_2O_3 , B_2O_3 , Eu_2O_3 et Dy_2O_3 , ils ont obtenu un verre qu'ils vont ensuite recuire afin de cristalliser la phase SrAl_2O_4 . L'échantillon cristallisé montre une phosphorescence verte à 520 nm. Des expériences montrent que le matériau est thermoluminescent mais aucun essai mécanique n'a été réalisé pour observer une possible mécanoluminescence.

En 2011, Nakanishi *et al.* [23] ont synthétisé une vitrocéramique SrAl_2O_4 :Eu en utilisant une technique appelée "Frozen sorbet". Cette technique permet de synthétiser une vitrocéramique contenant une phase cristalline SrAl_2O_4 :Eu (Fig. 1.13) mais elle limite le choix de la matrice hôte qui doit contenir les mêmes éléments que la phase cristallisée. Une nouvelle fois, aucun essai mécanique n'a été mis en place pour regarder si le matériau, sous contrainte, émettait de la lumière.

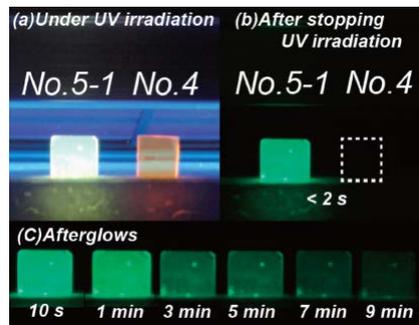


Figure 1.13 – Vitrocéramiques à base de SrAl_2O_4 :Eu obtenue par la méthode "Frozen sorbet" [23]

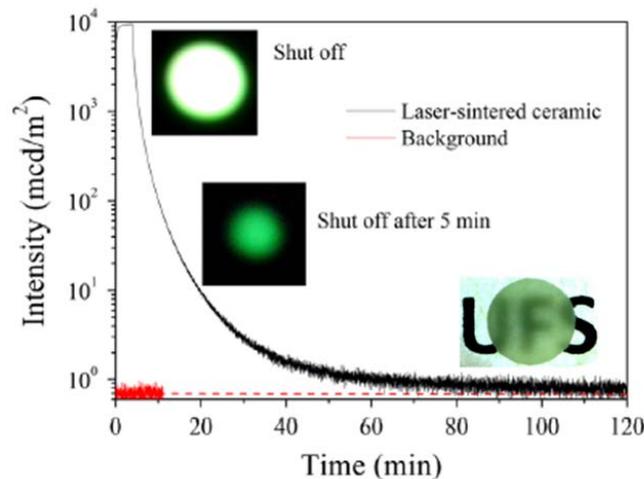


Figure 1.14 – Céramique SrAl_2O_4 :Eu synthétisée par laser [24].

Sampaio *et al.* [24] sont récemment parvenus à synthétiser une céramique translucide et phosphorescente de composition SrAl_2O_4 . Cette céramique a été fabriquée à partir de particules frittées par un laser CO_2 à 1500°C . Des analyses ont montré que ce matériau semble cristalliser

dans une structure monoclinique et présente une luminescence persistante maximale à 514 nm. Aucun essai mécanique n'a cependant été effectué sur cette céramique, nous ne disposons donc pas d'indication sur une possible émission en mécanoluminescence.

Cette étude bibliographique nous a montré que de nombreux composés mécanoluminescents inorganiques existent mais que la synthèse de matériaux vitreux est pour le moment très peu explorée. L'aluminate de strontium SrAl_2O_4 reste le matériau le plus étudié mais également celui qui émet le plus sous contrainte, c'est pourquoi nous l'avons choisi pour l'incorporer dans le verre. La mécanoluminescence tout comme la phosphorescence reste un phénomène encore mal compris. La présence de lacunes dans les structures, jouant le rôle de pièges à électrons a été montrée par des mesures de photoconductivité [19] mais leur rôle jusqu'à présent n'est toujours pas bien défini. La structure semble également être la clef du mécanisme car tous les matériaux phosphorescents ne sont pas mécanoluminescents.

La suite de ce travail de thèse va porter sur l'élaboration d'un matériau qui va, à la fois combiner la propriété de mécanoluminescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy et celui d'un verre que l'on va préalablement choisir. Comparés aux précédents travaux, nous allons tenter une approche mécanique du phénomène de mécanoluminescence en réalisant différents essais mécaniques, ce qui pourrait peut-être répondre à certaines des interrogations.

Chapitre 2

Synthèses des matériaux mécanoluminescents

Jusqu'ici très peu de matériaux vitreux composés de la phase cristalline SrAl_2O_4 existent. Ce chapitre est consacré au développement d'un nouveau matériau mécanoluminescent par l'élaboration d'un composite composé d'une matrice de verre et de particules $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy . Deux voies de synthèses ont été suivies. La première méthode, plus conventionnelle, utilisera la technique de fusion-trempe, couramment utilisée pour synthétiser des verres. La seconde, plus atypique, recourt à un nouveau procédé de synthèse, le Spark Plasma Sintering (SPS) qui permet de fritter des matériaux sous pression. La dernière partie de ce chapitre décrit les synthèses de particules mécanoluminescentes menées en parallèle de celles du composite.

Sommaire

1	Synthèse du composite : voie conventionnelle	18
1.1	Choix de la matrice de verre	18
1.2	Protocole de synthèse	18
1.3	Caractérisation du composite	21
1.4	Mécanoluminescence (ML)	23
2	Synthèse du composite par SPS	24
2.1	Description	25
2.2	Matrice de verre SiBZnAlY	25
2.3	Matrice de verre à vitre	31
2.4	Mécanoluminescence	34
3	Synthèse des particules	38
3.1	Synthèse par voie solide	38
3.2	Synthèse par micro-onde	48
4	Conclusion	53

1 Synthèse du composite : voie conventionnelle

1.1 Choix de la matrice de verre

Les particules oxydes $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy que nous allons utiliser ne sont stables que jusqu'à une température de $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Les verres d'oxydes sont généralement synthétisés à des températures supérieures à $1000\text{ }^\circ\text{C}$. La synthèse du verre doit donc se faire à une température inférieure à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ afin d'éviter toute altération des propriétés des particules. Le verre doit également avoir une bonne transparence dans le visible afin d'observer facilement le phénomène de mécanoluminescence. Le choix s'est donc arrêté sur la matrice alcalino-phosphatée suivante $0,25\text{ Na}_2\text{O} - 0,50\text{ P}_2\text{O}_5 - 0,25\text{ Li}_2\text{O}$ que l'on appelle plus communément "Napoli".

Une analyse thermique différentielle montre que ce verre a une température de synthèse à $800\text{ }^\circ\text{C}$ et une transition vitreuse T_g de $249\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig.2.1). Il est également transparent et incolore comme observé sur l'insert (Fig.2.1). Ses propriétés thermiques et optiques en font donc un très bon candidat pour la matrice de verre du composite.

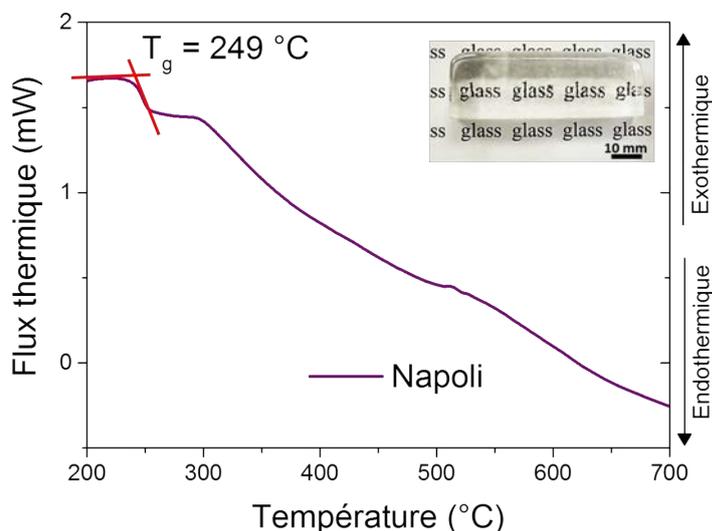


Figure 2.1 – ATD du verre $0,25\text{ Na}_2\text{O} - 0,50\text{ P}_2\text{O}_5 - 0,25\text{ Li}_2\text{O}$ pour une vitesse de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. L'insert correspond à un échantillon massif du verre Napoli.

1.2 Protocole de synthèse

La méthode classique pour fabriquer un verre est la technique appelée fusion-trempe (melt-quenching). Les réactifs, une fois mélangés, sont portés à une température de fusion T_f pour obtenir un liquide. Suivant la composition du verre, l'affinage et l'homogénéisation du liquide va durer plus ou moins longtemps. Ce liquide est ensuite refroidi rapidement en le coulant dans un moule, c'est ce que l'on appelle la trempe. Le liquide va alors se figer et nous obtenons ainsi un matériau amorphe. Ce refroidissement très rapide depuis une température élevée va toutefois générer des contraintes internes dans le verre. Une étape de recuit est nécessaire pendant quelques heures à la température de transition vitreuse T_g afin de favoriser la relaxation des contraintes.

L'objectif est de synthétiser un matériau composite particulière à matrice de verre, si possible

transparent contenant des particules bien dispersées. Pour cela, la technique de fusion-trempe n'a pas pu être utilisée telle quelle. En effet lors des premières synthèses, il s'est avéré que pour des temps à T_f trop longs, les particules se dissolvaient dans le liquide en fusion. Le protocole de synthèse a donc été optimisé pour obtenir le matériau désiré. Le processus de synthèse du composite a donc été optimisé et se déroule en 4 étapes (Fig. 2.2).

La première consiste à mélanger les réactifs NaH_2PO_4 (Aldrich, $\geq 99\%$) et LiH_2PO_4 (Aldrich, 99%) qui vont former la matrice de verre et les particules commerciales SrAl_2O_4 : Eu, Dy (Aldrich, 99%) dans un creuset platine/or. Ensuite, ces réactifs subissent un premier traitement thermique de déshydratation à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h pour éliminer une partie de l'eau qui les compose. Cette étape forme un gel dans lequel les particules sont en suspension. Une fois la déshydratation achevée, le creuset est directement inséré dans un four préchauffé à $800\text{ }^\circ\text{C}$. Après 3 min à cette température, l'eau résiduelle s'est entièrement évaporée et le liquide est coulé dans un moule en inox préchauffé à la T_g du verre, soit $249\text{ }^\circ\text{C}$. L'ensemble est ensuite recuit pendant 2 h à T_g puis descendu à $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

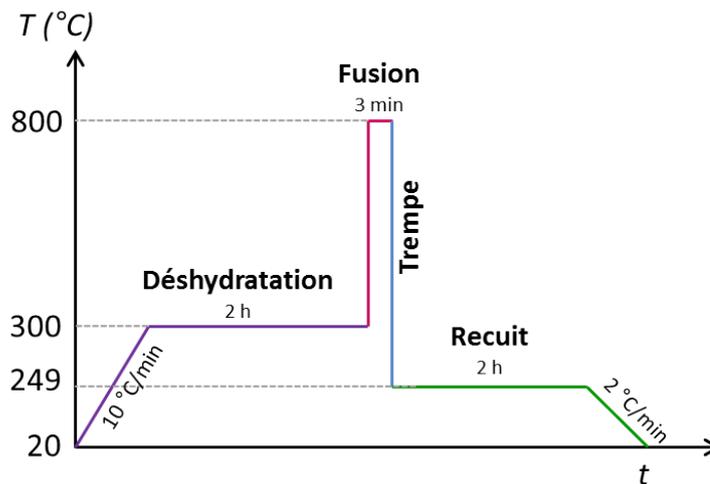


Figure 2.2 – *Étapes de la synthèse du composite.*

1.2.1 Traitement de déshydratation

Pour déterminer la température la plus favorable à l'élimination de l'eau contenue dans les réactifs, différentes températures ont été testées : $250\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$ et $400\text{ }^\circ\text{C}$. Le creuset contenant les réactifs est placé dans un four qui est monté et est maintenu à cette température de pré-traitement pendant une heure. Le mélange de réactifs forme un gel plus ou moins visqueux suivant la température. Un prélèvement de ce gel est effectué pour être analysé par thermogravimétrie (ATG).

Les courbes d'ATG pour chaque prélèvement sont regroupées sur la figure 2.3. Nous pouvons observer des pertes de masse significatives après $200\text{ }^\circ\text{C}$. La perte de masse est beaucoup moins grande pour le traitement à $400\text{ }^\circ\text{C}$, signe que le traitement de déshydratation est efficace à cette température.

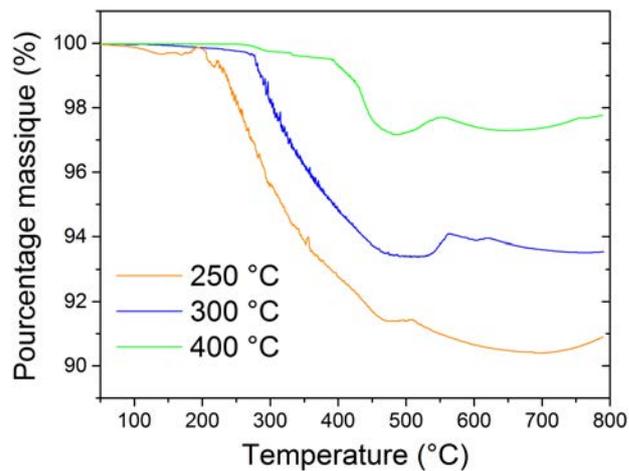


Figure 2.3 – Courbes ATG réalisées sur le mélange des réactifs prélevé après un traitement à 250, 300 ou 400 °C.

Le gel formé semble empêcher la sédimentation des particules au fond du creuset. Il pourrait également provoquer l'agglomération des particules. Pour pouvoir observer les effets de ce traitement sur la dispersion des particules, le gel a été placé directement à 800 °C. A cette température, l'eau résiduelle s'évapore et forme une mousse qui permet de brasser les particules dans le liquide. Une fois les bulles éliminées, le liquide est coulé et le composite est recuit à 249 °C.

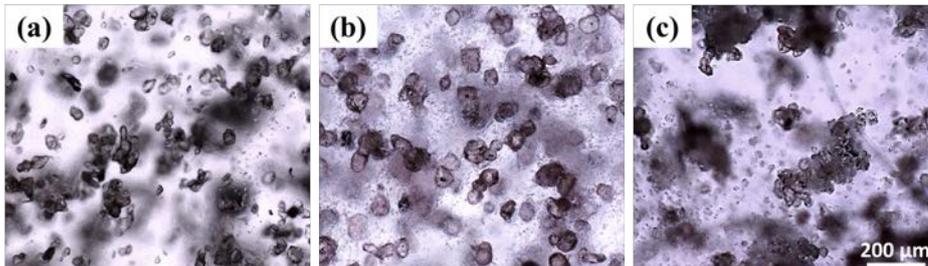


Figure 2.4 – Images du composite après un premier traitement à 250 (a), 300 (b) ou 400 °C (c) pendant 1 h.

Si l'on regarde les images prises par microscopie optique après le recuit, on observe que suivant le traitement de déshydratation, la répartition des particules est différente. Pour une température de 400 °C, les particules sont fortement agrégées comparé à 250 et 300 °C. Cette différence entre ces trois traitements peut provenir de la viscosité du gel. A 400 °C, le gel devient moins visqueux, les particules sont plus mobiles, elles ont donc la possibilité de s'agréger. A 300 °C, les particules sont bien réparties dans la matrice de verre et ne sont pas agrégées. C'est donc cette température qui a été choisie pour le traitement de déshydratation des précurseurs. Le temps de ce traitement a été déterminé par l'apparition de petits cristaux (Fig. 2.5).

Ces cristaux apparaissent lors du traitement thermique et leur taille varie entre 1 et 15 μm . Pour un temps de 5 min à 300 °C, de nombreux cristaux sont présents et d'une taille moyenne de 14 μm . Pour des temps plus long (60 min), leur taille diminue autour de 7 μm mais ils restent nombreux dans la matrice. Après 120 min, seuls quelques cristaux d'environ 3 μm sont

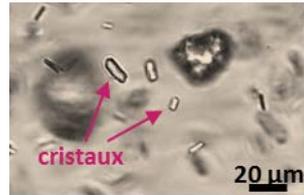


Figure 2.5 – Images des cristaux dans le composite.

présents. Pour des temps supérieurs, aucune différence n'est observée. Suite aux observations sur la dispersion des particules et la présence de ces cristaux, nous avons opté pour un traitement de déshydratation des précurseurs de 2 h à une température de 300 °C.

1.2.2 Température de synthèse des composites

La synthèse du verre Napoli s'effectue à une température de 800 °C. Lors des premiers essais, une montée en température de 300 °C à 800 °C a entraîné une dissolution des particules. Nous avons donc décidé comme expliqué précédemment d'insérer directement le creuset à des températures plus élevées à la suite du pré-traitement.

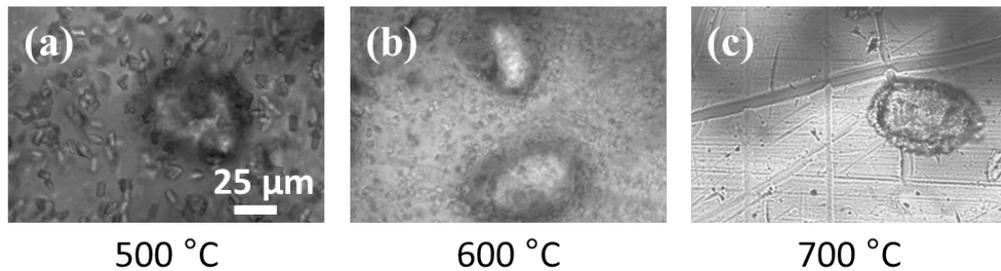


Figure 2.6 – Images du composite après un traitement à 500, 600 ou 700 °C.

De même que lors des essais en température pour déterminer la température de pré-traitement, des cristaux apparaissent dans la matrice. Pour une température de 500 °C, les cristaux sont nombreux et ont une taille d'environ 7 µm (Fig. 2.6.a). A 600 °C, nous observons que la taille de ces cristaux diminue (Fig. 2.6.b) et à 700 °C, ces cristaux ont totalement disparu (Fig. 2.6.c). Le liquide étant encore visqueux à 700 °C et donc difficile à couler, nous avons choisi comme température de synthèse 800 °C.

Notons que la composition des cristaux n'a pas pu être déterminée par DRX, du notamment à la présence des particules SrAl_2O_4 et une analyse par microscopie électronique à balayage n'est pas parvenue à différencier les cristaux de la matrice.

1.3 Caractérisation du composite

1.3.1 Microscopie

Le composite est synthétisé sous forme de barrettes de 1 mm d'épaisseur (Fig. 2.7.a), le matériau est translucide et les particules sont visibles à l'œil nu. Si nous regardons de plus près par microscopie optique (Fig. 2.7.b), nous voyons que les particules sont dispersées de façon

homogène dans la matrice. Leur diamètre à l'intérieur du verre a été mesuré et varie autour de $50 \mu\text{m} \pm 30$, ce qui correspond au diamètre moyen des particules avant la synthèse qui a été déterminé par granulométrie laser (Fig. 2.7.c).

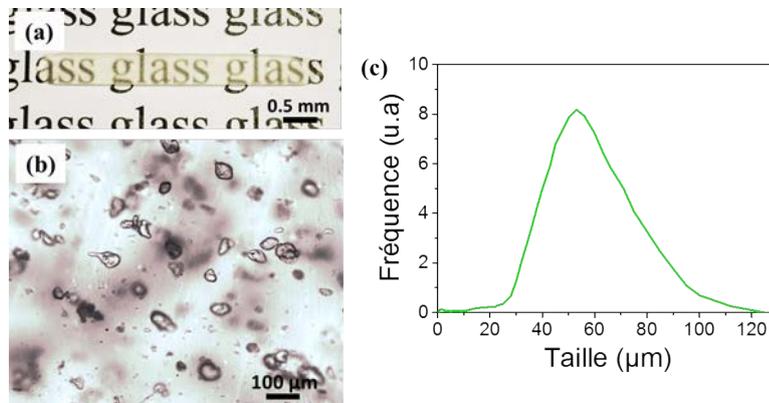


Figure 2.7 – Images du composite : (a) massif après synthèse et (b) par microscopie optique. (c) Granulométrie des poudres SAOED libres.

Les particules sont donc bien présentes dans le verre et semblent à première vue ne pas avoir été dénaturées lors de la synthèse.

1.3.2 Photoluminescence (PL)

Nous avons observé les particules dans le verre par microscopie et leur diamètre reste inchangé. Cependant la synthèse à haute température du composite, qui plus est dans un bain fondu, pourrait altérer leurs propriétés. Les particules étant photoluminescentes, un test très simple est possible afin de vérifier si elles possèdent toujours cette propriété. Le composite est placé dans l'obscurité puis irradié sous UV pendant quelques secondes.

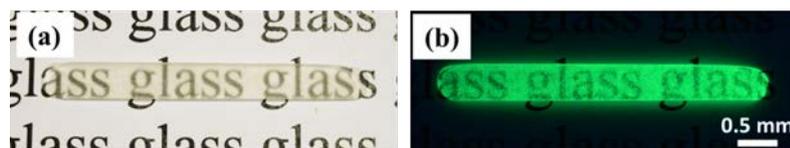


Figure 2.8 – Images du composite : (a) massif après synthèse et (b) dans le noir après irradiations UV.

Le matériau émet une lumière verte qui semble identique à celle émise par les particules commerciales (Fig.2.8). Ce test nous donne une information sur les particules : elles ont conservé leur propriété de photoluminescence.

A l'aide d'un fluorimètre Edinburg Instrument, la longueur d'onde d'émission du composite a été mesurée et comparée à celle des poudres commerciales seules. Les deux composés ont été excités à une même longueur d'onde (370 nm). La longueur d'onde d'émission du composite et des particules en poudre sont identiques (511 nm) comme nous pouvons le voir sur la figure 2.9.

Cette mesure nous donne déjà une bonne indication sur les propriétés de luminescence des particules qui n'ont apparemment pas été affectées par le traitement à $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Il reste à savoir si les particules sont toujours bien mécanoluminescentes.

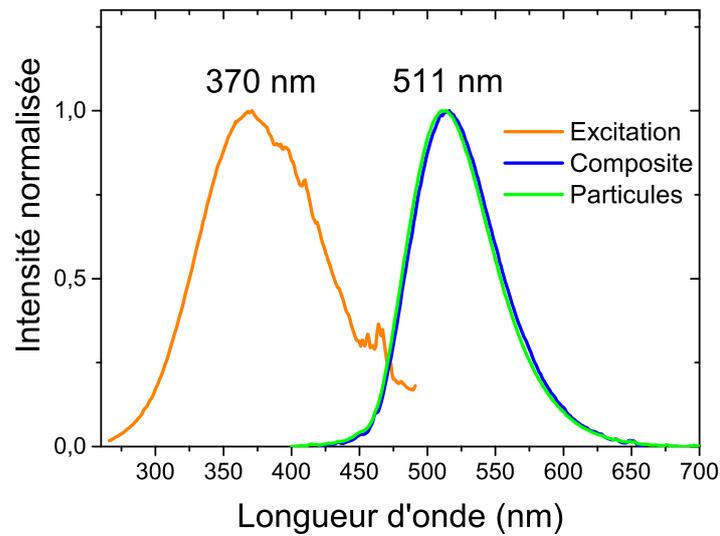


Figure 2.9 – Spectres d'excitation et d'émission du composite et de la poudre de particules SAOED.

1.4 Mécanoluminescence (ML)

Des essais de compression uniaxiale ont été mis en place afin de pouvoir observer facilement si nos échantillons composites sont mécanoluminescents ou non. Les échantillons sont découpés puis polis pour obtenir des parallélépipèdes de dimensions $4 \times 4 \times 4,15 \text{ mm}^3$. Ils sont ensuite placés entre deux plots en carbure de silicium (Fig. 2.10.a). Avant d'appliquer la contrainte, l'échantillon est tout d'abord irradié pendant 30 s avec une lampe UV 254 nm. L'intensité de la photoluminescence est très supérieure à celle de la mécanoluminescence. Il est donc nécessaire d'attendre une dizaine de minutes, le temps que la PL décroisse suffisamment pour observer un signal de ML. Une caméra de haute sensibilité (Zyla sCMOS 5.5, Andor Technology), placée directement en face de l'échantillon, collecte les photons. Elle enregistre des images toutes les secondes pendant l'essai afin d'obtenir un signal lumineux faiblement bruité.

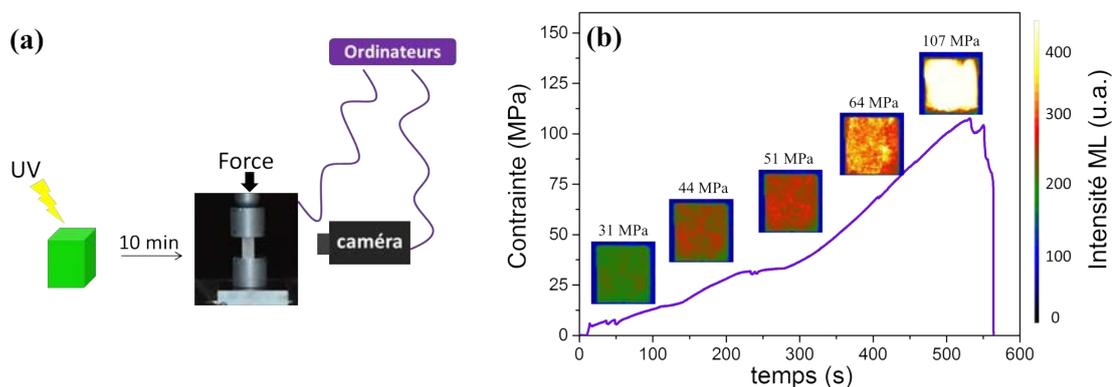


Figure 2.10 – (a) Dispositif expérimental de l'essai de compression. (b) Évolution de l'intensité de ML avec la contrainte appliquée.

Lors des premiers essais, la contrainte est appliquée jusqu'à rupture de l'échantillon (autour de 100 MPa) à l'aide d'une machine Lloyd LR 50 K. Les vitesses de charges varient entre 1 et 4 $\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figure 2.10.b montre l'évolution de l'intensité lumineuse du matériau lors d'un essai. On observe clairement sur les images que l'échantillon émet de plus en plus de lumière à mesure que la contrainte augmente. On notera que les couleurs ne sont pas réelles. Ce matériau à matrice de verre est donc bien mécanoluminescent et c'est le premier à avoir été synthétisé. Il présente cependant quelques défauts, notamment sa forte hygroscopicité due à la structure de la matrice contenant des oxygènes non pontants [25]. Rappelons que dans la formation d'un réseau vitreux, des oxydes formateurs vont se regrouper par le biais d'oxygènes pontants. Dans ces oxydes formateurs, on retrouve BO_3 , PO_4 , SiO_4 , BeO_4 etc. qui peuvent à eux seuls former un verre. L'introduction d'oxydes basiques que l'on appelle oxydes modificateurs (Na_2O , K_2O , CaO etc.) vont entraîner la rupture de liaisons pontantes, d'où la formation de liaisons dites non pontantes.

Ses propriétés mécaniques ont été mesurées et sont regroupés dans le tableau 2.1. La masse volumique du verre a été déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède dans l'eau, et le module de Young ainsi que le coefficient de Poisson ont été déterminés à partir des vitesses de propagation d'ondes ultrasonores.

Composition	Densité	Module de Young (GPa)	Coefficient de Poisson
0,25 Na_2O - 0,50 P_2O_5 - 0,25 Li_2	$2,24 \pm 0,01$	53 ± 1	$0,290 \pm 0,002$

Tableau 2.1 – Propriétés mécaniques du verre Napoli.

Dans notre étude, la matrice de verre joue un rôle important puisque c'est elle qui va transmettre les contraintes aux particules. L'idée est de pouvoir incorporer les particules dans tout type de verres et d'observer l'effet de la matrice sur la mécanoluminescence. En effet, un verre possédant un haut module de Young (autour des 100 GPa) va être plus rigide et va donc transmettre plus efficacement les contraintes aux particules. Ce verre phosphaté possède un module de Young de 53 GPa, ce qui est relativement faible comparé à d'autres verres à base silice mais qui, comparé aux polymères utilisés dans la littérature, reste élevé.

Dans cette première partie, l'objectif était de synthétiser un matériau mécanoluminescent à matrice vitreuse, ce qui a été réalisé avec succès. Le protocole permet d'élaborer un composite transparent avec des particules dispersées de façon homogène au sein de la matrice de verre. Les propriétés de ce verre restent correctes mais l'une des finalités de cette thèse est d'observer l'impact de la matrice sur les particules. La suite de ce chapitre va ainsi être consacrée à l'élaboration d'un composite avec un verre à haut module nous incitant à utiliser une nouvelle technique de synthèse.

2 Synthèse du composite par SPS

L'élaboration du composite alcalino-phosphate est très particulière car le temps de maintien à la température de fusion est très court (3 min). Dans la majeure partie des synthèses de verre, le temps d'affinage et d'homogénéisation de la fonte dure plusieurs heures. Suivant la composition du verre, il n'est donc pas possible de suivre notre protocole de synthèse. Un autre point à prendre en compte concerne les températures d'élaboration qui peuvent parfois dépasser les 1000

- 1200 °C voire les 1400 °C. Les particules SAOED n'étant stables que jusqu'à 1200 °C, elles ont alors de grandes chances de se dissoudre dans un liquide à de telles températures. Une méthode alternative a alors été explorée pour pouvoir insérer les particules dans une matrice de verre plus réfractaire en montant à des températures de synthèse élevées : le Spark Plasma Sintering (SPS).

2.1 Description

Le SPS ou frittage flash est très similaire au procédé sous haute pression. Les poudres sont compactées dans un moule en graphite par application d'une pression uniaxiale (entre 50 et 200 MPa). L'usage du graphite est privilégié par rapport à l'acier car il permet de monter jusqu'à des températures de 2000 °C et à des pressions d'environ 200 MPa. L'enceinte de pressage est ensuite traversée par de très courtes impulsions de courant électrique et de forte intensité. Le frittage est généralement réalisé sous vide secondaire mais peut également se faire sous atmosphère neutre (argon, azote, . . .). Si l'on compare la technique SPS avec les autres méthodes de frittage généralement utilisées, des avantages notables se distinguent [26] :

- Une rapidité de chauffage,
- Un temps de frittage court,
- Une utilisation des pressions plus élevées permettant de diminuer la température et contrôler la croissance des grains.

Bien que cette technique présente de nombreux avantages, il existe un inconvénient majeur : la pollution des échantillons par le carbone provenant du moule en graphite. Les matériaux frittés sont le plus souvent noirs et un traitement sous oxygène est nécessaire pour éliminer toutes traces carbonatées. Plusieurs méthodes sont utilisées pour empêcher la diffusion du carbone : une feuille de papier carbone (papyex), de la poudre de tantale ou d'alumine placées autour de l'échantillon ou bien encore l'utilisation de moules en platine ou en carbure de tungstène. Récemment, Bertrand *et al.* sont parvenus à reformer par SPS un verre de tellure en évitant la diffusion de carbone [27]. Pour cela, ils ont préfritté les poudres sans pression à 30 °C au-dessus de T_g pendant une heure. Cette étape avant le frittage par SPS permet de commencer la densification de l'échantillon et de réduire la quantité de CO ou CO₂ présents dans les pores entre les grains. Cette dernière méthode sera donc employée dans notre étude.

2.2 Matrice de verre SiBZnAlY

Le choix de la composition de la matrice s'est porté sur un verre multi-éléments SiO₂ - B₂O₃ - ZnO - Al₂O₃ - Y₂O₃ (SiBZnAlY) qui se synthétise à basse température et qui possède un haut module de Young. Les composés SiO₂ (99,9%, Sigma Aldrich), B₂O₃ (≥ 98%, Sigma Aldrich), ZnO (≥ 99%, Sigma Aldrich), Al₂O₃ (≥ 98%, Sigma Aldrich) et Y₂O₃ (99,99%, Sigma Aldrich) sont pesés puis insérés dans un creuset en platine. Ce creuset est ensuite chauffé jusqu'à 1250 °C pendant 3 h. Le mélange est guindé toutes les heures soit trois fois lors de la synthèse. Le liquide est ensuite trempé en plongeant le creuset en platine dans de l'eau froide. Pour la composition présentée dans le tableau 2.2, la masse volumique du verre a été déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède dans l'eau et le module de Young ainsi que le coefficient de Poisson ont été mesurés en utilisant la propagation des ultrasons. Comme nous l'espérons,

le verre a un module élevé par rapport au verre Napoli, ainsi que par rapport au verre à vitre ordinaire ($E \sim 73$ GPa). Son coefficient de Poisson élevé comparé au verre à vitre ($\nu \sim 0,224$) traduit une excellente densité d'empilement atomique [28].

Composition	Densité	Module de Young (GPa)	Coefficient de Poisson
0,10 SiO ₂ - 0,35 B ₂ O ₃ - 0,35 ZnO - 0,10 Al ₂ O ₃ - 0,10 Y ₂ O ₃	3,60 ± 0,01	104 ± 1	0,290 ± 0,002

Tableau 2.2 – Propriétés mécaniques du verre SiBZnAlY.

Sa température de transition vitreuse est de 610 °C et il possède deux températures de cristallisation à 737 °C et 824 °C (Fig. 2.11). Il faudra donc que la température de frittage soit inférieure à ces deux températures.

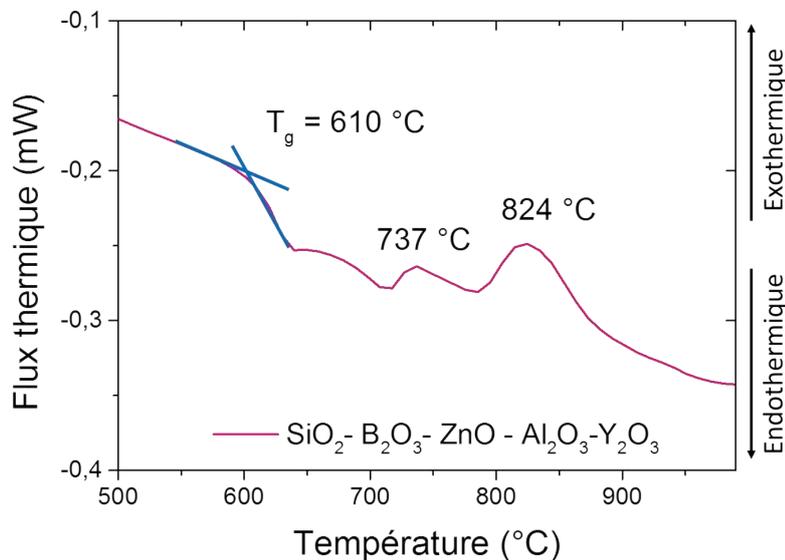


Figure 2.11 – ATD du verre SiBZnAlY pour une vitesse de 10 °C/min.

2.2.1 Mise en forme des poudres de verre SiBZAlY

Avant de réaliser une synthèse par SPS d'un composite, il est nécessaire de commencer les premiers essais sur le verre seul afin de déterminer les paramètres pour reformer un verre massif. Le verre SiBZnAlY a été broyé à la main et les poudres de verre ont ensuite été affinées par broyage dans un mortier en agate puis pastillées dans un moule de 10 mm de diamètre.

Cette poudre de verre a également été mélangée avec des particules SAOED de 2 à 6% massique à l'aide d'un mortier en agate.

Le SPS étant une machine très utilisée, des pastilles composites (verre SiBZnAlY/particules SAOED) ont également été préparées en même temps que les pastilles de verre seul. Pour ces échantillons contenant des particules à hauteur de 5 et 7% massique, la poudre de verre a été broyée avec les particules dans le mortier en agate.

2.2.2 Préfrittage des pastilles

Nous avons vu que le SPS pouvait amener une contamination au carbone des échantillons due au graphite du moule. C'est pourquoi, comme dans l'étude de Bertrand *et al.* [27], une étape de frittage a été réalisée au préalable sur les poudres de verres et du mélange verre/SAOED. Un premier essai de préfrittage a été réalisé à une température de 620 °C, soit + 10 °C au dessus de la T_g . Les pastilles sont maintenues pendant 6 h à cette température. Le traitement n'a cependant pas fonctionné, les pastilles s'effritant lors de la sortie du four. Trois autres températures de préfrittage plus élevées ont alors été testées : 660, 680 et 700 °C.

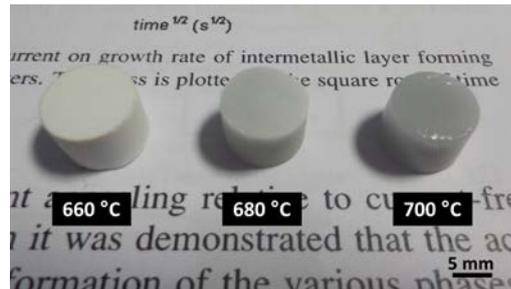


Figure 2.12 – Image des pastilles après préfrittage à 660 °C, 680 °C et 700 °C .

La figure 2.12 montre les pastilles après le traitement thermique pour les différents températures. A 680 et 700 °C, nous pouvons très clairement observer sur l'image (Fig. 2.12) que les grains ont réagi au traitement thermique, les pastilles blanches à l'origine (comme celle à 660 °C) sont teintées et légèrement vitreuses. Pour la température de 660 °C, il est difficile de déterminer si le traitement est efficace à ce stade de la préparation des échantillons, les pastilles ne s'effritent pas mais semblent avoir moins réagi. Les températures de 680 et 700 °C semblent être les plus adaptées pour limiter la diffusion du carbone.

2.2.3 Mise en place du protocole SPS

Dans un premier temps, les pastilles de poudres de verre sont directement insérées dans le moule en graphite. Pour limiter la diffusion du carbone, du papyex est placé tout autour de l'échantillon. Dans un second temps, une fine couche d'alumine en poudre est ajoutée de part et d'autre de la pastille comme seconde barrière de diffusion (Fig. 2.13.a).

Lors d'un essai SPS, il faut déterminer plusieurs paramètres : la température de palier T_{palier} (température à laquelle on fait le frittage), le temps t_{palier} de maintien à T_{palier} , les rampes de montée et de descente en température ainsi que la pression appliquée. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau 2.3 pour l'ensemble des essais SPS réalisés en collaboration avec le laboratoire Sciences des Procédés Céramique et de Traitements de Surface (SPCTS) de Limoges sur l'appareil SPS (Dr. Sinter 825 Syntex (Kawasaki, Japan)).

Le premier essai permet de déterminer la température de frittage. L'échantillon 1735 est l'essai test. Il s'agit d'observer le déplacement des pistons en fonction de la température. En effet lorsque l'échantillon commence à se ramollir, le déplacement (des pistons) augmente très rapidement puis va se stabiliser (Fig. 2.13.b). On détermine alors à partir de là notre température d'essai qui est de 620 °C pour le système vitreux étudié pour une pression fixée à 50 MPa et appliquée dès le début de l'essai (Fig. 2.13.c).

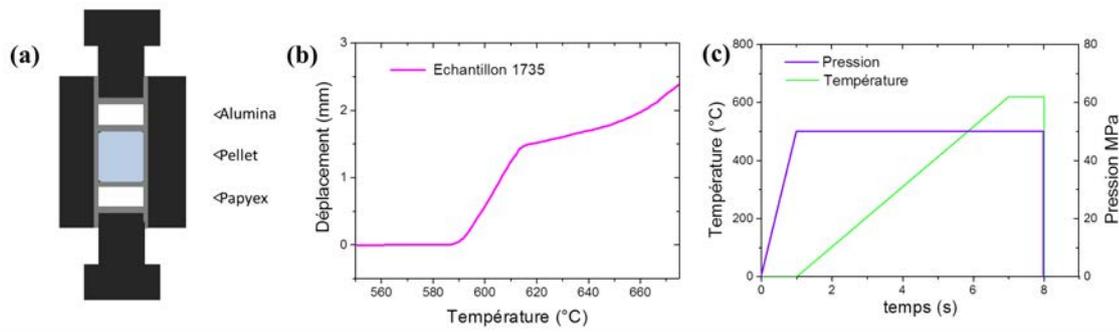


Figure 2.13 – (a) Matrice en graphite contenant la pastille préfrittée protégée par du papyex et de la poudre d'alumine. (b) Evolution du déplacement des pistons en fonction de la température pendant un essai SPS. (c) Cycle en pression et température d'un essai SPS.

Essai	Matrice	Préfrittage	Protection	Montée (min)	T_{palier} (°C)	t_{palier} (min)	Pression (MPa)	Descente (min)
1735	SiBZnAlY	non	Papyex	6	-	-	50	-
1737	SiBZnAlY	non	Papyex	6	620	1 min	50	6
1738	SiBZnAlY	non	Papyex	6	630	1 min	50	6
1740	SiBZnAlY	non	Papyex + Poudre d'alumine	6	620	1 min	50	6
1746	SiBZnAlY	6 h à 660	Papyex + Poudre d'alumine	6	620	1 min	50	Trempe
1747	SiBZnAlY + 6% SAOED	non	Papyex + Poudre d'alumine	6	620	1 min	50	Trempe
1748	SiBZnAlY	non	Papyex + Poudre d'alumine	6	620	1 min	50	Trempe
1750	SiBZnAlY + 6% SAOED	6 h à 660	Papyex + Poudre d'alumine	6	610	1 min	50	Trempe
1782	SiBZnAlY	6 h à 700	Papyex + Poudre d'alumine	6	615	1 min	50	Trempe
1783	SiBZnAlY	6 h à 680	Papyex + Poudre d'alumine	6	620	1 min	50	Trempe
1784	SiBZnAlY + 6% SAOED	6 h à 680	Papyex + Poudre d'alumine	6	620	1 min	50	Trempe
1785	SiBZnAlY + 5% SAOED	6 h à 700	Papyex + Poudre d'alumine	6	620	1 min	50	Trempe
1786	SiBZnAlY + 4% SAOED	6 h à 700	Papyex + Poudre d'alumine	6	620	1 min	50	Trempe
1787	SiBZnAlY + 2% SAOED	6 h à 700	Papyex + Poudre d'alumine	6	620	1 min	50	Trempe

Tableau 2.3 – Récapitulatif des paramètres de frittage des essais SPS : échantillons non préfrittés (en bleu), préfrittés à 660 °C (en jaune), préfrittés à 680 °C (en rose) et préfrittés à 700 °C (en vert).

2.2.4 Résultats

Les premiers essais ont été réalisés sans préfrittage et sans protection d'alumine. La diffusion du carbone dans les échantillons est clairement visible (Fig. 2.14). L'échantillon 1740 observable

sur la figure 2.14 a cependant bénéficié de la protection supplémentaire d'alumine mais cela ne semble pas avoir empêché le carbone de diffuser.



Figure 2.14 – *Echantillons du verre SiBZnAlY frittés par SPS sans protection contre le graphite et sans préfrittage.*

Les échantillons représentés sur la figure 2.15 ont été préfrittés à une température de 660 °C soit + 50 °C au dessus de T_g . La contamination au carbone est réduite et semble concentrée au centre des échantillons. La différence est notable par rapport aux échantillons sans préfrittage mais ne semble pas toutefois satisfaisante.

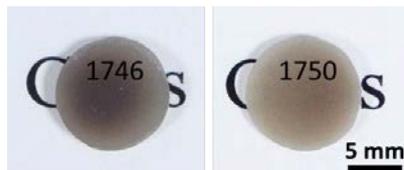


Figure 2.15 – *Echantillons frittés par SPS avec un préfrittage à 660 °C.*

La température de préfrittage a donc été augmentée à + 70 °C et 90 °C au dessus de T_g soit respectivement 680 °C et 700 °C. Cette fois-ci, la diffusion du carbone dans les échantillons semble être très limitée (Fig. 2.16).



Figure 2.16 – *Echantillons frittés par SPS avec un préfrittage 700 °C.*

Les échantillons ont une couleur bleue correspondant à celle du verre synthétisé. Ces échantillons ne sont cependant pas transparents. Deux hypothèses sont envisageables. La première est que la granulométrie des poudres de verres broyées est trop fine. Le frittage sous pression à chaud n'est pas parvenu à éliminer la totalité des pores trop nombreux. Ces pores vont alors diffuser la lumière, rendant le matériau opaque. La seconde hypothèse est que lors du traitement thermique, le verre a cristallisé, les températures de préfrittage étant proches de la température de cristallisation du verre. Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) effectuée sur la pastille préfrittée à 700 °C (correspondant à l'échantillon 1782 sur la figure 2.16) confirme en partie cette

seconde hypothèse. Nous voyons quelques pics de cristallisation apparaître sur le diffractogramme de la pastille (Fig. 2.17) mais nous n'avons cependant pas été en mesure d'identifier la phase.

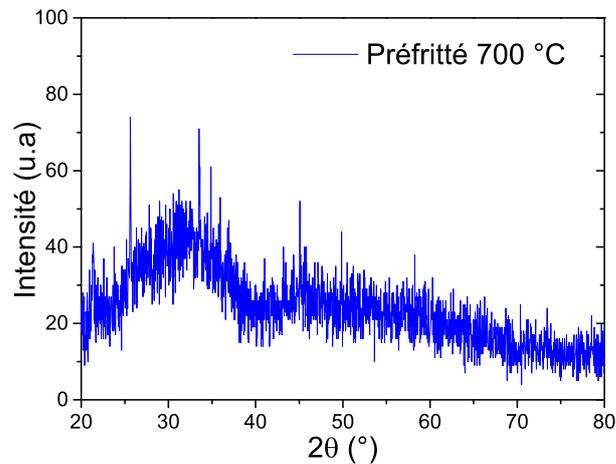


Figure 2.17 – Diffractogramme de RX du préfritté à 700 °C.

Des pastilles contenant des particules SAOEDS ont également été frittées par SPS dont les paramètres de synthèse sont regroupés dans le tableau 2.3. Des exemples de ces échantillons sont montrés sur la figure 2.18. Malgré la contamination au carbone, l'échantillon 1747 reste phosphorescent après une illumination aux UV. De même, les deux autres pastilles semblent avoir également conservé leur propriété de luminescence après le traitement de préfrittage et le frittage par SPS. Il reste maintenant à vérifier qu'ils sont bien mécanoluminescents.

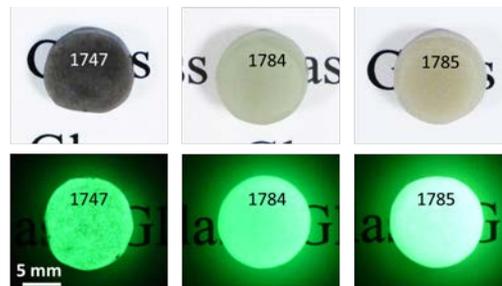


Figure 2.18 – Échantillons frittés par SPS contenant 5 et 6% de particules SAOED. Les images du bas représentent les échantillons après une exposition de quelques secondes aux UV.

L'étude du préfrittage sur le verre SiBZnAlY a montré qu'un préfrittage des poudres permettaient de réduire considérablement la diffusion du carbone lors de la synthèse par SPS. Cependant, ce traitement thermique peut provoquer la cristallisation du verre comme nous avons pu le voir. Par la suite, la composition du verre SiBZnAlY a été légèrement modifiée afin d'augmenter le ΔT entre la T_g et la température de cristallisation. Pour cela, l'alumine Al_2O_3 a été remplacé par l'oxyde de magnésium MgO. Cette modification n'a permis qu'un décalage de +10 °C de la température de cristallisation. La décision a alors été prise de continuer l'étude de cette matrice à haut module mais de continuer en parallèle les essais SPS avec une matrice verre qui cristallise à beaucoup plus haute température, le verre à vitre (VV) dont le module de Young est intermédiaire (autour de 70 GPa) comparé au module du Napoli (53 GPa) et du verre borosilicaté (104

GPa).

2.3 Matrice de verre à vitre

2.3.1 Préfrittage du verre

Le verre à vitre utilisé est un verre vendu commercialement par Saint-Gobain. Il est également connu sous le nom de Planilux et a pour composition $\text{Si}_{0,25}\text{Na}_{0,0092}\text{Ca}_{0,035}\text{Mg}_{0,021}\text{O}_{0,6}$. Pour préparer les échantillons qui vont être frittés par SPS, le verre est tout d'abord broyé dans un mortier en porcelaine. Puis, les poudres sont passées dans des tamis de différents diamètres : 200, 100 et 50 μm . Bertrand *et al.* ont montré qu'une taille de poudre entre 100 et 200 μm permettait d'obtenir des matériaux transparents[27]. Les poudres calibrées entre ces deux valeurs sont ensuite pastillées sous presse. Les pastilles de diamètre 10 mm vont être chauffées à une température au dessus de T_g .

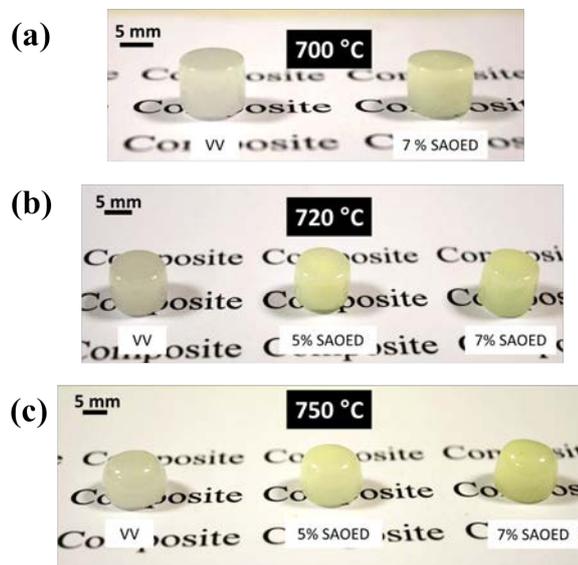


Figure 2.19 – Pastilles préfrittées à 700, 720 et 750 °C de VV et de VV contenant des particules SAOED.

Le verre à vitre ayant une température de transition vitreuse de 562 °C [28], les premiers préfrittages ont été réalisés à une température supérieure de + 100 °C, soit 660 °C. Les poudres n'ayant pas réagi, nous avons opté pour des températures supérieures ou égales à 700 °C ce verre étant très stable thermiquement. Trois températures ont été choisies : 700, 720 et 750 °C pendant 2 h. Au dessous de 700 °C, les pastilles s'effritent. A contrario, au delà d'une température de 750 °C, les pastilles s'écoulent. De même que pour le verre SiBZnAlY, les poudres de VV ont été mélangées aux particules mécanoluminescentes SAOED avec différents pourcentages.

La figure 2.19 montre les pastilles préfrittées aux différentes températures. Les pastilles, qui étaient blanches avant le traitement thermique, sont maintenant colorées. Les pastilles de verre à vitre seul ont pris une couleur bleue/grise (couleur se rapprochant de celle du verre massif) tandis que celles contenant les particules sont maintenant de couleur verte (couleur des particules). Le préfrittage a donc fonctionné et les grains ont commencé à coalescer. A noter qu'à 720 °C, les

pastilles commencent à se déformer (Fig. 2.19.b) et commencent à s'écouler pour une température supérieure à 750 °C (Fig. 2.19.c).

2.3.2 Paramètres

La température de frittage du verre a été déterminée en utilisant la même technique que pour le verre borosilicate SiBZnAlY. Le premier essai (2497) a permis d'évaluer cette température à 600 °C. Pour les échantillons contenant les particules SAOED, le déplacement des pistons est observé après 600 °C, nous avons donc élevé la température de frittage à 615 °C. Les paramètres des essais SPS sont regroupés dans le tableau 2.4.

Essai	Echantillon	Granulo (µm)	Pré-frittage (°C)	Protection	Montée (min)	T_{palier} (°C)	t_{palier} (min)	Pression (MPa)	Descente	Début déplacement (°C)
2497	Verre à vitre (VV)	100 - 200	700	Papyex + Al ₂ O ₃	7	700	0	50	Trempe	591
2498	VV	100 - 200	700	Papyex + Al ₂ O ₃	6	600	1	50	Trempe	568
2499	VV	100 - 200	720	Papyex + Al ₂ O ₃	6	600	1	50	Trempe	561
2500	VV	100 - 200	720	Papyex + Al ₂ O ₃	6	600	1	50	Trempe	515
2501	VV, 7% SAOED	100 - 200	700	Papyex + Al ₂ O ₃	6	600	1	50	Trempe	575
2502	VV, 7% SAOED	100 - 200	720	Papyex + Al ₂ O ₃	6	600	1	50	Trempe	565
2503	VV, 7% SAOED	100 - 200	720	Papyex + Al ₂ O ₃	6,15	615	1	50	Trempe	584
2504	VV, 5% SAOED	100 - 200	720	Papyex + Al ₂ O ₃	6,15	615	1	50	Trempe	571
2505	VV	100 - 200	750	Papyex + Al ₂ O ₃	6	600	1	50	Trempe	565
2506	VV, 7% SAOED	100 - 200	750	Papyex + Al ₂ O ₃	6,15	615	1	50	Trempe	565
2507	VV, 5% SAOED	100 - 200	750	Papyex + Al ₂ O ₃	6,15	615	1	50	Trempe	568
2508	VV, 5% SAOED	100 - 200	720	Papyex + Al ₂ O ₃	6,15	615	1	50	Trempe	572
2509	VV	100 - 200	720	Papyex + Al ₂ O ₃	6	600	1	75	Trempe	541

Tableau 2.4 – Récapitulatifs des paramètres des essais SPS sur la matrice SPS verre à vitre : échantillons pré-frittés à 700 °C (en parme), à 720 °C (en vert) et à 750 °C (en rose).

La pression a été fixée à 50 MPa. Seul l'échantillon du dernier essai (2509) a été synthétisé à une pression de 75 MPa pour déterminer si la pression pouvait jouer un rôle sur la transparence.

2.3.3 Résultats

La figure 2.20 montre les échantillons de verre à vitre obtenus après frittage par SPS. Les pastilles de verre à vitre, une fois frittées, sont devenues transparentes. La densité de chaque pastille a été mesurée par la poussée d'Archimède. Le rapport de leur densité sur la densité du verre massif nous permet de calculer la compacité relative du matériau et donc d'évaluer la densification des poudres lors du frittage. Ces valeurs de compacité sont regroupées dans le tableau (Figure 2.5). Elles sont très proches de 1 ce qui montre que les échantillons sont denses. Quant à la pression, qui a été augmentée à 75 MPa pour le dernier échantillon (2509), elle ne semble pas avoir amélioré la densification.

L'étape de préfrittage et les éléments protecteurs placés autour de la pastille permettent d'éviter toute diffusion du carbone dans nos matériaux comme on peut l'observer sur les photos (pas de traces noires). La température de préfrittage, par contre, ne semble pas avoir une grande importance sur la densification du matériau lors de la synthèse.

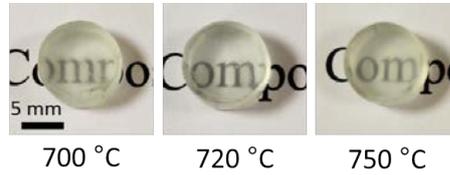


Figure 2.20 – Echantillons de verre à vitre frittés par SPS. Les températures indiquées en bas de chaque image correspondent aux températures du préfrittage.

Essai	Echantillon	Préfrittage (°C)	Pression (MPa)	Compacité $\pm 0,001$
2497	Verre à vitre (VV)	700	50	0,999
2498	VV	700	50	1,000
2499	VV	720	50	0,999
2500	VV	720	50	0,998
2505	VV	750	50	0,999
2509	VV	720	75	0,999

Tableau 2.5 – Valeurs de compacité des échantillons de verre à vitre frittés par SPS.

Notons que des impuretés sont toutefois visibles à l'œil nu. Elles sont assez grandes (300 - 350 μm environ) comme nous pouvons le constater sur les images (a) et (b) de la figure 2.21 et sont présentes dans tous les échantillons de verre à vitre. De plus petites impuretés (20 - 30 μm) sont également visibles sur les images et s'apparentent à des résidus de grains de verre ou bien des pores résiduels.

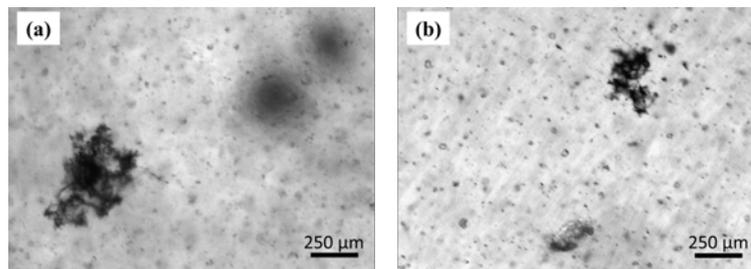


Figure 2.21 – Images des échantillons de verre à vitre par microscopie optique après le frittage par SPS : (a) VV 2497 avec un préfrittage à 700 °C et (b) VV 2505 avec un préfrittage à 750 °C.

Les échantillons de verre contenant les particules sont, quant à eux opaques, avec quelques parties transparentes (uniquement visible à l'œil nu). La cause probable semble être liée à la dispersion des particules qui se sont, en grande partie, agglomérées d'un côté de la pastille. (Fig. 2.22). Toutefois, après une exposition aux UV, les pastilles frittées émettent une lumines-

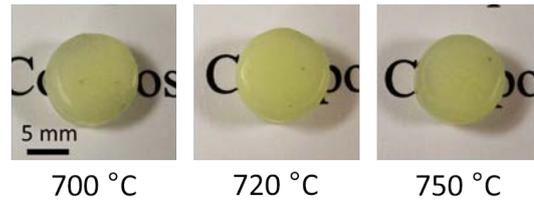


Figure 2.22 – Echantillons de verre à vitre frittés par SPS et contenant 7 % SAOED. Les températures indiquées en bas de chaque image correspondent aux températures du préfrittage.

cence verte caractéristique des particules SAOED, les traitements de préfrittage et de frittage ne semblent pas avoir affecté la phosphorescence des particules $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy.

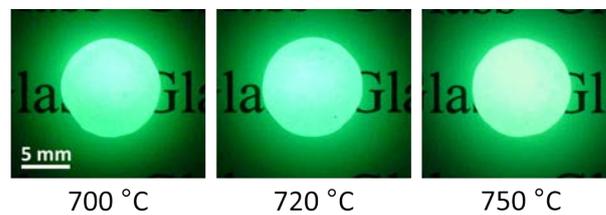


Figure 2.23 – Echantillons de verre à vitre frittés par SPS et contenant 7 % SAOED, après une exposition aux UV. Les températures indiquées en bas de chaque image correspondent aux températures du préfrittage.

En prenant en compte les observations faites lors de la synthèse par SPS du verre borosilicaté SiBZnAlY , nous sommes parvenus à reformer un verre à vitre massif. Les échantillons de verre à vitre seul sont transparents bien que certaines impuretés soient visibles dans le volume. Les échantillons contenant les particules ne sont pas transparents comme pour le verre Napoli pour un même pourcentage massique en particule et cela peut s'expliquer de tailles de grains entre la poudre de verre (100 - 200 μm) et les poudres commerciales SAOED (50 - 100 μm) créant des pores qui ne sont pas résorbés après le frittage. Une solution pour palier ce problème serait de diminuer la granulométrie des poudres de verre autour de 50 - 100 μm . La prochaine étape est de tester la mécanoluminescence de ces composites et de comparer l'effet de la matrice sur l'intensité.

2.4 Mécanoluminescence

La mécanoluminescence des composites synthétisés par SPS a ensuite été testée. Les échantillons ont été découpés et polis pour obtenir un parallélepède de dimensions identiques à celles du composite SAOED/Napoli.

Une mesure de la décroissance de la photoluminescence a tout d'abord été effectuée sur les échantillons pour vérifier que les particules ont toujours la même photoluminescence. La figure 2.24 regroupe les décroissances pour les composites SPS ainsi que les spectres du composite à matrice Napoli et celui des particules seules. Les échantillons ont été préalablement irradiés pendant 30 s à une longueur d'onde de 254 nm.

Nous observons que la décroissance du composite SPS à matrice VV est très rapide comparée à celle des particules. Pour le composite à matrice SiBZnAlY , nous avons également une décrois-

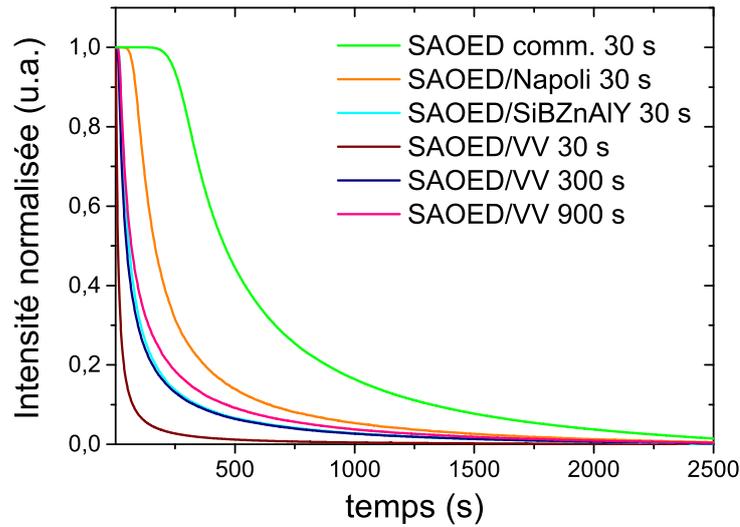


Figure 2.24 – Courbes de décroissance des composites et des particules commerciales après différents temps d'excitation à une longueur d'onde de 254 nm.

sance d'intensité plus rapide que le composite à matrice phosphatée mais qui a tout de même un temps de vie nettement inférieur. Ce résultat était prévisible, l'échantillon étant cristallisé, l'émission de la PL est alors gênée. Néanmoins, l'échantillon à matrice VV aux dimensions 4 x 4 x 4 mm³ est translucide et si l'on regarde son spectre de transmission (Fig. 2.25), le verre à vitre transmet dans le visible. Il ne s'agit donc pas d'un problème de transmission de lumière.

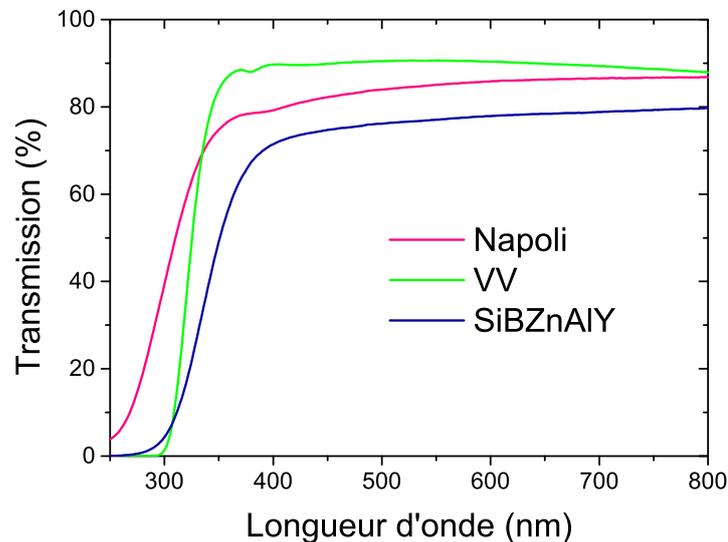


Figure 2.25 – Spectres en transmission du verre Napoli, du verre à vitre (VV) et du verre borosilicaté (SiBZnAlY). Ces spectres ont été obtenues pour des épaisseurs de verre respectives de 50 mm, 28 mm et 41 mm.

Si l'on regarde maintenant d'un peu plus près ce spectre de transmission, on s'aperçoit qu'avant 300 nm, le verre à vitre ne transmet aucune lumière. Les particules sont donc très peu excitées par une longueur d'onde à 254 nm à cause de la matrice VV. Si l'on regarde à

présent les spectres en transmission des deux autres verres (Fig. 2.25), le verre Napoli a une meilleure transmission que le verre SiBZnAlY de 7,8 % dans la gamme de longueur d'onde 400 - 800 nm ce qui explique que la décroissance de l'intensité émise du composite SAOED/Napoli soit plus lente que celle de SAOED/SiBZnAlY. Les matrices vont donc empêcher les pièges de se charger correctement en bloquant le rayonnement UV. L'intensité ML dépend du remplissage des pièges en électrons. Pour un même temps d'éclairage, le nombre de pièges remplis en électrons va donc changer d'un verre à l'autre. Il est donc difficile de comparer l'influence de la matrice si les conditions expérimentales ne sont pas similaires. L'échantillon SAOED/VV a alors été irradié pendant 300 et 900 s pour voir l'effet sur la décroissance. Une exposition de 300 s permet de rejoindre la courbe de décroissance du composite SAOED/SiBZnAlY. Pour une illumination plus longue de 900 s, le temps de vie augmente mais pas suffisamment pour atteindre celui du composite SAOED/Napoli.

Nous avons donc choisi de ne comparer que SAOED/SiBZnAlY et SAOED/VV avec des temps d'irradiation aux UV respectifs de 30 s et 300 s.

Les échantillons ont tous subi le même cycle de charge : des vitesses de charges et de décharge à 2,6 MPa/s et un maintien de 10 s à la contrainte maximale de 26 MPa. Ce cycle a été répété trois fois sur chacun des échantillons.

La figure 2.26 regroupe les trois essais pour le composite SAOED/SiBZnAlY contenant 6 % de particules. La première compression du composite génère, comme espéré, une lumière sous contrainte. Toutefois, on remarque que l'intensité a drastiquement diminué entre le premier et le second essai. La mécanoluminescence de ce composite n'est pas reproductible même avec une exposition de 30 s entre chaque essai.

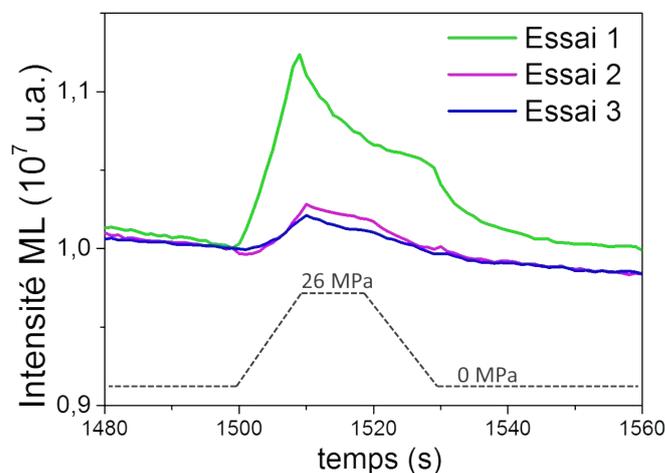


Figure 2.26 – Mécanoluminescence du composite SAOED/SiBZnAlY (6 %) synthétisé par SPS pour trois essais charge - maintien - décharge. Le cycle de charge est représenté en pointillé.

Le même comportement a été observé sur le composite SAOED/VV (Fig. 2.27). Les essais ne sont donc pas reproductibles et la mécanoluminescence des particules est faible. Cette observation nous laisse penser que les particules ont été altérées pendant la synthèse par SPS, laissant place non plus à une élastico-mécanoluminescence comme dans le cas du composite SAOED/Napoli qui est réversible mais à une plastico-mécanoluminescence.

La synthèse SPS sur le verre borosilicaté (SiBZnAlY) et le verre à vitre (VV) s'est révélé

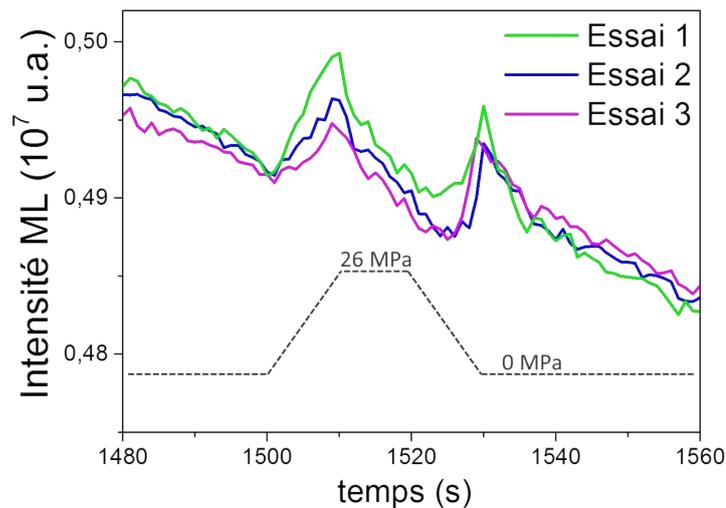


Figure 2.27 – Mécanoluminescence du composite SAOED/VV (7 %) synthétisé par SPS pour trois essais charge - maintien - décharge. Le cycle de charge est représenté en pointillé.

très prometteuse. Cette technique permet à partir de poudres de reformer des verres massifs et cela, à basses températures. Ce paramètre est un avantage car comme nous l'avons vu pour le composite à matrice Napoli, les particules se dissolvent dans un bain fondu à hautes températures. Nous avons obtenu des échantillons compacts que nous avons facilement pu mettre en forme pour comparer l'effet des différentes matrices choisies. Malheureusement, les essais réalisés sur les deux composites SAOED/SiBZnAlY et SAOED/VV ne sont pas reproductibles si nous comparons au composite SAOED/Napoli (Fig. 2.28), où une exposition aux UV permet de régénérer la mécanoluminescence, ce qui nous laisse penser que les particules ont été altérées pendant le protocole de synthèse SPS.

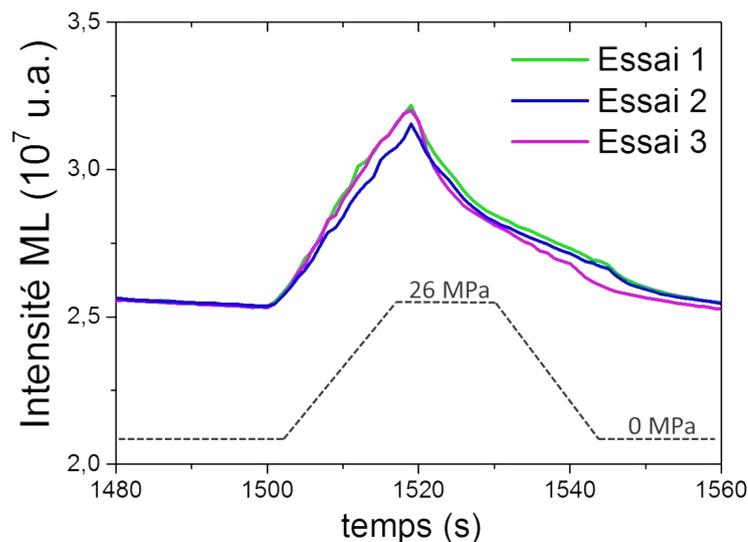


Figure 2.28 – Mécanoluminescence du composite SAOED/Napoli (7 %) synthétisé par fusion pour trois essais charge - maintien - décharge. Le cycle de charge est représenté en pointillé.

3 Synthèse des particules

En parallèle des synthèses de composites, nous avons décidé de réaliser des synthèses de particules mécanoluminescentes. Même si les particules $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy que nous achetons commercialement pour nos synthèses sont très satisfaisantes et nous permettent de synthétiser des matériaux composites de qualité, la fabrication de nos propres particules nous permettraient de jouer sur leur taille, leur couleur de luminescence et peut être même leur sensibilité à émettre de la lumière sous contrainte. Dans cette dernière partie, deux voies de synthèse vont être explorées. La première correspond à la synthèse classique par voie solide de céramiques sous atmosphère réductrice. Cette méthode est la plus utilisée pour fabriquer des particules mécanoluminescentes. La seconde plus rapide et qui s'est développée depuis ces dernières années, est la synthèse par micro-onde qui possède quelques avantages comme un temps d'élaboration beaucoup plus court. La rapidité de cette synthèse permet de tester plusieurs compositions en substituant par exemple l'atome de strontium par du baryum ou bien de calcium ou bien en changeant le dopage aux terres rares, ce qui nous permettrait de modifier les longueurs d'ondes d'émission des particules. Ces deux techniques vont être étudiées et utilisées pour préparer des particules mécanoluminescentes.

3.1 Synthèse par voie solide

La synthèse par voie solide des particules SrAl_2O_4 a été étudiée de nombreuses fois [8, 10, 12, 17, 18, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37]. Les réactifs d'oxydes sont le plus souvent utilisés mais des composés nitrurés comme $\text{Al}(\text{NO})_3$ ou $\text{Sr}(\text{NO})_3$ peuvent également servir de réactifs [35, 38]. Dans la littérature, on retrouve souvent l'utilisation d'oxyde bore sous "flux" qui joue le rôle de fondant afin d'aider et d'accélérer le frittage des poudres [12, 17, 18, 29, 33, 34, 35, 36, 37, 39]. Nag *et al.* [36] ont notamment montré que B_2O_3 semble avoir un effet important sur la stabilisation de la structure et les propriétés luminescentes du cristal SrAl_2O_4 . Dans cette étude, il permet de stabiliser certaines phases comme SrAl_2O_4 ou $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ selon la quantité de bore ajoutée. La synthèse se déroule en deux étapes. Un pré-traitement est d'abord réalisé sur les poudres de départ : SrCO_3 , Al_2O_3 , Dy_2O_3 et H_3BO_3 sont mélangés et broyés à la main dans un mortier. De l'éthanol est ajouté comme dispersant afin d'homogénéiser le mélange qui est ensuite chauffé à 1000°C pendant 4 h pour éliminer le carbone. La poudre obtenue est broyée et frittée à $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$ pendant 2h sous Ar/H_2 puis broyée et lavée à l'acide acétique pour éliminer la partie vitreuse de borate/strontium.

De nombreux articles rapportent la synthèse de SAOED en présence de B_2O_3 . Cependant, l'élaboration ne requiert pas toujours l'utilisation de cet élément. Par exemple, Zhu *et al.* [32] ont synthétisé des particules SAOED sans ajout de bore mais en utilisant de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Nous allons synthétiser des particules SrAl_2O_4 en suivant trois protocoles. Les deux premiers sont celui de Nal *et al.* [36] et Guo *et al.* [33] qui utilisent du bore. D'après l'étude de Nal *et al.* [36], la phase SrAl_2O_4 est stabilisée pour un pourcentage molaire en bore de 0,05 %. Le dernier protocole est réalisé sans ajout de bore mais en utilisant de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ [32] ce qui nous permettra d'observer si le bore est essentiel à l'élaboration de ces particules.

3.1.1 Protocoles de synthèse

La composition des particules que nous avons élaborées est identique à celle des poudres commerciales soit $\text{Sr}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0,02}, \text{Dy}_{0,03}$. Les composés suivants ont été utilisés : SrCO_3 (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$), Al_2O_3 (Sigma Aldrich, $\geq 98\%$), H_3AlO_3 (Sigma Aldrich), Eu_2O_3 (Aldrich Chemistry, 99,9%), Dy_2O_3 (Aldrich Chemistry, 99,9%) et B_2O_3 (Sigma Aldrich, $\geq 98\%$).

Les poudres de départ ont été préparées en suivant les protocoles expérimentaux détaillés dans les articles [32, 33, 36]. Les paramètres de préparation des poudres sont regroupés dans le tableau 2.6.

Echantillon	Composés	Bore	Broyage	Pré-traitement
SAOEDS1	$\text{SrCO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3,$	0,05 %	Manuel avec éthanol	2 h à 1000 °C
SAOEDS2	$\text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Dy}_2\text{O}_3$			
SAOEDS3	$\text{SrCO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3,$	0,05 %	Mécanique 2 x 30 min	aucun
SAOEDS4	$\text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Dy}_2\text{O}_3$			
SAOEDS5	$\text{SrCO}_3, \text{H}_3\text{AlO}_3,$ $\text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Dy}_2\text{O}_3$	0	Mécanique 4 x 30 min	aucun

Tableau 2.6 – Préparation des poudres

Les mélanges des poudres sont tout d’abord broyés puis pastillés ($\phi = 10$ mm). Ces pastilles sont ensuite placées dans un creuset en alumine. Le bore sous la forme B_2O_3 a été ajouté à deux batch pour voir son effet sur la structure des cristaux. Cet élément étant volatile au-delà de 1300 °C, un creuset sur deux est fermé pour empêcher le bore de se volatiliser.

Le frittage doit être réalisé sous une atmosphère réductrice. Pour cela, nous avons utilisé un dispositif conçu au laboratoire, le SAC (Synthèse sous Atmosphère Contrôlée). Cette enceinte possède un four pouvant monter jusqu’à une température de 1600 °C ainsi qu’un four de recuit. Elle est tout d’abord mise sous vide secondaire avant d’introduire le gaz (Argon, Azote/Hydrogène). Dans notre cas, un mélange 95% N_2 - 5% H_2 est nécessaire.

Echantillon	T_{frittage}	t_{frittage} (h)	Décarbonatation	Creuset alumine
SAOEDS1	1300	2	non	ouvert
SAOEDS2	1300	2	non	fermé
SAOEDS3	1400	3	900, 1 h	ouvert
SAOEDS4	1400	3	900, 1 h	fermé
SAOEDS5	1300	3	900, 1 h	ouvert

Tableau 2.7 – Paramètres de frittage des poudres.

Le tableau 2.7 regroupe les températures et les temps de frittage. Les pastilles n’ayant pas subi de pré-traitement thermique lors de la préparation des poudres (SAOEDS 3, 4 et 5) ont une étape de décarbonatation à 900 °C pendant 1 h.

Les matériaux obtenus après ces frittages sont observables sur la figure 2.29. Comme nous pouvons le voir, il y a des différences suivant les protocoles suivis. La présence ou non d’un couvercle sur le creuset d’alumine ne semble pas avoir eu d’effet sur le frittage à première vue.



Figure 2.29 – Images des particules frittées sous atmosphère réductrice.

Nous allons maintenant caractériser ces poudres céramiques afin de déterminer si leur structure cristalline, leur luminescence et leur composition sont identiques aux particules commerciales $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$, et surtout si elles sont, elles aussi, mécanoluminescentes.

3.1.2 Caractérisations des particules

3.1.2.1 Composition

Des analyses de composition ont été effectués au Centre de Microscopie Électronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA) de l'Université de Rennes 1. La microscopie à balayage (MEB) repose sur l'interaction des électrons avec la matière. Elle permet, comme son nom l'indique, de balayer la surface d'un échantillon à analyser grâce à un faisceau d'électrons et d'en obtenir des images. Ces images sont formées à l'aide des émissions électroniques de surface (électrons secondaires ou rétrodiffusés).

Dans notre cas, les images ont été prises en électrons rétrodiffusés (Fig. 2.30, 2.31 et 2.32). Les pastilles ont été préalablement cassées pour pouvoir analyser la composition au centre de la pastille.

Elément	Sr	Al	O	Eu	Dy
% atomique	13,57	28,57	57,14	0,29	0,43

Tableau 2.8 – Pourcentage atomique théorique de la composition $\text{Sr}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0,02}\text{Dy}_{0,03}$.

L'intensité des électrons rétrodiffusés dépend essentiellement du numéro atomique des éléments de surface. Il est alors possible de distinguer plusieurs zones plus ou moins contrastées suivant la composition. C'est ce que nous pouvons observer sur nos échantillons. Les matériaux SAOEDS1, SAOEDS2, SAOEDS3 et SAOEDS4 ont des textures similaires (Fig. 2.30 et Fig. 2.31). Ils semblent constitués de différences phases et de pores (visibles en noir sur les images) dont le diamètre est variable.

Une analyse de ces zones permet de déterminer leurs compositions qui sont regroupées sur la figure 2.30 (c), (d) et la figure 2.31 (c), (d) et de les comparer aux valeurs théoriques (tableau 2.8). Ces valeurs correspondent aux pourcentages atomiques des éléments de la composition $\text{Sr}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0,02}\text{Dy}_{0,03}$ qui est celle des particules commerciales.

L'analyse de la phase 1, repérée sur les figures 2.30 et 2.31, indique un taux élevé de dysprosium (entre 11 et 13%) très supérieur au pourcentage théorique (0,43%). Nous pouvons également constater une nette déficience en strontium ($\leq 1,6$ %). À l'inverse, les zones les plus sombres repérées en 2, ne contiennent pas ou très peu de dysprosium.

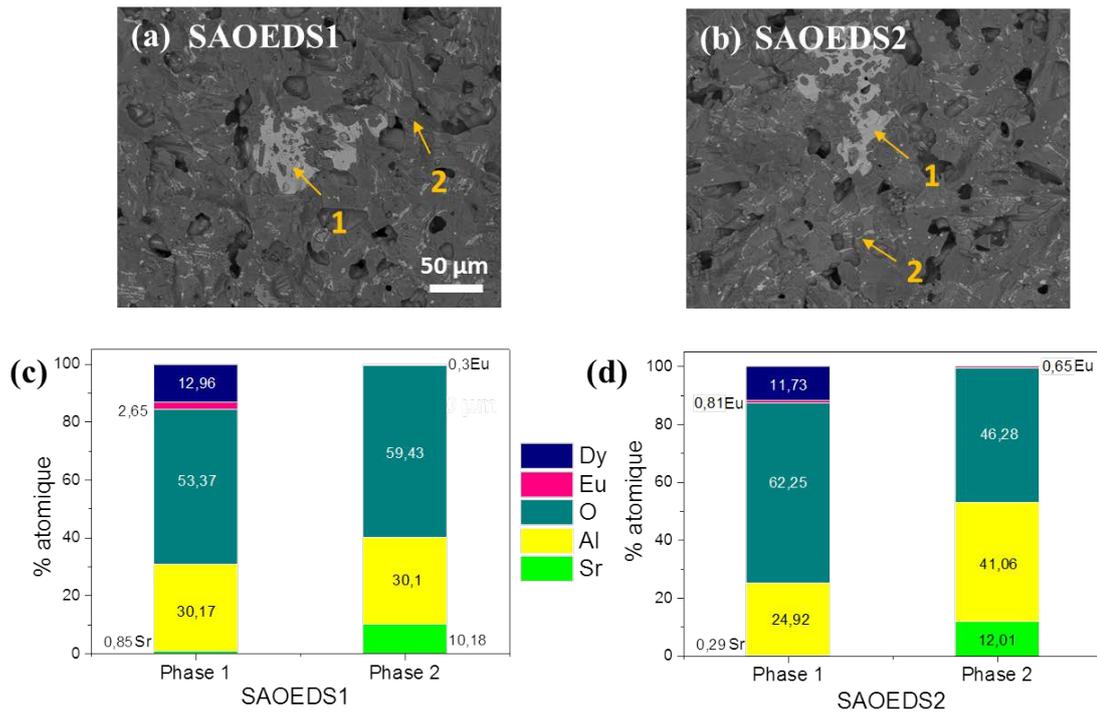


Figure 2.30 – Images MEB (a) et (b) des particules SAOEDS1 et SAOEDS2 synthétisées. Les pourcentages atomiques des phases 1 et 2 indiquées sur les images de SAOEDS1 et SAOEDS2 sont regroupés sur les graphiques (c) et (d).

Les pastilles SAOED3 et SAOEDS4 sont composées d’une troisième phase, repérée en 3 sur les images (a) et (b) (Fig. 2.31). L’analyse révèle que cette zone est appauvrie en aluminium de moitié, soit 14%.

La pastille SAOEDS5 a, quant à elle, une texture très différente des autres composés synthétisés (Fig. 2.32.a, b et c). L’image figure 2.32.c a été prise en électrons secondaires qui sont peu énergétiques mais sensibles au relief de la surface. Elle rend compte de l’état de surface de cette structure spongieuse très différente des autres composés qui ont plutôt une structure compacte avec très peu de pores. A fort grossissement (Fig. 2.32.c), nous observons que le matériau semble constitué d’une multitude de grains d’un diamètre d’environ 1 μm . Cette fois encore deux phases se distinguent. Après analyse, il s’est avéré que comme pour les autres composés SAOEDS, la phase 1 est riche en dysprosium (1,16 %) mais par contre, elle n’a pas de déficience en strontium (Fig. 2.32). La phase 2 ne contient pas de dysprosium et le taux d’euporium est cinq fois plus élevé que le pourcentage théorique (respectivement 1,16 % et 0,29%).

Cette analyse de composition montre que ces matériaux ne sont pas homogènes. Ils sont constitués de plusieurs phases dont certaines sont appauvries en terres rares. Les échantillons SAOEDS1, SAOEDS2, SAOEDS3 et SAOEDS4 ont notamment une déficience en dysprosium (phase 2) et en europium ce qui nous laisse penser que leurs propriétés vont être affectées par cette carence en terres rares, ces dernières étant à l’origine de la luminescence dans les aluminates de strontium que nous essayons de synthétiser. Seules les particules SAOEDS5 semblent avoir une composition proche de la composition théorique (Tableau 2.8) des particules commerciales SAOED avec également un déficit en dysprosium, elles aussi dans la phase 2 majoritaire.

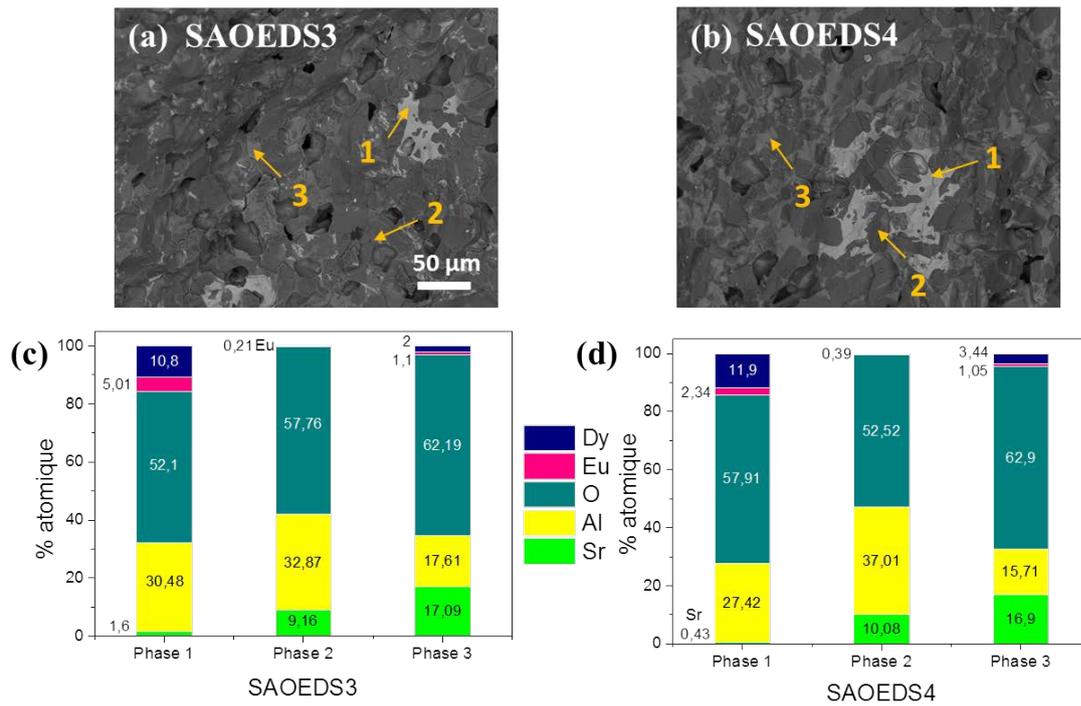


Figure 2.31 – Images MEB (a) et (b) des particules SAOEDS3 et SAOEDS4 synthétisées. Les pourcentages atomiques des phases 1 et 2 indiquées sur les images de SAOEDS1 et SAOEDS2 sont regroupés sur les graphiques (c) et (d).

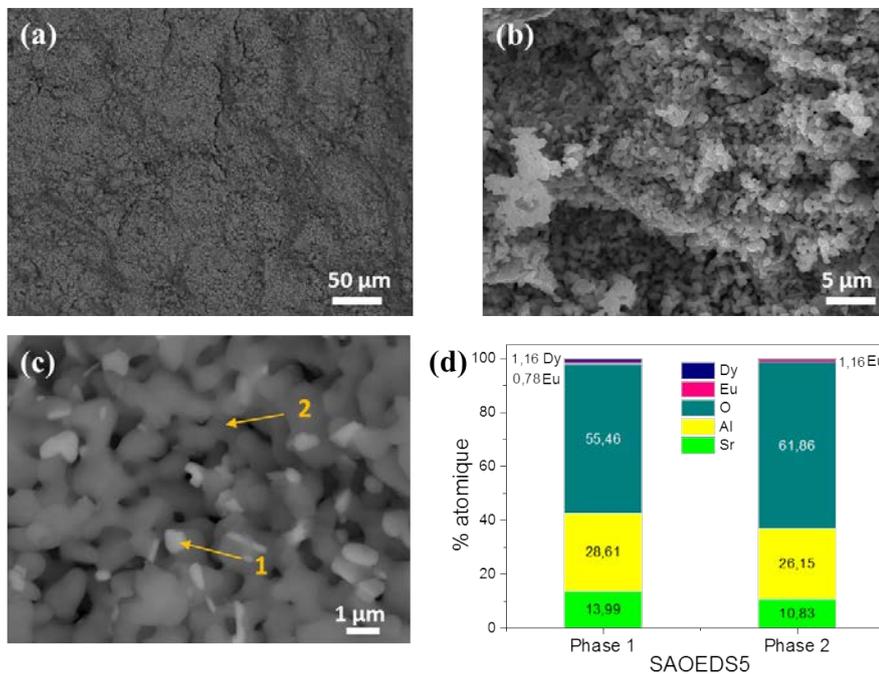


Figure 2.32 – Images MEB des particules SAOEDS5 (a), (b) et (c). Les pourcentages atomiques des phases 1 et 2 indiquées sur l'image (c) sont regroupés sur le graphique (d)

3.1.2.2 Structure cristalline

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les différents composés frittés afin de déterminer leur structure cristalline. Cette technique est très souvent utilisée pour caractériser les matériaux solides cristallins et donne des informations sur les structures, les orientations privilégiées du cristal ou encore la taille moyenne de cristallites.

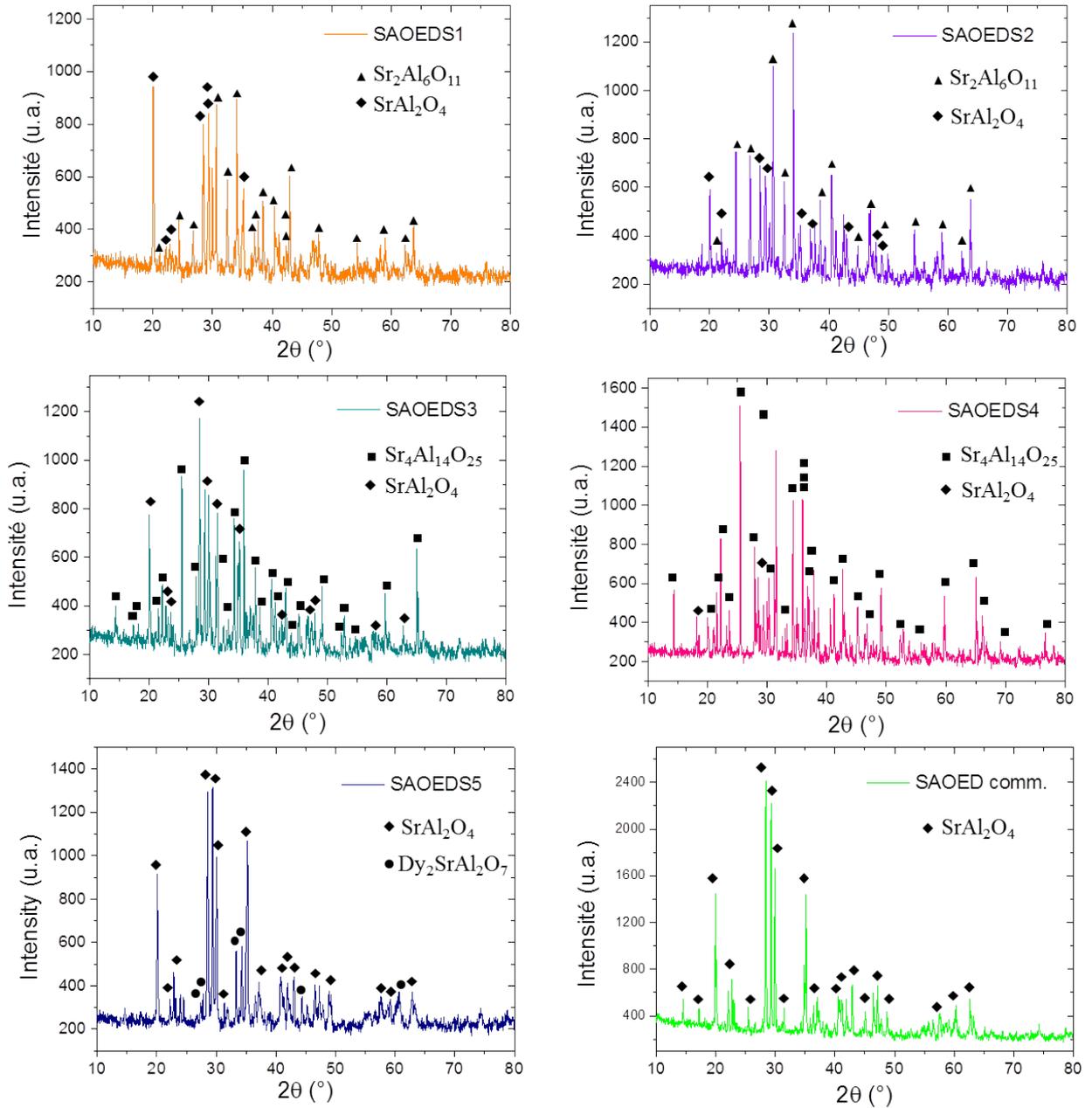


Figure 2.33 – *Diffractogrammes RX des composés SAOEDS.*

La figure 2.33 regroupe les diffractogrammes RX des matériaux SAOEDS. Le diffractogramme des particules commerciales est également représenté sur cette figure afin de le comparer facilement avec les autres. A première vue, seul le diffractogramme de SAOEDS5 semble être similaire à celui des poudres commerciales. Les pics de diffraction, identifiés à l'aide des fiches JCPDS,

correspondent à la structure monoclinique de l'aluminate de strontium SrAl_2O_4 . Seuls quelques pics ont été identifiés comme appartenant à la phase $\text{Dy}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$.

Les composés SAOEDS1 et SAOEDS2 ont des structures cristallines quasiment identiques et la différence vient de l'intensité des pics. L'analyse de leur diffractogramme révèle qu'elles sont majoritairement composées de la phase orthorhombique $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ ainsi que de la phase SrAl_2O_4 dont quelques pics ont été identifiés. En calculant les pourcentages atomiques théoriques de $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ (10,5 % Sr, 31,6 % Al, 57,9 % O), on peut identifier la phase 2 en analyse de composition (Fig. 2.30) comme étant $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$.

Pour les deux échantillons suivants, SAOEDS3 et SAOEDS4, nous pouvons voir que leur structure est très différente. Le SAOEDS4 a une structure très proche de l'aluminate de strontium $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ qui a une phosphorescence dans le bleu-vert mais qui ne présente pas de mécanoluminescence. On retrouve quelques pics qui correspondent à la phase SrAl_2O_4 . Si l'on compare également les pourcentages théoriques de $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ (9,3 % Sr, 32,6% Al, 58,1 % O) avec ceux mesurés pour la phase 2 en analyse de composition (Fig. 2.31), on retrouve des proportions très similaires.

3.1.2.3 Luminescence

Une simple exposition sous lampe UV nous a permis de voir à l'œil nu la phosphorescence des particules frittées. Suivant le protocole utilisé, les couleurs et les temps de vie changent.

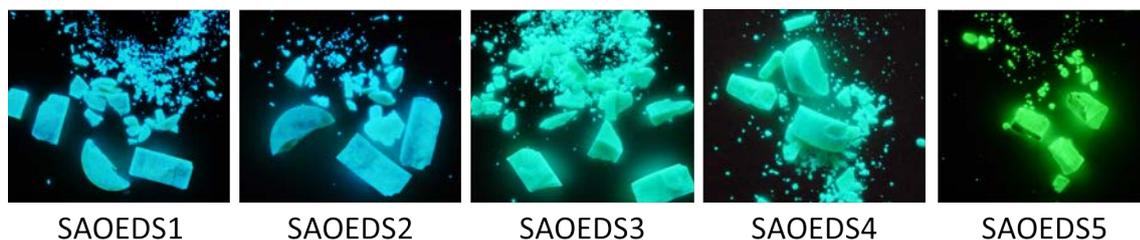


Figure 2.34 – Images des composés SAOEDS1, 2, 3, 4 et 5 après une exposition aux UV.

Les pastilles SAOEDS1, SAOEDS2 ont une luminescence bleue, les pastilles SAOEDS3 et SAOEDS4 bleu-verte tandis que la pastille SAOEDS5 a une couleur verte qui se rapproche plus des particules commerciales (Fig. 2.34). Des mesures de photoluminescence ont été réalisées sur les pastilles afin de mesurer chaque longueur d'onde d'émission.

La figure 2.35 regroupe les spectres de photoluminescence des différentes particules synthétisées ainsi que le spectre des particules commerciales (en vert) pour une excitation à 365 nm. A première vue, aucun spectre n'est identique à celui des particules commerciales. Les matériaux SAOEDS1 et SAOEDS2 ont respectivement un maximum d'émission à 471 nm et 464 nm. Ces longueurs d'onde sont situées dans la gamme bleue, ce qui concorde avec la figure 2.29.

Les pastilles SAOEDS3 et SAOEDS4 émettent respectivement à 499 nm et 509 nm. Comparé à SAOEDS1 et SAOEDS2, les longueurs d'onde se sont déplacées vers le vert, d'où une couleur d'émission bleu-verte correspondant bien à la longueur d'onde d'émission de la phase $\text{Sr}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ identifiée par DRX. Enfin, le composé SAOEDS5 a une émission maximale à 523 nm qui est donc verte. La longueur d'onde d'émission des particules commerciales étant de 518 nm, c'est le matériau qui s'en rapproche le plus. Ce résultat corrobore ceux obtenus en DRX où la phase

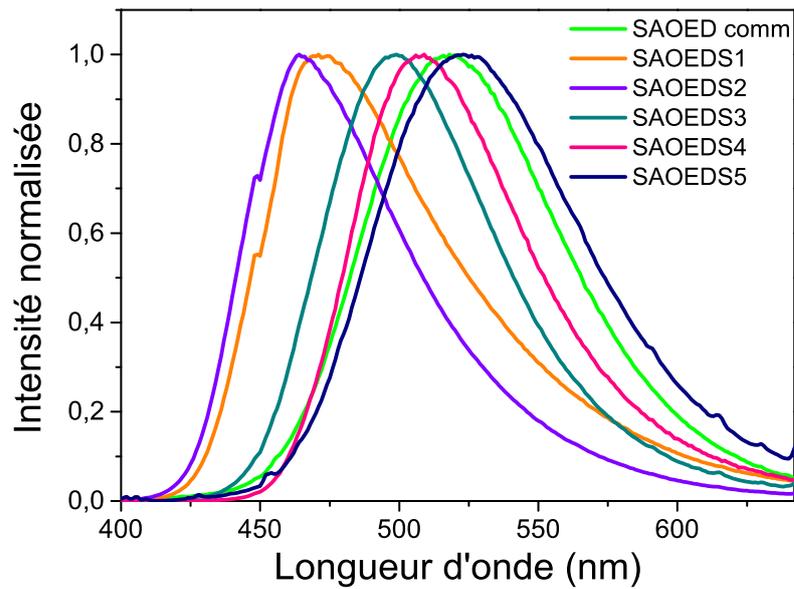


Figure 2.35 – Spectres d'émission des différentes particules synthétisées pour une excitation à 365 nm.

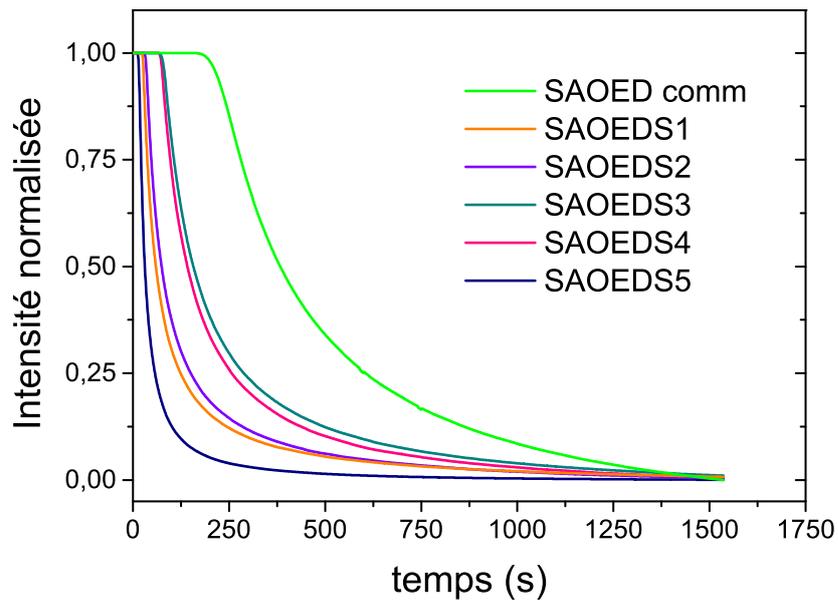


Figure 2.36 – Spectres de décroissance des différentes particules synthétisées pour une excitation à 365 nm.

SrAl_2O_4 a été identifiée.

Des mesures de décroissance de la luminescence ont également été réalisées sur les différentes particules synthétisées ainsi que sur les particules commerciales. Les courbes de décroissances sont regroupées sur la figure 2.36.

Les 5 matériaux synthétisés ont tous une durée de vie inférieure aux particules commerciales. Les échantillons SAOEDS1 et SAOEDS2 ainsi que les échantillons SAOEDS3 et SAOEDS4 ont

respectivement des décroissances similaires. Ces deux derniers sont ceux qui ont la décroissance la plus longue. Quant à SAOEDS5, bien qu'il soit, d'un point de vue structural, le plus proche des particules commerciales mécanoluminescentes, il a cependant la décroissance la plus rapide. Ce résultat s'explique par la déficience en dysprosium du matériau observée dans l'analyse en composition et montre également l'importance du dysprosium dans l'augmentation de la durée de vie de la phosphorescence, comme cela avait déjà été rapporté dans la littérature [16, 40].

3.1.2.4 Mécanoluminescence

Les particules synthétisées ont été frittées sous forme de pastilles de 10 mm de diamètre. Un test mécanique peut facilement être mis en place pour tester la mécanoluminescence des matériaux. La pastille est comprimée entre deux plaques de carbure de silicium jusqu'à une force de 200 N, après une irradiation aux UV.

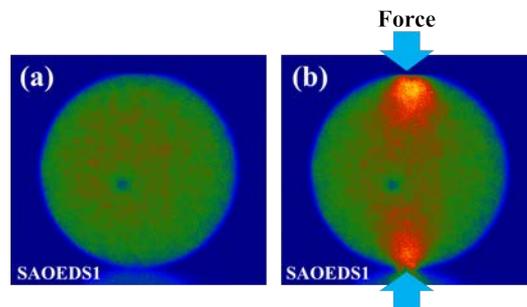


Figure 2.37 – Images de l'échantillon SAOEDS1 : (a) avant la charge et (b) sous charge de 200 N.

L'échantillon SAOEDS1 réagit bien à cette sollicitation mécanique (Fig. 2.37). Si l'on compare l'échantillon avant l'application de la charge (Fig. 2.37.a) et pendant la charge (Fig. 2.37), on observe clairement une émission de lumière localisée au niveau des zones de contact entre la pastille et les plaques de carbure. Un autre échantillon, SAOEDS2, montre également des signes de mécanoluminescence qui restent toutefois plus faibles que pour SAOEDS1 (Fig. 2.38.b).

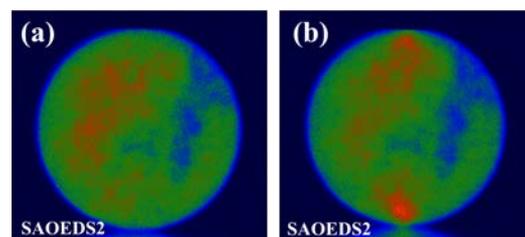


Figure 2.38 – Images de l'échantillon SAOEDS2 : (a) avant la charge et (b) sous charge de 200 N.

Pour les pastilles SAOEDS3 et SAOEDS4, cet essai n'a révélé aucune émission lumineuse. Cela peut provenir de la géométrie des pastilles qui ne permet pas un bon contact entre leurs surfaces et les plaques de carbure, empêchant la transmission de la charge réelle appliquée sur le matériau. Cela peut également provenir de la composition des pastilles à leurs surfaces. La caméra est focalisée sur une des deux faces et nous pouvons voir sur la figure 2.38 que la luminescence

n'est pas identique sur toute la surface de l'échantillon. Pour le dernier échantillon, SAOEDS5, la pastille étant trop friable, nous n'avons pas pu effectuer de test en compression.

Un second test simple peut être effectué pour déterminer si les matériaux synthétisés sont bien mécanoluminescents. Il s'agit d'un test de triboluminescence qui va nous permettre de pallier les problèmes de géométrie et /ou de focalisation de la caméra. Une partie des échantillons SAOEDS est réduite en poudre. Cette poudre est déposée sur une lame de microscope qui va être ensuite recouverte d'une seconde lame. Le glissement de ses deux lames l'une sur l'autre va créer des frottements et générer de très grandes contraintes. Si les poudres sont mécanoluminescentes, elles sont également triboluminescentes et l'on pourra facilement observer une émission lors de la friction des lames. Pour tous les composés, les particules s'illuminent lors du frottement des lames l'une contre l'autre, ils sont tous triboluminescents et donc mécanoluminescents.

3.1.3 Discussion

L'objectif de cette partie était de synthétiser des particules mécanoluminescentes similaires aux particules commerciales que nous utilisons généralement pour élaborer nos composites. Le test de triboluminescence a révélé que tous les matériaux synthétisés sont mécanoluminescents, l'objectif est donc atteint. Il existe cependant plusieurs dissemblances entre les particules suivant le protocole utilisé. L'utilisation du bore a notamment été requis car selon certaines études, il permet une meilleure réaction entre des précurseurs en jouant le rôle de fondant [12, 17, 18, 29, 33, 34, 35, 36, 37, 39], mais également de stabiliser certaines phases d'aluminate de strontium suivant la quantité de B_2O_3 ajoutée. Dans nos synthèses SAOEDS1, SAOEDS2, SAOEDS3 et SAOEDS4 ont été frittés en utilisant une très faible quantité de bore.

Dans le cas de SAOEDS1 et SAOEDS2, les analyses microscopiques et de DRX ont montré que ces matériaux sont majoritairement composés de la phase $Sr_2Al_6O_{11}$. Les longueurs d'onde d'émission en photoluminescence ont été mesurées autour de 465 nm, ce qui concorde avec les résultats rapportés par Takeda *et al.* [41] sur $Sr_2Al_6O_{11}$ qui avait également utilisé le bore sous flux. Ils ont montré que pour un ratio B/Al de 0,05, ils favorisaient la formation de cette phase. Les diffractogrammes de RX de S1 et S2 montrent la présence à la fois de la phase $SrAl_2O_4$ ainsi que la phase $Sr_2Al_6O_{11}$ mais une différence est notable lorsque l'on regarde l'intensité de chaque phase. En effet, l'intensité des pics de diffraction de la phase $Sr_2Al_6O_{11}$ est beaucoup plus élevée pour le composé S2. Les proportions en phase $SrAl_2O_4$ sont, quant à elles, beaucoup plus grandes pour le composé S1. La seule différence dans la synthèse de ces composés vient de la présence ou non d'un couvercle sur le creuset contenant les précurseurs. Le bore étant volatile autour de 1300 °C, nous voulions voir si ce détail pouvait avoir un impact sur les précurseurs lors du frittage et il semblerait que la réponse soit oui. Cet effet a également été observé sur les composés S3 et S4. Le composé S3, qui a été synthétisé sans couvercle, voit lui aussi la phase $SrAl_2O_4$ beaucoup plus développée.

A part cette différence, les composés SAOEDS3 et SAOEDS4 sont très similaires. Ils sont constitués majoritairement de la phase $Sr_4Al_{14}O_{25}$ identifiée par DRX. Les mesures de photoluminescence montrent des émissions autour de 500 nm, correspondant à une couleur bleu-verte observée également dans la littérature [42].

Ces quatre composés ont été synthétisés avec un ajout du bore, mais que se passe-t-il sans ? C'est ce que nous allons voir avec le composé SAOEDS5 qui n'a pas bénéficié de synthèse sous

flux de bore. Les analyses DRX ont révélé que, parmi tous les autres matériaux synthétisés, c'est lui qui a la structure cristalline la plus proche de celle des poudres commerciales, soit SrAl_2O_4 . Quelques pics de diffraction correspondant à la phase $\text{Dy}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ ont été identifiés sur le diffractogramme de SAOEDS5 mais l'analyse en composition ne confirme pas la présence de cette phase à forte concentration en dysprosium. Néanmoins, la déficience en dysprosium de la phase 2 semble avoir un impact sur les propriétés de phosphorescence. Le rôle du dysprosium dans la durée de vie de la phosphorescence a été étudié plusieurs fois et semble être le meilleur co-dopant comparé aux autres terres rares telles que le néodyme, le praséodyme ou encore le terbium [43] pour augmenter le temps de vie d'un phosphore.

Enfin, outre les différences observées au niveau de la structure et des propriétés de luminescence, l'aspect morphologique des poudres est également notable. Les particules SAOEDS5 sont constituées d'un ensemble de grains d'environ $1 \mu\text{m}$ agglomérés et formant un réseau "corail". Les autres composés ont au contraire une surface continue, d'aspect "amorphe". Nous pouvons expliquer cela par la présence du bore qui, en fondant à la température de synthèse, a lié tous les précurseurs entre eux.

Nous sommes parvenus à synthétiser des particules mécanoluminescentes par voie solide et sous atmosphère réductrice. Sur les cinq échantillons préparés, nous avons constaté que seulement un seul d'entre eux a une structure très proche de SrAl_2O_4 et il est également le seul à ne pas présenter de bore dans son protocole de synthèse. Dans les autres composés, on retrouve d'autres aluminates de strontium $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}$ et $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ et quelques traces de SrAl_2O_4 mais suffisantes pour permettre aux matériaux d'être mécanoluminescents. Le bore joue en effet un rôle sur la formation de certains aluminates de strontium mais également sur la morphologie des particules.

3.2 Synthèse par micro-onde

L'utilisation du micro-onde pour la synthèse de particules céramiques s'est développée ces dernières années notamment dû à la rapidité d'élaboration.

Cette synthèse est rendue possible par l'utilisation de l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) qui se décompose en Al_2O_3 et H_2O . Sous l'effet des ondes micro-ondes, les molécules d'eau vont s'agiter et augmenter la température à l'intérieur du four. Dans le cas des aluminates de strontium que nous voulons synthétiser, une atmosphère réductrice est requise afin de réduire l'euprium trivalent en europium divalent. Le mélange des gaz H_2/N_2 étant impossible à utiliser tel que nous l'avons fait par voie solide, c'est le charbon actif qui va jouer ce rôle.

Par exemple, Zhang *et al.* [44] ont étudié la synthèse de particules d'aluminate de strontium $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Eu, Dy par micro-onde. Les poudres des précurseurs sont broyées pendant 1 h puis insérées dans un creuset d'alumine. Ce creuset est ensuite placé dans un second creuset d'alumine plus grand contenant de l'oxyde de fer Fe_3O_4 et du charbon actif. Le fer permet d'augmenter la température à l'intérieur du gros creuset et le charbon, quant à lui, crée l'atmosphère réductrice nécessaire à la formation d'ions Eu^{2+} . Ishigaki *et al.* [45] ont également élaboré des particules SrAl_2O_4 :Eu, Dy par micro-onde mais sans utiliser $\text{Al}(\text{OH})_3$ mais Al_2O_3 . Les précurseurs sont mélangés au mortier avec de l'éthanol puis le mélange est pastillé et mis dans un creuset en alumine avec un morceau de charbon actif qui créera l'atmosphère réductrice. Le creuset est chauffé avec une puissance de 500 W pendant 30 min. Dans ces deux exemples respectifs, des

particules $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}$, Dy et $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy de tailles micrométriques ont été obtenues avec des propriétés de luminescence semblables à celles des particules synthétisées par voie solide.

Nous avons donc choisi pour la suite de cette étude d'utiliser le charbon actif pour réduire l'euporium Eu^{3+} en europium Eu^{2+} ainsi que l'hydroxyde d'aluminium pour activer la réaction.

3.2.1 Protocole

La synthèse par micro-onde nous a amené à fabriquer un "hot pot", c'est à dire une enceinte en alumine réfractaire qui va nous permettre de contenir la chaleur lors de la mise en route du micro-onde. A l'intérieur de ce hot pot, un plus petit creuset en alumine est inséré et dans lequel du charbon actif ainsi qu'un second creuset en nitrure de bore contenant le mélange de poudres réactives. Le charbon actif va nous permettre comme nous l'avons vu, de créer l'atmosphère réductrice et va également produire de la chaleur en absorbant le rayonnement des micro-ondes.

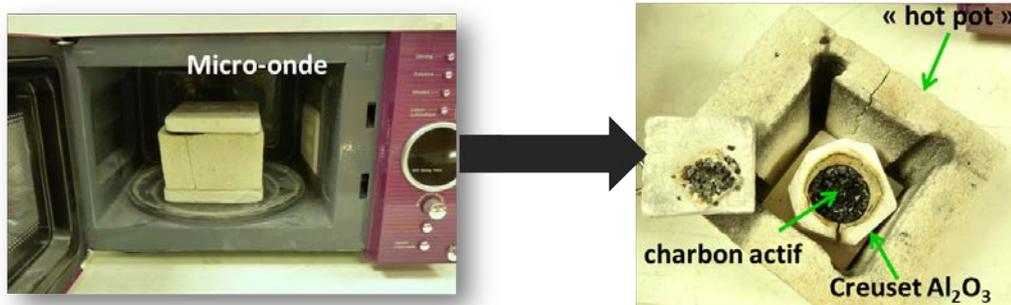


Figure 2.39 – *Dispositif expérimental de la synthèse par micro-onde.*

Le creuset ainsi que le hot-pot sont fermés à l'aide de couvercles d'alumine et le tout est placé dans le four micro-onde. (Fig. 2.39). Le four micro-onde que nous utilisons est un four domestique d'une fréquence 2,45 GHz et d'une puissance maximale de 800 W.

La première composition choisie est identique à celle des particules commerciales, soit $\text{Sr}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0,02}, \text{Dy}_{0,03}$. Les précurseurs utilisés pour cette synthèse sont le carbonate de strontium SrCO_3 (Sigma Aldrich, >99,9%), l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Aldrich, >99,9%), l'oxyde d'euporium Eu_2O_3 (Aldrich Chemistry, >99,9%) et l'oxyde de dysprosium Dy_2O_3 (Aldrich Chemistry, >99,9%). Ils sont broyés en utilisant un broyeur Retsch PM100/Crusher pendant 30 min à une puissance de 30% afin d'obtenir un mélange homogène. Le protocole de synthèse a été optimisé en jouant sur le niveau de puissance et le temps de chauffe. Pour une puissance de 800 W pendant 10 min, nous arrivons à obtenir des particules céramiques SAOED (Fig. 2.40).

D'autres compositions ont pu être synthétisées en remplaçant le strontium par du baryum ou bien du calcium, soit $\text{Ba}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0,02}, \text{Dy}_{0,03}$ (BAOED) ainsi que $\text{Ca}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0,02}, \text{Dy}_{0,03}$ (CAOED) (Fig. 2.40). Des particules uniquement dopées à l'euporium ont également été élaborées pour regarder l'effet du dopage sur les propriétés de phosphorescence et qui ont pour composition $\text{Sr}_{0,98}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0,02}$ (SAOE).



Figure 2.40 – Images des particules céramiques synthétisées par micro-onde : SrAl_2O_4 : Eu, Dy (SAOED), BaAl_2O_4 : Eu, Dy, (BAOED), CaAl_2O_4 : Eu, Dy (CAOED) et SrAl_2O_4 : Eu (SAOE).

3.2.2 Caractérisations des particules

3.2.2.1 Structure cristalline

La figure 2.41 regroupe les diffractogrammes RX des composés synthétisés par micro-onde. Pour les échantillons SAOE et SAOED, l'identification des pics de la phase est attribuée à la structure monoclinique SrAl_2O_4 .

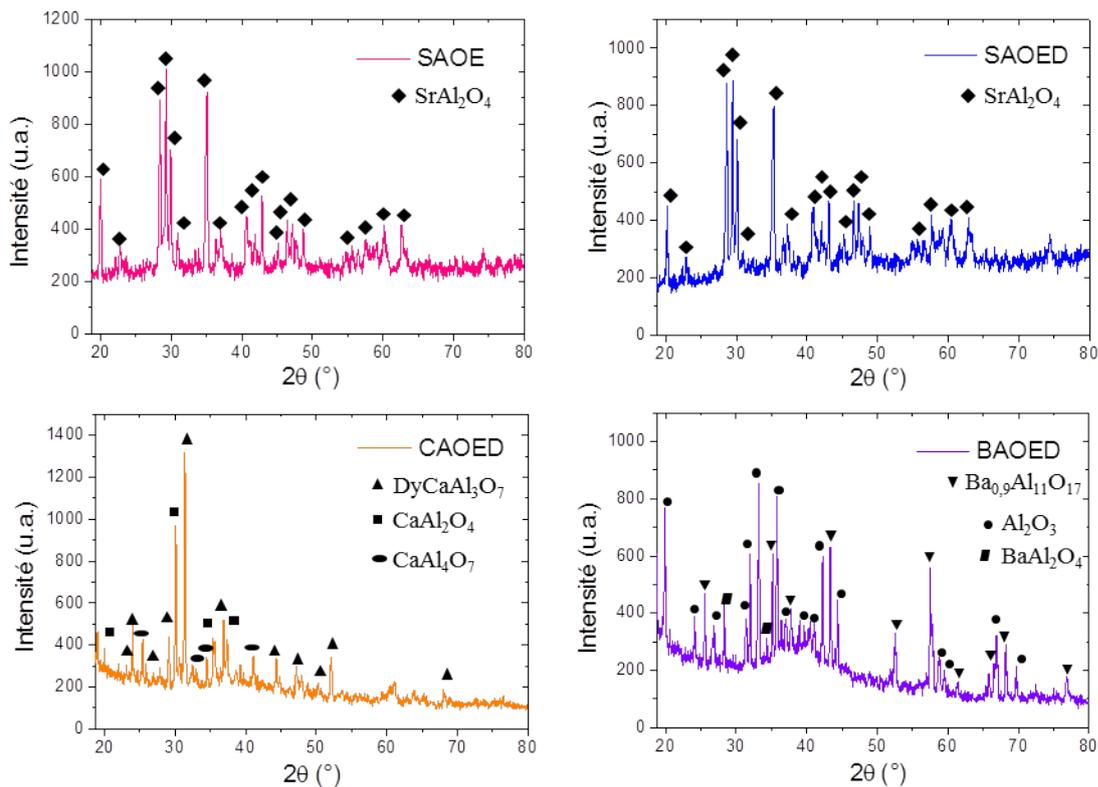


Figure 2.41 – Diffractogrammes RX des particules SAOE, SAOED, CAOED et BAOED.

Pour CAOED, la phase majoritairement présente est l'oxyde $\text{DyCaAl}_3\text{O}_7$. On trouve également deux autres phases dont celle désirée, CaAl_2O_4 mais les pics de diffraction sont peu nombreux ce qui tend à dire que la phase est présente en très faible quantité. Pour BAOED,

l'analyse par DRX nous révèle que la phase majoritaire est l'alumine Al_2O_3 , et deux autres phases sont également identifiées comme étant BaAl_2O_4 et $\text{Ba}_{0,9}\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$. Les précurseurs n'ont donc pas totalement réagi entre eux.

3.2.2.2 Luminescence

Après une exposition sous UV, la phosphorescence des échantillons s'observe à l'œil nu (Fig. 2.42). Les particules SAOED et SAOE émettent dans le vert comme on peut s'y attendre. Le composé CAOED émet dans le bleu mais aucune phosphorescence n'est visible pour le matériau BAOED.

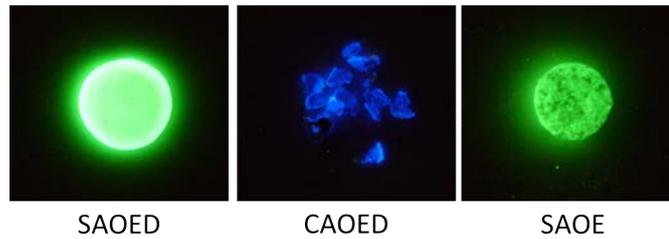


Figure 2.42 – Images des particules céramiques synthétisées par micro-onde après une exposition aux UV.

Des analyses de photoluminescence ont été effectuées afin de déterminer les longueurs d'onde d'excitation et d'émission des échantillons (Fig. 2.43).

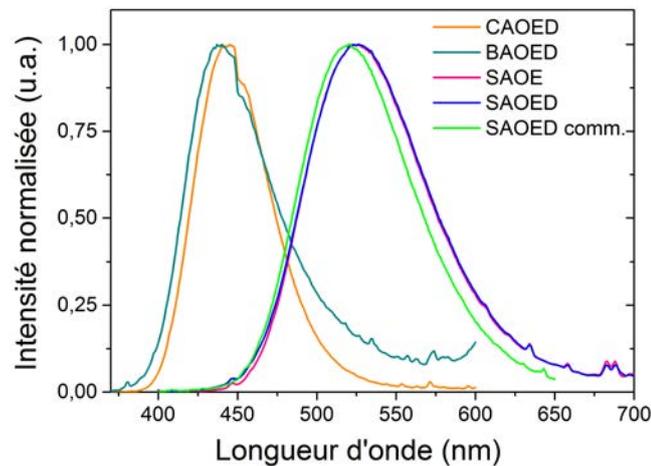


Figure 2.43 – Spectres d'émission des particules SAOE, SAOED, CAOED, BAOED et des particules commerciales (SAOED comm.) pour une excitation à 365 nm.

Nous observons que les particules SAOED et SAOE ont une photoluminescence identique avec émission maximale de 525 nm dans le vert. Cette émission est proche de celle des particules commerciales qui est maximale à 518 nm. Pour les composés CAOED et BAOED, l'émission est décalée dans le bleu avec une émission maximale respectivement à 446 nm et 439 nm. Dans le cas de CAOED, ce résultat est cohérent avec les études menées sur le composé [46, 40]. BAOED est donc fluorescent mais à une longueur d'onde différente de celles rapportées dans la littérature [46, 47], qui est plus autour des 500 nm.

Des mesures de décroissance ont également été effectuées (Fig. 2.44). Nous remarquons que la décroissance de CAOED est très rapide, et en intégrant la courbe, nous obtenons un temps de décroissance t_d de 4,56 s. De même pour SAOE, le temps t_d est de 56,9 s, ce qui reste relativement court comparé aux particules SAOED synthétisées et commerciales dont les temps de décroissance sont de 196 s et 327 s.

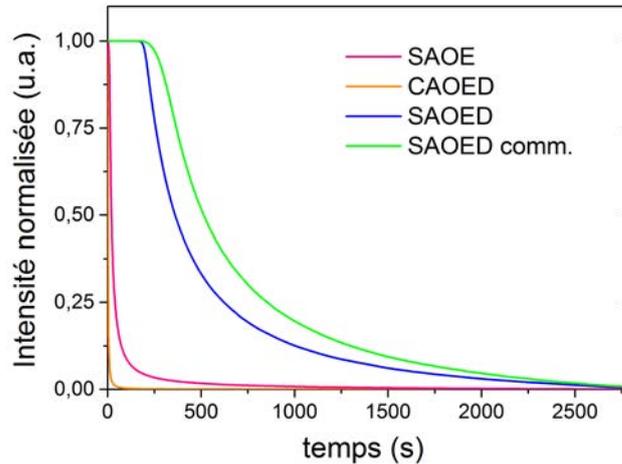


Figure 2.44 – Courbes de décroissance d'intensité pour les particules SAOE, SAOED, CAOED et des particules commerciales (SAOED comm.) après une excitation à 365 nm pendant 30 s.

Le remplacement de Sr par Ca a donc entraîné la modification de la longueur d'onde d'émission, passant du vert pour le strontium au bleu pour le calcium. Si l'on regarde à présent l'intensité de CaAl_2O_4 après une irradiation aux UV, celle-ci décroît très rapidement (~ 5 s) ce qui tend à montrer que ce changement de cation dans la structure influe également sur les propriétés de phosphorescence. Le dopage aux terres rares va, lui aussi, jouer sur le temps de décroissance. Le matériau SAOE, uniquement dopé à l'euporium, a une phosphorescence beaucoup plus courte que SAOED qui est dopé europium/dysprosium, ce qui nous montre le dysprosium permet d'allonger le temps de vie de la phosphorescence.

3.2.2.3 Mécanoluminescence

Pour tester la mécanoluminescence, nous avons repris la méthode simple du glissement de deux lames de microscope l'une sur l'autre entre lesquelles sont placées les particules. Le composé BaAl_2O_4 n'étant pas phosphorescent, la ML n'a pas été testée, car comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, le mécanisme de ML repose sur celui de la phosphorescence. Le test sur le composé $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ n'a pas été concluant. Aucune mécanoluminescence n'a été observée ce qui était prévisible aux vues des phases cristallines identifiées par DRX. De plus, aucune étude n'a jusqu'à présent rapporté la mécanoluminescence de ce composé. Les particules à base de strontium (SAOED et SAOE) sont, quant à elles, bien mécanoluminescentes, ce qui concorde avec les résultats obtenus en DRX et l'analyse des propriétés de luminescence effectués jusqu'ici.

3.2.3 Discussion

Pour les compositions SAOE et SAOED, la synthèse des particules par micro-onde semble avoir bien fonctionné. Les phases correspondent à la structure monoclinique SrAl_2O_4 et sont

mécanoluminescentes. SAOE et SAOED ont une photoluminescence identiques, le dysprosium n'a donc pas d'effet sur la longueur d'onde d'émission. Il va, par contre, influencer sur la durée de vie de la phosphorescence. Les particules dopées à l'euporium ont une décroissance de 56,9 s contre 327 s pour les particules dopées europium/dysprosium. Cette observation a également été faite par Lü *et al.* [43] et Clabau *et al.* [19] ont expliqué cet effet par une augmentation de la profondeur des pièges.

Les composés BAOED et CAOED semblent plus difficiles à synthétiser. Le protocole de synthèse étant identique à celui des particules SAOED, certains paramètres comme le temps et la puissance du micro-onde sont à réajuster. L'ajout de bore comme fondant pourrait également être considéré pour favoriser la réaction entre les précurseurs comme dans le cas de la synthèse par voie solide. Cette synthèse rend bien compte de l'effet de la structure sur la couleur de luminescence. SrAl_2O_4 émet dans le vert tandis que CaAl_2O_4 et BaAl_2O_4 émettent autour de 440 nm, soit dans le bleu. L'environnement de l'atome divalent Eu^{2+} a donc un impact direct sur longueur d'onde d'émission.

La voie de synthèse par micro-onde est un moyen rapide de synthétiser des particules mécanoluminescentes. La prochaine étape est donc de les synthétiser en plus grande quantité et de les ajouter à la matrice Napoléon. Nous pourrions ainsi comparer l'effet du dysprosium sur la ML comme l'on fait Yun *et al.* [10].

4 Conclusion

Ce chapitre, portant sur la synthèse de matériaux mécanoluminescents, se conclue sur un résultat positif. Nous sommes parvenus à synthétiser des particules mécanoluminescentes $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy avec des propriétés proches des particules commerciales. Il nous est maintenant possible de synthétiser entièrement le composite, ce qui sera la prochaine étape du projet. La synthèse par micro-onde est une technique d'élaboration rapide qui est adaptée à la synthèse de particules SrAl_2O_4 mais dont le protocole reste à améliorer pour les aluminates de baryum et de calcium.

Les deux premières parties se sont orientées vers la synthèse des composites à matrice verre. Nous avons synthétisé un premier composite par la méthode fusion-trempe. Le protocole a été optimisé pour obtenir un matériau translucide où les particules sont dispersées de façon homogène grâce aux deux traitements thermiques : le traitement de déshydratation et le traitement à fusion.

Un des objectifs de cette partie était de pouvoir comparer l'effet de la matrice sur les particules. Nous avons choisi deux systèmes vitreux qui ont des modules de Young plus élevés que le verre Napoléon : un verre borosilicaté $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ avec un module de 104 GPa et un verre sodocalcique, également appelé verre à vitre (VV), avec un module de Young de 72 GPa. Nous avons utilisé la technique de frittage SPS qui permet de synthétiser des matériaux sous pression, permettant ainsi d'abaisser les températures de synthèse (autour 620 °C pour SiBZnAlY et autour de 610 °C pour le verre à vitre pour des températures de fusion respectives à 1250 °C et 1450 °C). Ces plus faibles températures de synthèse nous permettent d'incorporer les particules $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy dans une matrice en limitant leur dissolution, comme cela a été le cas lors de la synthèse du composite SAOED/Napoléon.

Afin de tester la mécanoluminescence de ces composites obtenus par frittage, nous avons mis en place un essai de compression uniaxiale, avec un cycle de chargement simple (charge - maintien

- décharge). Nous avons observé que l'intensité diminuait avec le nombre d'essais et cela malgré une ré-exposition aux UV entre chaque cycle. L'hypothèse la plus probable est que nous avons endommagé les particules lors de la synthèse des composites. L'application d'une contrainte provoque une déformation irréversible qui laisse penser à de la plastico-mécanoluminescence. Dans le cadre de notre analyse mécanique sur la mécanoluminescence, nous avons besoin de réaliser des essais reproductibles. Les premiers essais sur le composite SAOED/Napoli, ont très bien répondu à une sollicitation de compression uniaxiale et aucune baisse d'intensité n'a été remarquée comme dans le cas des deux autres composites. Il semble donc être le parfait candidat pour répondre à ce critère et nous allons l'utiliser dans la suite de cette étude.

Chapitre 3

Mécanoluminescence du composite

Le composite à matrice phosphate que nous avons synthétisé émet une lumière verte sous contrainte. Ce chapitre est consacré à l'étude de la mécanoluminescence du composite sous un aspect mécanique. La mise en place de différents essais mécaniques comme la compression uniaxiale, l'indentation ou encore la torsion va nous permettre de comprendre l'origine de ce phénomène physique. L'un des objectifs de cette thèse est également de relier la contrainte à l'intensité émise. La compréhension du mécanisme va nous permettre de corrélérer ces deux grandeurs et de proposer un modèle mécanique capable de prédire les variations d'intensité suivant le type de sollicitations mécaniques appliquées.

Sommaire

1	Que la lumière soit !	57
1.1	Rappel de mécanique	57
1.2	Compression uniaxiale	61
1.3	Indentation sphérique	61
1.4	Hautes pressions (HP)	63
1.5	Torsion	64
1.6	Et la lumière fut...une histoire de ver(re) luisant ?	66
2	Modélisation de la mécanoluminescence	67
2.1	Approche	68
2.2	Ecriture du modèle	70
3	Nouveau mécanisme	74
3.1	Conditions expérimentales	74
3.2	Intensité à la décharge	74
3.3	Récapitulatif	80
4	Origine de la mécanoluminescence	82
4.1	Champ de pression	82
4.2	Cisaillement	83
4.3	Discussion	85
5	Etude théorique de SrAl_2O_4	87
5.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	88
5.2	Propriétés structurales et électroniques de SrAl_2O_4	88
5.3	Elaboration du modèle structural	89

5.4	Lacunes d'oxygène	91
5.5	Remplissage électronique du piège	94
5.6	Pression et pièges	95
5.7	Et maintenant ?	96
6	Conclusion	98

1 Que la lumière soit !

Le composite à matrice phosphate a été mis en forme et utilisé pour divers essais mécaniques qui vont nous permettre dans un premier temps de modéliser l'intensité de la mécanoluminescence et dans un deuxième temps de déterminer l'origine de ce phénomène. En effet, les précédentes études ont fait l'hypothèse que lors de l'application d'une contrainte pour un essai en compression uniaxiale, un champ électrique se créerait et permettrait à l'électron de se dépiéger. Dans un tel essai, deux types de contraintes peuvent être générés : des contraintes de pression isostatique et des contraintes de cisaillement. Pour mieux comprendre la différence entre ces deux types de contrainte, nous allons commencer cette partie par des rappels de mécanique.

1.1 Rappel de mécanique

1.1.1 Contraintes dans les matériaux

Une contrainte s'exprime comme le ratio d'une force (Newtons) et d'une surface (m^2) et son unité est le Pascal (Pa). En mécanique, on utilise plus communément le méga-Pascal, soit MPa ($N.mm^{-2}$). Suivant le type de sollicitations mécaniques, la force s'exerce sur le matériau dans une seule et unique direction (sur un seul axe) comme pour des essais de traction/compression mais dans la majeure partie des cas, cette force s'exerce de façon multi-axiale.

Isolons un volume élémentaire cubique dV . Il possède deux facettes orientées par \vec{x} et $-\vec{x}$, deux autres par \vec{y} et $-\vec{y}$ et deux dernières par \vec{z} et $-\vec{z}$. On peut par exemple choisir d'isoler la face orientée par \vec{x} et d'appliquer une force normale (colinéaire à \vec{x}). Cette force de norme dF peut être assimilée à une force de traction ou de compression qui va s'exercer sur une surface élémentaire notée dS , où $dS = dydz$. Pour respecter l'équilibre du solide, la face orientée par $-\vec{x}$ subit la même force. Cette force génère une contrainte dans dV que l'on note σ_{xx} .

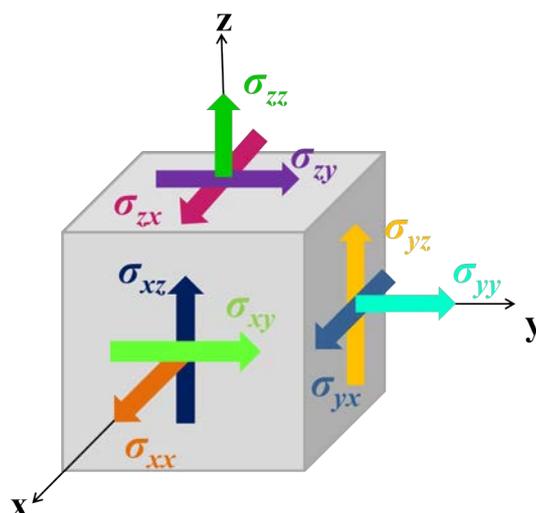


Figure 3.1 – Contraintes normale et de cisaillement sur un volume élémentaire.

Le premier indice indique la normale à la surface et le second la direction de la force. Cette

contrainte va donc s'exprimer comme le ratio de la force dF et de la surface où elle s'applique dS , soit :

$$\sigma_{xx} = \frac{dF}{dS} = \frac{dF}{dydz} \quad (3.1)$$

Il est également possible d'appliquer une force tangentielle à la surface dS qui peut être orientée selon \vec{y} ou bien selon \vec{z} et qui génère respectivement une contrainte σ_{xy} ou σ_{xz} . Ces contraintes sont appelées contraintes de cisaillement. Pour le vecteur \vec{x} , il existe donc trois contraintes possibles (σ_{xx} , σ_{xy} et σ_{xz}). En suivant le même raisonnement que pour la face orientée suivant \vec{x} , nous pouvons également définir 6 contraintes supplémentaires pour les vecteurs \vec{y} et \vec{z} : σ_{yy} , σ_{yx} et σ_{yz} pour la face orientée selon \vec{y} et σ_{zx} , σ_{zx} et σ_{zy} pour la face orientée selon \vec{z} .

Le principe fondamental de la statique (PFS) énonce l'équilibre des forces et de leurs moments correspondants. On peut alors montrer que :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \text{ (2}^{\text{e}} \text{ loi de Cauchy)}$$

Par exemple: $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$ ou $\sigma_{yz} = \sigma_{zy}$. Il n'existe donc que six termes de contraintes indépendants:

$$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}, \sigma_{xz} \text{ et } \sigma_{yz}.$$

Les contraintes générées lors d'un essai mécanique s'expriment sous la forme d'une matrice qui contient les termes de contraintes et que l'on appelle tenseur des contraintes :

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}_{\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}} \quad (3.2)$$

On note $Tr(\tilde{\sigma})$ la trace du tenseur des contraintes qui correspond à la somme des termes diagonaux ($\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$).

Dans tout type d'essai mécanique, la contrainte générée se décompose en une compression isostatique et du cisaillement. La compression isostatique se traduit par l'application d'une pression homogène sur toute la surface d'un solide. Un exemple simple est un objet qui se trouve dans l'air. Il subit la pression atmosphérique sur toute sa surface. La pression isostatique (p) se déduit du tenseur des contraintes par:

$$p = \frac{1}{3} Tr(\tilde{\sigma}) \quad (3.3)$$

On appelle "partie sphérique" la partie du tenseur de contrainte qui ne fait référence qu'à la pression isostatique, et on la notera \tilde{S} :

$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} p & 0 & 0 \\ 0 & p & 0 \\ 0 & 0 & p \end{pmatrix}_{\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}} = \frac{1}{3} \text{Tr}(\tilde{\sigma}) \tilde{I} \quad (3.4)$$

et où \tilde{I} est la matrice identité telle que :

$$\tilde{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}} \quad (3.5)$$

L'autre partie du tenseur des contraintes, que l'on appelle "partie déviatorique" correspond au cisaillement et est égale à $\tilde{\sigma} - \tilde{S}$.

Prenons l'exemple d'un essai en compression. On applique une force normale selon \vec{x} . Le tenseur des contraintes vaut donc :

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}} \quad (3.6)$$

La pression isostatique est donc égale à $p = \sigma_{xx}/3$. A partir de cette expression, on peut calculer la partie sphérique du tenseur des contraintes :

$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} \frac{\sigma_{xx}}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sigma_{xx}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sigma_{xx}}{3} \end{pmatrix}_{\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}} \quad (3.7)$$

Comme nous l'avons vu précédemment, la partie déviatorique est égale à $\tilde{\sigma} - \tilde{S}$ et vaut donc :

$$\tilde{\sigma} - \tilde{S} = \begin{pmatrix} \frac{2\sigma_{xx}}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\sigma_{xx}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\sigma_{xx}}{3} \end{pmatrix}_{\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}} \quad (3.8)$$

Un essai en compression génère donc à la fois de la pression et du cisaillement.

1.1.2 Contraintes dans un composite

Dans un matériau composite, ce qui est le cas dans notre étude, les deux solides que nous utilisons ont des propriétés élastiques différentes. Les champs de contraintes et de déformation qui s'appliquent sur le composite lors d'une sollicitation mécanique ne sont donc pas homogènes.

Prenons l'exemple d'un composite où l'on empile ces deux matériaux l'un sur l'autre, l'un d'un module de Young E_1 et l'autre d'un module de Young E_2 . Ces deux matériaux ont une épaisseur e et une section horizontale S identiques. Dans un premier temps (Fig. 3.2.a), une force F est appliquée sur l'échantillon du dessus. Les matériaux se transmettent mutuellement cette force et subissent donc la même contrainte σ , où $\sigma = F/S$.

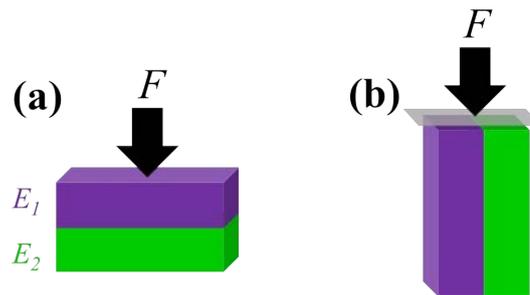


Figure 3.2 – Force appliquée sur un composite : (a) pour une contrainte identique et (b) pour un déplacement identique.

La contrainte est alors homogène dans le composite formé par l'empilement des deux matériaux. A l'inverse, les déformations subies ε_1 et ε_2 ne sont pas égales (la déformation du composite n'est donc pas homogène) et s'expriment telles que :

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma}{E_1} \quad (3.9)$$

et

$$\varepsilon_2 = \frac{\sigma}{E_2}. \quad (3.10)$$

On place maintenant les matériaux dans la configuration de la figure 3.2.b, soit l'un à côté de l'autre. La force F est appliquée sur le composite de façon à subir une même déformation ε . Les contraintes générées dans chaque matériau peuvent s'écrire telles que :

$$\sigma_1 = E_1 \varepsilon \quad (3.11)$$

et

$$\sigma_2 = E_2 \varepsilon \quad (3.12)$$

La contrainte n'est donc pas homogène dans le composite.

Dans un cas concret, comme celui qui nous intéresse, où le composite formé de particules et d'une matrice de verre subit une force de traction/compression, les contraintes et les déformations ne sont alors pas identiques dans les particules et le verre. Elles ne correspondent pas également au ratio F/S (où S la section de l'échantillon composite). Une pression isostatique

appliquée sur le composite peut alors générer du cisaillement dans la matrice et les particules (notamment au niveau de leurs interfaces).

Les contraintes réelles sont très complexes à déterminer car elles dépendent des fractions relatives des composantes, de la géométrie exacte des particules, des distances entre particules et de l'adhésion entre particules et matrice. En revanche, si le composite subit une pression isostatique on peut raisonnablement faire l'hypothèse que matrice et particules subissent en grande partie de la pression mais également que si le composite subit du cisaillement, la matrice et les particules subissent majoritairement du cisaillement.

Les contraintes générées dans le composite seront donc considérées dans la suite de ce chapitre comme des contraintes "macroscopiques", soient celles que subit macroscopiquement le composite et non des contraintes réelles générées sur chaque particule.

1.2 Compression uniaxiale

Les essais en compression uniaxiale sont les plus simples à mettre en place et permettent de vérifier rapidement si notre matériau est mécanoluminescent. Deux machines d'essais ont été utilisées pour mettre en place ces tests mécaniques. La première décrite dans le Chapitre 2 est une Lloyd LR 50 K. La seconde est une machine d'essais spécialement conçue dans le cadre du projet DAMREG. La force est appliquée à l'aide d'un actionneur piézoélectrique jusqu'à une charge maximale de 600 N. Le déplacement peut être mesuré avec précision à l'aide d'un capteur laser. Cette machine est pilotée par un ordinateur et nous permet de réaliser différents cycles de chargement sur nos échantillons. Ces essais seront détaillés dans la troisième partie de ce chapitre.

Ces essais de compression uniaxiale nous permettent d'observer une répartition des contraintes générées au sein du matériau composite. Nous avons vu dans le chapitre 1, que plusieurs hypothèses avaient été émises quant à l'origine de la ML. En compression uniaxiale, l'échantillon subit à la fois une pression isostatique et du cisaillement. Nous avons donc mis en place d'autres essais qui permettent de découpler les champs de contraintes qui sont générés.

1.3 Indentation sphérique

L'indentation sphérique, comme son nom l'indique, consiste à indenter un échantillon en surface. Les premiers essais ont été réalisés sur la Lloyd avec pour indenteur une demi sphère en carbure de silicium de 12 mm de diamètre. Les images observées sur la figure 3.3 ont été obtenues pour une vitesse de charge de 0,4 mm/s et un temps d'acquisition de la caméra de 1 s. L'émission de lumière se fait cette fois-ci au niveau de la zone de contact de la bille avec la surface de l'échantillon. La vitesse étant relativement haute et la sphère de trop gros diamètre, peu d'images ont pu être enregistrées avant la rupture de notre échantillon. La machine DAMREG a donc par la suite été sollicitée. La vitesse de charge a été fixée à 0,01 mm/s et une bille d'acier de 3 mm de diamètre a été utilisée comme indenteur. On peut également observer (Fig. 3.4) que l'intensité lumineuse augmente sous la surface de contact.

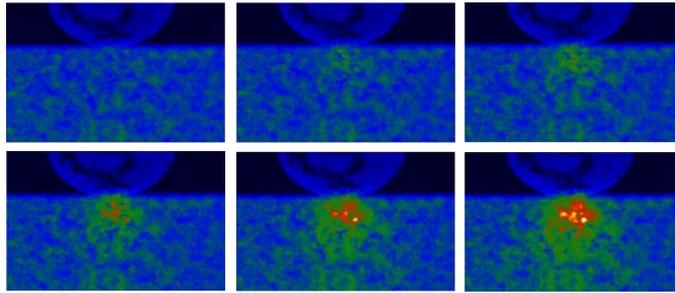


Figure 3.3 – Images d'un essai d'indentation à $0,4 \text{ mm/s}$ sur la Lloyd.

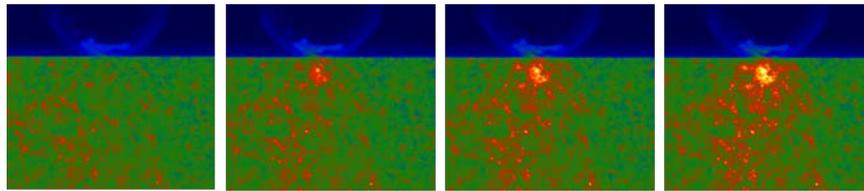


Figure 3.4 – Images d'un essai d'indentation à $0,01 \text{ mm/s}$ sur la machine DAMREG.

Les images des figures 3.3 et 3.4 montrent donc pour chaque essai, l'apparition d'un point de lumière en dessous de la zone de contact de la sphère avec l'échantillon. L'intensité augmente avec la force et l'on peut voir apparaître un cône de lumière. C'est ce que l'on appelle en mécanique un contact élastique de Hertz. La résolution des images ne nous permet pas cependant de conclure quant au champ de contraintes généré lors d'un tel essai. Il est en effet impossible de déterminer la distance entre le début du cône de lumière et la zone de contact de la bille, sachant que la caméra est focalisée sur la face avant de l'échantillon.

En connaissant la taille de la bille, les dimensions de l'échantillon et la force appliquée, il est possible de simuler par éléments finis, la puissance mécanique produite lors d'un essai d'indentation. La figure 3.5.a montre la puissance mécanique en prenant en compte uniquement la pression ou bien uniquement le cisaillement pour l'essai représenté sur la figure 3.4. Toutefois, Atari [48] a montré que l'intensité lumineuse était proportionnelle à la puissance mécanique pour un essai sous compression. On peut donc assimiler la puissance mécanique représentée sur la simulation à l'intensité émise en mécanoluminescence. On observe que si la pression isostatique était à l'origine de la ML (partie de gauche), l'intensité émise serait maximale juste en dessous de la zone de contact. Si au contraire, la ML était générée par un champ de cisaillement (partie de droite), l'intensité maximale serait située à quelques μm en dessous de la surface de contact. Si l'on compare à présent avec les essais expérimentaux (Fig. 3.3 et Fig. 3.4), la résolution n'est pas assez grande pour pouvoir déterminer si l'intensité maximale est située juste au dessous de la zone de contact échantillon/bille, les particules étant dispersées à des distances supérieures à $100 \mu\text{m}$. De plus, la caméra est focalisée sur la face avant de l'échantillon, nous sommes donc pas en mesure d'observer le centre de l'échantillon où est placée la bille.

L'essai d'indentation nous a permis d'observer les contraintes générées et localisées majoritairement sous la surface de l'échantillon. Il ne nous permet pas cependant de discriminer le rôle de la pression et celui du cisaillement dans le mécanisme de mécanoluminescence. Nous avons

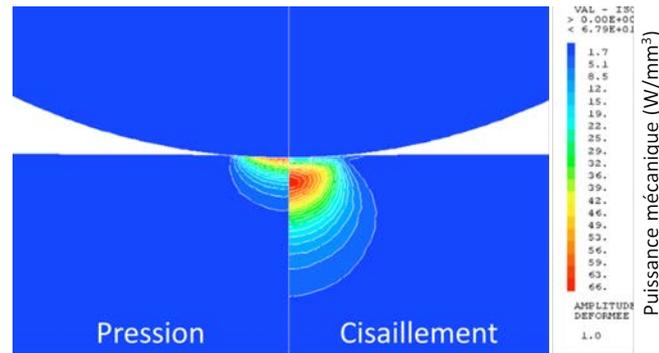


Figure 3.5 – Simulation en éléments finis d'un essai d'indentation sur le composite pour une force de 200 N : à gauche, la puissance mécanique produite par un champ de pression et à droite la puissance produite par un champ de cisaillement.

donc réfléchi ensuite à d'autres essais qui nous permettraient de différencier ces deux types de contraintes : les essais sous hautes pressions et la torsion sur fibre.

1.4 Hautes pressions (HP)

L'IPR possède un équipement qui permet d'appliquer de très hautes pressions sur un échantillon de façon isotrope. C'est donc un moyen de produire une pression isotrope sur notre échantillon et donc de générer uniquement un champ de contrainte macroscopique de compression isostatique.

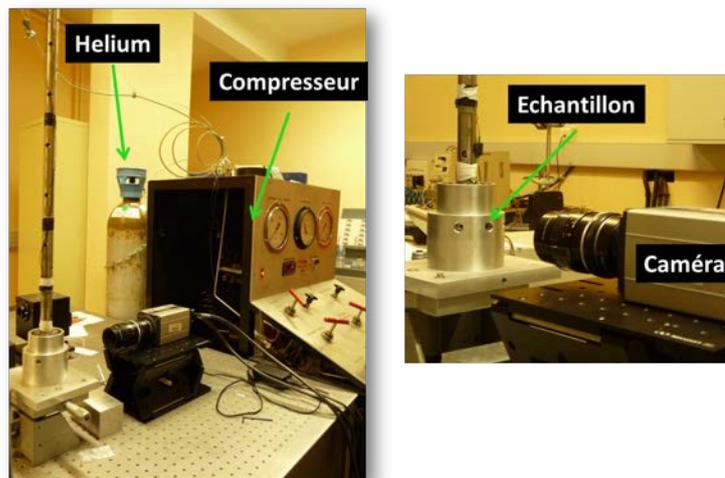


Figure 3.6 – Dispositif expérimental de l'équipement sous hautes pressions.

L'échantillon est placé dans une cellule constituée de fenêtres en saphir. Un gaz d'hélium contenu dans une bouteille est ensuite injecté dans le compresseur à une pression de 150 bar. Ce compresseur va ensuite comprimer le gaz jusqu'à la pression désirée. Cette pression est ensuite instantanément introduite dans la cellule et donc appliquée sur l'échantillon. La figure 3.6 montre le dispositif expérimental.

Un échantillon composite de $2,4 \times 3,1 \times 4 \text{ mm}^3$ a été placé dans la cellule puis irradié pendant

300 s sous UV (365 nm). L'essai est lancé après 1500 s (Fig. 3.7.a), temps nécessaire pour la décroissance de la photoluminescence. Différentes pressions sont appliquées : 150, 500 et 1000 bar qui correspondent respectivement à des pressions de 15, 50 et 100 MPa. L'avantage de cette expérience est qu'elle permet d'appliquer de très grandes contraintes sans casser le matériau.

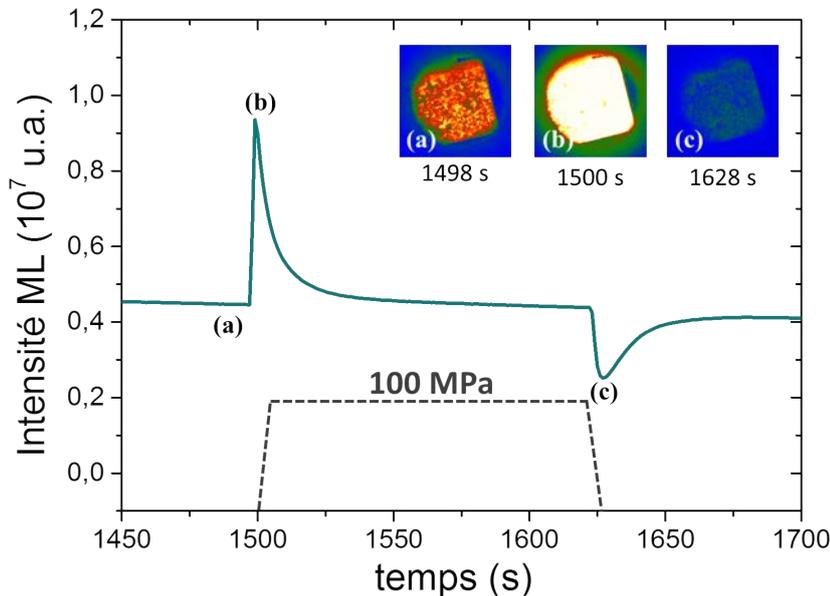


Figure 3.7 – Intensité ML émise par le composite lors d'un essai en pression isostatique. Les inserts correspondent aux images d'un échantillon composite : (a) avant la mise sous pression, (b) à la pression maximale (100 MPa) et (c) lors du relâchement de la pression. La courbe en pointillé correspond au cycle de chargement en pression appliqué sur l'échantillon.

La figure 3.7 nous montre un exemple de l'intensité de mécanoluminescence produite par une pression de 100 MPa sur le composite. L'intensité augmente fortement (Fig. 3.7.b) puis décroît pendant les 120 s de maintien de la pression, d'où la décroissance qu'on peut observer entre 1500 et 1625 s juste avant la chute d'intensité. Cette chute provient du relâchement soudain de la pression de 100 MPa (Fig. 3.7.c). L'intensité de l'échantillon revient peu à peu au niveau de luminescence précédant la mise sous pression. Le dispositif expérimental ne nous permet pas de déterminer avec précision les vitesses de mise sous pression et de décompression.

1.5 Torsion

La torsion sur fibres permet de créer un cisaillement pur au sein du matériau. Des fibres du composite ont été fabriquées à partir d'une préforme de même composition que l'ensemble des matériaux étudiés lors des essais mécaniques. Pour réaliser cette préforme, le protocole de synthèse du composite (Chapitre 2) a été suivi. Le liquide a été coulé dans un tube à essai et on obtient une préforme de 10 mm de diamètre d'environ 10 cm de long, que l'on peut observer sur la figure 3.8. Le fibrage se fait à une température de 415 °C sur une tour de fibrage mise à notre disposition par l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Les diamètres varient entre 0,2 mm et 1,5 mm. Quelques exemples sont présentés sur la figure 3.8, à droite de la préforme.

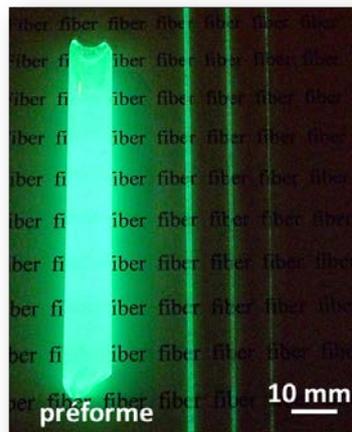


Figure 3.8 – Préforme du composite pour le fibrage et à droite, trois échantillons de fibres.

Les fibres sont collées dans des connecteurs électriques qui vont permettre de fixer la fibre en position verticale. Ces connecteurs sont insérés dans des plots en PVC, l'un fixe et le second mobile qui va tourner suivant l'angle imposé et entraîner la fibre dans son mouvement. Pour réguler la vitesse de torsion, un système de poulies est relié à la Lloyd. La caméra est focalisée sur la partie haute de la fibre, qui est sujette à moins de déplacement mais qui est soumise au même niveau de contrainte.

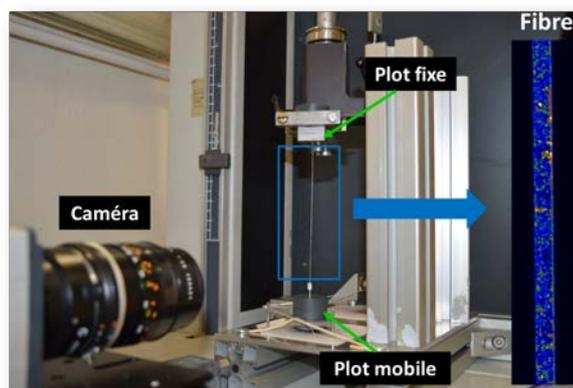


Figure 3.9 – Dispositif expérimental des essais en torsion sur les fibres de composite. L'insert représente la fibre observée via la caméra Andor.

La loi de Hooke nous permet de déterminer la contrainte appliquée lors de la torsion de la fibre et qui s'écrit telle que :

$$\sigma = G \gamma \quad (3.13)$$

avec G le module de cisaillement et γ l'angle de glissement.

Cet angle de glissement est déterminé en fonction du rayon r et de la longueur L de la fibre et de l'angle de torsion θ tel que :

$$\gamma = \frac{r \theta}{L} \quad (3.14)$$

Cette contrainte calculée en utilisant la loi de Hooke est maximale à la surface de la fibre et diminue jusqu'à devenir nulle sur l'axe de révolution de la fibre.

1.6 Et la lumière fut...une histoire de ver(re) luisant ?

Notre matériau émettant de la lumière, nous avons essayé d'évaluer sa puissance lumineuse. La caméra Andor 5.5 CMOS que nous utilisons est munie d'un objectif de 50 mm et est placée à une distance $d = 175$ mm de notre échantillon. Si l'échantillon émet de façon isotrope à la distance d de lui, l'objectif de la caméra capte une fraction de la puissance totale ω :

$$\omega \sim \frac{R}{S} \quad (3.15)$$

où S est la surface projetée de l'objectif et R la surface de la sphère de rayon d . Les pertes de puissance liées à l'objectif ont été évaluées à 75,8 %.

Un photon émis par l'échantillon est converti en q électrons par la caméra (q le rendement quantique), on peut en déduire une énergie lumineuse E , telle que $E = \frac{hc}{\lambda q}$, par électron émis par le capteur de la caméra avec h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde d'émission, soit 518 nm (Fig. 3.10.a). A 518 nm, le rendement de la caméra est $q = 0,55$ (donnée constructeur).

Après amplification du signal, 0,4 électrons émis par le capteur correspond à 1 u.a. (donnée constructeur).

Le temps d'acquisition est de une image par seconde, on peut donc en déduire la puissance lumineuse P générée par l'échantillon en W (J/s) telle que :

$$P = \frac{hc}{0,4 \lambda q} \frac{R}{S} \frac{100}{100 - 75,8} \text{ par u.a}$$

(3.16)

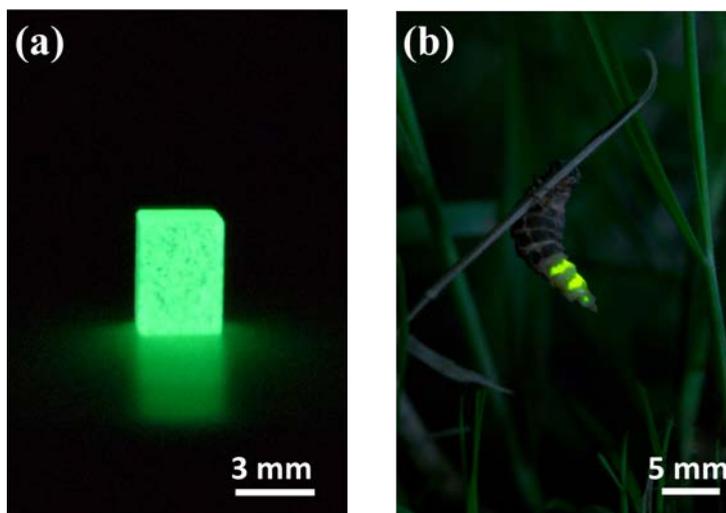


Figure 3.10 – (a) Verre luisant (composite SAOED/Napoli) et (b) ver luisant *Lampyris Noctiluca*.

Prenons l'exemple d'un essai de compression uniaxiale pour une contrainte maximale de 26 MPa. L'intensité maximale est mesurée à $0,55 \cdot 10^7$ u.a., on obtient par calculs (Eq. 3.16), une puissance de l'ordre de $8,5 \cdot 10^{-9}$ W. La lumière fut, mais très faiblement... Cette puissance lumineuse paraît en effet bien faible, mais l'est-elle vraiment ? Pour le savoir, comparons-la à celle d'un insecte que nous connaissons tous, le Lampyris Noctiluca (Fig. 3.10.b), que l'on appelle plus communément "ver luisant".

Booth *et al.* [49] ont étudié la luminescence de ce ver luisant qui émet à une longueur d'onde de 555 nm et entre 2 et 5 candela/m². Pour une surface d'émission de 8 mm², on en déduit une puissance lumineuse entre $2,9 \cdot 10^{-7}$ et $7,4 \cdot 10^{-7}$ W. Le Lampyris Noctiluca génère une très faible puissance lumineuse mais nous sommes pourtant capable de l'observer dans nos jardins, à la nuit tombée. Le ver luisant est aussi perceptible à 5 m que le verre luisant à 50 cm. L'émission du verre luisant est donc située au dessus de ce que nous pouvons détecter à l'œil nu. En effet, notre sensibilité de détection est maximale pour une longueur d'onde de 555 nm, où l'œil humain perçoit une puissance de $7 \cdot 10^{-11}$ W à 1 m [50]. Nous pouvons donc voir notre matériau mécanoluminescer avec nos yeux lors d'un essai. Reste à savoir maintenant si le ver luisant est, lui aussi, mécanoluminescent.

2 Modélisation de la mécanoluminescence

La mécanoluminescence est un phénomène dont le mécanisme physique reste encore mal compris. Dans la littérature, plusieurs articles tentent de l'expliquer par un mécanisme de piégeage et de dépiégeage d'électrons, comme dans le cas de la phosphorescence.

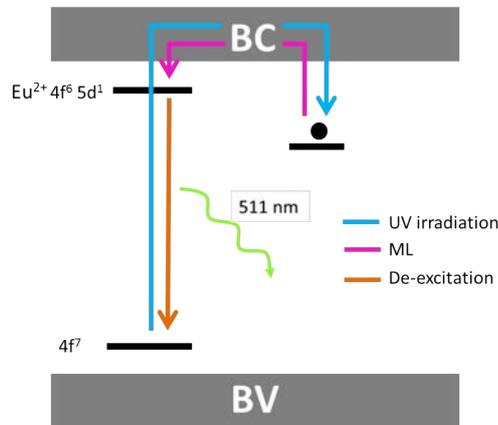


Figure 3.11 – Un des mécanismes proposé de la mécanoluminescence

Si l'on reprend l'exemple d'un matériau mécanoluminescent dopé europium Eu^{2+} , le mécanisme se décompose en plusieurs étapes (Fig. 3.11)[20, 21]. Après irradiation sous UV, les électrons de l'orbitale 4f sont excités et vont se retrouver piégés dans des défauts de la structure qui, dans notre cas, sont des lacunes en oxygène. Pour les dépiéger, l'énergie thermique peut être suffisante comme c'est le cas pour la phosphorescence. Cependant, si les pièges sont trop profonds, l'énergie à température ambiante est trop faible. Ainsi, lorsque l'on applique une contrainte sur un matériau ML, on apporte l'énergie nécessaire pour libérer ces électrons. Une

fois dépiégé, l'électron va retourner sur l'état excité $4f^6 5s^1$, puis en se désexcitant, va émettre un photon. Ce mécanisme très simplifié va nous permettre de déterminer les grandeurs à prendre en compte dans l'écriture du modèle de la mécanoluminescence. En effet, il nous indique que l'intensité de la mécanoluminescence va être fonction du flux de photons émis et donc du flux d'électrons dépiégés. Ces flux vont eux-mêmes dépendre de la contrainte qui va être appliquée lors de l'essai. Il faudra donc trouver une relation entre le flux de photons/électrons et la contrainte, ce qui est l'objectif de cette partie.

2.1 Approche

L'idée du modèle est de pouvoir relier les variations d'intensité dues à la mécanoluminescence avec la contrainte appliquée lors d'un essai mécanique, ce qui permettrait par exemple d'utiliser la ML dans le développement de capteur. Pour cela, nous avons comparé deux grandeurs équivalentes : la puissance lumineuse associée à l'intensité et la puissance mécanique reliée à la contrainte.

La puissance mécanique peut être écrite comme le produit d'une force F par une vitesse v :

$$P = Fv. \quad (3.17)$$

La force et la vitesse peuvent s'exprimer respectivement par le produit d'une contrainte σ par un élément de surface dS sur lequel la force est appliquée et par le produit d'une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ par une longueur dL :

$$F = \sigma dS \quad (3.18)$$

et

$$v = \dot{\epsilon} dL. \quad (3.19)$$

Dans l'hypothèse de la mécanique de l'élasticité linéaire, on peut écrire :

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} \quad (3.20)$$

donc

$$P = \frac{\dot{\sigma}\sigma}{E} dV \quad (3.21)$$

avec $dV = dSdL$ et E le module de Young.

Pour un chargement uniforme et par unité de volume, on obtient :

$$P = \frac{\dot{\sigma}\sigma}{E} \quad (3.22)$$

Cette équation montre que la puissance mécanique dépend bien de la contrainte mais également de la vitesse de contrainte.

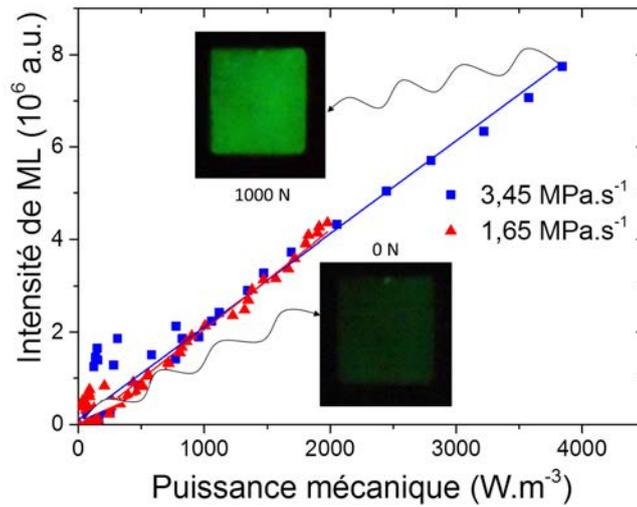


Figure 3.12 – Intensité de la ML du composite en fonction de la puissance mécanique calculée en utilisant l'équation 3.22. Les images représentent l'échantillon pour une contrainte de 0 et 62,5 MPa (1000 N) et une vitesse de chargement de $3,45 \text{ MPa.s}^{-1}$.

Dans un premier temps on fera l'hypothèse que la contrainte moyenne subie par les particules correspond à la contrainte subie par le composite (contraintes homogènes dans le composite). Dans la littérature, des relations linéaires entre l'intensité de la mécanoluminescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy et la pression [51] ou la contrainte appliquée [20] ont déjà été démontrées. Nous avons donc regardé s'il en était de même pour la puissance mécanique. La puissance lumineuse étant proportionnelle à l'intensité, nous avons tout simplement tracé l'intensité de ML en fonction de la puissance mécanique pour deux vitesses de chargement (Fig. 3.12) en prenant $E = 53 \pm 1$ GPa, mesuré par ultrasons précédemment. Cette fois encore, une relation linéaire est observée pour les deux essais. L'intensité est donc proportionnelle à la puissance mécanique.

Sur cette base, reprenons l'équation 3.22.

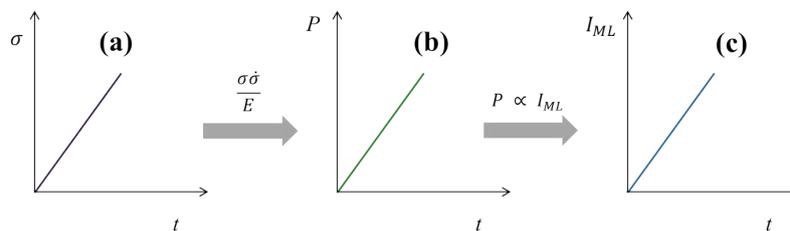


Figure 3.13 – Evolution de la contrainte (σ) (a), de la puissance mécanique (P) (b) et l'intensité de ML (I_{ML}) (c) en fonction du temps pour un chargement linéaire.

Si un chargement linéaire en temps est appliqué sur l'échantillon (Fig. 3.13.a), d'après l'équation 3.22, la puissance augmente linéairement (Fig. 3.13.b) et d'après la relation de proportionnalité, l'intensité de la ML augmente de la même façon (Fig. 3.13.c);

Si maintenant une contrainte constante est appliquée comme le montre la figure 3.14.a, la vitesse de chargement $\dot{\sigma}$ devient nulle, la puissance et l'intensité chutent à 0 (Fig.3.14.b et c).

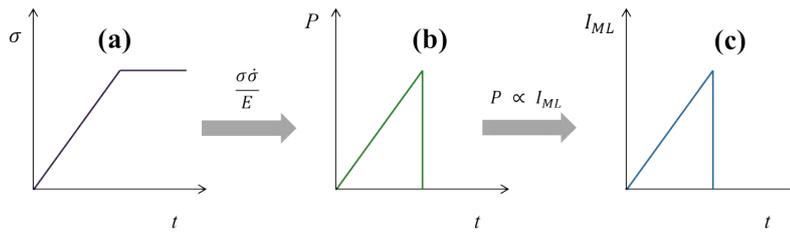


Figure 3.14 – Evolution de la contrainte (a), de la puissance mécanique (b) et de l'intensité de ML (c) en fonction du temps pour un chargement linéaire et pour une force constante.

Pourtant, expérimentalement, une chute instantanée de l'intensité n'est jamais observée (Fig. 3.15) que ce soit dans la littérature ou bien lors de nos essais. L'intensité décroît avec un retard sur la puissance mécanique. Il est donc nécessaire de prendre en compte une fonction de retard dans la description de l'évolution de l'intensité qui rendrait compte de cette décroissance progressive.

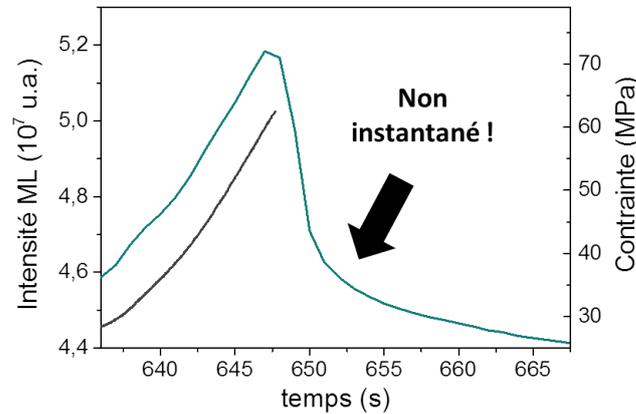


Figure 3.15 – Courbes d'intensité ML (en bleu) et de contrainte correspondante (en gris) pour un essai en compression uniaxiale sur le composite.

2.2 Ecriture du modèle

Nous avons vu précédemment qu'il est nécessaire de prendre en compte une fonction retard pour décrire l'évolution de l'intensité. Pour des raisons de simplification dans l'écriture du modèle nous allons travailler en terme d'énergie et non de puissance.

2.2.1 Energie mécanique

Comme la puissance dérive de l'énergie par rapport au temps, l'énergie mécanique E_m par unité de volume peut s'écrire comme :

$$E_m = \frac{\sigma^2}{2E} \quad (3.23)$$

Pour un chargement échelon (Fig. 3.16.a), nous avons la même évolution pour l'énergie mécanique (Fig. 3.16.b) mais par contre, l'énergie lumineuse E_{ML} répond avec un certain retard

(Fig. 3.16.c) telle que :

$$E_{ML} = \eta E_m \varphi(t) \quad (3.24)$$

avec η un coefficient de proportionnalité.

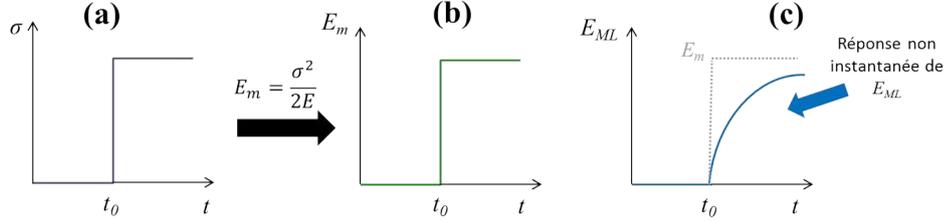


Figure 3.16 – Evolution de la contrainte (a), de l'énergie mécanique (b) et de l'intensité de ML (c) en fonction du temps pour un chargement échelon.

A présent, imaginons qu'un chargement linéaire est appliqué sur l'échantillon : ce chargement peut être décomposé comme une somme d'échelons et, par l'équation 3.23, l'énergie mécanique peut l'être également. La décomposition est exacte pour des échelons infinitésimaux, l'énergie lumineuse est alors la somme des réponses à chaque échelon :

$$E_{ML} = \eta \int_0^t \varphi(t-s) \frac{\partial E_m}{\partial s} ds \quad (3.25)$$

On peut alors relier cette énergie lumineuse à l'intensité de ML. La puissance lumineuse dérive d'une énergie par rapport au temps, donc :

$$P_{ML} = \eta \left| \frac{d}{dt} \int_0^t \varphi(t-s) \frac{\partial E_m}{\partial s} ds \right| \quad (3.26)$$

L'intensité I_{ML} étant proportionnelle à la puissance lumineuse, nous obtenons :

$$I_{ML} = \gamma \left| \frac{d}{dt} \int_0^t \varphi(t-s) \frac{\partial E_m}{\partial s} ds \right| \quad (3.27)$$

où γ est un coefficient de proportionnalité.

Pour la suite de l'écriture du modèle, on posera $f(t) = \left| \frac{d}{dt} \int_0^t \varphi(t-s) \frac{\partial E_m}{\partial s} ds \right|$.

2.2.2 Flux de photons

Le mécanisme de la ML nous a montré que l'intensité est proportionnelle au flux d'électrons dépiégés. Notons \dot{N}_{ed} ce flux d'électrons dépiégés. Il va alors lui-même dépendre de la contrainte et donc de la fonction $f(t)$, soit :

$$\dot{N}_{ed} = \alpha f(t) \quad (3.28)$$

Cette dernière équation est fautive car elle prend en compte un nombre illimité d'électrons dépiégés. Il faut donc limiter le stock d'électrons dépiégeables tel que :

$$\dot{N}_{ed} = \alpha f(t) \frac{N_{ep} - N_{ed}}{N_{ep}} \quad (3.29)$$

avec N_{ep} le nombre d'électrons piégés après l'irradiation sous UV. Le flux d'électrons dépiégés tend vers 0 quand le nombre restant d'électrons piégés tend vers 0.

L'équation 3.29 est une équation différentielle dont la solution est, si $N_{ed}(0) = 0$:

$$N_{ed}(t) = N_{ep} \left(1 - \exp \left(-\frac{\alpha}{N_{ep}} \int_0^t f(s) ds \right) \right) \quad (3.30)$$

L'intensité étant fonction du flux de photons émis et donc du flux d'électrons dépiégés \dot{N}_{ed} , elle s'écrit telle que :

$$I_{ML}(t) = \psi f(t) \exp \left(-\phi \int_0^t f(s) ds \right) \quad (3.31)$$

où $\phi = \alpha/N_{ep}$, et ψ est un facteur de proportionnalité.

2.2.3 Fonction retard

Une expression fréquemment utilisée (relaxation diélectrique, viscoélasticité, etc.) pour φ est de la forme :

$$\varphi(t) = 1 - \exp \left(-\left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right) \quad (3.32)$$

Cette fonction exponentielle étendue est cohérente avec une distribution exponentielle des profondeurs des pièges (en accord avec ce qui est attendu pour un cristal) [52] et présente l'avantage de n'avoir que deux paramètres. Par conséquent, le modèle n'a que 4 paramètres: ϕ , ψ , τ et β . D'après les équations obtenues, le modèle suggère qu'une partie de l'énergie mécanique emmagasinée par le composite est dissipée au cours de l'émission de lumière. Toutefois, cette quantité reste très faible, car aucune modification permanente de l'échantillon n'est détectée à la suite de cette dissipation, et nous pouvons considérer que le matériau conserve, par conséquent, un comportement élastique linéaire pur. Cependant, l'énergie est dissipée avec un certain retard car le dépiégeage des électrons ne peut se produire instantanément. Ce retard est défini par la fonction $\varphi(t)$.

2.2.4 Validation du modèle

Afin de valider notre modèle, deux essais en compression uniaxiale ont été réalisés sur le composite. La figure 3.17 représente les courbes d'intensité expérimentales de ces essais ainsi que des courbes d'intensité prédites par le modèle. La contrainte a été appliquée à une vitesse de 4,46 MPa.s⁻¹ jusqu'à 50 MPa. Dans le cas du premier essai, la contrainte est instantanément relâchée une fois 50 MPa atteint. Dans le deuxième cas (partie droite de la figure 3.17), la contrainte est maintenue pendant 20 s à 50 MPa puis également relâchée. Notez que les fluctuations des contraintes sont dues à l'asservissement de la machine d'essai (Lloyd 50K).

Les paramètres d'interpolation ont été déterminés en utilisant le premier test. Ces paramètres, regroupés dans le tableau 3.1, permettent d'obtenir une bonne interpolation de la courbe d'intensité de l'essai 1 mais également une très bonne interpolation de la courbe d'intensité de l'essai 2. Le modèle est donc capable de reproduire l'effet de la contrainte sur l'échantillon mais

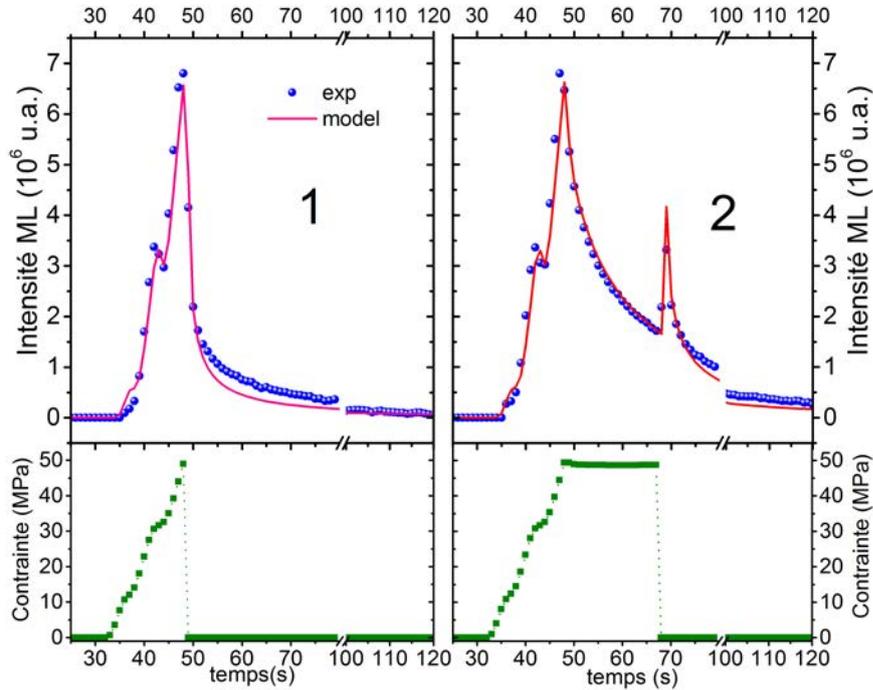


Figure 3.17 – Au dessus: l'intensité de la ML enregistrée (rond bleu) pour deux chargements différents sur le composite ainsi que leur fit (ligne rouge). En dessous : les cycles de chargement correspondants.

également les effets des fluctuations engendrées par la machine d'essai ou encore la décroissance de la luminescence une fois la contrainte relâchée.

Paramètre	Valeur
β	0.78 ± 0.01
τ (s)	92 ± 4
$\log_{10}(\phi \text{ (J.m}^{-3}\text{)}^{-1})$	-3.91 ± 0.01
$\log_{10}(\psi)$	2.51 ± 0.01

Tableau 3.1 – Paramètres utilisés dans le modèle pour interpoler et prédire l'intensité ML.

Nous pouvons observer que le modèle interpole également le pic d'intensité qui survient à la fin du maintien en contrainte de l'échantillon, lors du retour à charge nulle. Dans la littérature, ce pic à la décharge est souvent présent pour des chargements identiques comme reporté par exemple par Akiyama *et al.* [53] en 2002 (Fig. 3.18). Ils ont reporté la présence de ce pic à la décharge lors d'un essai en compression sur un composé mécanoluminescent $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu, Dy}$. Ils en concluent qu'au moins deux mécanismes sont mis en jeu dans cette émission de lumière mais n'ont pas plus approfondi la question. Plus récemment, Chandra *et al.* [20] évoquent la présence d'un second pic d'émission dans son modèle, et l'attribuent à un re-piégeage d'électrons dans des pièges peu profonds, provoquant ainsi un retard dans la désexcitation et l'émission de photons. Cette hypothèse reste probable mais pour le moment, aucune expérience n'a été réalisée pour corroborer ces propos.

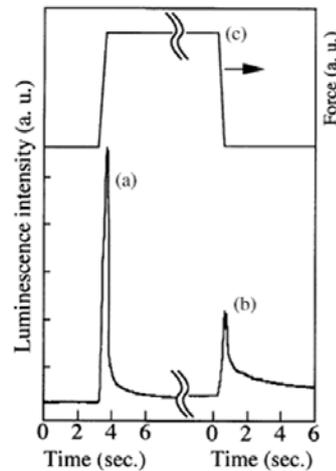


Figure 3.18 – Intensité ML de $Sr_3Al_2O_6:Eu, Dy$ lors d'un essai en compression et courbe de force correspondante, Akiyama, 2002 [53].

Bien que notre modèle soit capable de prédire l'apparition de ce pic à la décharge, nous sommes dans l'incapacité d'expliquer physiquement ce phénomène. Quelle est l'origine de ce pic ? Pourquoi apparaît-il lors de l'essai 2 et non de l'essai 1 ? Comment varie son intensité ? ... Voici des questions auxquelles nous allons tenter de répondre dans la suite de ce chapitre.

3 Nouveau mécanisme

La présence d'un pic d'intensité après un maintien à une charge donnée nous laisse penser que non pas une population de pièges est à prendre en compte dans le modèle, comme c'était le cas précédemment, mais que plusieurs sont à considérer. Pour vérifier cette hypothèse, différents essais mécaniques en compression ont été réalisés sur nos échantillons.

3.1 Conditions expérimentales

Les essais sont pratiquement tous préparés de façon identique. Un échantillon de composite parallélépipédique est irradié pendant 30 s sous UV, puis la charge n'est appliquée que 1500 s plus tard, temps nécessaire à la décroissance de la photoluminescence. Cependant, afin de vérifier certaines hypothèses, ce temps de décroissance est modifié. La caméra enregistre une image toutes les secondes dès la fin de l'irradiation UV.

3.2 Intensité à la décharge

Dans un premier temps, la provenance de ce pic de décharge a tout d'abord été investiguée : dans quelles conditions ce pic apparaît-il ?

Nous avons déjà une indication : ce pic ne survient pas lors d'une décharge brutale de la contrainte et sans maintien comme nous avons pu le voir sur la figure 3.17.

Un premier essai simple a été d'appliquer une contrainte sur l'échantillon avec une vitesse de charge et de décharge identiques ($1,3 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$) et sans maintien de charge (avec une contrainte

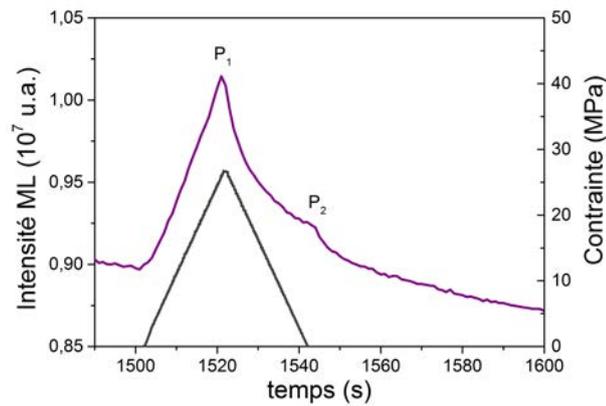


Figure 3.19 – Courbe d'intensité ML (en violet) pour un chargement (en gris) à $1,3 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$.

maximale de 26 MPa (200 N)). La figure 3.19 montre la courbe de luminescence associée à cet essai.

Un premier pic P_1 est observé et correspond à l'augmentation de la contrainte jusqu'à la contrainte maximale. Puis, lors de la décharge à vitesse contrôlée, un second pic P_2 , de faible intensité, apparaît et est maximum à contrainte nulle.

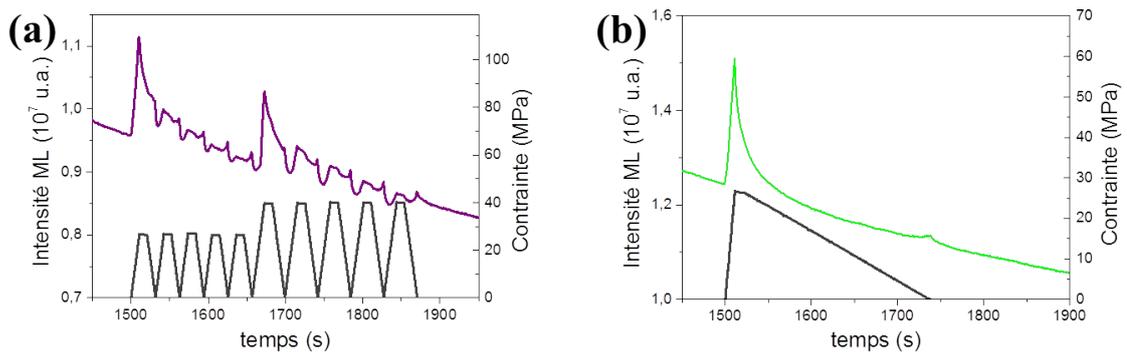


Figure 3.20 – Courbes d'intensité ML en violet (a) et en vert (b) pour un chargement donné (en gris).

Afin de regarder si ce pic de décharge est toujours présent, différents chargements ont été effectués sur le composite. Un premier exemple est montré sur la figure 3.20.a. Il s'agit d'un essai cyclique, avec une charge maximale de 26 MPa et 37 MPa respectivement pour les 5 premiers cycles et les 5 suivants. On remarque que l'intensité du pic P_1 s'atténue avec le nombre de chargement. Au contraire, le pic de décharge P_2 semble s'intensifier avec le nombre de cycle, ce qui nous laisse penser que l'application de contrainte entraîne deux mécanismes bien distincts. Notons également que pour l'essai en figure 3.20.a, l'intensité émise à 26 MPa semble identique à celle émise à 37 MPa, ce qui laisse supposer que les électrons ne seraient dépiégés qu'à une contrainte donnée. Cet effet avait déjà pu être observé sur un essai similaire réalisé sur une pastille époxy contenant des particules mécanoluminescentes $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ par Botterman *et al.* [8] (Fig. 3.21).

Le second essai consiste à appliquer une vitesse de décharge beaucoup plus lente ($0,13 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$). Cette fois encore, le pic de décharge est apparent à la fin de la décharge (Fig. 3.20b.)

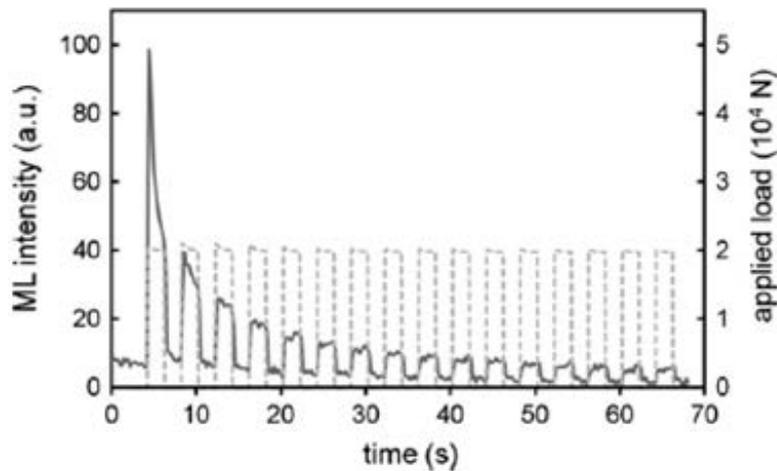


Figure 3.21 – Courbe d’intensité ML (en continu) et du chargement correspondant (en pointillé) pour le composé $BaSi_2O_2N_2:Eu$, Botterman, 2012 [8].

Ce pic apparaît donc lorsque l’on impose une vitesse de décharge et lorsque la charge est maintenue à une contrainte donnée. Il indique que des photons ont été émis et donc des électrons ont été dépiégés. L’hypothèse d’une deuxième population de pièges se formant sous contrainte est alors à envisager, contredisant en partie l’hypothèse de Chandra *et al.* sur le repiégeage des électrons dans des pièges peu profonds [20].

3.2.1 Existence d’une nouvelle population de pièges C_2

Les résultats obtenus jusqu’à présent laissent à penser qu’au moins deux populations de pièges existeraient dans le mécanisme de la mécanoluminescence. La première population de pièges que l’on nommera C_1 et présentée dans le premier modèle serait à l’origine de la ML lorsque la contrainte augmente. A cela, on peut maintenant ajouter une deuxième population de pièges que l’on appellera C_2 n’apparaissant que lorsque le matériau est sous charge. Ainsi, sous contrainte, un nouveau piège se créerait, emprisonnant des électrons se trouvant dans la bande de conduction, dès que la contrainte est appliquée. Une fois cette dernière relâchée, les électrons se dépiègent et émettent des photons en se désexcitant.

En se basant sur les essais des figures 3.17 et 3.20, le maintien de charge semble être un moyen de piéger les électrons. Des essais à une contrainte de 26 MPa ont été réalisés en variant juste le temps de maintien.

Nous pouvons observer sur la figure 3.22, que plus le temps de maintien est long, plus le pic à la décharge est intense. Cette observation est en accord avec notre hypothèse : à une contrainte donnée, plus le temps de maintien est long, plus le nombre d’électrons piégés dans C_2 augmente. Ce résultat amène à conduire un nouvel essai : illuminer aux UV notre échantillon sous contrainte. En effet, nous avons supposé qu’une population de piège se créait lorsque le matériau était mis sous contrainte. Il serait donc possible sous contrainte de charger ces pièges nouvellement créés en électrons par un éclairage aux UV.

Le cycle de chargement suivant a été mis en place : l’échantillon sous contrainte (26 MPa) est irradié pendant 30 s. Après 1500 s, soit le temps de la décroissance de la photoluminescence,

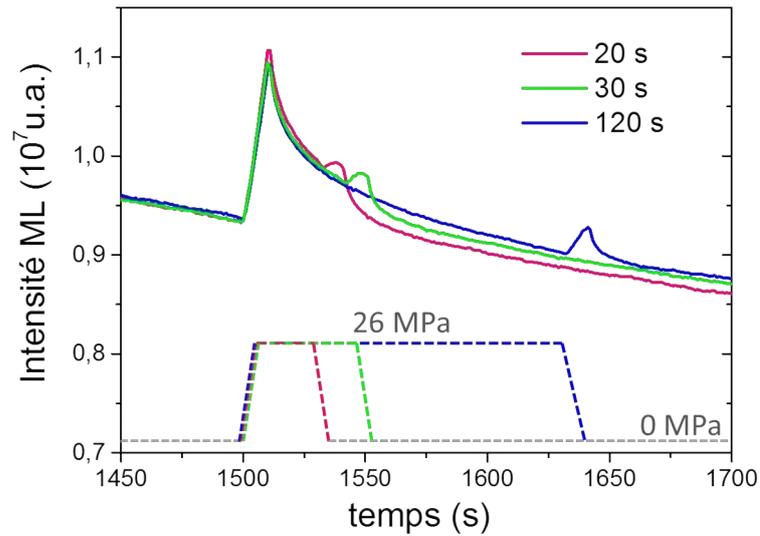


Figure 3.22 – Intensités de ML pour différents temps de maintien à charge constante. Les cycles de charge sont représentés en pointillé pour chaque temps de maintien.

la contrainte est relâchée à une vitesse de $1,3 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$. Un second chargement a ensuite été appliqué. La figure 3.23 montre l'intensité enregistrée lors de ce cycle.

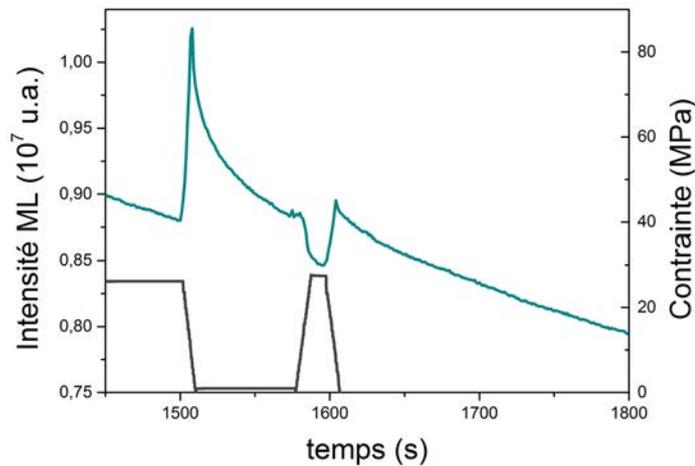


Figure 3.23 – Intensité ML (en bleu) et sa courbe de chargement correspondante (en gris).

Le pic intense qui se produit lors de la décharge prouve l'existence d'une deuxième population de pièges C_2 . L'éclairement sous UV du composite a permis de stocker beaucoup plus d'électrons que lors d'un maintien de charge classique. Attardons-nous maintenant sur la deuxième partie de l'essai. Lorsque l'on ré-applique la contrainte sur l'échantillon, l'intensité chute brusquement puis ré-augmente lors de la décharge et devient supérieure à sa valeur avant le début de charge. Cette augmentation tend à montrer que C_2 s'est rechargé. A l'inverse, la chute d'intensité lors de la charge signifie que la population de piège C_1 est vide. La cause probable est le palier à 26 MPa maintenu sur le composite pendant 1500 s. C_1 étant vide, il ne peut donc pas alimenter les pièges C_2 en électrons et aucune autre irradiation UV n'a été réalisé depuis le début de l'essai. Il

nous faut donc découvrir d'où proviennent les électrons qui permettent de remplir les pièges C_2 .

3.2.2 Remplissage des pièges

Aux vues des résultats précédents, une nouvelle question s'est posée à savoir comment se remplissent les pièges C_2 .

Une indication nous est déjà donnée : si l'on se reporte à la figure 3.23 que nous avons vu dans le paragraphe précédent, l'intensité ré-augmente à la décharge de la contrainte (autour de la 1600^{ème} s). Cela signifie que le piège a été alimenté. Or C_1 est supposé vide.

Une nouvelle hypothèse peut être proposée : il existerait une 3^{ème} population de pièges qui alimente les pièges C_2 .

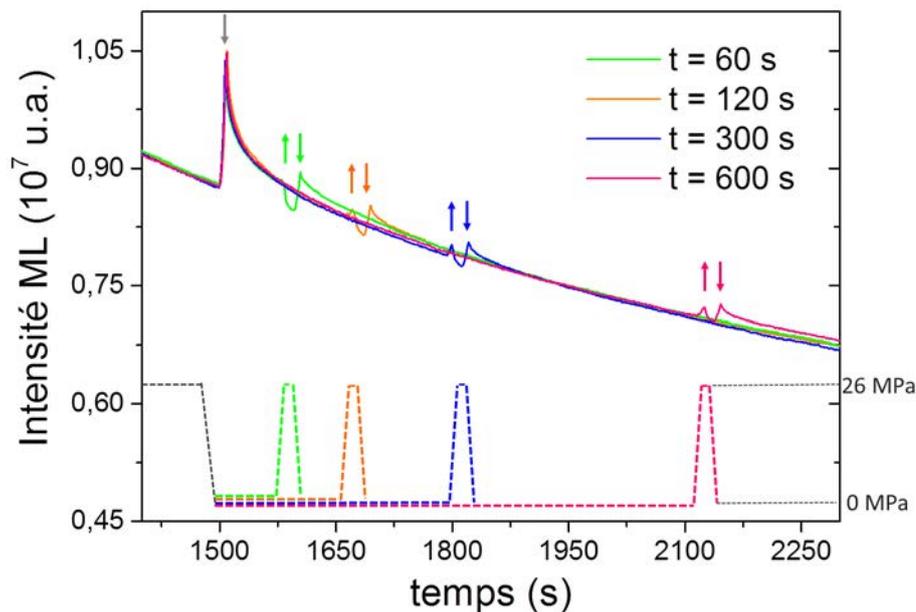


Figure 3.24 – Intensités ML pour un essai identique à la figure 3.23. Les différents temps correspondent au temps entre la décharge du maintien de 1500 s et le début du deuxième cycle. Les flèches \uparrow représentent l'application de la contrainte et les flèches \downarrow représentent la décharge. Les cycles de charge sont représentés en pointillé pour les différents temps de maintien à charge nulle.

D'où proviendraient alors ces électrons ? La réponse est simple : il s'agit des électrons mis en jeu dans le phénomène de phosphorescence. Ces pièges, que l'on nommera C_3 , seraient insensibles à la contrainte (ou trop peu pour être détecté), et seule l'énergie thermique permettraient de dépiéger les électrons qu'ils contiennent. Ces électrons une fois libérés, se trouvent ensuite dans la bande de conduction et auraient la possibilité de se désexciter en émettant un photon, ou bien, de se retrouver piégés dans les C_1 ou C_2 .

La figure 3.24 appuie cette hypothèse. Ces essais sont similaires à celui représenté sur la figure 3.23. Seul le temps à charge nulle, qui correspond au moment où la contrainte est relâchée puis où la contrainte est ensuite ré-appliquée, a été modifié. On observe ici que pour un temps supérieur à 120 s, un pic à la charge apparaît à nouveau. La baisse d'intensité est également moins grande. Ces observations tendent à confirmer que les pièges C_3 remplissent les pièges C_1 lorsque la charge

est nulle. Le pic de décharge relié aux pièges C_2 semble toujours de même intensité, ce qui est cohérent puisque le cycle de charge est identique après le maintien à charge nulle.

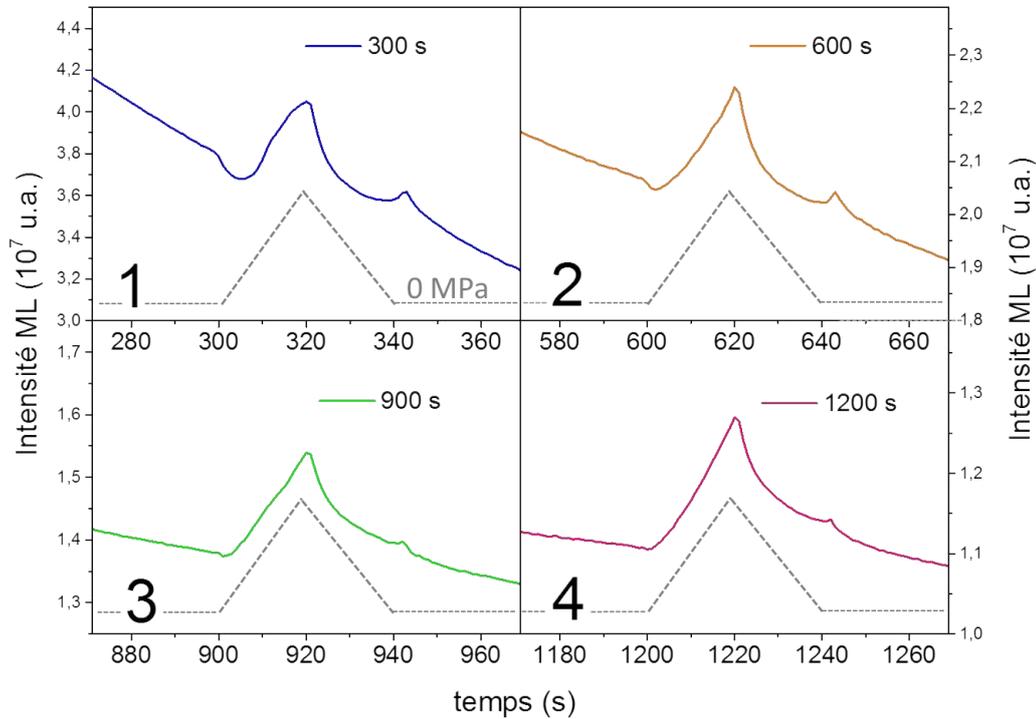


Figure 3.25 – Intensités de ML correspondant à une charge à 26 MPa en $1.3 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$, le temps de décroissance de la photoluminescence pour les essais 1, 2, 3 et 4 : respectivement 300 s, 600 s, 900 s et 1200 s. Les cycles de chargement en contrainte sont représentés en pointillé.

D'autres essais nous ont permis d'appuyer cette hypothèse. Si l'on regarde à présent la figure 3.25, elle représente 4 essais de compression pour des vitesses de charge et de décharge de $1,3 \text{ MPa/s}$ et un maintien de 10 s à une contrainte de 26 MPa. La différence entre ces essais provient du temps de décroissance de la photoluminescence avant le début de l'essai : 300 s (bleu), 600 s (orange), 900 s (vert) ou bien 1200 s (rose).

Pour les test 1 et 2 lancés respectivement à la 300 et 600^{ème} seconde, un creux est clairement apparent quand la contrainte commence à augmenter et avant que l'intensité ML elle-même augmente, ce qui n'est pas perceptible pour les essais 3 et 4. Ce creux proviendrait des pièges C_2 qui, dès lors qu'une contrainte est appliquée, se forment. Les électrons dépiégés des sites C_3 vont être "captés" par les C_2 . Ils ne vont donc pas pouvoir se désexciter et émettre un photon avec, pour conséquence, une baisse d'intensité comme observée. Un deuxième fait à remarquer sur la figure 3.25 est l'intensité du pic de décharge qui est plus intense dans les deux premiers essais (300 et 600 s). Cette intensité plus élevée et le creux en début d'essai sont tous deux corrélés à la vitesse de dépiégeage des électrons des sites C_3 . La vitesse étant plus grande, C_3 fournit plus d'électrons aux pièges C_2 . Ainsi, plus la décroissance est longue, plus les pièges C_3 se vident et plus ils se vident lentement.

Une autre hypothèse envisagée fut qu'une partie des électrons dépiégés C_1 pendant la montée en contrainte se re-piègent dans les pièges C_2 lors de leur passage par la bande de conduction. Cependant, lorsque la charge chute très rapidement (Fig. 3.17), aucun pic à la décharge n'est

observé. C_1 ne donnerait donc pas ou bien très peu d'électrons à C_2 , ce qui peut être simplement lié au fait qu'il y a beaucoup moins de pièges C_1 que de pièges C_3 .

3.3 Récapitulatif

Les essais en compression uniaxiale menés sur nos échantillons composites nous ont permis d'émettre et de valider plusieurs hypothèses sur le mécanisme de mécanoluminescence. Nous avons établi qu'il existait trois populations de pièges que nous avons nommés C_1 , C_2 et C_3 .

La population C_3 représente les pièges liés à la photoluminescence. Ils sont considérés comme insensibles à la contrainte. Les pièges C_1 et C_2 vont, au contraire, être sensibles à la charge appliquée.

Reprenons chaque étape du mécanisme à l'aide des figures 3.26, 3.27 et 3.28.

Lors d'une exposition sous UV du matériau, les électrons de l'orbitale 4f de l'euprium Eu^{2+} sont excités et se retrouvent dans la bande de conduction. Ils vont alors avoir trois choix possibles :

- Choix 1 : ils retournent sur le niveau 4d₁ et émettent un photon en se dé-excitant.
- Choix 2 : ils se retrouvent piéger dans les sites C_1 .
- Choix 3 : ils se retrouvent piéger dans les sites C_3 .

Ces électrons n'auront pas la possibilité de se retrouver piégés dans les sites C_2 , ces derniers ne se formant que sous contrainte.

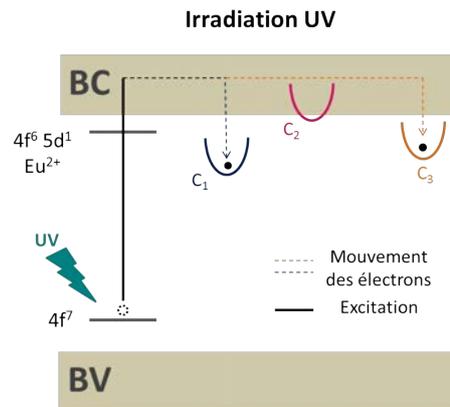


Figure 3.26 – Mécanisme de piégeage des électrons pour Eu^{2+} après une excitation aux UV du matériau mécanoluminescent et sous contrainte nulle.

Dans le cas des électrons piégés dans les sites C_3 , l'énergie thermique peut être suffisante pour les libérer. Une partie de ces électrons va se désexciter en émettant des photons et une autre partie va se repiéger dans les sites C_1 .

Après une décroissance de la photoluminescence, nécessaire pour observer la mécanoluminescence, la contrainte est appliquée sur l'échantillon engendrant une distorsion de la structure cristalline du matériau.

La déformation de la maille du cristal entraîne la formation d'une nouvelle population de défauts que nous avons appelée C_2 . Quant aux pièges C_1 , situés dans le band-gap, ils vont remonter vers la bande de conduction et libérer les électrons qu'ils contiennent. Une très faible partie va alimenter les pièges nouvellement créés C_2 . Une autre partie va se désexciter, et cela

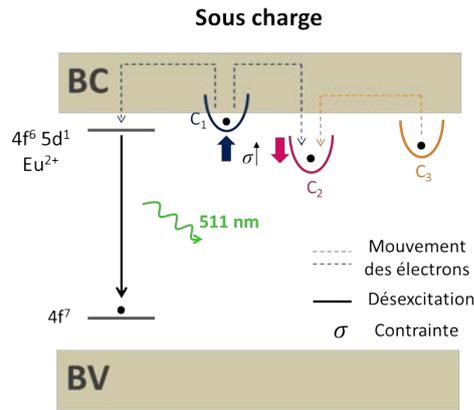


Figure 3.27 – Mécanisme de piégeage et de dépiégeage des électrons pour Eu^{2+} d'un matériau mécanoluminescent lorsque la contrainte augmente.

correspond expérimentalement à l'augmentation de l'intensité lorsque la charge croît. Les pièges C_3 sont, eux, insensibles à la contrainte. Ils vont cependant fournir C_2 en électrons sous charge.

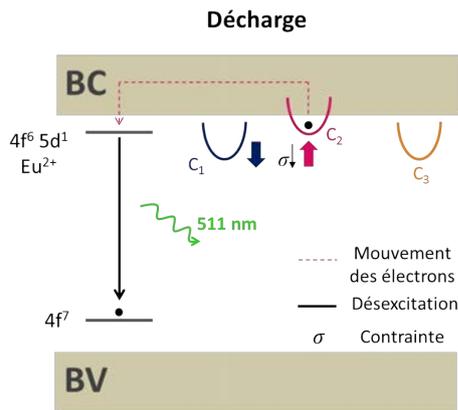


Figure 3.28 – Mécanisme de piégeage et de dépiégeage des électrons pour Eu^{2+} d'un matériau mécanoluminescent lorsque la contrainte diminue.

Lors de la décharge, le cristal va reprendre sa forme initiale. Les pièges C_2 vont donc remonter vers la bande de conduction et se vider en électrons. Les pièges C_1 , au contraire, vont redescendre dans le band-gap.

La figure 3.29 représente schématiquement les variations d'énergie ΔE_i des trois pièges en fonction de la contrainte. Ainsi, lorsque la contrainte est appliquée, ΔE_1 diminue, les pièges C_1 se rapprochant de la bande de conduction. A l'inverse, la variation d'énergie ΔE_2 augmente avec la contrainte, les pièges C_2 se créant et s'éloignent de la bande de conduction. Quant à ΔE_3 , les pièges étant insensibles ou peu sensibles à la contrainte, l'énergie ne varie pas.

Les essais mécaniques réalisés sur le composite nous ont permis de répondre à nos questions sur l'existence d'un pic d'intensité à la décharge et par la même occasion de proposer un nouveau mécanisme de la mécanoluminescence. Il existerait donc trois populations de pièges différentes qui seraient très ou peu sensibles à la variation de la contrainte mais nous ne pouvons toujours pas expliquer l'origine de ce phénomène et quelles contraintes (de pression ou de cisaillement)

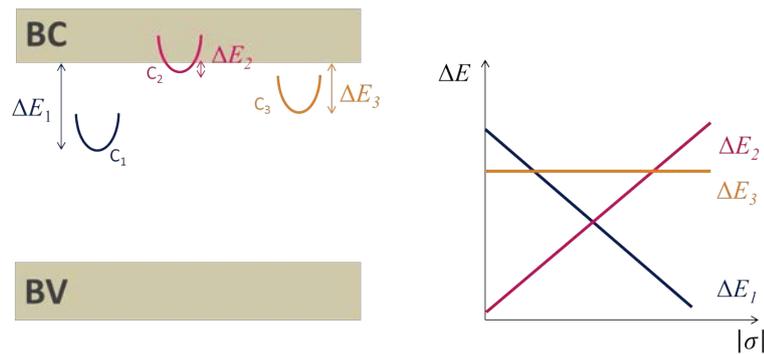


Figure 3.29 – Variations d'énergie des différents pièges en fonction de la contrainte.

sont impliquées. L'hypothèse envisagée à présent est la suivante : les pièges sont soit sensibles à un champ de pression, soit sensibles à un champ de cisaillement.

4 Origine de la mécanoluminescence

4.1 Champ de pression

Les essais en compression uniaxiale nous ont permis d'identifier différentes populations de pièges mises en jeu dans le mécanisme de la ML. Nous allons maintenant regarder si ces populations sont sensibles à un champ de pression et si elles se comportent de la même façon que les résultats obtenus pour une sollicitation uniaxiale.

Un premier essai a été d'appliquer une pression (15, 50 et 100 MPa) sur le composite, de maintenir cette pression pendant 120 s puis de relâcher.

La figure 3.30 regroupe les intensités de ML obtenues pour les trois valeurs de pression, 15, 50 et 100 MPa.

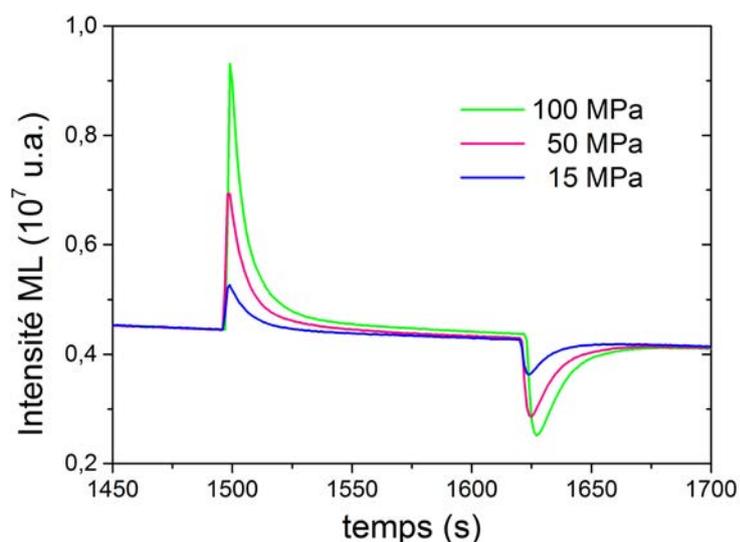


Figure 3.30 – Intensités ML pour des pressions de 15, 50 et 100 MPa.

L'intensité augmente lors de la mise sous pression, puis décroît de façon continue pendant le

maintien et enfin chute brutalement lors du retrait de la pression. Plus la pression est grande, plus l'intensité lors de la charge est élevée et plus la chute d'intensité à la décharge est importante. Aucun pic d'intensité n'est visible lors du relâchement de la pression et au contraire l'intensité décroît fortement à cet instant-là, ce qui tend à montrer que C_2 ne se formerait pas sous pression.

Afin de vérifier cette observation, l'échantillon a été mis sous pression de 100 MPa puis irradié pendant 300 s aux UV. Après 1500 s, la pression est relâchée. Une pression, cette fois encore, de 100 MPa est ré-appliquée pendant 120 s puis relâchée. Cette deuxième étape est répétée plusieurs fois sur l'échantillon comme on peut le voir sur la figure 3.30.

Lors des essais en compression uniaxiale, l'exposition sous UV du composite sous contrainte permettait d'obtenir un pic d'intensité intense à la décharge (Fig. 3.23). Or sous pression isostatique, aucun pic à la décharge n'est apparu et on peut même observer, à la place, une chute importante de l'intensité. Cette observation nous laisse penser que les pièges C_2 ne seraient pas sensibles à la pression et qu'ils ne se forment que sous cisaillement. De plus, l'intensité des pics de charge ne diminue pas drastiquement après plusieurs cycles (aucune illumination n'a été réalisée entre les cycles de charge/décharge) comme cela était le cas pour des essais en compression uniaxiale (Fig. 3.20). On peut donc émettre l'hypothèse que la décharge permet de recharger les pièges C_1 , et donc que C_3 les alimentent sous pression isostatique, ce qui se traduit par des chutes d'intensité à la décharge.

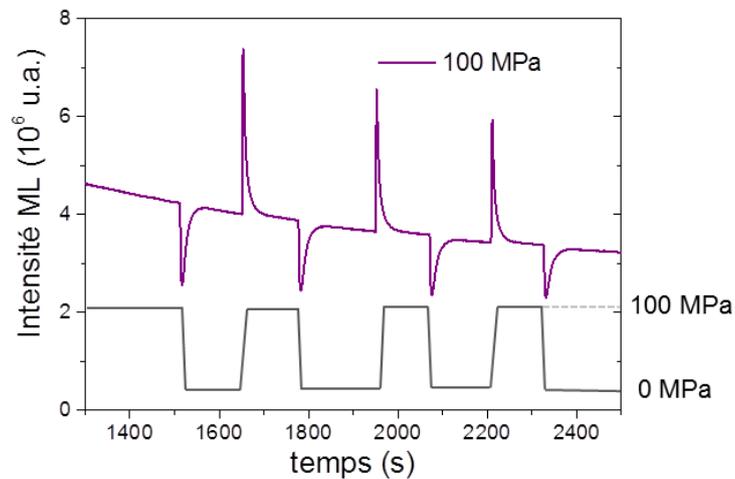


Figure 3.31 – Intensité ML du composite (en violet) pour un chargement cyclique (en gris) en hautes pressions.

4.2 Cisaillement

Les essais en torsion sur des fibres permettent de générer un cisaillement pur. Les résultats obtenus en pression isostatique nous laissent penser que les pièges C_2 sont uniquement sensibles à un champ de cisaillement. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mis en place deux essais qui mettent en évidence la présence de ces pièges C_2 . Le premier consiste à mettre en torsion la fibre jusqu'à une contrainte de 50 MPa maintenue pendant 20 s, avec des vitesses de charge et de décharge identiques.

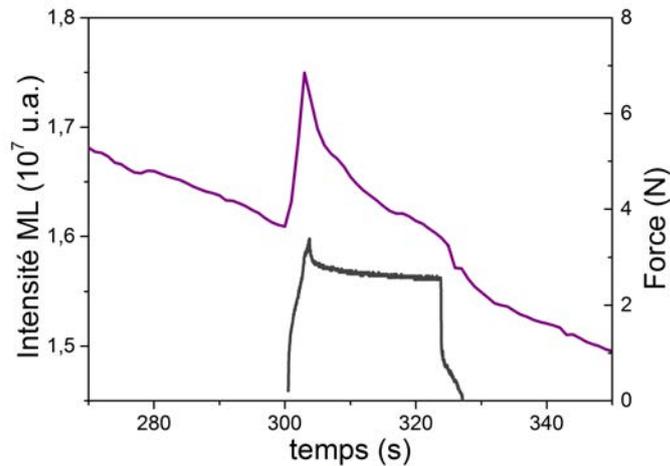


Figure 3.32 – Courbe d'intensité ML (en violet) pour un essai en torsion de charge/décharge (en gris).

La figure 3.32 représente la courbe d'intensité obtenue pour ce premier essai. Deux pics sont visibles. Le premier, P_1 , correspond comme nous l'avons vu en compression uniaxiale, aux pièges C_1 . Le deuxième pic P_2 , moins bien défini, apparaît lors de la décharge, ce qui laisse supposer la présence des pièges C_2 .

Pour confirmer ce résultat, un essai en torsion, similaire aux essais en compression uniaxiale (Fig. 3.23) et en hautes pressions (Fig. 3.30), a été réalisé. Une fibre composite a été mise sous contrainte de 50 MPa puis irradiée pendant 300 s sous UV. Après une décroissance de la photoluminescence de 1500 s, la contrainte est relâchée. Après 30 s, la contrainte est ré-appliquée et maintenue pendant 20 s avant d'être relâchée à nouveau.

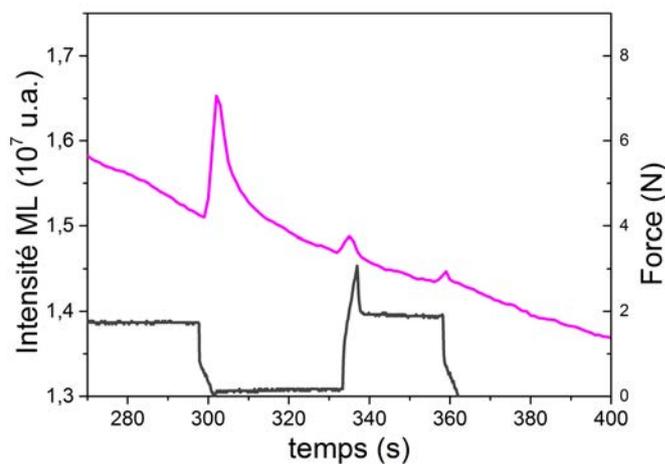


Figure 3.33 – Courbe d'intensité ML (en rose) d'une fibre composite pour un essai en torsion charge/décharge (en gris).

Nous pouvons observer cette fois-ci, trois pics d'intensité. Le premier pic correspond au relâchement de la contrainte maintenue pendant 300 s. Le deuxième et le troisième pics correspondent respectivement à la charge et la décharge. Cet essai confirme également la formation de pièges C_2 lors de cet essai.

Ces deux résultats montrent que les pièges C_2 se sont bien formés lorsque le composite, ici sous forme de fibre, est soumis à un champ de cisaillement pur. L'hypothèse que les pièges C_2 ne se formeraient que lors d'un cisaillement est donc vérifiée. Ces essais ne nous donnent cependant pas d'informations quant à la formation des pièges C_1 . Ils sont en effet présents aussi bien lorsqu'une pression isostatique est appliquée que lorsqu'un cisaillement pur est généré.

4.3 Discussion

Une étude plus poussée des courbes obtenues sous HP nous renseigne sur les cinétiques mises en jeu dans la mécanoluminescence.

Commençons par nous intéresser à l'essai cyclique sous pression isostatique de 100 MPa (Fig. 3.31) et analysons les différentes aires des pics de charge (b_1, b_2, b_3) et de décharge (a_1, a_2, a_3, a_4) (Fig. 3.34). L'hypothèse que nous avons émise précédemment est que les pics de décharge seraient l'effet d'un remplissage en électrons des pièges C_1 par les électrons des pièges C_3 . Les aires (en valeur absolue) ou les énergies des intensités des pics de décharge, devraient donc être égales ou bien proportionnelles aux aires des pics de charge.

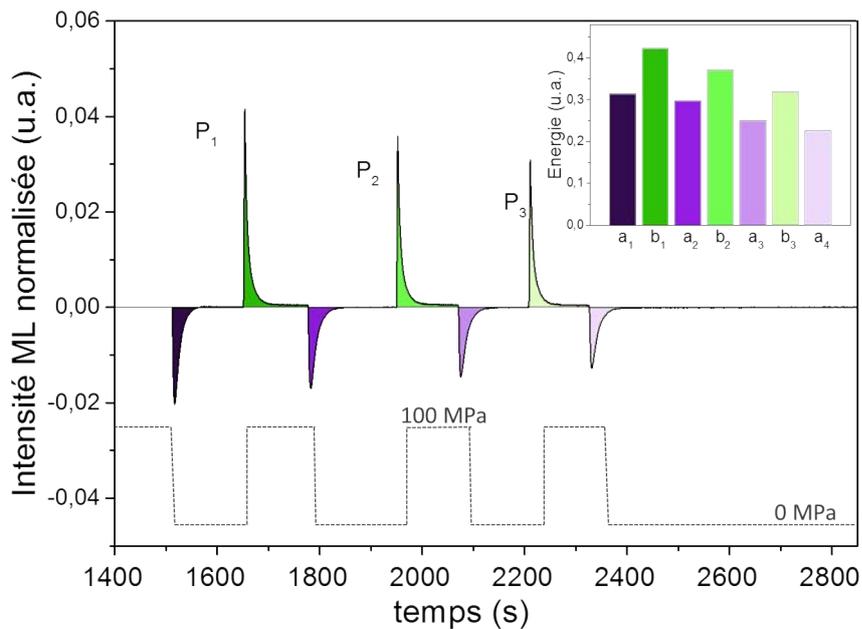


Figure 3.34 – Courbe d'intensité ML normalisée pour un chargement cyclique d'une pression isostatique de 100 MPa. L'insert représente les énergies correspondant aux intensités à la charge (a_1, a_2, a_3) et à la décharge (b_1, b_2, b_3, b_4). P_1, P_2 et P_3 représentent les intensités à la charge.

L'histogramme inséré dans la figure 3.34 représente les valeurs de ces aires et on observe qu'il n'y a pas de correspondance parfaite entre elles. Les aires a_1, a_2, a_3 sont inférieures aux aires des pics d'émission b_1, b_2 et b_3 ce qui laisse penser que les pièges C_1 émettent plus d'énergie qu'ils n'en prennent aux pièges C_3 . Cet écart dans les énergies tend à montrer que quelques C_2 se seraient tout de même formés lors de la mise sous pression. Lors de la décharge, la faible quantité d'électrons piégés se libèreraient et les photons seraient émis lors de leur désexcitation, réduisant la profondeur des trous de décharge (a_1, a_2, a_3, a_4). Les particules étant un agglomérat de grains,

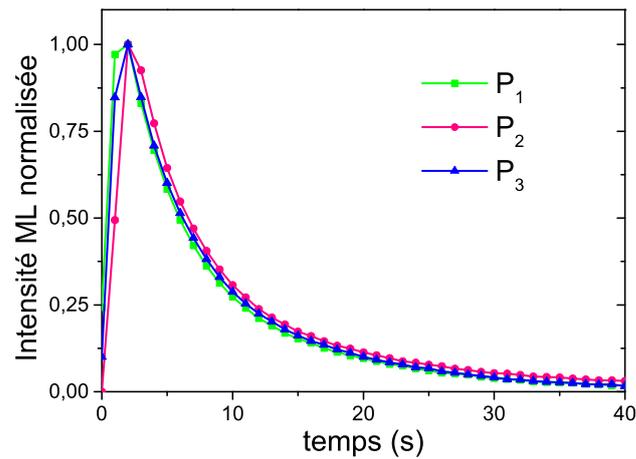


Figure 3.35 – Courbes d'intensité ML normalisées des pics P_1 , P_2 et P_3 .

la probabilité de générer du cisaillement inter-grain, et cela même sous pression isostatique, est non négligeable et ce cisaillement formerait des pièges C_2 .

Si nous regardons à présent les intensités à la charge P_1 , P_2 , P_3 qui ont été normalisées par l'intensité maximale (Fig. 3.35), il en ressort que lors du maintien à 100 MPa (qui débute autour des 4 s, après la mise sous pression), nous avons une cinétique de décroissance identique ce qui nous indique que cette cinétique est donc indépendante de l'intensité maximale atteinte et donc du nombre d'électrons dépiégés (l'intensité est juste proportionnelle à la quantité d'électrons encore piégés à tout instant).

Les courbes d'intensité obtenues pour différentes contraintes (15, 50 et 100 MPa) montrées sur la figure 3.30 ont également été normalisées par l'intensité maximale et sont regroupées sur la figure 3.36. Nous observons que les décroissances qui suivent la mise sous pression de l'échantillon et donc à puissance nulle sont identiques et quelle que soit la contrainte appliquée. Ce résultat montre que la cinétique de décroissance est indépendante de la contrainte appliquée.

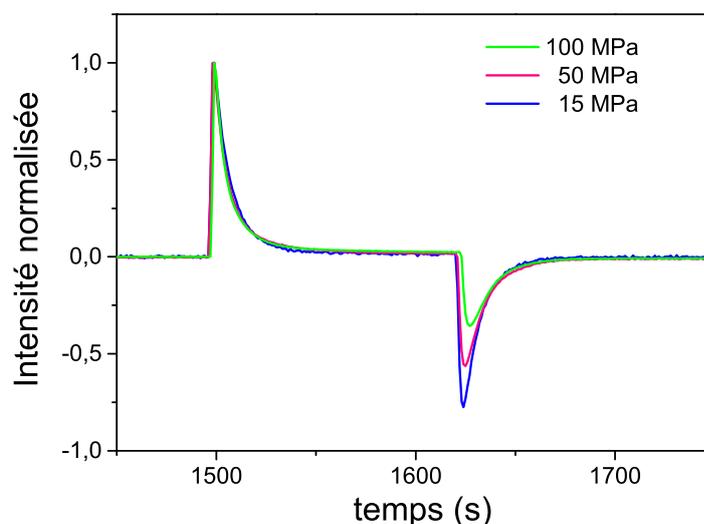


Figure 3.36 – Courbes d'intensité ML normalisées pour des pressions de 15, 50 et 100 MPa.

Les essais en HP nous donne également une dernière information sur la relation entre l'intensité et la contrainte appliquée. En traçant l'intensité maximale émise (non normalisée) en fonction de la contrainte appliquée (15, 50 et 100 MPa), il en ressort une relation linéaire entre ces deux grandeurs (Fig. 3.37). L'intensité maximale est donc proportionnelle à une contrainte donnée. De plus, la pression est appliquée pour chaque essai en 2 s approximativement, la puissance mécanique étant égale à $\frac{\dot{\sigma}\sigma}{E}$, elle est donc proportionnelle à σ^2 . L'intensité lumineuse n'est donc pas proportionnelle à la puissance mécanique, ce qui contredit le résultat trouvé dans la deuxième partie de ce chapitre en compression uniaxiale.

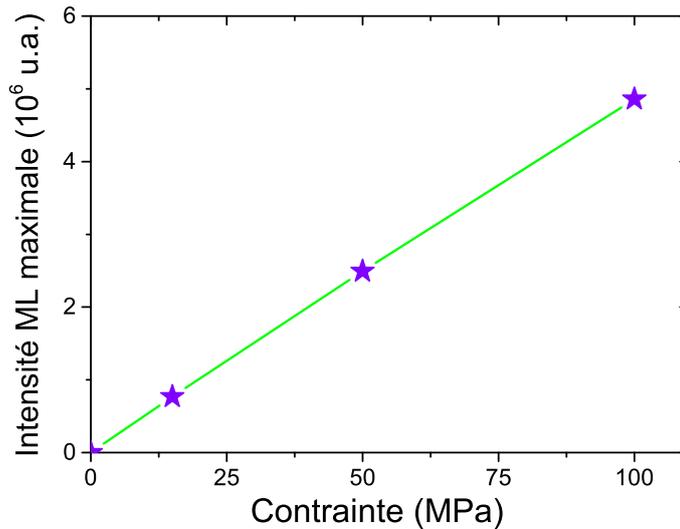


Figure 3.37 – Intensité maximale émise en fonction d'une contrainte donnée (15, 50 et 100 MPa). La droite en vert est une simple aide visuelle.

De plus, l'intensité dérivant de l'énergie, nous pouvons également établir que l'énergie est proportionnelle à la contrainte. Cette affirmation serait vraie si et seulement si le nombre d'électrons piégés était illimité (à pression infinie, l'intensité ou l'énergie lumineuse serait infinie mais elle est en réalité bornée par le nombre d'électrons piégés). L'énergie lumineuse qui peut être émise par le matériau mécanoluminescent est donnée par le nombre d'électrons piégés. En effet, chaque électron dépiégé conduit à terme, à l'émission d'un photon d'une énergie donnée. L'énergie lumineuse totale correspondant à la somme des énergies de tous les photons, elle est donc proportionnelle au nombre d'électrons piégés. La relation linéaire observée n'est vraie qu'à pression limitée (soit pour une fraction d'électrons dépiégés faibles).

5 Etude théorique de SrAl₂O₄

Nous avons vu précédemment dans le chapitre 1 que les lacunes d'oxygène dans la structure électronique de SrAl₂O₄ (SAO) seraient à l'origine du mécanisme de phosphorescence et de mécanoluminescence. La question est la suivante : comment se comporte ces lacunes lorsqu'une pression ou un champ de cisaillement est appliqué ? L'objectif est maintenant de corréliser notre étude mécanique, réalisée sur un objet macroscopique, à une analyse de la structure des particules à une échelle atomique, en réalisant une étude théorique de la structure électronique des

particules, grâce à la méthode de calcul DFT (Density Functional Theory).

5.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes de calcul ab-initio (ou dites du premier principe) ont pour objectif de déterminer les propriétés physiques de la matière uniquement à partir de la composition chimique et la géométrie initiale du système étudié. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, ou DFT, les propriétés structurales et électroniques sont obtenues en minimisant l'énergie totale du système à l'état de plus basse énergie, également appelé état fondamental. Nous avons opté pour cette méthode car elle permet d'accéder aisément à la géométrie d'équilibre de tout système mais également de prendre en compte l'influence de paramètres tels que la pression ou la présence de défauts.

Au sein de notre matériau composite, les particules cristallines contenues dans la matrice de verre sont à l'origine des propriétés de phosphorescence et de mécanoluminescence. En raison de leur taille, ces particules contiennent au moins 10^{23} atomes, qu'il n'est pas possible de traiter avec nos approches théoriques. Heureusement, le théorème de Bloch [54, 55] autorise le traitement d'un très grand nombre d'atomes au sein d'un solide cristallin en réduisant le système en une seule maille élémentaire; le cristal étudié est obtenu simplement en reproduisant ces mailles de façon périodique, par translation suivant les trois directions de l'espace. Cet aspect permet d'alléger considérablement les calculs, mais devient critique lorsqu'il s'agit de prendre en compte la présence de défauts locaux dans le solide : la maille unitaire choisie doit être raisonnablement petite, mais suffisamment grande pour qu'un défaut n'interagisse pas avec son image périodique dans l'espace.

5.2 Propriétés structurales et électroniques de SrAl_2O_4

Comme nous avons vu dans le Chapitre 1, le cristal SrAl_2O_4 a une structure monoclinique, de groupe d'espace $P2_1$, composée de tétraédres AlO_4 liés par les sommets. Ce réseau de tétraédres forme des anneaux dans lesquels vont se placer les atomes de strontium. Les paramètres de maille calculés par DFT ($a = 8,38 \text{ \AA}$, $b = 8,78 \text{ \AA}$, $c = 5,15 \text{ \AA}$ et $\beta = 93,5^\circ$) sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature ($a = 8,44 \text{ \AA}$, $b = 8,82 \text{ \AA}$, $c = 5,15 \text{ \AA}$ et $\beta = 93,41^\circ$ [56]).

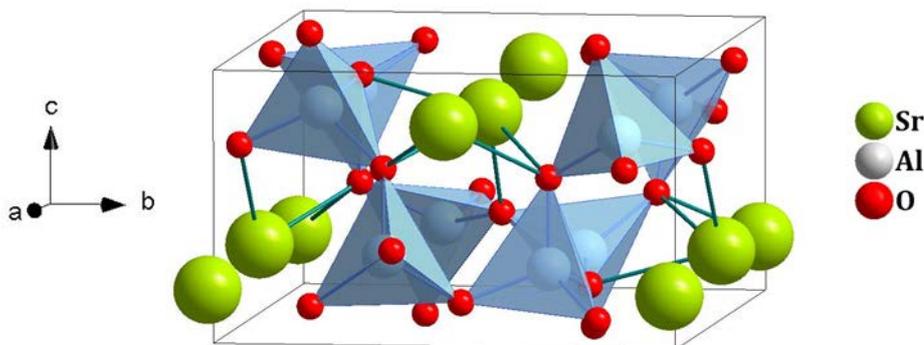


Figure 3.38 – Maille unitaire de SrAl_2O_4 .

Grâce à la DFT, il nous est possible d'accéder à la répartition des charges au sein d'un solide et ainsi de mieux comprendre ses propriétés électroniques. La structure de bandes permet d'observer la dispersion de l'énergie électronique entre les points de haute symétrie de la zone de Brillouin tandis que la densité d'états électroniques totale (DOS) permet de déterminer le nombre d'états électroniques par unité formulaireire. La projection de la DOS sur les orbitales atomiques permet ensuite d'évaluer la contribution de chaque type d'orbitale atomique aux liaisons permettant la cohésion du solide.

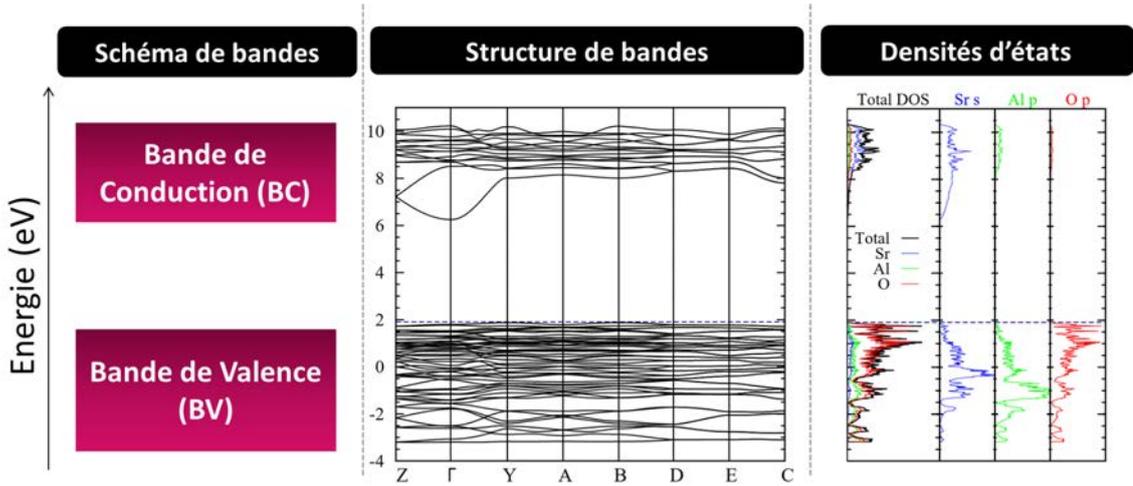


Figure 3.39 – Schéma de bandes, structure de bandes et densités d'états de SrAl_2O_4 .

Le calcul de la structure de bandes pour SrAl_2O_4 (Fig. 3.39) montre que les états occupés, formant la bande de valence (de -3,2 à 1,9 eV), sont séparés de la bande de conduction (de 6 à 10 eV) par un gap énergétique de 4,4 eV. Notons que la largeur théorique de ce gap, ou bande interdite, est inférieure à la valeur expérimentale connue (6,6 eV [57]). Cette différence est inhérente au formalisme de la DFT, qui tend à sous-estimer le gap énergétique de matériaux semi-conducteurs. La projection des DOS sur les orbitales atomiques (Fig. 3.39) indique quant à elle que la bande de valence est majoritairement constituée des états 2p de l'oxygène, tandis que les états 5s et 5p du strontium contribuent essentiellement à la bande de conduction. La décroissance observée au bas de la bande de conduction est générée par les états 5s du strontium. Les résultats obtenus sur la maille unitaire de SAO sont conformes aux données expérimentales et théoriques disponibles [56], nous pouvons à présent inclure la présence de défauts dans notre modèle.

5.3 Elaboration du modèle structural

Dans notre étude, nous allons nous focaliser sur les lacunes d'oxygène qui seraient à l'origine de la mécanoluminescence et joueraient le rôle de pièges à électrons. Nous avons choisi de tripler la maille unitaire suivant la direction c (Fig. 3.40). Nous sommes ainsi certains que tout défaut sera placé à plus de 8 Å du prochain. La surstructure 1 x 1 x 3 contient en tout 84 atomes (12 Sr, 24 Al, 48 O) ; le retrait d'un atome d'oxygène correspond ainsi à une concentration en défaut de l'ordre de 1 %.

On distingue 8 sites inéquivalents cristallographiquement dans la maille unitaire (Fig. 3.41)

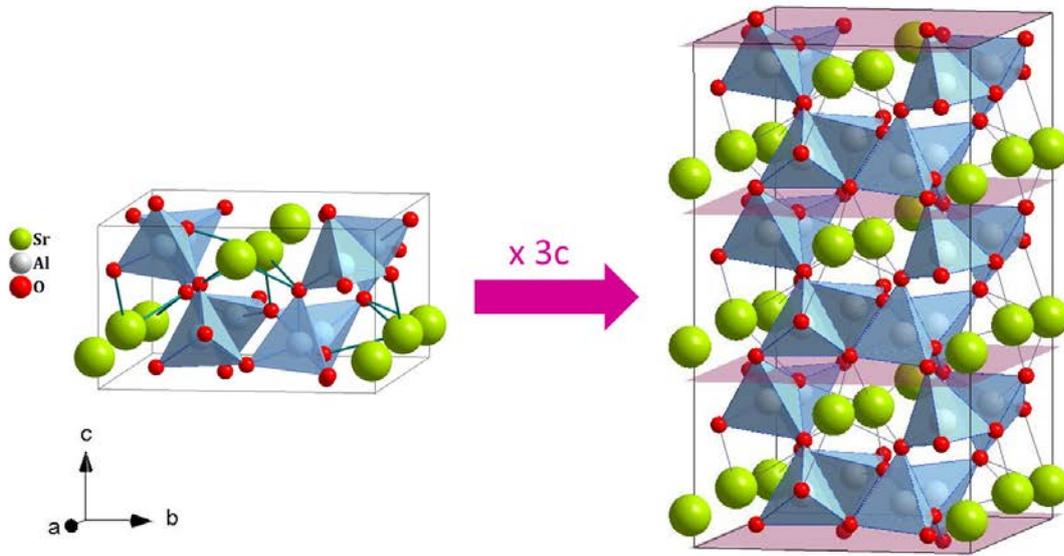


Figure 3.40 – Maille unitaire (à gauche) et surstructure (à droite) de $SrAl_2O_4$.

[56, 58]. Quel que soit le site considéré, chaque atome d'oxygène est entouré de deux atomes d'aluminium (avec qui il forme des liaisons courtes et fortes) et est entouré d'un ou deux atomes de strontium. Mais cet environnement local varie fortement d'un site à l'autre : les distances Al - O et Sr - O, l'angle formé par ces liaisons ainsi que la répartition des plus proches voisins autour de l'oxygène sont en fait très différents pour chacun des 8 sites (Fig. 3.42).

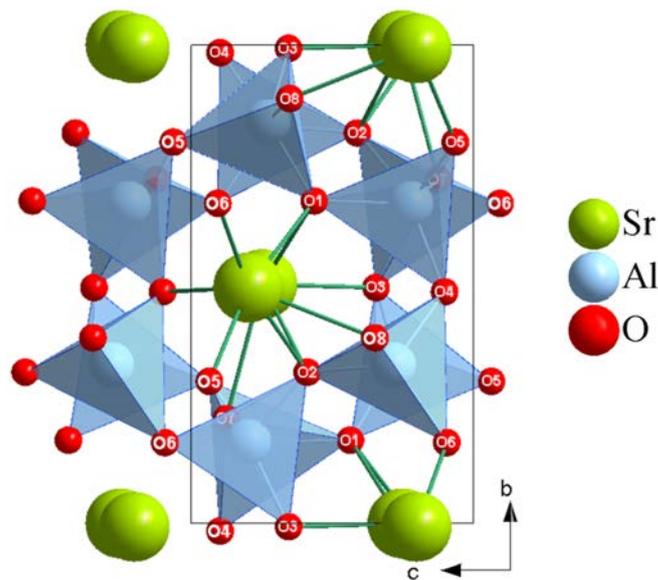


Figure 3.41 – Positions des 8 oxygènes inéquivalents dans la maille unitaire SAO (numérotés de 1 à 8).

On s'attend toutefois à ce que, selon le site cristallographique affecté par un départ d'un atome d'oxygène, certaines lacunes se forment plus facilement que d'autres car elles vont entraîner des distorsions moindres. Il est donc important d'étudier ces huit configurations séparément afin de comprendre ensuite leur impact global sur la structure électronique de SrAl_2O_4 .

5.4 Lacunes d'oxygène

Après avoir retiré un ion oxygène O^{2-} de l'un des sites considérés (créant ainsi une lacune $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$), les positions atomiques sont relaxées afin de permettre au matériau de retrouver une géométrie d'équilibre dans cette nouvelle configuration. Dans des conditions réelles de synthèse et d'expérimentation (et donc, à température ambiante ou supérieure), des modifications structurales sont rendues possibles par l'agitation thermique des atomes.

La perturbation engendrée par la perte d'un ion O^{2-} va avoir, dans un premier temps, des conséquences du point de vue local où la tétravalence des deux sites d'aluminium concernés est perdue, puis dans un second temps, à plus longue portée. En effet, rappelons-nous que la structure de SrAl_2O_4 est un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres AlO_4 qui sont tous reliés par les sommets et forment des anneaux au centre desquels se positionnent les atomes de strontium. La perte d'un ion O^{2-} va alors avoir un effet immédiat sur la disposition de ces tétraèdres.

L'optimisation géométrique est effectuée de manière indépendante pour les 8 systèmes $\text{SAO} + \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$. Nos calculs montrent que selon la position de la lacune d'oxygène, le matériau est parvenu à se stabiliser de différentes manières :

- les deux aluminium entourant l'ion O^{2-} disparu se repoussent et forment deux plans trigonaux (O4) (Fig3.43.a),
- l'un des atomes d'aluminium forme un plan trigonal tandis que de l'autre côté de la lacune, l'autre aluminium forme un tétraèdre dont l'une des arêtes est partagée avec le tétraèdre suivant (O2, O3, O8) ((Fig3.43.b),
- les deux atomes d'aluminium se positionnent dans un tétraèdre partageant une arête (O5, O6) (Fig3.43.c),
- Les deux aluminium entourant l'ion O^{2-} disparu se repoussent et forment chacun un tétraèdre dont l'un partage une arête avec le tétraèdre suivant (O1, O7) (Fig. 3.43.d).

De tels réarrangements structuraux ont pour conséquence directe une modification de la structure électronique et, dans certains cas, l'apparition de pièges, à une distance plus ou moins grande de la bande de conduction (Fig. 3.44).

La figure 3.44 représente les schémas de bandes de $\text{SAO} + \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ pour les huit configurations étudiées. Ces calculs nous permettent de connaître la structure électronique globale du matériau, mais surtout de localiser, par projection dans la sphère vacante, d'éventuels pièges à électrons ou pièges à trous induits par la lacune.

Nos calculs font état de pièges plus ou moins délocalisés ; nous avons choisi d'illustrer cela par des rectangles bleus dont la largeur indique la dispersion énergétique de l'état associé à ce

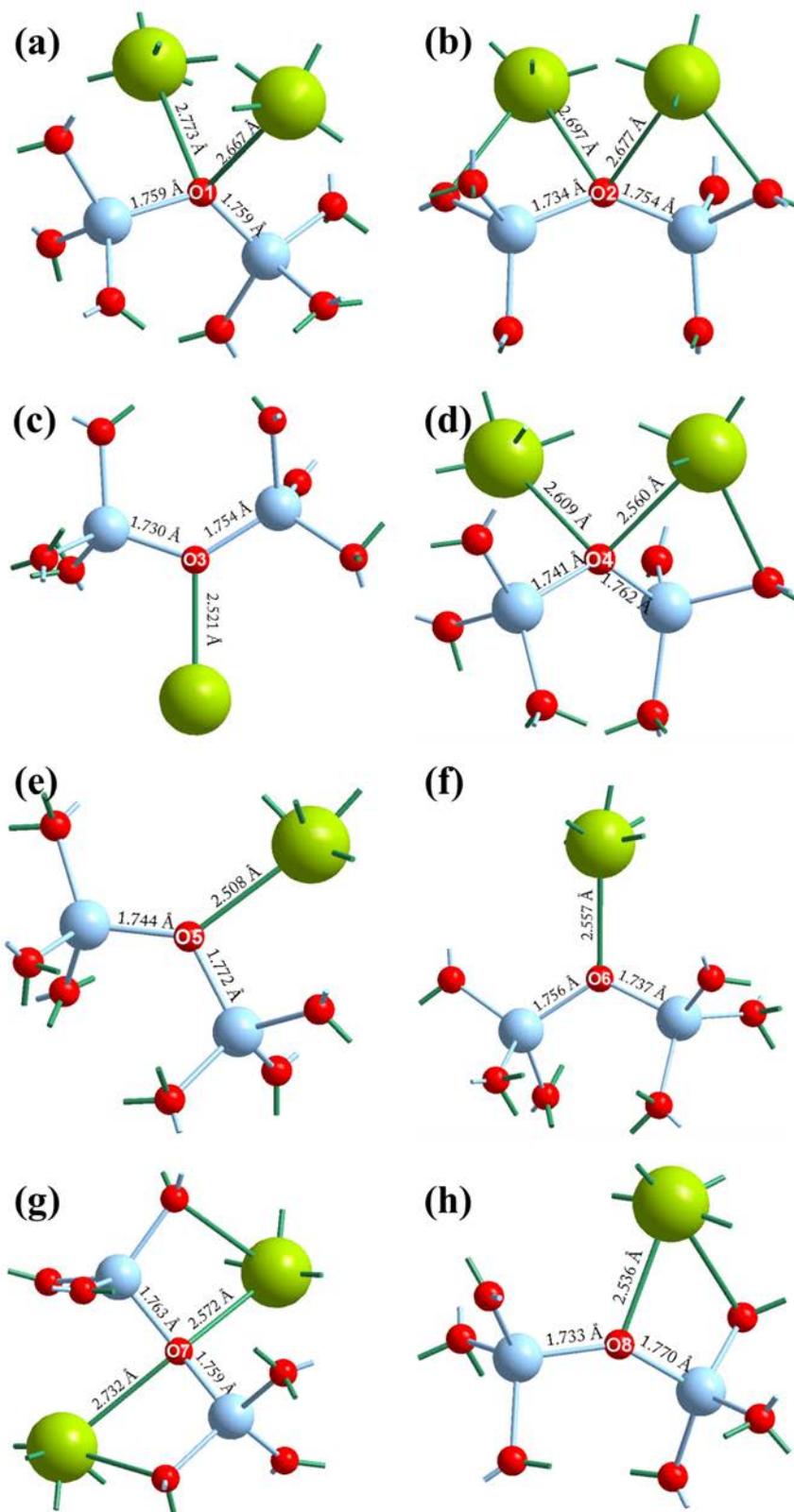


Figure 3.42 – Représentation de l'environnement local des huit sites inéquivalents de l'atome d'oxygène au sein de la structure monoclinique de SAO.

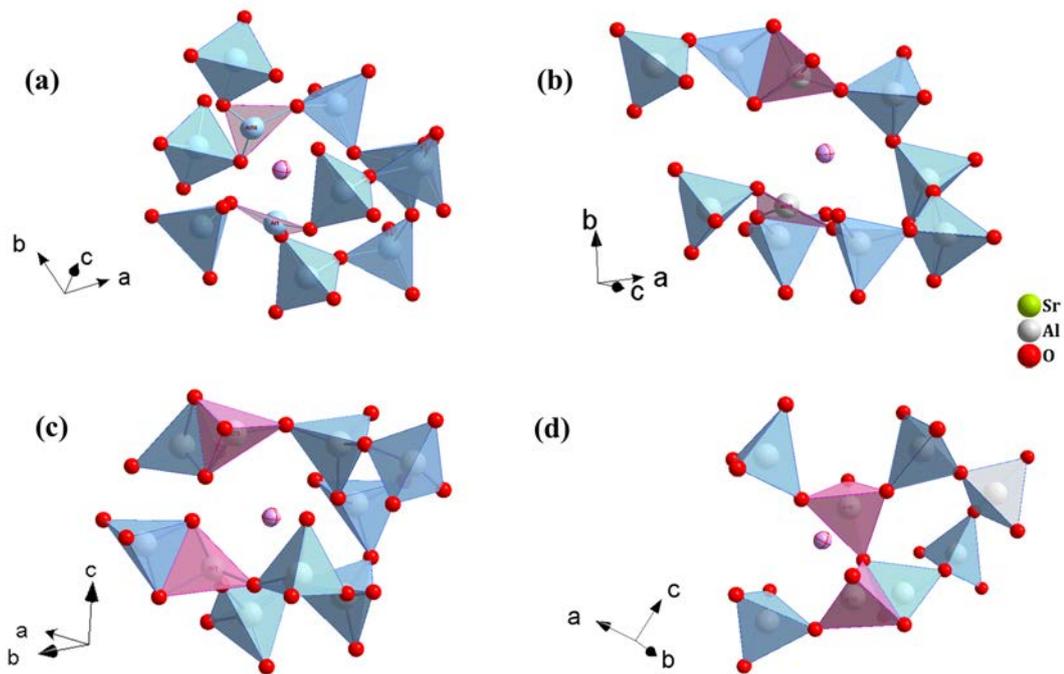


Figure 3.43 – (a), (b), (c) et (d) Configurations de la structure après le départ d'un atome d'oxygène. L'atome en rose correspond à la position de l'oxygène avant son départ. Les nouveaux plans trigonaux ou tétraèdres formés apparaissent en rose sur la figure.

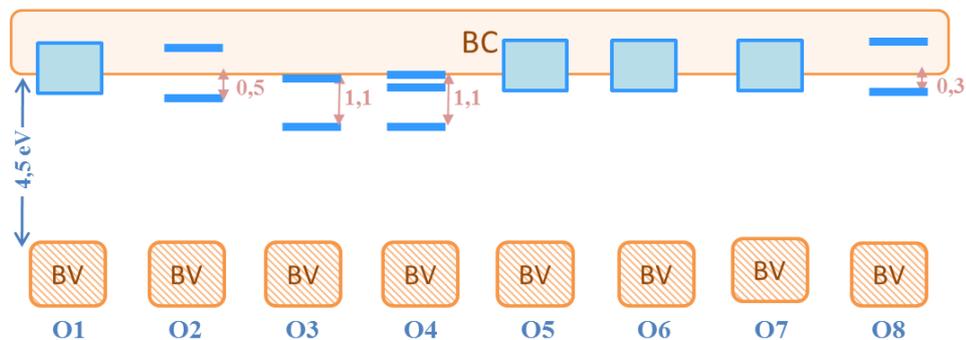


Figure 3.44 – Schémas de bandes de SrAl_2O_4 après le départ d'un ion O^{2-} .

piège. Quel que soit le site cristallographique affecté, la présence d'une lacune d'oxygène induit la présence de pièges dans le gap, dont la profondeur peut varier. Nous distinguons ainsi 3 types de pièges :

- Sites dont la lacune ne génère pas de pièges actifs (car à l'intérieur de la bande de conduction) (O1, O5, O6, O7),
- Sites donnant lieu à des pièges peu profonds ($< 0,5$ eV), potentiellement actifs (O2, O8),
- Sites donnant lieu à des pièges trop profonds ($> 0,5$ eV) pour être dépiégés ensuite par

l'énergie thermique (O3, O4).

Ces trois catégories peuvent être corrélées aux quatre configurations trouvées suite à la relaxation de la structure atomique. Les configurations (c) et (d) sont composées de deux tétraèdres, ce sont donc des configurations plus favorables. Les pièges générés par ces lacunes sont situés à l'intérieur de la bande de conduction, les rendant inactifs. La configuration (b) est formée de deux ions Al^{3+} en sites tétraédrique et trigonal plan. L'aluminium en site trigonal plan entraîne une déstabilisation structurale par rapport à la géométrie tétraédrique. On remarque que ces configurations donnent lieu à des pièges peu profonds, situés à quelques dixièmes d'électron-volts en dessous de la bande de conduction. Enfin, la présence d'une lacune sur un site O4 contraint la structure à se réarranger en formant deux plans trigonaux. C'est cette configuration particulière qui donne lieu à des pièges profonds ($> 0,5$ eV). Notons l'exception du site O3 qui donne lieu à des pièges profonds malgré une configuration similaire aux sites O2 et O8. En fait, cette structure est plus proche de la configuration (a) (Fig. 3.43) présentant deux plans trigonaux car l'un des sites tétraédriques partageant une arête est fortement distordu.

Ces trois sites pourraient correspondre aux trois populations de pièges que nous avons identifiés lors de notre étude mécanique sur le composite. Ainsi, les lacunes dans la bande de conduction correspondraient aux pièges C_2 qui deviendraient actifs lorsque l'on applique une contrainte. Les lacunes peu profondes seraient assimilées aux pièges C_3 reliés à la phosphorescence. Enfin les lacunes profondes ($> 0,5$ eV) seraient corrélées aux pièges C_1 . Pour vérifier ces hypothèses, il nous faudra par la suite appliquer une pression ou bien un cisaillement sur la structure, et regarder si ces lacunes ont un comportement identique à celui que l'on attend.

5.5 Remplissage électronique du piège

Les calculs entrepris correspondent au départ d'un anion O^{2-} ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) qui en réalité s'accompagne bien souvent du départ d'un cation Sr^{2+} noté V_{Sr}'' , afin de compenser le défaut de charge occasionné au sein du matériau. Les pièges ainsi générés sont vides et prêts à accueillir des électrons supplémentaires dès que possible (comme par exemple après excitation du matériau sous UV). La lacune étant chargée $2+$, nous avons tout d'abord étudié le cas où un seul électron est fourni au système SAO (V_{O}^{\bullet}), puis ensuite le cas de deux électrons (V_{O}).

A chaque ajout d'un électron dans la lacune, la structure est de nouveau optimisée car cet apport peut stabiliser ou au contraire déstabiliser le site localement (notamment les atomes d'aluminium entourant la lacune). L'évolution de la structure électronique du matériau selon l'état d'occupation de la lacune est représentée sur la figure 3.45.a .

On remarque aisément qu'une fois chargé, le piège à électrons descend fortement dans le gap. La position théorique du niveau de Fermi indique que les lacunes V_{O}^{\bullet} et V_{O} sont respectivement à demi et complètement remplies (Fig. 3.45.b) ; pour autant, le piège chargé garde la même position énergétique finale quelque soit le nombre d'électrons qu'il contient.

La figure 3.45.c schématise les résultats obtenus dans le cas d'une lacune placée sur le site O2. On constate qu'une fois chargé, le piège, à présent stable, se place à plus de 2,8 eV du bas de la bande de conduction, ce qui le rend inactif par la suite.

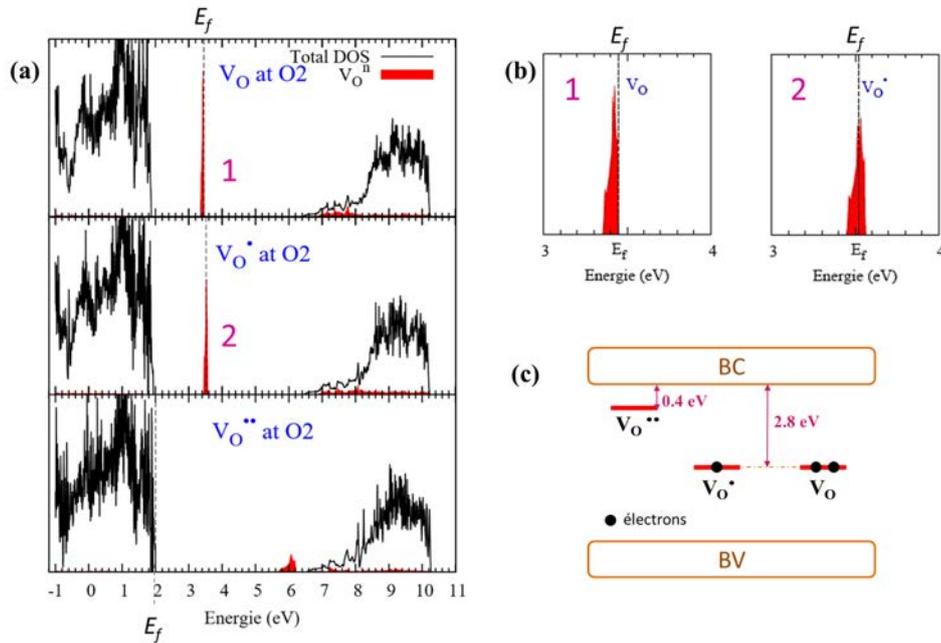


Figure 3.45 – (a) Densités d'états électroniques de SAO en fonction du remplissage de la lacune, (b) agrandissements pour les lacunes V_O (1) et V_O^\bullet (2) et (c) Schéma de bande de SAO avec les positions énergétiques des trois lacunes O2 suivant le remplissage électronique. Le niveau de Fermi (E_f) qui sépare les niveaux occupés des niveaux inoccupés est repéré en pointillé sur les figures (a) et (b).

5.6 Pression et pièges

Outre l'excitation du matériau, un autre élément peut engendrer des modifications structurales et électroniques : la pression extérieure. A l'échelle atomique, la pression subie au niveau d'un joint de grain est extrêmement élevée et génère des contraintes de pression et de cisaillement. Nous nous sommes intéressés à l'effet de la pression sur la structure de SAO + $V_O^{\bullet\bullet}$ et sur la position des pièges. Notons qu'il s'agit ici de résultats préliminaires.

Nous nous sommes volontairement placés à de fortes pressions, de l'ordre du GPa, afin d'envisager ce qu'il se passe au niveau d'un grain.

Le calcul de la structure électronique du matériau subissant une pression de 6 GPa est représenté en figure 3.46 ; les différences observées lors de l'application de la pression sont surlignées en vert. L'exemple le plus remarquable est celui de O7, pour lequel l'un des deux aluminium, initialement dans un environnement tétraédrique (Fig. 3.47.a), s'éloigne fortement de son voisin au point de se stabiliser dans un plan trigonal (Fig. 3.47.b). Cette modification majeure a pour conséquence l'apparition d'un piège très localisé au sein de la bande de conduction (voir Fig. 3.47.b) .

Les autres structures relaxées en présence d'une lacune $V_O^{\bullet\bullet}$ subissent de légères modifications internes (longueur des liaisons et angles O-Al-O au sein des tétraèdres entourant la lacune) et conservent la même disposition que celle observée en l'absence de pression (voir paragraphe 5.4). Du point de vue électronique, l'effet de la pression sur ces configurations est finalement peu visible à cause de la trop grande dispersion des pièges calculés : les défauts électroniques

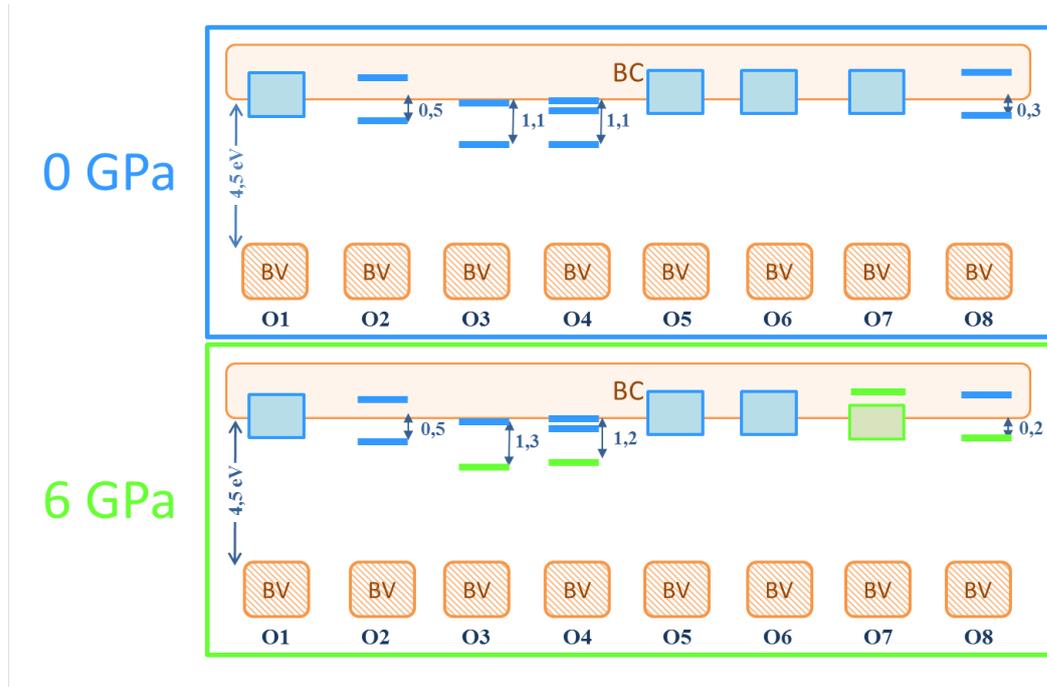


Figure 3.46 – Schémas de bandes de $SrAl_2O_4$ pour les 8 lacunes inéquivalentes pour une pression nulle et de 6 GPa.

engendrés par les lacunes se répartissent sur plusieurs niveaux d'énergie, ou bandes, et interagissent avec les autres états électroniques peuplant le bas de la bande de conduction. Une telle délocalisation (de l'ordre d'un eV) est en fait le signe que nous atteignons là les limites d'un modèle basé sur une surstructure $1 \times 1 \times 3$; il sera donc nécessaire de recourir à une surstructure plus grande afin de s'affranchir de ce problème.

5.7 Et maintenant ?

Afin de fournir une compréhension complète de ce phénomène à l'échelle microscopique, il convient à présent d'affiner notre modèle. Des calculs sont en cours pour prendre en compte les contraintes de cisaillement subies par les grains ainsi que d'éventuelles transitions de phase induites par le couple pression/cisaillement. Les résultats présentés jusqu'ici ne constituaient qu'une étape préliminaire dans l'étude théorique actuellement menée, mais mettent déjà en évidence le rôle déterminant de l'environnement local de chaque défaut sur le comportement des pièges au sein du matériau et donc, de ses propriétés de phosphorescence et de mécanoluminescence.

Il est désormais nécessaire de perfectionner notre modèle par l'utilisation d'une surstructure encore plus grande (contenant $2 \times 2 \times 3$ mailles unitaires, soit 336 atomes), afin de s'assurer que les défauts n'interagissent aucunement entre eux. Des premiers résultats (effectués sur une structure présentant une lacune V_O sur le site O1) nous fournissent de précieuses indications : ici, les deux plans AlO_3 entourant la lacune ont pivoté de sorte à former deux tétraèdres partageant une arête (Fig.3.48), sans générer d'autres distorsions au sein de la surstructure. Cette disposition (différente de celle obtenue dans la maille $1 \times 1 \times 3$, voir paragraphe 5.4) donne naissance à des pièges au pied de la bande de conduction (Fig. 3.49), dont la dispersion (0,4 eV) est nettement inférieure à celle observée dans le cas d'une surstructure $1 \times 1 \times 3$. Ce nouveau modèle nous

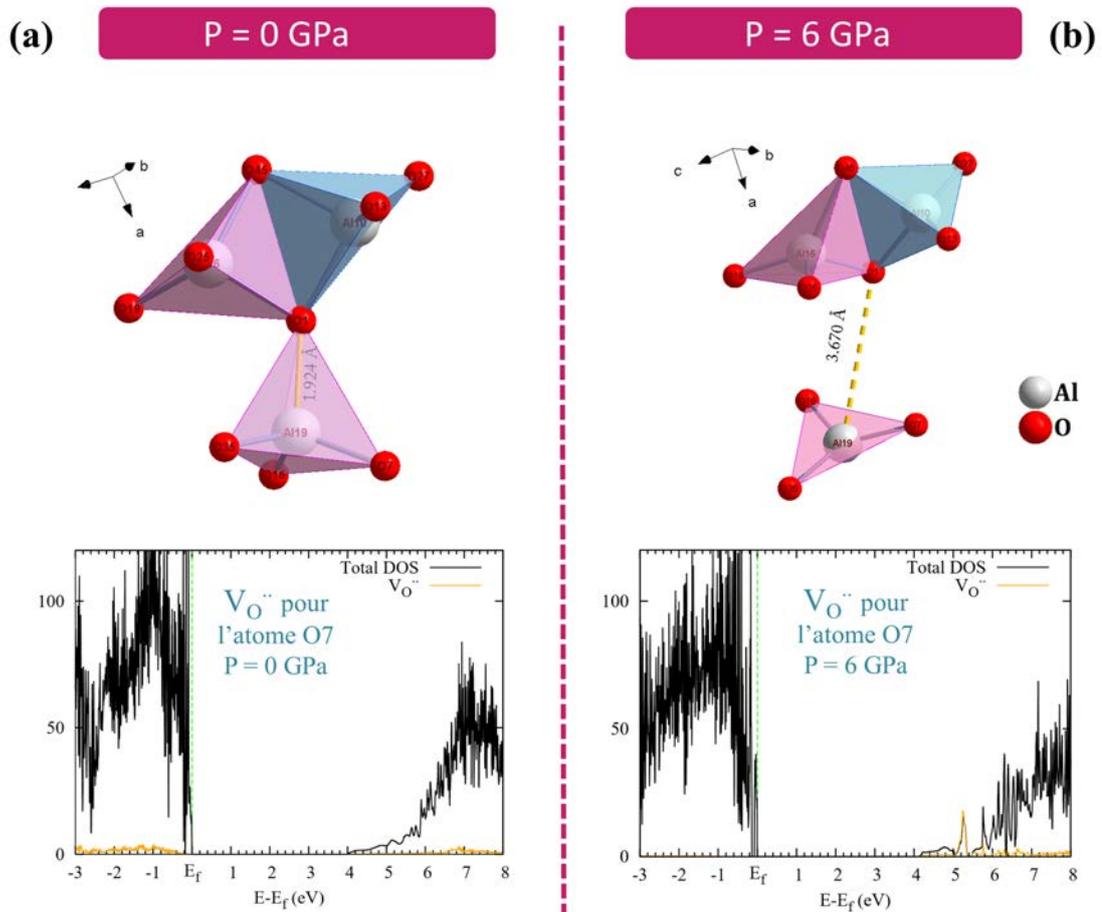


Figure 3.47 – Géométrie locale et densité d'états dans le cas d'une lacune d'oxygène en site O7 pour (a) 0 GPa et (b) 6 GPa

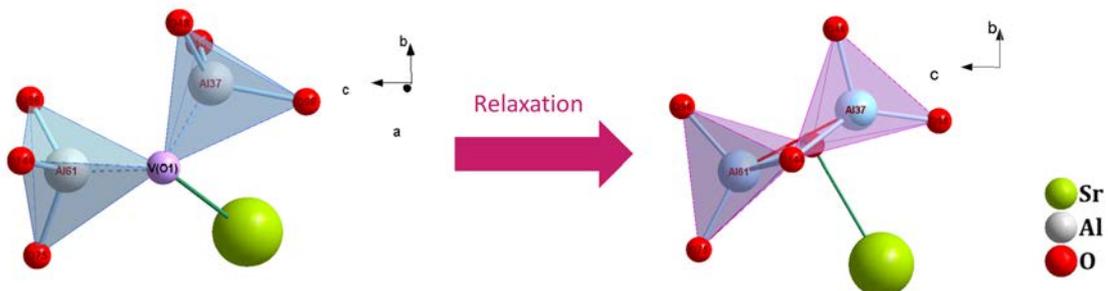


Figure 3.48 – Site de l'atome d'oxygène O1 (en rose) avant son départ (à gauche) et après son départ (à droite).

rapproche encore plus de la réalité et devrait nous permettre, dans les semaines à venir, une description complète du matériau.

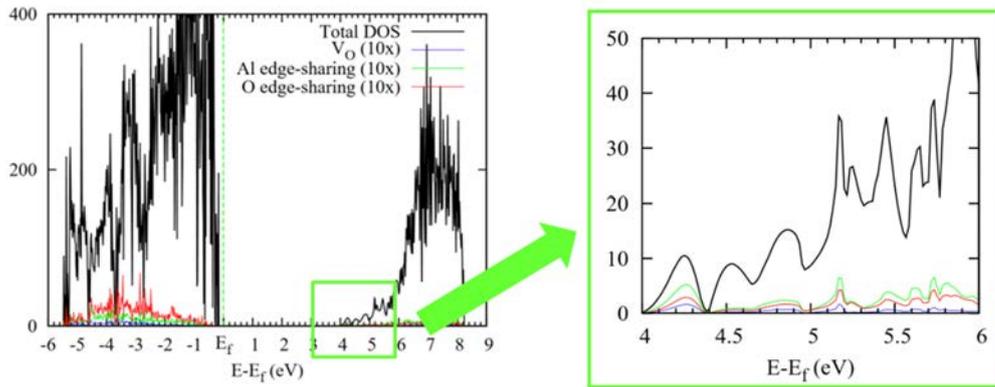


Figure 3.49 – Densité d'états électroniques de la surstructure pour une lacune sur le site O1. Le bas de la bande de conduction entre 4 et 6 eV a été agrandi (à droite).

6 Conclusion

Les essais en compression, torsion et sous hautes pressions réalisés sur le composite nous ont permis d'établir deux modèles qui tentent d'expliquer le phénomène de mécanoluminescence. Dans le premier modèle, nous avons établi une relation empirique entre l'intensité de mécanoluminescence I_{ML} et la contrainte σ . Le modèle établi interpole parfaitement les courbes expérimentales pour tous les essais en compression réalisés. La présence d'un second pic à la décharge nous a amené à prendre en compte plusieurs populations de pièges dans le mécanisme de ML :

- des pièges C_1 qui lorsque l'on applique une contrainte remonte dans le band-gap jusqu'à la bande de conduction,
- des pièges C_2 qui vont se former dans le band-gap lorsque l'on commence à appliquer une contrainte,
- des pièges C_3 qui sont les pièges liés à la phosphorescence et qui vont fournir en électrons C_1 et C_2 .

Nous avons ensuite cherché à déterminer l'origine de la ML. Un essai en compression produisant, à la fois un champ de pression et un champ de cisaillement nous avons entrepris de nouveaux essais en cisaillement pur ou en pression pure.

Des essais sous hautes pressions sur le composite permettent de générer uniquement un champ de pression. Si l'on compare ces essais à ceux en compression uniaxiale, aucun pic à la décharge n'apparaît mais nous avons au contraire observé une diminution brutale de l'intensité. L'interprétation de cette baisse d'intensité est que les pièges C_2 ne sont pas actifs sous pression isostatique et se forment uniquement sous un champ de cisaillement. C'est en effet ce que nous avons observé lors des essais en torsion, où un pic de charge, correspondant aux pièges C_1 , et un pic à la décharge attribué aux pièges, C_2 sont visibles.

Toutefois, au vu de la morphologie des particules $SrAl_2O_4$ qui sont des agrégats et qui peuvent, sous une telle pression par des contacts entre grains, provoquer un cisaillement. La probabilité de générer un champ de pression pur est donc faible. Il en est de même avec les essais en torsion,

où une pression peut être produite aux zones de contact inter-grains. Il apparaît en effet que les pièges C_2 sont tout de même présents lors des essais sous pression isostatique.

Nous avons également montré que pour un essai de pression, la cinétique de décroissance est indépendante de la contrainte appliquée et du nombre d'électrons piégés. En comparant l'intensité avec la contrainte appliquée, nous avons établi une relation linéaire entre ces deux grandeurs, ce qui contredit le résultat trouvé lors des essais en compression uniaxiale. Il faut cependant prendre en compte le fait que notre étude est réalisée une échelle macroscopique, d'autres mécanismes peuvent avoir lieu à une plus petite échelle. C'est pourquoi, une étude théorique de la structure de $SrAl_2O_4$ a été menée pour tenter de corrélérer nos observations macroscopiques avec des calculs théoriques à une échelle atomique.

La structure monoclinique $SrAl_2O_4$ présente huit atomes d'oxygène inéquivalents qui peuvent devenir de potentielles lacunes V_O . Nous avons établi un modèle structural permettant de simuler la présence de lacunes sur l'un de ces huit sites. Lorsqu'on retire un atome d'oxygène de ce système, la structure relaxe et se réarrange suivant quatre configurations possibles. L'étude de la structure électronique a également révélé que les pièges formés suite au départ d'un ion O^{2-} pouvaient être regroupés en trois catégories :

- des pièges situés dans la bande de conduction,
- des pièges peu profonds ($< 0,5$ eV en dessous de la BC),
- des pièges profonds ($> 0,5$ eV en dessous de la BC).

Nos calculs montrent l'importance de la géométrie locale sur la position énergétique des défauts associés aux lacunes d'oxygène. Les ions Al^{3+} à proximité de la lacune se réarrangent en site tétraédrique ou trigonal plan conduisant à des pièges profonds et peu profonds, respectivement. Il apparaît également dans certains modèles des réarrangements structuraux conduisant à deux AlO_4 partageant une arête. L'ensemble de ces calculs doit à présent être confirmé en considérant une surstructure permettant d'éviter toute interaction artificielle entre les défauts ainsi générés.

Conclusion et Perspectives

La mécanoluminescence est un phénomène complexe et il nous reste encore beaucoup de questions sans réponses.

Une grande partie de ce travail de thèse a consisté à l'élaboration de matériaux mécanoluminescents. Nous sommes parvenus à synthétiser des matériaux vitreux mécanoluminescents, ce qui, auparavant, n'avait jamais été rapporté. Deux méthodes ont été utilisées pour cela. La première est proche de la technique conventionnelle pour fabriquer un verre que l'on appelle plus communément fusion-trempe. Le challenge pour cette synthèse a été de trouver une matrice de verre avec un bas point de fusion et qui soit transparent dans le visible pour observer la ML. Nous avons choisi comme composition de verre $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ (Napoli) qui a un bas point de fusion (800 °C) et est transparent dans la gamme de longueur d'onde 400 - 800 nm. L'optimisation du protocole de synthèse nous a permis d'obtenir un composite vitreux translucide contenant de particules mécanoluminescentes réparties de façon homogène au sein de la matrice. Nous avons effectué des caractérisations sur le composite qui montrent que les propriétés des particules n'ont pas été dégradées pendant la synthèse. Le composite répond également aux différentes sollicitations mécaniques par une émission de lumière et le phénomène est reproductible.

Nous avons également regardé l'effet de la matrice sur les particules. Nous avons choisi deux autres verres en fonction leur module de Young, le verre à vitre (VV) ou Planilux qui a un module de 72 GPa, et un second verre borosilicaté $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ (SiBZAIY) à haut module (104 GPa). Ces verres ayant des températures de fusion supérieures à 1100 °C, le protocole utilisé pour le Napoli ne s'adapte qu'à la composition de ce verre, nous avons choisi d'utiliser le Spark Plasma Sintering qui est une méthode de frittage sous pression uniaxiale. Les composites SAOED/VV et SAOED/SiBZAIY ont été élaborés à basses températures (respectivement 610 °C et 620 °C) sous une pression de 50 MPa. Les matériaux ne sont pas translucides et la cause probable provient, soit d'une cristallisation, soit d'une diffusion des grains de verre et des particules. Les essais en compression uniaxiale sur ces deux composites ont révélé que l'intensité diminuait avec le nombre d'essais. Nous n'avons donc pas des essais reproductibles et nous ne sommes donc pas en mesure de comparer l'effet de la matrice sur les particules.

Avec pour objectif de synthétiser un composite dans son intégralité, nous sommes également intéressés à l'élaboration de particules mécanoluminescentes. Il s'est avéré que l'utilisation du micro-onde comme enceinte de chauffage est optimale. Elle permet la synthèse rapide de particules $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy qui ont des propriétés similaires aux particules commerciales. Ces synthèses ont également confirmé le rôle du dysprosium en co-dopant qui augmente de façon considérable la durée de vie du phosphore SAOED. Dans les synthèses par voie solide, le rôle du bore a également été mis en évidence. Il semble en effet stabiliser certaines phases mais il ne

semble pas nécessaire à la synthèse des particules SrAl_2O_4 , comme le montre les synthèses par micro-onde et le composé SAOEDS5 élaboré sans bore et qui possède la structure la plus proche des particules commerciales. Les autres composés SAOEDS sont bien mécanoluminescents mais la phase majoritaire n'étant pas la phase mécanoluminescente SrAl_2O_4 , nous ne pouvons pas les utiliser pour remplacer les particules commerciales.

La seconde partie de cette thèse a porté sur l'étude de la mécanoluminescence (ML) par une analyse mécanique sur le composite à matrice phosphatée dans le but de relier l'intensité émise et la contrainte. La mise en forme facile du composite SAOED/Napoli en fibres, parallélépipèdes et barrettes nous a permis de réaliser différents essais (compression uniaxiale, indentation, torsion, hautes pressions). Nous avons montré que l'intensité émise était en effet proportionnelle à la puissance mécanique. Ce résultat nous a permis d'établir une relation empirique entre la lumière émise par le composite et la contrainte, ce qui nous a permis d'écrire un modèle qui, avec seulement 3 paramètres, interpole les courbes expérimentales d'intensité de ML [59]. La présence d'un pic d'intensité à la décharge de la sollicitation mécanique nous a poussé à approfondir les investigations sur le mécanisme de ML. Nous avons identifié trois populations de pièges impliqués dans la ML qui vont se comporter différemment sous contrainte :

- des pièges C_1 qui lorsque l'on applique une contrainte remonte dans le band-gap jusqu'à la bande de conduction,
- des pièges C_2 qui vont se former dans le band-gap lorsque l'on commence à appliquer une contrainte,
- des pièges C_3 qui sont les pièges liés à la phosphorescence et qui vont fournir en électrons C_1 et C_2 .

Afin de pousser un peu plus loin notre analyse du phénomène, nous nous sommes intéressés à son origine qui a fait jusqu'à présent l'objet de nombreuses études. Nous avons vu qu'un essai tel qu'une compression uniaxiale génère à la fois un champ de pression et un champ de cisaillement. L'un des deux pourrait être à l'origine de la ML. Nous avons montré que pour des essais sous hautes pressions, où seule un champ de pression est produit, seuls les pièges C_1 sont actifs et produisent une forte intensité. A la décharge aucun pic d'émission (signe de la formation des pièges C_2 sous contrainte) n'est visible mais au contraire une diminution brutale de l'intensité se produit lorsque la pression est relâchée. Nous en avons donc conclu que les pièges C_2 ne se forment pas sous pression isostatique et sont actifs lorsqu'un champ de cisaillement est généré. Les essais de torsion sur des fibres de composite ont confirmé la présence des pièges C_2 . Néanmoins, nous devons garder à l'esprit que les particules sont formées d'agglomérats de grains, il est donc possible de créer du cisaillement ou de la pression localisés aux contacts inter-grains et cela, dans le cas d'un champ de pression ou de cisaillement pur.

La structure semble jouer un véritable rôle dans le mécanisme et l'origine de la mécanoluminescence. Comme dans le cas de la phosphorescence, c'est le départ d'un ion oxygène O^{2-} qui va former des pièges à électrons. L'analyse de la structure nous a permis d'identifier huit atomes d'oxygène inéquivalents dans la maille. L'étude de la structure électronique a mis en évidence trois catégories de pièges parmi ces oxygènes que nous pouvons corrélérer avec notre étude mécanique :

- des pièges situés dans la bande de conduction qui correspondraient aux C_2 ,

- des pièges peu profonds ($< 0,5$ eV en dessous de la BC) qui correspondraient aux pièges C_3 ,
- des pièges profonds ($> 0,5$ eV en dessous de la BC) identifiés comme étant les pièges C_1 .

Les informations apportées par l'étude théorique doivent toutefois être affinées dans la mesure où le modèle choisi (une surstructure $1 \times 1 \times 3$) n'a pas empêché les défauts d'interagir entre eux, ce qui a pu masquer le positionnement exact de certains pièges. Nous avons lancé une seconde étude dans une surstructure de plus grandes dimensions, qui devrait nous permettre prochainement de préciser ces premiers résultats.

Perspectives

• Matériaux mécanoluminescents

La synthèse du composite SAOED/Napoli est une véritable réussite. Ce matériau peut être mis en forme sous différente forme (parallélépipèdes, barrettes, fibres, pastilles...). L'amélioration que nous pouvons apporter se porterait sur l'étude de la taille des grains. Serait-il possible d'obtenir un matériau mécanoluminescent totalement transparent ?

La synthèse SPS semble être une méthode alternative à l'élaboration de composites mécanoluminescents dans tout type de matrice de verre. Même si les essais mécaniques effectués sur les composites SPS ne sont pas aussi probants que pour le SAOED/Napoli, les paramètres à changer pour perfectionner le protocole de synthèse sont encore nombreux : temps à la température de synthèse, pression appliquée, taille de grains... La dispersion des particules dans la poudre de verre est également un paramètre à améliorer. Il faut également déterminer à quelle étape du protocole nous avons pu dégrader les particules, si tel est le cas pour pouvoir enfin regarder l'effet de la matrice.

L'utilisation du micro-onde est une technique rapide qui va nous permettre de synthétiser des particules mécanoluminescentes. Les particules $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy ne sont pas les seules à être mécanoluminescentes. En effet, nous avons vu que les céramiques $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ le sont également. Il serait alors intéressant de regarder l'effet du dopage sur la mécanoluminescence (intensité, sensibilité à la contrainte...). L'étape suivante est donc de réaliser des particules en plus grande quantité et de les incorporer dans le verre Napoli, en espérant que leur stabilité soit identique à celle des poudres commerciales.

Il serait également possible d'élaborer d'autres composés mécanoluminescents tels que ceux présentés dans le Chapitre 1 et de comparer leur comportement suite à une sollicitation mécanique (intensité, sensibilité...).

• Mécanoluminescence du composite

L'un des premiers mystères à résoudre dans cette partie concerne le composite SAOED/VV. Les quelques essais réalisés sur cet échantillon montrent une faible intensité d'émission. Encore plus surprenant, le pic d'intensité à la décharge semble être aussi intense que le pic de charge. Si l'on suit notre raisonnement, le pic apparaissant à la décharge est lié aux pièges C_2 qui ne seraient actifs que sous un champ de cisaillement. Nos particules seraient-elles sujettes à des

contraintes de cisaillement dans cette matrice ? Si oui, la cause reste à déterminer.

Nous avons montré que les cinétiques de décroissance sont indépendantes du nombre d'électrons dépiégés et de la contrainte appliquée pour des essais sous hautes pressions. En est-il de même pour des essais en compression ? Les essais réalisés ne nous permettent pas de répondre à cette question, il va donc falloir refaire des essais avec des temps de maintien identique à ceux effectués en pression isostatique. Ces résultats laissent penser que le nombre de pièges n'est peut être pas seulement limité à trois populations.

Botterman *et al.* [39] sont parvenus à mesurer un écart de 4 nm entre la longueur d'onde d'émission de photoluminescence et la longueur d'onde de mécanoluminescence du composé. Il serait intéressant de savoir, si dans le cas des particules SAOED nous observons également une modification de la longueur d'onde d'émission en mécanoluminescence.

N'oublions pas également que l'un des objectifs de la synthèse de ces composites est de visualiser la propagation d'une fissure dans un verre. Des essais DCDC (Double Cleavage Drilled Compression) sont à envisager pour visualiser la propagation de fissures.

• Etude de la structure des particules

Les premiers calculs sur la nouvelle surstructure ont montré qu'un des pièges qui n'étaient pas actifs dans la première surstructure à 84 atomes, l'était pour une maille plus grande. Il faut donc à présent, réitérer les calculs pour la surstructure à 336 atomes. Une fois cette étape complète, nous pourrions appliquer une pression ou bien un cisaillement sur la maille pour voir comment évoluent les pièges dans le band-gap.

Il serait également intéressant de réaliser une étude structurale et électronique des autres aluminates de strontium tels que $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ et $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ qui sont phosphorescents mais qui ne présentent pas la propriété de mécanoluminescence. Cela nous permettra peut-être de mieux comprendre le mécanisme et de vérifier que la structure est bien à l'origine de la mécanoluminescence.

Bibliographie

- [1] J. Zarzycki. *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 1982.
- [2] F. Clabau. *Phosphorescence : mécanismes et nouveaux matériaux*. Thèse, Université de Nantes, 2005.
- [3] G. Boulon. Luminescence des ions activateurs dans les matériaux inorganiques et applications. *Revue de Physique Appliquée*, 21(11):689–707, 1986.
- [4] C. Beauger. *Élaboration, caractérisation et modélisation des phénomènes de luminescence du monoaluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium*. Theses, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1999.
- [5] T. Sathaporn and S. Niyomwas. Synthesis and Characterization of MAl_2O_4 (M= Ba, Ca, Sr) Phosphor by Self-propagating High Temperature Synthesis. *Energy Procedia*, 9:410–417, 2011.
- [6] P. Maestro and A. Léveque. Terres rares. *Techniques de l'ingénieur*, base documentaire : TIB319DUO.(ref. article : j6630), 2014.
- [7] P. Jha and B. P. Chandra. Survey of the literature on mechanoluminescence from 1605 to 2013. *Luminescence*, 29(8):977–993, 2014.
- [8] J. Botterman, K. Van den Eeckhout, I. De Baere, D. Poelman, and P. F. Smet. Mechanoluminescence in $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$. *Acta Materialia*, 60(15):5494–5500, 2012.
- [9] J.-C. Zhang, C.-N. Xu, S. Kamimura, Y. Terasawa, H. Yamada, and X. Wang. An intense elasto-mechanoluminescence material $\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$ for sensing and imaging multiple mechanical stresses. *Optics Express*, 21(11):12976–12986, 2013.
- [10] G. J. Yun, M. R. Rahimi, A. H. Gandomi, G.-C. Lim, and J.-S. Choi. Stress sensing performance using mechanoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (SAOE) and $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ (SAOED) under mechanical loadings. *Smart Material Structures*, 22(5):055006, 2013.
- [11] J.-C. Zhang, C.-N. Xu, and Y.-Z. Long. Elasto-mechanoluminescence in $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ with multiple trap levels. *Optics Express*, 21(11):13699 – 13709, 2013.
- [12] X. Fu, H. Zhang, L. Fang, and H. Fu. Preparation and mechanoluminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ film grown on silicon substrate using double buffer layers. *Thin Solid Films*, 540(0):41 – 45, 2013.

- [13] J. S. Kim, Y.-N. Kwon, N. Shin, and K.-S. Sohn. Visualization of fractures in alumina ceramics by mechanoluminescence. *Acta Materialia*, 53(16):4337 – 4343, 2005.
- [14] B.P. Chandra, R.N. Baghel, A.K. Luka, T.R. Sanodiya, R.K. Kuraria, and Shashi R. Kuraria. Strong mechanoluminescence induced by elastic deformation of rare-earth-doped strontium aluminate phosphors. *Journal of Luminescence*, 129(7):760 – 766, 2009.
- [15] B. P. Chandra, R. N. Baghel, and V. K. Chandra. Mechanoluminescence glow curve of $ZnS : Mn$. *Chalcogenide Letters*, 7(1):1–9, 2010.
- [16] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and Y. Murayama. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}, Dy^{3+}$. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(8):2670–2673, 1996.
- [17] C.-N. Xu, H. Yamada, X. Wang, and X.-G. Zheng. Strong elasticoluminescence from monoclinic-structure $SrAl_2O_4$. *Applied Physics Letters*, 84(16):3040–3042, 2004.
- [18] S. Y. Kaya, E. Karacaoglu, and B. Karasu. Effect of Al/Sr ratio on the luminescence properties of $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ phosphors. *Ceramics International*, 38(5):3701–3706, 2012.
- [19] F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M.-H. Whangbo, A. Garcia, and T. Le Mercier. Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu^{2+} -doped $SrAl_2O_4$ with codopants Dy^{3+} and B^{3+} . *Chemistry of Materials*, 17(15):3904–3912, 2005.
- [20] V.K. Chandra and B. Chandra. Suitable materials for elastico mechanoluminescence-based stress sensors. *Optical Materials*, 34:194–200, 2011.
- [21] V. K. Chandra, B. P. Chandra, and Piyush Jha. Strong luminescence induced by elastic deformation of piezoelectric crystals. *Applied Physics Letters*, 102(24):241105, 2013.
- [22] L. Xiao, Q. Xiao, Y. Liu, P. Ai, Y. Li, and H. Wang. A transparent surface-crystallized Eu^{2+}, Dy^{3+} co-doped strontium aluminate long-lasting phosphorescent glass-ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 495(1):72–75, 2010.
- [23] T. Nakanishi, Y. Katayama, J. Ueda, T. Honma, S. Tanabe, and T. Komatsu. Fabrication of $Eu:SrAl_2O_4$ -based glass ceramics using frozen sorbet method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119(1391):609–615, 2011.
- [24] D.V. Sampaio, N.R.S. Souza, J.C.A. Santos, D.C. Silva, E.J.S. Fonseca, C. Kucera, B. Faugas, J. Ballato, and R.S. Silva. Translucent and persistent luminescent $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ ceramics. *Ceramics International*, 42(3):4306 – 4312, 2016.
- [25] J.-J. Videau and G. Le Flem. Les verres phosphates : de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux. Lecture, 2009.
- [26] C. Estournes. Mise en forme de matériaux par frittage flash. *Techniques de l'ingénieur*, base documentaire : TIB186DUO.(ref. article : in56), 2014.

- [27] A. Bertrand, J. Carreaud, G. Delaizir, J.-R. Duclere, M. Colas, J. Cornette, M. Vandenhende, V. Couderc, and P. Thomas. A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS). *Journal of the American Ceramic Society*, 97(1):163–172, 2014.
- [28] T. Rouxel. Elastic properties and short-to medium-range order in glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(10):3019–3039, 2007.
- [29] Q. Guanming, C. Yongjie, C. Jingqiang, G. Xiujuan, W. Hui, and S. Bo. Synthesis of Long Afterglow Phosphors Doped B SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ and Its Luminescent Properties. *Journal of Rare Earths*, 25, Supplement 1:86–89, 2007.
- [30] X. Wang, C.-N. Xu, H. Yamada, K. Nishikubo, and X.-G. Zheng. Electro-Mechano-Optical Conversions in Pr₃₊-Doped BaTiO₃-CaTiO₃ Ceramics. *Advanced Materials*, 17(10):1254–1258, 2005.
- [31] J.-C. Zhang, Y.-Z. Long, X. Wang, and C.-N. Xu. Controlling elastico-mechanoluminescence in diphase (Ba,Ca)TiO₃:Pr³⁺ by co-doping different rare earth ions. *RSC Advances*, 4:40665–40675, 2014.
- [32] Y. Zhu, J. Zeng, W. Li, L. Xu, Q. Guan, and Y. Liu. Encapsulation of strontium aluminate phosphors to enhance water resistance and luminescence. *Applied Surface Science*, 255(17):7580–7585, 2009.
- [33] C. Guo, L. Luan, D. Huang, Q. Su, and Y. Lv. Study on the stability of phosphor SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ in water and method to improve its moisture resistance. *Materials Chemistry and Physics*, 106(2–3):268 – 272, 2007.
- [34] P. Jha and B.P. Chandra. Impulsive excitation of mechanoluminescence in SrAl₂O₄:Eu, Dy phosphors prepared by solid state reaction technique in reduction atmosphere. *Journal of Luminescence*, 143(0):280 – 287, 2013.
- [35] T. Peng, H. Yang, X. Pu, B. Hu, Z. Jiang, and C. Yan. Combustion synthesis and photoluminescence of SrAl₂O₄:Eu, Dy phosphor nanoparticles. *Materials Letters*, 58(3–4):352 – 356, 2004.
- [36] A. Nag and T.R.N. Kutty. Role of B₂O₃ on the phase stability and long phosphorescence of SrAl₂O₄:Eu, Dy. *Journal of Alloys and Compounds*, 354(1–2):221–231, 2003.
- [37] Y. Cheng, Y. Zhao, Y. Zhang, and X. Cao. Preparation of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ fibers by electrospinning combined with sol gel process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(2):321 – 326, 2010.
- [38] D. S. Kshatri, A. Khare, and P. Jha. Thermoluminescence Studies of SrAl₂O₄:Eu phosphors at different Dy Concentrations. *Chalcogenide Letters*, 10(3):121–129, 2013.
- [39] J. Botterman, J. Joos, and P. F. Smet. Trapping and detrapping in SrAl₂O₄:Eu,Dy persistent phosphors: influence of excitation wavelength and temperature. *Physical Review B*, 90(8):15, 2014.

- [40] H. Ryu and K.S. Bartwal. Exploration and optimization of Dy codoping in polycrystalline $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2):379–382, 2009.
- [41] T. Takeda, K. Takahashi, U. Kyota, H. Takizawa, and T. Endo. Crystal structure and Luminescence Properties of $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}:\text{Eu}^{2+}$. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 49(12):1128–1133, 2002.
- [42] Y. Lin, Z. Tang, H. Zhang, and C. W. Nan. Anomalous luminescence in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$, Dy phosphors. *Applied Physics Letters*, 81(6):996–998, 2002.
- [43] X. Lü, W. Shu, Q. Fang, Q. Yu, and X. Xiong. Roles of doping ions in persistent luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, RE^{3+} phosphors. *Journal of materials science*, 42(15):6240–6245, 2007.
- [44] P. Zhang, M. Xu, Z. Zheng, B. Sun, and Y. Zhang. Rapid formation of red long afterglow phosphor $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} by microwave irradiation. *Materials Science and Engineering: B*, 136:159–164, 2007.
- [45] T. Ishigaki, H. Mizushina, K. Uematsu, N. Matsushita, M. Yoshimura, K. Toda, and M. Sato. Microwave synthesis technique for long phosphorescence phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} using carbon reduction. *Materials Science and Engineering: B*, 173:109–112, 2010.
- [46] Y. Lin, Z. Zhang, Z. Tang, J. Zhang, Z. Zheng, and X. Lu. The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 . *Materials Chemistry and Physics*, 70(2):156–159, 2001.
- [47] X. Y. Chen, C. Ma, X. X. Li, C. W. Shi, X. L. Li, and D. R. Lu. Novel Necklace-like $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) Phosphors via a CTAB-Assisted Solution-Phase Synthesis and Postannealing Approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(7):2685–2689, 2 2009.
- [48] N.A. Atari. Piezoluminescence phenomenon. *Physics Letters*, 90A:93–96, 1982.
- [49] David Booth, Alan JA Stewart, and Daniel Osorio. Colour vision in the glow-worm *Lampyris noctiluca* (L.)(Coleoptera: Lampyridae): evidence for a green-blue chromatic mechanism. *Journal of Experimental Biology*, 207(14):2373–2378, 2004.
- [50] B. Balland. *Optique géométrique: imagerie et instruments*. Collection des sciences appliquées de l'INSA de Lyon. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007.
- [51] V.K. Chandra and B.P. Chandra. Dynamics of the mechanoluminescence induced by elastic deformation of persistent luminescent crystal. *Journal of Luminescence*, 132:858–869, 2012.
- [52] J. Kakalios, R. A. Street, and W. B. Jackson. Stretched-exponential relaxation arising from dispersive diffusion of hydrogen in amorphous silicon. *Physical Review Letters*, 59:1037–1040, 1987.
- [53] M Akiyama, C.-N. Yun Xu, K. Nonaka, and T. Watanabe. Influence of Eu, Dy co-doped strontium aluminate composition on mechanoluminescence intensity. *Journal of luminescence*, 97(1):13–18, 2002.

- [54] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964.
- [55] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [56] M. Avdeev, S. Yakovlev, Aleksey A. Yaremchenko, and V. V. Kharton. Transitions between $P2_1$, $P6_3\sqrt{3}$, and $P6_322$ modifications of SrAl_2O_4 by in situ high-temperature X-ray and neutron diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(12):3535–3544, 2007.
- [57] J. Hölsä, T. Laamanen, M. Lastusaari, J. Niittykoski, and P. Novák. Electronic structure of the SrAl_2O_4 : Eu^{2+} persistent luminescence material. *Journal of Rare Earths*, 27(4):550–554, 2009.
- [58] A.-R. Schulze and Hk. Mller Buschbaum. Compound Formation $\text{MeO}:\text{M}_2\text{O}_3$ IV Structure of Monoclinic SrAl_2O_4 . *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 475(4):205–210, 1981.
- [59] M. Dubernet, Y. Gueguen, P. Houizot, F. Célarié, J.-C. Sangleboeuf, H. Orain, and T. Rouxel. Evidence and modeling of mechanoluminescence in a transparent glass particulate composite. *Applied Physics Letters*, 107(15), 2015.

Table des figures

1	<i>Images d'un impact sur un pare-brise (a) et d'un verre à vin cassé (b).</i>	1
2	<i>Exemples d'applications utilisant le verre : hélicoptère, smartphones et fibres de renfort.</i>	2
1.1	<i>Structure électronique d'un semi-conducteur.</i>	4
1.2	<i>Représentation du mécanisme de fluorescence et de phosphorescence.</i>	6
1.3	<i>Classification du phénomène de mécanoluminescence [7].</i>	6
1.4	<i>Nombres de papiers publiés sur le phénomène de EML, PML et FML du XVII^{ème} siècle à 2013 [7].</i>	7
1.5	<i>Pastilles époxy contenant des particules mécanoluminescentes : (a) CaZnOS:Mn^{2+} [9], (b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [10] et (c) $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ [11].</i>	8
1.6	<i>Autres matériaux composites mécanoluminescents : (a) Films minces [12] et (b) peinture [13].</i>	8
1.7	<i>Mécanisme de mécanoluminescence proposé par Botterman et al., 2012.</i>	9
1.8	<i>Mécanisme de mécanoluminescence proposé par Zhang et al., 2013.</i>	10
1.9	<i>Structure monoclinique de SrAl_2O_4.</i>	12
1.10	<i>Sites de Sr^{2+}.</i>	12
1.11	<i>Mécanisme de phosphorescence proposé par Clabau et al. [19].</i>	13
1.12	<i>Mécanisme de mécanoluminescence proposé par Chandra et al. [21] pour les particules $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$.</i>	14
1.13	<i>Vitrocéramiques à base de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ obtenue par la méthode "Frozen sorbet" [23]</i>	15
1.14	<i>Céramique $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ synthétisée par laser [24].</i>	15
2.1	<i>ATD du verre 0,25 Na_2O - 0,50 P_2O_5 - 0,25 Li_2O pour une vitesse de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. L'insert correspond à un échantillon massif du verre Napoli.</i>	18
2.2	<i>Etapes de la synthèse du composite.</i>	19
2.3	<i>Courbes ATG réalisées sur le mélange des réactifs prélevé après un traitement à 250, 300 ou 400 °C.</i>	20
2.4	<i>Images du composite après un premier traitement à 250 (a), 300 (b) ou 400 °C (c) pendant 1 h.</i>	20
2.5	<i>Images des cristaux dans le composite.</i>	21
2.6	<i>Images du composite après un traitement à 500, 600 ou 700 °C.</i>	21
2.7	<i>Images du composite : (a) massif après synthèse et (b) par microscopie optique. (c) Granulométrie des poudres SAOED libres.</i>	22

2.8	<i>Images du composite : (a) massif après synthèse et (b) dans le noir après irradiations UV.</i>	22
2.9	<i>Spectres d'excitation et d'émission du composite et de la poudre de particules SAOED.</i>	23
2.10	<i>(a) Dispositif expérimental de l'essai de compression.(b) Évolution de l'intensité de ML avec la contrainte appliquée.</i>	23
2.11	<i>ATD du verre SiBZnAlY pour une vitesse de 10 °C/min.</i>	26
2.12	<i>Image des pastilles après préfrittage à 660 °C, 680 °C et 700 °C</i>	27
2.13	<i>(a) Matrice en graphite contenant la pastille préfrittée protégée par du papyex et de la poudre d'alumine. (b) Evolution du déplacement des pistons en fonction de la température pendant un essai SPS. (c) Cycle en pression et température d'un essai SPS.</i>	28
2.14	<i>Echantillons du verre SiBZnAlY frittés par SPS sans protection contre le graphite et sans préfrittage.</i>	29
2.15	<i>Echantillons frittés par SPS avec un préfrittage à 660 °C.</i>	29
2.16	<i>Echantillons frittés par SPS avec un préfrittage 700 °C.</i>	29
2.17	<i>Diffractogramme de RX du préfritté à 700 °C.</i>	30
2.18	<i>Echantillons frittés par SPS contenant 5 et 6% de particules SAOED. Les images du bas représentent les échantillons après une exposition de quelques secondes aux UV.</i>	30
2.19	<i>Pastilles préfrittées à 700, 720 et 750 °C de VV et de VV contenant des particules SAOED.</i>	31
2.20	<i>Echantillons de verre à vitre frittés par SPS. Les températures indiquées en bas de chaque image correspondent aux températures du préfrittage.</i>	33
2.21	<i>Images des échantillons de verre à vitre par microscopie optique après le frittage par SPS : (a) VV 2497 avec un préfrittage à 700 °C et (b) VV 2505 avec un préfrittage à 750 °C.</i>	33
2.22	<i>Echantillons de verre à vitre frittés par SPS et contenant 7 % SAOED. Les températures indiquées en bas de chaque image correspondent aux températures du préfrittage.</i>	34
2.23	<i>Echantillons de verre à vitre frittés par SPS et contenant 7 % SAOED, après une exposition aux UV. Les températures indiquées en bas de chaque image correspondent aux températures du préfrittage.</i>	34
2.24	<i>Courbes de décroissance des composites et des particules commerciales après différents temps d'excitation à une longueur d'onde de 254 nm.</i>	35
2.25	<i>Spectres en transmission du verre Napoli, du verre à vitre (VV) et du verre borosilicaté (SiBZnAlY). Ces spectres ont été obtenues pour des épaisseurs de verre respectives de 50 mm, 28 mm et 41 mm.</i>	35
2.26	<i>Mécanoluminescence du composite SAOED/SiBZnAlY (6 %) synthétisé par SPS pour trois essais charge - maintien - décharge. Le cycle de charge est représenté en pointillé.</i>	36
2.27	<i>Mécanoluminescence du composite SAOED/VV (7 %) synthétisé par SPS pour trois essais charge - maintien - décharge. Le cycle de charge est représenté en pointillé.</i>	37

2.28	<i>Mécanoluminescence du composite SAOED/Napoli (7 %) synthétisé par fusion pour trois essais charge - maintien - décharge. Le cycle de charge est représenté en pointillé.</i>	37
2.29	<i>Images des particules frittées sous atmosphère réductrice.</i>	40
2.30	<i>(a) et (b) Images MEB des particules SAOEDS1 et SAOEDS2 synthétisées. Les pourcentages atomiques des phases 1 et 2 indiquées sur les images de SAOEDS1 et SAOEDS2 sont regroupés sur les graphiques (c) et (d).</i>	41
2.31	<i>(a) et (b) Images MEB des particules SAOEDS3 et SAOEDS4 synthétisées. Les pourcentages atomiques des phases 1 et 2 indiquées sur les images de SAOEDS1 et SAOEDS2 sont regroupés sur les graphiques (c) et (d).</i>	42
2.32	<i>Images MEB des particules SAOEDS5 (a), (b) et (c). Les pourcentages atomiques des phases 1 et 2 indiquées sur l'image (c) sont regroupés sur le graphique (d)</i>	42
2.33	<i>Diffractogrammes RX des composés SAOEDS.</i>	43
2.34	<i>Images des composés SAOEDS1, 2, 3, 4 et 5 après une exposition aux UV.</i>	44
2.35	<i>Spectres d'émission des différentes particules synthétisées pour une excitation à 365 nm.</i>	45
2.36	<i>Spectres de décroissance des différentes particules synthétisées pour une excitation à 365 nm.</i>	45
2.37	<i>Images de l'échantillon SAOEDS1 : (a) avant la charge et (b) sous charge de 200 N.</i>	46
2.38	<i>Images de l'échantillon SAOEDS2 : (a) avant la charge et (b) sous charge de 200 N.</i>	46
2.39	<i>Dispositif expérimental de la synthèse par micro-onde.</i>	49
2.40	<i>Images des particules céramiques synthétisées par micro-onde : SrAl₂O₄: Eu, Dy (SAOED), BaAl₂O₄: Eu, Dy, (BAOED), CaAl₂O₄: Eu, Dy (CAOED) et SrAl₂O₄: Eu (SAOE).</i>	50
2.41	<i>Diffractogrammes RX des particules SAOE, SAOED, CAOED et BAOED.</i>	50
2.42	<i>Images des particules céramiques synthétisées par micro-onde après une exposition aux UV.</i>	51
2.43	<i>Spectres d'émission des particules SAOE, SAOED, CAOED, BAOED et des particules commerciales (SAOED comm.) pour une excitation à 365 nm.</i>	51
2.44	<i>Courbes de décroissance d'intensité pour les particules SAOE, SAOED, CAOED et des particules commerciales (SAOED comm.) après une excitation à 365 nm pendant 30 s.</i>	52
3.1	<i>Contraintes normale et de cisaillement sur un volume élémentaire.</i>	57
3.2	<i>Force appliquée sur un composite : (a) pour une contrainte identique et (b) pour un déplacement identique.</i>	60
3.3	<i>Images d'un essai d'intention à 0,4 mm/s sur la Lloyd.</i>	62
3.4	<i>Images d'un essai d'indentation à 0,01 mm/s sur la machine DAMREG.</i>	62
3.5	<i>Simulation en éléments finis d'un essai d'indentation sur le composite pour une force de 200 N : à gauche, la puissance mécanique produite par un champ de pression et à droite la puissance produite par un champ de cisaillement.</i>	63
3.6	<i>Dispositif expérimental de l'équipement sous hautes pressions.</i>	63

3.7	<i>Intensité ML émise par le composite lors d'un essai en pression isostatique. Les inserts correspondent aux images d'un échantillon composite : (a) avant la mise sous pression, (b) à la pression maximale (100 MPa) et (c) lors du relâchement de la pression. La courbe en pointillé correspond au cycle de chargement en pression appliqué sur l'échantillon.</i>	64
3.8	<i>Préforme du composite pour le fibrage et à droite, trois échantillons de fibres. . .</i>	65
3.9	<i>Dispositif expérimental des essais en torsion sur les fibres de composite. L'insert représente la fibre observée via la caméra Andor.</i>	65
3.10	<i>(a) Verre luisant (composite SAOED/Napoli) et (b) ver luisant Lampyrus Noctiluca.</i>	66
3.11	<i>Un des mécanismes proposé de la mécanoluminescence</i>	67
3.12	<i>Intensité de la ML du composite en fonction de la puissance mécanique calculée en utilisant l'équation 3.22. Les images représentent l'échantillon pour une contrainte de 0 et 62,5 MPa (1000 N) et une vitesse de chargement de 3,45 MPa.s⁻¹.</i>	69
3.13	<i>Evolution de la contrainte (σ) (a), de la puissance mécanique (P) (b) et l'intensité de ML (I_{ML}) (c) en fonction du temps pour un chargement linéaire.</i>	69
3.14	<i>Evolution de la contrainte (a), de la puissance mécanique (b) et le l'intensité de ML (c) en fonction du temps pour un chargement linéaire et pour une force constante.</i>	70
3.15	<i>Courbes d'intensité ML (en bleu) et de contrainte correspondante (en gris) pour un essai en compression uniaxiale sur le composite.</i>	70
3.16	<i>Evolution de la contrainte (a), de l'énergie mécanique (b) et le l'intensité de ML (c) en fonction du temps pour un chargement échelon.</i>	71
3.17	<i>Au dessus: l'intensité de la ML enregistrée (rond bleu) pour deux chargements différents sur le composite ainsi que leur fit (ligne rouge). En dessous : les cycles de chargement correspondants.</i>	73
3.18	<i>Intensité ML de Sr₃Al₂O₆: Eu, Dy lors d'un essai en compression et courbe de force correspondante, Akiyama, 2002 [53].</i>	74
3.19	<i>Courbe d'intensité ML (en violet) pour un chargement (en gris) à 1,3 MPa.s⁻¹. .</i>	75
3.20	<i>Courbes d'intensité ML en violet (a) et en vert (b) pour un chargement donné (en gris).</i>	75
3.21	<i>Courbe d'intensité ML (en continu) et du chargement correspondant (en pointillé) pour le composé BaSi₂O₂N₂:Eu, Botterman, 2012 [8].</i>	76
3.22	<i>Intensités de ML pour différents temps de maintien à charge constante. Les cycles de charge sont représentés en pointillé pour chaque temps de maintien.</i>	77
3.23	<i>Intensité ML (en bleu) et sa courbe de chargement correspondante (en gris). . . .</i>	77
3.24	<i>Intensités ML pour un essai identique à la figure 3.23. Les différents temps correspondent au temps entre la décharge du maintien de 1500 s et le début du deuxième cycle. Les flèches \uparrow représentent l'application de la contrainte et les flèches \downarrow représentent la décharge. Les cycles de charge sont représentés en pointillé pour les différents temps de maintien à charge nulle.</i>	78
3.25	<i>Intensités de ML correspondant à une charge à 26 MPa en 1.3 MPa.s⁻¹, le temps de décroissance de la photoluminescence pour les essais 1, 2, 3 et 4 : respectivement 300 s, 600 s, 900 s et 1200 s. Les cycles de chargement en contrainte sont représentés en pointillé.</i>	79

3.26	<i>Mécanisme de piégeage des électrons pour Eu^{2+} après une excitation aux UV du matériau mécanoluminescent et sous contrainte nulle.</i>	80
3.27	<i>Mécanisme de piégeage et de dépiégeage des électrons pour Eu^{2+} d'un matériau mécanoluminescent lorsque la contrainte augmente.</i>	81
3.28	<i>Mécanisme de piégeage et de dépiégeage des électrons pour Eu^{2+} d'un matériau mécanoluminescent lorsque la contrainte diminue.</i>	81
3.29	<i>Variations d'énergie des différents pièges en fonction de la contrainte.</i>	82
3.30	<i>Intensités ML pour des pressions de 15, 50 et 100 MPa.</i>	82
3.31	<i>Intensité ML du composite (en violet) pour un chargement cyclique (en gris) en hautes pressions.</i>	83
3.32	<i>Courbe d'intensité ML (en violet) pour un essai en torsion de charge/décharge (en gris).</i>	84
3.33	<i>Courbe d'intensité ML (en rose) d'une fibre composite pour un essai en torsion charge/décharge (en gris).</i>	84
3.34	<i>Courbe d'intensité ML normalisée pour un chargement cyclique d'une pression isostatique de 100 MPa. L'insert représente les énergies correspondant aux intensités à la charge (a_1, a_2, a_3) et à la décharge (b_1, b_2, b_3, b_4). P_1, P_2 et P_3 représentent les intensités à la charge.</i>	85
3.35	<i>Courbes d'intensité ML normalisées des pics P_1, P_2 et P_3.</i>	86
3.36	<i>Courbes d'intensité ML normalisées pour des pressions de 15, 50 et 100 MPa.</i>	86
3.37	<i>Intensité maximale émise en fonction d'une contrainte donnée (15, 50 et 100 MPa). La droite en vert est une simple aide visuelle.</i>	87
3.38	<i>Maille unitaire de SrAl_2O_4.</i>	88
3.39	<i>Schéma de bandes, structure de bandes et densités d'états de SrAl_2O_4.</i>	89
3.40	<i>Maille unitaire (à gauche) et surstructure (à droite) de SrAl_2O_4.</i>	90
3.41	<i>Positions des 8 oxygènes inéquivalents dans la maille unitaire SAO (numérotés de 1 à 8).</i>	90
3.42	<i>Représentation de l'environnement local des huit sites inéquivalents de l'atome d'oxygène au sein de la structure monoclinique de SAO.</i>	92
3.43	<i>(a), (b), (c) et (d) Configurations de la structure après le départ d'un atome d'oxygène. L'atome en rose correspond à la position de l'oxygène avant son départ. Les nouveaux plans trigonaux ou tétraèdres formés apparaissent en rose sur la figure.</i>	93
3.44	<i>Schémas de bandes de SrAl_2O_4 après le départ d'un ion O^{2-}.</i>	93
3.45	<i>(a) Densités d'états électroniques de SAO en fonction du remplissage de la lacune, (b) agrandissements pour les lacunes V_{O} (1) et V_{O}^{\bullet} (2) et (c) Schéma de bande de SAO avec les positions énergétiques des trois lacunes O_2 suivant le remplissage électronique. Le niveau de Fermi (E_f) qui sépare les niveaux occupés des niveaux inoccupés est repéré en pointillé sur les figures (a) et (b).</i>	95
3.46	<i>Schémas de bandes de SrAl_2O_4 pour les 8 lacunes inéquivalentes pour une pression nulle et de 6 GPa.</i>	96
3.47	<i>Géométrie locale et densité d'états dans le cas d'une lacune d'oxygène en site O_7 pour (a) 0 GPa et (b) 6 GPa</i>	97

3.48	<i>Site de l'atome d'oxygène O1 (en rose) avant son départ (à gauche) et après son départ (à droite).</i>	97
3.49	<i>Densité d'états électroniques de la surstructure pour une lacune sur le site O1. Le bas de la bande de conduction entre 4 et 6 eV a été agrandi (à droite).</i>	98

Liste des tableaux

2.1	Propriétés mécaniques du verre Napoli.	24
2.2	Propriétés mécaniques du verre SiBZnAlY.	26
2.3	Récapitulatif des paramètres de frittage des essais SPS : échantillons non préfrittés (en bleu), préfrittés à 660 °C (en jaune), préfrittés à 680 °C (en rose) et préfrittés à 700 °C (en vert).	28
2.4	Récapitulatifs des paramètres des essais SPS sur la matrice SPS verre à vitre : échantillons préfrittés à 700 °C (en parme), à 720 °C (en vert) et à 750 °C (en rose).	32
2.5	Valeurs de compacité des échantillons de verre à vitre frittés par SPS.	33
2.6	Préparation des poudres	39
2.7	Paramètres de frittage des poudres.	39
2.8	Pourcentage atomique théorique de la composition $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.03}$	40
3.1	Paramètres utilisés dans le modèle pour interpoler et prédire l'intensité ML.	73