HAL open science

Élaboration, structure et caractérisation mécanique de verres et de vitrocéramiques oxyazotés mécanoluminescentes du système BaO-SiO -Si 3N

Alexis Duval

▶ **To cite this version:**

Alexis Duval. Élaboration, structure et caractérisation mécanique de verres et de vitrocéramiques oxyazotés mécanoluminescentes du système BaO-SiO -Si 3N . Matériaux. Université de Rennes, 2023. Français. NNT : 2023URENS044 . tel-04374975

HAL Id: tel-04374975

https://theses.hal.science/tel-04374975

Submitted on 5 Jan 2024

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.

COLLEGE DOCTORAL BRETAGNE | SCIENCES DE LA MATIERE DES MOLECULES ET MATERIAUX

Université de Rennes

THÈSE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES

ECOLE DOCTORALE N° 638
Sciences de la Matière, des Molécules et Matériaux
Spécialité : Sciences des Matériaux

Par
Alexis DUVAL

Élaboration, structure et caractérisation mécanique de verres et de vitrocéramiques oxyazotés mécanoluminescentes du système BaO-SiO_2-Si_3N_4

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 16/11/2023
Unité de recherche : Département Mécanique et Verres, Institut de Physique de Rennes, UMR 6251

Rapporteurs avant soutenance :

Mathieu ALLIX, Directeur de recherche, CEMHTI
Philippe SMET, Professeur des universités, Université de Gent

Composition du Jury :

Président : Franck TESSIER, Directeur de recherche, ISCR
Examinateurs : Lothar WONDRACZEK, Professeur des universités, Université de Iéna
Virginie NAZABAL, Directrice de recherche, ISCR
Dir. de thèse : Tanguy ROUXEL, Professeur des universités, Université de Rennes

Invités
Xavier ROCQUEFELTE, Professeur des universités, Université de Rennes
Patrick HOUIZOT, Ingénieur de recherche, Université de Rennes

Remerciements

Bien qu'il s'agisse ici du début de ce manuscrit, ce sont bien les dernières lignes que je vais y apporter. Ce manuscrit n'aurait pas vu le jour, sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes.

Tout d'abord, je souhaiterais remercier **Tanguy Rouxel** et **Patrick Houizot** de m'avoir encadré pendant ces trois années, et de m'avoir initié au monde des verres. Ces années ont été riches autant en discussions et débats, scientifiques et transversaux, qu'en expérimentations, diverses et variées. Je ne compte plus les synthèses, les heures de mise en forme d'éprouvettes, ni tous les essais fructueux (ou pas) qui ont jonché cette thèse. Vous m'avez accordé toute votre confiance mais aussi une grande liberté dans ma recherche, qui m'ont permis de découvrir et d'approfondir une multitude de champs de recherche, parfois bien différents les uns des autres. Et pour cela, je vous en suis reconnaissant.

Je suis aussi profondément reconnaissant envers les membres de mon jury, avec qui nous avons pu avoir de riches échanges lors de la soutenance. Merci aux rapporteurs **Philippe Smet** et **Mathieu Allix**, aux examinateur·rice·s **Virginie Nazabal** et **Lothar Wondraczek**, à **Franck Tessier** pour avoir présidé ce jury, et enfin à **Xavier Rocquefelte** pour avoir accepté cette invitation. Ce moment a été l'occasion d'aborder toute la complexité de ce sujet qui ne cesse de nous étonner, et d'entamer des discussions enrichissantes qui seront, sans nul doute, fructueuses.

Un grand merci aux permanent·e·s du département Mécanique et Verres, pour votre accueil, votre aide, mais aussi pour les moments partagés, notamment lors des discussions du midi (dont je saurai me rappeler… et surtout de Green Lantern, n'est-ce pas ?). Et pour tout ça, je remercie chaleureusement **Fabrice Célarié**, **Maxime Vassaux**, **Eric Robin**, **Jean-Pierre Guin**, **Didier Loison**, **Mathieu Miroir**, ainsi que **Romain Laniel**. **Jean-Christophe Sangleboeuf**, je n'ai aucun doute que l'on pourra partager nos références politiques obscures dans un futur proche. Merci à **Yann Gueguen**, qui m'a accompagné tout au long de cette thèse, qui m'a ouvert à l'univers de la viscosité, et avec qui nous nous sommes arraché les cheveux à essayer de comprendre la mécanoluminescence (mais pourquoi ça fait ça pendant la décharge…). Merci aussi aux ancien·ne·s doctorant·e·s du département, notamment **Julien Moriceau** et **Marion Dubernet**, de m'avoir apporté votre aide. Je remercie pareillement le laboratoire Verres et Céramiques dans lequel j'ai passé une grande partie de mon temps, autant à y réaliser une multitude de mesures, qu'à échanger sur des sujets en tout genre, que ce soit avec **Ronan Lebullenger**, **François Cheviré**, **Sébastien Chenu**, **Guillaume Durand**, **Franck Tessier**, **Nathalie Herbert**, **Odile Merdrignac-Conanec**, ou **Patricia Bénard-Rocherullé**. J'ai une pensée toute particulière pour toi **Jean Rocherullé**, qui m'a initié au monde de la recherche dès mon stage de *DUT* en 2017, qui m'a accompagné tout au long de mon stage de Master 2 puis de cette thèse, et avec qui j'ai pu partager bien plus que de la science. Merci.

Je souhaiterais aussi remercier toutes les personnes et équipes avec qui j'ai pu travailler, autant pour leur disponibilité que pour leur expertise : **Bernard Hehlen**, **Alain Moréac**, **Pierre Florian**, **Vincent Sarou-Kanian**, **Farah Inoubli**, **Laurent Cormier**, **Gabriel Cuello**, **Christophe Calers**, **Loïc Joanny**, ainsi que **Francis Gouttefangeas** pour les différentes analyses structurales, **Yan Suffren** et **Mourad Benabdesselam** pour les mesures de luminescence, tout comme **Nicolas Godin**, **Thomas Gauthier** et **Roman Bertoni** pour les essais sous pression isostatique. Un profond merci à **Pierre Bonville** ainsi qu'à **Dominic Ryan**. Le premier, pour m'avoir aimablement dirigé vers le second. Et le second, pour avoir très gentiment accepté de réaliser des mesures exotiques de spectroscopie Mössbauer, sur des matériaux qui ont attisé sa curiosité. Merci à **Mickaël Le Fur** ainsi qu'à **Julien Chollet** pour toute l'aide que vous m'avez apportée, et notamment pour votre support technique, sans quoi cette thèse aurait été bien différente. Merci aussi à **Danièle De Morel** ainsi qu'à **Amandine Poirier** de m'avoir aidé avec tous les ordres de mission et tous les envois de colis qui ont rythmé cette thèse. Enfin, je voudrais te remercier **Xavier Rocquefelte**. Durant cette dernière année de thèse, nous avons passé des heures à discuter et à débattre avec passion, à confronter nos approches, et à tenter de saisir toute la complexité sous-jacente au phénomène de la mécanoluminescence. Cette expérience a été toute particulière, je crois autant pour toi que pour moi. Elle a été riche, humainement et scientifiquement, et je suis ravi de l'avoir partagé avec toi.

Puis, je voudrais chaudement remercier les personnes qui ont ponctué mon séjour au laboratoire par leur bonne humeur, que ce soit **Bénédicte Faure**, **Sophie Guézo**, **Olena Popova**, **Lucile Rutkowski**, **Laurent Courbin**, **Céline Thébault**, **Thomas Jaouen**, ou **Sylvain Tricot**. Je souhaiterais aussi remercier les nombreuses personnes rencontrées en conférence pour tous nos échanges, notamment **Franck Fayon**, **Jean-René Duclere**, **Wilfried Blanc**, **Pierre Lucas**, **Mathieu Hubert**, **Johann Troles**, **Louisiane Verger**, **Sharafat Ali**, **Laurent Le Gendre**… et je ne vais pas essayer de faire une liste exhaustive, car je sais très bien que je vais en oublier (je m'en excuse d'avance, mais vous saurez bien sûr vous reconnaître).

Mille mercis aux non-permanent·e·s de l'Institut de Physique de Rennes et de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, avec qui j'ai clairement moins travaillé (et c'était très bien) : **Amélie Godard Palluet**, **Marion Baudoin**, **Romain Dubroeucq**, **Theany To**, **Kimhong Heng**, **Marie Gautier**, **Maria Ramard**, **Grégoire Delahaye**, **Adrien Redon**, **Jeanne Kergomard**, **Théo Lenavetier**, **Claire Fourmentin**, **Louis Chaigneau**, **Alexandre Le Coz**, **Marine Poitou**, **Maelle Marchand-Nowak**, **Simon Coudray**, **Mathieu Chevereau**, **Guillaume Dubois**, **Tom Havet**, **Alberto Macario Farto**, **Julien Mordret**, **Julien Lecomte**, **Rémi Sevestre**, **Myriam Drissi**… je suis encore en train de faire une liste là, non ?

Un merci tout particulier à **Yoann Raffray**, mon co-bureau pendant cette épreuve singulière, ainsi qu'à **Jérémy Gardais**, avec qui l'on aura partagé un sacré paquet de choses, qui, bien sûr, ne sortiront pas de ce bureau.

Mes derniers remerciements, et pas des moindres, s'adressent à mes ami·e·s ainsi qu'à ma famille. Merci à **Marwan**, **Alexandre**, **Tifenn**, **Elia**, **Alh**, **Mathieu**, **Camille**, **Arthur**, **Pilou**, **Olga**, **Chloé**, **Péji**, **Barbara**, **Lucie**… pour tous les moments passés ensemble, à Rennes ou ailleurs, en bar ou chez Monsieur le Maire, qui m'ont permis de m'évader et de me donner toujours autant de souvenirs, qui me font chaud au cœur. Merci à ma famille, **Maman**, **Papa**, **Coco**, **Mymy** (et **Jewel** !). Merci d'avoir toujours été là pour moi, dans les bons moments comme dans les moins bons. Merci de m'avoir accompagné et soutenu pendant cette épreuve unique. Il va sans dire que votre aide aura été décisive, mais ça, vous le savez déjà. Merci infiniment.

Et sur ces belles paroles, je vous souhaite une bonne lecture.

Sommaire

Partie A. Verres oxyazotés 1
Chapitre I. Verres oxyazotés : Introduction 1
1. Qu'est-ce qu'un verre ? 2
2. Les différentes familles de verres 4
3. Les verres oxyazotés 5
4. Résumé 34
Chapitre II. Verres oxyazotés : Synthèse, structure et propriétés mécaniques 35
1. Élaboration de verres oxyazotés 36
2. Analyses structurales 47
3. Propriétés mécaniques 60
4. Résumé 95
Partie B. Mécanoluminescence 97
Chapitre III. Luminescence et mécanoluminescence de cristaux BaO – SiO_2 97
1. Introduction 98
2. Synthèses et mesures 102
3. Luminescence et mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, RE 108
4. Mécanoluminescence de cristaux BaO – SiO_2 128
5. Mécanismes de mécanoluminescence 131
6. Théorie de la fonctionnelle de la densité 144
7. Résumé 155
Chapitre IV. Mécanoluminescence de vitrocéramiques massives 157
1. Contexte de l'étude 158
2. Élaboration des vitrocéramiques 158
3. Mécanoluminescence 191
4. Confrontation expérience/théorie (DFT) 229
5. Résumé 236
Conclusions et Perspectives 238
Bibliographie 241
Annexes 271

Partie A. Verres oxyazotés

Chapitre I. Verres oxyazotés : Introduction

1. Qu'est-ce qu'un verre ? 2
2. Les différentes familles de verres 4
3. Les verres oxyazotés 5
   3. 1. Origines et systèmes chimiques 5
   3. 2. Synthèse 9
      3. 2. 1. Précurseurs 11
      3. 2. 2. Creusets 12
      3. 2. 3. Atmosphère 13
      3. 2. 4. Compositions vitreuses 13
      3. 2. 5. Transparence 19
   3. 3. Structure 22
      3. 3. 1. Incorporation de l'azote dans le réseau vitreux 22
      3. 3. 2. Silicates 24
      3. 3. 3. Phosphates 24
      3. 3. 4. Borates 27
      3. 3. 5. Aluminosilicates 27
      3. 3. 6. Fluorures 28
      3. 3. 7. Sulfures 28
      3. 3. 8. Terres rares 28
      3. 3. 9. Divers 28
   3. 4. Propriétés physico-chimiques 29
   3. 5. Propriétés mécaniques 30
   3. 6. Vitrocéramiques 32
   3. 7. Composites 32
   3. 8. Simulations moléculaires et calculs *ab initio* d'orbitales moléculaires 33
4. Résumé 34

1. Qu'est-ce qu'un verre ?

Le terme « verres » désigne des matériaux dont la structure à l'échelle atomique est désordonnée à grande distance, et qui présentent une température de transition vitreuse. Par exemple, le verre de silice a-SiO_2 présente les mêmes éléments que la tridymite (Si et O), mais le premier est un verre alors que le second est un cristal (c'est-à-dire qu'il présente un ordre atomique à grande distance).

Ainsi dans le verre de silice, il existe un certain ordre à courte distance (les atomes d'oxygène sont liés aux atomes de silicium et forment ainsi des tétraèdres à base de silicium SiO_4), mais il n'existe pas d'ordre à grande distance (l'organisation des tétraèdres les uns par rapport aux autres n'est pas ordonnée, contrairement à un cristal) *Figure I-1* :

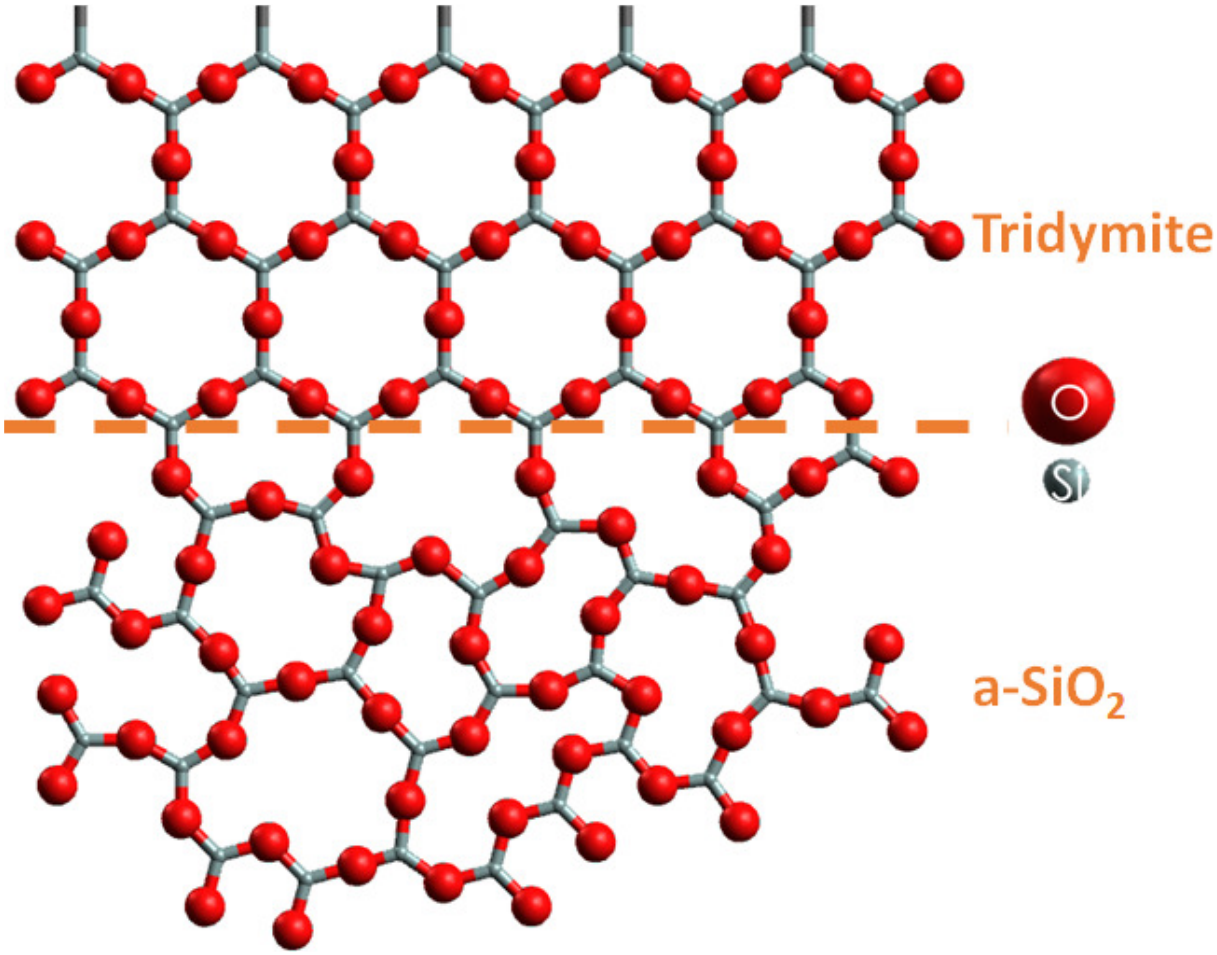

Figure I-1 : En haut la structure de la tridymite (un polymorphe de la silice cristallisée), et en dessous une silice vitreuse. La 4ème liaison de chaque tétraèdre est perpendiculaire au plan.

Ce désordre se traduit par une distribution d'angles de liaison Si-O-Si bien différente de celle observée dans le composé cristallisé. Dans le cas de verres d'oxydes comme le verre à vitre, ce désordre est aussi généré par l'ajout de composés appelés des « modificateurs de réseau », qui vont perturber le réseau composé de tétraèdres SiO_4 en rompant des liaisons Si-O-Si.

Il existe plusieurs méthodes de synthèse d'un verre (procédé sol-gel, dépôt de couches minces), et la méthode la plus conventionnelle est la fusion-trempe, où un mélange de poudres est chauffé à haute température jusqu'à obtenir un liquide. Ce dernier est refroidi brutalement (on parle ici de « trempe »), ce qui permet d'obtenir au final un matériau solide présentant la structure d'un liquide (structure qui s'est figée du fait de la chute rapide de la température, qui emprisonne alors la structure du liquide).

Les verres sont donc des matériaux métastables, dont le volume libre diminue avec le temps. En effet, les verres peuvent être obtenus car la vitesse de trempe est tellement rapide que lorsque le liquide est refroidi, les éléments n'ont pas le temps de s'organiser les uns par rapport aux autres comme dans un cristal (il s'agit ici d'un problème de cinétique de cristallisation).

Lors de la trempe, on passe donc d'un liquide à un liquide surfondu. Il s'agit d'un état où le liquide devient habituellement un cristal à cette température, mais ce cristal n'a pas le temps de se former lors de la trempe. À la fin de la trempe, ce liquide surfondu est alors devenu un verre. La plage de température où le liquide surfondu devient un verre (ou vice-versa) est appelée la température de transition vitreuse, qui correspond à une gamme de température où la viscosité varie grandement *Figure I-2* :

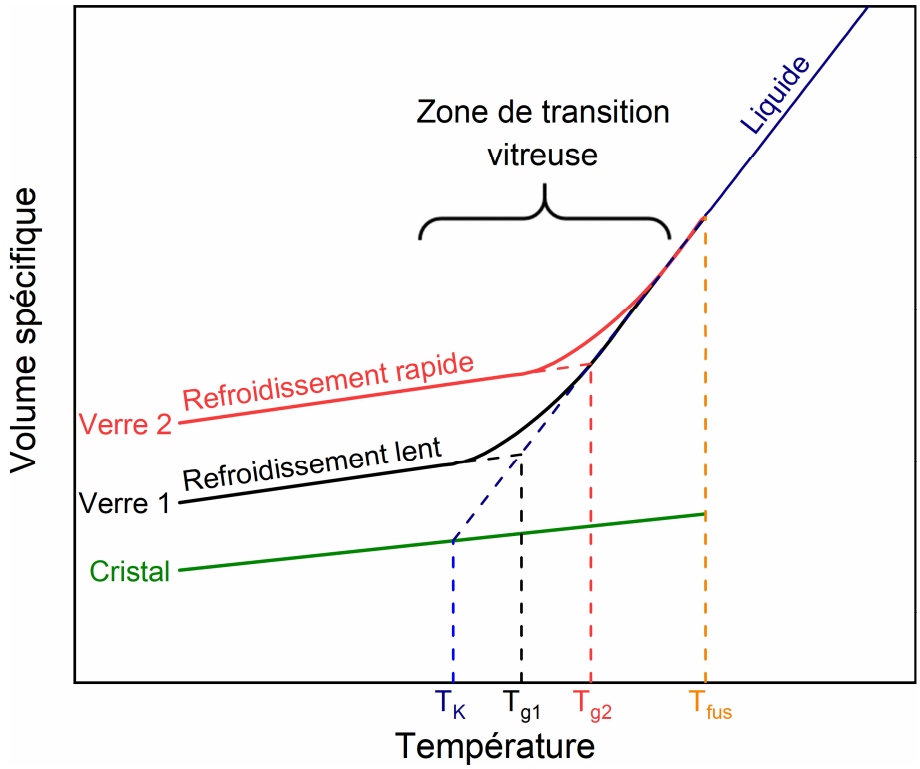

Figure I-2 : Dépendance à la température du volume spécifique d'un liquide, ainsi que d'un cristal et de verres issus dudit liquide.

Un verre est donc un matériau présentant des propriétés d'un solide (ténacité, dureté), mais ayant à l'échelle atomique la structure d'un liquide.

2. Les différentes familles de verres

Il existe différentes familles de verres, telles que les verres de chalcogénures (à base d'éléments tels que le soufre, le sélénium ou le tellure), les verres d'halogénures (composés d'éléments comme le fluor ou l'iode), les verres métalliques (uniquement composés de métaux comme le zirconium ou bien le nickel), les verres azotés (non-oxydes), très peu étudiés de par leurs conditions très exigeantes de synthèse [1] [2], ou encore les verres d'oxydes (composés d'oxydes tels que SiO_2, Na_2O, ou encore CaO) *Figure I-3*. Il existe bien entendu plusieurs sous-familles, par exemple dans le cas des verres d'oxydes : les silicates (à base de SiO_2), les phosphates (à base de P_2O_5) ou encore les borates (à base de B_2O_3), et les verres les plus intéressants du point de vue des applications sont souvent mixtes, chalcohalogénés, borosilicatés, oxyazotés, etc.

Chaque famille de verres présente des particularités. Par exemple, une partie des études sur les verres de chalcogénures ou d'halogénures se focalise sur leurs propriétés optiques, car ils sont transparents dans certains domaines de longueurs d'onde, et peuvent alors trouver des applications, entre autres, dans l'astronomie (lentilles de télescope). Les verres métalliques quant à eux présentent des valeurs de ténacité très élevées [3] (jusqu'à 200 fois plus tenaces que du verre à vitre !), et peuvent trouver des applications notamment pour le blindage de satellites [4], afin de les protéger de débris spatiaux extrêmement rapides (> 7 $km \cdot s^{-1}$). Enfin, les verres d'oxydes sont utilisés comme matériaux de structure (verre à vitre), mais aussi comme matériaux bioactifs (substituants osseux), ou bien dans l'isolation (laine de verre).

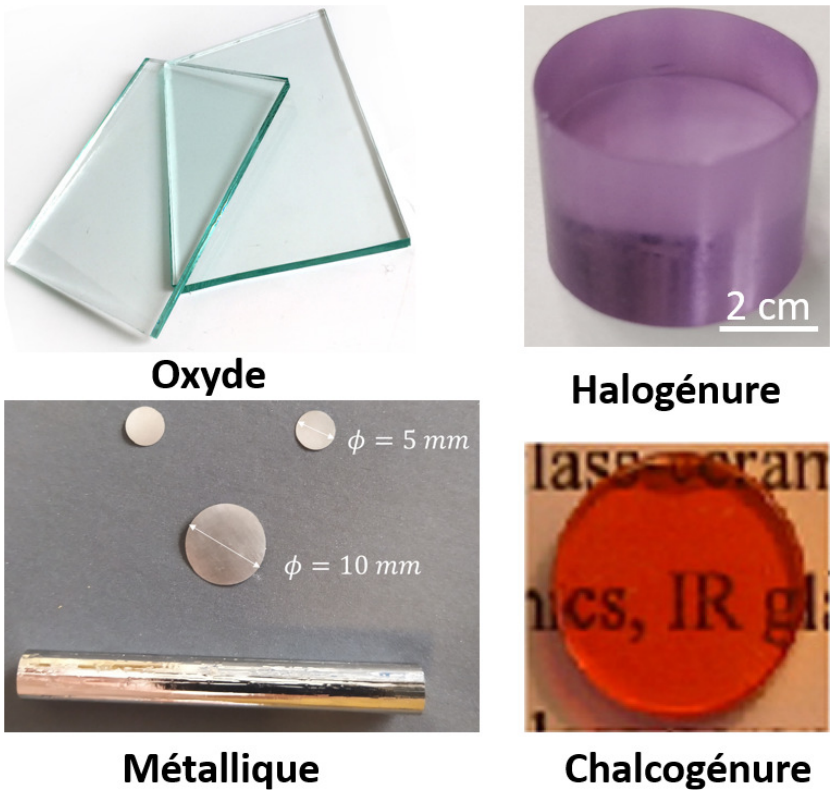

Figure I-3 : Échantillons de différentes familles de verres connues.

3. Les verres oxyazotés

3. 1. Origines et systèmes chimiques

Dans cette thèse, plusieurs des verres qui ont été étudiés sont des verres oxyazotés. Il s'agit de verres d'oxydes, où une partie des atomes d'oxygène a été remplacée par des atomes d'azote. L'azote est un élément qui peut former trois liaisons chimiques (contre seulement deux pour l'oxygène), et les nitrures (céramiques à base d'azote) sont des matériaux particulièrement réfractaires, présentant différentes applications du fait de leurs grandes propriétés mécaniques (Si_3N_4, AlN, BN) [5], ou bien de leur caractère semi-conducteur (GaN). De la même manière, il existe aussi des verres oxycarbonés, où une partie des atomes d'oxygène a été remplacée par des atomes de carbone.

Ces verres ont été synthétisés pour la première fois dans les années 60 par Mulfinger [6 7], qui a introduit de l'azote dans des liquides surfondus d'oxydes à l'aide de différents gaz, dont notamment de l'ammoniac (NH_3). À cette époque, l'étude s'était principalement restreinte aux mécanismes de substitution de l'oxygène par l'azote, ainsi qu'à la structure de ces matériaux. Dans les années 70, le frittage du nitrure de silicium (le passage d'une poudre à un matériau massif) était fortement étudié en vue de certaines applications nécessitant cette mise en forme. Pour ce faire, le matériau est typiquement chauffé jusqu'à une certaine température, et une pression peut aussi être appliquée. Cependant, le nitrure de silicium est un composé qui se décompose lorsque la température est trop élevée (~ 1900 °C), et ce avant que le degré de frittage soit satisfaisant. Pour limiter ce phénomène, des additifs comme l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) et l'alumine (Al_2O_3) peuvent être ajoutés, car ils permettent un frittage en présence d'une phase liquide à plus basse température.

Jack a observé que lors du frittage, les grains de nitrure de silicium étaient soudés entre eux par une phase intergranulaire amorphe et oxyazotée, autrement dit par des verres oxyazotés [7 8]. Les propriétés mécaniques de ces céramiques étant, entre autres, régies par ces zones intergranulaires, de nombreuses publications ont porté sur la synthèse et l'étude des propriétés de verres oxyazotés massifs afin de mieux comprendre leur incidence sur les propriétés des céramiques de nitrure de silicium *Figure I-4*.

Les taux d'incorporation d'azote obtenus par Mulfinger étaient relativement faibles comparés à ceux observés dans les phases intergranulaires, et des taux plus élevés ont été obtenus en ajoutant du nitrure de silicium directement au mélange de poudre comme source d'azote. Les compositions chimiques étudiées étaient typiquement (et majoritairement) des systèmes M–Si–O–N [7], M–Si–Al–O–N ou encore M–Si–Mg–O–N, où M représente des cations comme des alcalins [9], des alcalino-terreux [10–14] ou encore des terres rares [15–17], qui vont permettre de diminuer la température de synthèse de ces verres. Comme le nitrure de silicium se décompose si la température est trop élevée, l'ajout de ces cations (aussi appelés des cations modificateurs de réseau) permet de diminuer la température de fusion des mélanges de poudres, et donc de conserver l'azote dans le verre final [18].

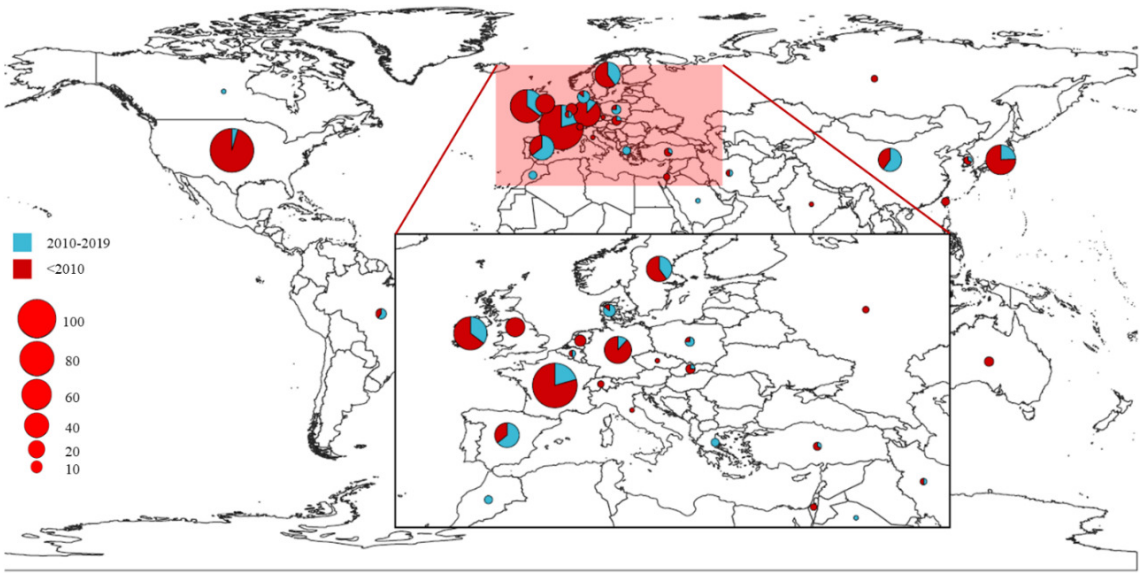

Figure I-4 : Nombre d'articles se focalisant sur des verres oxyazotés massifs par pays, avant et après 2010.

L'ajout d'aluminium ou de magnésium permet notamment d'augmenter la solubilité de l'azote dans ces verres [19, 20, 29–31, 21–28], d'augmenter la taille du domaine de vitrification, ainsi que d'éviter la démixtion tout en conservant de grandes propriétés mécaniques. Les verres Y–Si–Al–O–N sont ceux ayant démontré les propriétés mécaniques les plus intéressantes, avec des modules d'élasticité jusqu'à 190 GPa [32], et des duretés atteignant 13 GPa [33].

En effet les verres oxyazotés sont, avec les verres métalliques, les verres présentant les propriétés mécaniques les plus intéressantes (ténacité, dureté, module d'élasticité) *Figure I-5*. Ces propriétés augmentent d'autant plus que le taux en azote est élevé, mais ceci s'accompagne d'une perte graduelle de la transparence des verres, jusqu'à l'opacité. C'est l'une des principales limitations quant aux applications de ces matériaux. Les causes de cette perte de transparence seront discutées plus tard.

Le taux en azote des verres oxyazotés peut être exprimé de différentes manières, que ce soit en pourcentage massique (wt. %) ou atomique (at. %). Plus généralement, ce dernier est exprimé en taux équivalent (noté eq. % N, ou encore e/o). Il est calculé séparément pour les cations et les anions, et prend en compte à la fois les proportions molaires en oxygène et en azote, ainsi que leur valence et donc leur rôle dans la structure du verre (formation de deux liaisons par l'oxygène et trois par l'azote) :

$$eq.\%\,N = \frac{100 \times N}{3N + 2O} \qquad \text{(I-1)}$$

où N et O sont les concentrations molaires en azote et en oxygène. Les taux en azote dans les verres silicatés sont généralement compris entre 0 et 30 eq. % N, mais une méthode relativement récente (qui sera discutée plus tard) a permis d'atteindre des taux environ deux fois plus élevés.

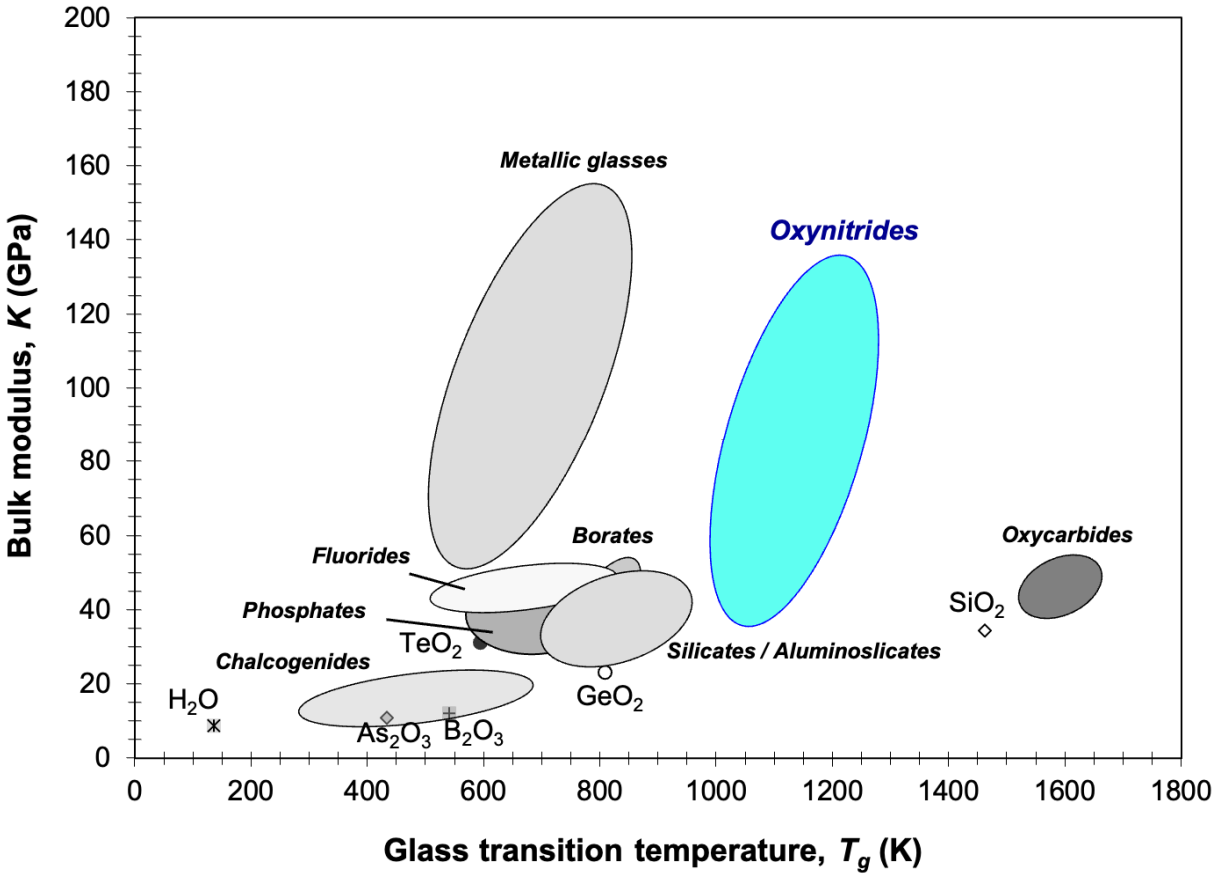

Figure I-5 : Module d'élasticité isostatique de différentes familles de verres [34].

Plus tard, des verres de phosphate oxyazotés ont aussi été étudiés et ce notamment à Rennes par Marchand [35] *Figure I-6*. Ces derniers sont généralement synthétisés par ammonolyse [36–42], méthode qui sera discutée dans un paragraphe suivant, mais peuvent aussi être obtenus sous forme de couches minces [43].

L'incidence de l'azote sur leurs propriétés physico-chimiques est similaire à celle observée dans le cas des silicates et les taux en azote peuvent atteindre jusqu'à 33 eq. % N. Des taux légèrement plus élevés ont été rapportés, mais il n'est pas certain que ces verres soient de la même nature [41] [44]. De potentielles applications des verres phosphatés oxyazotés concerneraient une utilisation en tant qu'électrolytes solides, par exemple avec des verres issus du système Li–P–O–N [45–47]. De plus, la tendance de ces verres à la dévitrification est plus faible que pour leurs équivalents oxydes, ils sont moins hygroscopiques et présentent des duretés et des modules d'élasticité plus grands [44] [48].

Des verres silico-phosphatés oxyazotés M–Si–P–O–N ont aussi été étudiés [49–52], parmi lesquels le système Na–Ca–Si–P–O–N est principalement considéré de par ses propriétés bioactives, en vue d'applications dans le domaine médical. Les verres bioactifs sont généralement limités par leur faible résistance à la compression, mais l'incorporation de l'azote dans ces verres pourrait permettre d'augmenter cette dernière.

Très peu de verres oxyazotés à base d'oxyde de bore ont été étudiés. Certes, des couches minces amorphes Li–B–O–N ont été obtenues [53, 54], mais la solubilité de l'azote dans des verres massifs était très faible, de l'ordre de 1 eq. % N [55–59]. Ceci est dû en partie à la réactivité à haute température de l'oxyde de bore avec le nitrure de silicium, menant à la formation de nitrure de bore, qui est particulièrement peu soluble dans les fontes d'oxydes [58].

Quelques borosilicates oxyazotés ont été rapportés, mais ces fontes présentaient de grandes pertes de masse en bore lors des synthèses, car B_2O_3 se volatilise du fait des hautes températures de synthèse [60 61]. En revanche, la voie sol-gel permet d'obtenir des verres plus satisfaisants, dont notamment le verre Na–Ba–Si–B–Al–O–N avec un taux en azote d'environ 6 eq. % N. De manière analogue aux verres précédents, le module d'élasticité de ce dernier augmentait avec le taux en azote.

Enfin, un article a rapporté la synthèse d'un verre oxyazoté sans bore, ni phosphate ni silicium, dans le système Ca–Ba–Mg–Al–O–N. Certaines propriétés comme la température de transition vitreuse augmenteraient avec le taux en azote comme pour les autres familles de verres oxyazotés. Cependant, aucun autre article se focalisant sur ce système n'a été publié depuis [62].

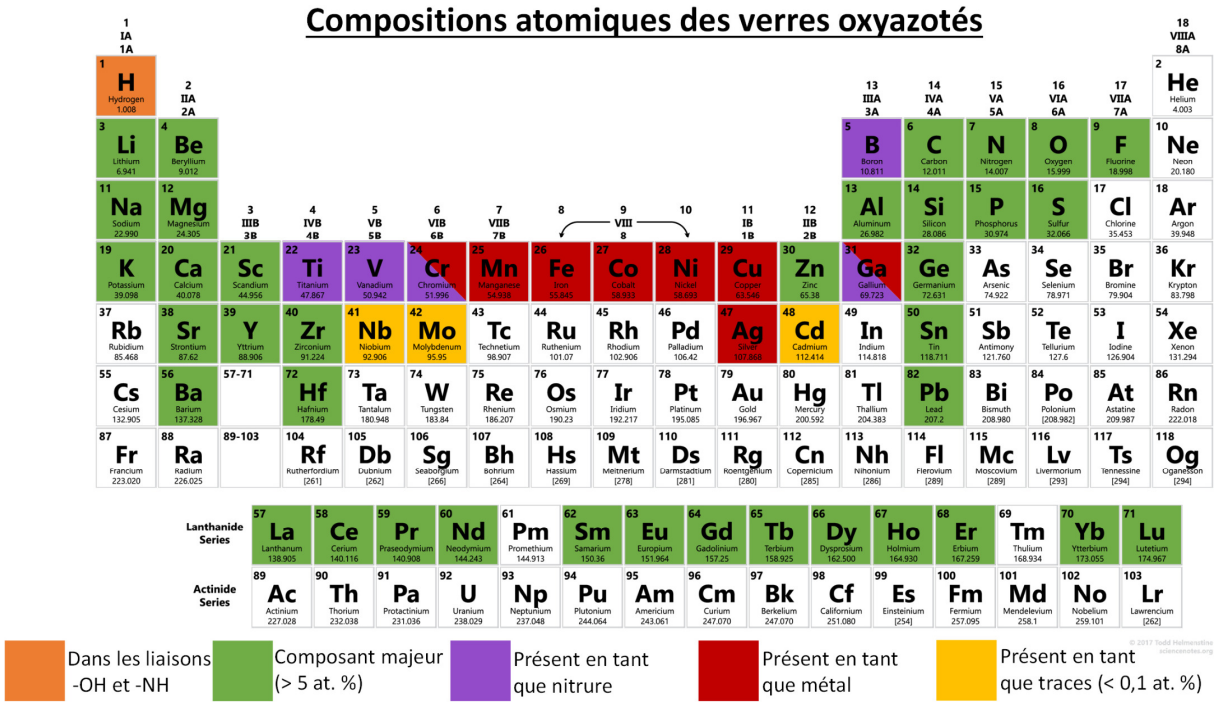

Figure I-6 : Compositions chimiques de verres oxyazotés explorées dans la littérature.

3. 2. Synthèse

La première voie de synthèse des verres oxyazotés est la conventionnelle fusion-trempe, qui consiste en la fonte d'un mélange d'oxydes (SiO_2, Al_2O_3, MgO, Y_2O_3, etc.) comprenant aussi des nitrures (principalement Si_3N_4 et AlN) à des températures comprises entre 1300 et 1850 °C. La température de synthèse dépend, bien entendu, de la composition de la fonte [63–65]. Elle est choisie de manière à ce que l'ensemble des réactifs soient fondus, et que la viscosité du mélange soit suffisamment faible pour permettre la coulée. Cette étape dure typiquement une heure afin d'obtenir une fonte homogène. La zone de vitrification est généralement indiquée à l'aide d'un prisme de Janecke *Figure I-7* :

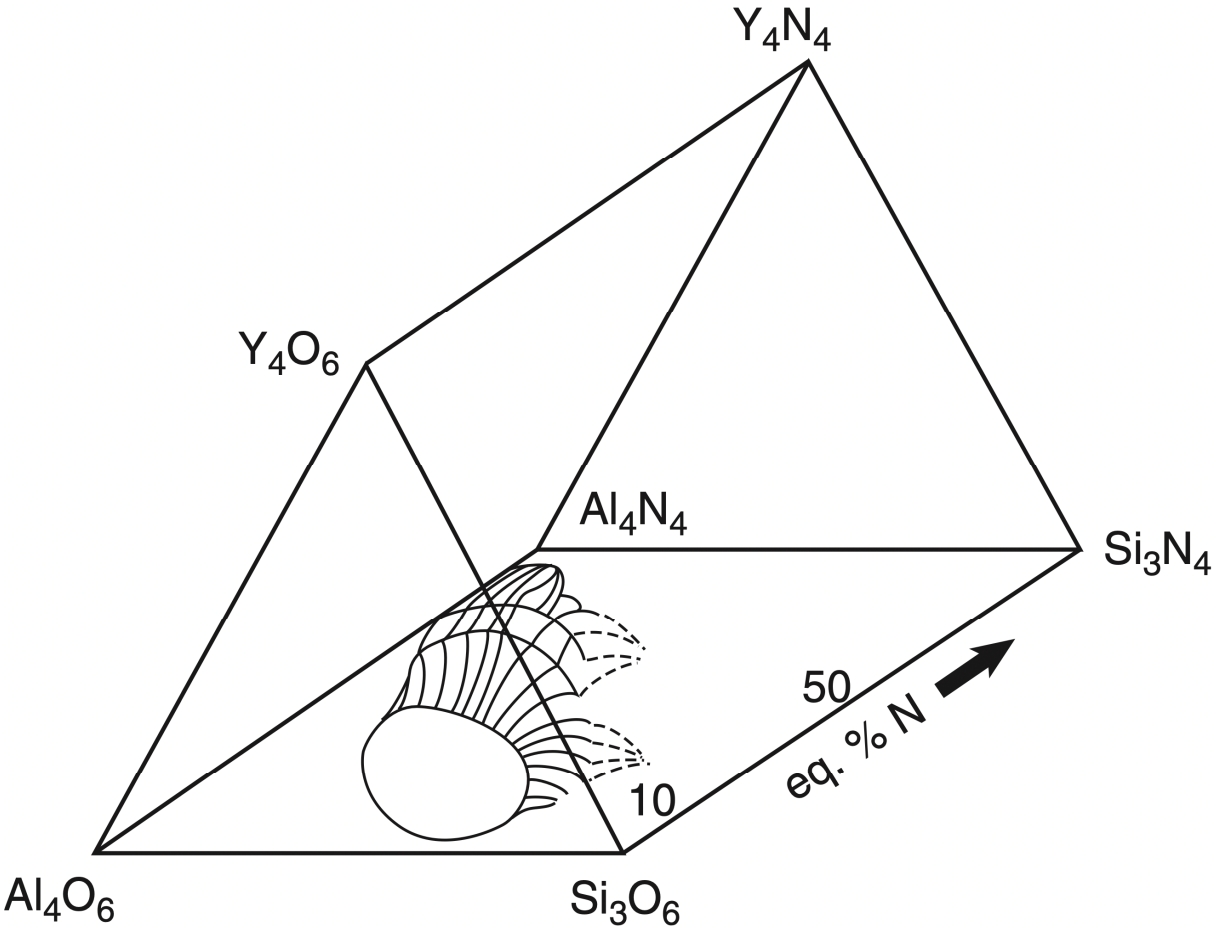

Figure I-7 : Zone de vitrification dans le système Y–Si–Al–O–N à 1700 °C, s'étendant jusqu'à 7 at. % N soit environ 25 eq. % N (issue de [66]).

Les nitrures peuvent aussi simplement être ajoutés à un verre d'oxydes préalablement synthétisé, afin de limiter la décomposition de certains composés [18]. La fonte et le recuit doivent être réalisés dans des atmosphères exemptes d'oxygène, afin de limiter la perte de l'azote. Des atmosphères d'azote sont principalement utilisées [67], même si quelques auteurs rapportent avoir plutôt utilisé des atmosphères d'argon. Les vitesses de refroidissement sont typiquement de l'ordre de 600 à 1000 $°C \cdot min^{-1}$ [68]. Un refroidissement plus lent pourrait conduire à des verres oxyazotés plus transparents [13 63].

Parfois, d'autres réactifs sont utilisés comme des fluorures (dans le cas de verres oxyfluoroazotés [69]) ou bien des hydroxydes [57]. Plus récemment, des hydrures ou des métaux ont été utilisés. En effet, certains d'entre eux (plus particulièrement des terres rares ou bien des alcalino-terreux) sont très réactifs à l'atmosphère d'azote à haute température, ce qui mène à des verres oxyazotés atteignant des taux en azote qui n'ont jamais été atteints auparavant, jusqu'à 68 eq. % N [15 70] ! Cependant, plusieurs de ces réactifs peuvent notamment réduire la silice dans les verres, ce qui mène alors à la formation de particules métalliques comme des siliciures (alliages métalliques à base de silicium) [15 70 71].

Certaines méthodes plus exotiques ont été rapportées. Citons : i) la synthèse auto-propagée à haute température (*SHS*) [56], ii) l'utilisation de surpressions en azote de l'ordre de 200 MPa pour limiter, avec succès, la décomposition de Si_3N_4 [67 72], et iii) l'introduction de l'azote dans des feuillets de silice par implantation ionique [73].

La seconde méthode la plus utilisée pour synthétiser des verres oxyazotés est l'ammonolyse de fontes d'oxydes. Dans cette dernière, la substitution de l'oxygène par l'azote est réalisée via l'utilisation d'un flux de gaz comme N_2 ou NH_3. Cette méthode est principalement utilisée pour des verres phosphatés [36 35]. Pour un verre $NaPO_3$, la réaction peut s'écrire :

$$NaPO_3 + \frac{2x}{3} NH_3 \longrightarrow NaPO_{3-x}N_{2x/3} + x\ H_2O \qquad \text{(I-2)}$$

La température d'ammonolyse doit être suffisamment élevée pour décomposer l'ammoniac, sans pour autant mener à la réduction des oxydes de phosphore et donc à la formation de verres colorés et hétérogènes. L'ammonolyse est donc généralement réalisée à des températures de l'ordre de 600 à 800 °C. L'intérêt de cette voie de synthèse est d'ajouter l'azote sans son contre-ion (par exemple Si^{4+} dans le cas de Si_3N_4). Elle est surtout adaptée aux verres phosphatés [18], qui sont prompts à la volatilisation à haute température, et qui sont décomposés par les nitrures utilisés lors de la synthèse par fusion-trempe [74].

Cependant, en raison d'une cinétique réactionnelle liquide/gaz plus lente, l'incorporation d'azote prend davantage de temps (typiquement > 10 h) [6 75]. Le taux en azote est d'autant plus grand que la température est élevée, et le temps de synthèse est long [36, 37, 48, 76–78]. Les verres résultants sont généralement transparents, mais peuvent noircir si la température est trop élevée [35 75 79].

La troisième voie de synthèse est la voie sol-gel. Dans cette dernière, un gel est obtenu à l'aide d'alkoxydes (généralement l'orthosilicate de tétraéthyle TEOS). D'autres précurseurs moins communs composés de groupements $Si\text{-}CH_3$ et/ou Si-H peuvent aussi être utilisés, car ces derniers sont très réactifs à l'ammoniac [80 81]. Ensuite, l'ammonolyse du gel (ou de la silice colloïdale [82]) est réalisée selon différents mécanismes, par exemple dans le cas d'un gel de silice [81, 83–85] :

$$\equiv Si{-}OH + NH_3 \rightarrow \equiv Si{-}NH_2 + H_2O \xrightarrow{\equiv Si{-}OH,\ NH_3} \equiv Si{-}N\begin{matrix} H \\ Si\equiv \end{matrix} \xrightarrow{\equiv Si{-}OH,\ NH_3} \equiv Si{-}N\begin{matrix} Si\equiv \\ Si\equiv \end{matrix} \quad \text{(I-3)}$$

$$\equiv Si{-}O{-}Si\equiv + NH_3 \longrightarrow \equiv Si{-}NH_2 + HO{-}Si\equiv \quad \text{(I-4)}$$

$$\equiv Si{-}OR + NH_3 \longrightarrow \equiv Si{-}NH_2 + R{-}OH \quad \text{(I-5)}$$

Cette étape dure généralement quelques heures à des températures allant de 400 à 1300 °C. Le flux d'ammoniac permet d'évacuer les produits gazeux formés (des alcools et de l'eau), ce qui permet de déplacer l'équilibre de réaction et donc d'atteindre de plus grandes concentrations en azote. Comme cette voie de synthèse ne repose pas sur l'utilisation de nitrures, la gamme de compositions possibles est donc élargie. Les verres obtenus sont décrits comme optiquement transparents, par opposition aux verres obtenus par fusion-trempe lorsque le taux en azote est élevé. Les taux en azote peuvent être très élevés (proches de 38 eq. % N [85], voire même plus dans le cas de fibres de verres oxyazotés [86]).

Une autre voie relativement similaire se base sur l'utilisation de polymères tels que des polysiloxanes qui, une fois pyrolisés sous ammoniac, mènent à des verres oxyazotés [87] [88] . Les températures de pyrolyse et l'atmosphère utilisée sont des paramètres cruciaux, qui permettent de limiter la présence d'inclusions de carbone résiduel dans la structure, dont des taux aussi faibles que 0,2 wt. % peuvent colorer le verre.

3. 2. 1. Précurseurs

Le choix des précurseurs est critique pour obtenir des verres homogènes. Par exemple, la silice peut être achetée sous forme pulvérulente, et cette dernière peut alors contenir de l'eau qui peut s'en dégager même à des températures aussi hautes que 1000 °C [89]. L'eau peut ensuite décomposer les nitrures lors de la synthèse [90], selon :

$$Si_3N_{4(s)} + 3\ H_2O_{(g)} \xrightarrow{\Delta} 3\ SiO_{(g)} + 2\ N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} \quad \text{(I-6)}$$

Certains oxydes sont quant à eux introduits initialement sous forme de carbonates, comme Li_2O, car sous cette forme ils réagissent fortement avec l'air ambiant (formation d'hydroxydes). Il est alors important de réaliser leur décarbonatation complète afin d'éviter la présence de bulles de CO_2 dans le verre résiduel (et donc d'hétérogénéités), mais aussi pour éviter l'oxydation de Si_3N_4 [90] [91]. Par exemple dans le cas de Li_2CO_3 :

$$Li_2CO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} Li_2O_{(s)} + CO_{2(g)} \quad \text{(I-7)}$$

$$Si_3N_{4(s)} + 6\ CO_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 3\ SiO_{2(s)} + 6\ CO_{(g)} + 2\ N_{2(g)} \quad \text{(I-8)}$$

Certaines impuretés sont aussi sources de réactions secondaires, et plus spécifiquement le fer (sous forme métallique, ou oxydée) qui est une impureté commune à la plupart des poudres, et en particulier aux précurseurs de Si_3N_4 [92]. La décomposition du nitrure de silicium est alors accélérée à haute température, et mène à la formation de micro/nano-inclusions métalliques sphériques (silicium et/ou siliciures, qui sont à l'état liquide à de telles températures), même à des températures aussi basses que 1200 °C :

$$Si_3N_{4(s)} + 6\ FeO_{(s)} \xrightarrow{\Delta} 3\ SiO_{2(s)} + 6\ Fe_{(s)} + 2\ N_{2(g)} \qquad \text{(I-9)}$$

$$Si_3N_{4(s)} + FeO_{(s)} \xrightarrow{\Delta} SiO_{(g)} + FeSi_2 + 2\ N_{2(g)} \qquad \text{(I-10)}$$

$$Si_3N_{4(s)} + Fe_{(s)} \xrightarrow{\Delta} FeSi_3 + 2\ N_{2(g)} \qquad \text{(I-11)}$$

C'est pourquoi les verres oxyazotés deviennent de plus en plus opaques à mesure que la quantité de nitrure de silicium (et donc que le taux en azote) augmente, et ce même pour des pourcentages volumiques en inclusions aussi faibles que 0,05 vol. % [63 92 93]. Typiquement, les verres perdent entièrement leur transparence à partir d'environ 15 eq. % N.

Quant aux verres phosphatés oxyazotés, ils sont généralement synthétisés à partir de sels de phosphates tels que $NaPO_3$ et $LiPO_3$ [35, 37, 42, 50, 94–96], de phosphates d'ammonium [48 97], d'acide phosphorique [40] ou bien encore de verres phosphatés préalablement synthétisés. Une fois l'azote introduit dans le verre par le flux d'ammoniac, l'équation d'oxydation de N^{3-} :

$$2\ N^{3-} \longrightarrow N_2 + 6\ e^- \qquad \text{(I-12)}$$

confère un certain caractère réducteur à ces verres, ce qui peut mener entre autres à la formation de cuivre ou d'argent métalliques dans ces verres, issus des oxydes correspondants. Ce point avait notamment été étudié en profondeur par Le Sauze *et al.* [98 76], puis par Tessier *et al.* [99].

3. 2. 2. Creusets

Puisque les poudres vont être fondues pour obtenir un liquide, puis ultimement un verre, il est nécessaire de choisir un contenant suffisamment réfractaire pour ne pas se dégrader à haute température, et inerte chimiquement vis-à-vis de la fonte. Idéalement, une synthèse par lévitation de la fonte à l'aide d'un jet de gaz, et donc sans creuset, permet de limiter la contamination de la fonte au maximum [100]. Cependant, les volumes de verres ainsi produits sont généralement petits (< 1 cm^3), ce qui limite la réalisation d'éprouvettes pour de futurs essais mécaniques, et cette technique permet difficilement d'obtenir des verres homogènes.

Les creusets en platine sont à éviter, car ces derniers forment des alliages avec les réactifs sous atmosphère réductrice [27 101]. Les creusets à base d'oxydes se dissolvent dans la fonte. Les creusets en zirconium ou en tantale sont oxydés par les réactifs [18], tandis que ceux en graphite peuvent polluer la fonte voire même réduire certains oxydes tels que P_2O_5 [102 103]. Les creusets en nitrure de bore BN (ou bien en graphite, mais recouverts d'une couche de nitrure de bore) permettent de maintenir une atmosphère réductrice localement, et facilitent le démoulage des verres [64]. Cependant, une partie du nitrure de bore se retrouve sous forme d'inclusions dans les verres [20 27 64].

Les creusets à base de métaux de transition tels que le molybdène, le tungstène ou bien le niobium sont généralement inertes vis-à-vis de la fonte oxyazotée, mais la dissolution du niobium ou encore la formation de siliciures de molybdène ont parfois été observées [11 50 91 104]. Les creusets peuvent être recouverts d'une plaque ou bien scellés afin d'emprisonner les molécules SiO qui sont issues de différentes réactions secondaires (qui seront discutées dans un paragraphe suivant), et donc de maintenir une pression partielle en SiO suffisamment grande pour limiter la poursuite de ces réactions secondaires [105 106].

3. 2. 3. Atmosphère

L'ammoniac est préféré à l'azote pour réaliser l'ammonolyse des fontes, que ce soit en termes de quantité d'azote introduit ou bien de cinétique de réaction [75 107]. Cependant, les températures sont généralement inférieures à 800 °C du fait de la perte de réactivité de NH_3 à haute température, et de la volatilisation du phosphore. Ces températures sont bien trop faibles dans le cas de verres silicatés, et c'est pourquoi cette voie de synthèse est réservée aux verres phosphatés.

Dès que la température est supérieure à 1300 °C (cas typique pour la synthèse des verres silicatés), des atmosphères d'azote ou d'argon sont utilisées, et l'azote est incorporé par l'ajout de nitrures (Si_3N_4, AlN) dans le mélange de poudres. Ici, il est primordial que la pression partielle en oxygène soit la plus petite possible pour éviter la perte de l'azote.

3. 2. 4. Compositions vitreuses

L'étendue des compositions chimiques accessibles dans le cas des verres oxyazotés est plus petite que dans le cas des verres d'oxydes. En effet, certains oxydes peuvent être réduits (Na_2O) ou nitrurés (TiO_2) par le nitrure de silicium, ce qui mène donc à des matériaux composites verre/métal ou verre/nitrure.

De plus, plusieurs réactions secondaires sont à considérer dans la fonte, notamment du fait de l'atmosphère de synthèse. Ces réactions peuvent altérer la composition chimique du verre et donc ses propriétés, ainsi que mener à l'apparition de certaines hétérogénéités. Il peut s'agir par exemple de bulles de gaz emprisonnées dans le verre du fait de la grande viscosité des fontes oxyazotées, ou bien des particules métalliques.

3. 2. 4. 1. Réactions secondaires

Plusieurs réactions secondaires ont été rapportées dans les verres silicatés oxyazotés [18, 27, 108–111] :

$$Si_3N_{4(s)} + 3\ O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 3\ SiO_{2(l)} + 2\ N_{2(g)} \quad \text{(I-13)}$$

$$Si_3N_{4(s)} + \frac{3}{2}\ O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 3\ SiO_{(g)} + 2\ N_{2(g)} \quad \text{(I-14)}$$

$$Si_3N_{4(s)} \xrightarrow{\Delta} 3\ Si_{(l)} + 2\ N_{2(g)} \quad \text{(I-15)}$$

$$SiO_{2(l)} \xrightarrow{\Delta} SiO_{(g)} + \frac{1}{2}\ O_{2(g)} \quad \text{(I-16)}$$

$$Si_3N_{4(s)} + SiO_{2(s)} \xrightarrow{\Delta} 2\ SiO_{(g)} + 2\ Si_{(l)} + 2\ N_{2(g)} \quad \text{(I-17)}$$

$$Si_3N_{4(s)} + 3\ SiO_{2(s)} \xrightarrow{\Delta} 6\ SiO_{(g)} + 2\ N_{2(g)} \quad \text{(I-18)}$$

$$Si_3N_{4(s)} + Al_2O_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} 3\ SiO_{(g)} + 2\ AlN_{(s)} + N_{2(g)} \quad \text{(I-19)}$$

Les réactions (I-13), (I-14), (I-15) et (I-18) peuvent être évitées en maintenant une pression partielle en azote suffisamment grande, mais uniquement si la température n'est pas trop élevée [27 108 109]. Cependant, une analyse thermodynamique a montré que dès que la température le permet, les réactions (I-17) et (I-19) ne peuvent être évitées, même avec une grande pression partielle en azote [108].

De ce fait, les réactions (I-16), (I-17) et (I-19) peuvent uniquement être évitées en diminuant la température de synthèse [110]. L'ajout de silicium métallique directement dans la fonte limite efficacement la perte d'azote dans le verre (et donc la formation de bulles) selon les réactions (I-15) et (I-17), mais ce faisant il restera bien évidemment du silicium métallique dans le verre final, ce qui ne permet donc pas de conserver la transparence des verres [112].

L'utilisation de diagrammes d'Ellingham permet d'identifier rapidement si la réduction ou la nitruration d'un oxyde par un nitrure est thermodynamiquement favorable ($\Delta G < 0$) *Figure I-8*. Ces diagrammes peuvent être tracés en considérant que l'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H°$, et l'entropie standard de réaction, $\Delta_r S°$, associées à une réaction sont indépendantes de la température, sur la gamme de température considérée. Si l'un des composés change d'état ou de phase passée une certaine température (fusion, ébullition, transition de phase solide-solide), il faut alors considérer les différentes enthalpies de changement d'état ou de phase impliquées.

On peut alors représenter les enthalpies libres des réactions d'oxydation de différents matériaux (métaux, nitrures, etc.) en fonction de la température. Pour un métal M, cette réaction est normalisée à une mole de O_2 et s'écrit :

$$\frac{2}{x}\,M + O_2 \xrightarrow{\Delta} \frac{2}{x}\,MO_x \qquad \text{(I-20)}$$

Par exemple, si l'on considère le cas des couples Zn/ZnO et Si_3N_4/SiO_2 :

$$2\,Zn + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2\,ZnO \qquad \text{(I-21)}$$

$$\frac{1}{3}\,Si_3N_4 + O_2 \xrightarrow{\Delta} SiO_2 + \frac{2}{3}\,N_2 \qquad \text{(I-22)}$$

on peut voir que sur l'intervalle 300 – 2000 K, l'enthalpie libre de la réaction (I-21) est toujours supérieure à celle de la réaction (I-22). Autrement dit, l'enthalpie libre de la réaction

$$\frac{1}{3}\,Si_3N_4 + 2\,ZnO \xrightarrow{\Delta} SiO_2 + 2\,Zn + \frac{2}{3}\,N_2 \qquad \text{(I-23)}$$

est toujours négative dans cette gamme de température (ΔG = -342 kJ·mol^{-1} à 1800 K). En d'autres termes, l'oxyde de zinc ZnO est directement réduit par le nitrure de silicium Si_3N_4 dans les températures habituelles de synthèse des verres oxyazotés. Ces diagrammes sont donc très utiles pour rapidement anticiper quelles réactions auront lieu entre i) les différents composants d'une fonte, ii) la fonte et le creuset, et iii) la fonte et l'atmosphère.

Par exemple, la réduction d'oxydes tels que Li_2O, Al_2O_3, MgO, CaO et BaO par Si_3N_4 n'est pas thermodynamiquement favorable dans la gamme de température de synthèse des verres oxyazotés (< 1850 °C), par opposition à celle des oxydes Na_2O, P_2O_5, K_2O, Cs_2O, et ZnO. Leur réduction est parfois observée sous la forme d'une réaction exothermique, notamment par des vapeurs [60]. Dans le cas de P_2O_5, la réaction de réduction peut s'écrire :

$$Si_3N_{4(s)} + \frac{6}{5}\,P_2O_{5(s)} \xrightarrow{\Delta} 3\,SiO_{2(s)} + \frac{6}{5}\,P_{2(g)} + 2\,N_{2(g)} \qquad \text{(I-24)}$$

Malgré tout, cette dernière peut être limitée dans des verres M–Si–P–O–N en utilisant une synthèse en trois étapes [52]. Tout d'abord, le verre d'oxydes sans azote ni phosphore est synthétisé. Il est ensuite broyé, mélangé à du nitrure de silicium, et un second verre est obtenu par fusion-trempe. Enfin, ce verre est à nouveau broyé puis un oxyde de phosphore est ajouté, avant d'obtenir le verre final une dernière fois par fusion-trempe.

D'autres oxydes, comme TiO_2, B_2O_3 ou encore V_2O_5 peuvent quant à eux être nitrurés en TiN, BN ou encore VN [113]. Cependant, il est bon de se rappeler que ces diagrammes ne donnent aucune information quant à la cinétique de ces réactions.

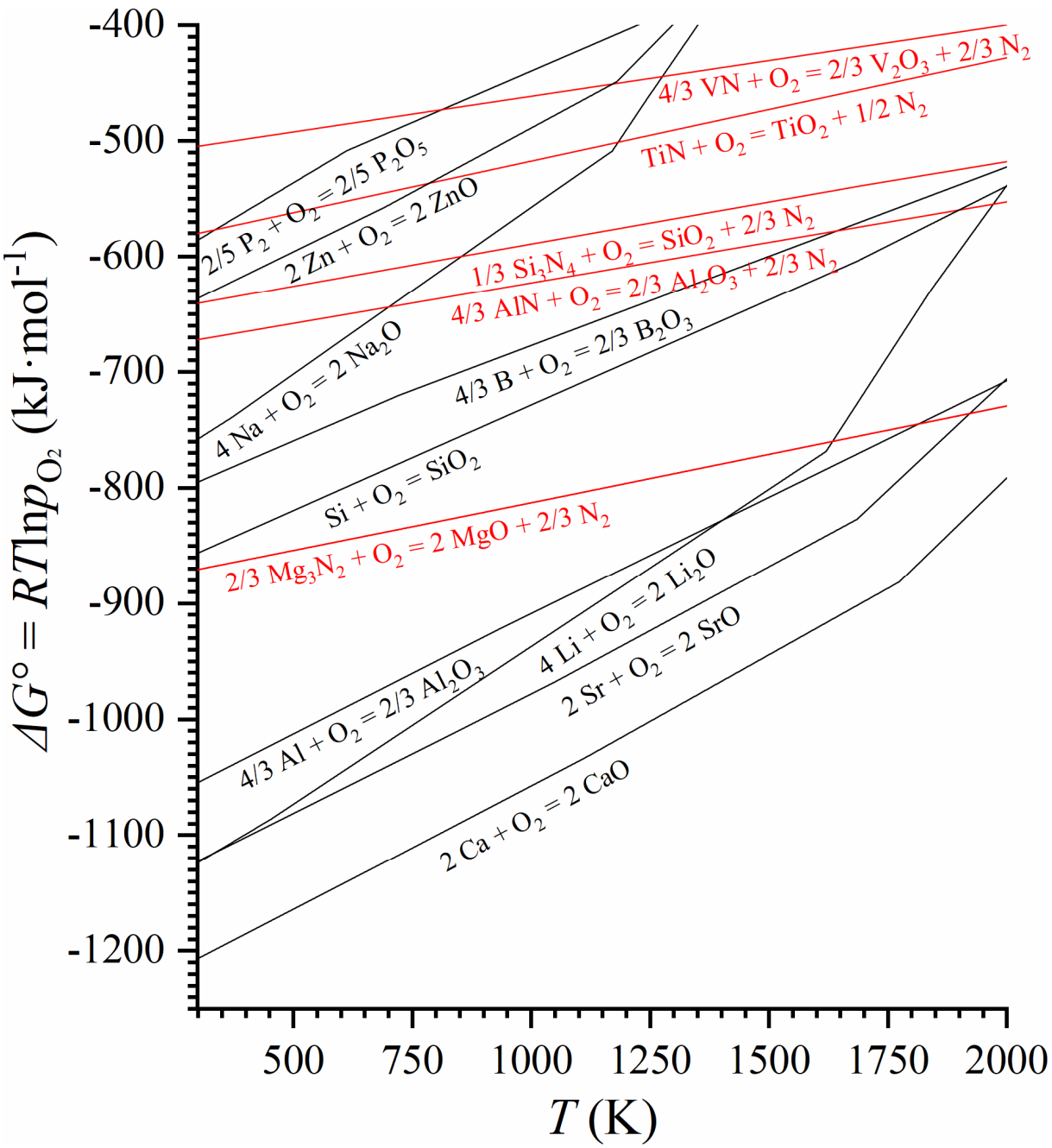

Figure I-8 : Enthalpies libres de plusieurs réactions $\frac{2}{y}M + O_2 = \frac{2}{y}MO_y$ et $\frac{2}{y}AN_x + O_2 = \frac{2}{y}AO_y + \frac{x}{y}N_2$ de 300 à 2000 K, normalisées à une mole de O_2 [114] [115]. Lorsqu'un nitrure peut être oxydé en différents composés (tels que VO, V_2O_3, VO_2 ou V_2O_5 dans le cas du vanadium), seule la réaction présentant la plus petite enthalpie libre dans cette gamme de température est indiquée, car c'est elle qui va réduire le plus d'oxydes.

Les prévisions de ces diagrammes ont notamment été confirmées lors de différentes synthèses de verres oxyazotés [18] [74] [91] [116] [117]. Ainsi, cette approche peut être maintenue dans le cas des verres oxyazotés même une fois Si_3N_4 dissout dans la fonte. La liaison Si-N peut en quelque sorte être assimilée à Si_3N_4, et la liaison Si-O à SiO_2.

Comme les réactions (I-6) à (I-11) et (I-13) à (I-24) sont thermiquement activées, la température de synthèse la plus petite permettant d'obtenir une fonte homogène est à choisir préférentiellement, si le but est d'obtenir des verres transparents et incolores [108]. Les réactions présentées ci-dessus s'appliquent aussi lorsque le nitrure utilisé n'est pas Si_3N_4 mais AlN, qui est l'autre nitrure communément rencontré dans les synthèses de verres silicatés oxyazotés. Lorsque le système est à l'équilibre, la pression partielle en azote résultant de la décomposition de AlN en aluminium et en azote moléculaire est plus faible que celle résultant de la décomposition de Si_3N_4 en silicium et en azote moléculaire, quelle que soit la température [112]. De ce fait, il pourrait être attendu qu'il y ait moins d'inclusions métalliques dans ces verres si AlN est utilisé plutôt que Si_3N_4, et ces verres devraient donc être plus transparents.

En pratique, ce n'est pas aussi simple. Les verres sont parfois plus transparents [108], parfois autant transparents [93] et d'autres fois les verres sont mêmes plus opaques [74 118] ! En effet, la dissolution du nitrure d'aluminium est moins aisée du fait de sa température de fusion plus élevée. En conséquence, il peut être toujours présent comme inclusion dans le verre final, ce qui rend le choix du nitrure plus compliqué qu'attendu.

En dehors de Si_3N_4 et AlN, d'autres nitrures ont pu être utilisés comme Li_3N, Mg_3N_2, Ca_3N_2, TiN, YN, NbN, Ba_3N_2, LaN ou bien l'oxynitrure Si_2N_2O [26, 119–121], mais ces derniers peuvent présenter divers désavantages : Mg_3N_2, Ca_3N_2, Ba_3N_2, LaN et Li_3N sont hygroscopiques, tandis que d'autres sont difficiles à préparer [122 113].

Pour résumer, le nitrure le plus adapté à la synthèse de verres oxyazotés doit remplir plusieurs exigences : i) réduire le moins d'oxydes possibles dans la fonte, *i.e.* l'enthalpie libre de la réaction d'oxydation du nitrure AN_x en son oxyde AO_y

$$\frac{2}{y}\,AN_x + O_2 \longrightarrow \frac{2}{y}\,AO_y + \frac{x}{y}\,N_2 \qquad \text{(I-25)}$$

doit être plus grande que les enthalpies libres des réactions d'oxydation des couples M/MO_y des oxydes composant le verre :

$$\frac{2}{y}\,M + O_2 = \frac{2}{y}\,MO_y \qquad \text{(I-26)}$$

Comme dit précédemment, certains oxydes peuvent être nitrurés plutôt que réduits par Si_3N_4, et cela est aussi à éviter lorsque l'objectif est d'obtenir un verre oxyazoté homogène [25], ii) le nitrure doit fondre avec les autres réactifs du mélange de poudres lors de la synthèse, et être soluble dans la fonte afin d'éviter toute hétérogénéité, iii) il ne doit pas se décomposer selon les réactions présentées précédemment. Plus particulièrement, l'enthalpie libre de la réaction de décomposition du nitrure AN_x

$$\frac{2}{x}\,AN_x \longrightarrow \frac{2}{x}\,A + N_2 \qquad \text{(I-27)}$$

doit être positive dans la gamme de température des synthèses, pour éviter toute inclusion métallique ainsi que la perte de l'azote. Ces conditions doivent aussi être remplies lorsque les réactifs utilisés sont des métaux ou des hydrures, car ces derniers vont former des nitrures lors de leur chauffage sous azote.

Remarquons que la perte totale de la transparence qui est observée typiquement pour des taux en azote supérieurs à 15 eq. % N est probablement uniquement due aux impuretés ainsi qu'aux réactions secondaires citées précédemment (formation de silicium métallique ou de siliciures), plutôt que du fait de l'incorporation de l'azote dans le réseau vitreux [63].

3. 2. 4. 2. Oxydes

Des pertes de masse en Na_2O et en B_2O_3 ont été rapportées. Ces pertes sont dues à la volatilisation des ces oxydes à haute température [60 61 123 116], ainsi qu'au fait que Na_2O est réduit par Si_3N_4 à des températures supérieures à 850 K. Étrangement, plusieurs auteurs n'ont pas rapporté de pertes de masse en Na_2O malgré des conditions de synthèse similaires [9 11].

Parfois, des pertes de masses inattendues au regard des diagrammes d'Ellingham ont été rapportées dans le cas de MgO [63 124], SrO [12], CaO [70], BaO [10], Y_2O_3 ou bien Al_2O_3 [125]. Elles étaient d'autant plus grandes que la température, le taux en azote et le temps de synthèse étaient élevés. La cause de ces pertes de masses inattendues est encore inconnue.

3. 2. 4. 3. Fluorures

Le fluor diminue la viscosité des fontes, facilite leur homogénéisation, diminue à la fois la température de transition vitreuse T_g et la température de cristallisation des verres T_c, et augmente la solubilité de l'azote dans les fontes. De plus, l'incorporation de l'azote étend le domaine de vitrification, diminue la température de fusion du mélange de poudres, et ce avec une incidence relativement négligeable sur certaines propriétés mécaniques comme la dureté ou le module d'élasticité [126–128].

Cependant, l'utilisation du fluor peut mener à la cristallisation de NaF ou de CaF_2 dans les verres, à leur démixtion, et surtout à la perte de silicium sous forme de SiF_4 gazeux, qui est particulièrement dangereux pour l'environnement [129 130]. Ceci peut être limité en définissant une composition chimique favorisant la formation de liaisons Al-F plutôt que Si-F [131].

3. 2. 4. 4. Terres rares

L'ajout de terres rares dans des verres d'oxydes ou des verres oxyazotés mène à une augmentation de la T_g et de la T_c, à une augmentation de la dureté et du module d'élasticité [22 29 132 133]. Cette augmentation est linéaire avec la force du champ cationique CFS de la terre rare considérée (de l'anglais « cationic field strength »). Cette dernière est définie telle que $CFS = \frac{z}{r^2}$, avec z la charge de l'ion et r son rayon ionique.

Les terres rares présentent en effet des valeurs de CFS particulièrement élevées, ce qui mène à une densité d'empilement plus grande et donc à des systèmes plus rigides. L'incidence de la CFS sur le coefficient d'expansion thermique n'est cependant pas linéaire [22]. Les terres rares sont souvent utilisées lorsque l'objectif est d'élaborer des verres particulièrement performants mécaniquement, et le choix de la terre rare porte principalement sur l'yttrium, relativement abondant et utilisé comme ajout de frittage pour Si_3N_4.

3. 2. 5. Transparence

La diminution de la transparence des verres silicatés oxyazotés à mesure que le taux en azote augmente est encore aujourd'hui mal comprise. Certes, il est connu que l'opacité découle directement de la présence de particules de siliciures dans le verre final, dont la taille s'étend de quelques dizaines de nm jusqu'à la dizaine de microns [134 63 118 135]. Plus leur proportion volumique est élevée, plus le verre devient opaque. Plusieurs facteurs ayant une incidence majeure sur leur précipitation ont été identifiés tels que les impuretés présentes dans les réactifs initiaux, ou encore la température de synthèse des verres.

Néanmoins, ni l'utilisation de réactifs extrêmement purs, ni l'utilisation d'autres nitrures que Si_3N_4 [63], ni l'utilisation de températures de synthèses les plus basses possibles (1300 °C [136]) où les enthalpies libres des réactions de décomposition de Si_3N_4 sont pourtant positives, n'ont permis d'empêcher la coloration puis l'opacification de ces verres.

Il reste donc plusieurs causes encore inconnues aujourd'hui qui mènent ultimement à la décomposition du nitrure de silicium. La transparence dans le domaine du visible est évidemment un point clé pour de nombreuses applications des verres, et l'incapacité d'obtenir des verres silicatés oxyazotés à la fois riches en azote et transparents explique l'essor relativement limité de cette famille de verres.

Assurément, plusieurs points précis peuvent limiter cette opacification, tels que i) la composition cationique de verres [124], ii) la vitesse de refroidissement de la fonte [13], iii) le choix du nitrure [108], et iv) divers traitements thermiques des verres, menant ou bien à la dissolution des siliciures dans le matériau ou bien à la diffusion du silicium jusqu'à la surface, qui s'évaporera alors sous la forme de SiO [134]. Cette dernière possibilité mène toutefois à la cristallisation du verre.

Cependant, aucun de ces points ne permet de réellement comprendre pourquoi malgré tout le nitrure de silicium se décompose partiellement en silicium et en azote moléculaire, ni comment limiter de manière effective la précipitation des inclusions métalliques et intermétalliques.

Une autre possibilité pour limiter *in situ* la présence de silicium métallique n'a été que brièvement évoquée dans la littérature [137]. L'idée générale est de définir la composition chimique du verre de manière à directement réoxyder le silicium métallique présent. Il s'agirait alors d'identifier un métal pouvant former au moins deux oxydes MO_y et MO_x (avec y > x). Ici, le rôle de MO_y serait d'oxyder le silicium métallique ainsi produit en SiO_2, en se réduisant en MO_x.

Pour cela, les oxydes MO_y et MO_x doivent remplir certaines conditions :

- **MO_y doit oxyder Si en SiO_2, et être ainsi réduit en MO_x.** Afin d'éviter la présence de Si dans le verre résiduel, l'enthalpie libre de la réaction $Si + \frac{2}{y-x} MO_y \longrightarrow SiO_2 + \frac{2}{y-x} MO_x$ doit être négative.
- **Ni MO_y ni MO_x ne doivent être réduits jusqu'au métal M.** En effet, le métal M ainsi produit resterait ultimement présent dans le verre final et ne ferait que déplacer le problème du silicium métallique résiduel. Il faut alors que les enthalpies libres des réactions $Si + \frac{2}{y} MO_y \longrightarrow SiO_2 + \frac{2}{y} M$ et $Si + \frac{2}{x} MO_x \longrightarrow SiO_2 + \frac{2}{x} M$ soient positives. Sachant que Si_3N_4 peut aussi mener à la réduction de certains oxydes, il est nécessaire que les enthalpies libres des réactions $\frac{1}{3} Si_3N_4 + \frac{2}{y} MO_y \longrightarrow SiO_2 + \frac{2}{y} M + \frac{2}{3} N_2$ et $\frac{1}{3} Si_3N_4 + \frac{2}{x} MO_x \longrightarrow SiO_2 + \frac{2}{x} M + \frac{2}{3} N_2$ soient positives.
- **Ni MO_y ni MO_x ne doivent être nitrurés en MN_z.** La transparence ne peut être conservée qu'en évitant la présence d'hétérogénéités, telles que des précipités métalliques ou bien des nitrures. Il faut alors que les enthalpies libres des réactions $\frac{1}{3} Si_3N_4 + \frac{2}{y} MO_y + \frac{z}{y} N_2 \longrightarrow SiO_2 + \frac{2}{y} MN_z + \frac{2}{3} N_2$ et $\frac{1}{3} Si_3N_4 + \frac{2}{x} MO_x + \frac{z}{x} N_2 \longrightarrow SiO_2 + \frac{2}{x} MN_z + \frac{2}{3} N_2$ soient positives.
- **MO_y ne doit pas être réduit en MO_x par Si_3N_4.** Ce faisant, il y aurait alors compétition entre la réduction de MO_y par Si, et la réduction de MO_y par Si_3N_4. En effet, MO_y serait alors consommé par Si_3N_4 et ne serait plus présent pour continuer l'oxydation de Si. De plus, la réduction de MO_y pourrait se faire avec un dégagement de N_2 et mener donc à une diminution du taux d'azote dans le verre final, ainsi qu'à la présence de bulles résiduelles. Il faut donc que l'enthalpie libre de la réaction $\frac{1}{3} Si_3N_4 + \frac{2}{y-x} MO_y \longrightarrow SiO_2 + \frac{2}{y-x} MO_x + \frac{2}{3} N_2$ soit positive.

Un cas idéal, fictif, est illustré en *Figure I-9* :

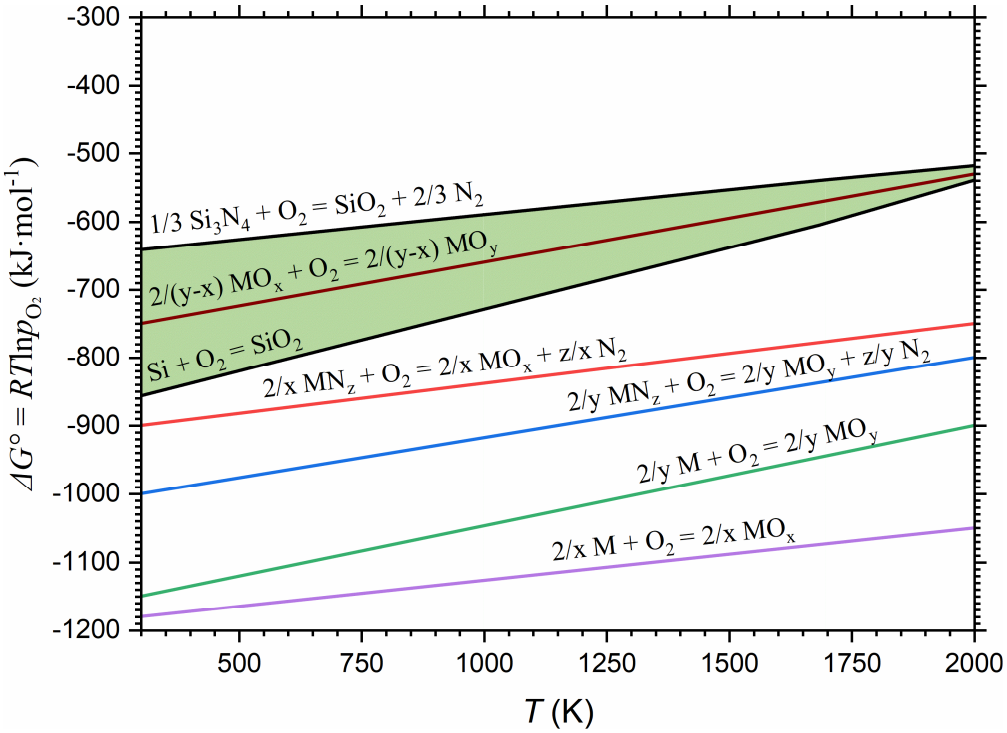

Figure I-9 : Diagrammes d'Ellingham de différents couples métaux/oxydes, nitrures/oxydes et oxydes/oxydes [114 115 138 139].

Il est donc très difficile d'identifier un couple MO_x/MO_y remplissant toutes ces conditions. Graphiquement, il est nécessaire que l'enthalpie libre de la réaction $\frac{2}{y-x}$ $MO_x + O_2 \longrightarrow \frac{2}{y-x}$ MO_y se trouve dans un domaine particulièrement restreint (représenté en vert), situé entre les réactions $Si + O_2 \longrightarrow SiO_2$ et $\frac{1}{3}Si_3N_4 + O_2 \longrightarrow SiO_2 + \frac{2}{3}N_2$. De cette manière, MO_y peut oxyder Si en SiO_2 et ainsi être réduit en MO_x. Ce domaine est d'autant plus restreint que les températures de synthèse des verres silicatés oxyazotés sont typiquement supérieures à 1575 K.

De plus, il faut que les enthalpies libres des différentes réactions d'oxydation du métal M et du nitrure MN_z en oxydes MO_y ou MO_x se trouvent en deçà de la réaction $Si + O_2 \longrightarrow SiO_2$. En effet, si elles se trouvaient au-dessus alors Si serait oxydé en SiO_2, mais MO_y et MO_x seraient alors réduits en métal M, opacifiant alors la fonte. Dans le cas où elles se trouveraient au-dessus de la réaction $\frac{1}{3}Si_3N_4 + O_2 \longrightarrow SiO_2 + \frac{2}{3}N_2$, alors le nitrure de silicium réagirait lui aussi avec MO_y et MO_x, ce qui mènerait à la perte d'azote dans la fonte ainsi qu'à la consommation de MO_y.

Ces différentes enthalpies libres de réactions ont été calculées pour les divers M des périodes 1 à 6 du tableau périodique [114 115 138]. Pour la grande majorité des couples MO_x/MO_y, l'enthalpie libre de réaction de $\frac{2}{y-x}$ $MO_x + O_2 \longrightarrow \frac{2}{y-x}$ MO_y ne se situe pas dans le domaine discuté précédemment (par exemple pour M = V, Nb, ou Mo).

Pour d'autres, l'enthalpie libre de réaction se trouve dans ce domaine (au moins sur une certaine gamme de températures), mais les réactions d'oxydation des métaux et/ou des nitrures se situent au-dessus de la réaction $Si + O_2 \longrightarrow SiO_2$, ce qui mènera donc à la précipitation du métal M (pour M = Mn, Fe, Cu, Sn, W) ou bien du nitrure MN_z (M = Ti).

Il n'existe que deux couples MO_x/MO_y satisfaisant les différentes conditions citées précédemment. Il s'agit des couples Ce_2O_3/CeO_2 et EuO/Eu_2O_3. Cependant, ces conditions ne sont satisfaites que pour des températures inférieures aux températures usuelles de synthèse : Jusqu'à 550 K dans le cas des oxydes de cérium, et jusqu'à 1480 K dans le cas des oxydes d'europium.

Il pourrait alors être envisagé d'utiliser le couple EuO/Eu_2O_3 pour conserver la transparence de verres oxyazotés dans le cas de verres avec de faibles taux en azote, et fondant à basse température (typiquement dans le ternaire $Li_2O – SiO_2 – Si_3N_4$, qui offre les températures de synthèse les plus basses pour les verres oxyazotés). Cependant, il est connu que l'Eu^{2+} colore les verres même pour de faibles concentrations, ce qui pourrait être un inconvénient [21], mais surtout de nos jours le coût des terres rares est particulièrement élevé, et cette solution ne pourrait alors être appliquée que dans des domaines de niche.

3. 3. Structure

3. 3. 1. Incorporation de l'azote dans le réseau vitreux

La compréhension de la structure des verres est bien évidemment d'importance primordiale pour comprendre les propriétés mécaniques de ces derniers. Très tôt, il a été identifié que l'azote se substitue à l'oxygène dans le réseau vitreux (substitution de trois atomes d'oxygène par deux atomes d'azote), ce qui mène à une plus grande réticulation de ce dernier du fait de la coordination plus grande de l'azote, selon [140] :

$$\equiv Si–O–Si\equiv \longrightarrow \equiv Si–N\begin{matrix} / Si\equiv \\ \backslash Si\equiv \end{matrix} \qquad \text{(I-28)}$$

Aucune espèce gazeuse telle que NH_3 ou N_2, présentes dans l'environnement de synthèse, n'a été observée à l'échelle atomique dans les verres oxyazotés [41 44 141]. En revanche, il peut exister des groupements NH et NH_2 dans les verres oxyazotés obtenus par ammonolyse, lorsque leur nitruration est incomplète [83 142 143].

Il a été proposé que la substitution de l'oxygène par l'azote est facilitée du fait de longueurs de liaisons Si-N et Si-O relativement proches [27]. Les longueurs de liaisons ont été estimées par diffusion de neutrons dans un verre Y–Ba–Si–O–N, et leur distribution est centrée respectivement autour de 1,72 et 1,61 Å [144]. Des valeurs relativement proches ont été rapportées dans un verre Na–Si–O–N [145].

L'azote dans ces verres est principalement pontant (équation (I-28)), c'est-à-dire qu'il forme surtout des liaisons avec des éléments appelés « formateurs de réseau ». Il s'agit notamment du silicium et de l'aluminium, qui structurent le réseau vitreux sous forme de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 *Figure I-10* :

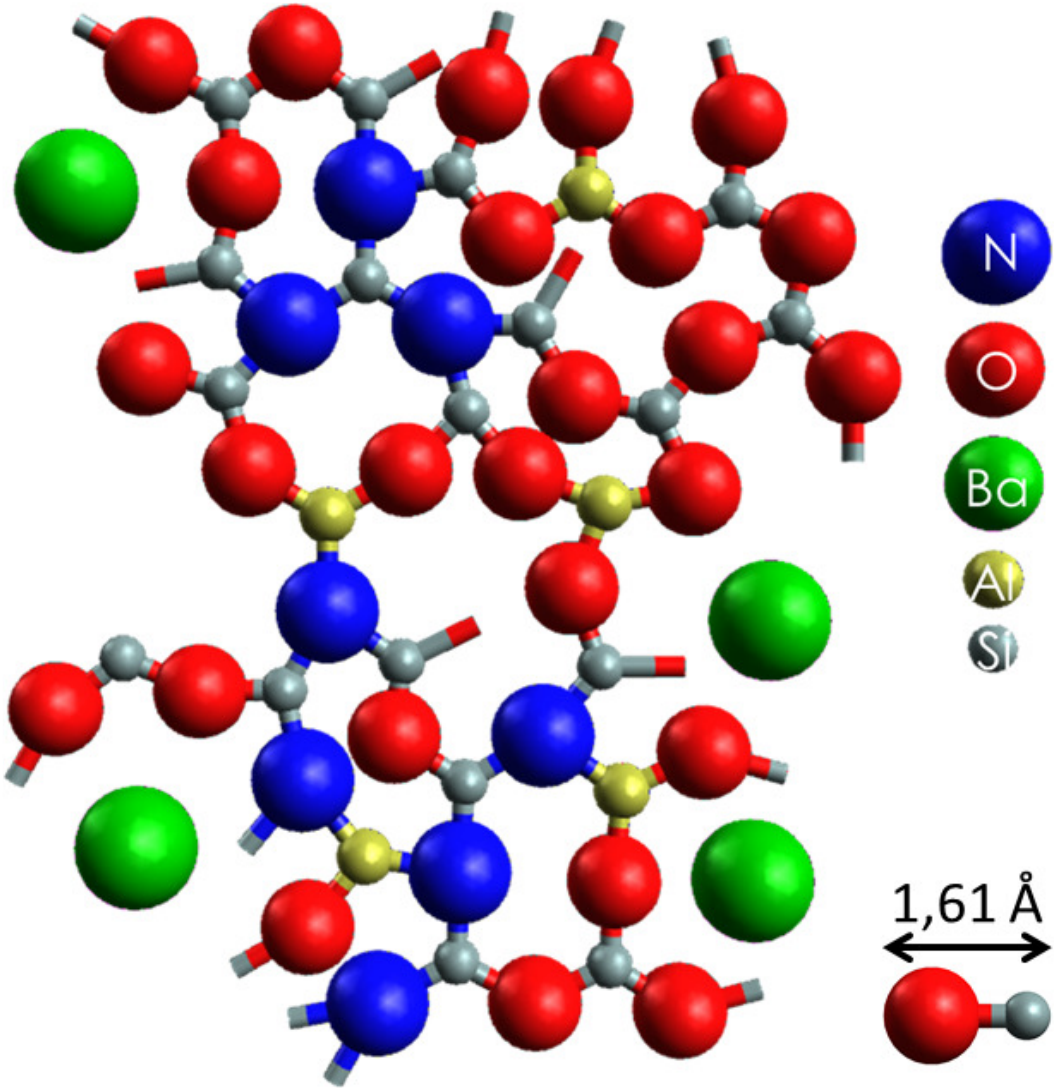

Figure I-10 : Schéma de la structure de verres oxyazotés Ba–Si–Al–O–N. La quatrième liaison des tétraèdres est à imaginer perpendiculaire à la figure.

Mais l'azote peut aussi être non-pontant, c'est-à-dire qu'il va pouvoir former des liaisons avec les modificateurs de réseau [146–148] (alcalins, alcalino-terreux, terres rares). Des nombres de coordination de l'azote, compris entre 2 et 3, ont été mesurés dans des verres oxyazotés par diffusion de neutrons [140 144] : les longueurs de liaison entre l'azote et les cations modificateurs sont plus grandes que les longueurs de liaison Si-O et Si-N (1,72 Å pour une liaison Si-N contre 2,81 Å pour une liaison Ba-N !) [149]. La première sphère de coordination de l'azote est donc plus grande lorsqu'il est non-pontant, ce qui explique pourquoi dans ces articles le nombre de coordination de l'azote était inférieur à 3. Ainsi, des atomes d'azote non-pontant ($\equiv Si\text{-}N^{-}\text{-}Si\equiv$) et doublement non-pontant ($\equiv Si\text{-}N^{2-}$) sont présents dans ces verres [140 144 150 151].

3. 3. 2. Silicates

Le silicium dans les verres oxyazotés est en coordinence 4 et forme des tétraèdres aussi bien avec l'oxygène qu'avec l'azote, et forme ainsi des unités structurales mixtes $Si(O, N)_4$, telles que SiO_4, SiO_3N, SiO_2N_2, et $SiON_3$ [128, 146, 152–155]. La présence d'unités SiN_4 n'a jamais été décelée par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (*RMN*) en rotation à l'angle magique (en anglais *MAS-NMR*) [152] : elles pourraient néanmoins être présentes du fait d'une dissolution incomplète du précurseur Si_3N_4, ou bien pour des taux très élevés en azote.

Les unités Q^n (où n est le nombre d'anions pontant coordinés à un cation formant un tétraèdre Q) forment ensemble un réseau réticulé, composé de chaînes et d'anneaux [146]. Les proportions relatives de ces unités dépendent directement de la proportion en cations modificateurs de réseau. Pour de faibles taux en azote, la proportion des unités SiO_4 diminue à mesure que des unités SiO_3N apparaissent. Puis pour des taux en azote plus élevés, ce sont les unités SiO_2N_2 qui deviennent prédominantes. La proportion des unités $SiON_3$ est quant à elle généralement faible.

De ce fait, les verres silicatés oxyazotés sont principalement composés de chaînons Si-O-Si et Si-N-Si [146 152]. Il n'est pas exclu que la structure des verres oxyazotés particulièrement riches en azote (> 30 eq. % N), obtenus par l'utilisation de métaux ou d'hydrures, diffère des autres verres oxyazotés. Cependant, de plus amples études sont nécessaires pour éclaircir ce point [15].

3. 3. 3. Phosphates

Les verres phosphatés sont composés de différentes espèces telles que des orthophosphates $[PO_4]^{3-}$ [51], des pyrophosphates $[P_2O_7]^{4-}$ [51 44 156], des oligophosphates $[P_mO_{3m+1}]^{(m+2)-}$ [157] et des métaphosphates $[P_mO_{3m}]^{m-}$, où m est le nombre de tétraèdres PO_4 dans la chaîne [51 158]. Les unités Q^n forment ainsi des chaînons $Q^3 - Q^3$, $Q^2 - Q^2$, et $Q^2 - Q^1$, ce qui indique que le réseau vitreux est composé de zones réticulées, de chaînes et/ou d'anneaux [157]. L'azote peut adopter deux rôles différents dans ces verres, et être soit doublement-coordinné (on parle d'azote N_d : –N=), soit triplement-coordinné (on parle d'azote N_t : –N⟨). Les mécanismes de substitution de l'oxygène par l'azote dans ces verres sont présentés en *Figure I-11* [41 44 159] :

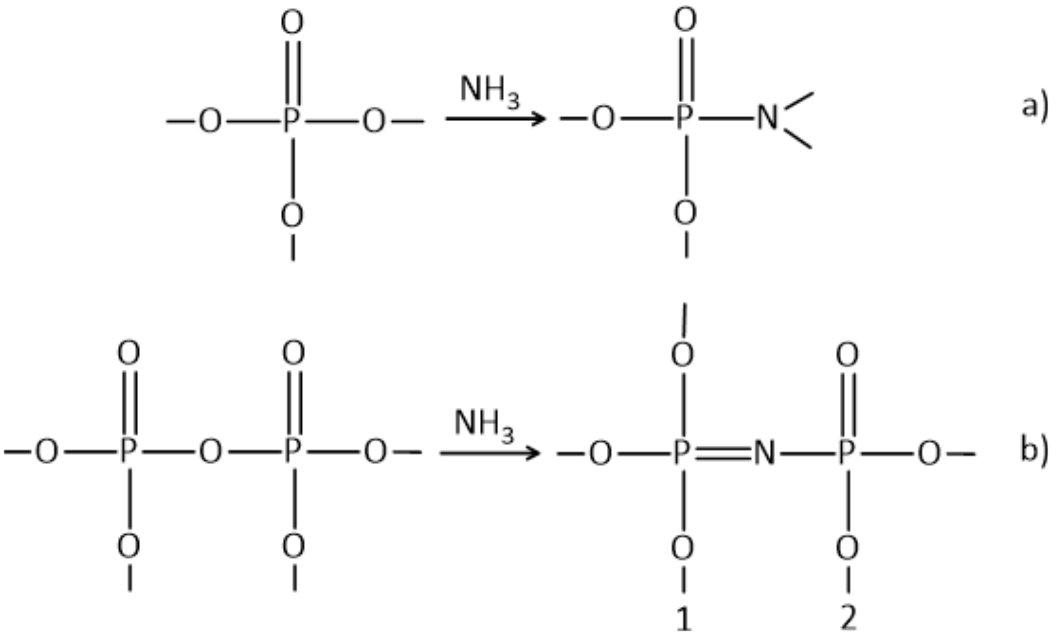

Figure I-11 : Substitution de l'oxygène par l'azote dans des verres phosphatés, formant ***a)*** *un atome d'azote triplement-coordinné, ou* ***b)*** *un atome d'azote doublement-coordinné* [41].

Dans le premier cas, l'introduction d'un N_t nécessite $\frac{3}{2}$ atomes d'oxygène pontant (*BO*). Dans le second cas, si l'on se place au niveau du tétraèdre 1 l'introduction de $\frac{2}{3}N_d$ nécessite 1 atome d'oxygène non-pontant (*NBO*) (car il ne partage ses liaisons qu'avec un atome de phosphore), tandis que si l'on se place au niveau du tétraèdre 2 l'introduction de $\frac{1}{3}N_d$ nécessite $\frac{1}{2}$ *BO*. Ainsi, on peut écrire :

$$N_t = \frac{3}{2}\,BO \qquad \text{(I-29)}$$

$$N_d = 1\,NBO + \frac{1}{2}\,BO \qquad \text{(I-30)}$$

Les groupements OH de fin de chaînes ne sont pas considérés du fait de leur faible concentration [160]. Les populations respectives en N_t et N_d suivent la même tendance, et ce peu importe le système étudié. La population en N_t est légèrement plus grande que celle en N_d à mesure que le taux en azote augmente, puis à un partir d'un certain point la population en N_t semble atteindre une limite correspondant à un N_t par tétraèdre [161], tandis que la population en N_d devient prédominante et continue d'augmenter [38 41 97]. Seul un article a constaté un rapport N_t/N_d constant et égal à 3, et ce peu importe le taux en azote [160].

La première étape de l'introduction de l'azote dans ces verres semble se produire de manière aléatoire dans l'ensemble de la fonte, formant tout d'abord des unités PO_3N [161]. Puis, les proportions relatives des unités mixtes $P(O, N)_4$ suggèrent que l'azote substitue préférentiellement les atomes d'oxygène reliant des unités PO_4 – PO_3N [161 162], qui deviennent de ce fait des unités PO_3N et PO_2N_2 respectivement *Figure I-12* :

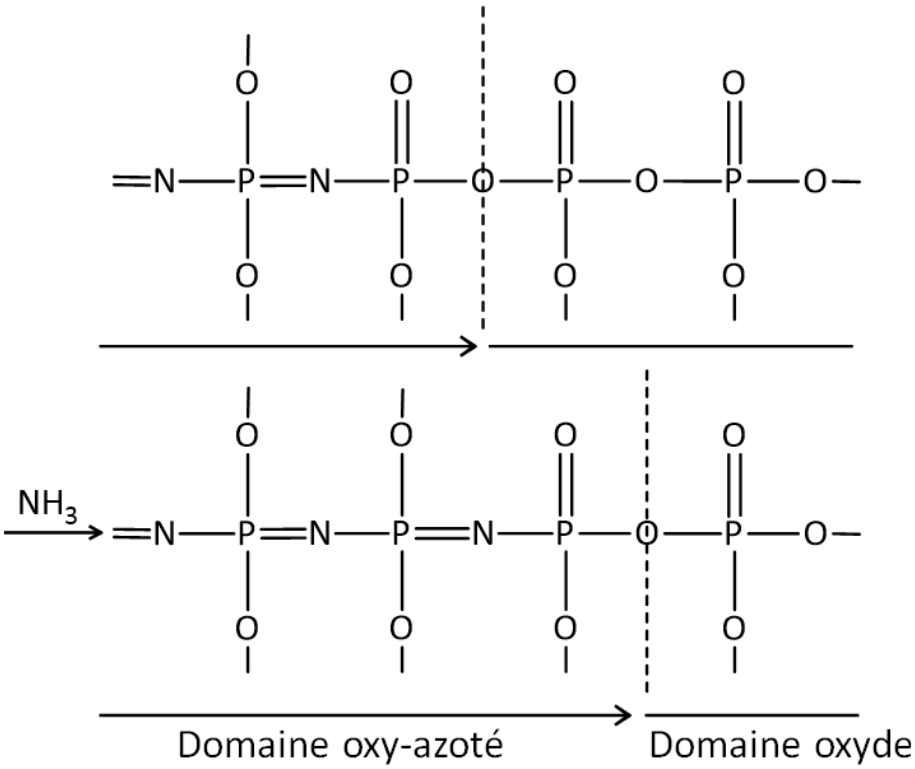

Figure I-12 : Substitution préférentielle par l'azote d'atomes d'oxygène reliant des unités PO_4 – PO_3N [161].

Ainsi pour de faibles taux en azote, la population en tétraèdres PO_4 diminue drastiquement, tandis que celle en PO_2N_2 et principalement celle en PO_3N augmentent avec le taux en azote [38 40 97 160 161 163]. La population en PO_3N augmente jusqu'à atteindre un certain palier tandis que celle en PO_2N_2 continue d'augmenter, ce qui correspond au mécanisme proposé : les tétraèdres PO_3N sont formés aux dépens des PO_4, puis les atomes d'oxygène reliant des unités PO_4 – PO_3N sont préférentiellement substitués par l'azote et forment alors des tétraèdres PO_3N – PO_2N_2 [163]. Le verre final est donc composé de domaines oxyazotés distribués de manière homogène au sein du matériau.

Un mécanisme légèrement différent est proposé pour des verres phosphatés oxyazotés contenant des oxydes de plomb. Ici, l'azote se substitue principalement aux atomes d'oxygène des tétraèdres PO_4 proches des atomes de plomb [38 163].

Les verres phosphatés oxyazotés sont donc composés d'unités PO_4, PO_3N et PO_2N_2. Les unités PO_3N et PO_2N_2 peuvent être divisées en différentes sous-unités, qui peuvent être distinguées par *RMN* [157] :

- PO_3N(a): P connecté à 2 *BO*, 1 *NBO* et 1 N (N_t ou N_d)
- PO_3N(b): P connecté à 1 *BO*, 2 *NBO* et 1 N (N_t ou N_d)
- PO_3N(c): P connecté à 0 *BO*, 3 *NBO* et 1 N (N_t ou N_d)
- PO_2N_2(a): P connecté à 1 *BO*, 1 *NBO* et 2 N (N_t ou N_d)
- PO_2N_2(b): P connecté à 0 *BO*, 2 *NBO* et 2 N (N_t ou N_d)

Bien que des unités PON_3 et PN_4 soient présentes dans certains cristaux tels que P_4ON_6 [164], elles n'ont jamais été observées dans des verres oxyazotés. En effet, ces verres cristallisent dès que le taux en azote dépasse environ 30 eq. % N, ce qui est insuffisant pour engendrer la formation d'une quantité détectable d'unités PON_3 et PN_4.

Certains articles se sont focalisés sur des verres mixtes M–Si–P–O–N [49 51], qui présentent des chaînons P-O-Si ainsi que des traces de silicium en coordinence 6, ce qui est assez étonnant car le silicium n'adopte cette configuration qu'à des pressions très élevées. Il a été proposé que la proportion de silicium en coordinence 6 diminue avec le taux en azote, et que les liaisons P-N se forme préférentiellement par rapport aux les liaisons Si-N.

3. 3. 4. Borates

Les recherches sur des verres oxyazotés à base de bore sont très limitées, et ces matériaux sont donc très peu connus. Les liaisons B-N n'ont été observées que dans des verres obtenus par voie sol-gel, où des liaisons B-N se forment aux dépens des chaînons Si-O-B [83 123]. On ne sait pas précisément si ces matériaux sont composés d'unités $B(O, N)_x$ (avec x = 3 et/ou 4, en fonction du nombre de coordination du bore), ou bien de nitrure de bore BN isolé dans le verre [61 123]. Sachant que le BN est très peu soluble dans les fontes d'oxydes, cette dernière hypothèse est la plus probable [58].

3. 3. 5. Aluminosilicates

L'aluminium est généralement en coordinence 4 dans les verres d'aluminosilicates oxyazotés, formant ainsi des tétraèdres AlO_4. Cependant, il existe une certaine fraction d'aluminium dans des coordinences plus élevées, jusqu'à 5 – 6 [152 155]. Plus le taux en azote est élevé, plus la fraction de Al(VI) est grande [165].

Bien que l'aluminium puisse former des liaisons avec l'azote, il a été proposé que les liaisons Si-N se forment préférentiellement par rapport aux liaisons Al-N, d'un facteur deux environ [152]. Des investigations par *RMN* ont pu mettre en évidence l'existence d'unités structurales AlO_3N et AlO_2N_2 en plus des tétraèdres AlO_4 [152 166]. Les unités $AlON_3$ et AlN_4 n'ont quant à elles été observées que dans des céramiques et des vitrocéramiques oxyazotées [167], mais elles sont particulièrement difficiles à détecter du fait de l'élargissement des pics dû au moment quadripolaire [165 168].

De ce fait, les verres d'aluminosilicates oxyazotés sont composés de chaînons Al-O-Al et Si-O-Al, tandis que des chaînons Al-N-Al et/ou Si-N-Al sont attendus du fait de la présence d'unités mixtes $Al(O, N)_4$ [146 152]. Dans les verres phosphatés oxyazotés, l'aluminium (polyèdres AlO_4 AlO_5 et AlO_6 [169]) forme des chaînons Al-O-P dans le réseau vitreux [49 74], mais aucune liaison Al-N n'a encore été mise en évidence dans ces verres.

3. 3. 6. Fluorures

Quelques études se sont portées sur des verres oxyfluoroazotés [170 171 69]. Dans les verres à base de phosphate, le fluor peut former des liaisons P-F, et agit alors comme un agent de dépolymérisation menant à des unités $P(O, F)_4$ et $P(O, N, F)_4$. La formation de l'unité PO_2FN a été suggérée d'après des mesures en *RMN* [172]. Le fluor peut aussi être lié à certains cations tels que le sodium ou le calcium, et former ainsi dans le verre des composés comme CaF_2 [173 174].

Dans le cas de verres aluminosilicatés, une augmentation du taux de fluor mène à une augmentation des proportions de Al(V) et de Al(VI) aux dépens de Al(IV) [171 175]. Ceci pourrait être dû à la formation de complexes oxyfluorés $Al[O_xF_y]^{(2x+y-3)-}$. La présence de l'azote ne semble pas avoir d'incidence sur l'environnement du fluor : en réalité, le rôle de l'azote et du fluor sur la structure et les propriétés des verres semble être additif et indépendant [69 128].

3. 3. 7. Sulfures

De nouveaux verres oxysulfonitrurés (*MOSN*) obtenus par l'ammonolyse de fontes oxysulfurées, où l'azote peut se substituer à la fois à l'oxygène et au soufre, ont été étudiés récemment [176–178]. Ces verres présentent à la fois une grande conductivité ionique, une résistance à la dévitrification ainsi qu'une certaine durabilité chimique, ce qui en fait des candidats potentiels comme électrolytes dans des batteries tout-solide. Leur structure est composée de tétraèdres mixtes $P(O, N, S)_4$.

3. 3. 8. Terres rares

Les terres rares (*RE*, de l'anglais « rare-earth », c'est-à-dire les lanthanides du lanthane au lutécium, ainsi que le scandium et l'yttrium) dans les verres sont caractérisées par une grande coordinence [22 146 179]. Dans le cas des verres oxyazotés, l'incidence de l'azote et des terres rares, notamment sur les propriétés mécaniques, est additive et indépendante [133]. Ces cations sont principalement liés à l'oxygène et sont dans un degré d'oxydation 3+, à l'exception de l'europium qui est dans un degré d'oxydation 2+.

3. 3. 9. Divers

Une récente étude sur des verres oxyazotés contenant du béryllium a montré que ce dernier est présent sous la forme de tétraèdres BeO_4, ayant un rôle similaire à celui de l'aluminium [11], et conduit donc à des chaînons Si-O-Be dans le réseau vitreux. En revanche, aucune liaison Be-N n'a été mise en évidence.

Le nombre de coordination du magnésium est généralement élevé (> 4) dans les verres oxyazotés [180]. Il existe cependant une certaine proportion d'unités MgO_4, qui forment alors des chaînons Mg-O-Si dans le réseau vitreux [146 155 180 181]. Des taux plus élevés en azote mènent à une augmentation de la proportion de ces unités [180]. Cependant, aucune liaison Mg-N n'a été rapportée dans ces verres à ce jour.

La structure de verres germanophosphatés oxyazotés a récemment été approfondie [79]. Dans ces derniers, le germanium est présent sous la forme de polyèdres GeO_4, GeO_5, et GeO_6, et forme préférentiellement des chaînons Ge-O-P plutôt que des chaînons Ge-O-Ge. L'azote va préférentiellement se substituer aux atomes d'oxygène des chaînons Ge-O-P, et former ainsi des chaînons Ge-O-Ge ainsi que des unités mixtes $P(O, N)_4$. Le tétraèdre GeO_4 va ainsi devenir le polyèdre à base de germanium le plus prédominant, ce qui va avoir pour conséquence de dépolymériser les réseaux à base de phosphates et de germanates. La formation de liaisons Ge-N dans ces verres n'a pas été étudiée à ce jour.

3. 4. Propriétés physico-chimiques

La T_g et la T_c des verres oxyazotés sont plus élevées que celles de leurs équivalents oxydes, de même que le critère de Hruby [181 182] (autrement dit pour une même composition cationique, il est plus facile d'obtenir un verre oxyazoté qu'un verre purement d'oxydes), tandis que le coefficient d'expansion thermique diminue [26 27]. La transmission optique dans le visible des verres oxyazotés diminue avec le taux d'azote [63], alors que l'indice de réfraction augmente [13 26]. La masse volumique augmente quant à elle avec le taux d'azote [27]. Cela signifie qu'en dépit d'une augmentation du degré de réticulation du réseau, alors que l'azote est moins lourd que l'oxygène, la densité d'empilement atomique augmente.

La conductivité ionique augmente avec le taux d'azote (particulièrement pour les verres Na–Si–O–N [106], Li–Si–O–N [65] et Li–P–O–N [46]), de même que la constante diélectrique [183–185]. Quelques changements mineurs de la capacité thermique ont été observés, mais la tendance est discutable [186 187].

L'introduction de l'azote augmente la résistance des verres à la corrosion aussi bien dans l'eau [188 96], que dans des milieux acides ou basiques [140 189]. Il semblerait que l'incorporation de l'azote n'a que peu d'effets sur la cytotoxicité des verres [52], mais réduirait légèrement leur bioactivité [128 190]. La biocompatibilité et la plus grande durabilité chimique qu'offrent les verres oxyazotés les rendent particulièrement pertinents pour des applications dans le domaine biomédical, notamment du fait que les verres d'oxydes bioactifs souffrent d'une résistance à la compression assez faible, limitant leur utilisation dans des conditions en chargement (prothèses de hanches, etc.). Dans un tel domaine d'applications, l'augmentation des performances mécaniques induite par la substitution de l'oxygène par l'azote est décisive.

Par ailleurs, ces verres présentent un certain caractère réducteur du fait du couple redox N^{3-}/N^0, qui peut mener à la réduction ou à la nitruration de certains oxydes [98, 191, 192]. Ce caractère réducteur a été étudié aussi bien dans des verres silicatés que phosphatés [113], et permet entre autres d'expliquer la réduction de l'Eu^{3+} en Eu^{2+} dans un verre Y–Si–Al–O–N dopé à l'europium [193]. De plus, les verres oxyazotés contenant des terres rares manifestent des propriétés luminescentes [78 193 194].

Le concept de la basicité optique a récemment été étendu aux verres oxyazotés, et une relation linéaire a été observée entre la polarisabilité des anions (O^{2-} et N^{3-}) et leur composition [195]. Ce point est notamment discuté en *Annexes*.

L'ajout de l'azote dans les fontes augmente drastiquement leur viscosité (jusqu'à un facteur 10^3 pour des teneurs en azote élevées [188] !), ainsi que leur tension de surface [196]. La dépendance à la température de leur viscosité sera discutée plus loin dans cette thèse [79 162], notamment en lien avec la classification d'Angell des liquides suivants qu'ils sont « forts » ou « fragiles » [197]. Par exemple, l'indice de fragilité de verres Li–P–O–N et Na–P–O–N diminue avec le taux en azote [162], mais augmente dans des verres Li–Na–Ge–P–O–N [79].

3. 5. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des verres oxyazotés sont directement corrélées à leur taux en azote. La dureté, le module d'élasticité, la ténacité ou encore la viscosité augmentent toutes avec le taux en azote, et ce peu importe la composition cationique étudiée [26 27 39 48 57 110 198]. Puisque l'énergie de liaison Si-N est plus faible que l'énergie de liaison Si-O, c'est la densité d'empilement atomique C_g (l'organisation des atomes les uns par rapport aux autres) ainsi que l'augmentation de la réticulation du système qui permettent de mieux comprendre ces tendances *Figure I-13* :

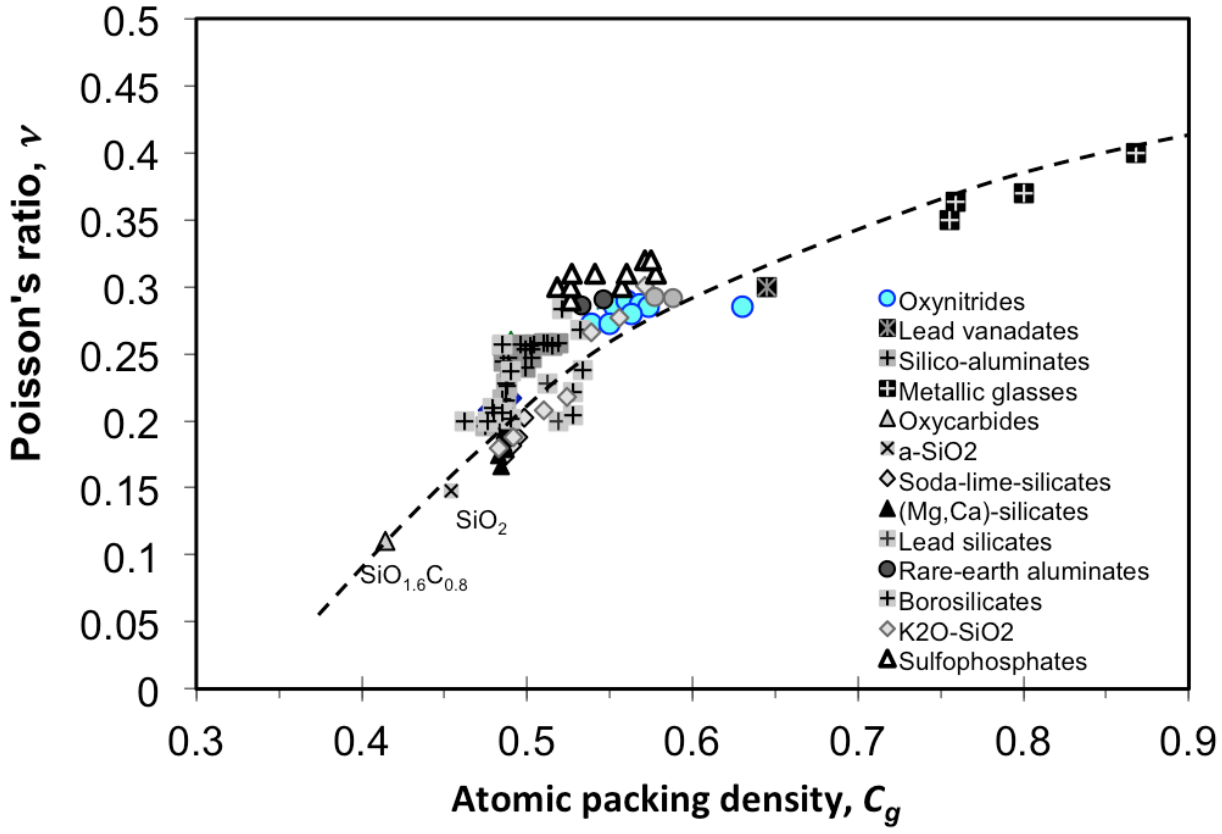

Figure I-13 : Corrélation entre le coefficient de Poisson ν et la densité d'empilement atomique C_g, dans différentes familles de verres (issue de [34]).

Ce point sera plus approfondi dans le *Chapitre II*, notamment en vue de verres oxyazotés Ba–Si–Al–O–N synthétisés et caractérisés dans cette thèse. Les propriétés mécaniques des verres oxyazotés ont été en grande majorité étudiées pour des verres silicatés, plutôt que pour des verres phosphatés *Figure I-14*. Néanmoins, les propriétés mécaniques de ces derniers lorsque le taux en azote augmente suivent la même tendance que pour des verres silicatés : l'introduction de l'azote augmente la dureté et les modules d'élasticité.

Les verres phosphatés présentent des T_g ainsi que des propriétés mécaniques généralement plus petites que celles des verres silicatés, et sont particulièrement sensibles à l'humidité. L'introduction de l'azote permet une augmentation marquée et souvent critique de leurs propriétés mécaniques et de leur durabilité chimique, élargissant alors leurs domaines d'application, par exemple comme substituants osseux, ou bien comme électrolytes dans des batteries tout-solide. Pour des verres phosphatés oxyazotés, le module d'élasticité isostatique se situe typiquement entre 30 et 35 GPa, le module d'élasticité entre 35 et 45 GPa, et la dureté entre 1,5 et 2,5 GPa.

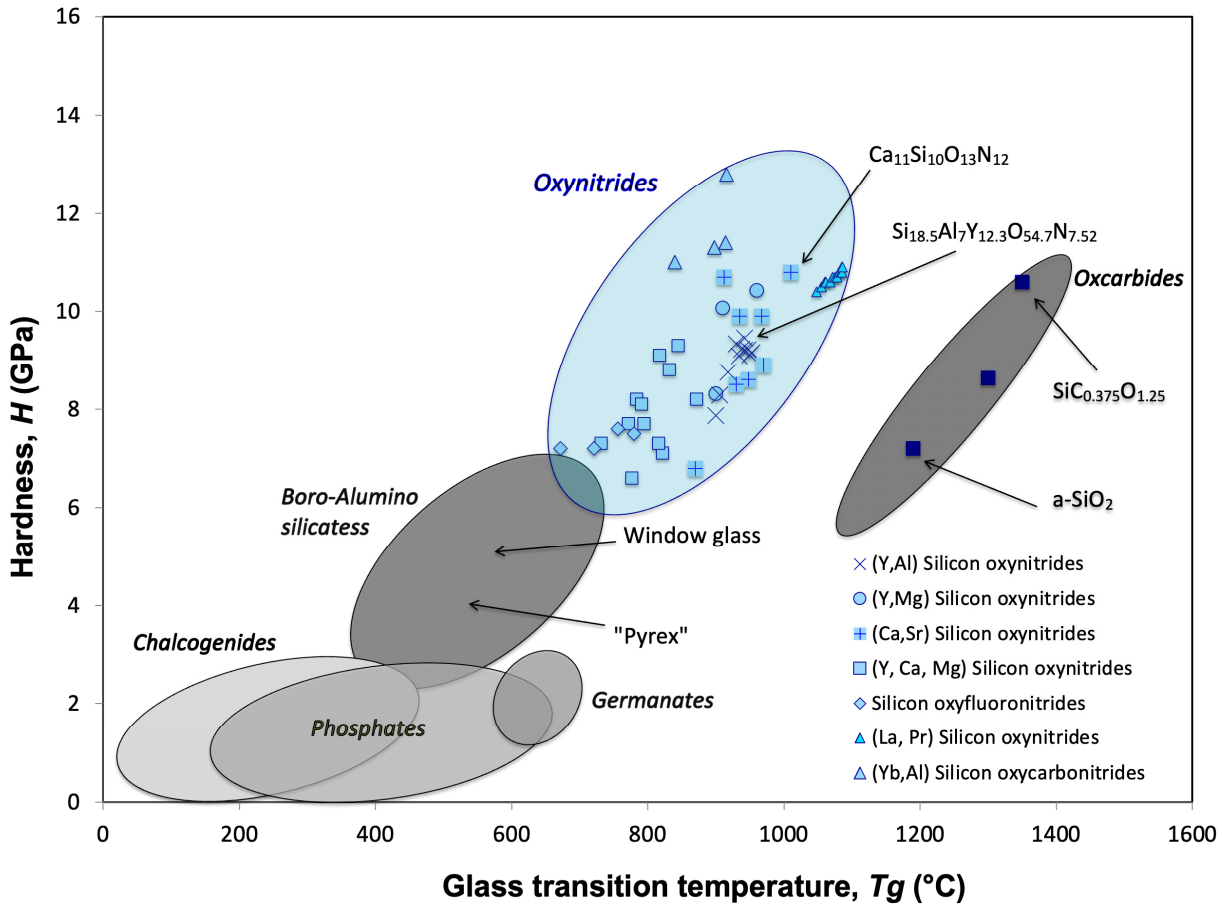

Figure I-14 : Dureté (principalement mesurée par indentation Vickers) de différentes familles de verres (issue de [34]).

3. 6. Vitrocéramiques

Un verre peut être cristallisé en une vitrocéramique : il s'agit d'une matrice vitreuse au sein de laquelle vont exister des domaines cristallisés. La cristallisation de verres oxyazotés a été étudiée dans de nombreuses compositions, et plus particulièrement dans des verres *RE*–Si–Al–O–N. Dans la plupart des cas, la dévitrification a lieu via un processus d'auto-nucléation, qui a été attribué à la présence de micro/nanoparticules métalliques résultant de la décomposition de Si_3N_4 [7 199]. Le taux de croissance des cristaux dans ces verres semble diminuer avec le taux en azote, probablement du fait de l'augmentation de la réticulation du réseau vitreux ainsi que de leur stabilité à mesure que l'azote intègre la structure [200 136].

Un changement dans la source d'azote (AlN ou Si_3N_4) mène à des phases cristallines différentes [167 201]. Le taux d'azote a une incidence aussi bien sur les fractions relatives que sur la structure des différentes phases [201 202]. En fonction de la composition, l'azote peut soit i) ne pas intégrer les phases cristallisantes [105 136], ii) mener à la formation d'oxynitrures (notamment Si_2N_2O) [126, 167, 203–207], voire même iii) de nitrures (tels que ZrN) [208]. Le module d'élasticité, la dureté et la ténacité des vitrocéramiques peuvent typiquement augmenter d'environ 25 % par rapport au verre parent oxyazoté [203 209].

3. 7. Composites

Quelques composites à base de verres oxyazotés ont été rapportés dans la littérature. Le module d'élasticité, la ténacité et la dureté de composites SiC/Y–Mg–Si–Al–O–N étaient d'autant plus élevés que la fraction volumique en particules de carbure de silicium SiC était grande, et que leur taille était petite [210 211]. Des particules de Si_3N_4 ont aussi été dispersées (ou développées par des traitements de croissance) dans différents verres oxyazotés, de compositions *RE*–Mg–Si–O–N [212] et Y–Si–Al–O–N [213 214].

Des fibres de SiC ont aussi été incorporées dans des verres Y–Si–Al–O–N, avant de procéder à la cristallisation de ces derniers [215]. Des fibres de verre Si–Al–Ca–O–N ont, quant à elles, été utilisées comme renforcement dans différents verres d'oxydes [216] ou bien dans des alliages à base d'aluminium [217].

À la fin des années 90, la réactivité de différents oxydes dans des fontes oxyazotées avait été approfondie par Turmel [113]. L'oxyde de plomb ainsi que la plupart des oxydes composés de matériaux de transitions 3d (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) sont réduits à leurs états métalliques (ou forment des siliciures) dans des verres silicatés oxyazotés. Par exemple, dans le cas de NiO :

$$Si_3N_4 + 6\ NiO \xrightarrow{\Delta} 3\ SiO_2 + 6\ Ni + 2\ N_2 \qquad \text{(I-31)}$$

Le dégagement d'azote qui s'en suit rend leur synthèse compliquée, et les matériaux obtenus sont expansés.

En revanche, l'oxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de vanadium V_2O_5 sont quant à eux nitrurés en TiN et VN :

$$Si_3N_4 + 3\ TiO_2 \xrightarrow{\Delta} 3\ SiO_2 + 3\ TiN + \frac{1}{2}\ N_2 \qquad \text{(I-32)}$$

L'oxyde de chrome donne quant à lui un mélange de chrome métallique et de nitrure de chrome Cr_2N dans la fonte. De la même manière que pour les métaux, un dégagement d'azote conséquent est observé expérimentalement. Afin de le limiter et d'obtenir des matériaux denses et massifs, permettant de fabriquer des éprouvettes d'essais mécaniques, les composites ont été obtenus en utilisant non pas du TiO_2 mais un oxynitrure de titane TiO_xN_y. Les composites résultants TiN/Y–Mg–Si–Al–O–N ont montré une augmentation du module d'élasticité, du module de cisaillement, de la dureté et de la ténacité à mesure que la fraction volumique en TiN était de plus en plus grande.

D'après les diagrammes d'Ellingham, d'autres composites nitrures/verres oxyazotés pourraient être obtenus à partir de leurs oxydes correspondants, tels que BN, GaN, CrN (et Cr_2N), NbN (et Nb_2N), et TaN (et Ta_2N). Malheureusement, la nitruration de plusieurs d'entre eux produit un dégagement d'azote de la même manière que pour la nitruration de TiO_2, ce qui complique l'obtention de matériaux massifs.

Au début de cette thèse, l'un des objectifs était la synthèse de composites GaN/verre oxyazoté et BN/verre oxyazoté, car la nitruration des oxydes correspondants se fait sans dégagement d'azote :

$$Si_3N_4 + 2\ Ga_2O_3 \xrightarrow{\Delta} 3\ SiO_2 + 4\ GaN \qquad \text{(I-33)}$$

De la même manière, la nitruration de V_2O_3 plutôt que de V_2O_5 se fait sans dégagement d'azote. Des composites BN/verre oxyazoté avaient été obtenus, mais les matériaux GaN/verre oxyazoté étaient peu concluants, du fait de la décomposition à haute température (> 1000 °C) du nitrure de gallium [218]. Cet axe de recherche a par la suite été abandonné, et l'accent s'est porté sur une étude approfondie de la structure des verres oxyazotés.

3. 8. Simulations moléculaires et calculs *ab initio* d'orbitales moléculaires

Très peu de simulations moléculaires de verres oxyazotés ont été rapportées. L'une d'elles s'est focalisée sur des verres Na–Si–O–N, où la masse volumique des verres ainsi que leurs propriétés mécaniques augmentaient avec le taux en azote, de la même manière que ce qui est observé expérimentalement [150]. Il avait notamment été proposé que les atomes d'azote non-pontant *NBN* résulteraient de la substitution d'atomes d'oxygène non-pontant par l'azote. Un autre article s'est focalisé sur des verres de composition (Sc)–(Y)–(La)–Mg–Si–O–N, où les fonctions de distribution radiales (*RDF*) calculées étaient relativement similaires à celles observées expérimentalement. Néanmoins, la structure de ces verres et notamment la distribution des unités Q^n présentaient des écarts avec l'expérience [219].

Des calculs *ab initio* d'orbitales moléculaires ont été réalisés afin de déterminer les potentiels interatomiques ainsi que les constantes de force de flexion et d'allongement de différentes « molécules modèles » de verres silicatés oxyazotés [220], comme $N[Si(OH)_3]_3$ ou bien $[(HO)_3Si]NH[Si(OH)_3]$. Il semblerait que la constante de force d'allongement (Si-N) diminue dans ces molécules modèles avec le taux en azote, tandis que la constante de force de flexion angulaire (Si-N-Si) augmente.

Un modèle relativement simple pour calculer le module d'élasticité isostatique montre que la constante de force de flexion a une incidence plus importante sur ce dernier que celle d'allongement, ce qui pourrait être une raison parmi d'autres permettant de comprendre pourquoi les verres oxyazotés démontrent des modules d'élasticité isostatique plus importants que ceux de leurs équivalents oxydes.

4. Résumé

Le terme de « verre » regroupe en réalité des matériaux très différents, de différentes compositions, structures et propriétés. Parmi ceux-ci, les verres oxyazotés sont des verres de spécialité principalement étudiés pour leurs propriétés mécaniques uniques.

Leurs modules d'élasticité sont typiquement supérieurs à 100 GPa, leurs duretés supérieures à 8 GPa et leur ténacité supérieure à 1 MPa·$\sqrt{m}$. En combinant ces propriétés mécaniques à des propriétés fonctionnelles dans le domaine de l'optique, des biomatériaux, ou de l'électricité, ces verres de spécialité sont adaptés à de nombreuses applications par exemple comme substituants osseux, comme électrolytes dans des batteries tout-solide du fait de leur grande conductivité ionique, comme fenêtres à hautes performances mécaniques, comme émaux innovants [148], comme couches minces ou comme fibres de renfort du fait de leur rigidité et de leur inertie chimique, ou bien pour la vitrification de déchets nucléaires [64].

Néanmoins, ces verres sont désavantagés par leur synthèse difficile et exigeante, associée à des coûts de production élevés de par l'utilisation de hautes températures (typiquement > 1500 °C), de réactifs azotés, et par la nécessité de contrôler l'atmosphère de synthèse. De plus, malgré certaines avancées, l'incorporation de l'azote résulte généralement en une perte de la transparence des verres.

Plusieurs zones d'ombre restent à élucider quant à la structure et à l'arrangement atomique dans les verres oxyazotés. En particulier, le rôle des alcalins et alcalino-terreux ainsi que la façon dont est connecté l'azote aux unités structurales $(Si, Al)(O, N)_4$ restent à éclaircir. De plus, bien que l'azote soit plus léger que l'oxygène (M_O ~ 16 g·mol^{-1} et M_N ~ 14 g·mol^{-1}), les verres oxyazotés sont plus denses, ont un coefficient de Poisson plus élevé, et sont plus rigides et plus durs alors que l'énergie de la liaison Si-N est deux fois plus faible que l'énergie de la liaison Si-O ! De plus amples investigations sont donc requises, en lien avec des simulations moléculaires, afin de comprendre plus en profondeur la structure de ces verres à l'échelle atomique.

Partie A. Verres oxyazotés

Chapitre II. Verres oxyazotés : Synthèse, structure et propriétés mécaniques

1. Élaboration de verres oxyazotés 36
   1. 1. Définition de la matrice vitreuse 36
   1. 2. Synthèse 40
      1. 2. 1. Installation 40
      1. 2. 2. Creuset 41
      1. 2. 3. Protocole 43
2. Analyses structurales 47
   2. 1. RMN du solide 47
   2. 2. Spectroscopie Raman 53
   2. 3. $EXAFS$ 56
   2. 4. Diffusion de neutrons 58
3. Propriétés mécaniques 60
   3. 1. Échographie ultrasonore 61
      3. 1. 1. Mesures 61
      3. 1. 2. Modèles 63
   3. 2. Dureté 67
      3. 2. 1. Définition et mesures 67
      3. 2. 2. Courbes charge-profondeur 69
   3. 3. Viscosité 73
      3. 3. 1. Définition et état de l'art 73
      3. 3. 2. Mesures 76
      3. 3. 3. Capacité thermique 81
   3. 4. Ténacité 89
      3. 4. 1. Définition et mesures 89
      3. 4. 2. Résultats et modèles 92
4. Résumé 95

1. Élaboration de verres oxyazotés

1. 1. Définition de la matrice vitreuse

L'un des principaux axes de cette thèse porte sur la relation structure – propriétés mécaniques dans les verres oxyazotés. Bien qu'il soit connu que plusieurs propriétés mécaniques des verres oxyazotés augmentent linéairement avec le taux en azote pour une même composition cationique (module d'élasticité, dureté), la structure de ces verres comporte encore plusieurs zones d'ombres encore aujourd'hui.

La recherche dans le domaine des verres oxyazotés était très active des années 80 aux années 2000, mais les conditions exigeantes de synthèse de ces verres (synthèse à très haute température sous atmosphère contrôlée) ainsi que la perte de leur transparence dans le visible ont petit à petit diminué l'intérêt porté sur ces derniers. Néanmoins, un intérêt nouveau semble s'emparer de ces matériaux de niche, notamment vis-à-vis de certaines problématiques contemporaines : électrolytes dans des batteries tout-solide, verres bioactifs, etc. L'objectif de cette étude est d'apporter un regard nouveau sur la structure de ces verres, à l'aide de techniques d'analyse plus performantes qu'elles ne l'étaient dans les années 80 (hauts champs dans le cas de la *RMN*) mais aussi avec une littérature plus fournie (par exemple dans le cas de la spectroscopie Raman), permettant une plus profonde interprétation desdites analyses.

Même si l'on connaît en partie le rôle de l'azote dans ces verres (il substitue l'oxygène et forme des liaisons avec les formateurs de réseau), on ne connaît que peu l'environnement local de l'azote et notamment les interactions qui peuvent exister entre l'azote et les modificateurs de réseau. De plus, le comportement en températures de certaines propriétés telles que la viscosité sous-entendrait l'existence de certaines hétérogénéités dans ces verres [221], dont l'existence a été suspectée par des mesures de microscopie électronique à transmission où des hétérogénéités de l'ordre de 10 à 30 nm auraient été observées [118], mais sans plus de précisions.

Pour ce faire, il convient donc de définir une certaine gamme de compositions de verres oxyazotés que l'on étudiera dans cette thèse. Les travaux se focalisant sur la structure ainsi que sur les propriétés des verres oxyazotés ont surtout été réalisés sur des verres silicatés ou phosphatés. Les premiers ayant reçu un plus grand intérêt que les seconds notamment quant à leurs propriétés mécaniques, l'étude se portera sur des verres silicatés oxyazotés afin d'avoir accès à un plus large panel d'éléments de comparaison. Le spectre des compositions des verres est théoriquement infini, mais toutes les compositions ne sont pas accessibles pour des verres silicatés oxyazotés. En effet, l'azote est incorporé dans ces derniers par l'ajout d'un nitrure, principalement Si_3N_4 ou AlN. Une fois dissous dans la fonte, ces derniers peuvent réagir avec certains oxydes et notamment les réduire *Figure II-1 Figure II-2*. Par exemple, les oxydes alcalins (sauf Li_2O) et la majorité des oxydes de métaux de transition sont réduits à l'état de métaux dans les températures usuelles de synthèse (indiqué en tirets, > 1575 °C).

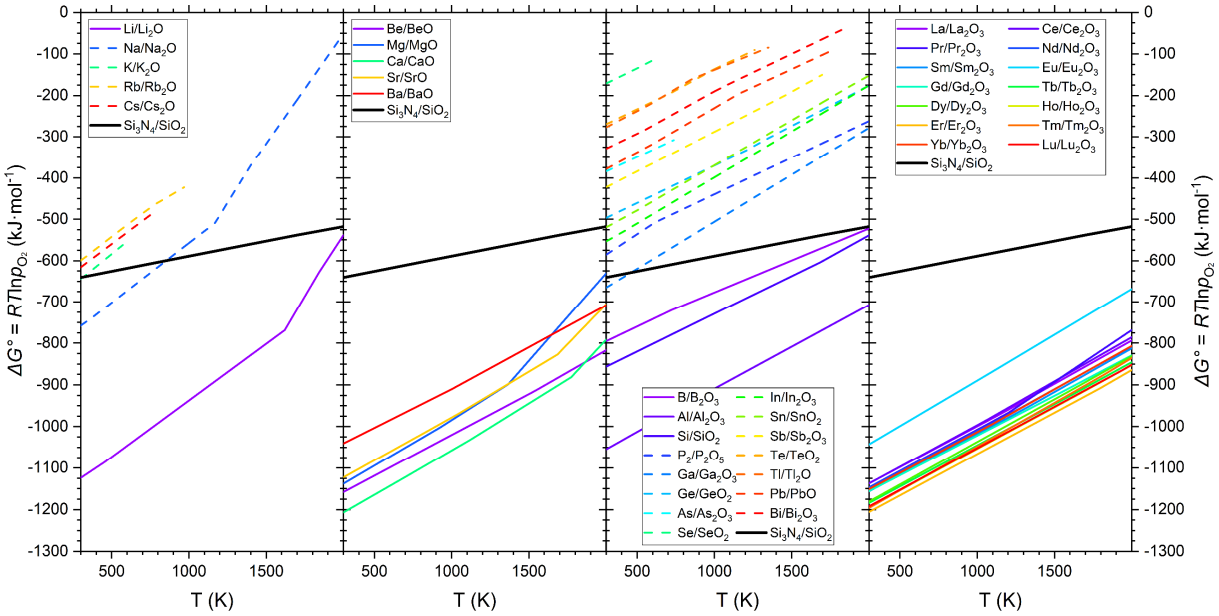

Figure II-1 : Diagrammes d'Ellingham des couples métaux/oxydes pour différents oxydes alcalins, alcalino-terreux, du bloc p, et des lanthanides [114 115 138 139].

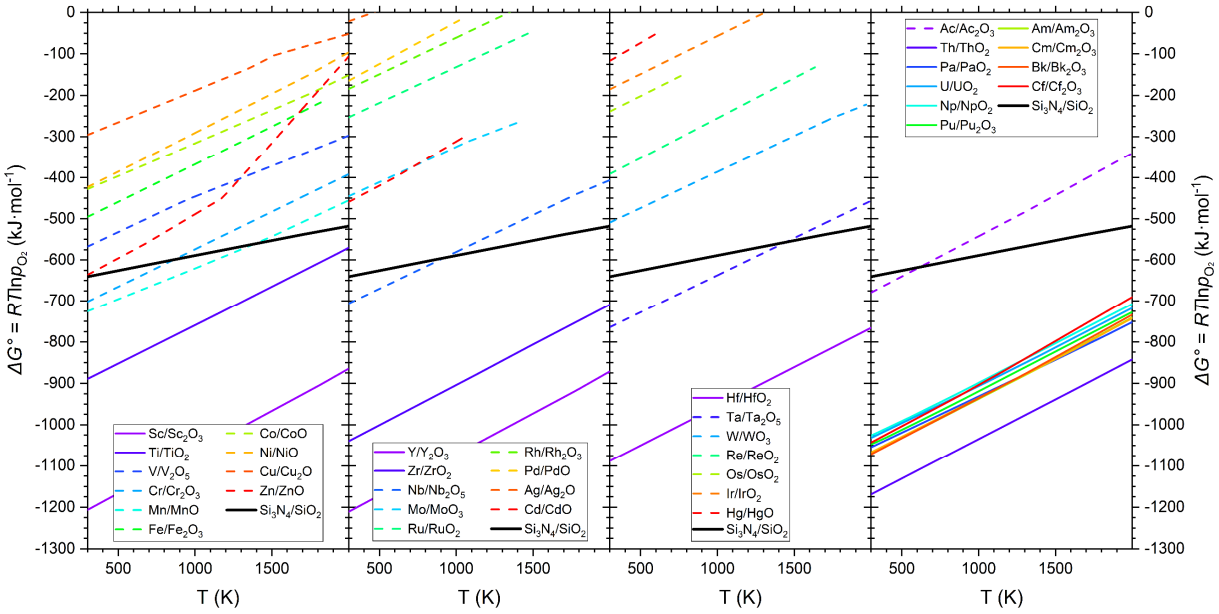

Figure II-2 : Diagrammes d'Ellingham des couples métaux/oxydes pour différents oxydes de métaux de transition 3d, 4d, 5d, et des actinides [114 115 138 139].

D'autres oxydes quant à eux peuvent être nitrurés par Si_3N_4 : c'est le cas de V_2O_5 qui peut former du VN, ou encore de TiO_2 qui peut former du TiN *Figure II-3*. Par ailleurs, cette figure permet de se rendre compte que le choix du nitrure est en réalité bien plus restreint qu'il n'y paraît de prime abord. En effet, certains nitrures MN_z sont directement oxydés par SiO_2 en leur oxyde correspondant MO_y, parfois même avec une perte d'azote par exemple pour Li_3N ou Mg_3N_2 :

$$SiO_2 + \frac{2}{y} MN_z \longrightarrow \frac{1}{3} Si_3N_4 + \frac{2}{y} MO_y + \left(\frac{z}{y} - \frac{2}{3}\right) N_2 \qquad \text{(II-1)}$$

D'autres nitrures vont quant à eux être complètement inertes à la fonte. Ils ne vont donc pas se dissoudre du fait de leurs hautes températures de fusion, et vont alors rester inéluctablement dans le verre final sous la forme d'hétérogénéités ne participant pas au réseau vitreux, comme BN ou TiN.

Parmi les différents nitrures pouvant être utilisés, il ne reste finalement plus que les deux nitrures qui sont couramment utilisés : AlN et Si_3N_4. Enfin, bien qu'il soit attendu que le nitrure d'aluminium soit oxydé par l'oxyde de silicium, il n'en est rien et il est observé par *RMN* que l'aluminium est lié directement à l'azote, de la même manière que l'est le silicium. Ceci pourrait être dû à des cinétiques de réaction qui seraient particulièrement lentes, bien que cela ne soit qu'une supposition.

Cette approche permet de comprendre à la fois pourquoi il n'existe que quelques articles tentant de synthétiser des verres de borates oxyazotés, et à la fois pourquoi très peu d'articles se sont focalisés sur des verres silico-phosphatés oxyazotés du fait de la réactivité entre les oxydes de phosphore et le nitrure de silicium.

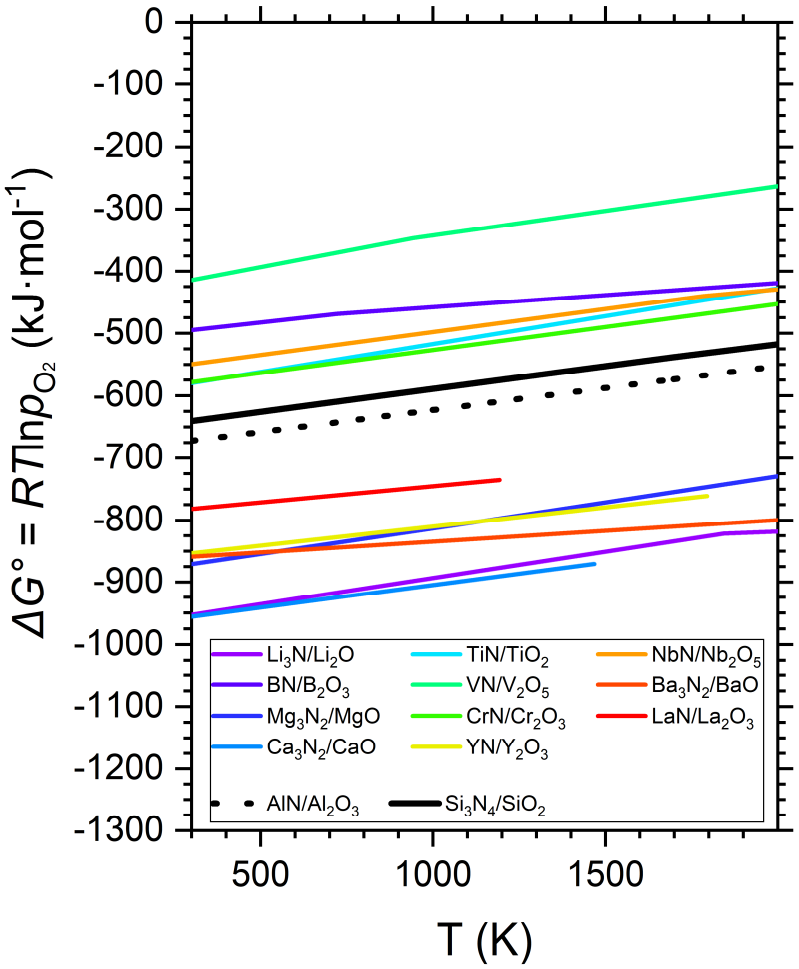

Figure II-3 : Diagrammes d'Ellingham de différents couples nitrures/oxydes [114 115].

Les compositions de verres oxyazotés (homogènes) accessibles sont donc bien plus limitées que dans le cas de verres d'oxydes. Dans cette étude, nous allons étudier des verres aluminosilicatés oxyazotés afin d'approfondir notre compréhension de la structure de l'azote dans ces verres, notamment en lien avec les formateurs de réseau (Si et Al) mais aussi avec les modificateurs de réseau. Ces modificateurs de réseau seront plus précisément des ions Ba^{2+}. Les compositions étudiées seront proches de la composition du cristal $Ba_4Si_6O_{16}$, qui sera au centre du *Chapitre III*, mais aussi proches des compositions de vitrocéramiques mécanoluminescentes qui seront discutées au *Chapitre IV*.

Le domaine de vitrification dans le binaire BaO – SiO_2 s'étend de 20 à 50 mol. % en BaO, mais il est nécessaire d'introduire une quantité d'alumine de l'ordre de 3 mol. % afin d'éviter la dévitrification de ces verres lors de la coulée [89] *Figure II-4* :

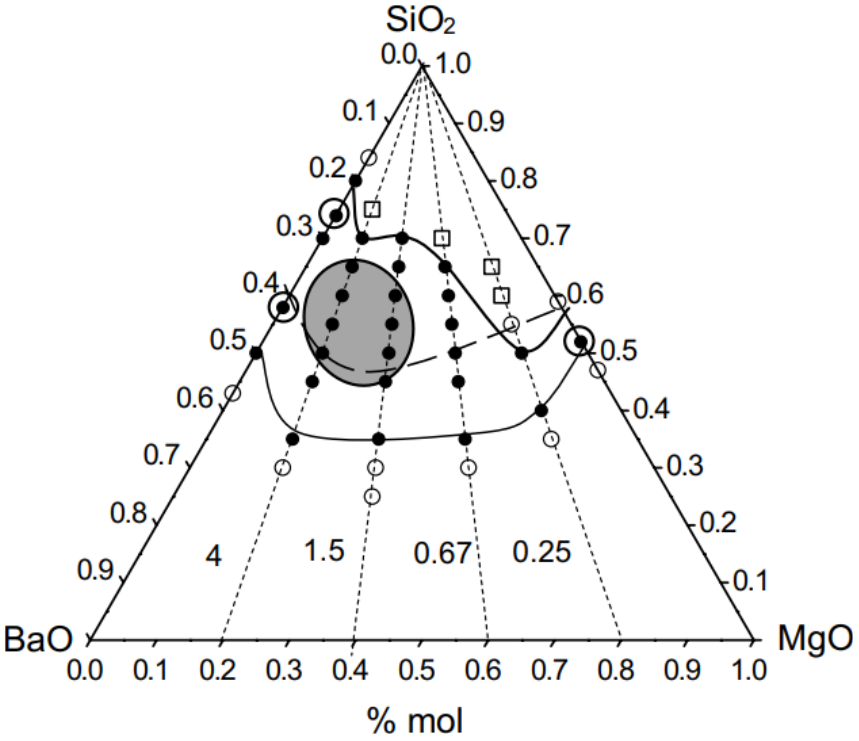

Figure II-4 : Diagramme ternaire BaO – SiO_2 – MgO, où la zone de vitrification se situe entre les courbes noires (issu de [222]). Les ronds pleins représentent des compositions vitrifiantes, les ronds vides les compositions ayant cristallisé et les carrés vides les compositions ayant partiellement cristallisé.

De plus, l'étude discutée dans le *Chapitre IV* se focalise en partie sur la substitution des ions Ba^{2+} dans $Ba_4Si_6O_{16}$ par d'autres ions divalents et trivalents, ainsi la composition de ces verres conservera un ratio $\frac{Ba+Al}{Ba+Al+Si}$ constant. Enfin, les compositions vitreuses seront définies de manière à n'étudier que l'incidence de l'azote sur leur structure et sur leurs propriétés mécaniques. Ainsi, la composition cationique sera fixée, et seul le taux en azote sera modifié. Les compositions vitreuses étudiées s'écriront alors de manière générale en % molaire : (60 - 3x) SiO_2 – 35 BaO – 2,5 Al_2O_3 – x Si_3N_4.

Huit nuances seront étudiées, avec des taux équivalents en azote de 0, 1/3, 1, 3, 6, 9, 18 et 27 eq. % N. Les différentes nuances seront nommées BASX, où X est le taux équivalent en azote. Pour discuter l'incidence du choix du creuset sur les propriétés des verres, une neuvième nuance sera synthétisée non pas sous une atmosphère d'azote mais sous air, avec 0 eq. % N. Le verre à 0 eq. % N synthétisé sous air sera appelé BAS0-Air, et celui sous azote BAS0-N_2.

1. 2. Synthèse

1. 2. 1. Installation

Comme discuté au *Chapitre I*, la synthèse de verres silicatés oxyazotés nécessite une atmosphère d'azote. Ainsi, les synthèses vont être réalisées dans une boîte à gants permettant de contrôler précisément l'atmosphère *Figure II-5 Figure II-6*. Dans cette dernière, les taux de O_2 et de H_2O sont inférieurs respectivement à 3 et 10 ppm.

L'enceinte comprend deux fours, un premier pouvant atteindre des températures de 1800 °C afin de réaliser la fonte, et un second pouvant atteindre 1200 °C permettant de recuire le verre après la coulée. Un système automatisé permet de facilement élever le creuset contenant les réactifs directement dans le four de fonte. Une fois la fonte réalisée, ce système permet d'abaisser le creuset afin de réaliser la coulée de la fonte.

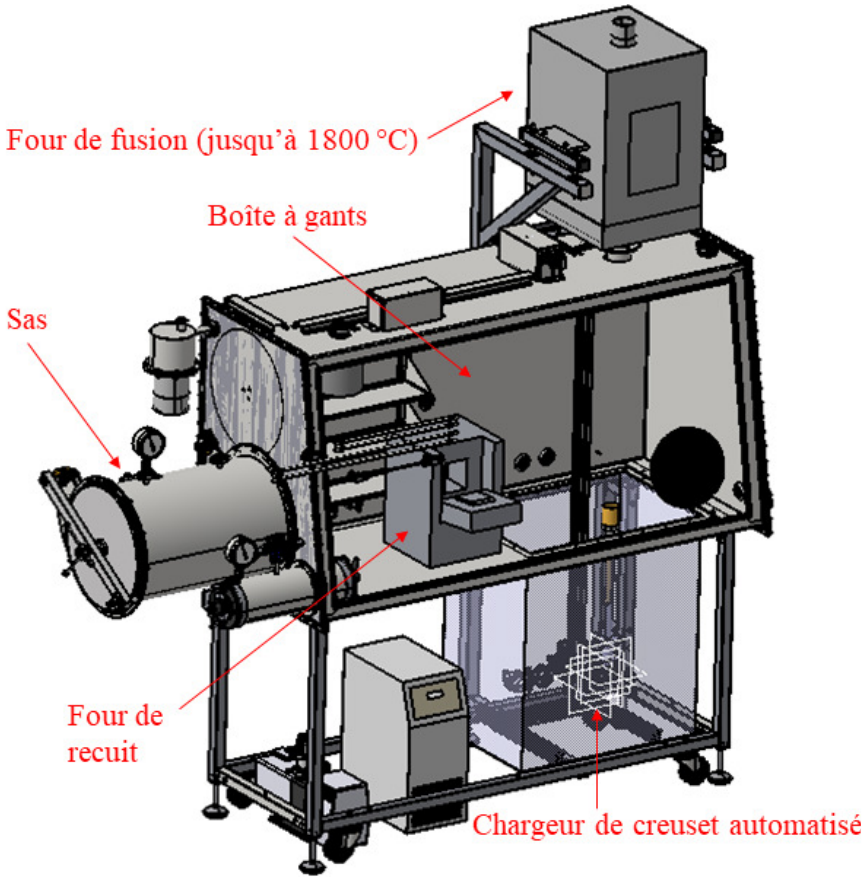

Figure II-5 : Schéma de l'enceinte de synthèse des verres oxyazotés.

Figure II-6 : Photographie de l'enceinte de synthèse des verres oxyazotés.

Ce système permet donc de réaliser à la fois la fonte des réactifs, la coulée de la fonte et le recuit de verres oxyazotés sans jamais à aucun moment changer l'atmosphère de synthèse. Le système automatisé permet quant à lui de réaliser bien plus facilement la fonte ainsi que sa coulée. Par le passé, l'atmosphère d'azote était souvent maintenue à l'aide d'un flux de gaz directement introduit dans le four de synthèse, mais les étapes de coulée puis de recuit étaient alors réalisées sous air, altérant en partie la composition des verres. Une vidéo d'une synthèse typique est présentée ici : https://www.youtube.com/watch?v=bwIJ2q4Vw0M.

1. 2. 2. Creuset

Le choix du creuset utilisé pour la synthèse des verres oxyazotés est un point particulièrement crucial, car ce dernier peut réagir avec la fonte et à la fois altérer la composition des verres et compromettre leur homogénéité. Des synthèses préliminaires avaient été réalisées en utilisant un creuset en molybdène, où curieusement le verre cristallisait en partie lors de la coulée *Figure II-7* :

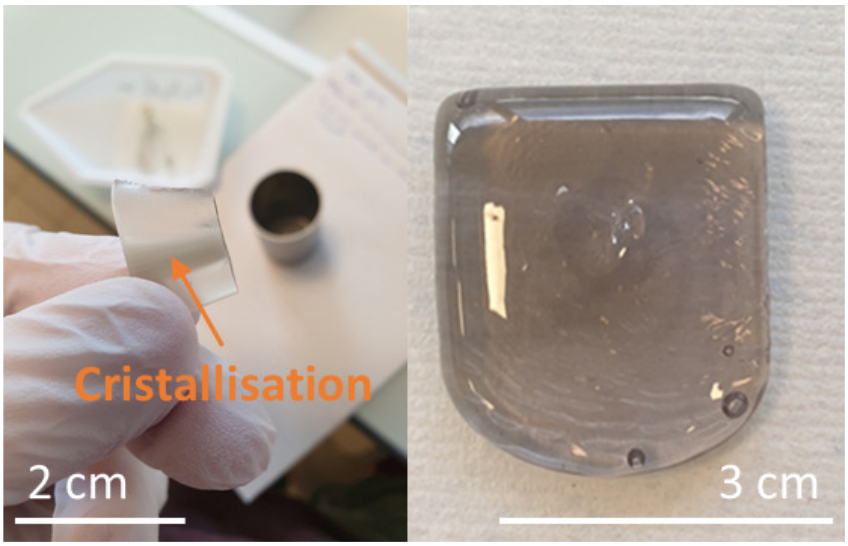

Figure II-7 : Verre de composition molaire 35 BaO – 60 SiO_2 – 2,5 Al_2O_3 synthétisé dans un creuset en Mo (gauche) ou dans un creuset en BN (droite).

Cette cristallisation n'a pas pu être évitée, que ce soit en réalisant en amont la déshydratation et la décarbonatation des réactifs, ou bien en modifiant les températures et temps de synthèse. Son origine nous est encore inconnue : après des analyses au microscope électronique à balayage (*MEB*) réalisées à l'aide d'un *MEB* Jeol JSM 7100F, aucune trace majeure (> 1 at. %) de contamination du verre par le creuset n'a pourtant pu être observé [a].

Conserver les mêmes conditions de synthèse mais en remplaçant les creusets en Mo par des creusets en alumine a permis d'empêcher la cristallisation des verres. Les géométries des creusets, et notamment le rapport hauteur/diamètre, n'étaient cependant pas identiques, et il est possible que ces dernières aient une incidence sur les vitesses de refroidissement des fontes, et donc sur les cinétiques de cristallisation. Malgré tout, il a été préféré d'écarter les creusets en alumine car ces derniers se dissolvent de manière conséquente dans les fontes et altèrent donc la composition des verres.

De ce fait, les synthèses vont être réalisées dans des creusets en nitrure de bore (BN-HB, pureté > 99,5 %), qui ont été produits par l'entreprise Microtest. Ces derniers ne présentent que des traces d'oxygène (de l'ordre du ppm) afin de limiter leur réactivité avec la fonte (et plus particulièrement la réaction entre B_2O_3 et Si_3N_4).

Avant chaque synthèse, les réactifs sont déshydratés et décarbonatés. En effet, la présence d'eau et/ou de CO_2 qui restent confinés dans l'enceinte de synthèse peut mener à l'oxydation du creuset, qui peut ensuite réagir avec la fonte. Cependant, les fontes sont légèrement contaminées par le creuset en BN : le nitrure de bore se dissout partiellement (< 1 mol. %) dans les fontes d'oxydes [58], et colore ainsi les verres d'une teinte grisâtre [20] *Figure II-7*.

[a] Je remercie Loïc Joanny ainsi que Francis Gouttefangeas du *CMEBA* (Centre de Microscopie Électronique à Balayage et microAnalyse) pour les différentes analyses réalisées au *MEB* tout au long de cette thèse.

Le taux de BN a été estimé par spectrométrie à plasma à couplage inductif, couplée à des spectromètres d'émission atomique (*ICP-AES*), réalisés par l'entreprise Filab. Pour trois compositions de verre, le taux de BN est constant et est de l'ordre de 0,6 wt. %. Ce taux est donc assez faible, et il semblerait que le BN soit introduit dans ces verres jusqu'à sa limite de solubilité.

Bien entendu, l'utilisation d'un creuset mènera toujours à un certain degré de contamination des fontes. Une manière de s'en affranchir est d'avoir recours à des synthèses par lévitation, mais les matériaux ainsi synthétisés sont alors peu volumineux (< 1 cm^3), compliquant alors la réalisation d'éprouvettes pour divers essais mécaniques. L'effet de la contamination par le BN est minime du fait de sa faible proportion dans le verre final (< 1 wt. %). Il s'en suit que les propriétés optiques des verres n'en sont que peu impactées (légère coloration), de même que leurs propriétés mécaniques.

1. 2. 3. Protocole

Les réactifs utilisés sont SiO_2 (Sigma-Aldrich 99,5 %), Al_2O_3 (Sigma-Aldrich 98 %), Li_2CO_3 et $BaCO_3$ (Sigma-Aldrich 99 %) et Si_3N_4 (Sigma-Aldrich 99,9 %). Le taux d'hydratation des différents réactifs a été pris en compte lors de la pesée des réactifs.

En premier lieu, les précurseurs SiO_2, $BaCO_3$ et Al_2O_3 sont pesés afin de synthétiser un verre d'environ 40 g. L'oxyde de baryum BaO étant hygroscopique, il est introduit à partir du carbonate de baryum $BaCO_3$. Les poudres sont homogénéisées dans un pilulier puis introduites dans un creuset en alumine. Le mélange de poudres est alors porté à 1200 °C pendant 5 h afin de réaliser la déshydratation et la décarbonatation complète des réactifs. En plus d'éliminer la présence de H_2O et de CO_2, cette étape permet de considérablement diminuer le volume des poudres afin de remplir de façon plus conséquente le creuset.

Les poudres ainsi séchées sont mélangées avec la quantité adéquate de Si_3N_4, puis la moitié (20 g) est introduite dans un creuset en BN, préalablement nettoyé pendant 48 h dans de l'acide fluorhydrique (AnalaR NORMAPUR, 40 %). Cette étape permet de décomposer SiO_2 et Si_3N_4 en SiF_4, ce dernier étant un composé volatil.

Le creuset est alors placé dans le four de fusion, qui est ensuite chauffé à 5 $°C \cdot min^{-1}$ jusqu'à 1500 °C, puis la température est maintenue pendant 30 minutes. Passé ce temps, la fonte est coulée dans un moule en Inconel 600 préalablement poli. La seconde moitié des poudres est alors introduite dans le creuset, et la même procédure est reproduite.

Les deux verres ainsi synthétisés sont broyés grossièrement, réunis, puis placés dans le creuset pour être à nouveau chauffés pendant 30 minutes à 1500 °C. Le verre est coulé, broyé grossièrement à nouveau, puis réintroduit dans le four pour un dernier palier de 1 h à 1500 °C. Ces broyages et refontes successifs permettent d'obtenir un verre homogène en composition, tout en évitant la présence de bulles résiduelles dans le verre final.

Le verre est alors coulé une dernière fois, et placé dans le four de recuit préalablement chauffé à 650 °C. Il est finalement recuit pendant 3 h à cette température, puis il est refroidi graduellement à 1 °C·min^{-1} jusqu'à la température ambiante. Finalement, des parallélépipèdes d'environ 30x36x10 mm^3 sont obtenus.

Pour les deux échantillons les plus riches en azote (18 et 27 eq. % N), les synthèses ne seront non pas réalisées à 1500 °C mais à 1700 °C, afin d'obtenir une fonte homogène suffisamment fluide afin de la couler. Dans le cas de la nuance synthétisée sous air, ce même protocole est suivi, mais en utilisant un creuset en Pt-Rh et en réalisant la synthèse dans un four sous air.

Des mesures de diffraction des rayons X (*DRX*) des verres, réalisées à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO (Cu-Kα = 1,5418 Å), semblent confirmer leur nature amorphe de par l'absence de pics de diffraction *Figure II-8*, mais ce point sera discuté plus tard en lien avec des mesures de *RMN*.

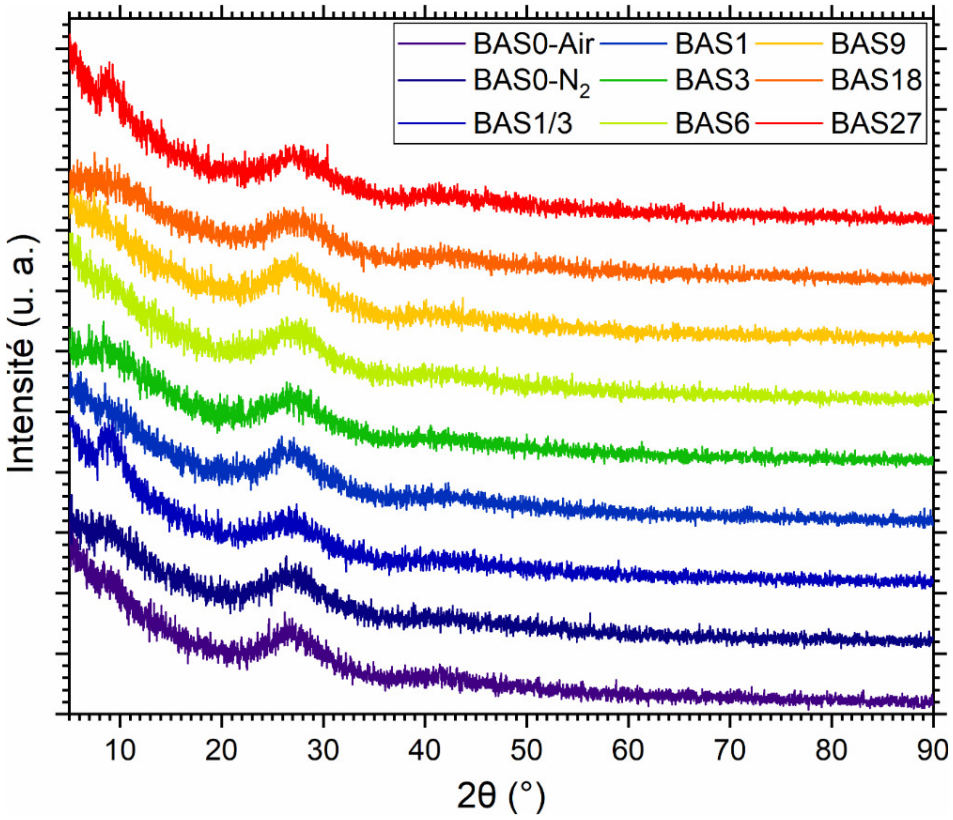

Figure II-8 : Diagrammes de diffraction des rayons X des différents verres synthétisés dans ce chapitre (« u. a. » est l'abréviation de « unité arbitraire »).

Le taux d'azote peut être déterminé à l'aide d'un analyseur LECO TC-600. En prenant en compte la proportion de BN dans ces verres, on remarque que les taux d'azote mesurés sont systématiquement inférieurs à la composition nominale *Figure II-9* (~ d'environ 15 %) comme cela est souvent observé dans la littérature [124], ce qui découle directement des réactions de décomposition de Si_3N_4 discutées au *Chapitre I*. Les différentes propriétés de ces verres seront discutées par rapport au taux d'azote qui a été déterminé expérimentalement.

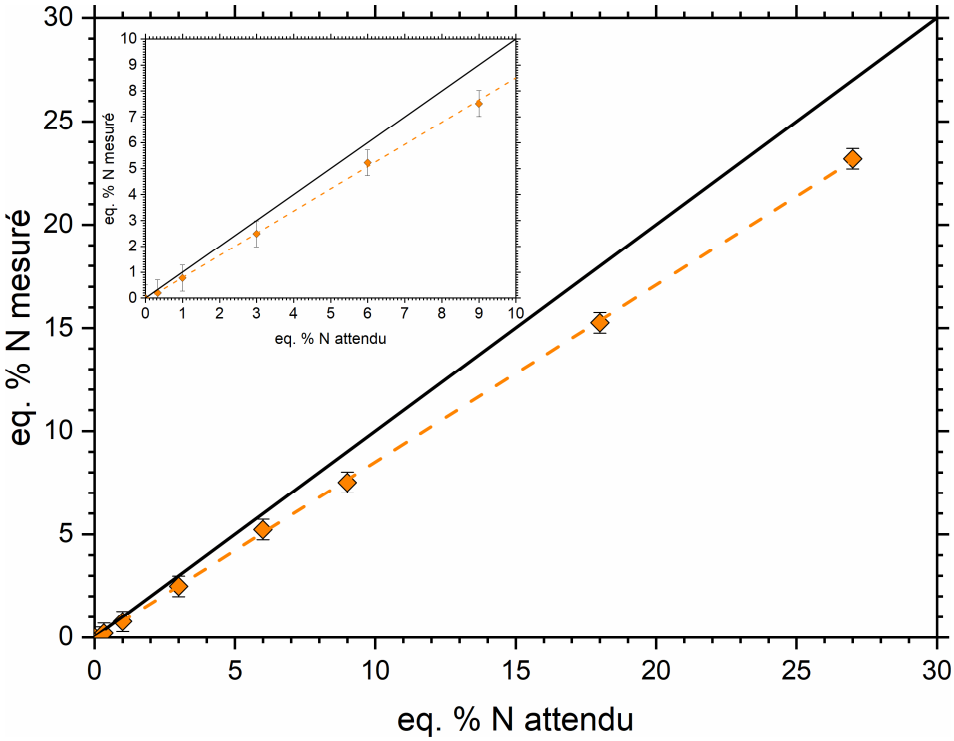

Figure II-9 : Comparaison entre le taux d'azote mesuré et celui de la composition nominale. La droite noire représenterait le cas où l'azote ne serait pas perdu pendant la synthèse.

Des échantillons des différents verres sont représentés en *Figure II-10* :

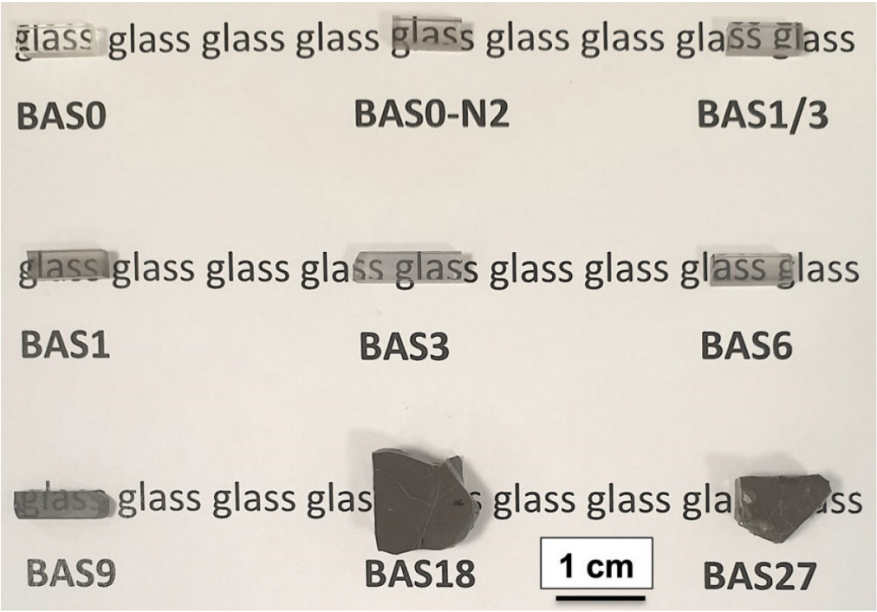

Figure II-10 : Photographie des différents verres synthétisés dans ce chapitre.

Sur cette dernière, on peut très clairement remarquer la diminution graduelle de la transparence des verres à mesure que le taux en azote augmente, jusqu'à même devenir complètement opaques dans le cas de BAS18 et BAS27. On peut aussi noter la présence de plusieurs fissures dans ces derniers, du fait d'une température de recuit trop petite.

La transmission de ces différents verres a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre PerkinElmer Lambda 1050 de 250 à 2500 nm sur des échantillons de 3 mm d'épaisseur *Figure II-11*. Dans le cas du verre synthétisé sous air, on observe une large bande d'absorption centrée à 354 nm. Cette dernière est absente dans les compositions synthétisées dans un creuset en BN, et est due aux ions Pt^{4+} issus de la dissolution partielle du creuset en platine dans la fonte (~ 10 mg) [89], ce qui explique donc la couleur jaunâtre de ce verre.

La transmission des verres diminue graduellement avec le taux en azote. Les mesures des verres BAS18 et BAS27 ne sont pas représentées car elles sont quelque peu bruitées, mais leur transmission n'excède pas 5 % dans la région 250 – 800 nm. La bande interdite optique directe augmente légèrement avec le taux en azote, de 3,85 à 3,93 eV pour une augmentation du taux en azote attendu de 0 à 5 eq. % N. Ces mesures n'ont pas permis de déterminer la bande interdite optique indirecte.

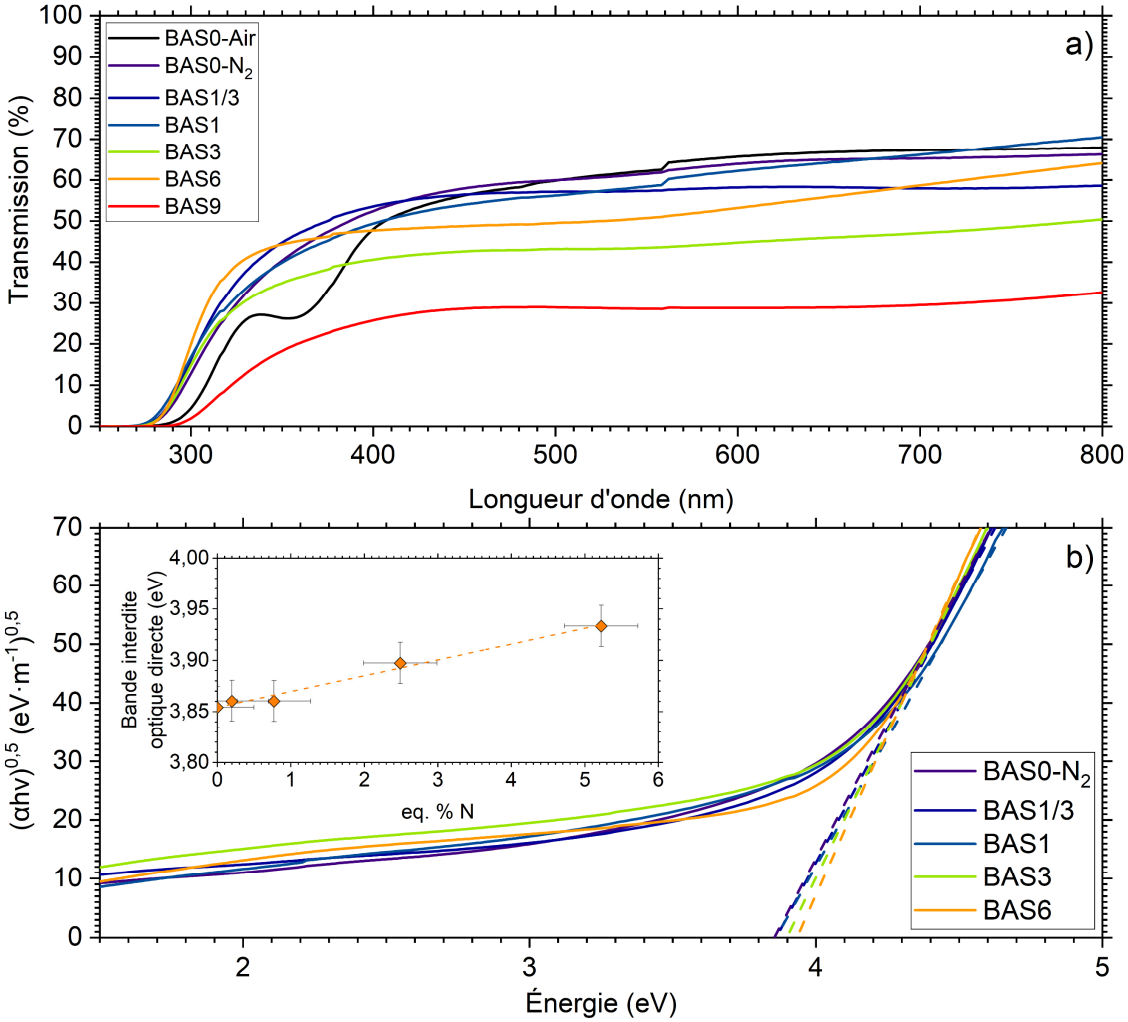

Figure II-11 : ***a)*** *Spectre de transmission des verres synthétisés dans ce chapitre.*
b) *Diagrammes de Tauc* [223] *de quelques verres synthétisés dans ce chapitre.*

Les compositions molaires des différents verres synthétisés, ainsi que leurs masses volumiques ρ, sont représentées dans le *Tableau II-1* :

Échantillon	BaO	SiO_2	Si_3N_4	Al_2O_3	eq. % N attendu	eq. % N mesuré ± 0,5	ρ (g·cm^{-3})
BAS0-Air	35,9	61,5	0,0	2,6	0	0	3,847 ± 0,001
BAS0-N_2	35,9	61,5	0,0	2,6	0	0	3,822 ± 0,001
BAS1/3	36,0	61,4	0,1	2,6	0,333	0,2	3,824 ± 0,001
BAS1	36,1	61,0	0,3	2,6	1	0,8	3,834 ± 0,001
BAS3	36,5	60,0	0,9	2,6	3	2,5	3,847 ± 0,001
BAS6	37,1	58,5	1,7	2,7	6	5,2	3,872 ± 0,001
BAS9	37,8	56,9	2,6	2,7	9	7,5	3,893 ± 0,001
BAS18	39,9	51,7	5,6	2,8	18	15,3	3,963 ± 0,001
BAS27	42,2	45,9	8,8	3,0	27	23,2	4,013 ± 0,001

Tableau II-1 : Compositions molaires (mol. %), taux en azote attendu et mesuré, et masses volumiques des différents verres synthétisés dans ce chapitre.

On peut déjà remarquer que pour une composition initialement identique, la masse volumique du verre BAS0-Air est pourtant supérieure à celle de BAS0-N_2. En effet, la masse volumique du BN est plus petite vis-à-vis de celle du verre (2,1 g·cm^{-3}), et son incorporation diminue donc la masse volumique du matériau final. L'incidence du BN sera discutée plus en profondeur notamment en lien avec les propriétés mécaniques des différents verres.

2. Analyses structurales

2. 1. *RMN* du solide

Des mesures *RMN* à haut champ des différents verres synthétisés dans ce chapitre ont été réalisées au laboratoire *CEMHTI* (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation), à Orléans [b]. Les expériences de *RMN* ^{29}Si ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance III fonctionnant avec un champ magnétique principal de 7,0 T (fréquence de Larmor ^{29}Si de 59,6 MHz), en faisant tourner les échantillons sous forme de poudre à 10,0 kHz dans des rotors en zircone de 4,0 mm de diamètre. Tous les spectres sont référencés par rapport à la référence standard $Si(CH_3)_4$. Les expériences de *RMN* ^{27}Al ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Neo fonctionnant avec un champ magnétique principal de 20,0 T (fréquence de Larmor ^{27}Al de 221,5 MHz), en faisant tourner les échantillons sous forme de poudre à 33,3 kHz dans des rotors en zircone de 2,5 mm de diamètre. Tous les spectres sont référencés par rapport à une solution à 1 M de $Al(NO_3)_3$. Ils ont été simulés en utilisant le logiciel DMFit [224] en utilisant le modèle dit « Czjzek », qui permet d'extraire pour chaque composante : population, déplacement chimique moyen, largeur de distribution de déplacement chimique, et variance de la distribution de couplage quadripolaire. Les expériences de *RMN* ^{11}B ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Neo fonctionnant avec

[b] Je remercie profondément Pierre Florian, Vincent Sarou-Kanian ainsi que Farah Inoubli pour toutes les mesures de *RMN* que vous avez réalisées tout au long de ce chapitre.

un champ magnétique principal de 20,0 T (fréquence de Larmor ^{11}B de 272,1 MHz), en faisant tourner les échantillons sous forme de poudre à 15 kHz dans des rotors en nitrure de silicium de 3,0 mm de diamètre. Les spectres sont référencés par rapport à la référence standard BF_3OEt_2.

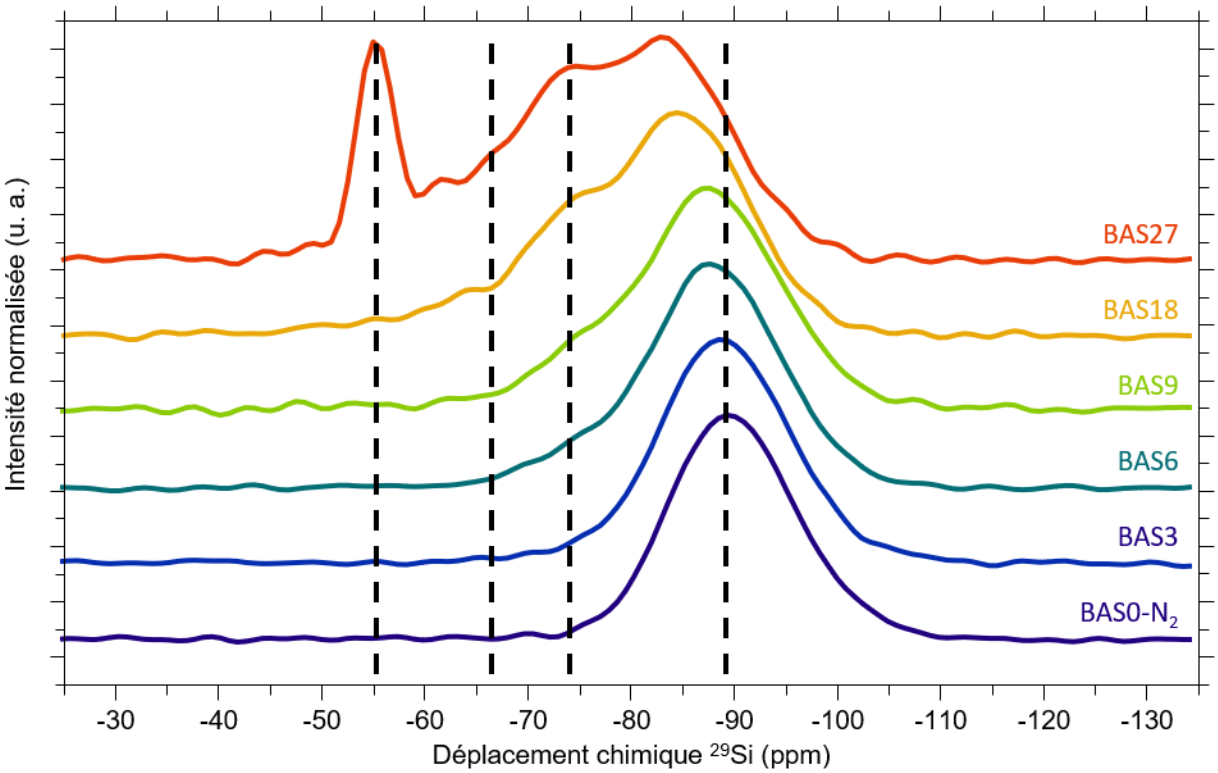

Figure II-12 : Spectres RMN ^{29}Si des verres étudiés. Les verres BAS0-Air, BAS1/3 et BAS1 ne sont pas représentés car très proches de BAS0-N_2.

Les spectres *RMN* ^{29}Si sont représentés en *Figure II-12*. À mesure que le taux en azote augmente, on peut très clairement remarquer un décalage du pic, initialement situé à -90 ppm, vers de plus hauts déplacements chimiques. De plus, on peut noter l'apparition d'un second pic situé à -74 ppm dès ~ 3 eq. % N dont l'intensité ne cesse d'augmenter à mesure que le taux en azote augmente. De la même manière, un troisième pic apparaît à environ -65 ppm suivi d'un dernier arrivant brusquement et étant très bien défini à -55 ppm.

En effet, le déplacement chimique du ^{29}Si traduit l'environnement local du silicium, qui va être modifié par l'introduction de l'azote car ce dernier va se lier directement avec le silicium dans les verres oxyazotés. Ce faisant, d'autres unités structurales $Si(O, N)_4$ vont apparaître en plus des tétraèdres SiO_4.

De la même manière, l'environnement local du ^{27}Al va changer à mesure que le taux en azote augmente. Ce dernier peut former des polyèdres AlO_4, AlO_5 et AlO_6, puis des unités mixtes $Al(O, N)_x$ (x = 4, et potentiellement 5 et/ou 6) lorsque l'azote va substituer l'oxygène dans le réseau vitreux. Les mesures *RMN* du ^{27}Al sont représentées en *Figure II-13* :

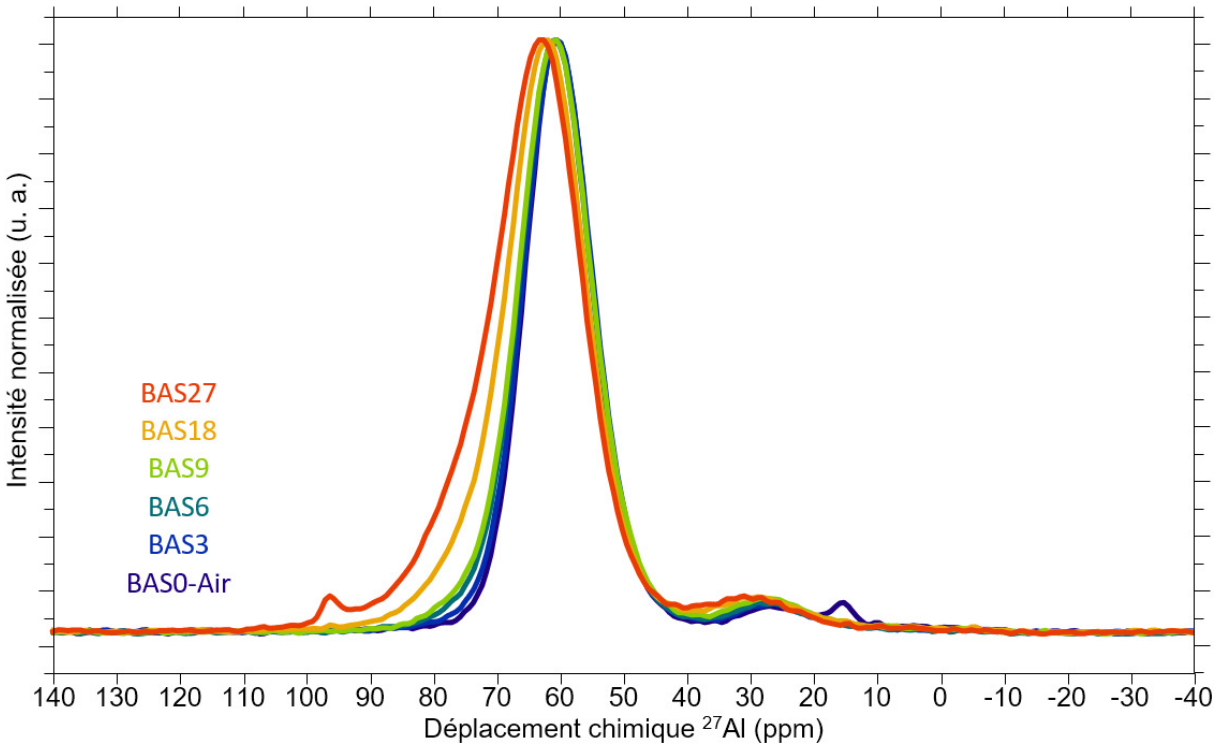

Figure II-13 : Spectres RMN ^{27}Al des verres étudiés. Les verres BAS0-Air, BAS1/3 et BAS1 ne sont pas représentés car très proches de BAS0-N_2.

Le déplacement chimique de l'aluminium augmente d'environ 60 à 64 ppm lorsque le taux en azote augmente de 0 à 23 eq. % N. Cette évolution est plus difficile à déceler que dans le cas du silicium, notamment car l'aluminium est un noyau quadripolaire qui complexifie alors les spectres *RMN*.

On peut par ailleurs noter dans le spectre ^{27}Al de BAS0-Air un pic caractéristique du corindon à 15 ppm, qui supposerait qu'une partie de l'alumine introduite comme réactif ne s'est pas entièrement dissoute dans la fonte lors de la synthèse. Ceci supposerait que la température du four de synthèse sous air était en réalité plus basse qu'attendu.

Afin de mieux comprendre l'évolution du signal *RMN* à la fois du silicium et de l'aluminium, ainsi que l'apparition de pics très définis dans le cas du verre le plus riche en azote BAS27, il convient de quantifier les proportions relatives des différentes unités structurales de ces verres oxyazotés. Les valeurs de déplacements chimiques des unités $Si(O, N)_4$ dans le binaire SiO_2 – Si_3N_4 ne sont connues que pour les composés SiO_2 $Si_2O_2N_2$ et Si_3N_4, qui sont constitués respectivement de tétraèdres SiO_4 $SiON_3$ et SiN_4.

En effet, il n'existe pas de cristaux massifs composés uniquement de tétraèdres SiO_3N et SiO_2N_2, qui correspondraient respectivement aux compositions $Si_6O_9N_2$ et $Si_3O_3N_2$. En revanche, les domaines de valeurs de déplacement chimiques de ces derniers sont connus pour certains cristaux oxyazotés des ternaires Y_2O_3 – SiO_2 – Si_3N_4 et La_2O_3 – SiO_2 – Si_3N_4 [225], permettant de faciliter l'interprétation des spectres.

Dans le cas du silicium, le verre d'oxydes est composé principalement d'unités Q^3 ainsi que de quelques Q^4 (87 et 13 % respectivement). Dans les premières, 3 des 4 atomes d'oxygène sont liés à un cation formateur de réseau Q tandis que le quatrième atome d'oxygène est lié à un modificateur de réseau (ici Ba^{2+}), alors que dans les secondes tous les atomes d'oxygène sont pontant *Figure II-14* :

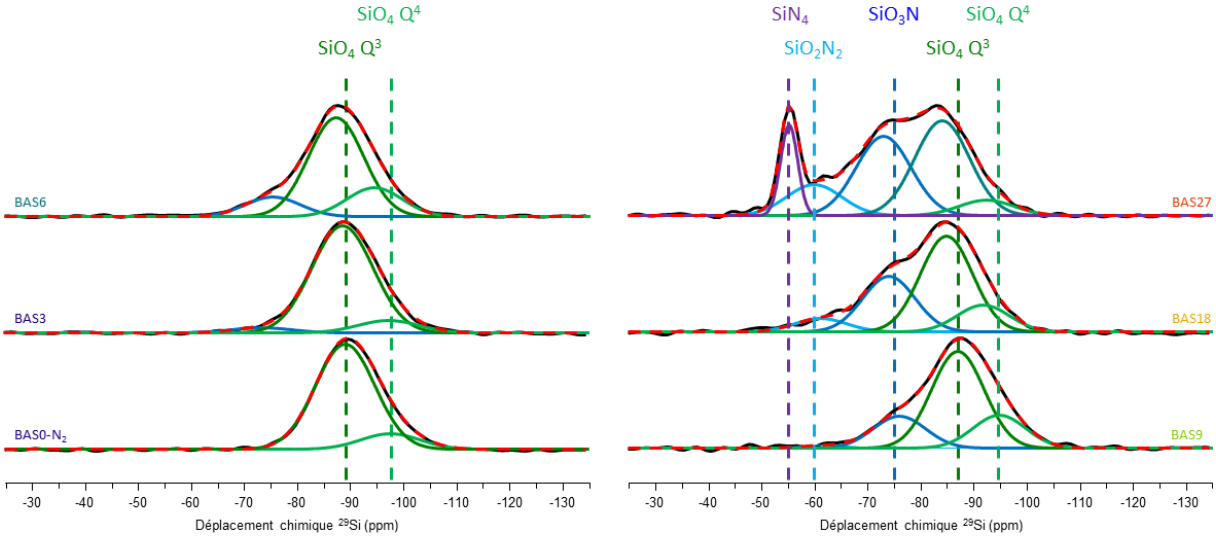

Figure II-14 : Participation des différentes unités Si(O, N)$_4$ au signal RMN du ^{29}Si. Les courbes noires représentent les mesures expérimentales, et celles en pointillés rouges les simulations.

Lorsque le taux en azote augmente, les tétraèdres SiO_4 vont progressivement être convertis en tétraèdres SiO_3N, puis en tétraèdres SiO_2N_2 dès ~ 8 eq. % N. Bien entendu, plus le taux en azote est élevé plus les proportions de ces tétraèdres mixtes augmentent.

En revanche, la raison de la présence de tétraèdres SiN_4 à 23 eq. % N est toute autre. En effet, il est connu que les verres oxyazotés cristallisent lors de la coulée si le taux en azote est très élevé (> 20 eq. % N). Il arrive aussi que les poudres ne fondent pas entièrement pour des taux élevés en azote, car le nitrure de silicium est particulièrement réfractaire. C'est pourquoi un pic si bien défini et apparaissant si brusquement est observé aussi bien pour les spectres *RMN* du silicium que de l'aluminium (respectivement à -55 ppm et -97 ppm). Dans le cas de l'aluminium, les tétraèdres AlN_4 (présents dans le cristal AlN) sont habituellement attendus à des déplacements chimiques plus élevés de l'ordre de 115 ppm [226], il est donc possible qu'il s'agisse plutôt d'un oxynitrure d'aluminium.

De la même manière, les tétraèdres AlO_4 vont petit à petit être convertis en tétraèdres AlO_3N puis en tétraèdres AlO_2N_2 à mesure que le taux en azote augmente *Figure II-15*. Ce dernier a notamment pu être observé grâce aux hauts champs dont le *CEMHTI* est équipé. Les proportions des polyèdres AlO_5 et AlO_6 sont particulièrement faibles et ne semblent pas varier avec le taux en azote, et sont d'environ 5 et 1 % respectivement. Il est alors difficile de savoir si l'azote s'introduit aussi dans les polyèdres de hautes coordinations AlO_5 et AlO_6 de par leurs faibles proportions, bien que cela soit fort probable.

Il peut maintenant être intéressant de s'attarder sur les proportions relatives de ces unités structurales pour les différents taux d'azote. En effet, il a pu être rapporté dans la littérature que l'azote se lierait préférentiellement plutôt au silicium qu'à l'aluminium [152]. Afin de discuter ce point, on peut calculer les proportions relatives de ces tétraèdres dans le cas où la distribution de l'azote serait aléatoire dans le réseau vitreux, et les comparer aux mesures expérimentales *Figure II-16*.

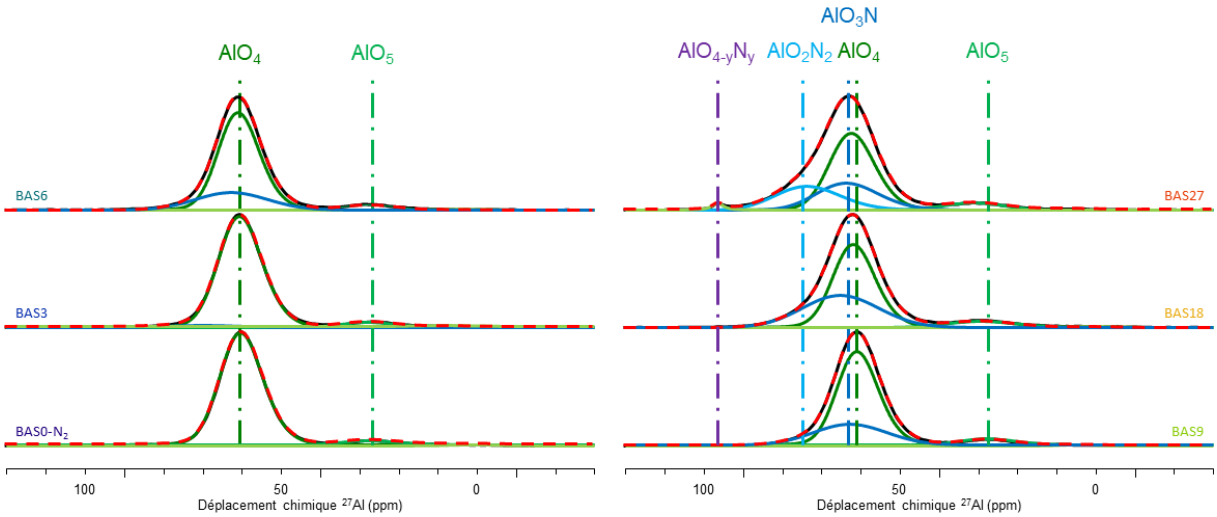

Figure II-15 : Participation des différentes unités Al(O, N)$_x$ au signal RMN du ^{27}Al. Les courbes noires représentent les mesures expérimentales, et celles en pointillés rouges les simulations.

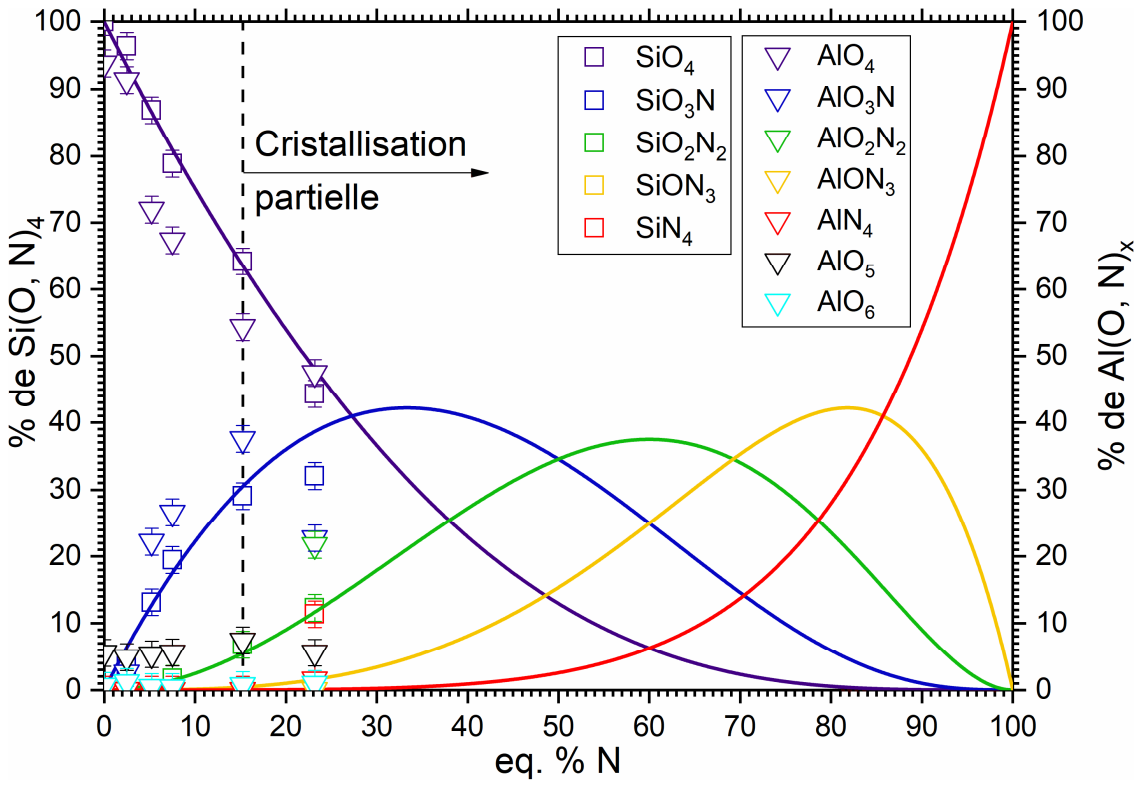

Figure II-16 : Proportion des différentes unités Si(O, N)$_4$ et Al(O, N)$_x$ pour différents taux en azote. Les courbes pleines représentent une distribution aléatoire des unités (Si, Al)(O, N)$_4$.

De par la similarité entre les proportions mesurées expérimentalement et celles calculées, il semblerait alors que l'azote substitue en effet l'oxygène de manière aléatoire dans le réseau vitreux. Les écarts observés dans le cas des unités $Al(O, N)_x$ découlent probablement de la complexité des spectres ^{27}Al.

Cette figure permet par ailleurs de comprendre pourquoi aucun tétraèdre $SiON_3$ n'a été observé dans ces verres : les taux en azote étaient bien trop faibles pour que ces derniers soient décelés par *RMN*, et ils n'ont pu être observés que dans des verres particulièrement riches en azote [152].

En revanche, il semblerait que l'azote ait un effet inattendu sur l'environnement de toutes les unités structurales. En effet, à mesure que le taux en azote augmente, le déplacement chimique de toutes les unités structurales augmente, y compris celles pourtant purement oxydes. L'azote a donc bien sûr un effet direct sur la structure des verres oxyazotés notamment en augmentant la réticulation du réseau vitreux en se liant aux formateurs de réseau. Mais il semblerait qu'il ait aussi un effet indirect sur l'environnement à courte et moyenne distance du silicium et de l'aluminium, et ce jusqu'à altérer l'environnement des unités purement oxydes SiO_4 et AlO_4 *Figure II-17* :

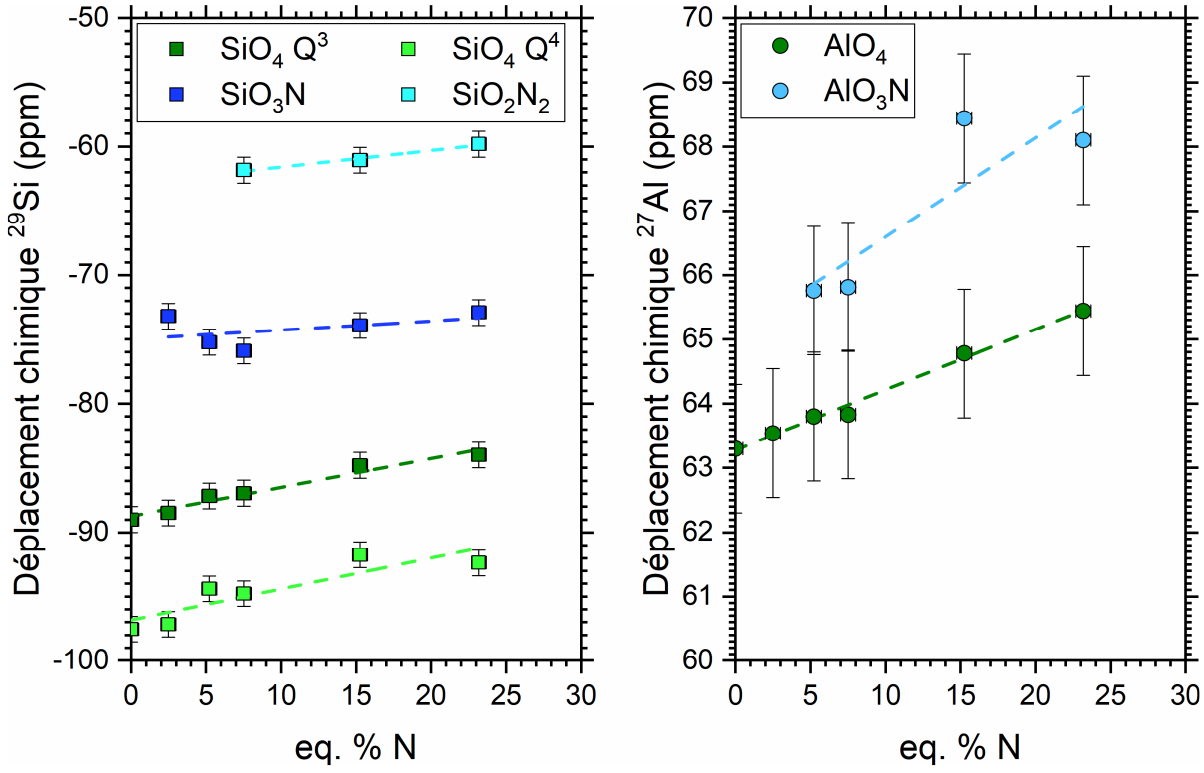

Figure II-17 : Déplacement chimique des différentes unités structurales des verres étudiés pour plusieurs taux d'azote.

Ceci pourrait découler d'une modification des angles de liaison (Si, Al)-(O, N)-(Si, Al), ce qui aurait alors une incidence sur l'ensemble des atomes de silicium et d'aluminium, mais de plus amples analyses structurales serait nécessaires pour approfondir ce point.

Enfin, des mesures *RMN* ^{11}B ont été réalisées sur l'un de ces verres oxyazotés *Figure II-18*. Il existe dans ce verre du bore en coordinence 3 mais aussi en coordinence 4, ce qui est couramment observé dans les verres d'oxydes. Cela veut donc dire que le creuset en BN a en partie réagi avec la fonte et s'est introduit dans les verres. Étant donné que la proportion de bore est très faible, il est difficile de déterminer quelles espèces sont précisément à l'origine de ce signal. Cependant, à en juger par le signal complexe entre 10 et 30 ppm, il existe très probablement des unités structurales $B(O, N)_x$ oxyazotées et/ou azotées (avec x = 3 et/ou 4).

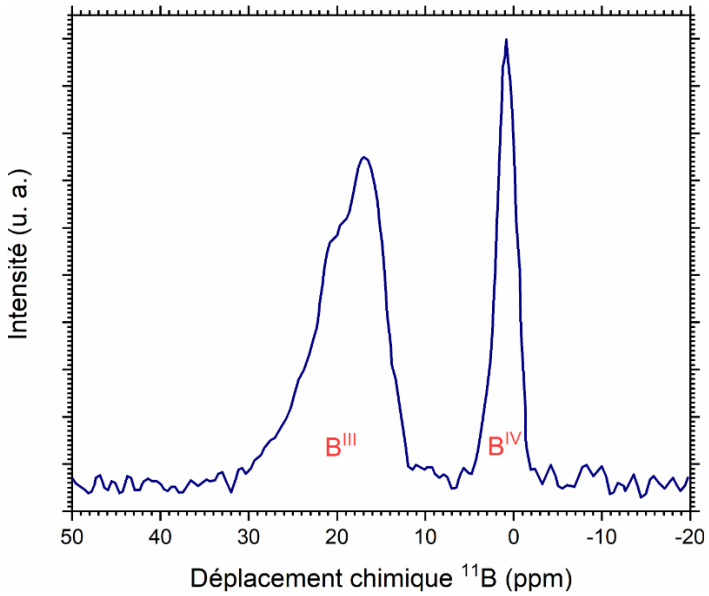

Figure II-18 : Spectre RMN ^{11}B du verre BAS9.

2. 2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet de renseigner notamment sur les modes de vibrations dans les matériaux. Dans le cas des verres, les spectres peuvent être grossièrement séparés en différentes régions [227 228]. Par exemple dans la zone intermédiaire (d'environ 250 à 700 cm^{-1}), la position de certains modes de vibration notamment de l'oxygène a pu être corrélé à des distributions d'angles de liaison Si-O-Si dans des verres SiO_2 – Na_2O. La zone des hautes fréquences (d'environ 700 à 1300 cm^{-1}) quant à elle permet de renseigner sur la distribution des différentes unités Q^n dans les verres silicatés. Cependant, il est fréquent que la quantification de ces unités soit différente en fonction de la méthode spectroscopique utilisée (Raman ou *RMN*) [229], ce qui est source de débats dans la littérature.

Les spectres [c] ont été collectés à l'aide d'un spectromètre LabRAM HR Evolution avec un laser d'une longueur d'onde de 632,818 nm, une focale de 800 mm, et un réseau de 600 traits·mm^{-1}. Les spectres non-polarisés (*VH*) des verres, dans lesquels les modes de vibrations des cations sont les plus actifs [228 230], sont représentés en *Figure II-19*.

[c] Je remercie sincèrement Alain Moréac de l'Institut de Physique de Rennes (*IPR*) pour avoir réalisé les mesures des spectres Raman, ainsi que Bernard Hehlen de l'Université de Montpellier pour l'analyse des résultats.

Tout d'abord, la présence des particules métalliques dans les verres oxyazotés dont notamment le silicium, va obstruer les spectres Raman des verres et ce d'autant plus que leur proportion est élevée, et donc que le taux en azote dans les verres est élevé. En fonction de la nature de ces particules, plusieurs pics vont être observés par exemple à 150 cm^{-1} (silicium amorphe a-Si), 300 cm^{-1} (silicium cristallisé c-Si) ou encore à 520 cm^{-1} [231].

On peut relever un profond changement des intensités relatives des différents modes de vibration dans la 800 – 1150 cm^{-1} à mesure que le taux en azote augmente. En effet, les modes de vibration actifs dans cette région correspondent aux différentes unités Q^n présentes dans les verres silicatés. Typiquement, les domaines de déplacement Raman pour les unités Q^4 sont de l'ordre de ~ 1150 cm^{-1}, pour les unités Q^3 de ~ 1050 à 1100 cm^{-1}, pour les unités Q^2 ~ 950 cm^{-1}, et de ~ 800 à 900 cm^{-1} pour les unités Q^1 et Q^0.

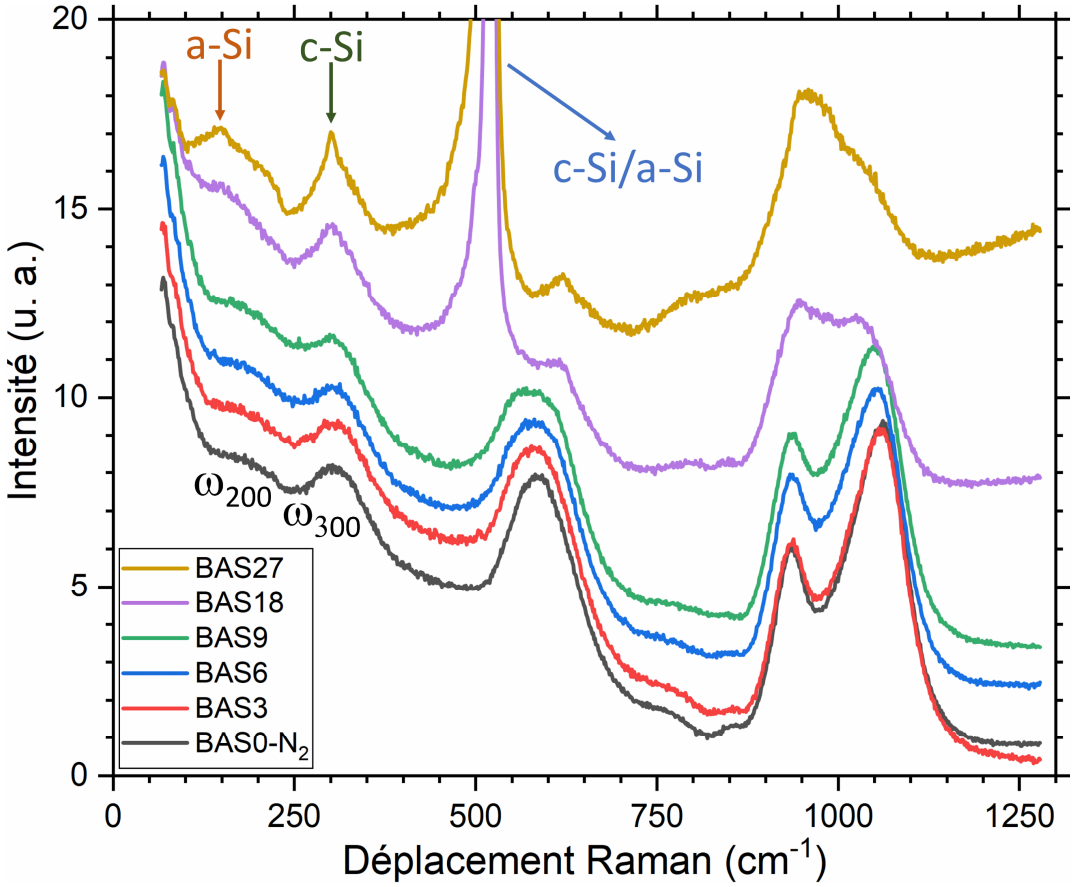

Figure II-19 : Spectres Raman VH des différents verres étudiés dans ce chapitre.

Pour le verre sans azote BAS0-N_2, les proportions des unités Q^2 et Q^3 seraient alors de l'ordre de 30 et 70 % respectivement, alors que les proportions des unités Q^n déterminées par *RMN* étaient de 87 % d'unités Q^3 et 13 % d'unités Q^4. Comme dit précédemment, il existe souvent des écarts entre les proportions de ces unités structurales lorsqu'elles sont mesurées soit par spectroscopie Raman soit par *RMN*. Ici, les valeurs déterminées par *RMN* sont bien fidèles à la stœchiométrie du verre (et notamment au nombre d'atomes d'oxygène non-pontant *NBO*) contrairement à celles déterminées par spectroscopie Raman.

La quantification des proportions des unités Q^n de verres oxyazotés par spectroscopie Raman a été rapportée dans la littérature [232], mais cette dernière est particulièrement hasardeuse. En effet, l'azote aura une incidence directe sur la position ainsi que sur l'intensité des modes de vibrations de ces unités, d'autant plus que dès l'introduction de l'azote, les modificateurs de réseau pourront aussi bien former des liaisons avec des atomes d'oxygène (*NBO*) qu'avec des atomes d'azote (*NBN*). De ce fait, la mesure seule des spectres Raman des verres oxyazotés ne permet pas de déterminer les proportions des unités Q^n.

L'azote semble aussi modifier certaines régions des spectres, notamment par l'apparition d'un mode de vibration vers 560 cm^{-1}, mais d'autres approches dont notamment des simulations moléculaires sont nécessaires pour interpréter correctement la nature de ces derniers.

En revanche, l'azote a une nette incidence sur les modes de vibrations relatifs aux modificateurs de réseau. En spectroscopie Raman, le mode de vibration à 200 cm^{-1} (ω_{200}) est lié aux cations ayant un rôle de modificateurs de réseau ou bien de compensateurs de charge, tandis que celui à 300 cm^{-1} (ω_{300}) est principalement lié aux cations ayant uniquement un rôle de modificateurs de réseau. En prenant en compte les modes de vibration du silicium cristallin et amorphe, on peut voir que l'aire du mode ω_{300} diminue à mesure que le taux en azote augmente dans ces verres *Figure II-20*, ce qui sous-entendrait alors que les modificateurs de réseau adoptent graduellement un rôle de compensateurs de charge à mesure que le taux en azote augmente.

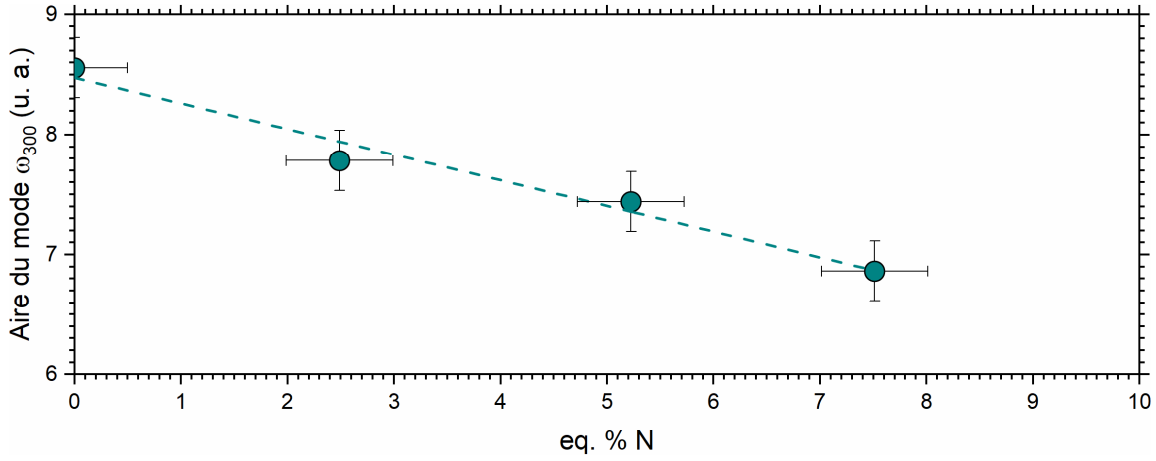

Figure II-20 : Aire du mode ω_{300} des verres BAS0-N_2, BAS3, BAS6 et BAS9.

Ceci est cohérent avec les changements structuraux induits par l'azote : en effet, l'azote est plus chargé négativement que l'oxygène (-3 contre -2 respectivement). Ainsi, lorsqu'un atome d'azote va substituer un atome d'oxygène d'un tétraèdre SiO_4 pour former un tétraèdre SiO_3N, la charge négative locale de ce tétraèdre va augmenter de -4 à -5. Ainsi, pour compenser cet excès de charge, les cations Ba^{2+} vont se rapprocher des tétraèdres. Ce mécanisme est analogue à ce qui peut être observé dans les verres aluminosilicatés, où les modificateurs de réseau vont se rapprocher plutôt des tétraèdres AlO_4 que des tétraèdres SiO_4 (chargés -5 et -4 respectivement).

2. 3. *EXAFS*

La spectroscopie *EXAFS* (« Extended X-ray Absorption Fine Structure ») permet de renseigner sur l'environnement local des différents éléments dans un milieu. La connaissance de l'environnement local de l'azote et des ions Ba^{2+} permettrait d'appuyer ou non le changement du rôle du baryum dans la structure des verres oxyazotés qui a été proposé précédemment, lorsque l'azote s'introduit dans le réseau vitreux. Des mesures préliminaires ont été réalisées sur les échantillons BAS0-N_2 et BAS18, et le facteur de structure $S(Q)$ de ces deux verres est représenté en *Figure II-21*. Les signaux des deux verres sont très similaires, bien que celui du verre BAS18 soit très légèrement décalé vers de plus petites valeurs de Q. Cependant, la résolution du signal diminue fortement passé 12 $Å^{-1}$, et la résolution dans l'espace réel est alors elle aussi diminuée.

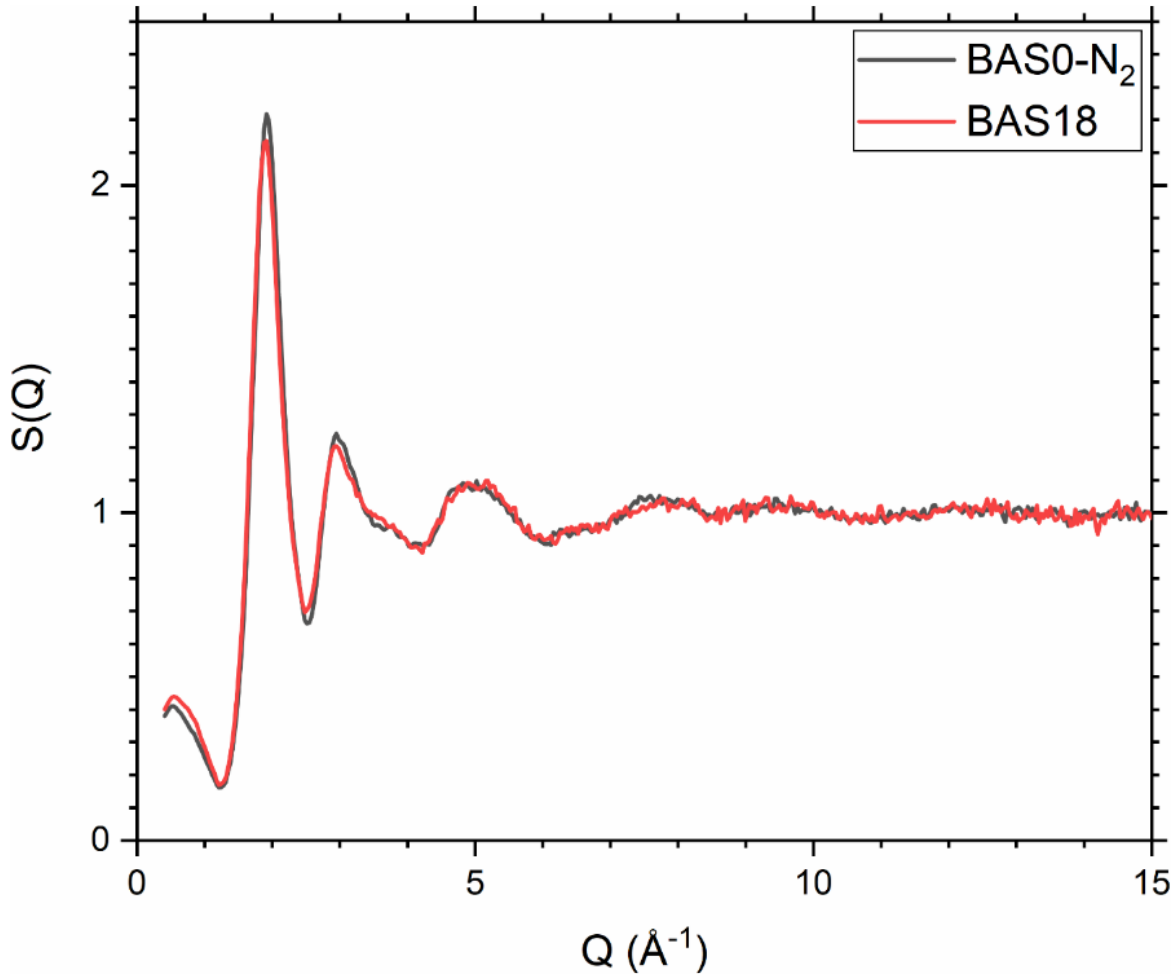

Figure II-21 : Facteurs de structure des verres BAS0-N_2 et BAS18 obtenus par EXAFS.

La fonction de distribution de paires (*PDF*) des deux verres est quant à elle représentée en *Figure II-22* [d] :

[d] Ces mesures ont été réalisées par Laurent Cormier à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (*IMPMC*), que je remercie sincèrement.

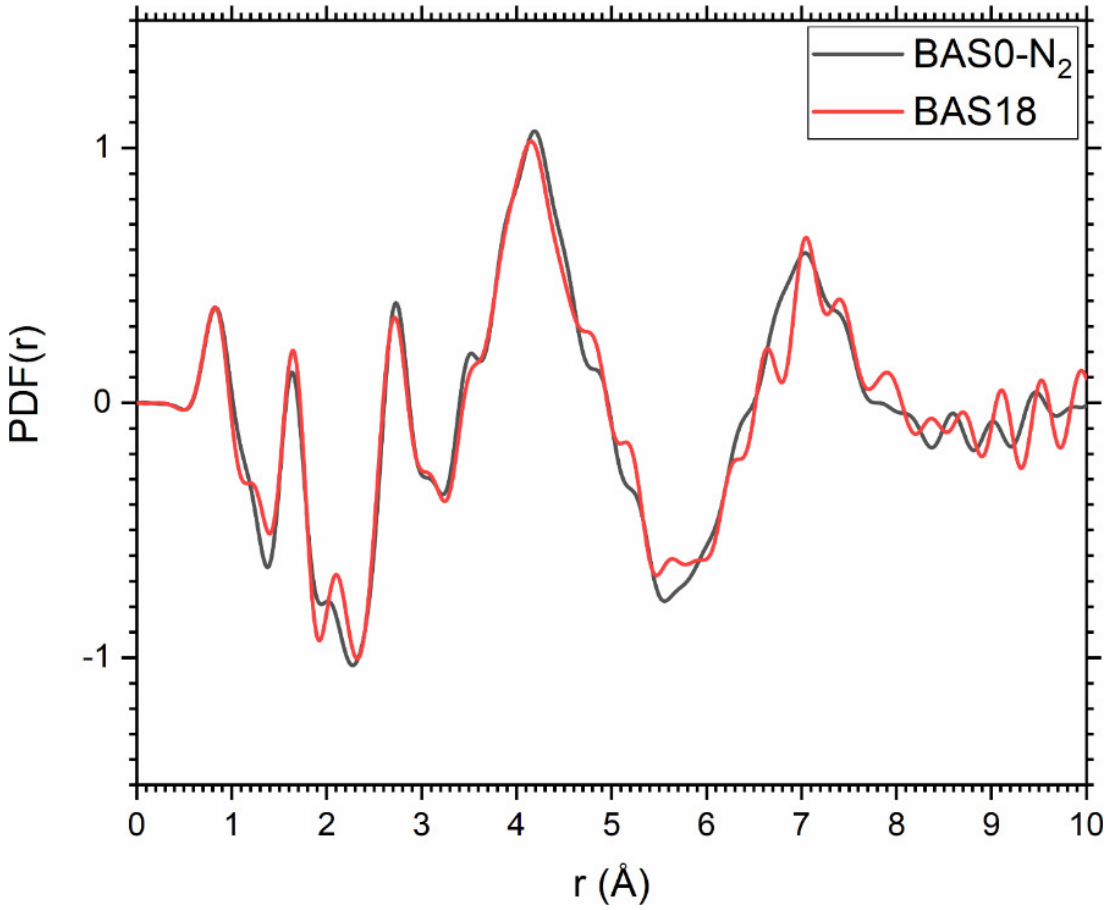

Figure II-22 : Fonctions de distribution de paires des verres BAS0-N_2 et BAS18 obtenues par EXAFS.

Cette fonction traduit la distance à laquelle les différents éléments se situent les uns par rapport aux autres dans le matériau. Par exemple, le premier pic à ~ 1,6 Å correspond dans les verres silicatés à la distance Si-O la plus fréquente, autour de laquelle il existe une certaine dispersion. Ici, ce pic est légèrement décalé vers de plus grandes distances car d'autres liaisons plus grandes sont aussi présentes, comme des liaisons Al-O (1,74 Å).

Lorsque le taux en azote augmente de 0 à 15 eq. % N, la position du maximum de ce premier pic se décale très légèrement vers de plus grandes distances, de 1,64 à 1,65 Å, ce qui découle directement du fait que la longueur de liaison Si-N est plus grande que celle de la liaison Si-O (1,72 contre 1,61 Å). De la même manière, la longueur de liaison Al-N est plus grande que celle de la liaison Al-O (1,85 contre 1,74 Å).

Par ailleurs, on peut relever que le signal du verre oxyazoté est bien plus saccadé que celui du verre d'oxydes. Ceci pourrait directement être lié à la pluralité d'environnements nouveaux que va générer l'azote dans le réseau vitreux (environnements oxydes + oxyazotés).

Afin de l'améliorer, on peut alors envisager des mesures de diffusion de neutrons, qui permettraient d'obtenir des facteurs de structure plus fins jusqu'à de plus grandes valeurs de Q, et finalement une meilleure résolution dans l'espace réel.

2. 4. Diffusion de neutrons

La diffusion de neutrons permet de connaître les distances entre les éléments au sein d'un matériau ainsi que leur nombre de coordination. La connaissance de ces derniers est un point clé pour comprendre les interactions entre l'azote et les modificateurs de réseau dans les verres oxyazotés.

Cependant, les dernières mesures de diffusion de neutrons dans les verres oxyazotés ont été réalisées il y a presque 20 ans, et le panel d'échantillons étudiés était restreint [144 145 180]. Les verres BAS0-N_2 et BAS18 ont pu être analysés à l'Institut Laue-Langevin (*ILL*) sur la chaîne D4 [e]. Les mesures ont été réalisées à température ambiante dans des cuves en vanadium de 7 mm de diamètre. La largeur du faisceau était de 12 mm, de longueur d'onde 0,4968 Å. Les contributions de la cuve vide et de l'instrument vide ont été soustraites au signal final.

Le vecteur de diffusion Q peut alors être déterminé à partir de l'angle de diffusion θ pour une longueur d'onde λ donnée selon :

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta) \qquad \text{(II-2)}$$

Les facteurs de structure des deux verres sont représentés en *Figure II-23* :

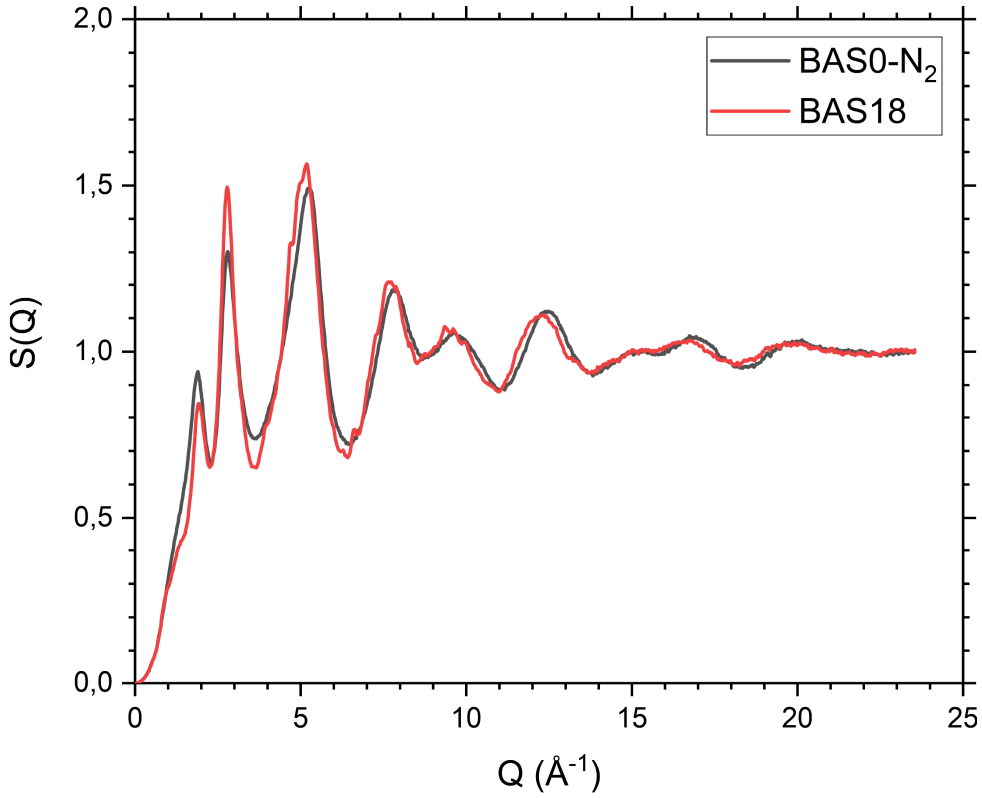

Figure II-23 : Facteurs de structure des verres BAS0-N_2 et BAS18 obtenus par diffusion de neutrons.

[e] Ces mesures ainsi que leurs interprétations ont été réalisées par Gabriel Cuello de l'*ILL*, que je remercie.

On peut ainsi calculer la fonction de distribution radiale RDF, qui renseigne sur le nombre d'atomes situés dans une coquille s'étendant de r à $r + dr$ autour d'un atome considéré :

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} Q(S(Q) - 1) \sin(Qr)\, dQ \qquad \text{(II-3)}$$

avec ρ la densité moyenne. Les fonctions de distribution radiale des deux verres sont représentées en *Figure II-24*. On peut remarquer que l'ensemble du signal est décalé vers de plus grandes distances lorsque l'azote s'introduit dans le réseau vitreux, aussi bien à l'échelle des tétraèdres (Si, Al)(O, N)$_4$ (décalage du premier pic de 1,63 à 1,64 Å), qu'au niveau de la première sphère de coordination de Ba^{2+} (pic à ~ 2,7 Å). Autrement dit, la diffusion de neutrons révèle directement la présence de liaisons entre l'azote et les modificateurs de réseau.

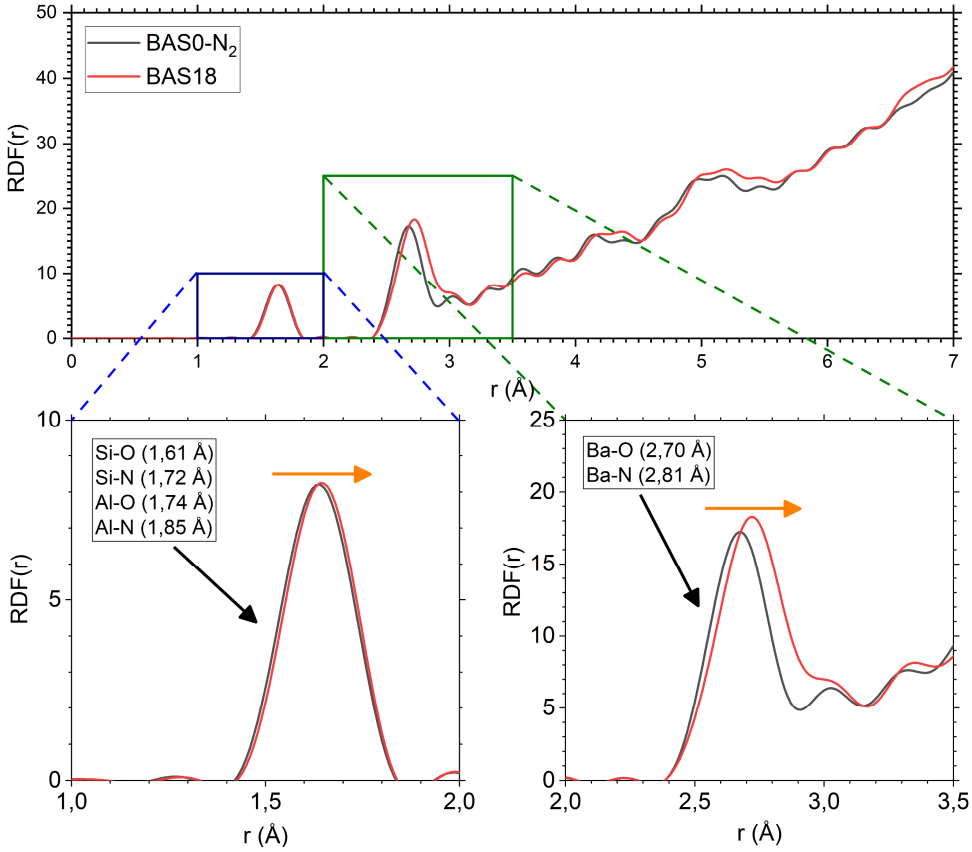

Figure II-24 : Fonctions de distribution radiale des verres BAS0-N$_2$ et BAS18 obtenues par diffusion de neutrons.

Malheureusement, il est difficile d'analyser ces données plus en profondeur. En effet, des mesures plus longues jusqu'à de plus grandes valeurs de Q auraient permis d'obtenir des facteurs de structures plus résolus et donc des RDF plus précises. De plus, seuls deux échantillons ont pu être analysés. Mais surtout, il est difficile de déterminer le nombre de coordination des différents éléments (Ba, Si, Al, O, et N), principalement car le premier pic à ~ 1,6 Å comprend un grand nombre de composantes (liaisons Si-O, Si-N, Al-O et Al-N), et nous ne disposons pas d'assez d'éléments permettant d'identifier quantitativement la contribution au signal de chacune d'entre elles.

3. Propriétés mécaniques

Les différentes analyses structurales réalisées sur ces verres ont permis de mieux comprendre la distribution de l'azote au sein du réseau vitreux. De plus, il a été observé que l'échantillon le plus riche en azote BAS27 présente une quantité non-négligeable de Si_3N_4 cristallisé. La masse volumique ρ des verres a été mesurée en utilisant la méthode d'Archimède :

$$\rho_{matériau} = \rho_{eau} \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \qquad \text{(II-4)}$$

En pesant successivement chaque échantillon dans l'air m_{air} puis dans l'eau distillée m_{eau} à l'aide d'une balance OHAUS EX124, en relevant la température de l'eau afin de connaître sa masse volumique ρ_{eau}. De ces mesures, on peut déterminer le volume molaire V_m :

$$V_m = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \qquad \text{(II-5)}$$

avec x_i la fraction molaire et M_i la masse molaire de l'élément i. Ces mesures permettent de très clairement relever la rupture entre la tendance observée de 0 à 15 eq. % N, et l'échantillon avec 23 eq. % N, qui découle directement de la cristallisation de Si_3N_4 *Figure II-25* :

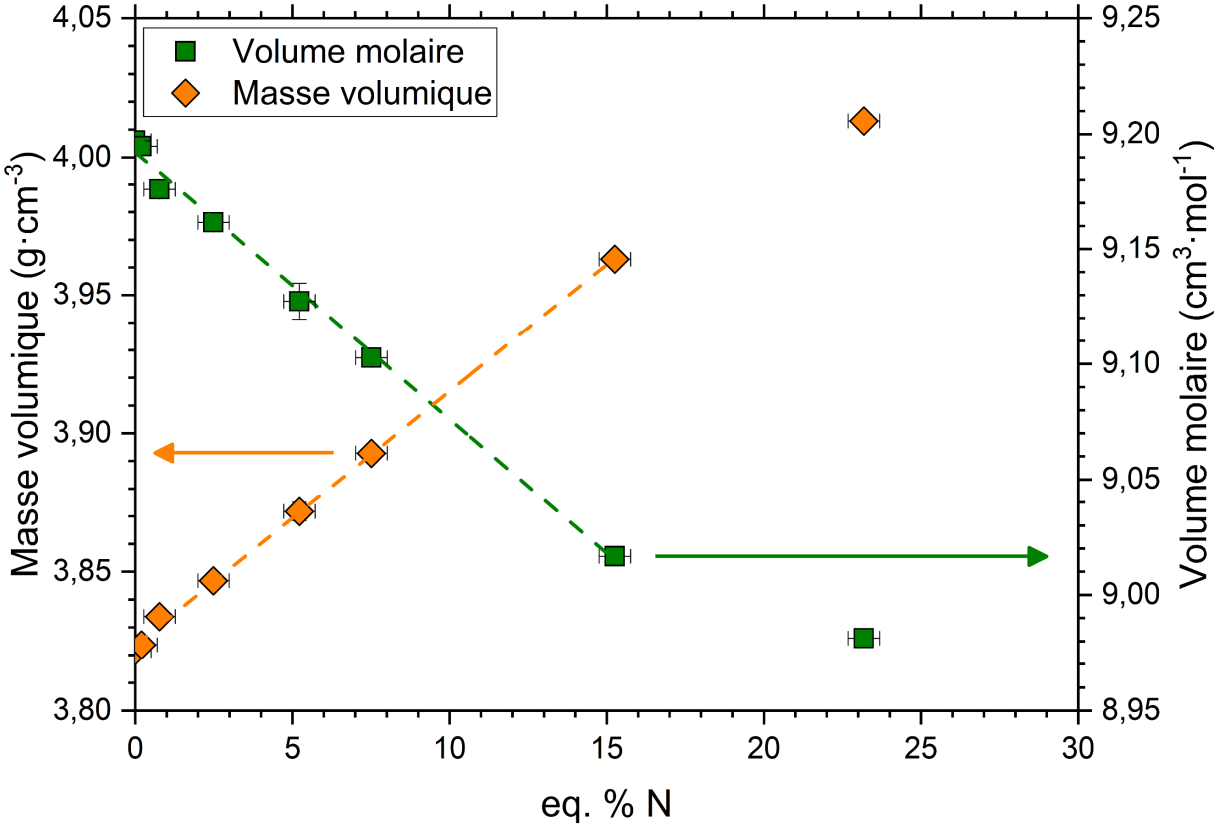

Figure II-25 : Masse volumique et volume molaire des verres étudiés dans ce chapitre.

3. 1. Échographie ultrasonore

3. 1. 1. Mesures

L'échographie ultrasonore permet de connaître rapidement, et de manière non-destructive, plusieurs propriétés mécaniques d'un matériau telles que son module d'élasticité E, son module de cisaillement G, son module d'élasticité isostatique K ou bien son coefficient de Poisson ν.

Pour ce faire, deux électrodes vont être utilisées afin de générer des ondes longitudinales et transversales au sein du matériau. Leurs vitesses de propagation au sein dudit matériau, respectivement V_l et V_t, peuvent alors facilement être mesurées à l'aide d'un oscilloscope en mesurant le temps entre deux oscillations :

$$V_l = \frac{2e}{t_l} \tag{II-6}$$

$$V_t = \frac{2e}{t_t} \tag{II-7}$$

où e est l'épaisseur du matériau, et t_l et t_t sont respectivement le temps entre deux oscillations d'ondes longitudinales et deux oscillations d'ondes transversales. Ainsi, on peut calculer le module d'élasticité E et le module de cisaillement G d'un matériau isotrope selon :

$$E = \rho \frac{3{V_l}^2 - 4{V_t}^2}{\left(\frac{V_l}{V_t}\right)^2 - 1} \tag{II-8}$$

$$G = \rho {V_t}^2 \tag{II-9}$$

De ces deux propriétés mécaniques, on peut ensuite connaître le coefficient de Poisson ν ainsi que le module d'élasticité isostatique K :

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \tag{II-10}$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \tag{II-11}$$

Les mesures ont été réalisées sur des éprouvettes présentant deux surfaces parallèles (> 3 cm^2) polies à 3 µm, d'une épaisseur au moins supérieure à 5 mm dont la valeur a été mesurée à l'aide d'un micromètre de haute précision. Les propriétés mécaniques mesurées sont représentées en *Figure II-26* et *Figure II-27* :

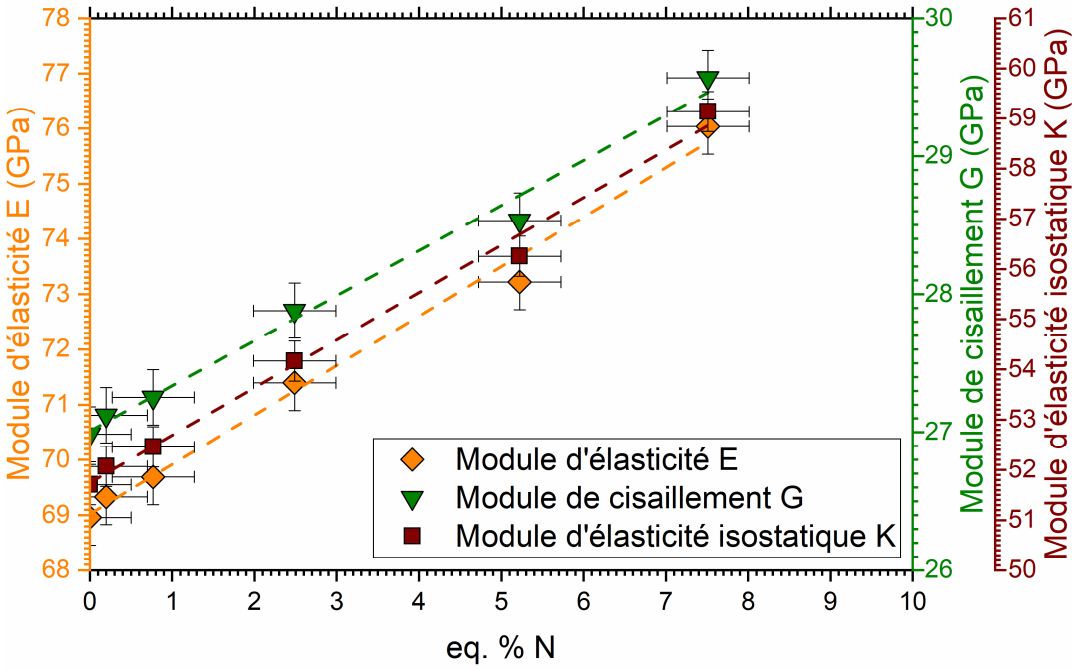

Figure II-26 : Modules d'élasticité, de cisaillement et d'élasticité isostatique de différents verres synthétisés dans ce chapitre.

Lors de la trempe d'un verre, la température chute brutalement dans l'ensemble du matériau, mais pas de manière homogène. En effet, la température à la surface de l'échantillon va diminuer plus rapidement que dans son volume. Ceci va générer des contraintes de compression en surface, et de traction dans le volume. Ces contraintes peuvent être relaxées en réalisant un recuit de l'échantillon, à une température proche de sa température de transition vitreuse.

Cependant, les recuits ont été réalisés trop loin de la température de transition vitreuse dans le cas de BAS18 et BAS27, les contraintes n'ont donc pas pu être relaxées assez rapidement ce qui a généré des fissures au sein de ces matériaux. De ce fait, plusieurs propriétés mécaniques dont notamment la ténacité ou encore les modules d'élasticité n'ont pas pu être mesurés pour ces deux matériaux.

Les propriétés mécaniques du verre non-azoté sont assez similaires à celle d'un verre à vitre (E = 72 GPa, G = 29 GPa). La valeur de chacune de ces propriétés augmente linéairement avec le taux d'azote, avec une augmentation d'environ 10 % lorsque le taux d'azote augmente de 0 à 8 eq. % N. Ceci est systématiquement observé dans la littérature, et ce quelle que soit la composition cationique des verres.

Les valeurs de ν rapportées dans la littérature dans le cas de verres silicatés oxyazotés s'étendent de 0,26 à 0,32. Cette propriété traduit la capacité d'un matériau à s'opposer à une modification de son volume. Par exemple, un matériau qui présenterait un ν = 0,5 serait dit incompressible, c'est-à-dire d'après l'équation (II-11) que $K \rightarrow \infty$. Pour ces verres, on peut relever que ν est d'autant plus grand que la densité d'empilement C_g est grande :

$$C_g = \frac{N_A \sum \frac{4}{3} \pi x_i {r_i}^3}{(\sum x_i M_i)/\rho} \qquad \text{(II-12)}$$

avec N_A le nombre d'Avogadro et r_i le rayon de l'ion i. Cette dernière traduit le volume effectif qu'occupent les différents éléments dans un matériau. Elle représente en quelque sorte le degré de vide qu'il existe dans ce matériau, ce degré de vide étant d'autant plus petit que la valeur de C_g tend vers 1. Dans le cas des verres métalliques, qui sont particulièrement denses, de grandes valeurs de C_g sont rapportées (~ 0,80 – 0,85), ce qui se traduit par des valeurs de ν tout autant élevées (0,35 – 0,40) [34]. Pour les verres oxyazotés, l'azote augmente considérablement la densité d'empilement, et l'on observe une augmentation directe du coefficient de Poisson.

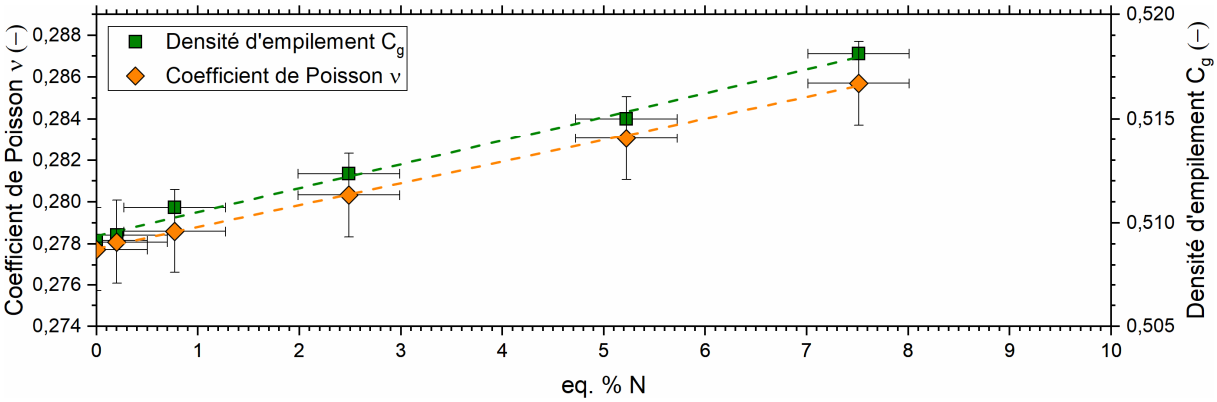

Figure II-27 : Coefficient de Poisson et densité d'empilement de différents verres synthétisés dans ce chapitre.

3. 1. 2. Modèles

Plusieurs modèles ont pu être proposés dans la littérature pour comprendre, et prédire, les propriétés mécaniques des verres. L'un des plus connus est le modèle de Makishima-Mackenzie [233], qui se base notamment sur la densité d'empilement ainsi que sur la densité volumique d'énergie ΔH_{ai}^V des verres. Cette dernière peut être calculée selon :

$$\Delta H_{ai}^V = \frac{\rho_i}{M_i} \Delta H_{ai} \qquad \text{(II-13)}$$

où ρ_i et ΔH_{ai} sont respectivement la masse volumique et l'énergie de dissociation molaire du composé i. Considérons, pour un composé A_xB_y, la réaction suivante :

$$A_xB_{y(s)} \longrightarrow x\, A_{(s)} + \frac{x}{2} B_{2(g)} \qquad \text{(II-14)}$$

où A et A_xB_y sont solides dans les conditions standard de température et de pression, tandis que B forme une molécule diatomique gazeuse B_2. Alors, ΔH_{ai} se calcule selon un cycle de Born-Haber telle que :

$$\Delta H_{ai} = x\Delta H_s(A) + \frac{y}{2}\Delta H(B_2) - \Delta H_f(A_xB_y) \quad \text{(II-15)}$$

avec $\Delta H_s(A)$ l'enthalpie de sublimation de A, $\Delta H(B_2)$ l'énergie de dissociation molaire de B_2, et ΔH_f l'enthalpie de formation du composé A_xB_y. Ainsi, cette approche permettrait d'estimer le module d'élasticité d'un verre à partir de sa composition nominale et de sa masse volumique selon :

$$E = 2C_g \sum f_i \Delta H_{ai}^V \quad \text{(II-16)}$$

où f_i est la fraction molaire du composé i. Cependant, cette approche présente plusieurs failles. Notamment, elle nécessite la connaissance de la masse volumique du matériau, ce qui fait de cette approche une méthode semi-empirique du calcul de E. De plus, les données thermodynamiques $\Delta H_s(A)$ et $\Delta H_f(A_xB_y)$ sont mal connues pour de nombreux composés. D'ailleurs, les enthalpies de formation utilisées sont celles des composés cristallins alors que cette approche concerne des matériaux amorphes. Cependant, utiliser les enthalpies de formation des composés amorphes serait difficilement réalisable, étant donné que certains matériaux n'ont jamais été rapportés dans un état amorphe massif (par exemple Li_2O). Ce modèle reste néanmoins encore souvent utilisé car il permet d'estimer, avec une certaine marge d'erreur, le module d'élasticité d'un verre.

Cependant dans le cas des verres oxyazotés, il existait un écart plus grand entre les valeurs mesurées et estimées par ce modèle que dans le cas des verres d'oxydes. Rocherullé *et al.* [234] ont proposé une extension de ce modèle, en utilisant le ratio de l'enthalpie libre de formation de l'azote monoatomique à l'état gazeux sur celle de l'oxygène à 298,15 K : $\frac{\Delta G_f^\circ(N_g)}{\Delta G_f^\circ(O_g)} = \frac{108,99}{54,99} = 1,98$, afin de prendre en compte l'excès de stabilisation énergétique induit par la substitution de l'azote dans le réseau vitreux. Ainsi, quand le composé i est un nitrure, la densité volumique d'énergie est calculée telle que : $\Delta H_{ai}^V = 1,98\frac{\rho_i}{M_i}\Delta H_{ai}$. Cette démarche permet au final d'obtenir un meilleur accord entre les valeurs de E mesurées et estimées.

En appliquant ces modèles aux verres synthétisés dans ce chapitre, on peut remarquer que la valeur de E du verre non-azoté n'est pas identique à la mesure expérimentale, mais est relativement comparable (écart de 9 GPa) *Figure II-28*. De plus, l'approche de Rocherullé *et al.* permet de bien mieux reproduire la tendance du module d'élasticité lorsque le taux équivalent en azote augmente de 0 à 8 eq. % N.

D'une autre manière, on peut tenter d'estimer le module d'élasticité isostatique K. Considérons un potentiel de type Lennard-Jones pour représenter l'énergie potentielle du système $U(r)$ [235] :

$$\Delta W = \frac{nU_o}{(m-n)}\left(\left(\frac{r_o}{r}\right)^m - \left(\frac{r_o}{r}\right)^n\right) \quad \text{(II-17)}$$

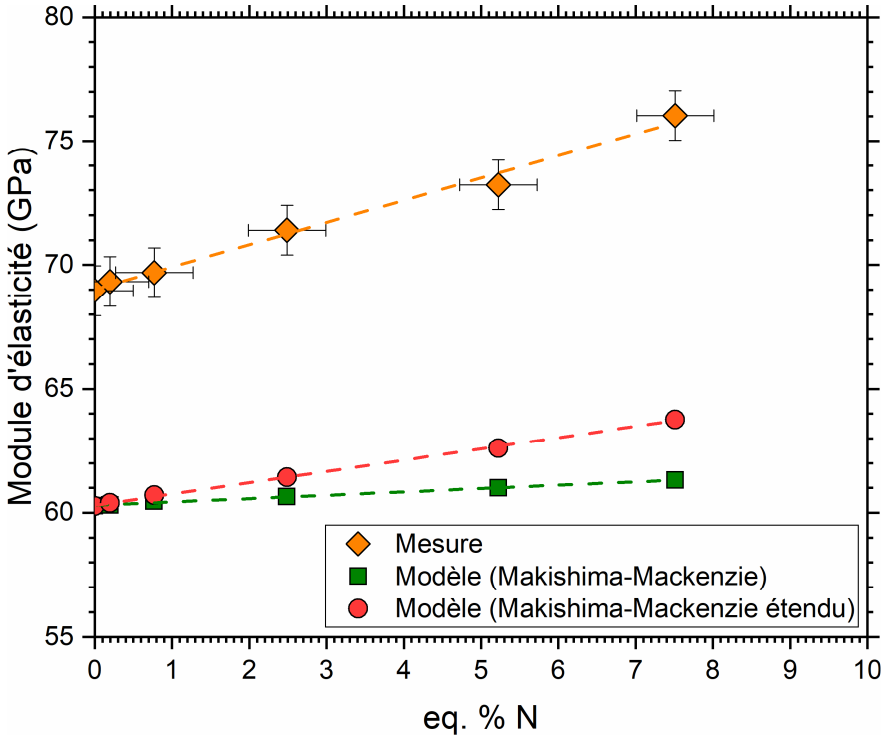

Figure II-28 : Modules d'élasticité de différents verres synthétisés dans ce chapitre, mesurés expérimentalement ou bien estimés par différents modèles.

où m et n sont respectivement les termes répulsifs et attractifs du système étudié. Dans les verres silicatés alcalins ou alcalino-terreux, mn est proche de 9 [34]. Si l'on considère ensuite ΔW le travail nécessaire pour produire une variation de volume dans un système :

$$\Delta W = \int_{V_o}^{V} -PdV \qquad \text{(II-18)}$$

avec P la pression. Sachant que :

$$P = -K\frac{\Delta V}{V_o} \qquad \text{(II-19)}$$

alors, si l'on considère que ce travail est égal à la variation d'énergie du système ΔU et que le système est à l'équilibre, on obtient l'expression de la première règle de Grüneisen :

$$K = V_o \left.\frac{\partial^2 U}{\partial {V_o}^2}\right|_{V_o} = \frac{mnU_o}{9V_o} \qquad \text{(II-20)}$$

Si U_o est l'énergie néccessaire pour briser la liaison chimique entre deux atomes, alors on peut définir par analogie $\langle U_o \rangle$ l'énergie de dissociation molaire et $\langle V_o \rangle$ le volume molaire. Ainsi, K peut finalement s'écrire :

$$K = \frac{mn\langle U_o \rangle}{9\langle V_o \rangle} \qquad \text{(II-21)}$$

où $\frac{\langle U_o \rangle}{\langle V_o \rangle}$ représente une densité volumique d'énergie. Ainsi, K est d'autant plus grand que le volume molaire est petit, et donc que la densité d'empilement C_g est grande. Par exemple, même si l'énergie de dissociation molaire de a-SiO_2 est particulièrement élevée par rapport à d'autres familles de verres (620 kJ·mol^{-1}), sa densité d'empilement est très faible. Ainsi, le module d'élasticité isostatique de β-Si_3N_4 est drastiquement supérieur à celui de a-SiO_2 (227 contre 33 GPa !) du fait d'une plus grande densité d'empilement (71 contre 46 %). En appliquant cette approche à différents verres oxyazotés [180, 188, 236–240], on peut remarquer que K augmente fortement avec la densité volumique d'énergie, ce qui découle directement de l'augmentation de C_g mais aussi potentiellement d'une augmentation de mn *Figure II-29*.

Par ailleurs, la densité volumique d'énergie augmente graduellement à mesure que le taux équivalent en azote augmente dans le binaire SiO_2 – Si_3N_4. Autrement dit, bien que l'énergie de liaison Si-N soit plus faible que l'énergie de liaison Si-O, l'augmentation de C_g dérivant de l'introduction de l'azote mène malgré tout à une augmentation de $\frac{\langle U_o \rangle}{\langle V_o \rangle}$.

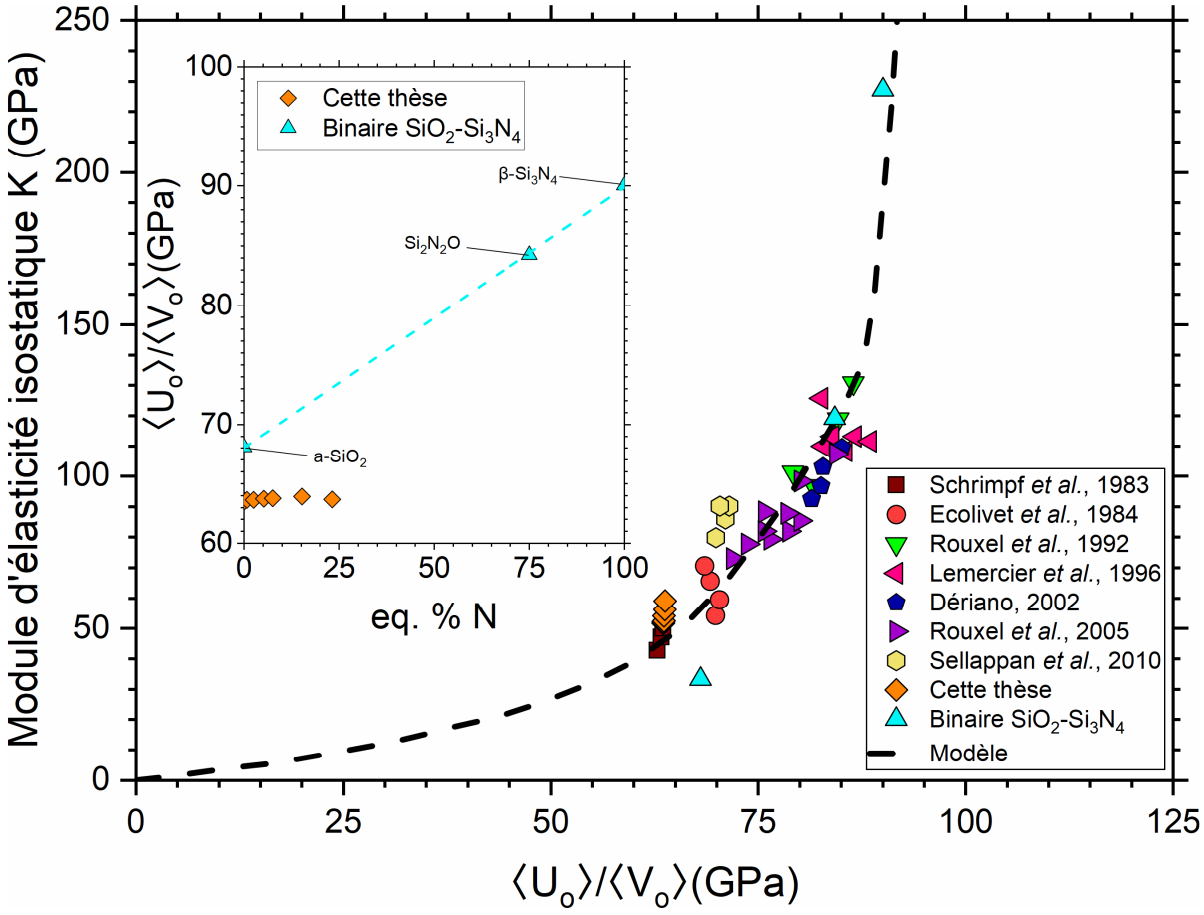

Figure II-29 : Module d'élasticité isostatique et $\frac{\langle U_o \rangle}{\langle V_o \rangle}$ de plusieurs verres oxyazotés synthétisés dans cette thèse ou rapportés dans la littérature [180, 188, 236–240]. Pour comparaison, ces données sont rapportées à des composés du binaire SiO_2 – Si_3N_4 : a-SiO_2, Si_2N_2O [241] et β-Si_3N_4. L'encart représente $\frac{\langle U_o \rangle}{\langle V_o \rangle}$ en fonction du taux équivalent en azote dans le binaire SiO_2 – Si_3N_4.

3. 2. Dureté

3. 2. 1. Définition et mesures

L'indentation est une technique qui, par l'application d'une contrainte mécanique, va générer une réponse élastoplastique de la part d'un matériau. La dureté H est la mesure de la déformation plastique, c'est-à-dire de la déformation irréversible, qu'a générée cette contrainte. Pour ce faire, des indenteurs de différentes géométries peuvent être utilisés (Vickers, Berkovich, Knoop). On peut différencier la microindentation de la nanoindentation, cette dernière se réalisant avec de très faibles forces. On utilisera ici un indenteur Vickers, qui est un indenteur de géométrie pyramidale à base carrée, avec un angle de 136° *Figure II-30* :

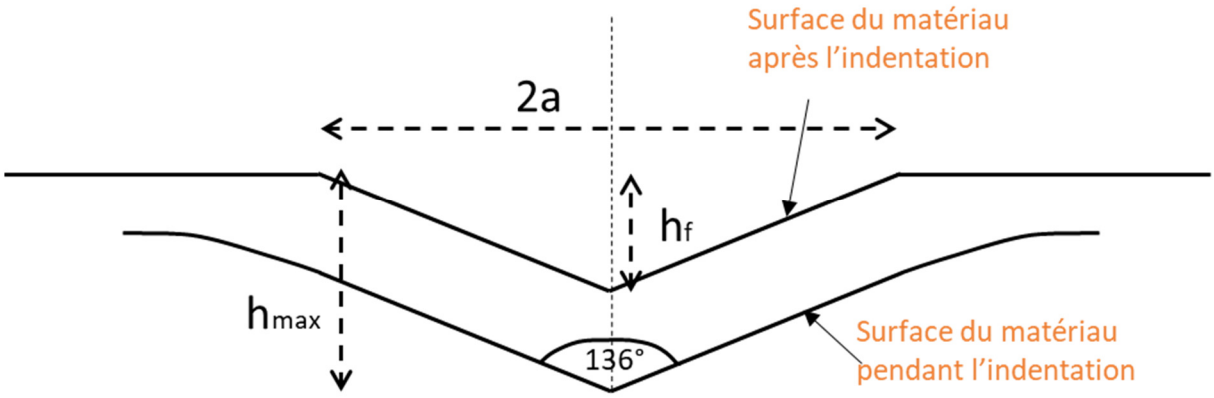

Figure II-30 : Vue latérale de la surface d'un matériau pendant et après une indentation Vickers, avec h_f la hauteur finale de l'empreinte après l'essai, et h_{max} la hauteur maximale de l'empreinte atteinte pendant l'essai.

Cette pointe va appliquer une force P (N) sur un échantillon plan, de manière à y laisser une empreinte dont on mesurera la diagonale $2a$ (m). De cette diagonale, on peut alors calculer la surface d'indentation projetée $2a^2$, afin de mesurer la dureté du matériau :

$$H = \frac{P}{2a^2} \qquad \text{(II-22)}$$

Cette dernière s'exprime alors en $N \cdot m^{-2}$, c'est-à-dire en Pa ou encore en $J \cdot m^{-3}$: il s'agit d'une densité volumique d'énergie. Lors de l'indentation, différentes fissures peuvent se former en fonction des forces appliquées, telles que des fissures radiales (aussi dites de Palmqvist), des fissures horizontales, des fissures médianes ou encore des fissures secondaires *Figure II-31* :

Dans le cas des verres oxyazotés, les valeurs de dureté rapportées (principalement obtenues lors d'essais d'indentation Vickers) s'étendent de 6 à 13 GPa, ce sont les valeurs de dureté les plus élevées de toutes les familles de verres. Pour comparaison, la dureté d'un verre à vitre est d'environ 6 GPa, là où certaines céramiques peuvent atteindre des duretés de l'ordre de 40 GPa par exemple pour le nitrure de silicium cubique γ-Si_3N_4 [242]. La dureté de ces verres augmente linéairement avec le taux d'azote, pour une composition cationique fixe.

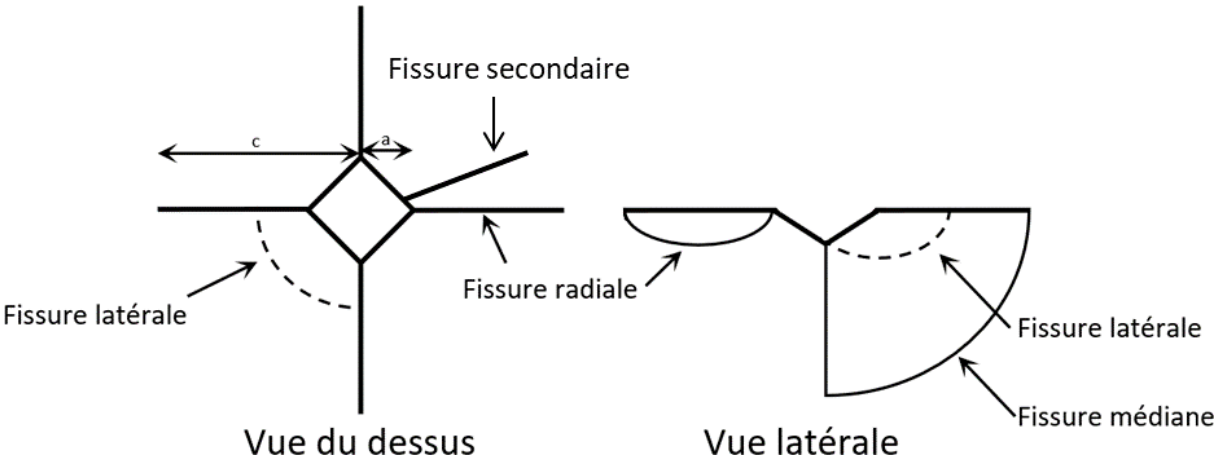

Figure II-31 : Schéma des fissures pouvant se former lors d'une indentation Vickers.

La dureté des différents verres a été mesurée, de même que celle d'un verre à vitre Planilux® (*VV*) et d'une céramique Si_3N_4 (Institut de Recherche sur les Céramiques (*IRCER*), α:β = 15:85) pour comparaison. Pour cette étude, différentes forces ont été appliquées : 50 mN, 100 mN, 500 mN, 1000 mN avec un indenteur Fischerscope HC100, et 9807 mN avec un indenteur Matsuzawa VMT-7S. Les temps de montée et descente en charge étaient de 20 s, avec un temps de maintien de 15 s. Enfin, les indentations ont été observées à l'aide d'un microscope optique de haute résolution Keyence VHX-S550E afin de mesurer la distance $2a$. Les valeurs de dureté sont présentées en *Figure II-32* :

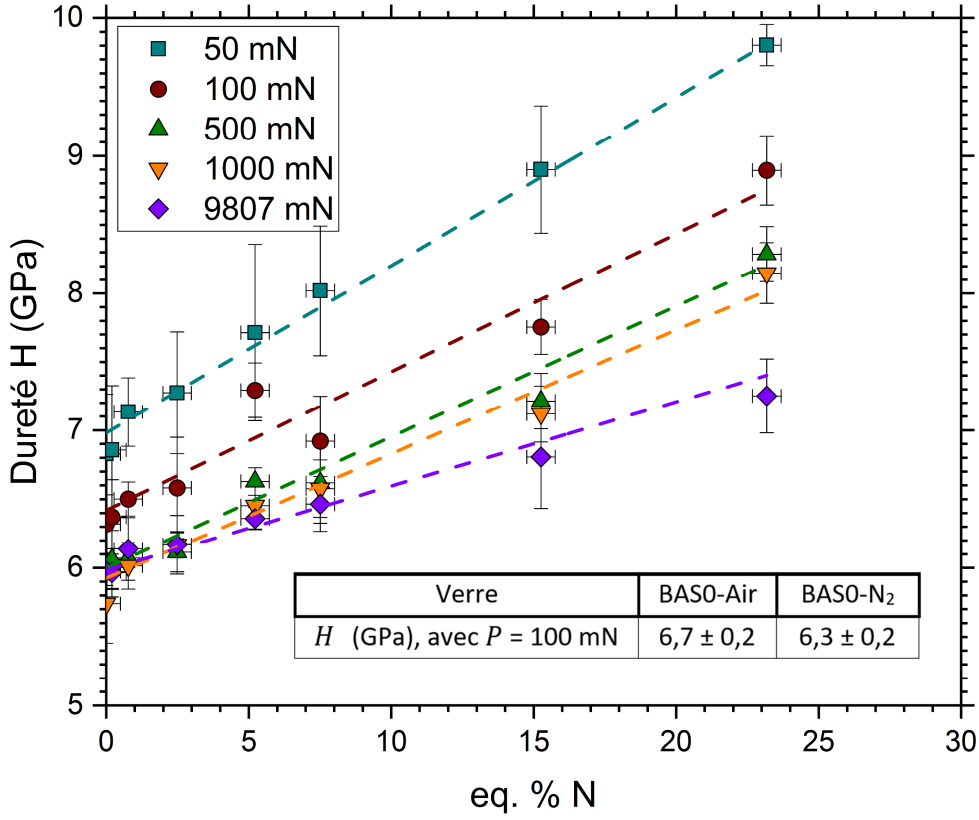

Figure II-32 : Dureté des différents verres étudiés dans ce chapitre, pour différentes forces.

Tout d'abord, on peut relever que la dureté du verre synthétisé sous air est plus grande que celle du verre synthétisé sous azote (6,7 contre 6,3 GPa). Il a été vu par *RMN* que le bore s'incorpore dans le verre sous la forme d'espèces oxydes, oxyazotées et/ou azotées. La dureté de a-B_2O_3 et celle de BN (en dehors du nitrure de bore cubique, dont la synthèse est ardue [243]) sont assez petites, de l'ordre de 1,5 et 0,1 GPa respectivement [244] [245]. Il est donc logique d'observer une légère diminution de la dureté lorsque le creuset se dissout partiellement dans le verre, même si les compositions initiales sont identiques.

Ensuite, la dureté des différents matériaux évolue linéairement avec le taux en azote, et ce quelle que soit la force utilisée (jusqu'à environ +40 % entre les verres à 0 et 23 eq. % N !). Cette tendance, indépendante de la composition cationique, avait été discutée notamment en lien avec la théorie des contraintes topologiques [246]. En effet, le nombre de contraintes additionnelles Δn induites par la substitution de l'oxygène par l'azote augmente linéairement avec le taux équivalent en azote, ce qui permettrait donc d'expliquer l'évolution linéaire de la dureté avec le taux équivalent en azote. Par ailleurs, la pente de H contre le taux équivalent en azote semble indépendante de la composition cationique.

L'augmentation de la dureté des verres oxyazotés avec le taux d'azote est communément attribuée à une augmentation de la densité d'empilement des verres, ainsi qu'à une plus grande réticulation du réseau vitreux du fait de la substitution de 3 atomes d'oxygène divalents par 2 atomes d'azote trivalents, ce qui compense alors le fait que l'énergie de la liaison Si-N est plus faible que celle de la liaison Si-O. Enfin, on peut remarquer que la dureté diminue petit à petit lorsque la charge augmente. Cet effet de taille appelé « *ISE* » (pour « Indentation Size Effect »), qui peut modifier la valeur de la dureté de plusieurs GPa, est amplement discuté dans la littérature mais est hors de portée de cette étude.

3. 2. 2. Courbes charge-profondeur

Le Fischerscope HC100 permet de suivre en temps réel la profondeur d'indentation ainsi que la force appliquée sur l'échantillon, et donc de tracer des courbes charge-profondeur pour chaque mesure *Figure II-33*. De la même manière que la taille de l'empreinte d'indentation diminue avec le taux d'azote, on observe par géométrie une diminution de la profondeur maximale d'indentation h_{max} pour une même force appliquée.

De nombreuses informations peuvent être extraites de ces courbes. En effet, le module réduit d'un matériau $E_r = \frac{E}{1-\nu^2}$ peut être mesuré à partir de la pente à la décharge, ainsi que de la géométrie et du module réduit de l'indenteur. Ces modules sont représentés en *Figure II-34*. On peut observer que E_r augmente lui aussi linéairement avec le taux équivalent en azote, avec une augmentation de + 23 % pour un taux équivalent en azote qui augmente de 0 à 23 eq. % N. Les valeurs mesurées par échographie ultrasonore et par indentation sont sensiblement identiques, et permettent donc d'appréhender les modules d'élasticité des échantillons avec 15 et 23 eq. % N.

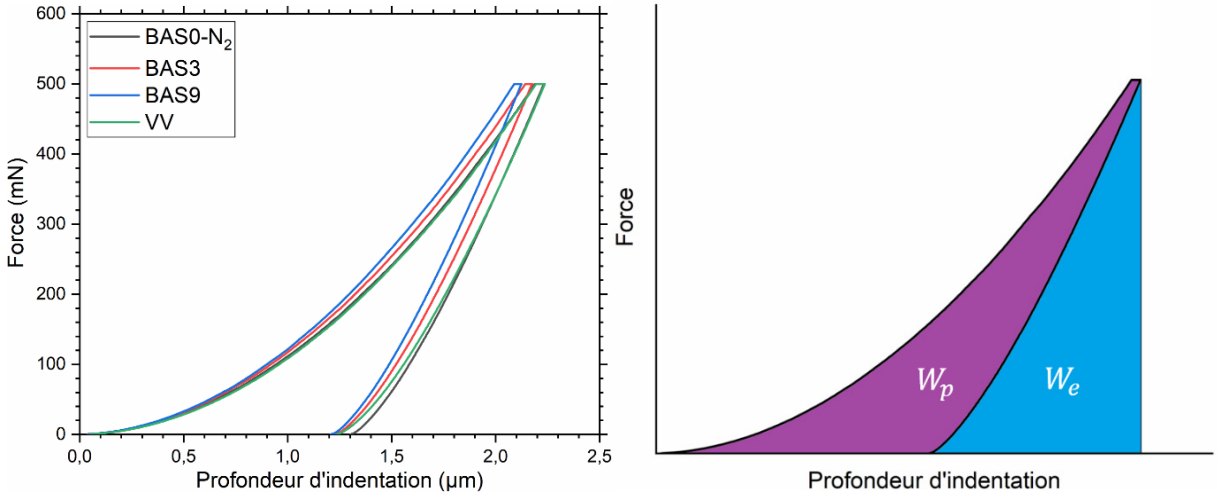

Figure II-33 : Courbes charge-profondeur des échantillons BAS0-N_2, BAS3, BAS9 et d'un verre à vitre (VV) avec une force maximale de 500 mN (gauche). Représentation des travaux plastiques et élastiques dans une courbe charge-profondeur (droite).

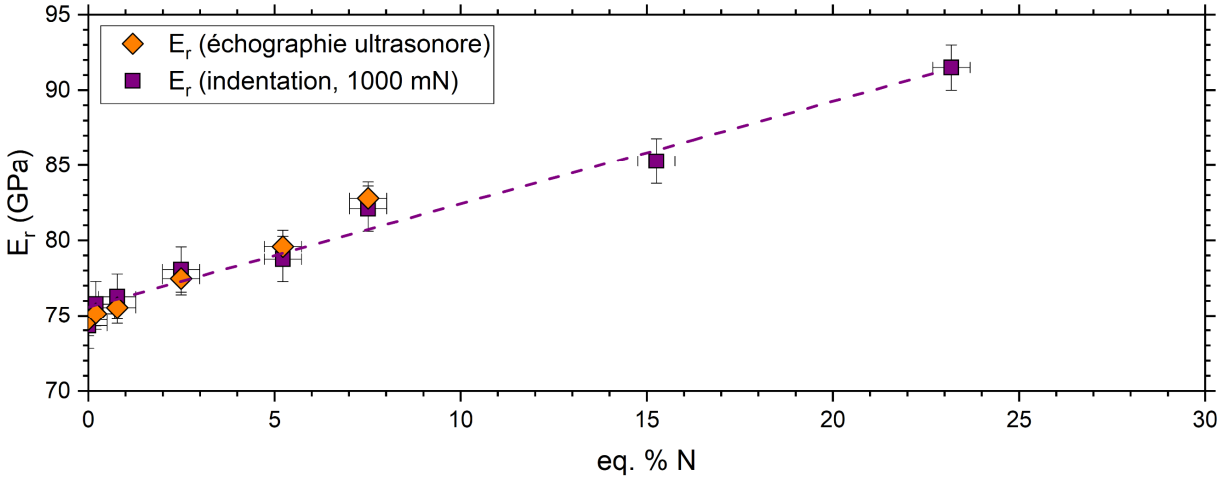

Figure II-34 : Modules réduits des différents verres synthétisés dans ce chapitre, mesurés par échographie ultrasonore (orange) ou par indentation (violet).

Ensuite, le travail plastique d'indentation W_p et le travail élastique d'indentation W_e peuvent être connus en intégrant ces courbes *Figure II-33*. Le travail élastique correspond à la réponse élastique du matériau à l'indentation, et est restitué lorsque l'indenteur se retire, ce qui se traduit par une hystérèse. Connaissant la géométrie de l'indenteur et la valeur finale de l'empreinte h_f , il est possible de calculer le volume V qui a été déplacé de manière irréversible. Ainsi, la connaissance seule de ces courbes permet de directement mesurer la dureté selon $H = \frac{W_p}{V}$. Les valeurs de dureté mesurées de cette manière sont légèrement inférieures à celles présentées précédemment, bien que la tendance avec le taux en azote soit similaire *Figure II-35*. Ceci pourrait directement découler d'une imprécision de l'indenteur menant à une surestimation de la valeur de h_f.

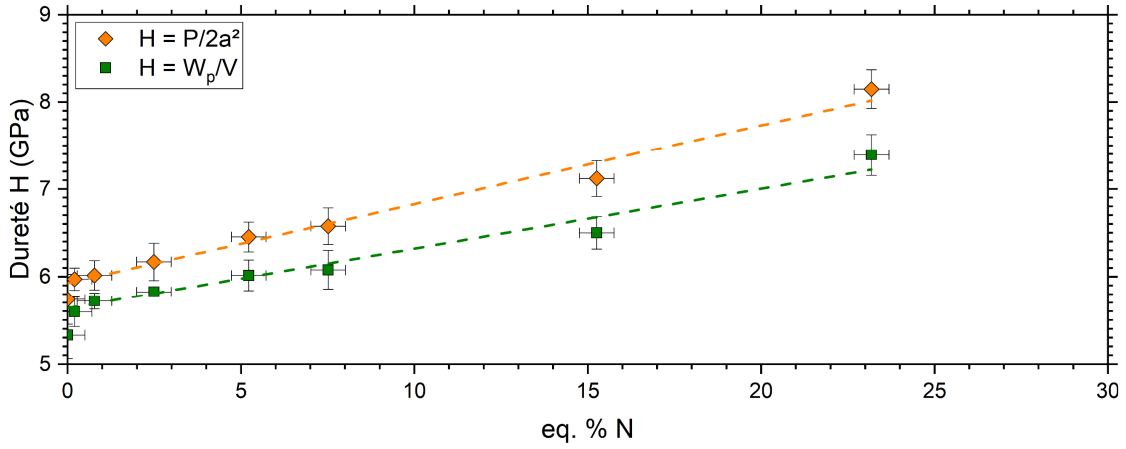

Figure II-35 : Dureté des différents verres déterminée à partir de la mesure de $2a$ (orange), ou à partir des courbes de charge-profondeur.

Enfin, on peut plus directement comparer les valeurs de W_p et W_e des différents matériaux *Figure II-36*. Lors d'une indentation, plusieurs mécanismes de déformation irréversible ont lieu, dont notamment la densification du matériau ainsi que l'écoulement par cisaillement. Dans le cas de la silice amorphe, c'est principalement le mécanisme de densification qui va être observé, notamment du fait de sa faible densité d'empilement [247]. Dans ces verres, on peut observer que W_p diminue à mesure que le taux équivalent en azote augmente, et ce peu importe la force appliquée. Une proposition permettant d'expliquer cette tendance serait qu'à mesure que la densité d'empilement augmente avec le taux d'azote, leur capacité à se densifier diminuerait, et donc W_p diminuerait. Néanmoins, d'autres mesures notamment par spectroscopie Raman [247] seraient nécessaires pour appuyer cette hypothèse.

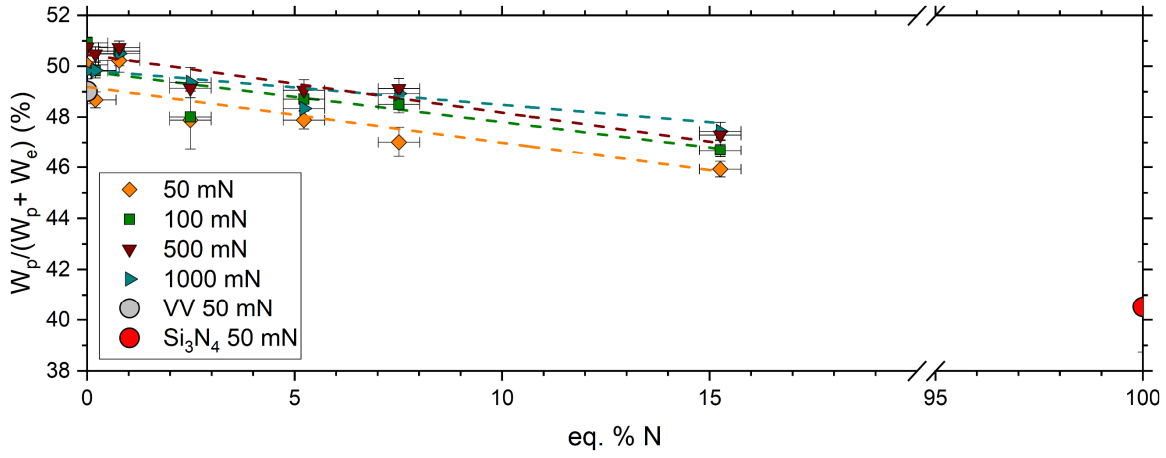

Figure II-36 : Proportion du travail plastique dans le travail total d'indentation pour les différents verres synthétisés dans ce chapitre, ainsi que pour un verre à vitre (VV) et une céramique Si_3N_4, pour différentes forces.

Les empreintes des indentations sont représentées en *Figure II-37*. Il semblerait que le nombre global de fissures diminue pour une force donnée lorsque le taux en azote augmente, mais une étude avec un plus large panel de mesures serait nécessaire pour appuyer ce point.

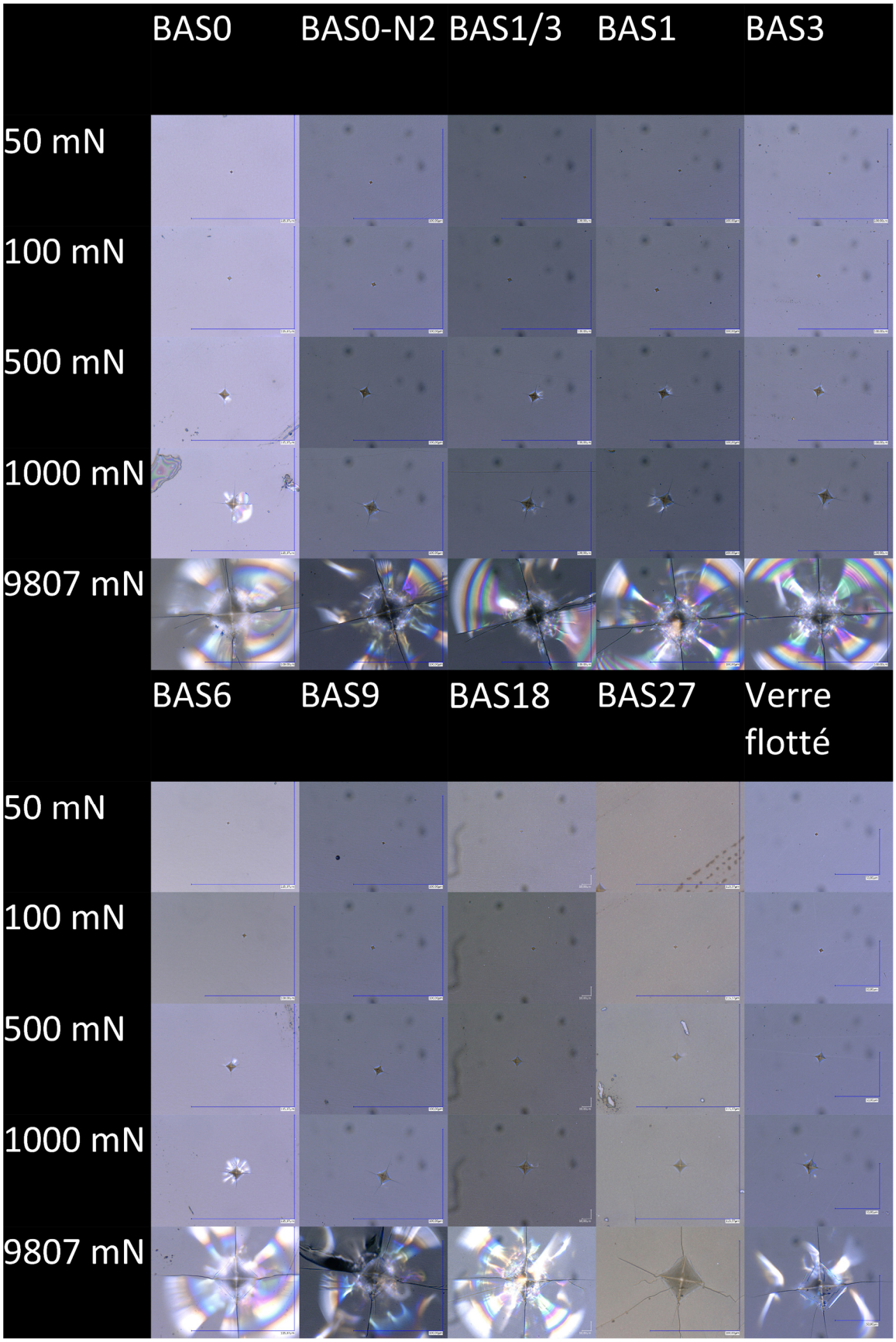

Figure II-37 : Photographies des indentations de différents verres synthétisés dans ce chapitre, ainsi que d'un échantillon de verre flotté.

3. 3. Viscosité

3. 3. 1. Définition et état de l'art

La viscosité est une propriété mécanique traduisant la résistance d'un fluide à son propre écoulement. Elle quantifie en quelque sorte la cohésion interne du fluide, et découle de différents mécanismes de réarrangement de la matière à l'échelle de quelques atomes ou groupes d'atomes. Son évolution avec la température est révélatrice de la structure qu'adoptent ces éléments entre eux. La viscosité est un processus thermiquement activé, et on peut alors écrire :

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \tag{II-23}$$

avec $\eta(T)$ la viscosité (Pa·s) à la température T, η_0 un facteur pré-exponentiel (Pa·s), R la constante des gaz parfaits (J·K^{-1}·mol^{-1}), et ΔG_a l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux (J·mol^{-1}). ΔG_a est l'énergie nécessaire pour i) réarranger localement le système ii) déplacer les éléments autour de ce système pour permettre sa réorganisation, et se définit alors comme :

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a \tag{II-24}$$

avec ΔH_a l'énergie d'activation apparente de l'écoulement visqueux (J·mol^{-1}) et ΔS_a l'entropie d'activation de l'écoulement visqueux (J·K^{-1}·mol^{-1}). En dérivant le logarithme népérien de la viscosité par rapport à l'inverse de la température à partir de l'équation (II-23), on peut exprimer pour un certain domaine de température :

$$\Delta H_a = R \left.\frac{\partial Ln(\eta(T))}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right|_{\sigma} \tag{II-25}$$

et donc déterminer ΔH_a expérimentalement. En considérant un modèle de Maxwell pour le phénomène de relaxation, on peut écrire une autre expression de la viscosité [248] :

$$\eta = \tau G \tag{II-26}$$

avec τ le temps de relaxation (s) correspondant à la durée de vie d'un groupe d'atomes avant de se réarranger, et G le module de cisaillement (Pa). Pour les verres étudiés, ce temps est de l'ordre de quelques dizaines de secondes à T_g.

La viscosité a été étudiée plusieurs fois dans des verres oxyazotés [221] [238] [162]. De la même manière que la T_g augmente avec le taux d'azote, la viscosité à une température T est d'autant plus grande que le taux en azote est élevé (pour une même composition cationique). D'autres propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité ou le module de cisaillement ont été étudiées en température pour des verres oxyazotés, mais le panel de données est assez limité [34] [248]. L'indice de fragilité, noté m, est défini selon :

$$m = \left.\frac{d(Log_{10}(\eta))}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)}\right|_{T=T_g} \qquad \text{(II-27)}$$

Il traduit l'évolution de la viscosité avec la température passée la température de transition vitreuse. Les valeurs de m sont typiquement comprises entre 12 et 200. De grandes valeurs de m traduisent le fait que la viscosité des liquides chute brutalement avec la température passée T_g (on parle de liquides « fragiles »), et donc que la structure du liquide surfondu change brutalement. En effet passé T_g, la mobilité des atomes est suffisamment grande pour permettre des changements structuraux majeurs.

À l'opposé, on peut évoquer la silice amorphe (on parle de liquides « forts », avec m = 12 – 19 et ΔH_a = 500 – 550 kJ·mol^{-1} [248]), dont la structure n'évolue que très peu avec la température : il s'agit toujours de tétraèdres SiO_4 dont seuls la distribution des angles Si-O-Si et les longueurs des liaisons Si-O peuvent varier.

Par ailleurs, des matériaux appelés « verres hybrides » sont étudiés depuis peu. La structure de ces derniers est composée de métaux liés à des ligands organiques (il s'agit de « MOFs », pour « Metal-Organic Frameworks »), et certains d'entre eux présentent un indice de fragilité plus petit que celui de a-SiO_2, qui était jusqu'ici le liquide surfondu le plus fort connu [249].

Afin de pouvoir comparer l'indice de fragilité des liquides surfondus de différentes familles, qui présentent des T_g très différentes (de 193 K pour le glycérol à 1478 K pour a-SiO_2 [248]), la viscosité est représentée en fonction de T_g/T à l'aide de diagrammes d'Angell, du nom de l'auteur les ayant proposés pour la première fois [250] *Figure II-38*.

L'indice de fragilité des verres oxyazotés a quant à lui été très peu étudié. Quelques publications récentes se sont focalisées sur des verres phosphatés oxyazotés, où m semble diminuer à mesure que le taux en azote augmente, mais la tendance n'est pas claire. Comme dit précédemment, m dépend de la structure du liquide surfondu, et dans le cas de verres phosphatés oxyazotés il existe i) deux structures possibles pour l'azote, N_t et N_d, ii) dont les proportions relatives varient avec le taux en azote [41]. C'est cette double contribution qui explique l'évolution complexe de m avec le taux en azote.

Dans le cas de verres silicatés oxyazotés, seule une publication s'y est attelée [221]. Trois verres oxyazotés dans le ternaire CaO – SiO_2 – Si_3N_4 ont été synthétisés à partir de l'hydrure CaH_2 afin d'atteindre des taux élevés en azote de 30, 36 et 58 eq. % N. Les indices de fragilité de ces liquides étaient respectivement de 46, 38 et 88. La T_g du verre à 58 eq. % N était de 995 °C, il est donc intéressant de constater que ces matériaux sont à la fois très réfractaires, mais aussi fragiles selon la classification d'Angell.

Malheureusement, le panel d'échantillon était plutôt restreint, et les mesures ont été réalisées sous air bien que ces composés soient sensibles à l'oxydation passée T_g [251]. De plus,

il a été supposé récemment que la structure de verres aussi riches en azote pouvait être différente de ceux plus « conventionnels » avec des taux en azote typiquement < 30 eq. % N [15]. Mais surtout, le taux en azote n'était pas la seule variable : En effet, le ratio Ca/Si n'était pas constant entre ces trois échantillons, compliquant alors d'autant plus l'interprétation du rôle de l'azote dans la structure de ces matériaux, et donc son incidence sur m.

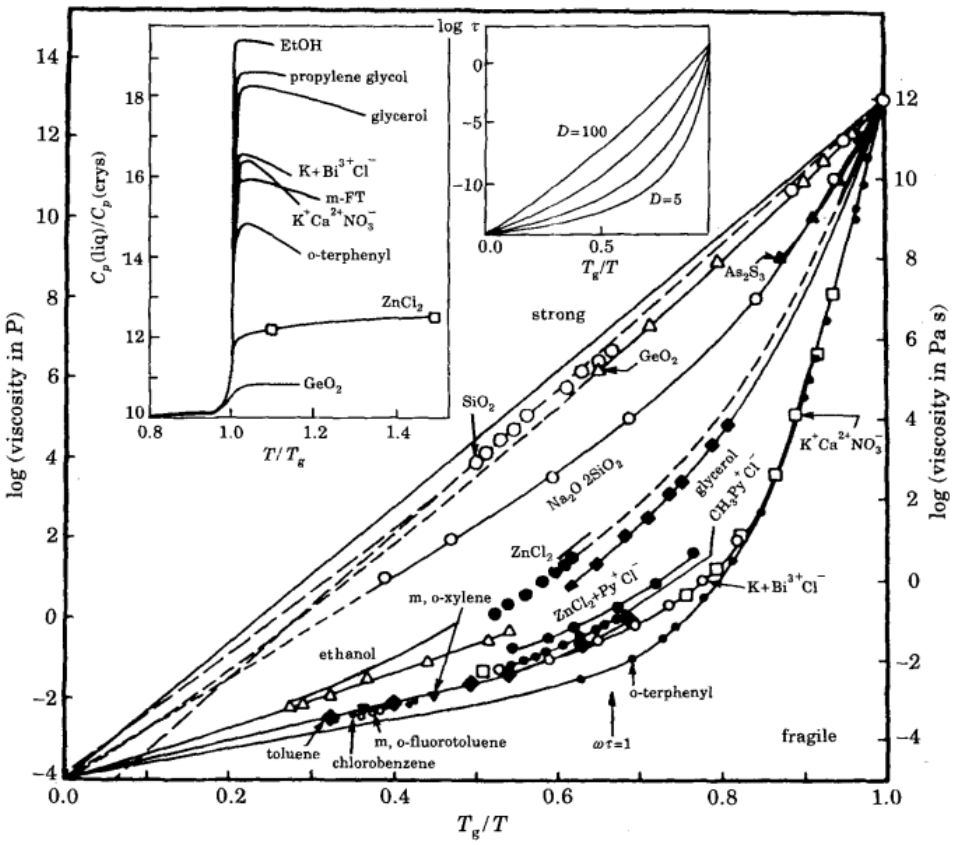

Figure II-38 : Diagrammes d'Angell pour plusieurs liquides surfondus (issu de [250]).

Par ailleurs pour l'échantillon le plus riche en azote, la valeur mesurée de ΔH_a était de 2170 kJ·mol^{-1}, ce qui est une valeur extrêmement élevée, qui sous-entendrait par exemple des hétérogénéités dans la structure de ces verres. Cette énergie reste une énergie d'activation apparente, qui n'est pas à comparer *stricto sensu* à une énergie de liaison. En effet, l'écoulement d'un fluide n'est homogène que si tous ses constituants s'écoulent de la même manière. Cependant s'il existe des hétérogénéités, ce sont ces dernières qui vont régir l'écoulement visqueux. C'était par exemple le cas de céramiques de nitrure de silicium, dont le comportement à haute température était défini par les phases intergranulaires.

Comme cela a été vu par *RMN*, la substitution des atomes d'oxygène par des atomes d'azote dans les verres est aléatoire. Cependant, cela ne veut pas pour autant dire que la distribution des espèces (Si, Al)(O, N)$_4$ entre elles est aléatoire. Autrement dit, la question est de savoir si la distribution des unités structurales les unes par rapport aux autres est aléatoire *Figure II-39 a)*, ou bien s'il existe des zones plus riches en azote à l'échelle d'au moins plusieurs tétraèdres *Figure II-39 b)*.

Par exemple, des domaines avec une ségrégation d'unités oxyazotées (Si, Al)O_3N et (Si, Al)O_2N_2 pourraient être incrustés dans des régions « purement » oxydes, composées uniquement d'unités (Si, Al)O_4. Cette proposition permettrait de mieux comprendre les grandes valeurs de ΔH_a déterminées dans les verres cités précédemment. Pour valider ou non cette suggestion, la viscosité des verres synthétisés dans ce chapitre va être mesurée à différentes températures.

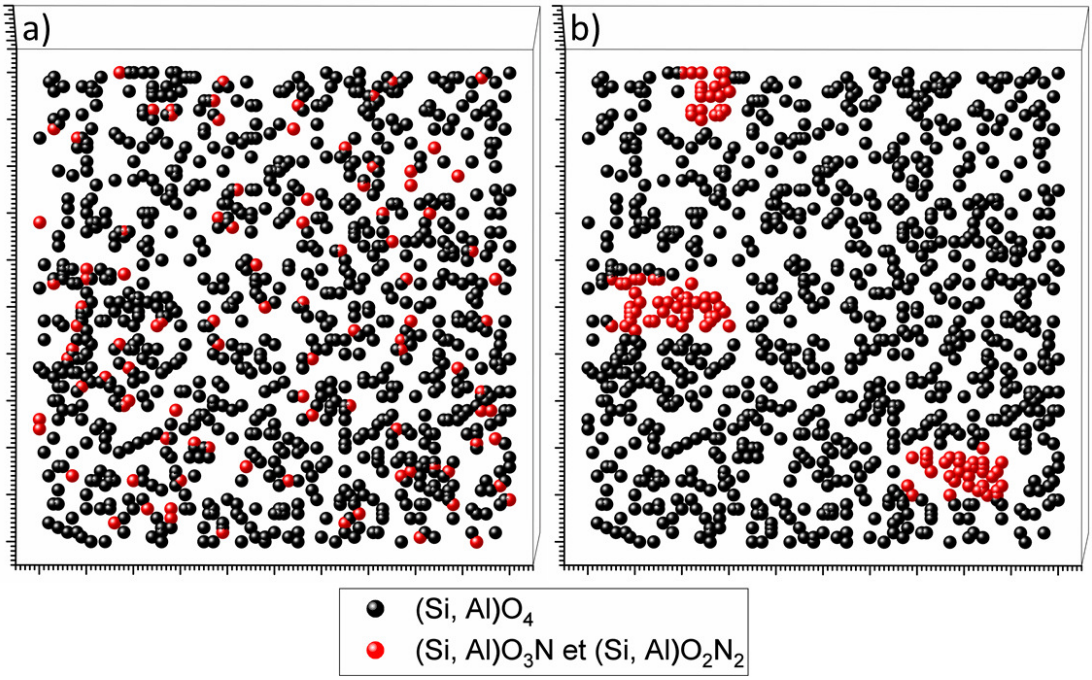

Figure II-39 : ***a)*** *Distribution aléatoire d'unités (Si, Al)(O, N)$_4$ dans le réseau vitreux, et* ***b)*** *domaines riches en azote entourés de régions purement oxydes.*

3. 3. 2. Mesures

Il a donc été décidé de mesurer la viscosité à différentes températures pour les échantillons à 0 3 5 8 et 15 eq. % N, en utilisant un flux d'argon (1,5 L·h^{-1}) pour les protéger de l'oxydation lors de la mesure. Seul l'échantillon à 15 eq. % N a présenté une fine couche d'oxydation pour les mesures les plus longues, mais qui ne semble pas avoir impacté les mesures de viscosité de par la concordance avec les autres points. Enfin, l'échantillon à 23 eq. % N n'a pas été étudié, car comme il a été observé à la suite de mesures de *RMN*, une quantité non-négligeable de Si_3N_4 cristallisé est présente dans ce dernier. Ainsi, nous ne mesurerions pas la viscosité d'un verre oxyazoté mais bien celle d'un composite verre oxyazoté/Si_3N_4.

La mesure de la viscosité est réalisée à l'aide d'une installation réalisée au laboratoire *Figure II-40* [252] [221]. La température est mesurée au plus près de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple. Chaque mesure est réalisée après un temps d'équilibre de la température de 15 minutes. Une charge P est appliquée à l'aide d'une demi-sphère en SiC de rayon R = 750 µm, et le déplacement résultant de l'indenteur $u(t)$ est mesuré. En premier lieu, on calcule la complaisance de fluage en cisaillement $J(t)$ au temps t :

$$J(t) = \frac{8\sqrt{R}}{3(1-\nu)P} u^{3/2}(t) \qquad \text{(II-28)}$$

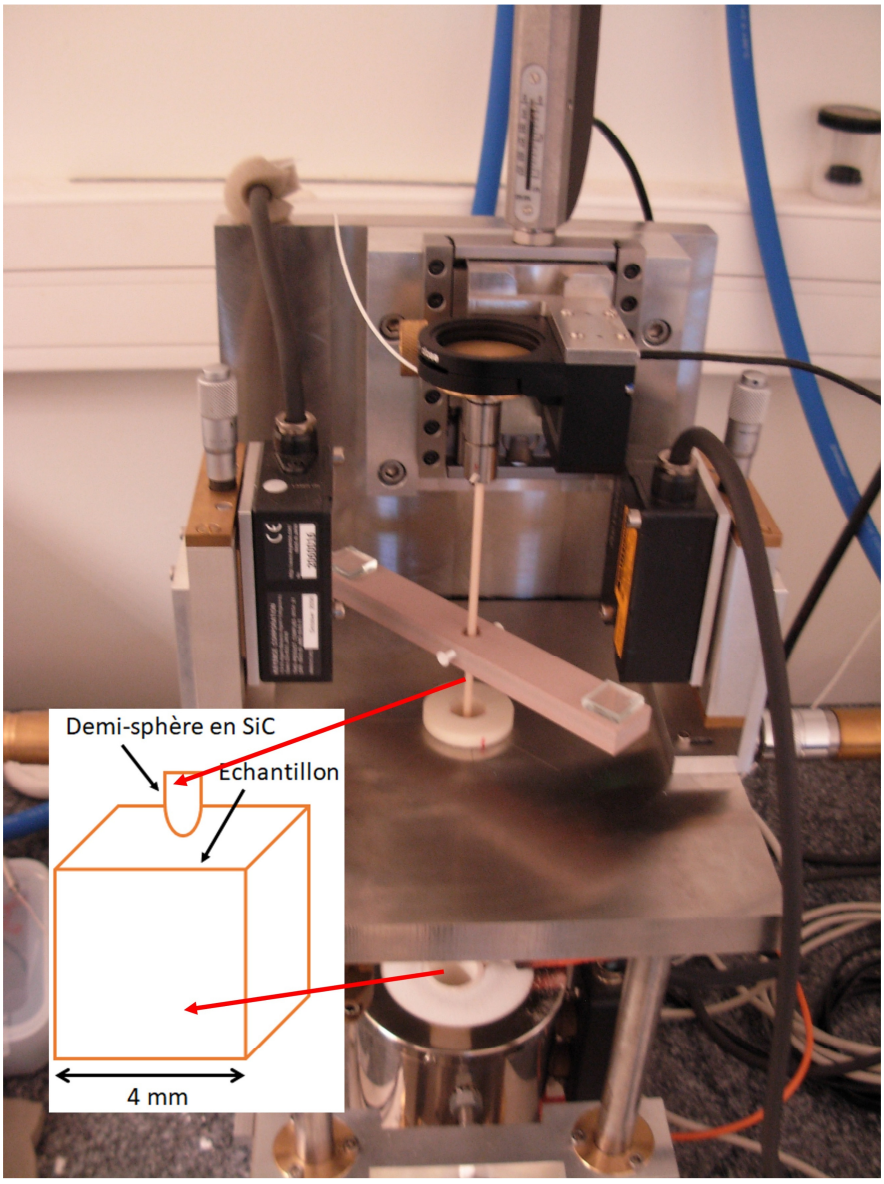

Figure II-40 : Photographie et schéma de l'installation de mesure de viscosité en température (jusqu'à 1030 °C). Un tube de gaz est ajouté au niveau de la canne en alumine pour contrôler l'atmosphère de mesure.

En supposant que le verre est incompressible dans la zone de transition vitreuse (ν = 0,5), et en considérant que la pénétration totale de l'indenteur dans l'échantillon pour des temps longs est due uniquement à la contribution visqueuse (qui prédomine alors sur les autres contributions), alors on peut écrire :

$$\left(\frac{1}{\eta}\right) = \lim_{t \to +\infty} (d/dt) J(t) \qquad \text{(II-29)}$$

Une mesure typique est représentée en *Figure II-41* :

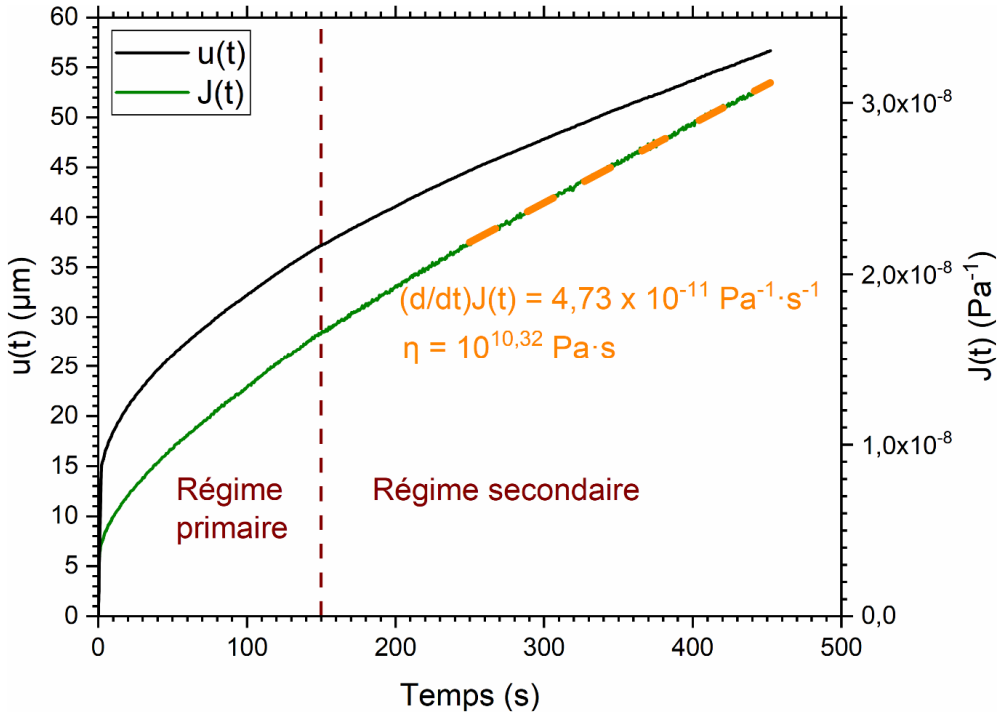

Figure II-41 : Mesures du déplacement de l'indenteur lors de l'application d'une charge de 2 N à 836 °C pour l'échantillon à 15 eq. % N.

Les valeurs de m et de ΔH_a des différents verres sont représentés ci-dessous *Figure II-42* et *Figure II-43* :

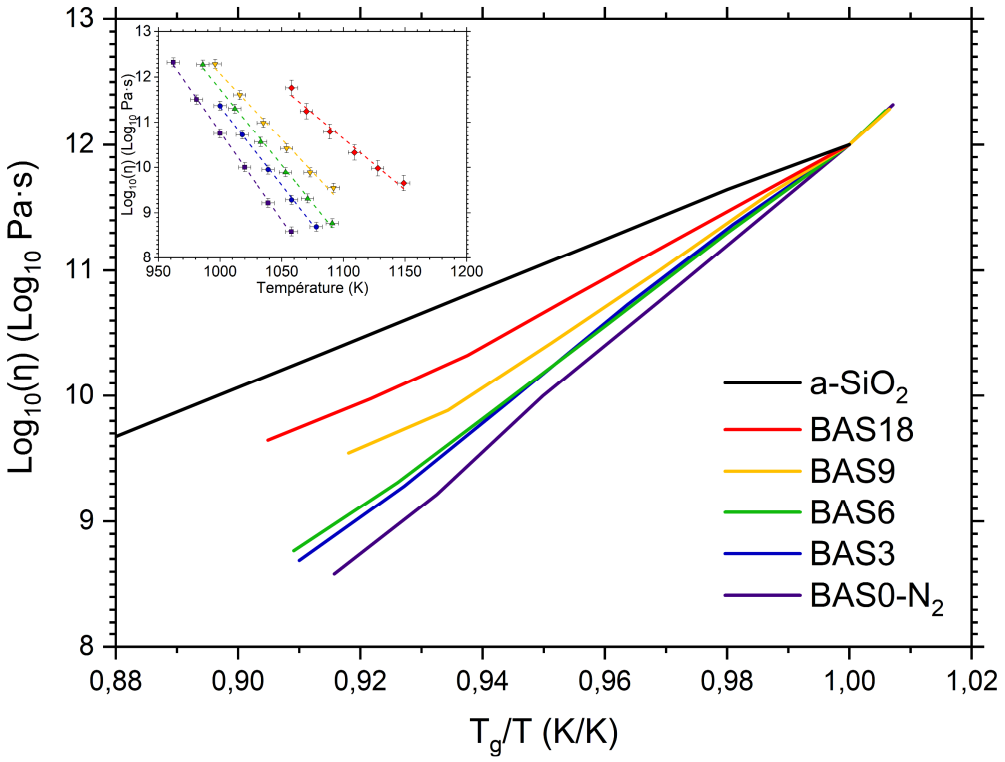

Figure II-42 : Diagrammes d'Angell des verres étudiés. La courbe pour a-SiO_2 est ajoutée pour comparaison [248]. L'encart représente les mesures de viscosité en température des cinq verres.

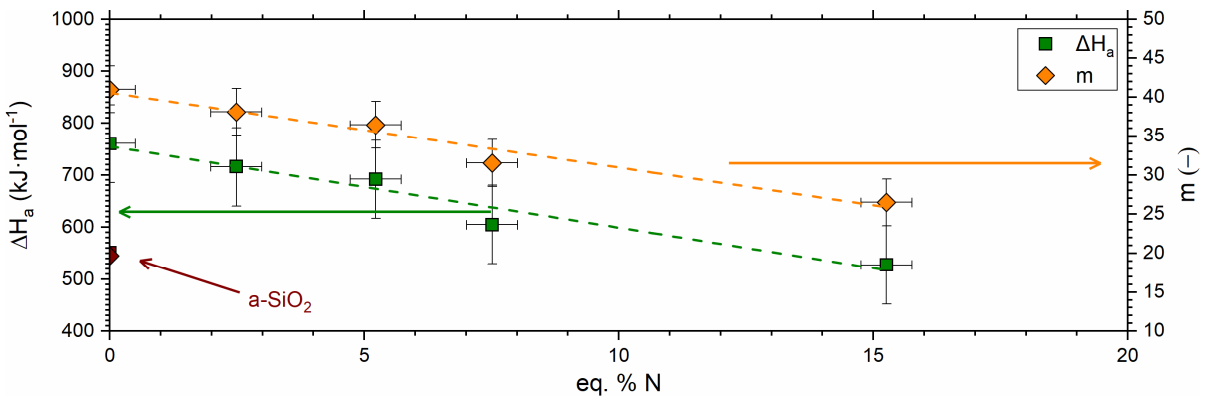

Figure II-43 : Énergies apparentes d'activation de l'écoulement visqueux (vert), et indices de fragilité (orange) mesurés pour les différents verres oxyazotés. Pour comparaison, les données de a-SiO_2 sont aussi représentées.

Très clairement, on peut voir que pour une même composition cationique, l'indice de fragilité des verres silicatés oxyazotés diminue avec le taux en azote. Pour comprendre cette tendance, on peut considérer la relation qui existe entre η, T et ΔG_a, obtenue en dérivant le logarithme népérien de la viscosité exprimée dans l'équation (II-23) :

$$\left.\frac{\partial Ln(\eta(T))}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right|_{\sigma} = \frac{1}{R}\left(\Delta G_a(T) + \frac{1}{T}\left.\frac{\partial \Delta G_a(T)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right|_{\sigma}\right) \qquad \text{(II-30)}$$

Le terme de gauche est directement proportionnel à l'indice de fragilité des liquides (voir l'équation (II-27)). Ici, l'indice de fragilité dépend de deux composantes, toutes deux fonctions de la température : $\Delta G_a(T)$, ainsi que de sa dérivée par rapport à l'inverse de la température. Cette première est directement fonction des énergies de liaison présentes dans le liquide surfondu, tandis que la seconde décrit l'évolution de ces énergies de liaison avec la température, en d'autres mots comment les éléments peuvent s'arranger les uns par rapport aux autres pour permettre l'écoulement. Par exemple dans le cas du sélénium amorphe a-Se, son énergie de liaison est bien plus faible que celle de Si-O [253], mais il peut s'arranger de multiples manières différentes dans la structure. Autrement dit, le terme de gauche $\Delta G_a(T)$ est petit alors que le terme de droite $\frac{1}{T}\left.\frac{\partial \Delta G_a(T)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right|_{\sigma}$ est grand.

Considérons maintenant les deux extrêmes des verres oxyazotés, c'est-à-dire le cas du nitrure de silicium et de la silice amorphe. Dans cette dernière, l'indice de fragilité est petit, il s'agit d'un des liquides surfondus les plus forts qui soient connus, et ceci peut notamment être mis en lien (comme discuté précédemment) avec sa structure composée de tétraèdres SiO_4. L'énergie de liaison Si-O est l'une des plus grandes connues (~ 800 kJ·mol^{-1}), mais à pression atmosphérique l'unité structurale dans la silice restera toujours des tétraèdres SiO_4. C'est-à-dire que pour a-SiO_2, le terme de gauche sera grand alors que celui de droite sera petit.

Maintenant, prenons le cas du nitrure de silicium. Il est impossible de mesurer l'indice de fragilité pour ce composé, car il se décomposera (Si + N_2) avant de passer de l'état solide à l'état liquide. Il peut tout de même être intéressant de supposer quel pourrait être le comportement en température de sa viscosité. Le nitrure de silicium est composé d'unités structurales SiN_4, qui sont similaires aux tétraèdres SiO_4 composant la structure de a-SiO_2 (en dehors de longueurs et d'angles de liaison différents). De la même manière que pour a-SiO_2, seuls les angles Si-N-Si et les longueurs de liaisons Si-N peuvent varier avec la température.

On pourrait alors penser que l'indice de fragilité de Si_3N_4 serait plus petit que celui de a-SiO_2 : en effet, leurs structures sont très similaires, et on peut alors supposer que le terme de droite serait comparable entre Si_3N_4 et SiO_2. En revanche, l'énergie de liaison Si-N est environ 2 fois inférieure à celle de la liaison Si-O (437 $kJ \cdot mol^{-1}$), le terme de gauche serait alors plus petit et au final son indice de fragilité serait aussi plus petit, et donc ce liquide serait plus fort.

Les verres oxyazotés sont des verres d'oxydes dont la structure va progressivement s'enrichir en tétraèdres Si, $Al(O, N)_4$ à mesure que le taux en azote augmente, qui sont des unités structurales très similaires aux tétraèdres SiO_4 et SiN_4. De plus, les mesures *RMN* ont permis de mettre en évidence que l'azote substitue sans préférence l'oxygène au sein du réseau vitreux. Ainsi, l'augmentation de l'indice de fragilité des verres avec le taux en azote, et le fait que cette augmentation soit graduelle, amène à penser qu'il n'existe pas de zones d'hétérogénéités dans ces matériaux.

Si de telles zones d'hétérogénéités existaient dans ces verres, alors dès l'introduction de l'azote la valeur de l'indice de fragilité aurait brutalement changé, car ce seraient ces domaines riches en azote qui régiraient l'écoulement visqueux, et de ce fait la dépendance de la viscosité à la température aurait été relativement similaire (à partir de ce point) à mesure que le taux en azote augmente.

De ce fait, il ne semble pas exister de domaines plus riches en azote dans les verres oxyazotés, contrairement à ce qui avait pu être proposé. La structure des verres oxyazotés consiste bien en une distribution homogène de l'azote dans le réseau vitreux, où l'azote substitue l'oxygène de manière aléatoire, et où les différents tétraèdres $(Si, Al)(O, N)_4$ sont distribués aléatoirement les uns par rapport aux autres : il n'y a pas de préférence de l'azote pour tel ou tel atome d'oxygène, ni de ségrégation de certaines unités entre elles dans la structure.

Enfin, il peut être intéressant d'extrapoler la relation qui existe entre m et le taux en azote. Si des verres de cette composition cationique étaient synthétisés avec des taux plus élevés en azote, et que leur structure restait constituée de tétraèdres $(Si, Al)(O, N)_4$, ces liquides deviendraient donc plus forts que a-SiO_2. Néanmoins, il convient de conserver quelques réserves. Dans la marge d'erreur de ces mesures, des valeurs négatives de m pourraient être obtenues pour des taux très élevés en azote, ce qui est bien peu concevable : ces liquides présenteraient une viscosité qui augmenterait avec la température passée T_g !

3. 3. 3. Capacité thermique

Il peut maintenant être intéressant de réaliser des mesures de capacité thermique C_p de ces différents verres qui, une fois couplées aux mesures de viscosité discutées précédemment, permettront de mieux comprendre la structure de ces matériaux.

Pour ce faire, un analyseur thermique STA 449F3 Jupiter (Netzsch) sera utilisé. Chaque échantillon subira une première montée en température à T_g + ~ 70 K avec une vitesse de chauffe q_h (K·min^{-1}) afin d'éliminer l'histoire thermique de l'échantillon. Puis, l'échantillon sera refroidi à 473 K avec une vitesse de refroidissement $q_c = q_h$, avant d'être chauffé une dernière fois à T_g + ~ 70 K avec une vitesse de chauffe q_h. Chaque rampe de température est précédée et suivie d'un palier de 30 minutes à ladite température. Cinq vitesses ont été utilisées : 10, 15, 20, 25 et 30 K·min^{-1}.

Deux mesures sont réalisées au préalable avant chaque mesure sur les différents verres, et ce pour chaque vitesse de chauffe. La première est un blanc machine, où seuls deux creusets en Pt sont introduits dans le calorimètre différentiel à balayage (en anglais cette technique est nommée « Differential Scanning Calorimetry », on l'appellera plus simplement « *DSC* »). La seconde est un étalon, où un disque de saphir de 42,3 mg (Netzsch, n° 6.235.1-91.2) est placé dans l'un des creusets (l'autre étant un creuset utilisé comme référence, il est laissé vide). La mesure finale est réalisée sur un échantillon massif de verre, d'une masse de ± 10 mg par rapport à celle du disque de saphir.

Ces mesures de capacité thermique permettent de connaître le saut de capacité thermique $C_p^{conf}(T_g)$ qui est observé à T_g. Ce dernier est calculé tel que $C_p^{conf}(T) = C_{pg}(T) - C_{pl}(T)$ à $T = T_g$, où C_{pg} est la capacité thermique du verre et C_{pl} est celle du liquide surfondu.

Elles permettent aussi la mesure de la température fictive T_f, d'après Moynihan *et al.* [254] :

$$\int_{T_f}^{T^*} (C_{pl} - C_{pg})dT = \int_{T_d}^{T^*} (C_p - C_{pg})dT \qquad \text{(II-31)}$$

avec T_d la température à partir de laquelle C_p diffère de C_{pg}, et T^* une température supérieure à la température marquant la fin du saut de T_g, $T_{g,fin}$. De manière plus graphique, la T_f est la température à laquelle les aires bleues et vertes (quand elles ne sont pas enchevêtrées) sont égales *Figure II-44* :

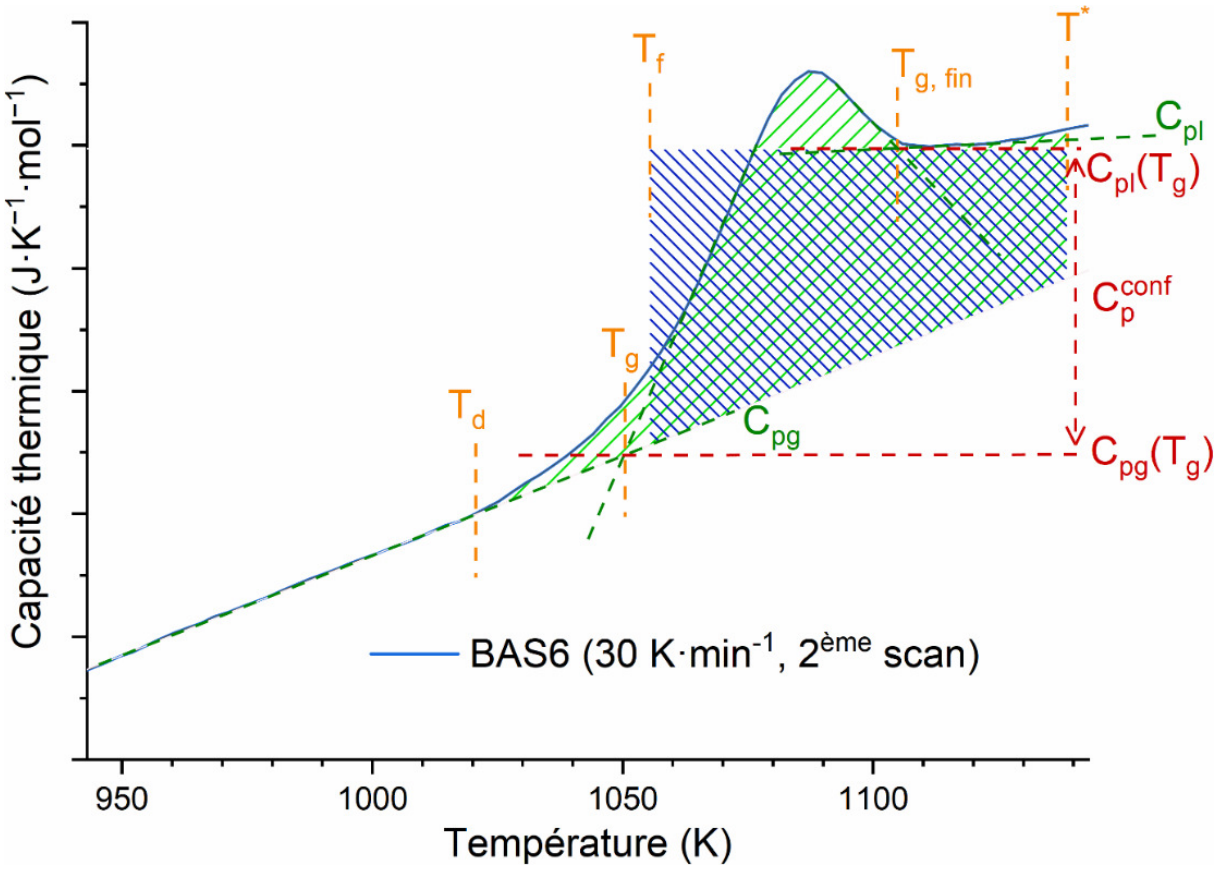

Figure II-44 : Courbe de capacité thermique typique des verres étudiés. Il s'agit ici de la deuxième mesure à 30 K·min^{-1} pour l'échantillon avec 5 eq. % N. Différentes températures et capacités thermiques types sont annotées.

La température fictive rend compte de la structure du verre : sa structure serait celle d'un liquide surfondu s'il était chauffé à la température T_f (le verre est isostructural à un liquide surfondu à la température T_f). Elle dépend donc directement de l'histoire thermique de ce dernier, c'est-à-dire de la vitesse de refroidissement q_c. Alors, d'après Kissinger [255] :

$$Ln\left(\frac{q_c}{{T_f}^2}\right) = -\frac{E_g}{RT_f} + C \qquad \text{(II-32)}$$

avec C une constante. L'énergie d'activation E_g calculée dans cette équation correspondrait alors à l'énergie apparente d'activation de l'écoulement visqueux ΔH_a [254]. Les cinq vitesses de chauffe/refroidissement utilisées permettent donc calculer ΔH_a pour ces verres *Figure II-45*. Malheureusement, les mesures à 10 et 15 K·min^{-1} étant très bruitées pour l'échantillon BAS18, aucune valeur cohérente n'a pu être obtenue.

Ainsi, à partir de l'expression de l'indice de fragilité (voir l'équation (II-27)), on peut écrire :

$$m_{DSC} = \frac{\Delta H_a}{RT_g Ln(10)} \qquad \text{(II-33)}$$

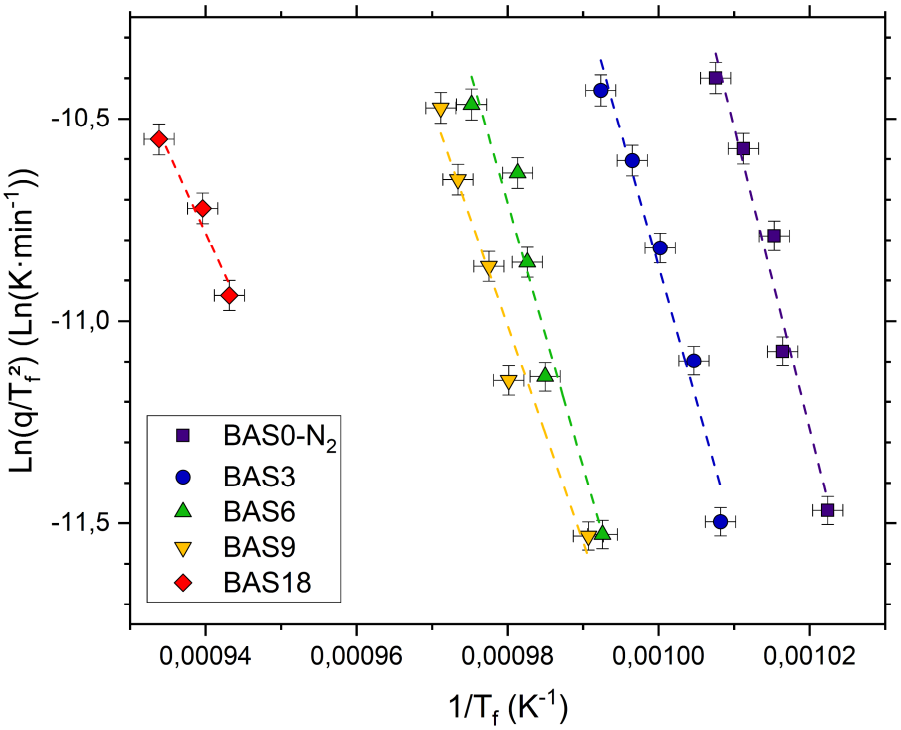

Figure II-45 : Mesures de $Ln\left(\frac{q_c}{{T_f}^2}\right)$ *et* $\frac{1}{T_f}$ *des verres étudiés, pour différentes lois de chauffe.*

où m_{DSC} est l'indice de fragilité mesuré à la suite de mesures de capacité thermique. L'indice de fragilité mesuré par mesure de la viscosité est dénoté m_{vis}, et on peut alors comparer cette donnée en fonction de la méthode technique *Figure II-46* :

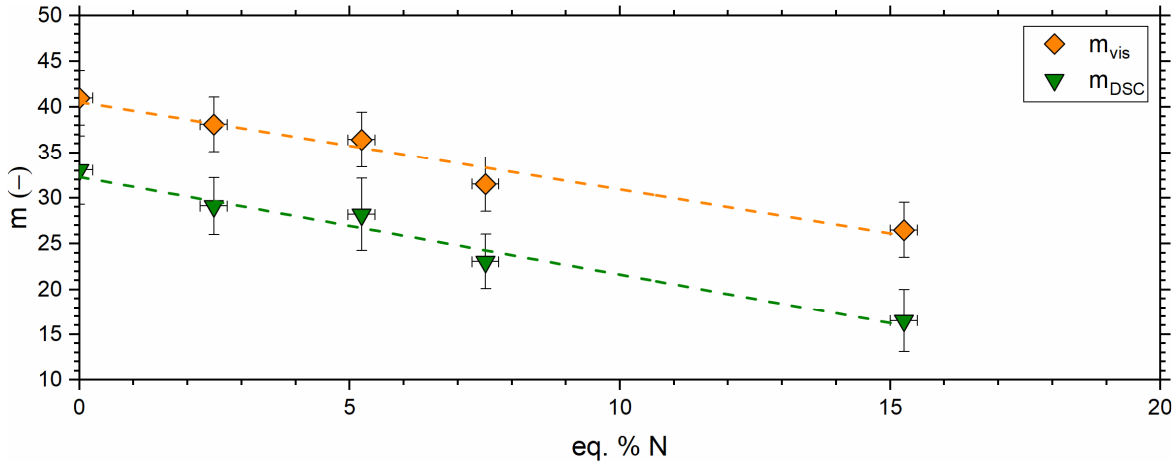

Figure II-46 : Indices de fragilité des verres étudiés, obtenus par viscosité ou par DSC.

La tendance de m_{DSC} et m_{vis} dans ces verres est similaire : tous deux diminuent lorsque la quantité d'azote augmente. On peut néanmoins observer un certain écart systématique entre ces deux valeurs (de l'ordre de ~ 10). Ce dernier est observé peu importe la composition étudiée [256], et pourrait être lié à une incertitude de mesure, mais aussi potentiellement au fait que l'écoulement visqueux et la relaxation structurale d'un verre ne partagent pas exactement les mêmes mécanismes.

Ceci permet de confirmer que cette tendance n'est pas due à des incertitudes de mesures du fait de la cohérence entre les indices de fragilité obtenus par deux méthodes profondément différentes, et donc de valider ces résultats.

Plusieurs données obtenues soient lors de mesures de viscosité, soit par *DSC* sont reportées dans le *Tableau II-2* :

eq. % N	$T_{g,vis}$ (K) ± 4	$T_{g,DSC}$ (K) ± 2	$T_{x,DSC}$ (K) ± 2	$C_p^{conf}(T_g)$ (J·K^{-1}·mol^{-1}) ± 0,5
0	969	988	1175	10,3
2,5	981	1002	1184	12,2
5,2	992	1019	1229	13,5
7,5	1003	1020	1257	15,0
15,3	1040	1062	1285	15,3
23,2	1079	1089	1353	18,3

Tableau II-2 : Températures de transition vitreuse obtenues par viscosité $T_{g,vis}$ et par mesure de capacité thermique $T_{g,DSC}$ (à 25 K·min^{-1}), température de début de cristallisation $T_{x,DSC}$ et capacité thermique de configuration à T_g $C_p^{conf}(T_g)$ (à 25 K·min^{-1}) pour les différents verres étudiés. Les valeurs mesurées pour le matériau BAS27 sont aussi rapportées, bien que ce matériau soit partiellement cristallisé.

Un écart est souvent observé entre la valeur de T_g obtenue par mesure de viscosité et celle obtenue par *DSC*, qui est ici de l'ordre de la vingtaine de degrés. En effet, pour des vitesses de chauffe relativement rapides, il y a une inertie entre la température du four et la température réelle de l'échantillon. De plus, $T_{g,vis}$ est définie comme la température à laquelle η = 10^{12} Pa·s, bien qu'en réalité la viscosité correspondant à la température de transition vitreuse d'un verre n'est pas la même d'un matériau à un autre [248]. Malgré tout, on peut noter que les valeurs de $T_{g,vis}$ et $T_{g,DSC}$ restent proches.

Richet et Bottinga [257] [258] ont proposé que C_p^{conf} est indépendante de la température. Dans ce cas, l'entropie de configuration $S_{conf}(T)$ à $T \geq T_g$ peut s'écrire :

$$S_{conf}(T) = S_{conf}(T_g) + \int_{T_g}^{T} \frac{C_p^{conf}(T)}{T} dT = S_{conf}(T_g) + C_p^{conf}(T_g) Ln\left(\frac{T}{T_g}\right) \qquad \text{(II-34)}$$

Cette dernière permet de mieux comprendre le comportement en température de la viscosité. Dans les verres, il existe une entropie de configuration S_{conf} dont l'interprétation physique est encore un sujet actif de débat. Elle permettrait de quantifier les différents états qu'un verre peut atteindre (dans le sens de puits de potentiels) [259]. Sa valeur ne varie que peu jusqu'à T_g. Pour un atome-gramme de a-SiO_2 (c'est-à-dire $Si_{1/3}O_{2/3}$), S_{conf} = 1,7 J·K^{-1}·mol^{-1}. Il existe aussi une entropie de vibration S_{vib}, et on définit alors une entropie d'excès S_{exc} telle que $S_{exc} = S_{conf} + S_{vib}$.

De 0 K à T_g, c'est principalement la composante vibrationnelle S_{vib} qui va augmenter du fait de l'agitation thermique fournie aux atomes, et donc d'une plus grande activité des modes de vibrations des atomes entre eux (transitions entre les différents niveaux d'énergie d'un même puits de potentiel) *Figure II-47*.

Cependant dans le domaine de transition vitreuse, la viscosité va diminuer et les unités structurales vont gagner en mobilité. Ainsi, la composante configurationnelle S_{conf} va significativement varier par rapport à S_{vib} (transitions entre les niveaux d'énergie d'un puits potentiel à un autre) [256, 260–262], et c'est pourquoi :

- Le saut de C_p à T_g correspond principalement à la composante configurationelle, ce qui permet d'écrire l'équation (II-34)
- La valeur de $S_{conf}(T)$ n'augmente qu'à partir de T_g

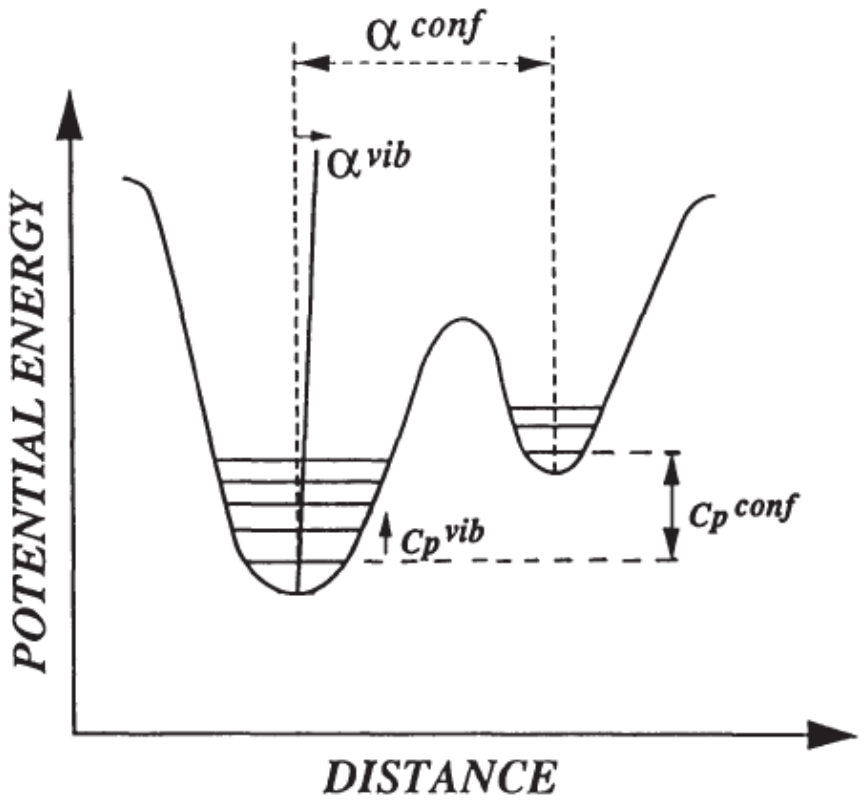

Figure II-47 : Représentation des puits de potentiels et des différentes transitions énergétiques possibles dans un verre (issue de [261]). Ces transitions peuvent avoir lieu entre différents puits, ou au sein d'un même puits.

S_{conf} peut être connue pour un verre lorsqu'il existe un cristal de même composition chimique, en mesurant la C_p des deux matériaux à partir de ~ 0 K. Ne disposant pas d'une installation permettant cette mesure au laboratoire, une autre méthode peut être utilisée. Cette dernière se base sur l'équation d'Adam-Gibbs [263], où l'évolution de la viscosité avec la température peut s'exprimer à partir de $S_{conf}(T)$, et de deux constantes A_e et B_e. Le ratio $B_e/S_{conf}(T)$ est proportionnel à ΔG_a :

$$Log_{10}(\eta(T)) = A_e + \frac{B_e}{TS_{conf}(T)} \quad \text{(II-35)}$$

En joignant à la fois les mesures de viscosité et de capacité thermique, il est alors possible de connaître plus en profondeur la structure de ces verres, via la connaissance de $S_{conf}(T_g)$.

Par ailleurs, Richet et Bottinga ont proposé dans les années 80 une approche permettant d'estimer C_p^{conf} uniquement à partir de la composition chimique d'un verre donné [257 258]. Ces auteurs ont proposé que les valeurs de C_{pg} et C_{pl} dépendent directement des $C_{pg,i}$ et $C_{pl,i}$ du $i^{\text{ème}}$ oxyde dans le verre, ainsi que de sa fraction molaire. En décrivant la dépendance à la température de $C_{pg,i}$ et $C_{pl,i}$ selon $C_{pg,i} = a + bT + c/T^2 + d/T^{1/2}$ et $C_{pl,i} = e + fT + g/T^2$, il a été possible de tabuler les valeurs des constantes $a\ b\ c\ d\ e\ f$ et g pour différents oxydes fréquemment rencontrés dans des matériaux vitreux (SiO_2, Al_2O_3, K_2O). $C_p^{conf}(T_g)$ peut alors être calculé simplement en connaissant la T_g et la composition du verre.

Néanmoins, des écarts avaient pu être notés pour plusieurs compositions, et la valeur calculée ici pour le verre contenant 0 eq. % N [264] est relativement éloignée de la mesure (14,8 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$ contre 10,3 ± 0,5 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$). Par ailleurs, ce travail portait sur des verres d'oxydes, et non pas sur des verres oxyazotés. Ainsi, la valeur de $C_{pl,i}$ pour Si_3N_4 n'a pas été tabulée, et cette approche ne peut donc pas s'appliquer à cette étude. Toutefois, on peut relever que pour ces verres $C_p^{conf}(T_g)$ est d'autant plus grand que le taux en azote est élevé.

À partir des mesures de viscosité, de $C_p^{conf}(T_g)$ et de l'équation d'Adam-Gibbs, il est désormais possible de calculer l'entropie de configuration des différents verres. Pour ce faire, les paramètres A_e, B_e et $S_{conf}(T_g)$ sont définis de manière à minimiser l'écart entre les valeurs de viscosité mesurées et calculées. Les paramètres A_e et B_e calculés sont listés dans le *Tableau II-3*, et les valeurs de $S_{conf}(T_g)$ obtenues sont rapportées à un atome-gramme de verre afin de pouvoir les comparer [265 266] *Figure II-48* :

eq. % N	A_e (Log_{10} (Pa·s))	B_e ($J{\cdot}mol^{-1}$)
0	-3,7439	76539
2,5	-3,2880	96134
5,2	-3,3089	122289
7,5	-2,8312	161498
15,3	-2,4233	260805

Tableau II-3 : Paramètres A_e et B_e optimisés pour les différents verres étudiés.

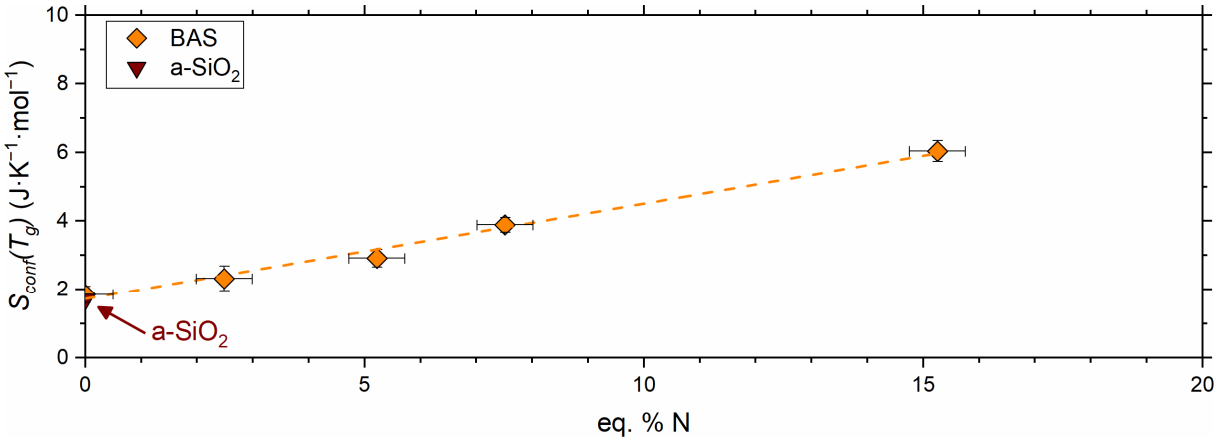

Figure II-48 : Entropie de configuration à T_g des verres étudiés, pour un atome-gramme de verre. Celle de a-SiO₂ est indiquée en rouge pour comparaison [265] [266].

Toplis *et al.* [266] ont montré qu'en introduisant l'équation (II-34) dans l'équation d'Adam-Gibbs, puis en dérivant $Log_{10}(\eta)$ par rapport à T_g/T, on obtient :

$$m = \frac{B_e}{T_g S_{conf}(T_g)}\left[1 + \frac{C_p^{conf}(T_g)}{S_{conf}(T_g)}\right] \qquad \text{(II-36)}$$

et, si l'on considère que la viscosité à T_g est de 10^{12} Pa·s, alors d'après l'équation d'Adam-Gibbs on a à T_g :

$$\frac{B_e}{T_g S_{conf}(T_g)} = 12 - A_e \qquad \text{(II-37)}$$

Sachant que la valeur de A_e reste relativement constante pour ces verres *Tableau II-3*, il convient que le terme $\frac{B_e}{T_g S_{conf}(T_g)}$ est lui aussi constant. Alors d'après les deux équations ci-dessus, m est directement proportionnel à :

$$1 + \frac{C_p^{conf}(T_g)}{S_{conf}(T_g)} \qquad \text{(II-38)}$$

Et en effet, on peut voir que l'indice de fragilité de ces verres est directement proportionnel à ce terme *Figure II-49*. Ainsi, on observe bel et bien une augmentation de $S_{conf}(T_g)$ avec le taux en azote. L'augmentation de $S_{conf}(T)$ avec la température reste assez similaire peu importe le taux en azote, car les valeurs de $C_p^{conf}(T_g)$ varient peu d'un verre à un autre.

L'augmentation de $S_{conf}(T_g)$ est frappante, sa valeur varie de plus d'un facteur 3 lorsque le taux en azote augmente de 0 à 15 eq. % N, et atteint des valeurs bien supérieures à ce qui peut être mesuré dans le cas de verres d'oxydes communs. Par exemple pour a-SiO_2, a-B_2O_3 ou bien a-$MgSiO_3$, $S_{conf}(T_g)$ pour un atome-gramme est de l'ordre de ~ 2 J·K^{-1}·mol^{-1} [265].

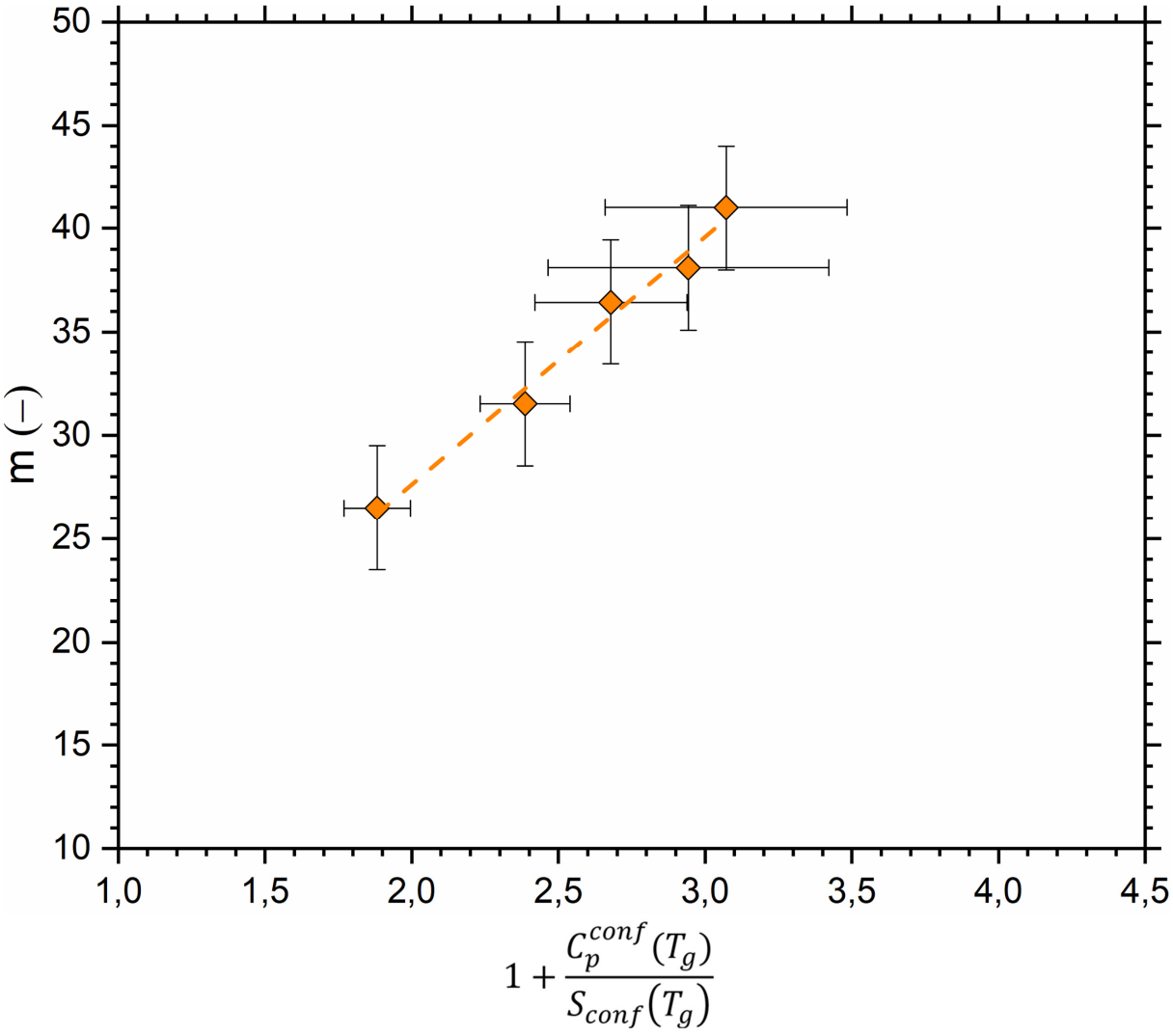

Figure II-49 : Rapport entre les valeurs de m mesurées et le terme $1 + \frac{C_p^{conf}(T_g)}{S_{conf}(T_g)}$ *calculé.*

Comme dit précédemment, il est difficile d'interpréter cette grandeur. Il semblerait que la présence de l'azote ouvre une quantité drastiquement supérieure d'états possibles au verre, et ce d'autant plus que la quantité d'azote est importante, bien que les unités structurales de ces verres soient très rigides (tétraèdres (Si, Al)(O, N)$_4$).

Il est possible que ce soit l'arrangement de ces unités les unes par rapport aux autres qui permette cette pluralité d'états, et notamment l'azote pourrait avoir une incidence sur la distribution des angles de liaison (Si, Al)-(O, N)-(Si, Al) [266], voire même sur les longueurs de liaisons dans les verres oxyazotés [180]. En effet comme cela a été vu en *RMN*, l'environnement de tous les tétraèdres semble changer à mesure que la quantité d'azote augmente du fait de l'augmentation du déplacement chimique ^{27}Al et ^{29}Si, et ce même pour les tétraèdres ne contenant pas d'azote !

3. 4. Ténacité

3. 4. 1. Définition et mesures

La ténacité, K_{Ic}, définit la résistance d'un matériau à la propagation d'une fissure. C'est une propriété mécanique sensible à l'environnement (notamment à l'humidité), dont la mesure est très exigeante. Elle peut être déterminée de diverses manières [3] par exemple avec la méthode de la poutre entaillée en chevron (*CNB*), ou par indentation Vickers. Les valeurs de ténacité des verres oxyazotés sont supérieures à celles des verres d'oxydes, et se situent entre 0,6 et 2,7 MPa·$\sqrt{\text{m}}$ [3, 67, 203, 240, 267–271]. Bien souvent, les valeurs de ténacité mesurées par indentation surestiment la ténacité réelle du matériau, car d'autres phénomènes que la propagation de la fissure rentrent en jeu lors de l'essai, tels que la nucléation de la fissure ainsi que la densification du matériau. De plus, de nombreuses équations empiriques ont été proposées pour déterminer la ténacité à partir d'essais d'indentation, et cette méthode ne sera pas appliquée dans cette étude.

La ténacité de plusieurs des verres synthétisés dans ce chapitre a été mesurée à l'aide de la méthode de poutre de flexion à pré-entaille droite (*SEPB*), qui est une méthode auto-cohérente. Dans cette dernière, une série d'indentations est réalisée le long d'une éprouvette. Elle est ensuite placée sur un montage pont-enclume afin d'initier une pré-fissure *Figure II-50*, jusqu'à ce qu'elle atteigne environ 50 % de la hauteur W. Enfin, un essai de flexion trois points permet de propager cette fissure jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Cette méthode permet d'obtenir une pointe de fissure d'une dimension de l'ordre de quelques atomes, permettant de s'émanciper de tous phénomènes macroscopiques.

Pour ce faire, des éprouvettes de dimensions 3x4x25 mm³ ont été préparées et polies jusqu'à 3 microns. Les arêtes ont précautionneusement été cassées en réalisant des chanfreins. Les indentations ont été réalisées le long de la largeur B de l'éprouvette avec une force de 9,807 N, espacées du bord et des unes des autres de 250 µm. Lors de l'étape de l'initiation de la pré-fissure, la force est augmentée graduellement à une vitesse de l'ordre de 1 N·s^{-1}, jusqu'à ce que la pré-fissure atteigne environ la moitié de la hauteur de l'éprouvette. La propagation de la fissure est finalement réalisée avec une vitesse de 5 N·s^{-1} à l'aide d'une installation réalisée au laboratoire, constituée d'un actionneur de déplacement piézoélectrique (N-216 NEX-LINE®, Physik Instrumente, Allemagne), d'un capteur de déplacement à interféromètre laser (série LK-G5000 avec une tête de capteur LK-H008W, Keyence), et d'une cellule de charge rigide de 1 kN (MS02, raideur de 6,7 MN·m^{-1}, Scaime), permettant des vitesses de déplacement comprises entre 0,01 mm·s^{-1} et 400 mm·s^{-1} avec une précision de 5 nm.

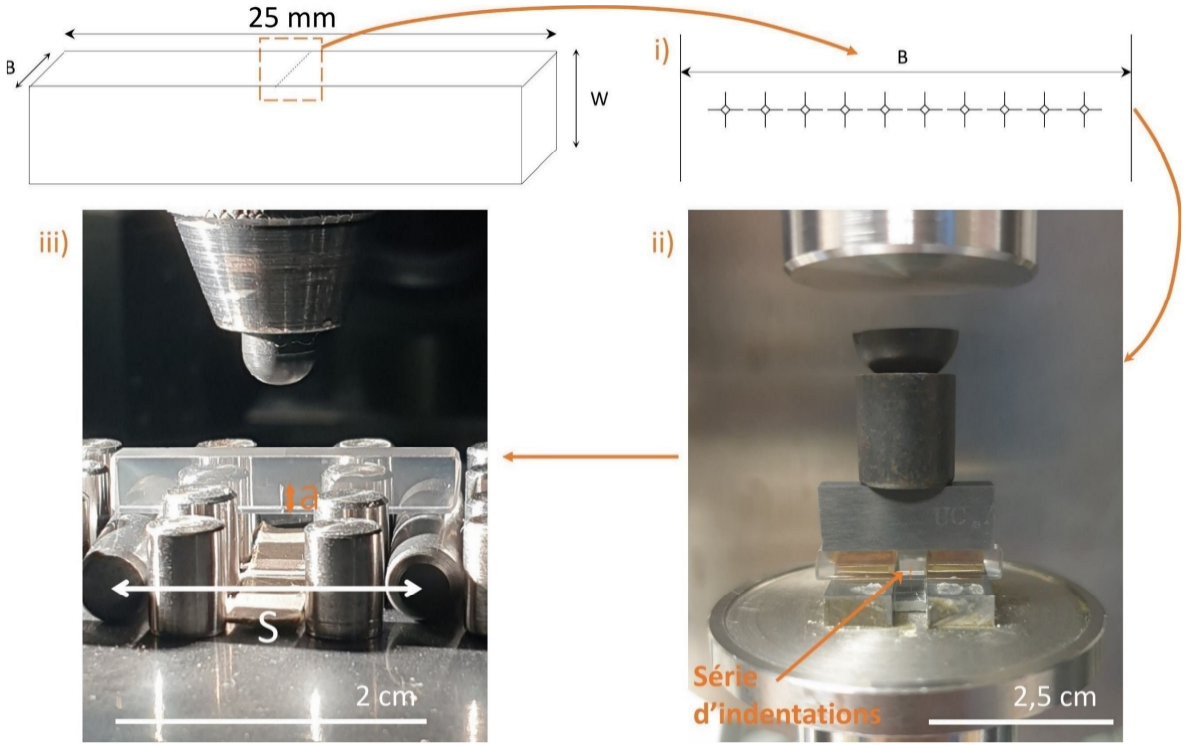

Figure II-50 : Présentation de la méthode SEPB sur une éprouvette du verre BAS6
***i)** série d'indentations le long de la largeur B **ii)** initiation de la pré-fissure avec un montage pont-enclume **iii)** propagation de la fissure en flexion trois points et rupture.*

La ténacité K_{Ic} peut ensuite être mesurée selon :

$$K_{Ic} = \frac{F_{max}}{B\sqrt{W}} Y \qquad \text{(II-39)}$$

où F_{max} est la force à laquelle rompt l'éprouvette et Y est un facteur géométrique. Cette expression a été définie empiriquement suite à des études des champs de contraintes dans des poutres en fonction de la taille des fissures, et a été validée par la méthode des éléments finis. Elle n'est valable que dans un certain domaine ($\frac{S}{W}$ = 5 [272]), et Y est calculé tel que :

$$Y = \frac{3S}{2W} \frac{\alpha^{1/2}}{(1-\alpha)^{3/2}} f(\alpha) \qquad \text{(II-40)}$$

avec $\alpha = \frac{a}{W}$, a la longueur de la pré-fissure, S la distance entre les 2 appuis inférieurs de la flexion trois points, et $f(\alpha)$ a été déterminée pour $\frac{S}{W}$ = 5 [272] selon :

$$f(\alpha) = A_0 + A_1\alpha + A_2\alpha^2 + A_3\alpha^3 + A_4\alpha^4 + A_5\alpha^5 \qquad \text{(II-41)}$$

où A_0 = 1,9109, A_1 = -5,1552, A_2 = 12,6880, A_3 = -19,5736, A_4 = 15,9377, A_5 = -5,1454. Ces coefficients sont des paramètres définis spécifiquement pour ces dimensions d'éprouvettes. Des courbes de force-déplacement typiques menant à la rupture des éprouvettes sont présentées en *Figure II-51* :

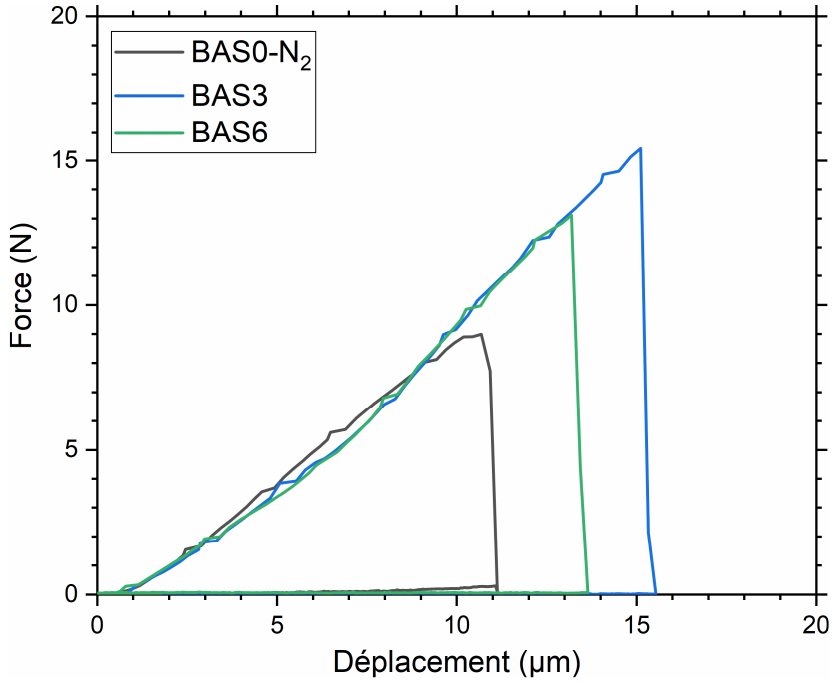

Figure II-51 : Courbes force-déplacement lors d'essais SEPB d'éprouvettes des verres BAS0-N_2, BAS3 et BAS6.

La longueur de la pré-fissure a est ensuite mesurée sur l'échantillon *post mortem* à l'aide d'un microscope optique *Figure II-52*. La longueur de la pré-fissure est une moyenne de trois mesures ponctuelles le long de la hauteur de l'éprouvette, telle que $a = \frac{a_1+a_2+a_3}{3}$.

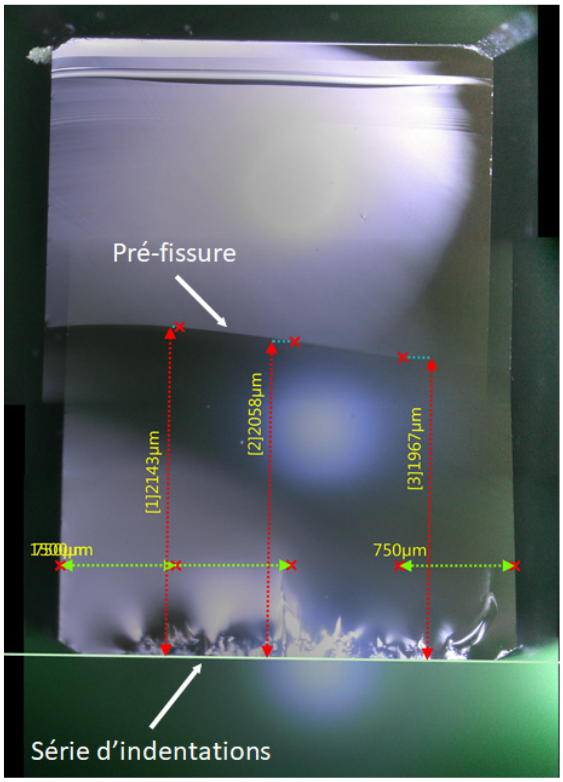

Figure II-52 : Surface de rupture d'une éprouvette du verre BAS1.

3. 4. 2. Résultats et modèles

Les ténacités ainsi mesurées sont rapportées et comparées à la littérature en *Figure II-53* et en *Figure II-54*. De la même manière que pour les mesures par échographie ultrasonore, la ténacité n'a pas pu être mesurée pour les échantillons BAS18 et BAS27. De plus, elle n'a pas non plus pu être mesurée pour l'échantillon BAS9. En effet, l'étape de l'initiation de la pré-fissure est très sensible et peut mener directement à la rupture de l'échantillon. Ainsi, cette étape a été infructueuse pour toutes les éprouvettes du verre BAS9, et sa ténacité n'a pas pu être mesurée. Néanmoins, les valeurs mesurées pour des taux en azote de 0 à 5 eq. % N permettent de très clairement noter l'incidence du taux d'azote sur la ténacité de ces verres.

La ténacité du verre non-azoté (0,61 MPa·$\sqrt{m}$) est légèrement inférieure à celle d'un verre à vitre (~ 0,70 MPa·$\sqrt{m}$). Cette valeur dépend de nombreux paramètres : i) quelles sont les énergies des liaisons présentes dans le matériau, et dans quelles proportions, ii) quelles liaisons vont être rompues lors de la propagation de la fissure, iii) quel chemin va suivre la fissure (déviation de la fissure du fait de la microstructure, ou de la présence d'hétérogénéités [273]), etc. Il n'est pas étonnant que la ténacité du verre non-azoté soit plus petite que celle de la silice amorphe (0,73 MPa·$\sqrt{m}$), du fait de la haute teneur en BaO dans ces verres (~ 35 mol. %), dont l'énergie de liaison Ba-O est plus faible que celle de la liaison Si-O (563 contre 800 kJ·mol^{-1} respectivement).

La ténacité des verres synthétisés dans ce chapitre augmente linéairement avec le taux en azote, de 0,61 à 0,78 MPa·$\sqrt{m}$ (+ 28 % !) lorsque le taux en azote augmente de 0 à 5 eq. % N. Afin de mieux comprendre cette évolution, on peut considérer un modèle récent, qui permet d'estimer l'énergie de création de surface γ. Cette énergie est en quelque sorte l'apport d'énergie qu'il va être nécessaire de fournir pour poursuivre la propagation de la fissure au sein du matériau [3] :

$$\gamma = \frac{1}{2}\left(\sum_i \frac{4}{3}\pi\, x_i r_i^3\right)^{-2/3} {N_A}^{-1} {C_g}^{2/3} \sum_i x_i n_i U_{oi} \qquad \text{(II-42)}$$

ici, x_i est la fraction stœchiométrique de l'espèce chimique impliquée dans la $i^{\text{ème}}$ liaison d'énergie U_{oi} entre le $i^{\text{ème}}$ cation et un anion (ici O^{2-} ou N^{3-}), et n_i est le nombre de liaisons qui sont rompues lorsque le front de fissure se propage jusqu'à l'unité suivante. Le facteur $\frac{1}{2}$ rend compte du fait que deux surfaces sont formées lorsque la fissure se propage. De cette énergie, on peut alors calculer une ténacité estimée en connaissant E et v pour ce matériau, selon :

$$K_{Ic} = \sqrt{\frac{2\gamma E}{1 - v^2}} \qquad \text{(II-43)}$$

On peut appliquer cette approche en premier lieu pour les deux extrêmes des verres oxyazotés, c'est-à-dire pour a-SiO_2 et Si_3N_4. Dans le cas de la silice amorphe, une valeur de K_{Ic} de 0,718 MPa·$\sqrt{m}$ est calculée (E = 70 GPa, ν = 0,15), très proche de la K_{Ic} expérimentale de 0,73 MPa·$\sqrt{m}$. Pour le nitrure de silicium, une valeur de K_{Ic} de 1,44 MPa·$\sqrt{m}$ est calculée (E = 300 GPa, ν = 0,28), assez éloignée de la K_{Ic} expérimentale qui s'étend de 4 à 5 MPa·$\sqrt{m}$. Cependant, cette valeur dépend fortement des conditions de synthèse Si_3N_4, et notamment des proportions des phases α et β, qui vont fortement modifier la microstructure des céramiques ainsi que la morphologie des grains. En effet, il est connu que de grandes valeurs de ténacité découlent directement de la présence de grains aciculaires de β-Si_3N_4, qui vont dévier le front de fissure. En revanche, des valeurs de ténacité entre 1,5 et 2,0 MPa·$\sqrt{m}$ ont été mesurées sur des monocristaux de Si_3N_4, qui sont alors bien plus proches de la valeur calculée précédemment [274]. Cette valeur de 1,44 MPa·$\sqrt{m}$ traduit en quelque sorte la ténacité du nitrure de silicium qui est attendue en l'absence de l'incidence de facteurs macrostructuraux.

Les verres oxyazotés sont des matériaux dont le comportement va typiquement se trouver entre ces deux extrêmes. Les valeurs de ténacité de verres oxyazotés rapportées dans la littérature ont pu être comparées à ce modèle, en considérant un coefficient de Poisson de 0,28 lorsque celui-ci n'était pas rapporté. On peut noter un net écart entre les valeurs mesurées et celles estimées lorsque la ténacité est mesurée par indentation Vickers, qui découle comme discuté précédemment d'une surestimation de la ténacité du fait de la contribution d'autres phénomènes.

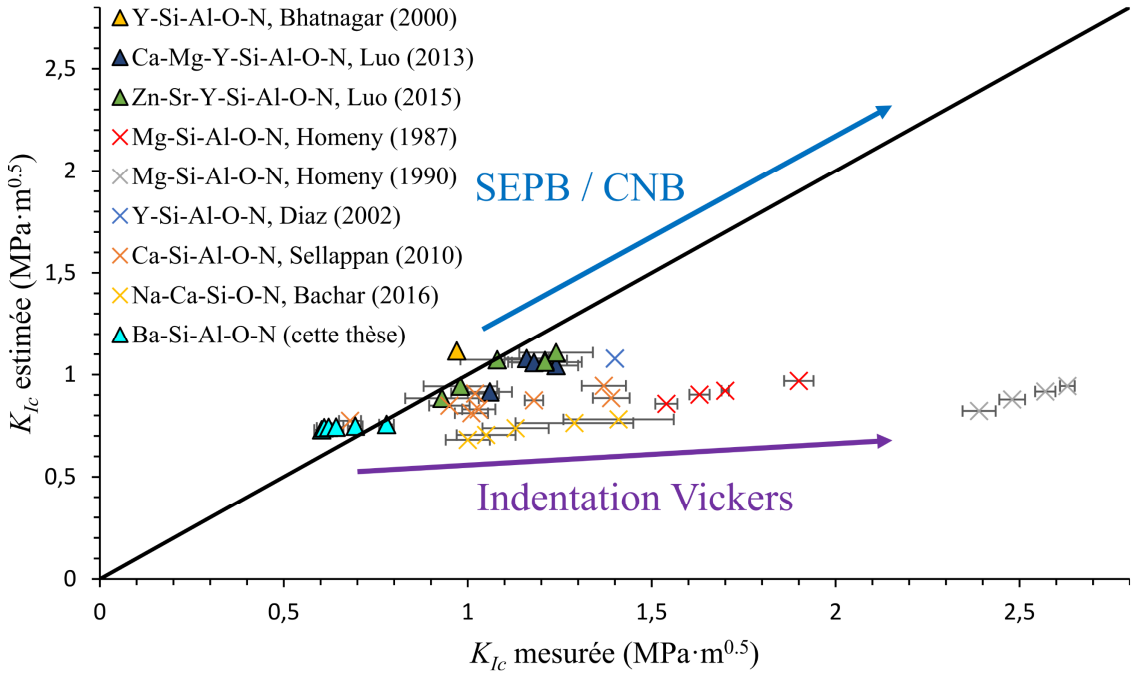

Figure II-53 : Valeurs de ténacité rapportées dans la littérature de verres oxyazotés [3, 67, 203, 240, 267–271], mesurées par des méthodes auto-cohérentes (CNB ou SEPB, triangles), ou par indentation Vickers (croix). Les valeurs mesurées dans cette thèse sont aussi indiquées.

Les valeurs de ténacité estimées et mesurées de K_{Ic} sont relativement proches lorsqu'elles sont mesurées par *SEPB* ou bien par *CNB*, mais il subsiste tout de même un certain écart qui peut être observé aussi bien sur les mesures réalisées sur les verres de cette étude, que sur les valeurs rapportées par exemple par Luo *et al.* [269 270]. Cette différence est mieux représentée en *Figure II-54*.

Il est assez compliqué de comprendre cette divergence. On peut supposer que lorsque la fissure se propage dans le matériau, elle éviterait les zones plus riches en azote qui présentent une plus grande densité volumique d'énergie $\frac{\langle U_O \rangle}{\langle V_O \rangle}$, ce qui augmenterait donc le chemin de fissuration et finalement la ténacité. En effet, même si l'énergie de la liaison Si-N est plus faible que celle de la liaison Si-O, ce n'est pas le seul paramètre à considérer : l'augmentation de la densité d'empilement dérivant de l'incorporation de l'azote dans le réseau vitreux augmente alors la densité volumique d'énergie, rendant plus coûteux en énergie le passage de la fissure dans les régions oxyazotées.

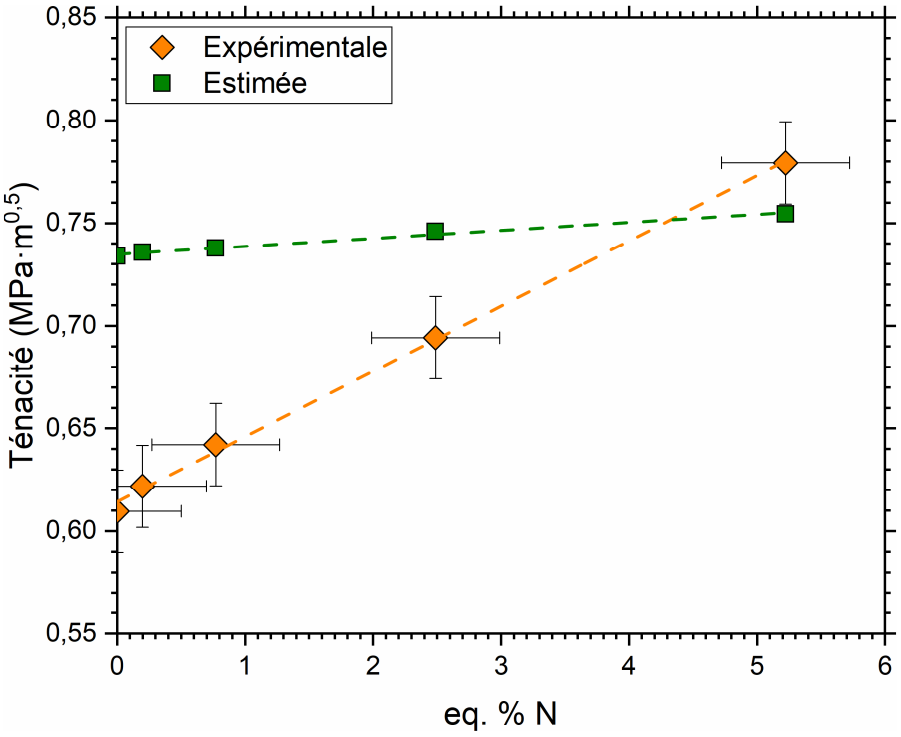

Figure II-54 : Évolution de la ténacité mesurée (orange) et estimée (vert) pour plusieurs des verres synthétisés dans ce chapitre.

En effet, il a été observé par *RMN* ainsi que lors de mesures de viscosité que l'azote substitue l'oxygène de manière homogène au sein du réseau vitreux, et il existe donc d'autant plus de zones oxyazotées que la fissure va éviter lorsqu'elle se propage (à l'échelle d'un ou de quelques tétraèdres). Cette incidence de l'azote sur la structure des verres permettrait de comprendre l'écart observé entre les valeurs de ténacité obtenues expérimentalement et celles attendues par ce modèle, alors qu'il y a un très bon accord dans le cas de la silice amorphe et du nitrure de silicium.

4. Résumé

Dans ce chapitre, des verres oxyazotés massifs (40 g) et homogènes avec des taux d'azote jusqu'à 15 eq. % N ont été synthétisés. Pour ce faire, une installation a été développée, composée d'une enceinte sous atmosphère contrôlée connectée à un four hautes températures (jusqu'à 1800 °C) ainsi qu'à un four de recuit. Un protocole de synthèse a été conçu pour permettre leur élaboration.

La structure de ces verres a été étudiée à l'échelle atomique par *RMN*, par spectroscopie Raman, et par diffusion de neutrons, aussi bien du point de vue des formateurs de réseau (Si et Al) que des modificateurs de réseau (Ba^{2+}).

Ici, l'azote substitue l'oxygène de manière aléatoire dans le réseau vitreux. La répartition des unités (Si, Al)(O, N)$_4$ entre elles est elle aussi aléatoire. À mesure que le taux en azote augmente, les modificateurs de réseau vont plutôt adopter un rôle de compensateurs de charges, du fait d'une augmentation locale (à l'échelle d'un tétraèdre) de la charge négative. De plus, l'environnement des espèces purement oxydes SiO_4 et AlO_4 est lui aussi modifié par l'introduction de l'azote, ce qui pourrait potentiellement découler d'une modification des distributions des angles de liaison.

Ces informations concernant la structure de ces verres permettent de mieux comprendre l'augmentation de la masse volumique des verres oxyazotés avec le taux d'azote, ce qui a été compliqué à comprendre par le passé. En effet, trois atomes d'oxygène sont substitués par seulement deux atomes d'azote, qui en plus ont une masse molaire plus petite (M_O = 15,9994 g·mol^{-1} et M_N = 14,0067 g·mol^{-1}) ! Et pour surenchérir, la longueur de la liaison Si-N est plus grande que celle de la liaison Si-O (1,72 contre 1,61 Å). Alors, pourquoi cette augmentation contre-intuitive de la masse volumique ?

En réalité, le fait que l'azote forme une liaison de plus que l'oxygène lui permet d'occuper l'espace d'une manière bien plus efficace à l'échelle de quelques tétraèdres, et donc de diminuer le volume de vide. Pour mieux s'en rendre compte, il faut se rappeler que la densité d'empilement de la silice amorphe n'est que de 47 %. L'azote va permettre d'augmenter cette dernière, avec dans le cas de Si_2N_2O et de Si_3N_4 une densité d'empilement de 62 % et de 71 % respectivement. L'azote va changer l'arrangement des unités structurales les unes par rapport aux autres dans le réseau vitreux d'une manière à occuper bien plus efficacement le volume disponible, ce qui va donc augmenter la densité d'empilement et finalement la masse volumique de ces matériaux.

L'augmentation de la densité d'empilement avec le taux en azote permet, par ailleurs, de comprendre pourquoi de nombreuses propriétés mécaniques se retrouvent augmentées lorsque le taux en azote augmente (dureté, coefficient de Poisson). Mais surtout, la connaissance de la distribution de l'azote dans ces verres a permis de comprendre pourquoi leur ténacité augmente si rapidement avec le taux en azote par rapport à ce qui aurait été attendu. En effet, les régions oxyazotées sont plus coûteuses en énergie à traverser que les régions purement oxydes, la fissure va donc préférentiellement éviter ces zones, ce qui va augmenter sa tortuosité ainsi que le chemin de fissure. Ici, la simple connaissance des énergies de liaison Si-N et Si-O ne permettrait aucunement d'appréhender ce comportement.

Enfin, la structure de ces verres a pu être discutée vis-à-vis du comportement de leur viscosité en température. Plus particulièrement, l'évolution linéaire de leur indice de fragilité avec le taux en azote a permis d'écarter l'hypothèse de la présence d'hétérogénéités riches en azote à l'échelle de quelques tétraèdres.

Il reste néanmoins encore plusieurs inconnues, notamment quant aux interactions entre l'azote et les modificateurs de réseau. Le rôle des atomes d'azote non-pontant a été très peu étudié, et des mesures de diffusion de neutrons en lien avec des simulations moléculaires permettraient d'approfondir ce point.

Près de 60 ans après le premier article portant sur les verres oxyazotés, il n'a toujours pas été possible d'obtenir des verres oxyazotés riches en azote sans perdre leur transparence. Certes, il est connu que leur opacification résulte de la présence de microparticules métalliques, mais on ne sait pas encore à ce jour pourquoi elles se forment, ni pourquoi le nitrure de silicium se décompose à des températures bien plus basses que ce qui est attendu thermodynamiquement. Néanmoins, malgré une diminution de l'intérêt porté sur ces matériaux depuis les années 2000, ils semblent susciter un intérêt nouveau dans des domaines d'applications bien spécifiques, notamment en tant que biomatériaux ou bien comme électrolytes dans des batteries tout-solide.

Partie B. Mécanoluminescence

Chapitre III. Luminescence et mécanoluminescence de cristaux BaO – SiO_2

1. Introduction 98
2. Synthèses et mesures 102
3. Luminescence et mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, RE 108
   3. 1. Incidence des co-dopants 108
      3. 1. 1. Mécanoluminescence 109
      3. 1. 2. Spectres d'émission et d'excitation 111
      3. 1. 3. Temps de vie 113
      3. 1. 4. Luminescence stimulée thermiquement 115
   3. 2. Structure et émission 117
   3. 3. Ratio centre luminescent/co-dopant 121
   3. 4. Quantité de terres rares 122
   3. 5. Intensité de mécanoluminescence 126
4. Mécanoluminescence de cristaux BaO – SiO_2 128
5. Mécanismes de mécanoluminescence 131
   5. 1. Principe et état de l'art 131
   5. 2. Mécanisme de mécanoluminescence du cristal BSEH 137
6. Théorie de la fonctionnelle de la densité 144
   6. 1. Densité totale d'états électroniques 144
   6. 2. Diagramme de phases et niveaux d'énergie d'états de transition 147
   6. 3. Nature des défauts 151
   6. 4. Mécanisme de la luminescence persistante et de la mécanoluminescence 155
7. Résumé 155

1. Introduction

Les études se focalisant sur les cristaux du binaire BaO – SiO_2 étaient, jusqu'aux années 2000, majoritairement concentrées sur l'affinement de leurs structures. En effet plusieurs débats étaient ouverts, notamment quant à la possible existence des structures cristallographiques $Ba_4Si_7O_{18}$ et $Ba_3Si_4O_{11}$, qui sont aujourd'hui réfutées [275] [276].

Dans le cas des deux polymorphes de $BaSiO_3$, la structure β-$BaSiO_3$ a été précisément définie, tandis que celle de α-$BaSiO_3$ n'a pas encore été entièrement élucidée, notamment du fait de la difficulté de sa synthèse [277].

Jusqu'à peu, il n'était pas encore clairement déterminé si les deux structures $Ba_2Si_3O_8$ et $Ba_4Si_6O_{16}$ étaient identiques ou non. En réalité, il s'agit bel et bien de la même structure cristallographique : l'erreur se portait simplement sur le groupe d'espace de $Ba_2Si_3O_8$, qui ne correspondait pas à la nomenclature officielle [278].

Enfin, d'autres phases peuvent être obtenues dans ce binaire sous hautes pressions, par exemple deux autres polymorphes de $BaSiO_3$, ainsi que le cristal $BaSi_4O_9$. Dans celles-ci, le silicium est en coordinence 6.

On peut alors classer les différents cristaux du binaire en fonction de leur ratio Ba/(Ba+Si). Les phases haute pression sont hors de portée de cette étude *Tableau III-1* :

Cristal	Ba/(Ba+Si)
$BaSi_2O_5$	0,333
$Ba_3Si_5O_{13}$	0,375
$Ba_5Si_8O_{21}$	0,385
$Ba_4Si_6O_{16}$	0,400
$BaSiO_3$	0,500
Ba_2SiO_4	0,667
Ba_3SiO_5	0,750

Tableau III-1 : Cristaux du binaire BaO – SiO_2.

La luminescence de plusieurs de ces cristaux était connue depuis plus de 50 ans [279], mais ce n'est que depuis une vingtaine d'années que cette propriété a été étudiée plus en profondeur dans ces matériaux. En effet, ils proposent une large gamme d'intensités et de longueurs d'onde d'émission, ce qui peut être d'intérêt pour utiliser ces matériaux comme diodes électroluminescentes (*LED*).

Cette étude va plus particulièrement s'orienter sur leur propriété de mécanoluminescence. En effet, l'objectif est d'étudier différents phénomènes mécaniques (propagation de fissure, impact) dans des vitrocéramiques par l'intermédiaire d'une émission de lumière, mais aussi de comprendre plus en profondeur les mécanismes de mécanoluminescence en jeu.

Cette thématique est très récente, et les premières publications sur le sujet n'ont été réalisées qu'en 2022 [280] [281]. Toutefois, la luminescence et la mécanoluminescence sont étroitement liées, et il convient alors d'étudier en premier lieu la luminescence de ces matériaux afin de mieux appréhender leur mécanoluminescence.

La luminescence est le terme général donné à une émission de lumière observée à la suite d'une excitation. On différencie plusieurs sous-catégories de luminescence en fonction de la nature de la source d'excitation : photoluminescence (rayonnement électromagnétique), mécanoluminescence (contrainte mécanique), électroluminescence (champ électrique), cathodoluminescence (bombardement électronique), etc.

Ici, c'est le cas de la photoluminescence qui sera étudié. On distingue la phosphorescence et la fluorescence, qui présentent des mécanismes et des temps de vie différents. L'origine de la phosphorescence résulte de la présence de pièges dans la bande interdite (qui se trouve entre la bande de valence et la bande de conduction). Il s'agit de niveaux d'énergie qui découlent de la présence de défauts dans le cristal.

Lors de l'excitation, un centre luminescent va absorber une quantité d'énergie lui permettant de passer de l'état fondamental à l'état excité (transitions électroniques) [282]. Un électron va alors être délocalisé vers la bande de conduction (formant un trou h^+ lors de son départ), d'où il pourra ensuite se retrouver piégé dans différents niveaux d'énergie présents dans la bande interdite. L'énergie thermique va lui permettre de quitter ce piège afin de se recombiner de manière radiative avec le centre luminescent, et donc de se désexciter.

Les porteurs de charge responsables de la luminescence peuvent être aussi bien des électrons que des trous. Un mécanisme est représenté en *Figure III-1*, lorsque le centre luminescent en question est Eu^{2+} :

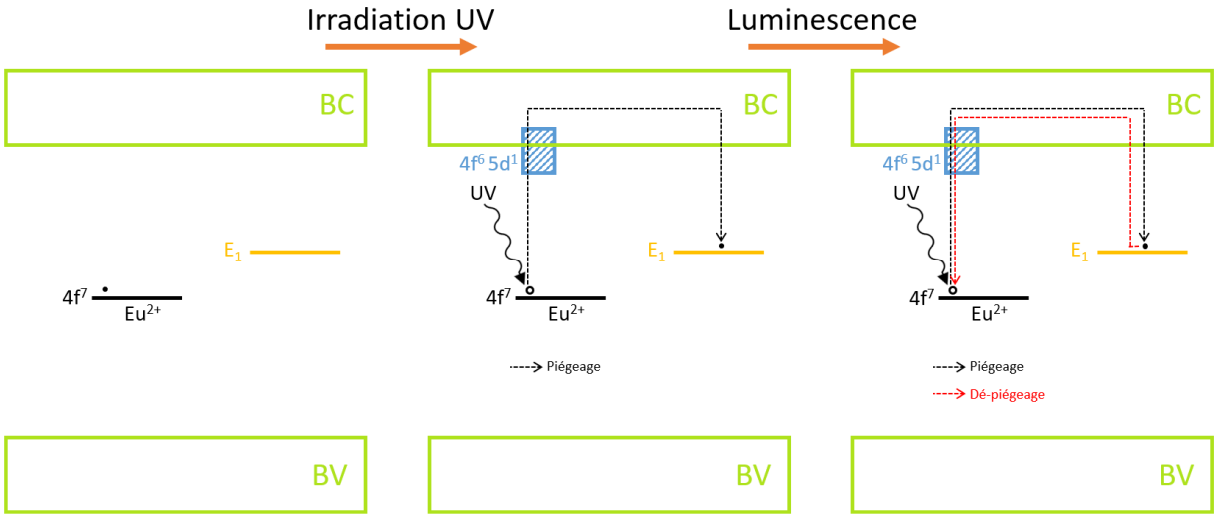

Figure III-1 : Mécanisme de phosphorescence avec Eu^{2+} comme centre luminescent. BV et BC représentent respectivement la bande de valence et la bande de conduction. E_1 représente un niveau d'énergie dans la bande interdite.

Plus ces pièges sont profonds, plus la probabilité p que le porteur de charge s'en échappe est faible, et donc plus la phosphorescence sera longue [283] :

$$p = se^{-\frac{E}{k_B T}} = \frac{1}{\tau} \qquad \text{(III-1)}$$

avec s un facteur de fréquence (s^{-1}) traduisant la fréquence à laquelle les porteurs de charge tentent de s'échapper du piège (typiquement > 10^9 s^{-1}), k_B la constante de Boltzmann ($J \cdot K^{-1}$), T la température (K), et τ une constante de temps (s) correspondant au temps de vie du porteur de charge piégé. Il est à noter que le retour à l'état fondamental peut aussi se réaliser par des processus non-radiatifs, tels que l'émission de phonons.

Les défauts en jeu dans les mécanismes de phosphorescence peuvent être de différentes natures. Il peut s'agir de défauts ponctuels intrinsèques, tels que des lacunes (site non-occupé), des défauts antisites (site d'un atome A occupé par un atome B), ou des défauts interstitiels (atome n'étant pas placé dans un site de la maille). Les défauts ponctuels extrinsèques sont dus quant à eux à des éléments extérieurs à la matrice comme des dopants, qui sont souvent ajoutés dans le cas de matériaux luminescents. Enfin, il peut aussi s'agir de défauts étendus, ce qui est par exemple le cas de défauts d'empilement, de dislocations, de pores, de joints de grains, ou bien tout simplement de la surface du matériau.

Malgré tout, il est généralement très compliqué de connaître précisément quels défauts sont à l'origine des pièges impliqués dans les mécanismes de luminescence, mais aussi d'identifier les porteurs de charge ainsi que leurs processus de piégeage et de dépiégeage [284].

Le temps de vie ainsi que l'intensité de la phosphorescence peuvent être contrôlés en définissant précisément la composition des cristaux. En effet, l'ajout de co-dopants va modifier à la fois la profondeur des pièges E ainsi que leurs concentrations [282]. Par exemple, le cristal $SrAl_2O_4$ est très étudié du fait de son intense et longue phosphorescence lorsque des co-dopants comme Dy^{3+} ou Nd^{3+} sont utilisés [285]. Ils apportent une grande concentration de pièges dans la bande interdite, et leur profondeur se situe entre deux extrêmes [286] :

- Elle est suffisamment élevée afin que tous les porteurs de charge ne soient pas directement dépiégés dès l'arrêt de la source d'excitation
- Elle n'est pas trop élevée, sans quoi trop peu de porteurs de charge seraient dépiégés par unité de temps, ce qui mènerait à une phosphorescence beaucoup moins intense

Ces co-dopants sont souvent des terres rares (des lanthanides, du scandium ou de l'yttrium), ou parfois du bore. Dans le cas de cristaux contenant des alcalino-terreux (comme $SrAl_2O_4$ ou bien dans cette étude $Ba_4Si_6O_{16}$), les sites de ces derniers vont être occupés par les terres rares du fait de rayons ioniques relativement proches. Dans $Ba_4Si_6O_{16}$, les sites en Ba^{2+} sont coordinés par 8 atomes d'oxygène, et on a alors : $r_{Ba^{2+}}$ = 1,42 Å, $r_{Eu^{2+}}$ = 1,25 Å, $r_{Dy^{3+}}$ = 1,027 Å, $r_{Ho^{3+}}$ = 1,015 Å [149].

L'incidence d'un co-dopant sur le temps de vie ainsi que sur l'intensité de phosphorescence varie en fonction du cristal considéré, ainsi que du centre luminescent (dans la littérature, les centres luminescents Eu^{2+} Pr^{3+} et Ce^{3+} ont été utilisés dans $Ba_4Si_6O_{16}$ [287 288 278]). Par exemple, Dy^{3+} est un choix optimal dans le cas de $SrAl_2O_4$, tandis que dans $Ba_4Si_6O_{16}$ d'autres co-dopants sont à privilégier pour augmenter l'intensité de phosphorescence de ce cristal.

Il est donc nécessaire d'étudier en premier lieu spécifiquement le cristal $Ba_4Si_6O_{16}$, afin de mieux comprendre quels sont les mécanismes de luminescence et de mécanoluminescence à l'œuvre dans ce dernier. En effet, ce cristal a été bien moins étudié que $SrAl_2O_4$, car il présente une intensité de phosphorescence bien plus faible ainsi qu'un temps de vie plus court, limitant alors ses applications.

L'objectif de cette étude est double : Il s'agit i) de comprendre l'incidence des différents co-dopants sur la concentration et la profondeur des pièges, et les conséquences que cela va induire dans le mécanisme de mécanoluminescence, et ii) d'augmenter l'intensité de mécanoluminescence de la future vitrocéramique, car la mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}$ est assez faible, et il est nécessaire de l'augmenter afin d'obtenir un signal exploitable.

En effet, le but final est d'obtenir une vitrocéramique ayant comme phase majoritaire $Ba_4Si_6O_{16}$, et une première étude sur le cristal permettra de mieux comprendre les phénomènes mécaniques à l'œuvre dans la vitrocéramique.

L'intensité de luminescence et de mécanoluminescence d'un cristal dépendent, comme discuté précédemment, de plusieurs facteurs. Ces derniers vont donc être optimisés dans le cas de $Ba_4Si_6O_{16}$, et plus particulièrement :

- Le choix du/des co-dopants
- Le ratio centre luminescent/co-dopants
- La quantité de terres rares

Enfin, une fois que ces différents paramètres seront ajustés pour le cristal $Ba_4Si_6O_{16}$, on tentera de synthétiser d'autres cristaux dans lesquels ces paramètres seront transposés, dont notamment :

- Les autres cristaux du binaire BaO – SiO_2
- Le cristal $Ba_4Si_6O_{16}$ contenant 6 eq. % N (similaire au taux d'azote qui sera présent dans la vitrocéramique, nécessaire pour réduire une majorité de Eu^{3+} en Eu^{2+} *Chapitre IV*)
- L'oxynitrure $BaSi_2O_2N_2$, qui avait été étudié en profondeur par le passé [289–291]

Comme il sera vu au *Chapitre IV*, des analyses *DRX* d'une vitrocéramique (de composition cationique : 60 Si^{4+} – 35 Ba^{2+} – 3 Eu^{2+} – 2 Ho^{3+}, avec 6 eq. % N) ont révélées que d'autres phases que $Ba_4Si_6O_{16}$ sont aussi présentes, bien qu'en faibles quantités. Ainsi, il peut être intéressant d'étudier aussi ces dernières, car elles peuvent avoir une incidence sur les spectres d'émission ainsi que sur l'intensité de phosphorescence et de mécanoluminescence des vitrocéramiques.

De plus, nos verres présentent un taux d'azote de l'ordre de quelques at. %, qui permet i) de conserver un ratio Eu^{2+}/Eu élevé, ii) d'augmenter légèrement l'intensité de luminescence de la matrice $Ba_4Si_6O_{16}$ [292], iii) d'obtenir des verres avec des propriétés mécaniques plus grandes.

En effet, la substitution de l'oxygène par l'azote a déjà été étudiée dans cette phase [292], et ceci permettait d'augmenter l'intensité de luminescence de l'ordre de 10 %. Il est alors pertinent d'étudier l'incidence de l'azote sur la luminescence et la mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}$, qu'il soit présent en tant que dopant (substitution de quelques sites en O par N) ou en tant qu'élément majeur de la structure (par exemple l'oxynitrure $BaSi_2O_2N_2$).

Par ailleurs, les compositions chimiques de plusieurs cristaux du binaire $BaO - SiO_2$ peuvent aussi mener à des verres après une fusion-trempe *Figure III-2*. Si la cristallisation de ces derniers est congruente, c'est-à-dire si les cristaux sont de la même composition que la phase desquels ils sont issus, une perspective serait d'étudier la mécanoluminescence de vitrocéramiques avec d'autres phases cristallisantes, par exemple $Ba_5Si_8O_{21}$.

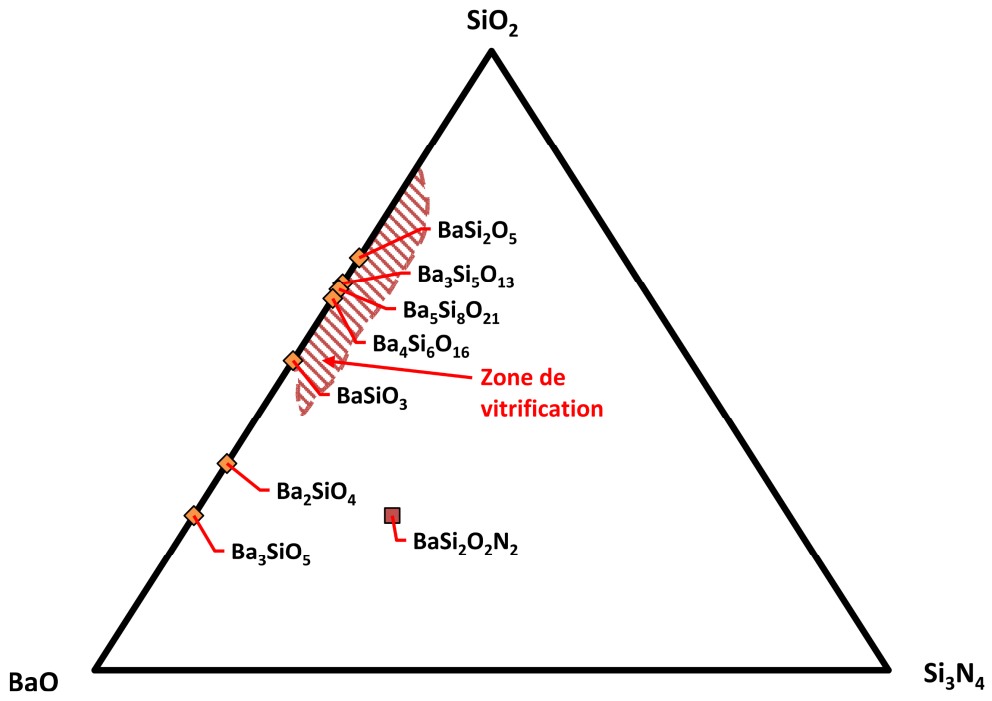

Figure III-2 : Diagramme ternaire $BaO - SiO_2 - Si_3N_4$, où les compositions étudiées sont indiquées. Le domaine de vitrification typique des verres oxyazotés (de 0 à ≥ 18 eq. % N) est hachuré en rouge, et est extrapolé à partir de la zone vitrifiante du binaire $BaO - SiO_2$ [222] [100].

2. Synthèses et mesures

L'étude des cristaux du binaire $BaO - SiO_2$ présente généralement certaines difficultés, entre autres du fait de la cristallisation de phases secondaires lors des synthèses, comme $Ba_3Si_5O_{13}$ ou $Ba_5Si_8O_{21}$ [287] [293]. Les conditions de synthèse de plusieurs cristaux du ternaire $BaO - SiO_2 - Si_3N_4$ (dopés par Eu^{2+}) rapportées dans la littérature, ainsi que leur λ_{max} d'émission et la couleur de leur phosphorescence, sont compilés dans *Tableau III-2* :

Cristal	Température de synthèse (°C)	Temps de synthèse (h)	λ_{max} (nm)	Couleur de la phospho-rescence	Composition vitrifiante ?
$BaSi_2O_5$ [294 295]	1200 – 1250	3 – 6	500 – 505	Verte	✓
$Ba_3Si_5O_{13-3\delta/2}N_\delta$ [296]	1000 (sous NH_3)	5	480[a)], 575[b)]	Bleue-verte[a)], jaune-orangée[b)]	✓
$Ba_5Si_8O_{21}$ [297–299]	1250	10	473 – 480	Bleue-verte	✓
$Ba_4Si_6O_{16}$ [292 278 300 293]	1100 – 1300	4 – 6	496 – 515	Bleue-verte	✓
β-$BaSiO_3$ [299 301]	1200 – 1290	4 – 6	560 – 565	Jaune	~
Ba_2SiO_4 [302–305]	1300	4	503 – 510	Verte	✗
Ba_3SiO_5 [299, 306–309]	1050 – 1550	5	585 – 596	Orange	✗
$Ba_2Si_2O_2N_2$ [289–291]	1425 – 1450	4 – 5	498 – 500	Bleue-verte	✗

Tableau III-2 : Sauf précisé autrement, une atmosphère N_2/H_2 est utilisée. Il n'existe qu'une étude la phosphorescence de $Ba_3Si_5O_{13}$, dans laquelle le cristal est en partie nitruré. Dans cette dernière, λ_{max} varie avec la λ_{exc} utilisée : 365[a)] ou 460[b)] nm.

Le protocole de synthèse des différents cristaux de matrice $Ba_4Si_6O_{16}$ est le suivant :

- Séchage des réactifs 5 h à 1200 °C (5 h à 500 °C dans le cas des carbonates)
- Pesée des réactifs afin d'obtenir après synthèse 1 g de produit, puis homogénéisation 10 minutes dans un mortier en agate avec 0,5 mL de EtOH
- Séchage 30 minutes à 100 °C
- Synthèse sous N_2/H_2 (6 vol. % H_2) dans un creuset en Al_2O_3 pendant 6 h à 1300 °C (montée et redescente à 5 °C·min^{-1})

Certaines terres rares présentent différents degrés d'oxydation (par exemple 3+ et 4+ pour le praséodyme dans Pr_6O_{11}). Ainsi, Tb_4O_7 a été utilisé comme source de terbium, CeO_2 comme source de cérium, et Pr_6O_{11} ainsi que Pr_2O_3 comme sources de praséodyme. Pour ce dernier, le choix du réactif de départ n'a eu que peu d'incidence sur l'intensité de phosphorescence, si ce n'est une intensité légèrement diminuée en utilisant Pr_6O_{11}, probablement du fait d'une réduction incomplète de Pr^{4+} lors de la synthèse.

La cristallisation de tel ou tel cristal est confirmée par diffraction des rayons X, et on obtient typiquement pour les cristaux $Ba_4Si_6O_{16}$ un diagramme de diffraction tel que *Figure III-3* :

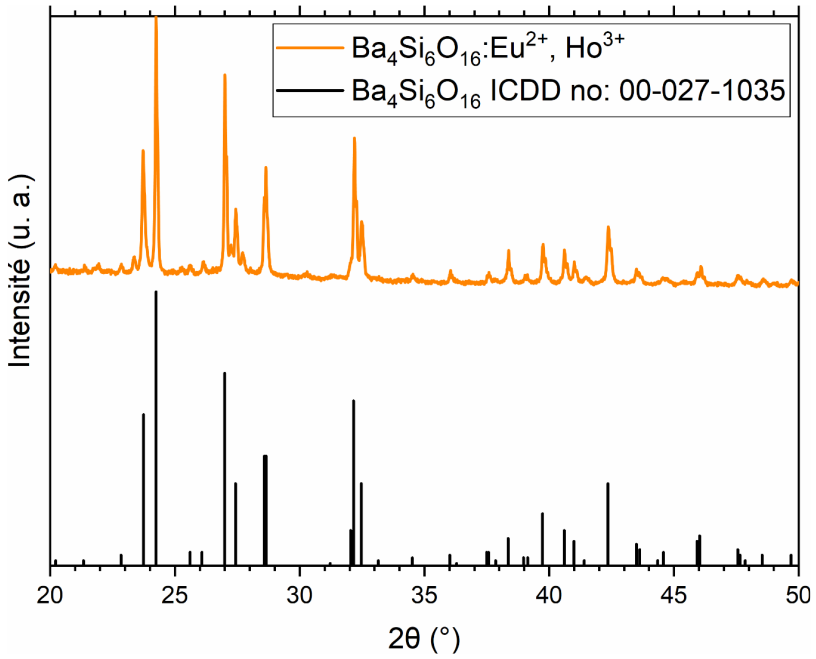

Figure III-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'un cristal $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+} co-dopé par Ho^{3+} (orange), et la fiche ICDD (International Centre for Diffraction Data) 00-027-1035 de $Ba_4Si_6O_{16}$ (noir).

Les réactifs utilisés sont SiO_2 (Sigma-Aldrich 99,5 %), Al_2O_3 (Sigma-Aldrich 98 %), Li_2CO_3 et $BaCO_3$ (Sigma-Aldrich 99 %), Pr_2O_3 et Sm_2O_3 (Fischer 99,9 %), Pr_6O_{11} Gd_2O_3 Lu_2O_3 Dy_2O_3 Sc_2O_3 Eu_2O_3 et Si_3N_4 (Sigma-Aldrich 99,9 %), Tb_4O_7 (Fischer 99,998 %), Ho_2O_3 Er_2O_3 (Rhône-Poulenc 99,999 %), Tm_2O_3 (Alfa Aesar 99,9 %), Yb_2O_3 La_2O_3 CeO_2 Nd_2O_3 (Rhône-Poulenc 99,99 %), Y_2O_3 (Acros 99,99 %).

Certains des cristaux $Ba_4Si_6O_{16}$ présentent des phases secondaires appartenant au binaire BaO – SiO_2, dont notamment $Ba_5Si_8O_{21}$. Son incidence sur l'intensité de mécanoluminescence sera discutée plus tard dans ce chapitre. D'après des affinements Rietveld préliminaires, cette quantité ne dépasse pas 5 wt. %.

Les autres cristaux du binaire BaO – SiO_2 ont été synthétisés dans des conditions légèrement différentes, afin de ne pas fondre les poudres pendant la synthèse *Figure III-4*. Le choix de la température et du temps de synthèse a été réalisé en se basant sur diverses publications (voir *Tableau III-2*) :

- $Ba_5Si_8O_{21}$, $BaSi_2O_5$ et $Ba_4Si_6O_{16}$ avec 6 eq. % N : 10 h à 1250 °C
- $Ba_3Si_5O_{13}$: 6 h à 1000 °C
- Ba_3SiO_5 : 6 h à 1250 °C
- β-$BaSiO_3$ et Ba_2SiO_4 : 6 h à 1280 °C
- $BaSi_2O_2N_2$: 4 h à 1425 °C

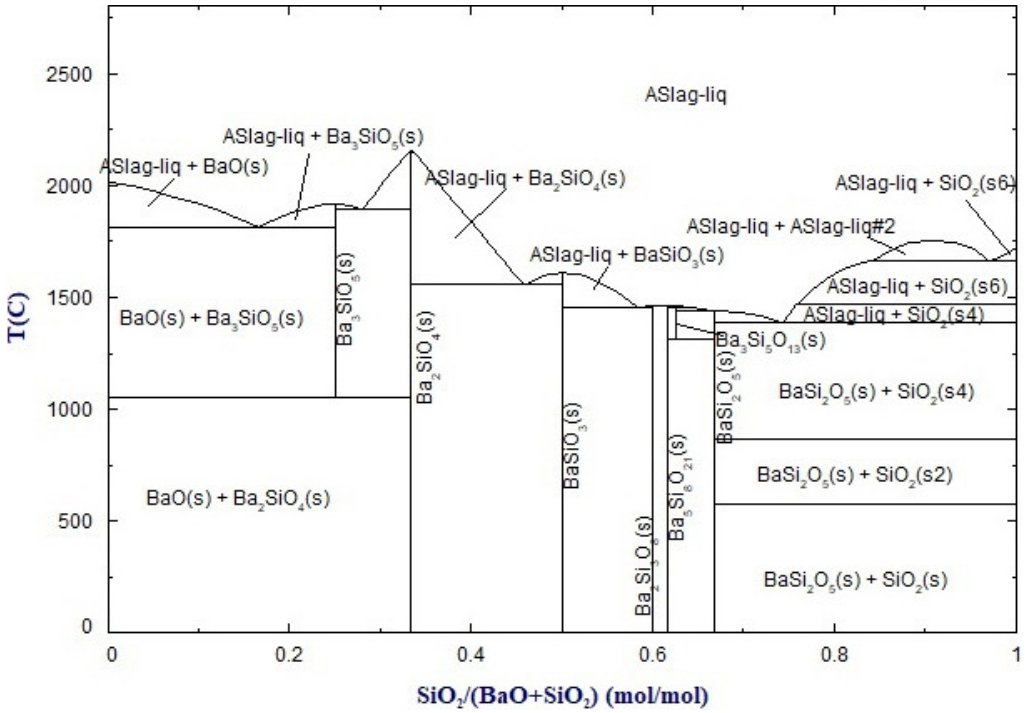

Figure III-4 : Diagramme du binaire BaO – SiO2 (issu de [310]).

Afin d'observer la mécanoluminescence des cristaux, ils ont été réduits en poudre afin d'être dispersés dans une résine époxy de manière à obtenir des cylindres de 11,5 mm de diamètre d et de 6 mm de hauteur h. Le protocole est le suivant :

- La résine époxy est préparée à partir d'un ratio massique résine/durcisseur de 90/10 wt. % (« EPOFIX resin Struers » bisphenol-A-diglycidylether/« Epofix hardener Struers » triethylenetetramine)
- Ce mélange est ajouté aux différents cristaux, afin d'obtenir un pourcentage massique de cristaux de 20 wt. %. Il est ensuite laissé à reposer pendant 48 h

Ceci permet d'éviter à la fois l'incidence de la granulométrie des poudres, ainsi que la mécanoluminescence produite par de possibles contacts grains-grains. La mécanoluminescence peut être observée de diverses manières (voir *Chapitre IV*), et on a utilisé ici un essai de compression diamétrale. Dans ce dernier, une contrainte de traction σ va être générée au cœur de l'échantillon, qui peut être calculée selon [311] :

$$\sigma = \frac{2P}{\pi d h} \qquad \text{(III-2)}$$

où P est la force (N). Lors de l'essai, l'échantillon a été éclairé pendant 120 s par une lampe UV portable VL-206BL de longueur d'onde 365 nm d'une puissance effective de 1,22 mW·cm^{-2}, placée à une distance de 17 cm. Pour appliquer, maintenir puis relâcher la force, deux machines d'essai universelles ont été utilisées : i) une Deben équipée d'une cellule de charge de 5 kN (± 5 N), et ii) une Shimadzu-AGS-X pouvant atteindre des vitesses de déplacement allant de 0,001 à 1000 mm·min^{-1}, équipée d'une cellule de charge de 10 kN (± 2 N).

L'intensité de luminescence persistante (par unité de surface de l'échantillon) est captée à l'aide d'une caméra de haute sensibilité (Zyla 5.5 sCMOS-Andor Technology-Oxford Instruments). Le blanc machine est réalisé en mesurant l'intensité de luminescence d'un échantillon plusieurs jours après son excitation. L'intensité de mécanoluminescence est enfin quantifiée de manière reproductible en soustrayant l'intensité de luminescence persistante telle qu'obtenue sur le même échantillon en l'absence de charge mécanique. Elle est ensuite mise en évidence en traçant l'intensité de luminescence en fonction du temps *Figure III-5* :

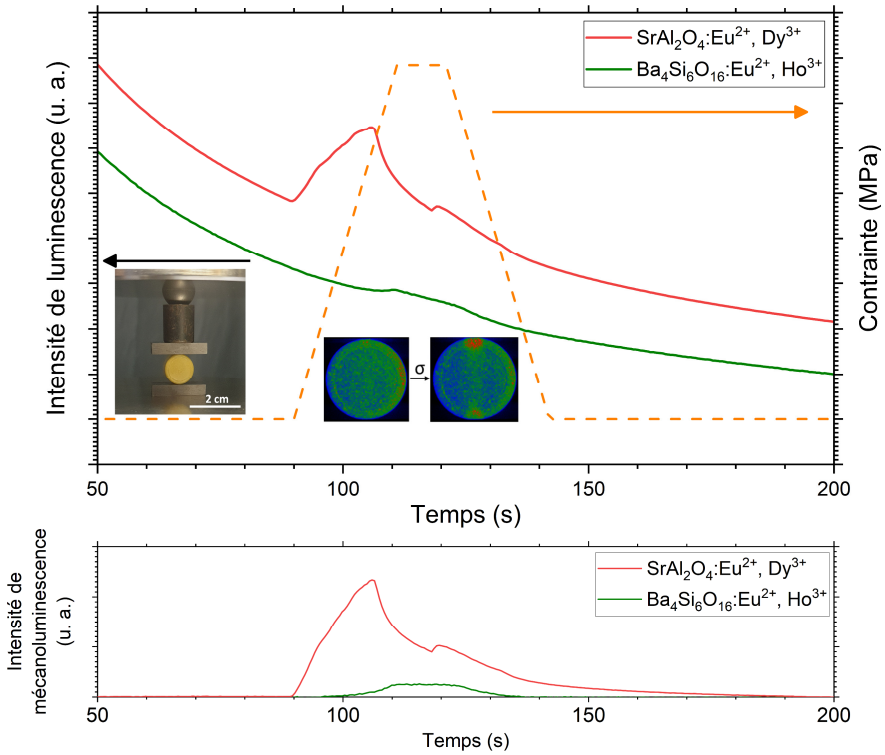

Figure III-5 : Courbes typiques de luminescence (haut) et de mécanoluminescence (bas) lors d'essais de compression diamétrale de composites cristal/époxy de $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ (rouge) et $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}, Ho^{3+}$ (vert). Les photographies en encart représentent le dispositif expérimental ainsi que la luminescence observée par la caméra Zyla.

Les spectres d'excitation et d'émission ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de fluorescence Horiba Jobin-Yvon Fluorolog III équipé d'une lampe Xe 450 W, d'un photomultiplicateur UV-vis-proche IR (Hamamatsu R928, sensibilité 190 – 860 nm), ou bien d'un spectromètre de fluorescence Horiba Jobin-Yvon FluoroMax-4 Plus équipé d'une lampe Xe 150 W et d'un photomultiplicateur UV-vis (Hamamatsu R928, sensibilité 190 – 860 nm). Ils ont été mesurés sur des échantillons sous forme de poudre placés dans un porte-échantillon fixé en rotation de 30° et bloqué par une lampe de quartz.

Les spectres d'excitation et d'émission de 77 à 300 K ont été mesurés dans des cuves en quartz avec un cryostat optique (OptistatCF, Oxford Instruments) couplé à un bain d'azote sous atmosphère d'azote, et de 300 à 380 K dans un porte-échantillon en utilisant un module Peltier F-3004 Jobin-Yvon.

Des filtres appropriés ont été utilisés pour éliminer la lumière résiduelle de la source d'excitation, la diffusion Rayleigh et les harmoniques associées des spectres. Tous les spectres ont été corrigés pour la fonction de réponse instrumentale.

Les spectres d'absorption UV-visible ont été obtenus avec un spectromètre PerkinElmer Lambda 650 en utilisant une sphère d'intégration 60 mm.

Les temps de vie courts (< 10 µs) ont été mesurés directement avec un spectromètre de fluorescence connecté à un module *TCSPC* (comptage de photons uniques corrélé dans le temps), ainsi qu'avec une diode delta pulsée 360 nm. Les rendements quantiques Φ ont été mesurés avec une sphère d'intégration G8 GMP selon :

$$\Phi = \frac{E_c - E_a}{L_a - L_c} \qquad \text{(III-3)}$$

où E_c est le spectre d'émission intégré de l'échantillon, E_a est le spectre d'émission intégré du blanc machine, L_a est l'absorption du blanc machine, et L_c est l'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation. Les échantillons ont été introduits dans des capillaires conçus pour la sphère d'intégration G8, et placés directement dans ladite sphère. Les temps de vie et les rendements quantiques sont des moyennes de 3 mesures indépendantes.

Les mesures de luminance ont été réalisées sur des pastilles d'échantillons de 1,5 cm² à l'aide d'un luminancemètre Konica Minolta LS-150 avec un temps d'intégration de 3 s et une longueur d'onde d'excitation de 365 nm dans une boîte noire réalisée au laboratoire de l'*INSA* de Rennes. La distance de travail entre le luminancemètre et la surface de l'échantillon était de 45 cm. La source d'irradiation était constituée d'une *LED* CUN66B1B de Roithner à 365 nm connectée à une alimentation de paillasse Keysight Technologies E36104B permettant de définir précisément le courant (mA) et la tension (V). L'angle du faisceau incident était de 30° par rapport à la normale de la surface des pastilles, et la distance *LED*-échantillon était de 12 cm. Afin d'éviter la saturation du signal, le courant a été fixé à 90 mA et la tension à 3,32 V, avec une puissance effective de 0,57 $mW \cdot cm^{-2}$.

Les spectres d'émission de la luminescence persistante ont été obtenus à l'aide d'un analyseur multicanal optique (*OMA*), constitué d'une fibre optique multimode connectée à un spectrographe équipé d'un réseau optique CCD couvrant la gamme 200 – 1100 nm, ainsi que d'un réseau de diffraction adéquat couvrant la gamme 200 – 1100 nm.

Les expériences de luminescence stimulée thermiquement ont été effectuées à l'aide de 75 mg de chaque échantillon. Leur histoire lumineuse a été éliminée en les chauffant préalablement jusqu'à 573 K. Ils sont ensuite éclairés une minute à l'aide d'une lampe UV à 365 nm. Passé un temps d'obscurité de 40 secondes, les échantillons sont chauffés de 293 à 573 K à 1 $K \cdot s^{-1}$ à l'aide d'un module Peltier. Un thermocouple est placé au plus près des échantillons afin de connaître précisément leur température. Le signal est détecté à l'aide d'un tube photomultiplicateur UV-visible.

3. Luminescence et mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE*

3. 1. Incidence des co-dopants

Le cristal étudié, $Ba_4Si_6O_{16}$, est constitué de tétraèdres SiO_4 liés les uns aux autres par leurs sommets en formant des chaînes simples avec une période de 2 [275] *Figure III-6*. Trois chaînes simples sont liées en chaînes triples le long du plan [010], formant ainsi des anneaux composés de six tétraèdres SiO_4 [292 298]. Par ailleurs, il existe deux sites non-équivalents en Ba^{2+} tout deux coordinnés par huit atomes d'oxygène : Ba(1) se trouve entre deux chaînes triples, tandis que Ba(2) se trouve entre deux chaînes simples. La notation $Ba_4Si_6O_{16}$ plutôt que $Ba_2Si_3O_8$ permet de mieux représenter les chaînes de tétraèdres SiO_4 présentes dans la structure.

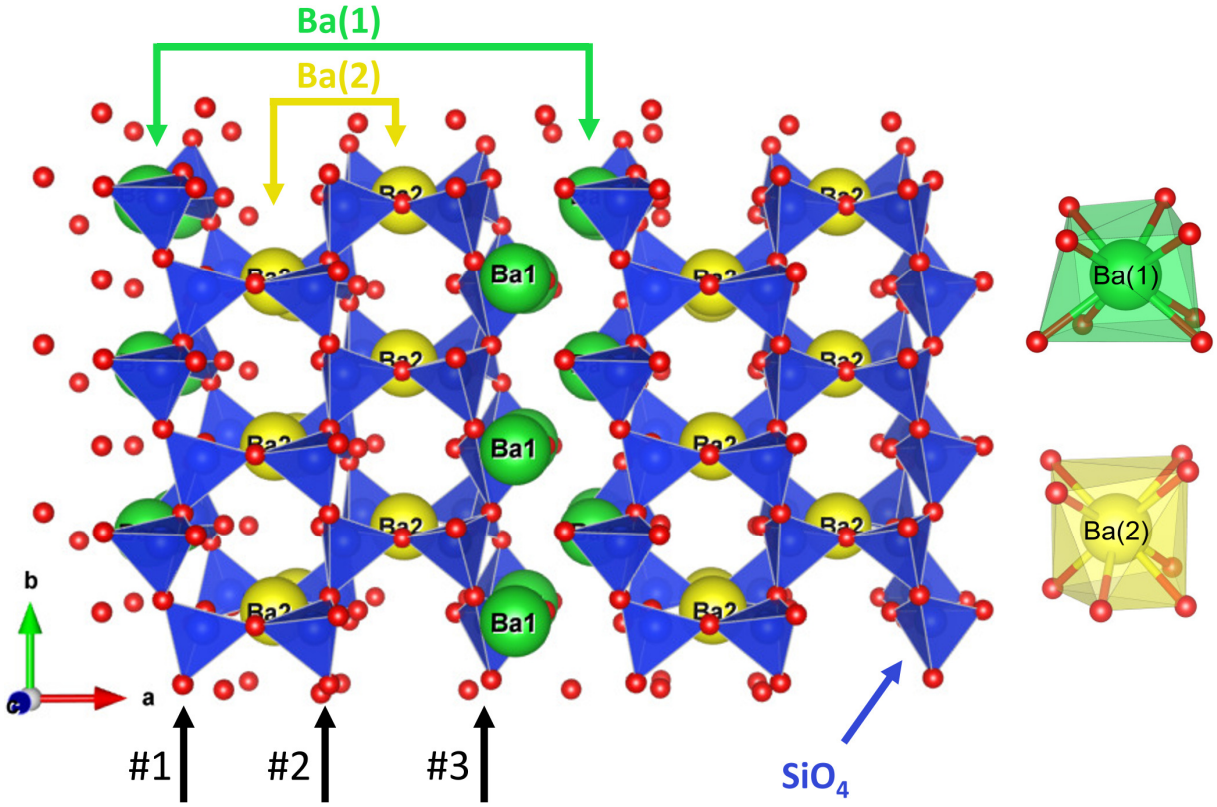

Figure III-6 : Structure cristalline de $Ba_4Si_6O_{16}$. Les polyèdres bleus correspondent aux polyèdres à base de silicium, et les polyèdres verts et jaunes aux polyèdres des sites Ba(1) et Ba(2) respectivement. Les atomes d'oxygène sont indiqués en rouge.

Sa composition molaire peut aussi s'écrire :

$$60\ SiO_2 – 40\ BaO$$

Or comme cela sera vu au *Chapitre IV*, une certaine quantité de terres rares (~ 2,5 mol. %) est nécessaire afin d'éviter la cristallisation du futur verre, en vue d'obtenir une vitrocéramique mécanoluminescente. Les compositions des cristaux étudiés peuvent alors s'écrire :

$$60\ SiO_2 – 35\ BaO – 1{,}5\ Eu_2O_3 – 1\ RE_2O_3$$

Où *RE* représente les différentes terres rares. On exprimera ces compositions plutôt en pourcentage cationique (cat. %) : 60 Si^{4+} – 35 Ba^{2+} – 3 Eu^{2+} – 2 *RE*. Elles ont été définies de manière à conserver un ratio molaire $\frac{Ba+Eu+RE}{Ba+Eu+RE+Si} = 0{,}4$ identique à celui de la phase non-dopée. Cette quantité de terres rares est comparable à celle de certaines céramiques commerciales, telles que $Sr_{0,95}Eu_{0,02}Dy_{0,03}Al_2O_4$ (légèrement inférieur à 2 mol. %).

3. 1. 1. Mécanoluminescence

Les différents cristaux ont alors été synthétisés, et leur mécanoluminescence est représentée en *Figure III-7*. Ici, la contrainte est appliquée sur les composites cristal/époxy 90 s après l'arrêt de la source d'excitation jusqu'à ~ 8 MPa avec une vitesse de charge de 0,37 MPa·s^{-1}. Après un palier de charge de 10 s, la contrainte est relâchée.

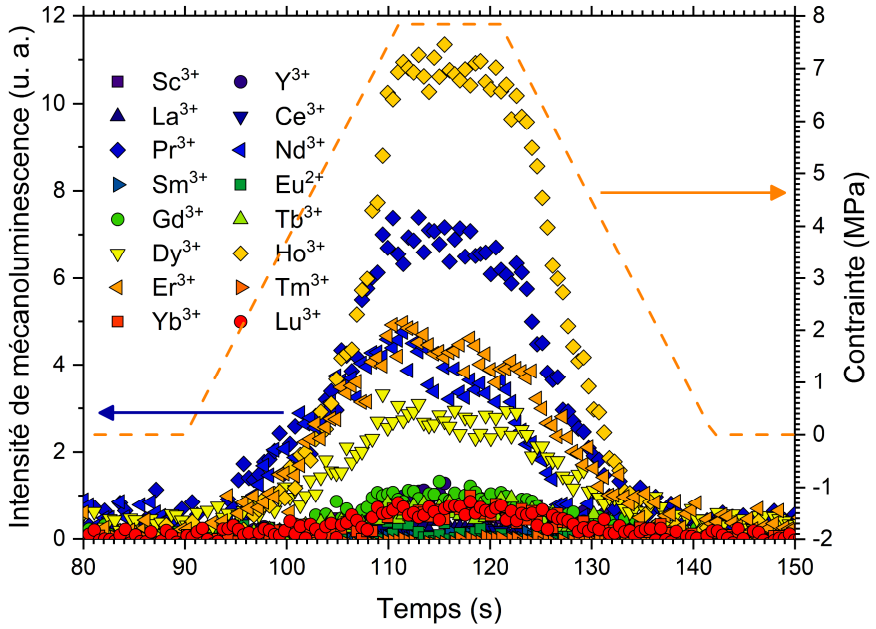

Figure III-7 : Mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, RE, pour une vitesse de charge et de décharge de 0,37 MPa·s^{-1}.

Ici, l'intensité de mécanoluminescence augmente lorsque la contrainte mécanique appliquée augmente, diminue légèrement lorsque la contrainte est maintenue, puis diminue lorsque la contrainte diminue jusqu'à devenir nulle. On peut alors représenter l'intensité de mécanoluminescence maximale pour les différents co-dopants utilisés, et distinguer l'incidence de chacun d'entre eux *Figure III-8*. La majorité des terres rares a un effet sensiblement similaire sur l'intensité de mécanoluminescence maximale, cependant pour quelques-unes cette dernière s'en trouve grandement augmentée. C'est le cas notamment de Pr^{3+}, Er^{3+}, Nd^{3+}, Dy^{3+} mais surtout de Ho^{3+}. Étant donné l'écart considérable entre Ho et les autres co-dopants, le mélange de plusieurs co-dopants (par exemple Ho + Pr) ne sera pas étudié. Par ailleurs, il est bon de préciser que l'intensité de mécanoluminescence est bien souvent très faible. Pour cette gamme de contraintes, elle est de l'ordre de 100 fois plus faible que l'intensité de phosphorescence, et il est donc difficile de la distinguer à l'œil nu.

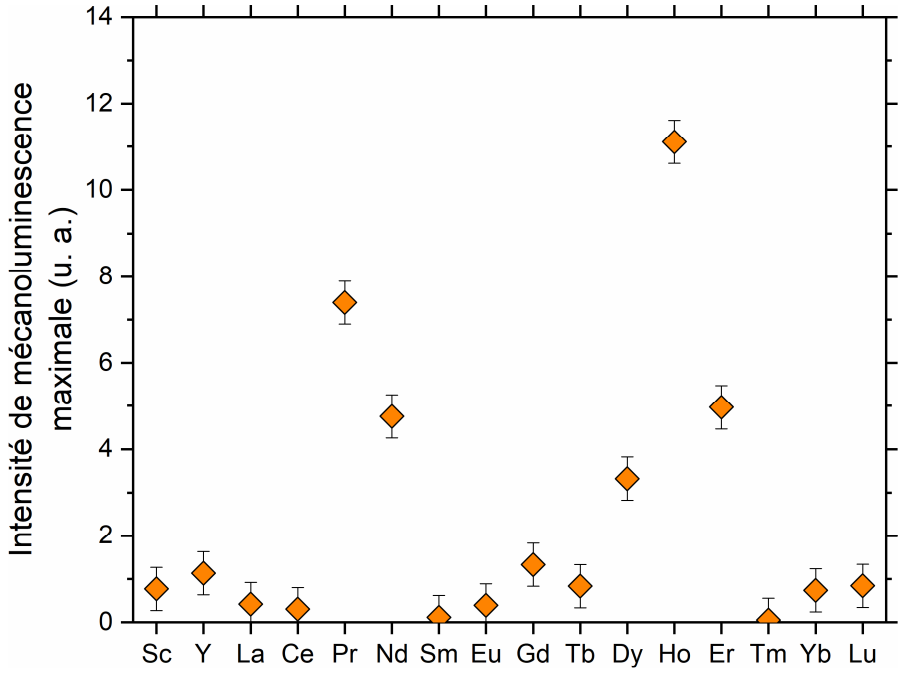

Figure III-8 : Intensité de mécanoluminescence maximale de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, RE.

On peut noter que le comportement de la mécanoluminescence est différent en fonction des vitesses de charge utilisées, et ce pour une raison très simple : pour des vitesses trop petites, ce phénomène est très peu marqué et est diffus dans le temps *Figure III-9*. Des vitesses de charge suffisamment élevées sont donc nécessaires pour définir plus nettement la mécanoluminescence.

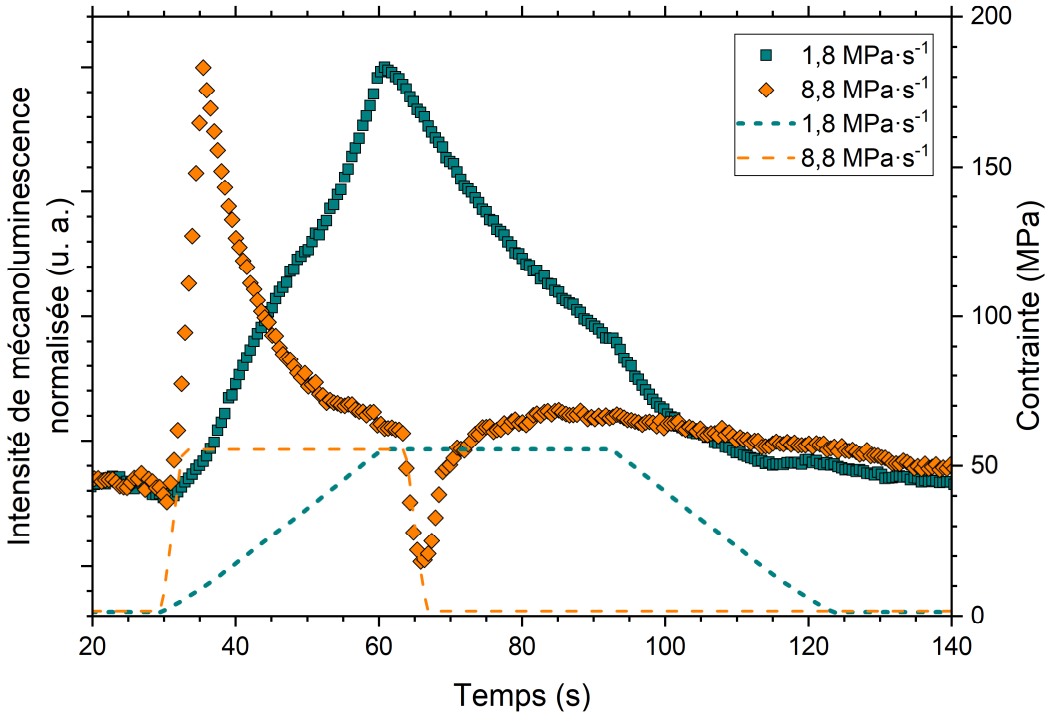

Figure III-9 : Mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}pour des vitesses de charge et de décharge de 1,8 MPa·s^{-1} (bleu) ou 8,8 MPa·s^{-1} (orange).

On peut donc voir que dans $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}, l'intensité de luminescence augmente à la charge mais diminue à la décharge, au point d'observer une intensité de mécanoluminescence négative ! Ce comportement est bien différent de ce qui avait été observé par exemple pour $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} ou encore $BaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ [312] [289], où une augmentation de l'intensité de luminescence était observée à la fois à la charge et à la décharge. De plus, ceci a été observé peu importe la terre rare utilisée, ce qui sous-entend que dans ce cristal le co-dopage ne change pas profondément la nature des pièges impliqués dans le mécanisme de mécanoluminescence. Ce point sera approfondi plus tard dans le chapitre.

3. 1. 2. Spectres d'émission et d'excitation

Le spectre d'excitation des cristaux est similaire peu importe la terre rare utilisée, et est ici représenté pour le co-dopage avec Ho^{3+} avec une longueur d'onde d'émission λ_{em} = 521 nm *Figure III-10* [f]. Une intensité de luminescence plus grande pourrait être obtenue en excitant l'échantillon plutôt à λ_{exc} = 328 nm, mais il a été choisi de conserver λ_{exc} = 365 nm afin de maintenir les mêmes conditions de mesures que lors de l'étude de la mécanoluminescence. Il est à noter que le spectre d'excitation s'étend jusqu'à 410 nm, et donc les luminophores $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE* peuvent alors être excités simplement par le rayonnement solaire [298].

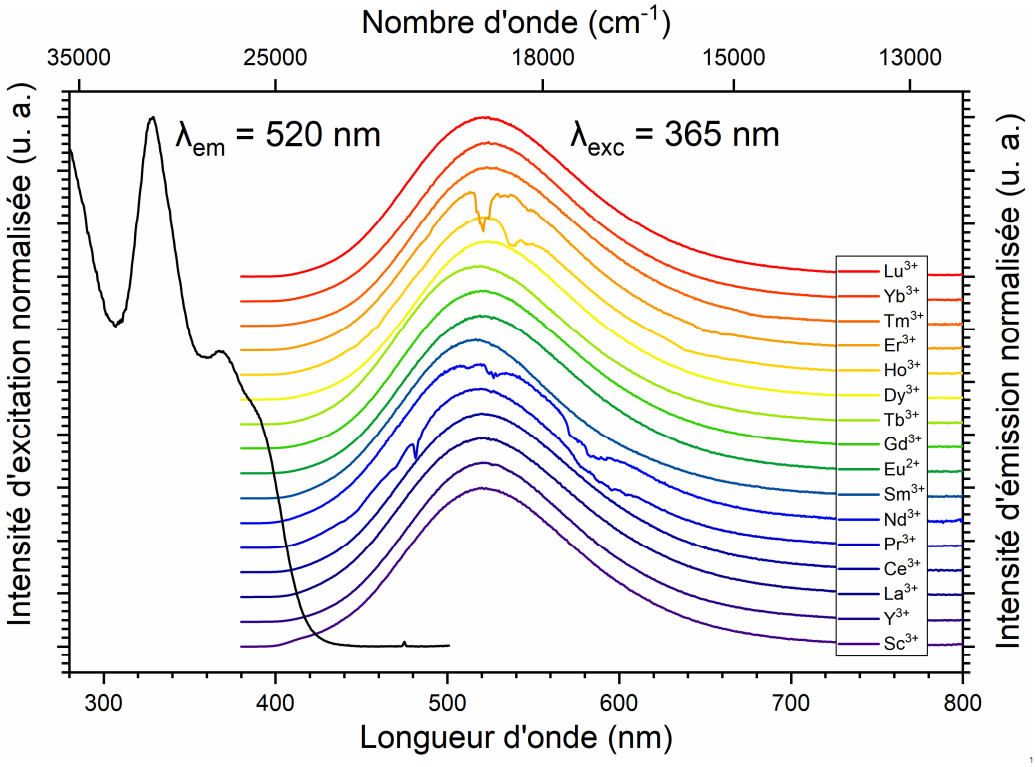

Figure III-10 : Spectre d'excitation de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}, et spectres d'émission normalisés de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, RE.

[f] Une grande partie des mesures de ce paragraphe, notamment des spectres d'émission et d'excitation, a été réalisée avec l'aide de Yan Suffren de l'*INSA* (Institut National des Sciences Appliquées) de Rennes, que je remercie profondément pour toute l'aide qu'il m'a apportée.

Le spectre d'émission est relativement indépendant de la terre rare, et est constitué d'une bande large (caractéristique de la luminescence de Eu^{2+}) centrée à 516 – 526 nm. On peut noter une légère variation du maximum d'émission λ_{max}, dont l'évolution avec chaque terre rare n'est pas clairement définie. Par ailleurs, on peut observer différentes réabsorptions sous la forme de creux dans la bande d'émission, correspondant à certaines transitions configurationnelles. C'est notamment le cas pour Ho^{3+}, Pr^{3+}, Er^{3+}, et Nd^{3+}, et cela avait déjà été observé dans certaines publications [293] [313].

Pour Ho^{3+}, on peut noter les transitions du niveau fondamental $^5I_8$ vers $^5F_4$ (538 nm), $^5S_2$ (547 nm), et $^5F_5$ (638 nm) [314] *Figure III-11* :

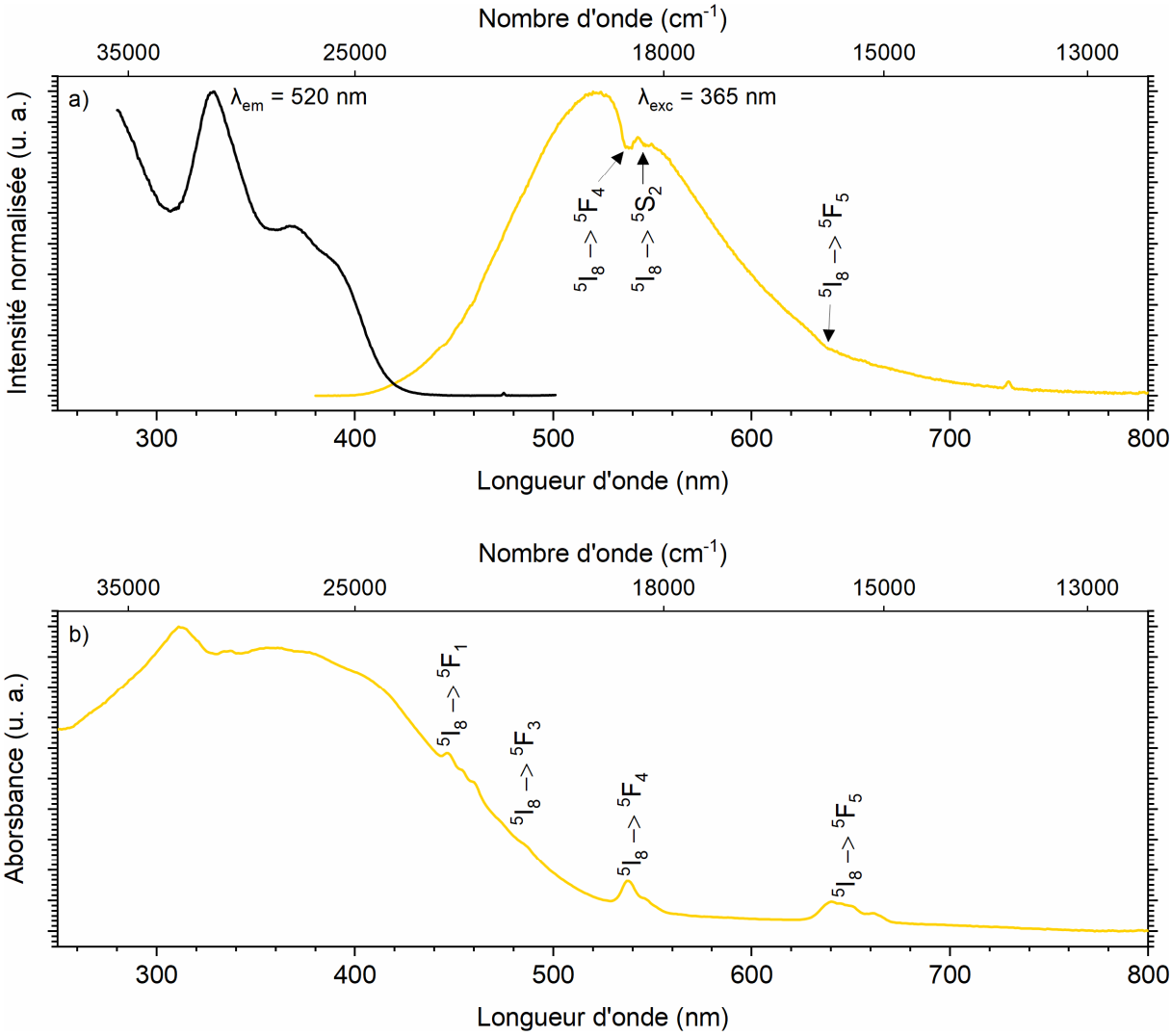

Figure III-11 : ***a)*** *Spectre d'émission de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}.* ***b)*** *Spectre d'absorption de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}. Différentes transitions issues du niveau fondamental $^5I_8$ sont annotées.*

Par ailleurs, le spectre d'absorption de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+} permet aussi d'observer d'autres transitions du niveau fondamental $^5I_8$ vers $^5F_1$ (449 nm), $^5F_3$ (486 nm), $^5F_4$ (538 nm) ou encore $^5F_5$ (638 nm) [314].

3. 1. 3. Temps de vie

Le temps de vie de la luminescence courte a été déterminé pour *RE* = Ho^{3+} et Er^{3+}. Deux temps de vie ont été identifiés : τ_1 = 0,107 ± 0,002 µs et τ_2 = 1,140 ± 0,004 µs, que ce soit pour Ho^{3+} ou bien Er^{3+}. Ceci indique que le centre luminescent reste le même pour ces deux co-dopants, c'est-à-dire qu'il s'agit de Eu^{2+} *Figure III-12* :

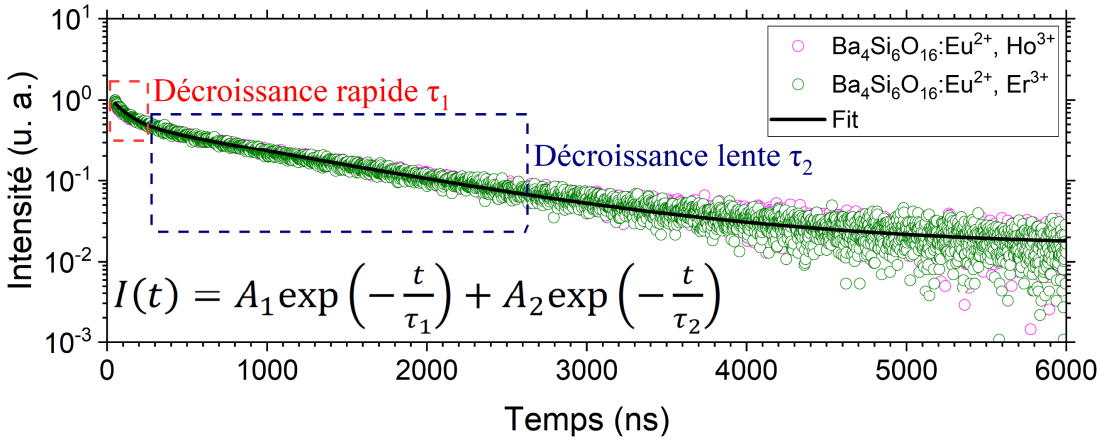

Figure III-12 : Temps de vie courts pour $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} et $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Er^{3+}.

Les courbes de décroissance de la luminescence persistante ont été mesurées sur une durée d'environ 4 minutes pour les différents échantillons *Figure III-13*. Les performances les plus élevées sont obtenues avec des co-dopants tels que Ho^{3+}, Pr^{3+}, Er^{3+}, ou encore Nd^{3+}. À l'inverse, le co-dopage par certaines terres rares dont notamment Sm^{3+} mène à une intensité bien plus faible que celle observée sans aucun co-dopage.

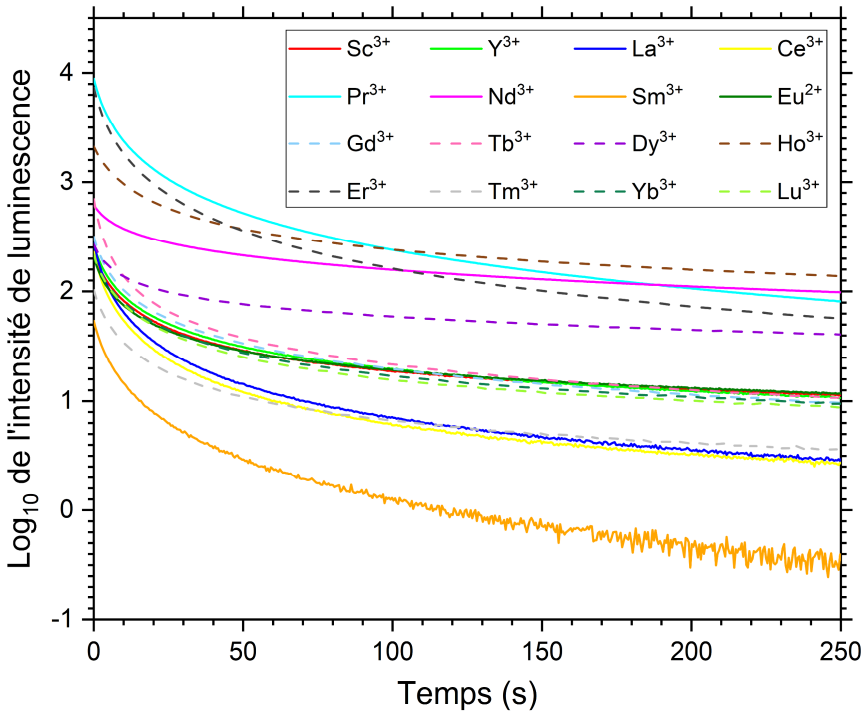

Figure III-13 : Courbes de décroissance de la phosphorescence de $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, RE.

Pour mieux se projeter sur la signification de ces valeurs d'intensité, une mesure de luminance a été réalisée sur le cristal présentant la plus grande performance en termes de luminescence persistante, $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}. Cette dernière rend compte de l'intensité lumineuse d'un composé par unité de surface ($cd \cdot m^{-2}$), telle que perçue par l'œil humain, et permet de comparer les matériaux synthétisés ici à différents matériaux de référence *Figure III-14*.

Avant toute chose, il est peu probable que l'intensité rapportée par Yang *et al.* [293] soit fiable. Si un matériau avec une phosphorescence si intense et durable dans le temps existait, il y a fort à parier que la recherche sur les propriétés luminescentes de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE* serait bien plus fournie qu'elle ne l'est aujourd'hui (~ 10 articles depuis les années soixante).

Malgré tout, on peut noter que l'échantillon co-dopé à l'holmium est relativement intense, même si moins que certains cristaux fortement étudiés dans la littérature comme $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}. Par ailleurs, il est intéressant de constater que son intensité sous irradiation est de l'ordre de 100 fois supérieure à son intensité de phosphorescence (à l'échelle de quelques secondes) !

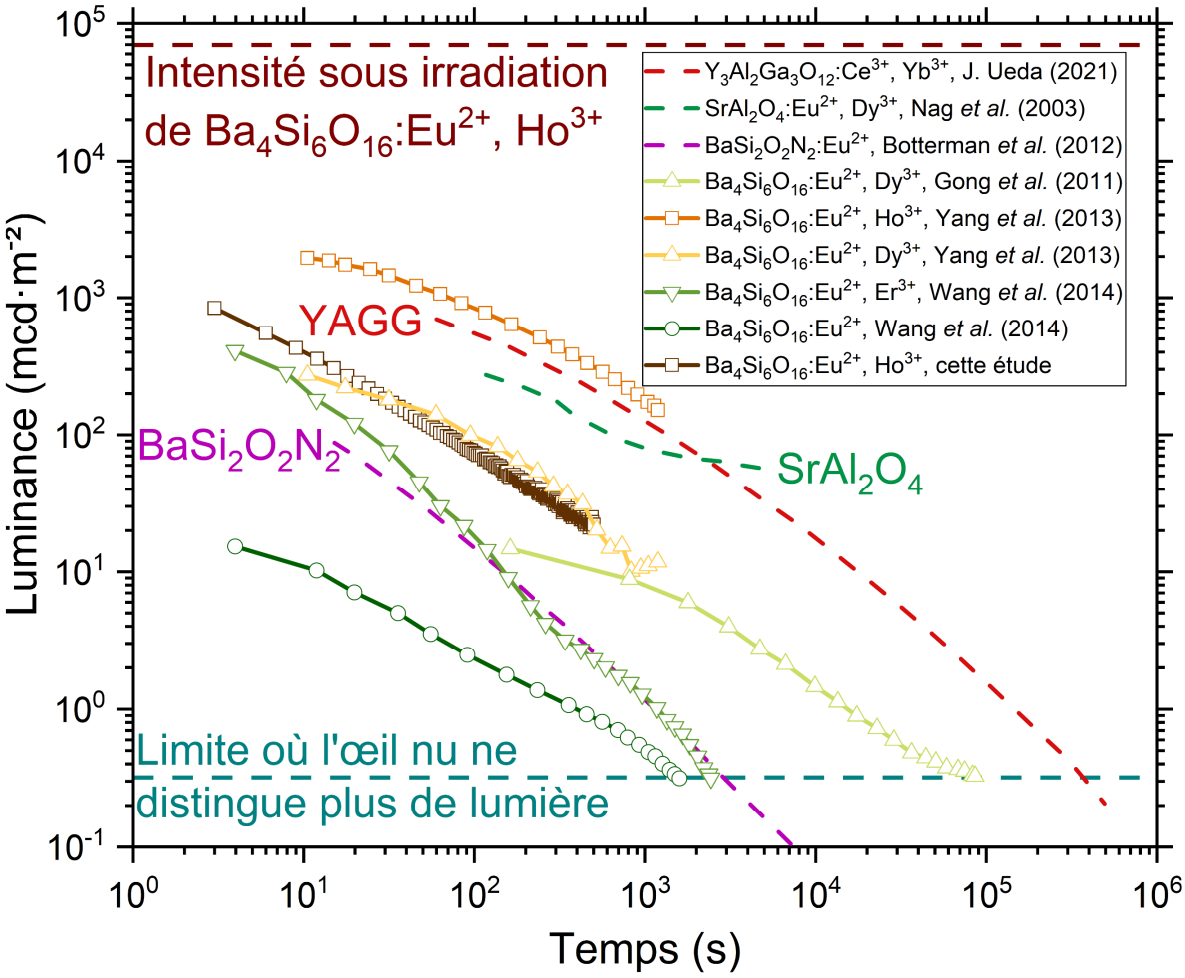

Figure III-14 : Luminance en fonction de temps de différents composés, tels que $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$, Yb^{3+} (YAGG) [315], $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} [316], $BaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ [317], ainsi que différents cristaux à matrice $Ba_4Si_6O_{16}$ rapportés ici ou dans la littérature [318 293 313].

3. 1. 4. Luminescence stimulée thermiquement

L'incidence des différents co-dopants sur l'intensité de phosphorescence peut être mieux comprise en connaissant leur concentration en pièges, ainsi que la profondeur de ces derniers. Pour ce faire, des mesures de luminescence stimulée thermiquement ont été réalisées [g]. Ici, le principe est de mesurer l'intensité de luminescence en température. Si l'on considère l l'ordre cinétique de la réaction de re-piégeage des porteurs de charge, et qu'on pose β la vitesse de chauffe de l'échantillon ($K \cdot s^{-1}$), alors l'intensité de luminescence stimulée thermiquement (*TSL*) est donnée par [319] :

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)\left[\left(\frac{(l-1)s}{\beta}\right) \times \int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dT + 1\right]^{-\frac{l}{l-1}} \qquad \text{(III-4)}$$

où $I(T)$ est l'intensité de luminescence en fonction de la température, n_0 est la concentration en porteurs de charge dans le piège (m^{-3}), E est la profondeur du piège (J), et T_0 et T (K) sont respectivement la température de départ et la température au temps t (s).

La profondeur du piège se détermine à partir de la position du maximum d'intensité, ainsi que de la géométrie du pic correspondant [320] [321]. Les paramètres s et l se déterminent aussi à ce maximum d'intensité, en posant la dérivée de l'expression de $I(T)$ égale à 0. Enfin, la valeur de n_0 décrit l'écart d'échelle entre le spectre calculé et celui mesuré.

Les mesures sont représentées en *Figure III-15*. Tout d'abord, on peut observer (sauf pour quelques exceptions) trois pics de *TSL*, et ce peu importe la terre rare. La position du maximum du premier peut varier de 30 à 90 °C, tandis que celles du second et du troisième pic se situent systématiquement vers 125 °C et 250 °C. Pour le dysprosium, les deux premiers pics sont confondus en un pic large, et le troisième pic n'est pas observé de par la largeur du second. L'erbium est le seul à présenter 4 pics, tandis que le troisième pic du thulium se situe plutôt vers 200 °C. Le troisième pic du samarium n'est quant à lui pas observé, probablement de par sa trop faible intensité.

La présence persistante de ces 2 derniers pics, à des températures quasiment constantes, sous-entend que les défauts correspondants à ces pièges sont sensiblement les mêmes et ce peu importe la terre rare. Pour savoir à quels types de défauts (lacunes, dislocations, etc.) ces derniers correspondent dans la structure, d'autres méthodes se basant notamment sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) sont à envisager. Néanmoins, les profondeurs de pièges pour des températures > 125 °C sont typiquement > 1 eV, et leur contribution à l'intensité de luminescence à l'échelle de quelques minutes ou heures va donc être négligeable.

[g] Ces mesures ont été réalisées à l'Institut de Physique de Nice (*INPHYNI*), et je remercie vivement Mourad Benabdesselam d'avoir mis cette installation à notre disposition.

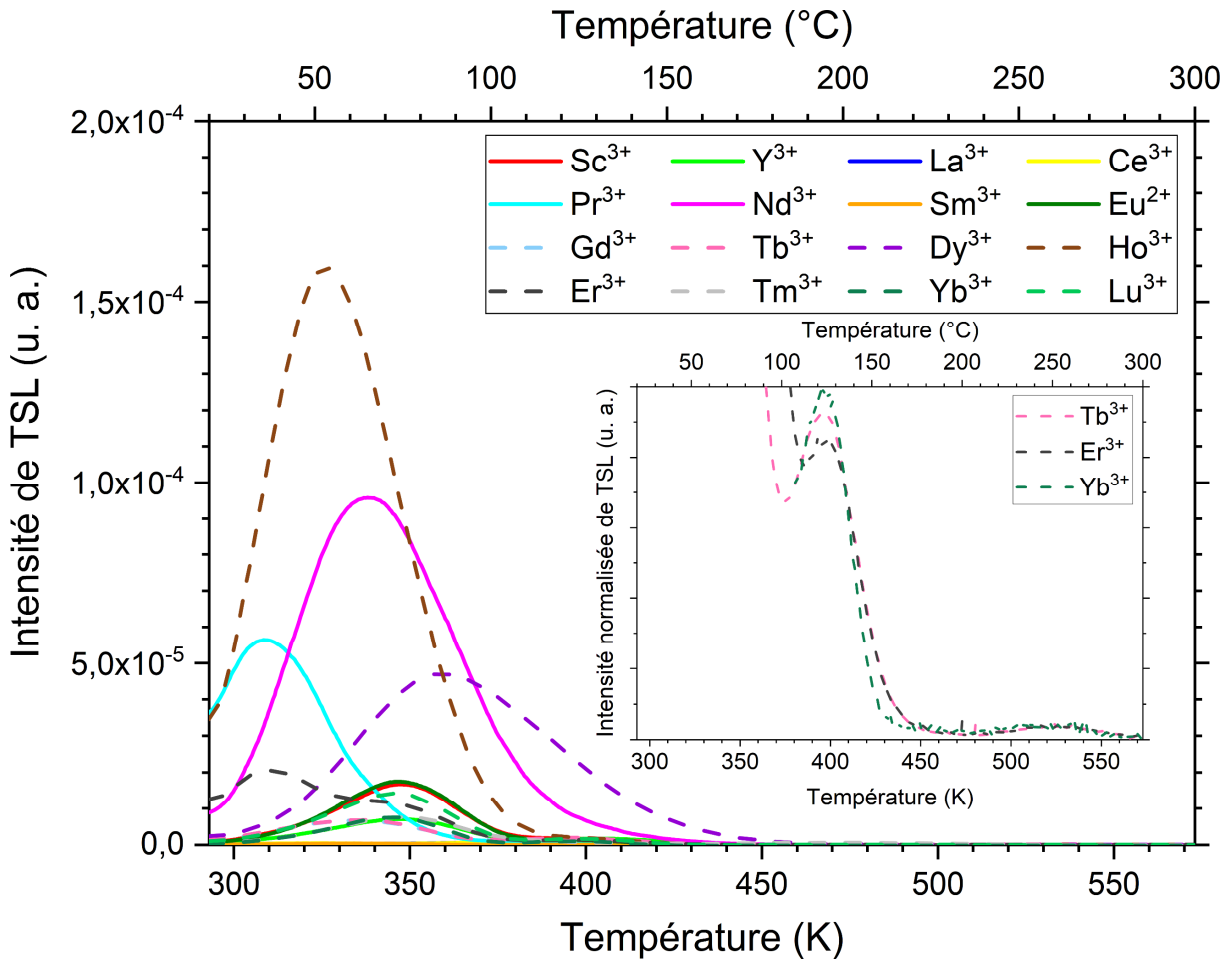

Figure III-15 : Courbes de TSL de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, RE. L'encart représente un zoom sur les plus hautes températures.

Le premier pic, dont l'intensité est le plus souvent la plus intense (en dehors de La^{3+} et Ce^{3+}), semble être celui le plus sensible au co-dopant de par le changement de position de son maximum. De par la profondeur du piège correspondant (< 1 eV), c'est lui qui va avoir la plus grande incidence sur l'intensité de phosphorescence pour des temps relativement courts. Ainsi, la concentration en pièges et la profondeur de ces derniers peuvent être mises en relation avec l'intensité de phosphorescence mesurée au laboratoire, 250 secondes après l'arrêt de la source d'excitation *Figure III-16*.

Le rôle de ces deux paramètres sur l'intensité de phosphorescence est directement démontré. Pour des profondeurs trop faibles ou trop grandes (Sm^{3+} ou La^{3+}), l'intensité de phosphorescence est assez faible, car les porteurs de charge piégés se dépiégent soit trop vite, soit trop lentement. Une profondeur de piège optimum (dans notre échelle de temps) se situe aux alentours de 0,7 – 0,8 eV, et l'intensité de luminescence est évidemment d'autant plus grande que la concentration en pièges est élevée.

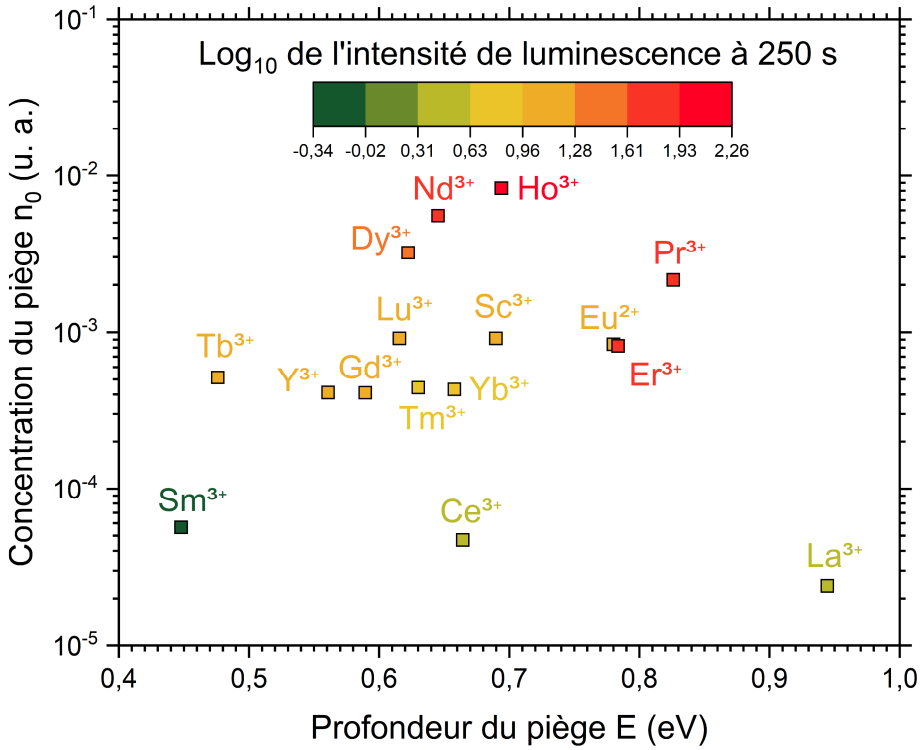

Figure III-16 : Concentrations et profondeur de pièges de $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, RE.

3. 2. Structure et émission

La structure $Ba_4Si_6O_{16}$ est composée de deux sites non-équivalents en Ba^{2+}. Ainsi, lorsque les terres rares et notamment Eu^{2+} vont substituer ces sites, il y aura par conséquent deux sites différents en Eu^{2+}. Jusqu'ici, ces deux sites étaient considérés comme relativement similaires du fait de leur coordinence identique [292] [318] [293], et il était supposé que la large bande d'émission observée était en réalité elle-même composée de deux bandes larges, correspondant chacune à l'un des deux sites.

En effet, si les orbitales 4f sont peu sensibles au champ cristallin (car écrantées par les orbitales 5s et 5p), ce n'est pas le cas des orbitales 5d. Ainsi, lorsque les ions Eu^{2+} sont excités sous UVs ($4f^6 5d^1$), chacun des deux sites en Eu^{2+} va se désexciter de manière radiative, et ceci s'observerait à travers la présence de deux bandes larges situées à environ 500 et 550 nm. Les deux sites correspondants ont été nommés respectivement Eu(1) et Eu(2).

Cette proposition était corroborée par le fait que des spectres d'excitation réalisés avec λ_{em} = 500 et 550 nm étaient sensiblement différents (bien que bruités), et que le λ_{max} du spectre d'émission de la luminescence persistante se décalait vers de hautes longueurs d'onde avec le temps, sous-entendant alors des temps de vie différents entre les deux sites [318].

Plusieurs mesures réalisées dans cette étude vont à l'encontre de ce qui a été proposé ci-dessus dans la littérature. Tout d'abord, des mesures de spectres d'émission à basses températures ont été réalisées *Figure III-17*. L'intensité de luminescence sous excitation diminue passée 160 K, et est encore visible à 380 K.

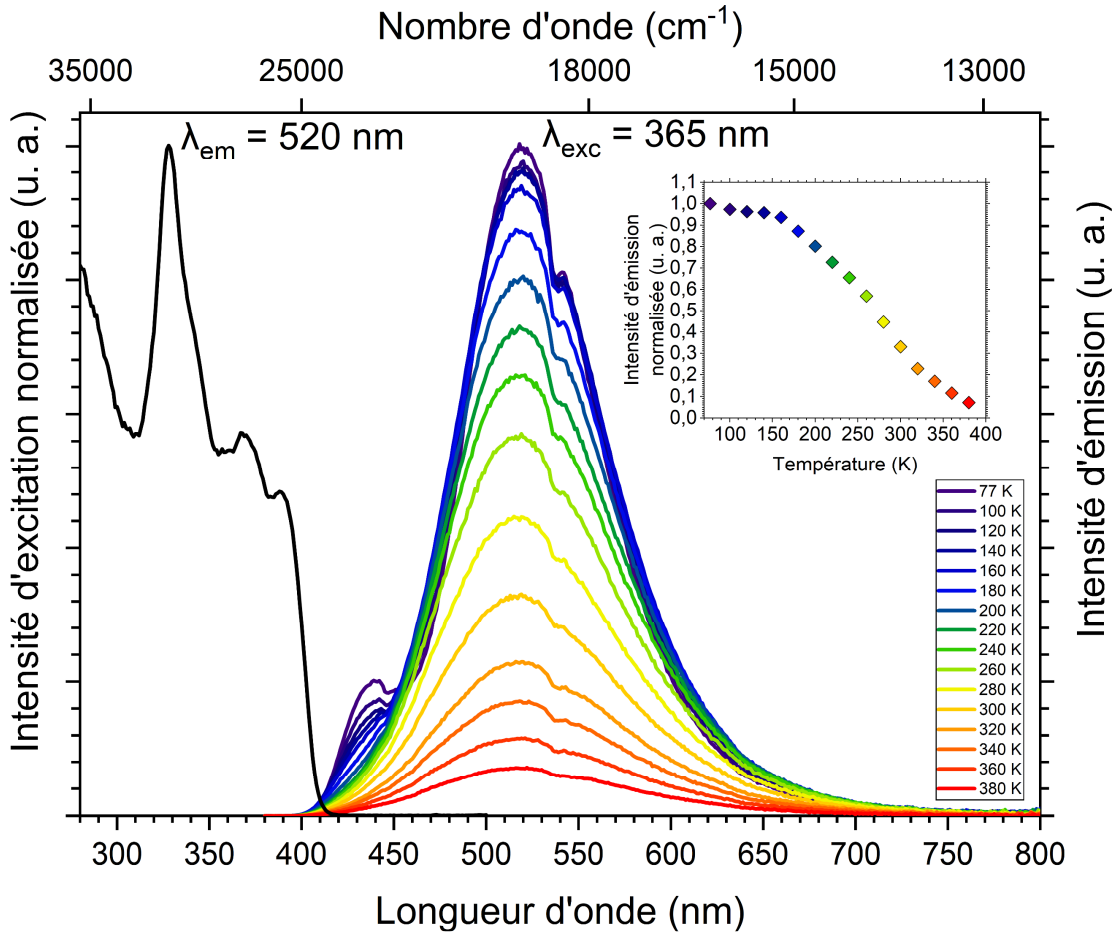

Figure III-17 : Spectres d'émission de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+} réalisés à différentes températures.

Sur ces derniers et particulièrement à basse température (77 K), on peut observer la présence d'une seconde bande d'émission située à 439 nm. L'intensité de cette dernière décroît à mesure que la température augmente, et n'est plus visible à partir d'environ 200 K.

De plus, des spectres d'excitation ont été réalisés à 77 K, avec λ_{em} = 439, 500, 521 et 550 nm *Figure III-18*. Ici, aucune différence n'est observée entre les trois spectres d'excitation avec λ_{em}= 500, 521 et 550 nm, contrairement à ce qui avait été rapporté dans la littérature [318], traduisant donc que la nature du centre luminescent excité est la même pour ces trois longueurs d'onde. En revanche, on note une réelle différence entre ces trois spectres et le spectre réalisé à λ_{em}= 439 nm. Ce dernier est sensiblement déplacé vers les courtes longueurs d'onde, et son comportement dans la région 330 – 400 nm est bien différent de celui observé sur les spectres précédents.

Il semblerait alors que la bande d'émission large centrée à 521 nm ne soit pas composée de deux bandes d'émission : il existe bel et bien deux bandes d'émission correspondant aux deux sites non-équivalents en baryum, mais elles sont centrées à 439 et 521 nm. Cette seconde bande d'émission est bien plus soulignée lorsque l'échantillon est excité à λ_{exc} = 312 nm à 77 K. Par ailleurs, une tentative de déconvolution de la bande centrée à 521 nm en deux bandes centrées à 500 et 550 nm n'a pas pu converger pour $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}.

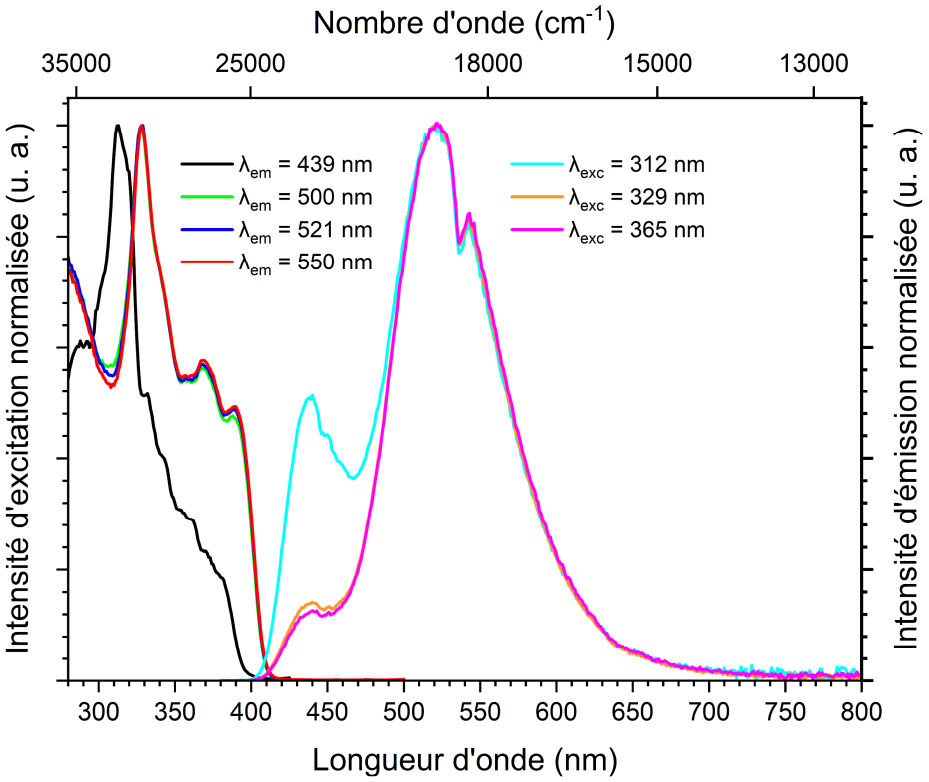

Figure III-18 : Spectres d'excitation et d'émission de $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} à 77 K.

En effet, bien que les deux sites soient relativement similaires (même coordinence), les longueurs de liaison Ba-O de ces derniers ne sont pas identiques [275] *Tableau III-3* :

Liaison	Longueur de la liaison Ba(1)-O (Å)	Longueur de la liaison Ba(2)-O (Å)
Ba-O_1	2,636	2,650
Ba-O_2	2,746	2,747
Ba-O_3	2,760	2,789
Ba-O_4	2,780	2,880
Ba-O_5	2,809	2,883
Ba-O_6	2,814	2,888
Ba-O_7	2,991	2,943
Ba-O_8	3,092	3,031
Moyenne ± écart-type	2,856 ± 0,122	2,851 ± 0,111

Tableau III-3 : Longueurs de liaison Ba-O pour les deux sites Ba(1) et Ba(2) dans $Ba_4Si_6O_{16}$, pour chacun des 8 atomes d'oxygène du polyèdre, d'après [275].

Il en découle que le polyèdre Ba(1) est plus distordu que le polydère Ba(2) [275]. De ce fait, le champ cristallin autour de Eu(1) est plus faible que celui autour de Eu(2) [293], et sa bande d'émission se situe alors vers des longueurs d'onde plus courtes [322]. On observe donc une différence de 82 nm entre les deux maximums d'émission : l'émission bleue correspond à Eu(1), et l'émission verte à Eu(2).

Ce comportement est très similaire à ce qui a déjà pu être observé dans la structure $SrAl_2O_4$ monoclinique [323]. Dans ce cristal, il existe aussi deux sites non-équivalents en Sr^{2+}, et il en résulte qu'à basses températures deux bandes d'émission sont observées, centrées respectivement à 445 et 520 nm. De la même manière que pour $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}, on peut observer un élargissement de la bande d'émission centrée à 521 nm plus prononcé vers les hautes longueurs d'onde. La disparition de la bande d'émission aux plus courtes longueurs d'onde lorsque la température augmente n'est pas entièrement comprise. Elle pourrait être due i) à des désexcitations non-radiatives, bien que cela n'explique pas pourquoi la bande d'émission centrée à 520 nm n'est pas impactée aussi fortement par la température [324], ou ii) à des transferts d'énergie vers la bande d'émission centrée à 520 nm.

Enfin, des mesures de spectres d'émission de la luminescence persistante ont été réalisées à l'*INPHYNI*. Aucun décalage du λ_{max} avec le temps (ni avec la température) n'a été observé, par opposition à ce qui avait été observé par Gong *et al.* [318] *Figure III-19*. En effet, d'après l'analyse *DRX* qui est fournie dans cet article, une certaine quantité de β-$BaSiO_3$ est présente d'après le pic observé à ~ 26° (voir *Chapitre IV*), et n'est pas discutée par les auteurs. Il s'agit d'un cristal phosphorescent une fois dopé avec Eu^{2+} avec un λ_{max} d'environ 560 nm [301], d'où le décalage du maximum de la bande d'émission vers de hautes longueurs d'onde avec le temps. De plus Zhang *et al.* [325] n'avait pas non plus observé de décalage du λ_{max} avec le temps, et l'analyse *DRX* de leur produit $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Tm^{3+} n'indiquait pas la présence de β-$BaSiO_3$.

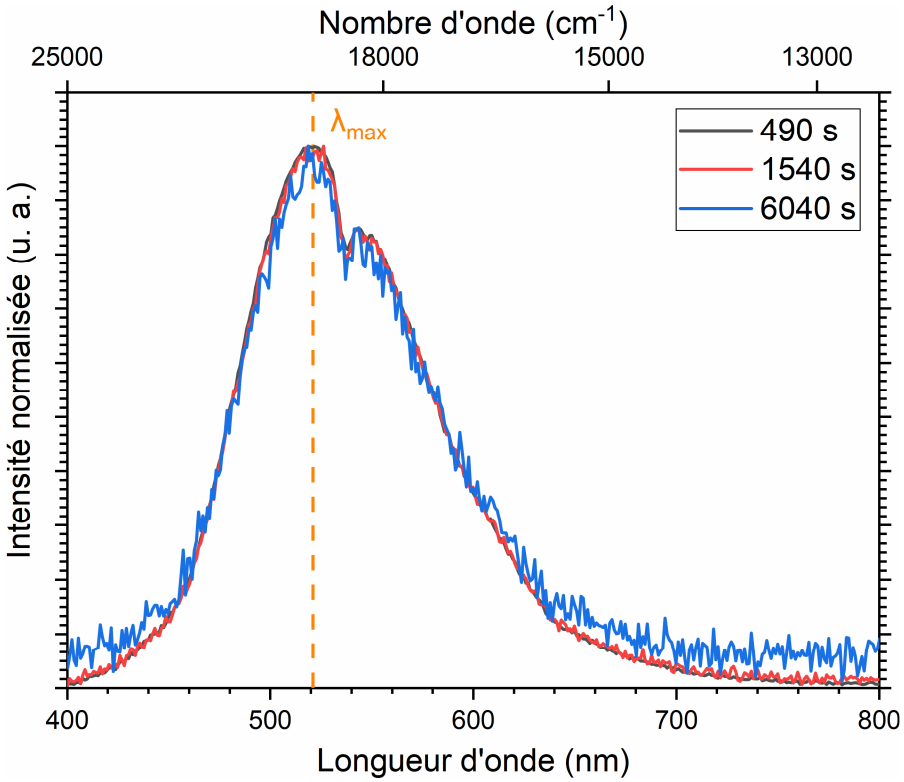

Figure III-19 : Spectre d'émission de la luminescence persistante de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+} pour différents temps après l'arrêt de la source d'excitation.

3. 3. Ratio centre luminescent/co-dopant

Le ratio centre luminescent/co-dopant R est un paramètre ayant une incidence importante sur l'intensité de phosphorescence, et donc très probablement aussi sur l'intensité de mécanoluminescence. On l'exprimera ici selon : $R = \frac{RE \times 100}{RE + Eu}$ où *RE* et Eu sont les proportions molaires de la terre rare *RE* et de l'europium respectivement. Par exemple dans la référence [282], une variation de R de 10 % par rapport à la quantité optimale de co-dopant a mené à une diminution de l'intensité de phosphorescence de l'ordre de 30 % !

Afin d'affiner la valeur de ce paramètre, plusieurs cristaux avec différentes valeurs de R ont été synthétisés, avec comme co-dopant Ho^{3+} ou Pr^{3+} (qui est un centre luminescent, tout comme Eu^{2+} [282]) *Figure III-20*. Que le co-dopant soit Pr^{3+} ou Ho^{3+}, il semblerait que l'intensité de mécanoluminescence maximale augmente à mesure que R augmente, et ce jusqu'à une valeur de R de 40 ± 10 %. Dans le cas de Ho^{3+}, l'intensité de mécanoluminescence maximale diminue passée cette valeur, du moins jusqu'à R = 56 ± 10 %.

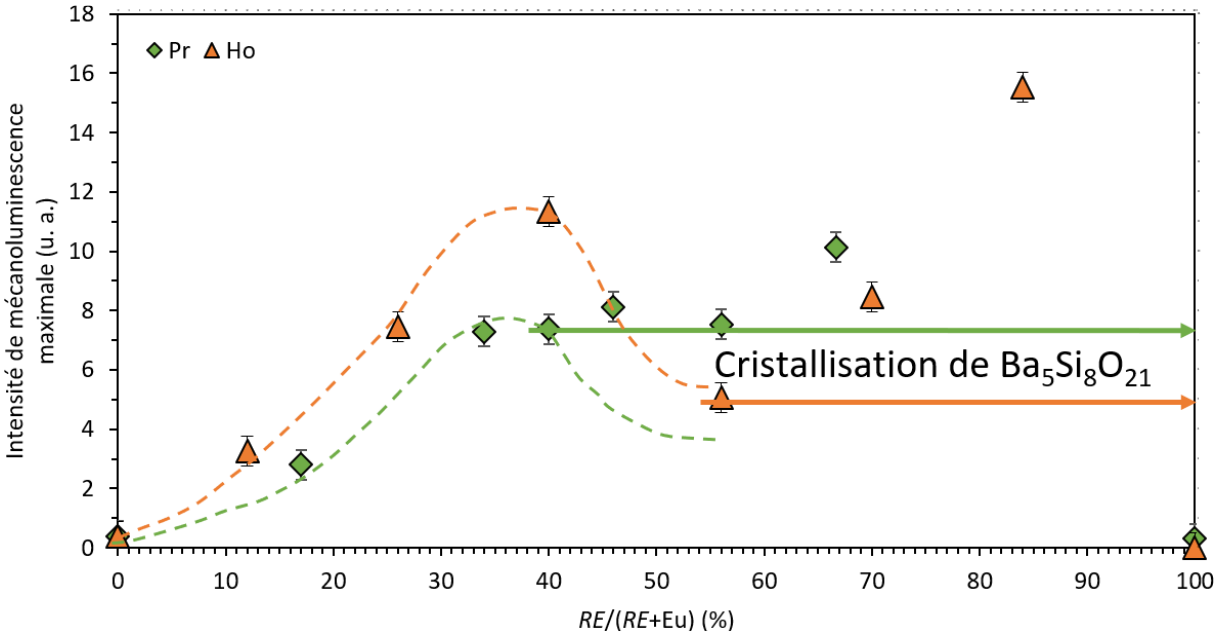

Figure III-20 : Intensité de mécanoluminescence maximale de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, RE en fonction de R, pour deux co-dopants : Ho^{3+} et Pr^{3+}.

En effet à partir de cet instant, on observe par *DRX* (notamment à 23,5°) l'apparition d'une phase secondaire : $Ba_5Si_8O_{21}$ *Figure III-21*. Comme il sera vu plus tard dans ce chapitre, ce cristal présente une intensité de mécanoluminescence plus grande que $Ba_4Si_6O_{16}$. C'est pourquoi à mesure que R augmente et que la proportion de $Ba_5Si_8O_{21}$ dans nos échantillons devient de plus importante, on observe une augmentation de l'intensité de mécanoluminescence.

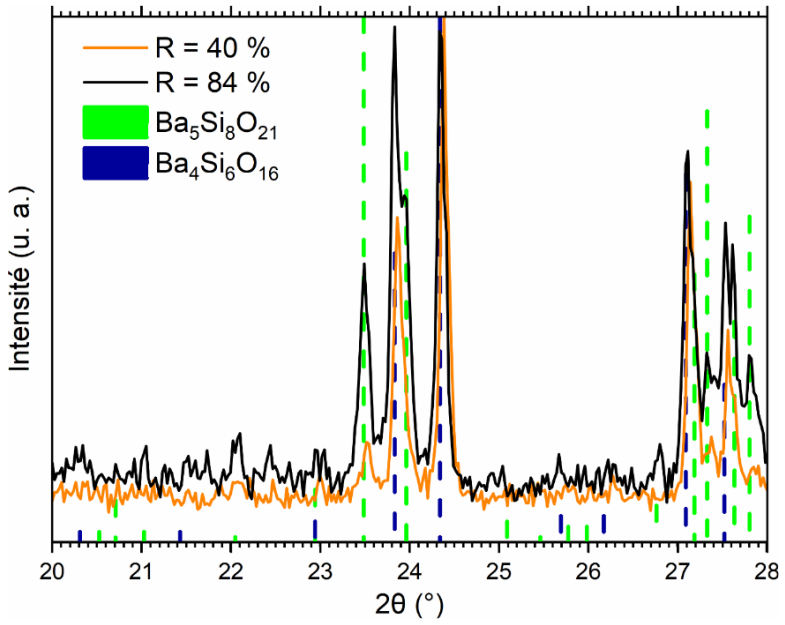

Figure III-21 : Diagrammes de diffraction des rayons X de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$ co-dopé par Ho^{3+}, pour R = 40 et 84 %. La fiche ICDD utilisée pour $Ba_5Si_8O_{21}$ est 00-035-0766.

L'apparition de cette phase, et le fait que sa proportion devient de plus en plus grande avec R, n'est pas entièrement comprise. Une piste peut cependant être proposée : lors de la réaction solide-solide, les co-dopants vont occuper les sites occupés habituellement par Ba^{2+}. Bien que l'on conserve dans ces cristaux un ratio molaire $\frac{Ba+Eu+RE}{Ba+Eu+RE+Si} = 0{,}4$ comme dans $Ba_4Si_6O_{16}$ non-dopé, les terres rares utilisées présentent un degré d'oxydation supérieur à Ba^{2+}. Ainsi pour ne pas créer localement un excès de charge, 3 sites en Ba^{2+} vont être occupés par 2 RE^{3+} (RE^{2+} dans le cas de l'europium), tandis que le dernier site restera inoccupé. On peut alors supposer que ces lacunes en Ba^{2+}, dont le nombre va augmenter avec le nombre de RE^{3+} et donc avec R, vont causer au moins indirectement la cristallisation de $Ba_5Si_8O_{21}$.

Il semblerait alors qu'un ratio R = 40 % soit le meilleur compromis, pour à la fois augmenter l'intensité de mécanoluminescence tout en limitant la cristallisation de $Ba_5Si_8O_{21}$. Certes, ce cristal permet aussi d'augmenter l'intensité de mécanoluminescence, mais sa présence ne peut que complexifier l'interprétation des mécanismes de mécanoluminescence, et il est donc préférable d'éviter sa cristallisation.

3. 4. Quantité de terres rares

Il peut maintenant être intéressant d'étudier l'incidence de la quantité de terres rares (Eu + Ho) sur l'intensité de mécanoluminescence maximale. En effet, augmenter cette dernière permet d'accroître l'intensité de phosphorescence dans plusieurs cristaux [282], et ce jusqu'à atteindre un maximum correspondant à de l'extinction par concentration (moment à partir duquel des transferts d'énergie entre les centres luminescents apparaissent [282]). Clabau [282] avait observé que pour des cristaux $BaAl_2Si_2O_8:Eu^{2+}$, Pr^{3+}, le ratio optimal R était identique quel que soit la quantité Eu + *RE*, et on conservera donc ici R = 40 %.

Or, il ne faut pas perdre de vue que l'objectif final de cette étude est de synthétiser un verre, dans le but d'obtenir une vitrocéramique après divers traitements thermiques. Il faut donc que la quantité de terres rares soit suffisamment élevée pour éviter la cristallisation incontrôlée du verre lors de la coulée, qui est de l'ordre de 5 cat. % (voir *Chapitre IV*). Dans le cas où l'extinction par concentration serait atteinte pour des quantités inférieures à 5 cat. %, on pourrait envisager de diminuer la quantité de terres rares, et de les compenser par un ajout de Al_2O_3 : cet oxyde permet lui aussi d'éviter la dévitrification dans le binaire BaO – SiO_2, bien qu'il puisse mener à la cristallisation de phases BaO – SiO_2 – Al_2O_3 [89].

En réalité, l'extinction par concentration n'est pas encore atteinte à 5 cat. % : diminuer la quantité de terres rares ne mène qu'à une diminution de l'intensité de mécanoluminescence *Figure III-22*. Il est à noter que la mécanoluminescence du cristal non-dopé n'a pas pu être observée, mais il est tout à fait possible qu'elle soit trop faible pour être mesurée par notre installation. Par exemple, des échantillons de $SrAl_2O_4$ non-dopés préparés au laboratoire ont malgré tout démontré de la mécanoluminescence.

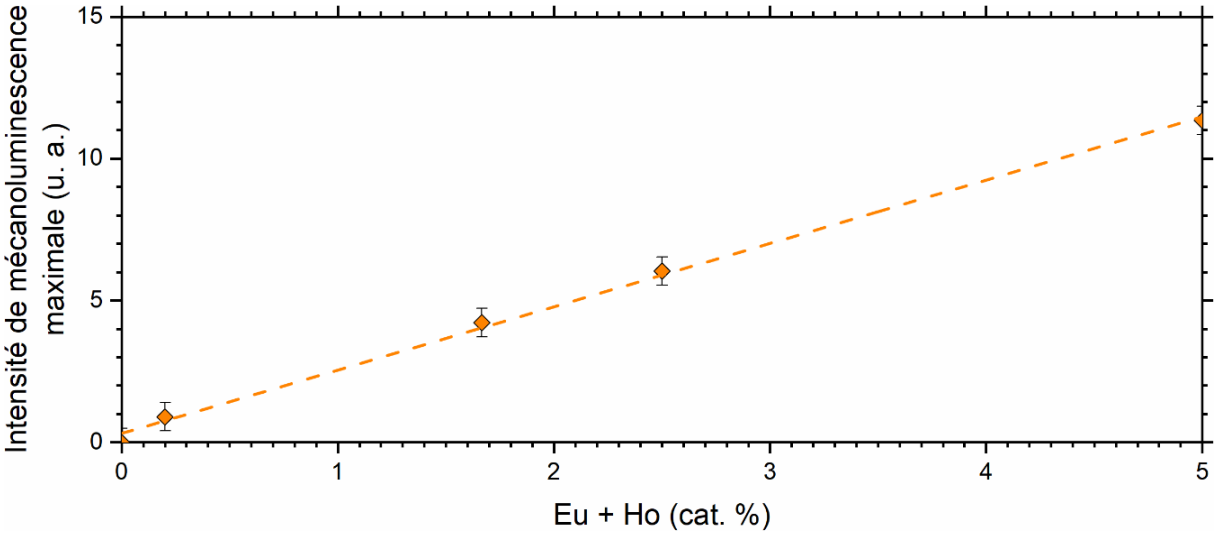

Figure III-22 : Intensité de mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} en fonction de la quantité Eu + Ho.

Des quantités de terres rares > 5 cat. % mènent quant à elles à une plus grande proportion de la phase $Ba_5Si_8O_{21}$, de manière analogue à ce qui a été observé lorsque R augmente. Il a été alors envisagé de compenser l'excès de charge qu'apporte Ho^{3+} en ajoutant en contrepartie des ions Li^+, tout en conservant le même ratio R ainsi que $\frac{Ba+Eu+RE+Li}{Ba+Eu+RE+Li+Si} = 0{,}4$, dans l'objectif de diminuer la proportion de $Ba_5Si_8O_{21}$. Étrangement, la tendance inverse a été observée, et cette piste a finalement été abandonnée.

Dans la littérature, la position du maximum de la bande d'émission λ_{max} varie de 494 à 526 nm pour $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE*. On a pu voir précédemment que λ_{max} ne varie pas avec la température, mais peut varier avec le co-dopant utilisé. Néanmoins, cela ne justifie pas une telle disparité de λ_{max}.

En effet, le λ_{max} est aussi fonction de la concentration en Eu^{2+} [292] : des concentrations de l'ordre de 0,08 à 1,5 cat. % mènent typiquement à des λ_{max} allant de 495 à 505 nm [300 293 318 313], quand un λ_{max} de 526 nm peut être atteint avec une concentration de 4 cat. % [292]. Ceci explique pourquoi la couleur de phosphorescence de $Ba_4Si_6O_{16}$ est décrite comme étant parfois bleu-vert (faible concentration en Eu^{2+}) ou bien vert (haute concentration en Eu^{2+}).

En effet, plus la concentration en ions Eu^{2+} est grande, plus la distance entre ces ions dans le cristal devient petite, et donc plus la probabilité de transferts d'énergies entre ces ions est élevée. De ce fait, il y aura de plus en plus de transferts entre les niveaux de hautes énergies des orbitales 5d vers ceux de plus faibles énergies de ces mêmes orbitales [300], ce qui se traduit par une augmentation du λ_{max}. Ceci peut s'observer pour différentes concentrations en Eu^{2+} dans $Ba_4Si_6O_{16}$ *Figure III-23* :

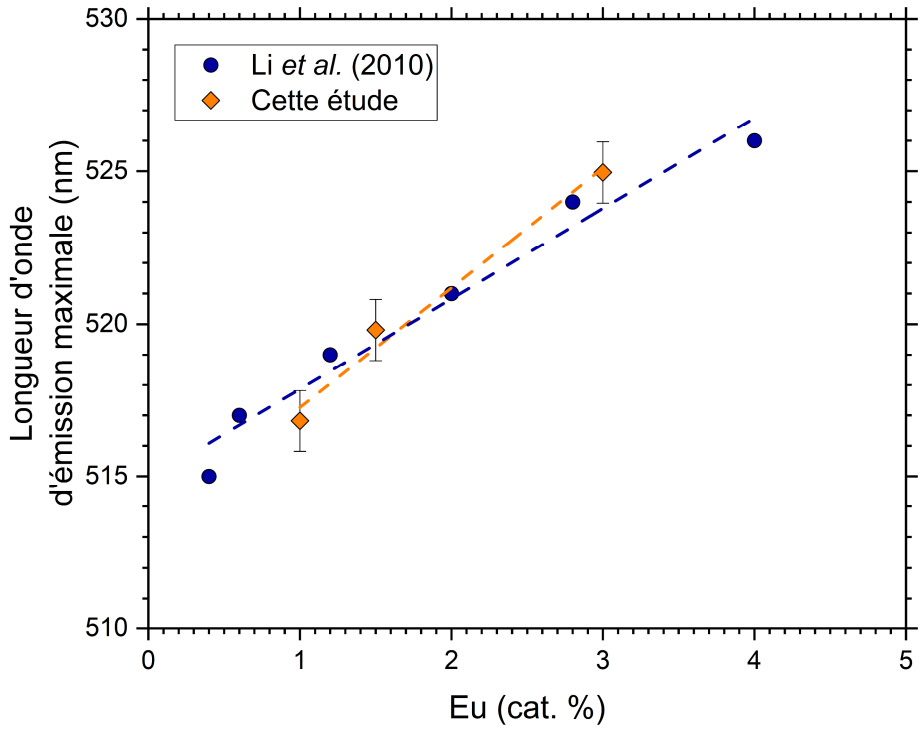

Figure III-23 : Incidence de la concentration en Eu^{2+} sur λ_{max} dans $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, RE [292].

Ainsi, la position du λ_{max} et donc la couleur de la luminescence peut être contrôlée dans $Ba_4Si_6O_{16}$, en jouant sur des paramètres tels que la température (apparition d'une seconde bande d'émission à 439 nm à basse température), le choix du co-dopant, la concentration en Eu^{2+}, mais aussi en changeant de centre luminescent. L'utilisation d'autres centres luminescents que Eu^{2+} dans $Ba_4Si_6O_{16}$, par exemple Ce^{3+}, décalait la position du λ_{max} vers de plus courtes longueurs d'onde [278].

Pour conclure sur le cristal $Ba_4Si_6O_{16}$, on a pu définir les différents paramètres optimaux permettant d'obtenir la plus grande intensité de mécanoluminescence (choix de Ho comme co-dopant, définition du ratio R et de la quantité Eu + Ho optimale). Une définition précise de la composition permet de drastiquement augmenter l'intensité de mécanoluminescence maximale. À titre d'indication, la phosphorescence de ce cristal, qu'on nommera BSEH, est visible à l'œil nu plus d'un jour après l'arrêt de la source d'excitation *Figure III-24 a)* et *b)*.

L'absorption et le rendement quantique de ce cristal, sur laquelle la suite de l'étude va s'attarder, ont été mesurés. L'absorption a été déterminée à 79 ± 10 %, et le rendement quantique à 17 ± 10 %. L'absorption est très proche de la valeur de 80 % qui a été rapportée dans la littérature sur une composition proche [292], mais le rendement quantique est quant à lui bien inférieur à celui de 46 % qui avait été rapporté.

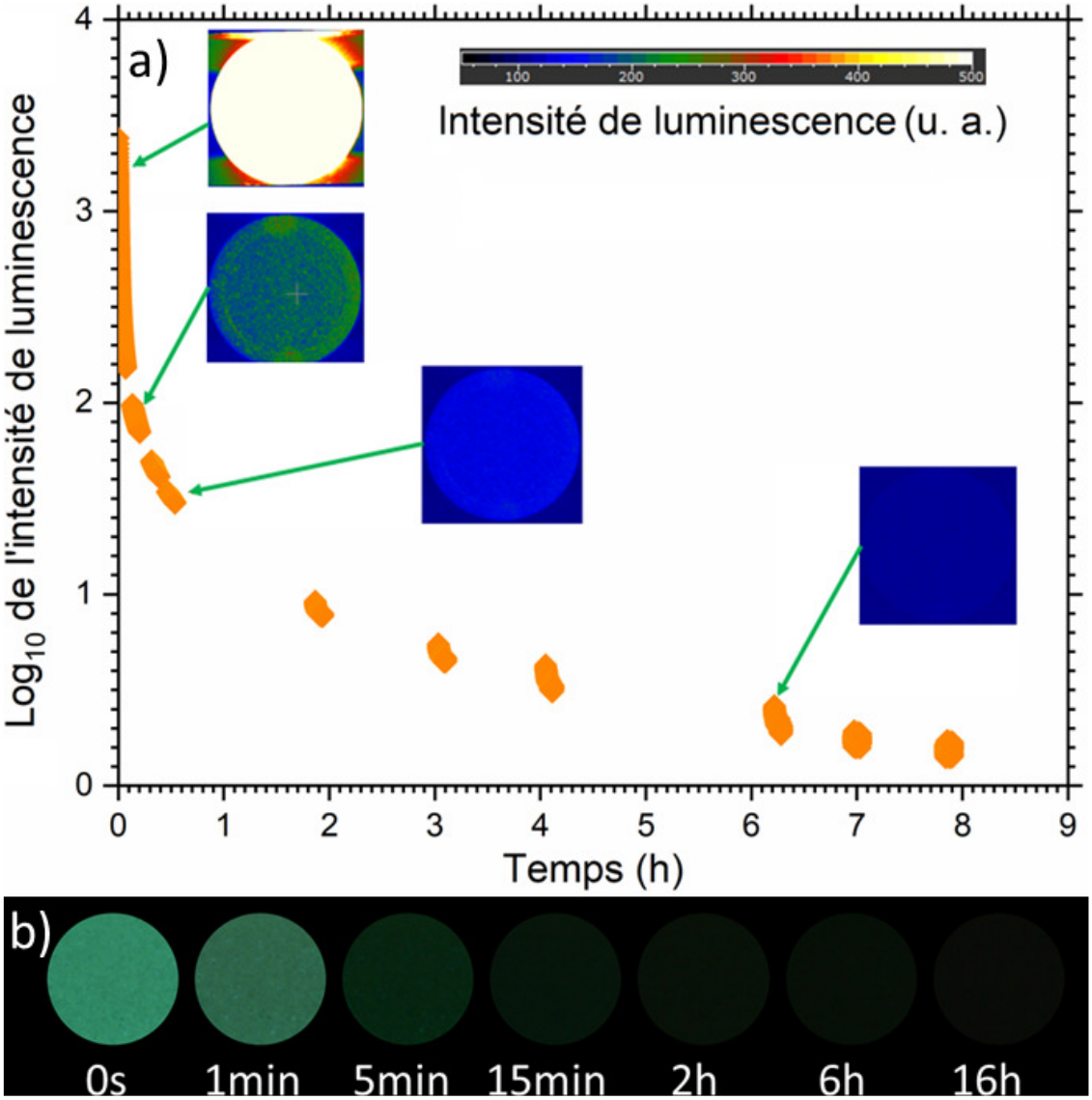

*Figure III-24 : **a)** Courbe de décroissance de la luminescence de BSEH mesurée par la caméra Zyla 5.5 sCMOS. **b)** Photographies de BSEH réalisées différents temps après l'arrêt de la source d'excitation.*

3. 5. Intensité de mécanoluminescence

D'autres paramètres que la composition peuvent modifier l'intensité de mécanoluminescence. Par exemple, plus le temps d'excitation aux UVs d'un échantillon est grand, plus on forme un grand nombre de porteurs de charge. Plus ces derniers sont remplis, plus le nombre de désexcitations radiatives est élevé, ce qui se traduit donc par une augmentation de l'intensité de luminescence et de mécanoluminescence.

Par exemple pour BSEH, on peut facilement augmenter l'intensité de mécanoluminescence en jouant sur ce paramètre *Figure III-25*. On peut voir ici que l'intensité de mécanoluminescence augmente graduellement avec le temps d'excitation (les porteurs de charge remplissent petit à petit les pièges) jusqu'à atteindre un maximum après environ 100 secondes d'excitation, où les pièges semblent saturés en porteurs de charge. Le comportement de la mécanoluminescence est indépendant du temps d'excitation.

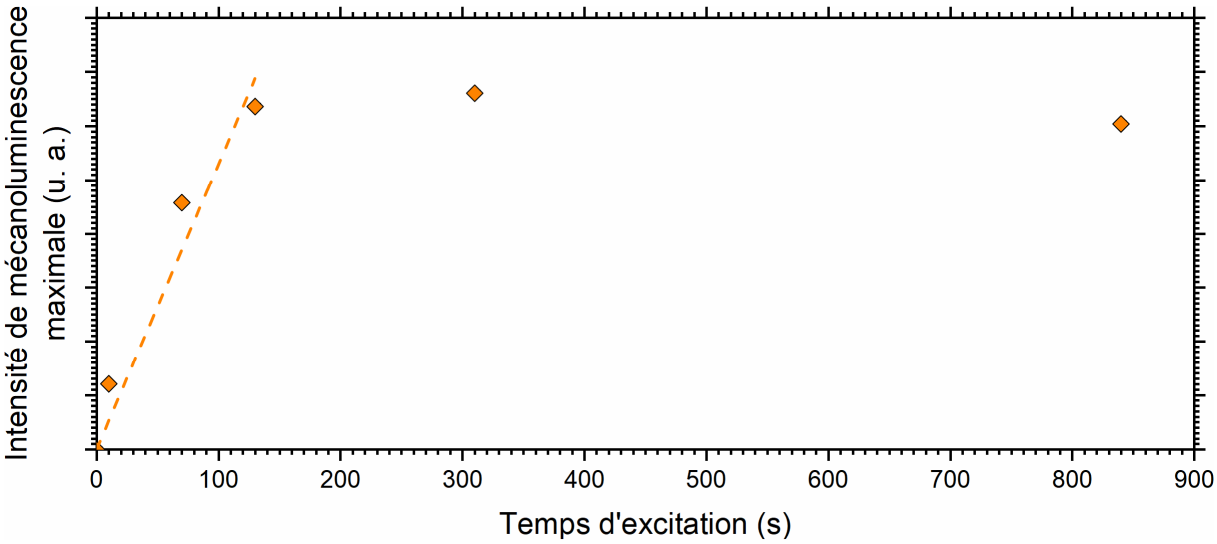

Figure III-25 : Intensité de mécanoluminescence maximale de BSEH pour différents temps d'excitation.

Ce paramètre était donc déjà optimisé dans notre cas (temps d'excitation de 120 s). Il aurait aussi été possible de plutôt utiliser une lampe UV avec une longueur d'onde d'excitation de 328 nm (pour laquelle l'intensité de luminescence est plus élevée, voir *Figure III-10*), mais des lampes UV portables de cette longueur d'onde ne sont pas courantes chez les fournisseurs.

En réalité, la mécanoluminescence est elle-même composée de plusieurs sous-catégories en fonction du phénomène mécanique et donc du type de contrainte et de déformation concerné. On peut référencer l'élasto-mécanoluminescence (déformation élastique à la suite d'une contrainte de compression ou de traction), la plasto-mécanoluminescence (déformation plastique), la tribo-mécanoluminescence (frottements) ou encore la fracto-mécanoluminescence (propagation d'une fissure) [326]. Ainsi, le comportement de la mécanoluminescence n'est pas le même en fonction de la nature de la déformation.

Dans notre cas (élasto-mécanoluminescence), il semble exister une relation linéaire entre la contrainte mécanique appliquée σ et l'intensité d'élasto-mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}. Cette observation a été relevée quel que soit le cristal étudié [312, 327–329]. Ainsi, l'intensité de mécanoluminescence peut aussi être augmentée en augmentant la contrainte appliquée à l'échantillon (du moins jusqu'à rupture de l'échantillon, où de la fracto-mécanoluminescence a d'ailleurs pu être observée) *Figure III-26* :

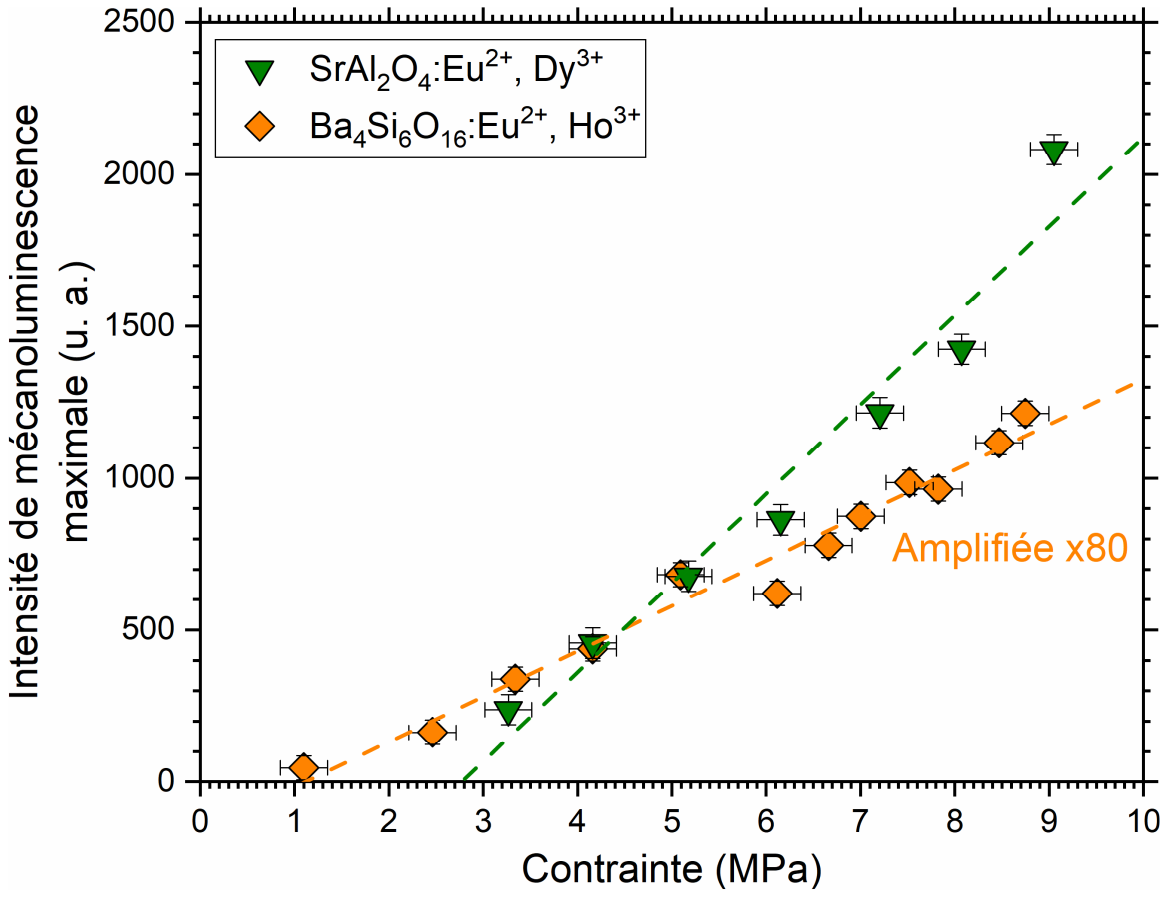

Figure III-26 : Dépendance de l'intensité de mécanoluminescence à la contrainte appliquée pour BSEH (orange) et $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} (vert) pour une vitesse de charge de 0,37 MPa·s^{-1}. La valeur du seuil pour ce dernier est proche de la littérature, 2,8 contre 3,5 MPa [327].

Plus précisément, il a été observé dans le cas de $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} que l'intensité de mécanoluminescence est proportionnelle non pas seulement à la contrainte, mais au produit de la contrainte σ et de la vitesse de charge $\dot{\sigma}$, autrement dit à la puissance mécanique [312]. Ceci sera notamment discuté au *Chapitre IV*.

Par ailleurs, il semble toujours y avoir un seuil de contrainte à franchir avant de pouvoir observer l'élasto-mécanoluminescence. Il est donc intéressant de constater que BSEH présente un seuil de contrainte inférieur à celui de $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} (1,1 MPa contre 2,8 MPa), mais une intensité de mécanoluminescence moindre. En effet, un essai sur une céramique commerciale $Sr_{0,95}Eu_{0,02}Dy_{0,03}Al_2O_4$ (Sigma Aldrich > 99 %) donne, dans les mêmes conditions que pour BSEH, une intensité de mécanoluminescence environ 80x plus grande !

La signification physique de ce seuil n'est pas encore certaine, mais pourrait correspondre à une barrière d'énergie à franchir afin d'activer un champ électrique, ou bien à un mauvais transfert de l'énergie mécanique dans le cas de composites cristal/époxy [326]. Passée cette barrière présumée, la polarisation électrique P_i découlant d'une contrainte σ_{jk} s'exprime, à partir d'un tenseur piézoélectrique d_{ijk}, selon :

$$P_i = \sigma_{jk} d_{ijk} \qquad \text{(III-5)}$$

Ces seuils restent cependant très élevés, ce qui limite l'application de ces matériaux par exemple pour des applications biologiques, comme la détection de pouls sanguin ou bien de respiration, où les contraintes sont de l'ordre de quelques dizaines de Pa [326]. Malgré tout, il y a depuis quelques années un essor dans la recherche qui se porte sur les matériaux mécanoluminescents, notamment afin de les utiliser comme capteurs du fait de la relation linéaire qui est observée entre la contrainte mécanique et l'intensité de luminescence. Néanmoins, la principale limite reste que le seuil de détection est souvent élevé (> 10 kPa).

Le dernier paramètre qui pourra être ajusté concerne la vitrocéramique : en contrôlant précisément le nombre et la taille des cristaux, il sera possible d'obtenir une intensité de mécanoluminescence plus ou moins grande, et ce jusqu'à la cristallisation complète du verre.

Au début de cette étude, un cristal de composition $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Dy^{3+} avait été arbitrairement choisi, et sa mécanoluminescence était observée après l'avoir illuminé pendant une dizaine de secondes. Ainsi, en optimisant à la fois sa composition, mais aussi les paramètres de notre installation, il a été possible d'augmenter l'intensité de mécanoluminescence de cristaux $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE* d'environ un facteur 20 ! Et cette intensité pourrait être d'autant plus grande, en atteignant des contraintes et des vitesses de charge plus élevées.

4. Mécanoluminescence de cristaux BaO – SiO_2

Comme dit précédemment, l'un des objectifs de ce chapitre est de synthétiser et d'étudier la mécanoluminescence d'autres cristaux du binaire BaO – SiO_2. Pour ce faire, nous allons conserver les paramètres choisis précédemment pour $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE*, c'est-à-dire i) *RE* = Ho^{3+}, ii) R = 40 %, et iii) Eu + *RE* = 5 cat. %.

Malheureusement, même en suivant les indications fournies dans la littérature, tous n'ont pas pu être obtenus, possiblement du fait que cette quantité de terres rares mènerait à une saturation de la solution solide. Certains ont été obtenus sans détection de phases secondaires par *DRX* (β-$BaSiO_3:Eu^{2+}$, Ho^{3+}, $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$, Ho^{3+}), d'autres en présentaient des quantités majeures de l'ordre de 30 wt. % ($Ba_5Si_8O_{21}:Eu^{2+}$, Ho^{3+} et $BaSi_2O_5:Eu^{2+}$, Ho^{3+}), tandis que certains n'ont pas pu être synthétisés ($Ba_3SiO_5:Eu^{2+}$, Ho^{3+}, $Ba_3Si_5O_{13}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}, $BaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$, Ho^{3+}).

L'ajustement de plusieurs paramètres de synthèse (température, temps, etc.) n'a malgré tout pas permis d'obtenir ces matériaux. Comme dit en introduction, la cristallisation de plusieurs phases secondaires lors de la synthèse de cristaux du binaire BaO – SiO_2 complique leur étude.

Comme il sera vu au *Chapitre IV*, $Ba_4Si_6O_{16}$ n'est pas la seule phase cristallisant dans les vitrocéramiques. Connaître les intensités relatives des spectres d'émission des différents cristaux aurait pu permettre d'identifier, de manière complémentaire à des affinements Rietveld, les proportions relatives des différentes phases présentes en mesurant le spectre d'émission de la vitrocéramique.

Malgré tout, il a été possible d'observer la mécanoluminescence d'autres cristaux du binaire BaO – SiO_2, tels que β-$BaSiO_3$:Eu^{2+}, Ho^{3+} ou $Ba_5Si_8O_{21}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} *Figure III-27*. En effet même si $Ba_5Si_8O_{21}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} comprend une certaine proportion de $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+}, on peut voir que son intensité de mécanoluminescence est plus grande que celle de $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} : la seule explication permettant de justifier cela est que $Ba_5Si_8O_{21}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} est mécanoluminescente, et que son intensité est plus grande que celle de $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+}.

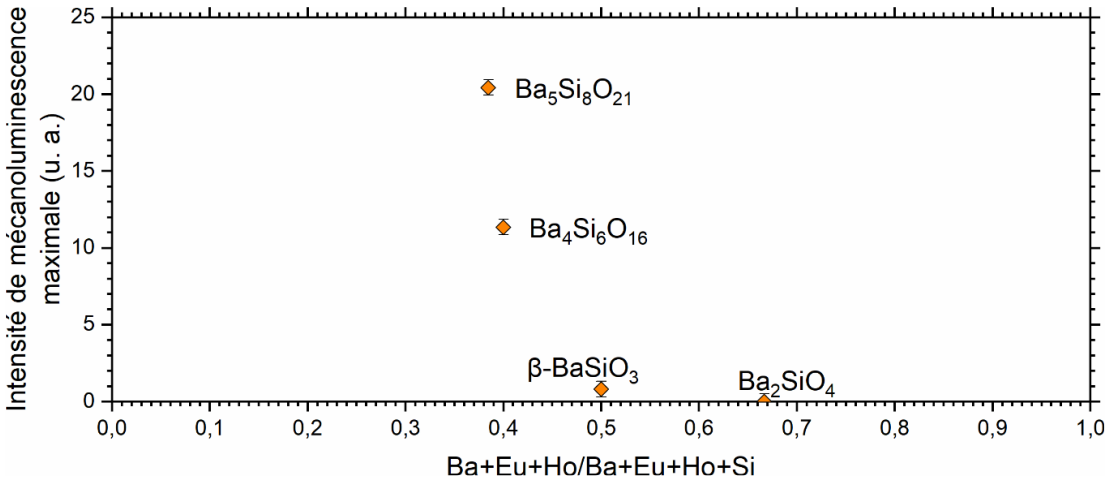

Figure III-27 : Intensité de mécanoluminescence de quelques cristaux du binaire BaO – SiO_2, avec RE = Ho^{3+}, $R = 40$ % et Eu + RE = 5 cat. %.

La mécanoluminescence de $BaSi_2O_5$:Eu^{2+}, Ho^{3+} n'est pas certaine, du fait des phases secondaires présentes dans cet échantillon. N'ayant pas pu synthétiser $Ba_3Si_5O_{13}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} et Ba_3SiO_5:Eu^{2+}, Ho^{3+}, leur possible mécanoluminescence n'a pas pu être discutée. Quant à Ba_2SiO_4:Eu^{2+}, Ho^{3+}, si ce cristal est en effet mécanoluminescent, alors notre installation n'a pas pu le capter.

Il est bon de préciser que la présence de $Ba_5Si_8O_{21}$ dans les cristaux discutés plus tôt dans ce chapitre ne change en rien les conclusions qui ont été tirées : En effet, la proportion de $Ba_5Si_8O_{21}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} est particulièrement faible (< 5 wt. %), et est constante que quel que soit le co-dopant utilisé, et on peut estimer que son intensité de mécanoluminescence n'est au maximum qu'environ deux fois supérieure à celle de $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+}. Ainsi, le principal facteur modifiant l'intensité de mécanoluminescence est bel et bien le choix du co-dopant.

La couleur de la luminescence telle que perçue par l'œil peut être déterminée à partir des spectres d'émission. Ainsi, les couleurs des différents cristaux synthétisés sont rapportées en *Figure III-28*, et sont similaires à ce qui a pu être relevé dans la littérature [299] : β-$BaSiO_3$:Eu^{2+}, Ho^{3+} donne une couleur jaune, $Ba_5Si_8O_{21}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} une couleur bleue, Ba_2SiO_4:Eu^{2+}, Ho^{3+} un vert très intense, et la couleur de $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} varie quant à elle du bleu-vert au vert.

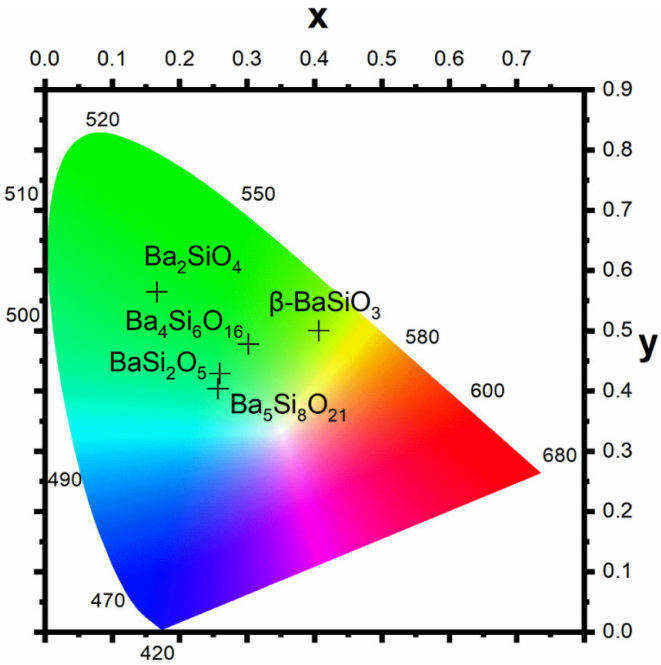

Figure III-28 : Couleur de la luminescence des différents cristaux BaO – SiO_2 synthétisés (norme CIE1931), avec 3 et 2 cat. % de Eu^{2+} et de Ho^{3+} respectivement.

L'incidence de l'azote sur la mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} a aussi été étudié, en synthétisant un cristal contenant 6 eq. % N. Dans la littérature, l'introduction d'un taux d'environ 1 eq. % N permettait d'augmenter l'intensité de luminescence d'environ 10 %, tandis que des taux plus élevés menaient à la cristallisation d'autres phases [292]. L'objectif ici était de synthétiser un cristal présentant le même eq. % N que dans la future vitrocéramique, afin de quantifier l'incidence de l'azote sur les propriétés de luminescence et de mécanoluminescence du cristal. Malheureusement, on a observé la cristallisation d'une quantité > 5 wt. % de $Ba_5Si_8O_{21}$:Eu^{2+}, Ho^{3+}, brouillant alors l'interprétation des résultats.

En conclusion, il a été possible d'observer la mécanoluminescence d'au moins deux autres cristaux du binaire BaO – SiO_2 : β-$BaSiO_3$:Eu^{2+}, Ho^{3+} et $Ba_5Si_8O_{21}$:Eu^{2+}, Ho^{3+}. Par ailleurs, l'intensité de mécanoluminescence de ce dernier est plus grande que celle de $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+}. Néanmoins, cette thèse a surtout été axée sur $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+}, et nous disposons de bien plus d'informations sur ce cristal (mécanismes de luminescence en jeu, nature des pièges, nucléation et croissance dans une phase vitreuse, etc.). C'est pourquoi même si l'intensité de mécanoluminescence de $Ba_5Si_8O_{21}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} est plus élevée, cette étude se poursuivra sur $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+}.

5. Mécanismes de mécanoluminescence

5. 1. Principe et état de l'art

Plusieurs mécanismes de mécanoluminescence ont été proposés dans la littérature, et on se focalisera ici sur les mécanismes où le centre luminescent est Eu^{2+}, ce qui est le cas des cristaux $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, *RE* discutés ici. Par ailleurs, la nature des porteurs de charge impliqués dans la luminescence de $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, *RE* (électrons et/ou trous) n'est pas connue à ce jour [318]. Pour simplifier, il sera supposé qu'il s'agît d'électrons lorsque le mécanisme de mécanoluminescence sera discuté, mais la réflexion serait tout aussi équivalente s'il s'agissait en réalité de trous.

Enfin, il convient de préciser que la luminescence induite par l'application d'une contrainte mécanique n'est pas due à l'échauffement thermique résultant de cette contrainte. En effet, l'augmentation de la température n'est que de l'ordre du dixième de degré, et ceci ne permettrait donc pas d'observer une différence d'intensité aussi importante que ce qui est détecté expérimentalement.

Reprenons donc le mécanisme de la luminescence dans ce cas précis. Lorsque l'on va exposer BSEH à une source d'UVs, nous allons exciter l'ion Eu^{2+} qui va alors passer d'une configuration $4f^7$ à une configuration $4f^65d^1$. L'électron ainsi excité va pouvoir i) se désexciter immédiatement, par exemple de manière radiative via la transition interconfigurationnelle $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$, ou ii) s'échapper vers la bande de conduction en laissant derrière lui un ion Eu^{3+}.

Ici, c'est le second cas qui va nous intéresser. Depuis la bande de conduction, l'électron pourra se retrouver piégé dans différents niveaux d'énergie présents dans la bande interdite, dont il pourra s'échapper petit à petit grâce à l'énergie thermique ambiante (voir l'équation (III-1) et *Figure III-1*). Une fois de retour sur le niveau $4f^65d^1$, l'électron va pouvoir se désexciter de manière radiative et rejoindre le niveau $4f^7$.

Plusieurs modèles ont été proposés d'après ce mécanisme pour comprendre la mécanoluminescence. Le point fondamental est que l'application d'une contrainte mécanique va, d'une manière ou d'une autre, modifier la profondeur des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Ce faisant, les cinétiques de recombinaison des porteurs de charge vont être modifiées, et on va ainsi pouvoir observer ou bien une augmentation ou bien une diminution de l'intensité de luminescence lors de l'application d'une contrainte mécanique [289 312 330 331].

Par exemple, Botterman *et al.* [289] ont proposé que deux pièges de différentes profondeurs existeraient dans la bande interdite *Figure III-29*. Lors de l'application d'une contrainte mécanique, le piège le plus profond (B) est vidé bien plus rapidement que le second piège (A), ce qui mène alors à une augmentation de l'intensité de luminescence et donc à de la mécanoluminescence.

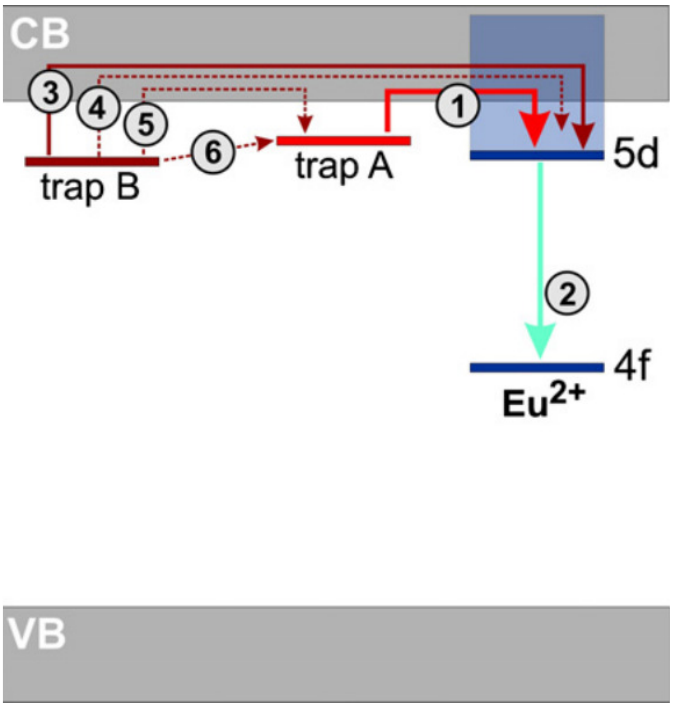

Figure III-29 : Mécanisme de mécanoluminescence proposé par Botterman et al. pour $BaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ (issu de [289]).

Dans une thèse réalisée précédemment au laboratoire [329], il avait été proposé qu'il existait dans $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} trois pièges de différentes profondeurs, qu'on peut classer par profondeur croissante : C_2, C_3, et C_1 (les pièges C_3 et C_1 correspondent respectivement aux pièges A et B de la *Figure III-29*). Deux points très importants sont nécessaires pour comprendre la mécanoluminescence de ce cristal : i) il a été observé expérimentalement que les pièges C_2 seraient des pièges se formant uniquement lorsque le cristal est soumis à des contraintes de cisaillement, et ii) des calculs réalisés par *DFT* ont montré qu'il existe trois pièges différents dans ce cristal (qui pourraient alors être associés aux pièges C_1, C_2, et C_3). Lors de l'application d'une contrainte mécanique, la profondeur des pièges C_2 diminue (de 0,3 à 0,2 eV), celle des pièges C_3 ne varie pas (0,5 eV) tandis que celle des pièges C_1 augmente (de 1,1 à 1,3 eV) *Figure III-30* :

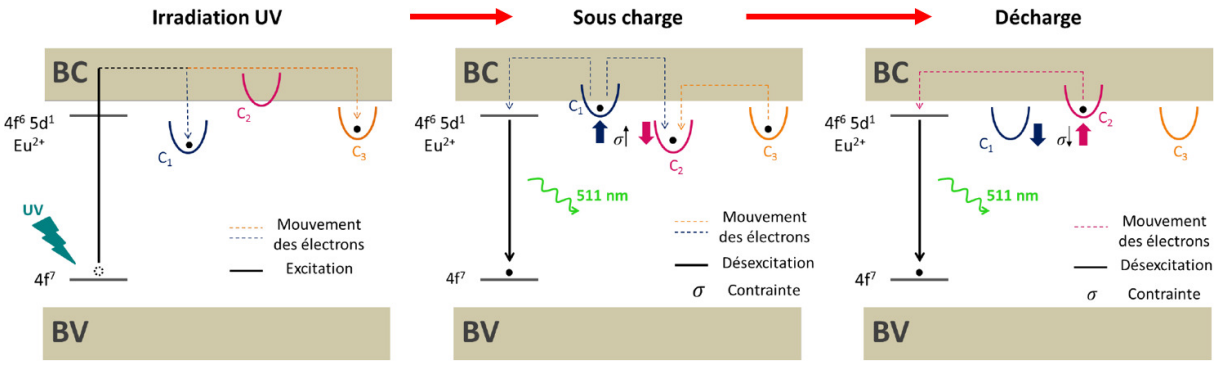

Figure III-30 : Mécanisme de mécanoluminescence proposé par Dubernet lors de l'application lors d'un essai de compression uniaxiale pour $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} (adapté de [329]).

De cette manière, il est possible d'expliquer la mécanoluminescence de $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} en fonction de la contrainte appliquée :

- **Pression isostatique :** Lors de la charge, aucun pièges C_2 n'est formé. Les pièges C_1 se vident alors partiellement dans la bande de conduction, et on observe une augmentation de l'intensité de luminescence. Lors de la décharge, leur profondeur diminue et ils emportent avec eux une partie des électrons de la bande de conduction, et ce faisant on observe une diminution de l'intensité de luminescence.
- **Contraintes de cisaillement :** Lors de la charge, des pièges C_2 se forment et emportent avec eux une partie des électrons contenus dans les pièges C_3, tandis que les pièges C_1 se vident partiellement dans la bande de conduction. La somme de ces deux processus s'observe expérimentalement par une augmentation de l'intensité de luminescence. Puis lors de la décharge, la profondeur des pièges C_2 diminue, tandis que celles des pièges C_1 augmente. Ici, la somme de ces deux processus s'observe expérimentalement par une augmentation de l'intensité de luminescence.

Chandra *et al.* [332] quant à eux ont proposé que l'application d'une contrainte mécanique modifierait les structures de bandes du cristal, permettant ainsi d'accélérer les cinétiques de recombinaison des pièges liés à la mécanoluminescence *Figure III-31*. Cependant, cette proposition est peu probable, car une telle modification des structures de bandes modifierait aussi les niveaux d'énergie des défauts liés au mécanisme de mécanoluminescence.

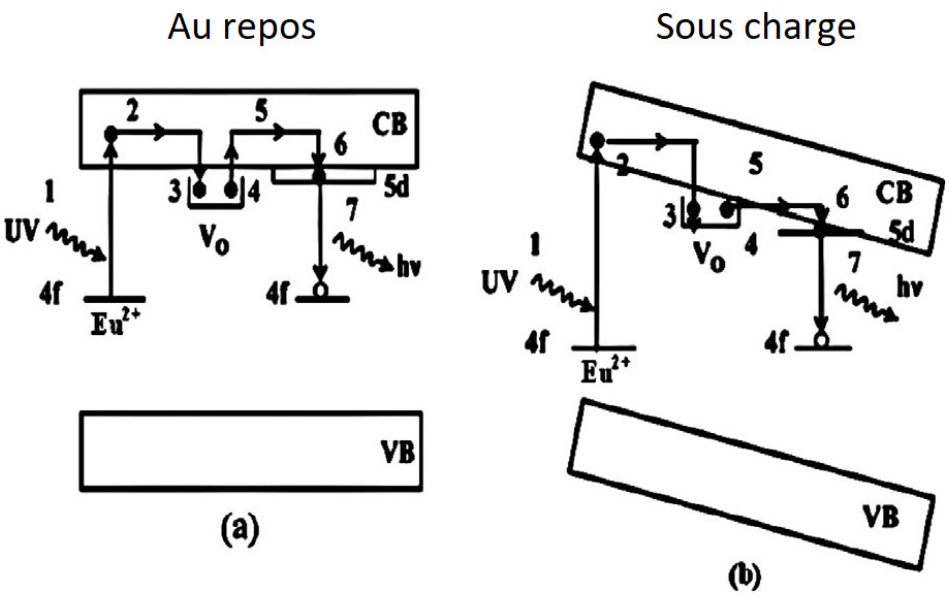

Figure III-31 : Mécanisme de mécanoluminescence proposé par Chandra et al. (adapté de [332]).

Diverses explications ont ainsi été proposées pour expliquer ce phénomène. Parmi elles, on peut relever que l'application d'une contrainte mécanique pourrait i) apporter une énergie mécanique capable de déplacer les électrons de leurs pièges, ii) modifier les structures de bandes du cristal, ou iii) modifier la profondeur de certains pièges, du fait de la génération d'un champ piézoélectrique [289 333 334 286 326 327].

A) Énergie mécanique

Dans une thèse précédemment réalisée au laboratoire [329], la puissance mécanique P_m fournie à un composite était mise en corrélation avec l'intensité de mécanoluminescence observée :

$$P_m = \frac{\sigma\dot{\sigma}}{E} \qquad \text{(III-6)}$$

où E est le module d'élasticité du matériau. Ce composite consistait en une matrice de verre Napoli (de composition molaire 0,25 Na_2O – 0,50 P_2O_5 – 0,25 Li_2O) contenant 7 wt. % de particules $Sr_{0,95}Al_2O_4Eu_{0,02}Dy_{0,03}$. Ce matériau a été soumis, lors d'un essai de compression uniaxiale, à une contrainte mécanique conséquente de 62,5 MPa avec une vitesse de charge de 3,45 MPa·s^{-1}. La puissance mécanique étant la dérivée de l'énergie mécanique E_m par rapport au temps, on peut alors l'exprimer :

$$E_m = \frac{\sigma^2}{2E} \qquad \text{(III-7)}$$

Si le volume molaire de ce composite est $V_M = \frac{M}{\rho}$ (avec M sa masse molaire et ρ sa masse volumique, exprimée pour un atome-gramme), alors cet essai a fourni une quantité d'énergie d'environ 3 µeV par atome-gramme. Pour comparaison, l'énergie thermique apportée à température ambiante est de k_BT = 0,026 eV, c'est-à-dire une énergie près de 10000 fois supérieure ! Il est alors difficile de penser que cette énergie mécanique puisse induire des mouvements d'électrons d'un piège à un autre, et il est plus probable que la contrainte mécanique a une incidence d'une manière ou d'une autre sur la profondeur des pièges.

B) Structures de bandes

Le module d'élasticité isostatique de la céramique $Ba_4Si_6O_{16}$ n'a pas été rapporté dans la littérature. Cependant, on peut supposer que ce dernier n'est pas drastiquement différent de celui du verre BAS0-Air synthétisé au *Chapitre II* de par sa composition relativement proche, et sa valeur serait de 50 ± 5 GPa. Si on applique sur ce cristal une pression isostatique de l'ordre de 10 MPa, et que l'on considère que cette dernière n'induit pas de changement de phase dans le matériau, elle se traduirait alors par une variation du volume de la maille de l'ordre de 0,02 %. Cette variation de volume semble alors bien trop petite pour justifier un profond changement des structures de bandes.

C) Profondeur des pièges et piézoélectricité

La modification de la profondeur des pièges lors de l'application d'une contrainte mécanique semble l'explication la plus plausible quant à l'observation de la mécanoluminescence (voir *Figure III-30*). En effet, des calculs réalisés par *DFT* ont permis de soutenir cette proposition dans le cas de $SrAl_2O_4$ [329], où des variations de profondeur de pièges de l'ordre du dixième d'eV ont été observés. Ces résultats sont encourageants, mais il a été nécessaire d'appliquer

des pressions colossales (de l'ordre de 6 GPa !) pour les observer. De plus, cette approche ne considère qu'un nombre limité d'atomes (ici 84 atomes).

Par ailleurs, il est important de préciser que l'application d'une contrainte mécanique modifie aussi la taille de la bande interdite, et on pourrait alors penser que c'est ce phénomène qui va rapprocher les niveaux d'énergie de la bande de conduction [286]. Cependant, la taille de la bande interdite ne varie que de quelques 10^{-2} eV pour des contraintes de l'ordre de 1 GPa. Sachant qu'une grande intensité de mécanoluminescence peut être observée dans le cas de $SrAl_2O_4$:Eu^{2+}, Dy^{3+} même pour des contraintes aussi faibles que 10 MPa, autrement dit pour des variations de la taille de la bande interdite de l'ordre de 10^{-4} eV, il est difficile de penser que c'est ce paramètre qui va être prédominant.

La modification de la profondeur des pièges découlerait alors de la piézoélectricité du cristal. C'est-à-dire que l'application d'une contrainte mécanique mènerait localement à la formation de deux charges opposées au sein du cristal, ce qui produirait alors un champ électrique qui permettrait de dépiéger les électrons occupant des lacunes d'oxygène, notamment en modifiant la profondeur des niveaux d'énergie [327 326 334].

C'est pourquoi il avait été proposé par le passé que seules les structures piézoélectriques démontraient de la mécanoluminescence, c'est-à-dire les structures non-centrosymétriques (en dehors du groupe ponctuel 432). En réalité, la mécanoluminescence a aussi été observée dans plusieurs structures n'étant pas piézoélectriques [286], ce qui est d'ailleurs le cas de $Ba_4Si_6O_{16}$ [335]. En effet, de nombreux autres facteurs que le groupe d'espace, comme la microstructure, peuvent induire de la piézoélectricité. Plus précisément, la centrosymétrie peut être rompue localement du fait de l'existence de défauts (anisotropie de lacunes cationiques), et il serait alors possible de générer de la piézoélectricité.

L'incidence d'un champ piézoélectrique sur la profondeur des pièges est donc à ce jour l'explication la plus probable permettant de comprendre le phénomène de mécanoluminescence. Néanmoins, ce mécanisme présente des zones d'ombre. En effet, considérons le cas simple d'une phosphorescence causée par la présence d'un seul piège dans la bande interdite, sans re-piégeages d'électrons, suivant une cinétique de réaction d'ordre 1. L'intensité de luminescence est directement liée au nombre d'électrons se recombinant sur le niveau $4f^7$. D'après l'équation (III-1), on peut alors exprimer l'intensité telle que [336] :

$$I = \frac{dn}{dt} = -nse^{-\frac{E}{k_B T}} \qquad \text{(III-8)}$$

avec n le nombre d'électrons se re-piégeant par unité de temps. En intégrant, on a alors :

$$I(t) = -n_0 se^{-\frac{E}{k_B T}} exp\left[-ste^{-\frac{E}{k_B T}}\right] \qquad \text{(III-9)}$$

où n_0 est le nombre d'électrons au temps t = 0. On peut plus simplement écrire $I_0 = -n_0 s e^{-\frac{E}{k_B T}}$, où I_0 correspond à l'intensité initiale au temps t = 0.

Si la profondeur du piège est E = 0,7 eV, l'intensité initiale après l'arrêt de la source d'excitation est I_0, et le facteur de fréquence est s = 10^9 s^{-1}, alors à température ambiante l'intensité de luminescence à t = 10 s est égale à ~ 0,99 I_0. Maintenant, si le champ piézoélectrique qui suit l'application d'une contrainte mécanique modifie en effet la profondeur du piège d'une quantité δ, alors on peut alors exprimer la profondeur du piège E en eV selon : E = 0,7 – δ. Pour différentes valeurs de δ, on peut donc calculer l'intensité de luminescence à t = 10 s *Figure III-32*. Plus la profondeur du piège est petite, plus le temps de vie de la luminescence sera court car les électrons vont rapidement se désexciter.

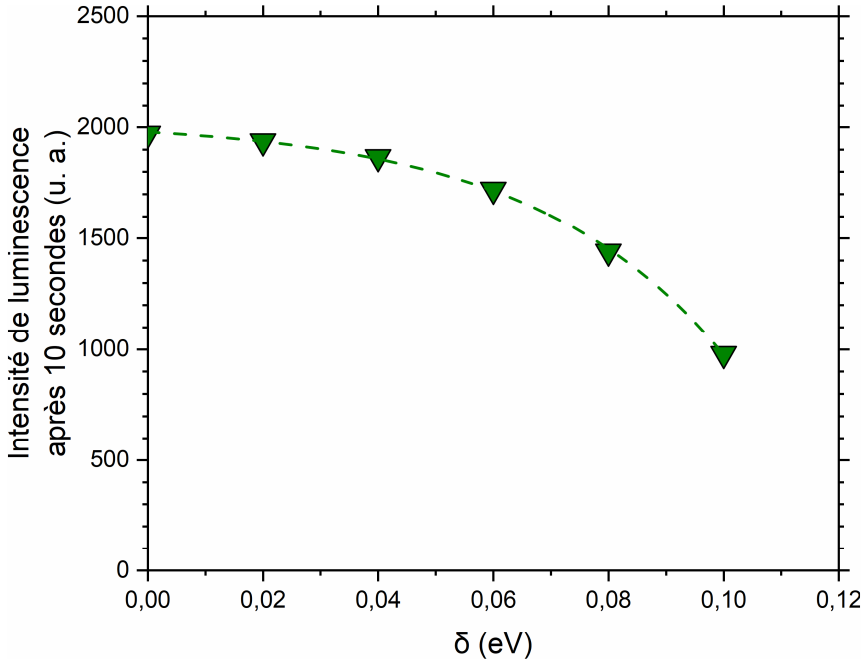

Figure III-32 : Intensité de luminescence à t = 10 s pour un piège de profondeur E = 0,7 – δ eV, avec s = 10^9 s^{-1} et I_0 = 2000.

On peut très clairement observer que l'intensité de luminescence ne diminue pas linéairement avec la profondeur du piège, mais bien exponentiellement ! Or expérimentalement, l'intensité d'élasto-mécanoluminescence pour $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ augmente linéairement avec la contrainte mécanique et ce sur un large domaine de contrainte, que ce soit sous compression, sous cisaillement ou sous torsion (du moins jusqu'à la limite d'élasticité) [326]. Dans d'autres matériaux, l'intensité de tribo-mécanoluminescence augmente elle aussi linéairement avec la sollicitation mécanique.

Il est alors compliqué de comprendre l'origine de cette linéarité. De plus, même si l'on ne sait pas de quelle manière la profondeur des pièges évolue avec la contrainte mécanique, il est peu vraisemblable qu'elle évoluerait exactement de manière à observer expérimentalement une linéarité entre l'intensité de mécanoluminescence et la contrainte mécanique appliquée.

5. 2. Mécanisme de mécanoluminescence du cristal BSEH

Essayons maintenant de comprendre le mécanisme de mécanoluminescence de BSEH. Pour ce faire, il est nécessaire de revenir brièvement aux mesures de *TSL*. Dans le cas de BSEH, plusieurs mesures de *TSL* ont été réalisées en modifiant le temps d'obscurité, c'est-à-dire en laissant plus de temps aux porteurs de charge pour qu'ils puissent se recombiner de manière radiative. Si la profondeur d'un piège est discrète, alors seule l'intensité de *TSL* diminuera avec le temps d'obscurité. Or on n'observe ici pas seulement une diminution de l'intensité de *TSL*, mais aussi un décalage graduel du premier pic vers de plus hautes températures *Figure III-33* !

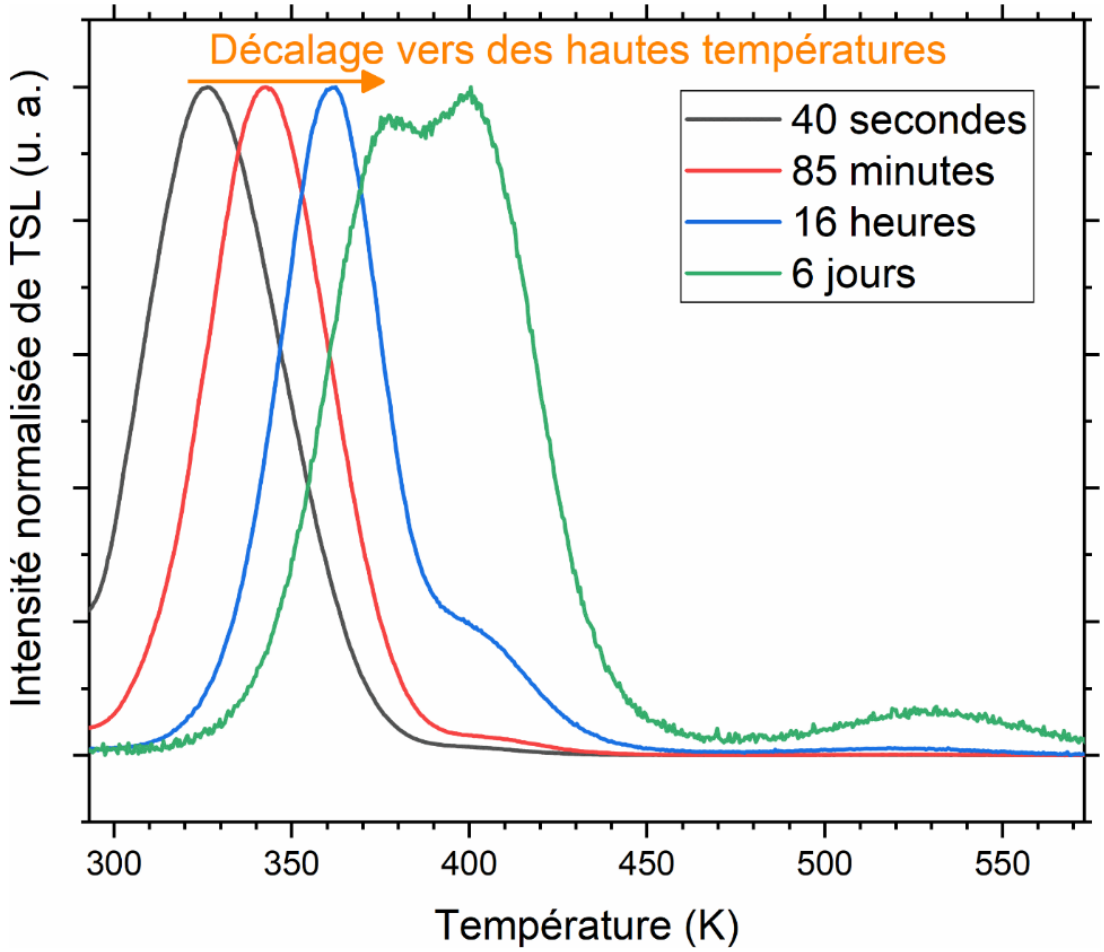

Figure III-33 : Courbes de TSL de BSEH pour différents temps d'obscurité.

Autrement dit il n'existe pas seulement un piège discret, mais plutôt une distribution continue de pièges dans la bande interdite ! Les pièges les moins profonds de cette distribution sont vidés en premiers, tandis que les plus profonds sont vidés bien plus tardivement.

Elle avait déjà été observée dans la littérature pour un cristal $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}, où la distribution s'étendrait de 0,602 à 1,156 eV [293], tandis que dans notre cas elle s'étendrait plutôt d'au moins 0,694 à au moins 0,924 eV. En effet, les mesures réalisées dans cette précédente étude étaient très bruitées, et le second pic centré vers 125 °C était confondu dans le premier pic : la distribution de profondeurs de pièges était donc surestimée.

Par manque de temps, la possibilité d'une distribution de pièges n'a été étudiée que pour le co-dopage à l'holmium. Le fait que le comportement de la mécanoluminescence soit identique quel que soit le co-dopant utilisé démontre que la nature des pièges dans $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE* est indépendante des terres rares utilisées. Le co-dopage n'aurait alors une incidence que sur la profondeur et l'étendue de cette distribution dans la bande interdite, ainsi que sur la concentration de ces pièges. Néanmoins, il est à noter qu'une étude n'avait pas observé de distribution de pièges dans ce cristal dans le cas d'un co-dopage au dysprosium [293], mais à nouveau les mesures étaient assez bruitées.

Il reste malgré tout assez difficile de comprendre pourquoi c'est particulièrement l'holmium qui mène à une si grande concentration de pièges par rapport aux autres co-dopants, étant donné que la chimie des lanthanides est généralement relativement similaire d'un lanthanide à un autre. Cette étude n'a pas pu répondre à cette question.

La nature des défauts liés à ces pièges, et le fait que ces pièges soient présents de manière continue dans la bande interdite, sera discuté en vue de calculs réalisés par *DFT*. Une distribution de pièges pourrait indiquer des défauts qui seraient étendus dans le cristal, comme par dislocations. Les pièges correspondants aux pics à 125 et 250 °C en *TSL* sont encore bien plus profonds (> 1 eV), et il est fort probable que la mécanoluminescence ne soit pas provoquée par ces derniers.

La question est maintenant de connaître la nature de cette distribution. Randall et Wilkins ont proposé en 1945 d'identifier le dépiégeage des électrons en fonction du temps [283 336], et donc l'intensité de luminescence, à des réactions chimiques de différents ordres. Plusieurs cas ont été proposés, par exemple s'il n'existe qu'un seul piège de profondeur E (avec ou sans re-piégeages des électrons). Ils ont aussi considéré la possibilité d'une distribution exponentielle de pièges de profondeur E à $E + dE$, qu'on peut ainsi écrire :

$$N_E = Ae^{-\alpha E}dE \qquad \text{(III-10)}$$

avec N_E le nombre de pièges entre E et $E + dE$, A un facteur pré-exponentiel, et α un terme qui décrit la distribution exponentielle des pièges. Par identification avec l'équation (III-9), alors à partir de N_E on peut écrire l'intensité en fonction du temps telle que :

$$I(t) = \int_0^\infty Asexp\left[-\frac{E}{k_BT} - \alpha E\right] exp\left[-ste^{-\frac{E}{k_BT}}\right] dE \qquad \text{(III-11)}$$

En posant $\xi = ste^{-\frac{E}{k_BT}}$, et sachant que st est toujours grand dans notre échelle de temps, on peut alors écrire :

$$I(t) = Ak_BTs^{-\alpha k_BT}t^{-(\alpha k_BT+1)}\int_0^\infty e^{-\xi}\xi^{\alpha k_BT}d\xi \qquad \text{(III-12)}$$

Mais il peut exister d'autres distributions modèles de pièges [337] [338], comme une distribution uniforme de pièges d'une profondeur E_1 à une profondeur E_2 ($\Delta E = E_2 - E_1$). En intégrant l'équation (III-9) de E_1 à E_2, on peut exprimer dans ce cas la décroissance de l'intensité de luminescence [337] telle que :

$$I(t) = \frac{n_0' k_B T}{t\Delta E}\left[\exp\left(-ste^{-\frac{E_2}{k_B T}}\right) - \exp\left(-ste^{-\frac{E_1}{k_B T}}\right)\right] \qquad \text{(III-13)}$$

Enfin, une autre distribution type serait une distribution gaussienne de pièges, ce qui pourrait être attendu dans le cas où il existerait une répartition aléatoire $n_0(E)$ de défauts [339] :

$$n_0(E) = Cexp\left[-\frac{1}{2\bar{E}^2}(E - E_m)^2\right] \qquad \text{(III-14)}$$

avec C une constante, $\bar{E}$ un paramètre décrivant l'étendue de la distribution, et E_m la valeur la plus élevée de la distribution. Alors, de la même manière que pour une distribution exponentielle de pièges, on peut exprimer $I(t)$ pour une distribution gaussienne :

$$I(t) = \int_0^\infty -Csexp\left[-\frac{E}{k_B T} - \frac{1}{2\bar{E}^2}(E - E_m)^2\right] exp\left[-ste^{-\frac{E}{k_B T}}\right] dE \qquad \text{(III-15)}$$

En revanche, cette dernière équation n'est pas intégrable [338]. Différentes distributions types sont représentées en *Figure III-34*, bien qu'il existe évidemment des cas où les distributions sont écartées de ces « distributions modèles ».

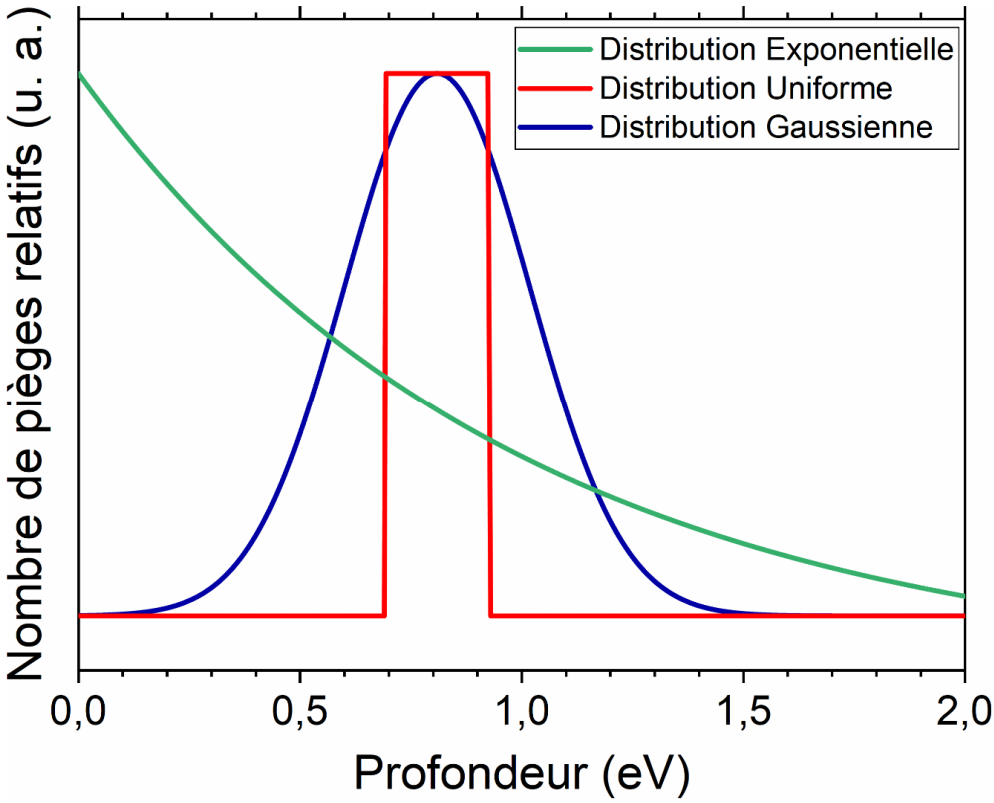

Figure III-34 : Représentation de différentes distributions modèles de pièges.

Ainsi, l'intensité de la luminescence en fonction du temps peut renseigner sur la nature de la distribution de pièges. Une mesure de la décroissance de la luminescence à λ_{max} de BSEH a donc été réalisée, et elle est comparée à plusieurs distributions modèles en *Figure III-35* :

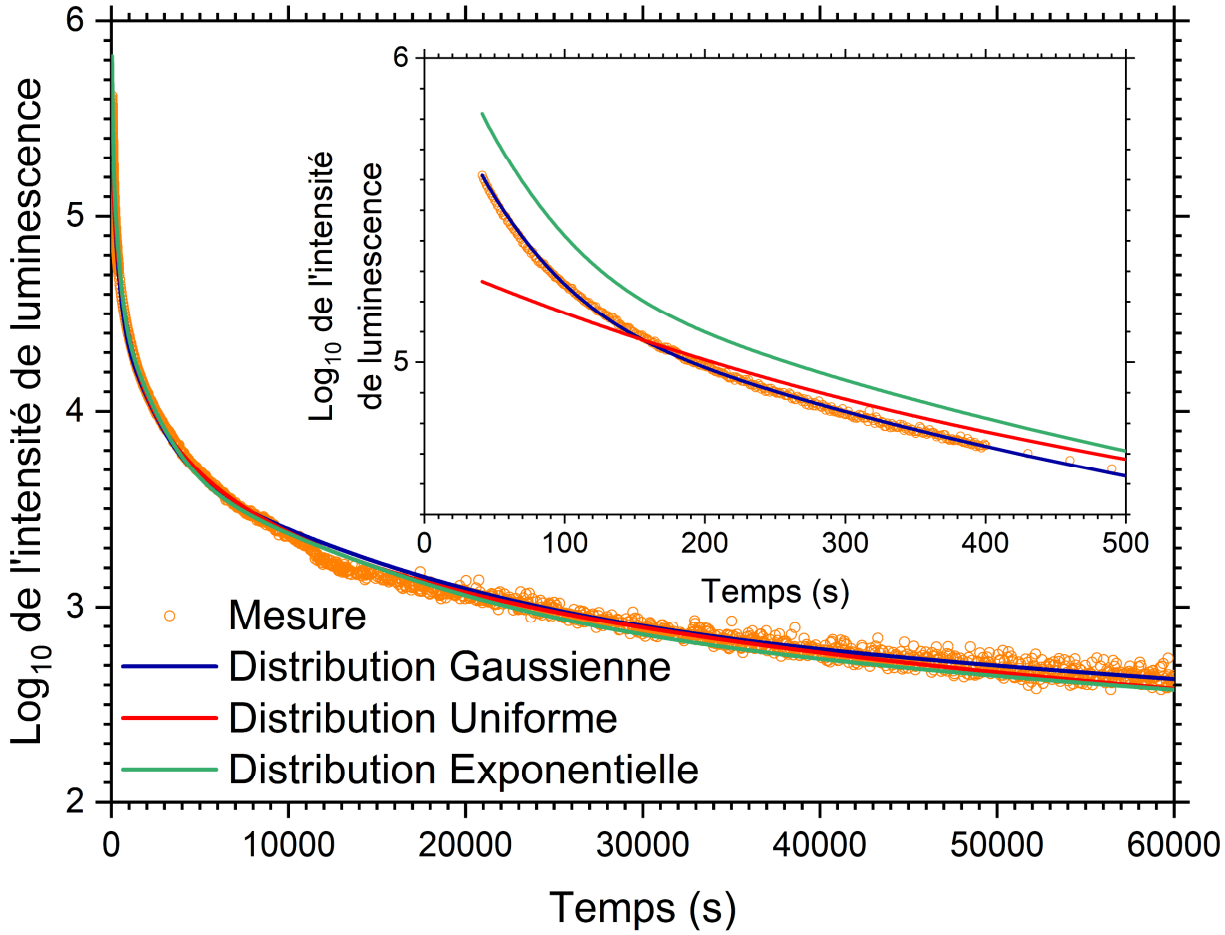

Figure III-35 : Décroissance de l'intensité de luminescence à λ_{max} de BSEH pour des temps courts (< 500 s) et longs (jusqu'à 60000 s).

Il semblerait alors que ce soit le cas d'une distribution gaussienne de pièges qui corresponde le plus fidèlement à l'expérience, et ceci sera notamment discuté plus en profondeur au *Chapitre IV*. Mais même si ce modèle est très concordant avec l'expérience, cet argument à lui seul ne peut pas conclure sur la nature réelle de la distribution. Plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature pour identifier précisément une distribution de pièges [340], mais ces dernières sont trop chronophages pour cette étude. En revanche, d'autres approches comme notamment la *DFT* pourraient nous apporter des informations sur ce point.

Toutefois, cette solution permettrait de mieux comprendre pourquoi l'intensité de luminance chute de deux ordres de grandeur dès l'instant où la source d'excitation est coupée. Le co-dopage à l'holmium permettrait, par rapport aux autres co-dopants, d'apporter une grande concentration de pièges à la fois peu et très profonds, de manière à observer une grande intensité de luminescence aussi bien sur des temps courts que sur des temps longs.

Contrairement au cas de $SrAl_2O_4$:Eu^{2+}, Dy^{3+} où il existe plusieurs pièges discrets (C_1 C_2 et C_3) [329], il existe donc dans BSEH plutôt une distribution de pièges qui s'étend d'au moins 0,694 eV à au moins 0,924 eV. Pour schématiser, disons que cette distribution s'étend de C_3, le piège le moins profond, jusqu'à C_1, le piège le plus profond. Il s'agit maintenant de comprendre comment la profondeur de ces pièges va varier avec la contrainte mécanique.

Tout d'abord, il faut préciser qu'aucune mécanoluminescence n'est observée si une contrainte mécanique est appliquée bien après avoir arrêté la source d'excitation (~ 8 h). Autrement dit, les pièges impliqués dans le mécanisme de la luminescence persistante (C_3 à C_1) sont aussi impliqués dans le mécanisme de mécanoluminescence.

Ensuite, il semblerait que la profondeur d'au moins une partie de ces pièges diminue lors de l'application d'une contrainte mécanique, ce qui permettrait de justifier l'augmentation de l'intensité de luminescence à la charge. De plus, ceci permettrait de mieux comprendre la proportionnalité qui est observée entre l'intensité de mécanoluminescence maximale et l'intensité de la luminescence persistante *Figure III-36* :

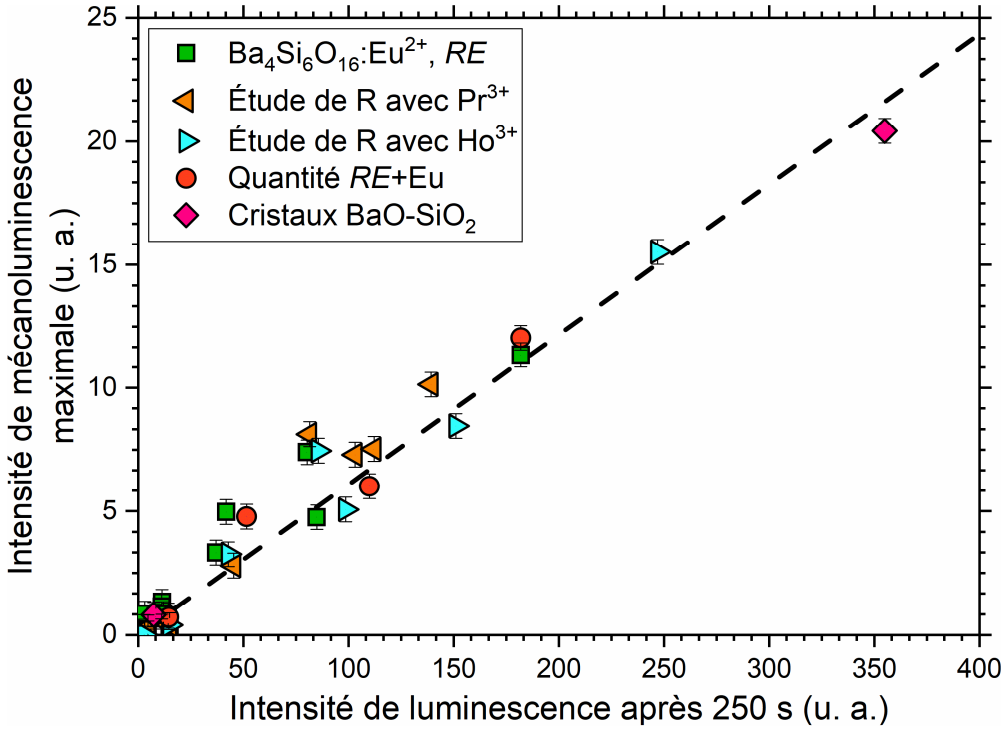

Figure III-36 : Intensité de luminescence et de mécanoluminescence des cristaux étudiés ici, en fonction du co-dopant, du ratio R, de la quantité de terres rares, et de la structure.

Notre installation ne permet pas de capter précisément l'intensité de luminescence au moment où la source d'excitation est coupée, et il n'est donc pas possible de définir précisément le temps de vie d'un échantillon. Ainsi, nous avons choisi arbitrairement l'intensité de luminescence 250 s après l'arrêt de la source d'excitation comme indicateur du temps de vie de la luminescence persistante : plus cette intensité est grande, plus le temps de vie de la luminescence est grand.

Il semblerait alors que l'intensité de mécanoluminescence maximale est directement liée à l'intensité de luminescence sur des temps longs, et donc à la profondeur et à la concentration des pièges. Autrement dit plus les pièges sont nombreux, plus le nombre de porteurs de charge pouvant être dépiégés sous contrainte mécanique est grand, et plus l'intensité de luminescence et l'intensité de mécanoluminescence sont grandes.

Cette observation ne se veut toutefois absolument pas commune à tous les mécanismes de mécanoluminescence : en effet, un cristal $SrAl_2O_4$ non-dopé préparé au laboratoire présente une intensité de luminescence environ 10x moins intense que BSEH, mais une intensité de mécanoluminescence 30x plus grande ! Cependant, on peut supposer que les cristaux présentant cette relation ont des mécanismes de mécanoluminescence similaires.

La question est maintenant de savoir si des pièges C_2 (se formant sous contrainte mécanique) existent ou non dans ce cristal. Pour répondre à cette question, une contrainte mécanique de 7 MPa est appliquée sur l'échantillon, avant de l'exposer aux UVs. Si des pièges C_2 sont présents, alors ces derniers se rempliront en porteurs de charge lors de l'excitation de l'échantillon sous contrainte, et la décharge de l'échantillon mènerait à une augmentation de l'intensité de luminescence du fait de la désexcitation radiative de ces porteurs de charge.

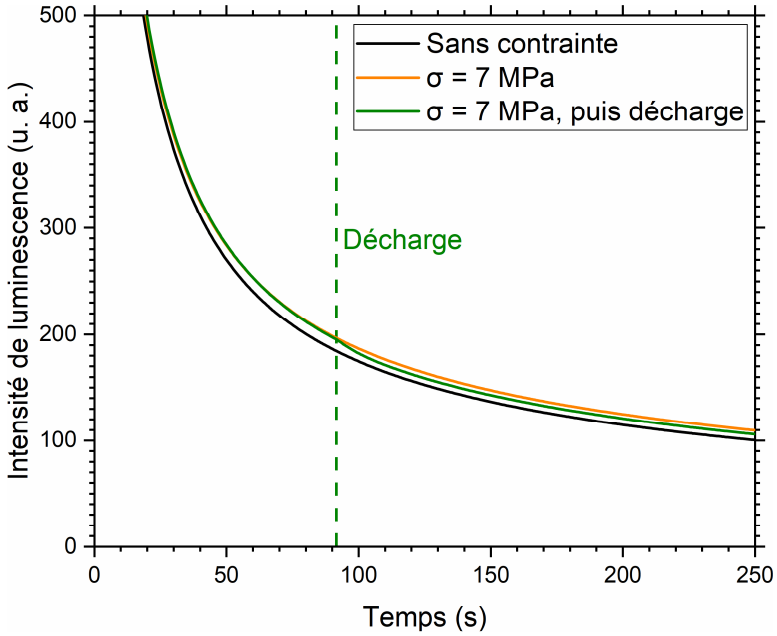

Figure III-37 : Intensité de luminescence de BSEH pour différents chargements, avec $\dot{\sigma}$ = 0,37 MPa·s^{-1}.

Au contraire, on observe plutôt une diminution de l'intensité de la luminescence à la décharge *Figure III-37*. Ceci supposerait alors qu'il n'existe pas de pièges C_2, et cette observation est cohérente avec le mécanisme proposé ci-dessus : i) une fois l'échantillon chargé, la profondeur des pièges diminue, et l'intensité de luminescence est plus grande pour σ = 7 MPa que pour σ = 0 MPa, puis ii) lors de la décharge, les pièges retrouvent leur position initiale et donc leur profondeur augmente, de ce fait l'intensité de luminescence diminue.

On peut alors proposer un schéma des niveaux d'énergie pour BSEH, en simplifiant la distribution de pièges par un bloc diffus dans la bande interdite *Figure III-38* :

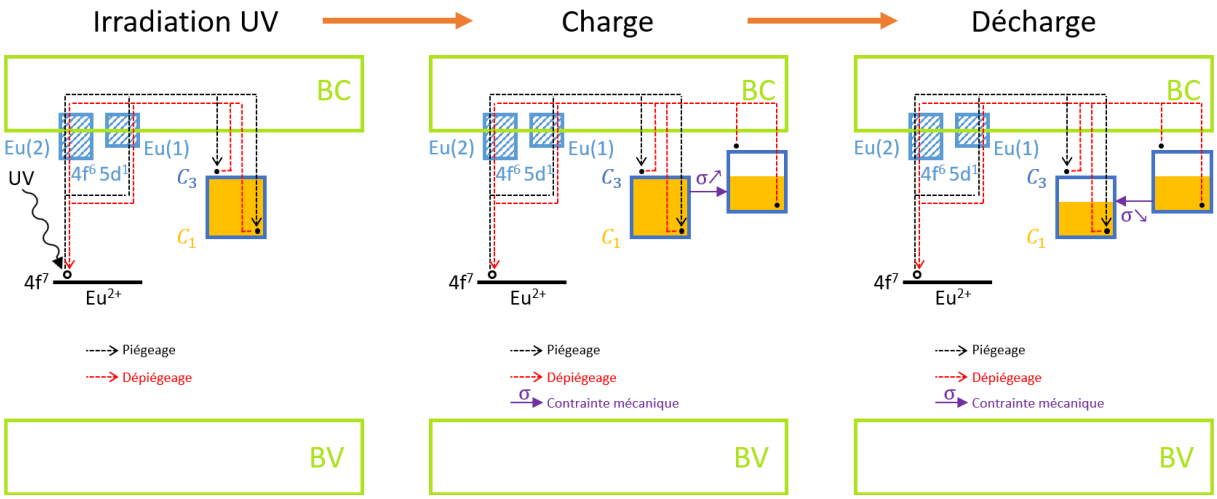

Figure III-38 : Schéma des niveaux d'énergie dans BSEH représentant le mécanisme de mécanoluminescence.

Dans ce dernier, l'application d'une contrainte mécanique va mener à une diminution de la profondeur de la distribution de pièges. Plus précisément sur cette figure, il s'agit du cas où la profondeur de tous les pièges (C_3 à C_1) diminue. Les cinétiques de recombinaison des porteurs de charge vont alors être accélérées, ce qui se traduit expérimentalement par une augmentation de l'intensité de luminescence, autrement dit par de la mécanoluminescence. Il est à noter qu'il est entièrement possible que la profondeur de chaque piège ne soit pas impactée de la même manière. Ne connaissant pas la distribution exacte des profondeurs de pièges, ni la variation de leur profondeur lors de l'application d'une contrainte mécanique dans $Ba_4Si_6O_{16}$, elles ne sont représentées ici qu'à titre indicatif.

La profondeur des pièges ne va pas varier lors du maintien de la charge, et on observe alors aussi une plus grande intensité de luminescence pendant ce palier, qui diminue petit à petit à mesure que les porteurs de charge se recombinent de manière radiative.

Puis lors de la décharge, ces pièges vont retrouver leur position initiale, mais avec un stock de porteurs de charge plus petit que si aucune contrainte mécanique n'avait été appliquée ! Sachant que l'intensité de luminescence découle directement du nombre de porteurs de charge se recombinant de manière radiative par unité de temps, on comprend alors pourquoi à la décharge on observe une intensité de luminescence qui diminue, et donc une intensité de mécanoluminescence négative.

Ce mécanisme peut aussi s'appliquer si en réalité les porteurs de charge ne sont non pas des électrons mais des trous, qui se placeraient alors plutôt dans des lacunes cationiques proches de la bande de valence. Dans ce cas, il suffirait d'inverser la bande de valence et la bande de conduction dans la *Figure III-38*.

6. Théorie de la fonctionnelle de la densité

6. 1. Densité totale d'états électroniques

Les calculs réalisés par *DFT* permettent de renseigner, par exemple, sur les orbitales atomiques des différents éléments au sein d'un matériau, et donc sur sa structure électronique. Pour ce faire, nous allons commencer à partir de la structure cristallographique de $Ba_4Si_6O_{16}$, qui appartient au groupe d'espace $P2_1/c$: a = 12,477 Å, b = 4,685 Å, c = 13,944 Å, β = 93,54° [275]. Une supercellule (a, 3b, c) sera considérée, avec 156 atomes. Bien qu'il soit connu que les terres rares aient une incidence indéniable sur les défauts au sein des cristaux et donc sur les profondeurs des pièges, le comportement de la mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE* est identique quelle que soit la terre rare utilisée. De ce fait, les calculs seront réalisés sans terre rare, c'est-à-dire uniquement sur le cristal $Ba_4Si_6O_{16}$.

Les calculs ont été réalisés à l'aide du code *VASP* (Vienna Ab initio Simulation Package ; www.vasp.at). Ce code est basé sur une approche utilisant les pseudopotentiels Projector Augmented Wave (*PAW*). Les fonctions d'onde sont exprimées sur une base d'ondes planes jusqu'à une coupure d'énergie cinétique de 500 eV, et l'échantillonnage du point k a été choisi suffisamment fin pour assurer la convergence numérique de toutes les propriétés calculées. La géométrie a été optimisée jusqu'à ce que les forces sur tous les atomes soient inférieures à $3 \cdot 10^{-2}$ eV·Å^{-1}.

Ainsi, on peut représenter la structure de bandes et notamment la densité totale d'états électroniques (*TDOS*) de cette supercellule, absente de tous défauts *Figure III-39* :

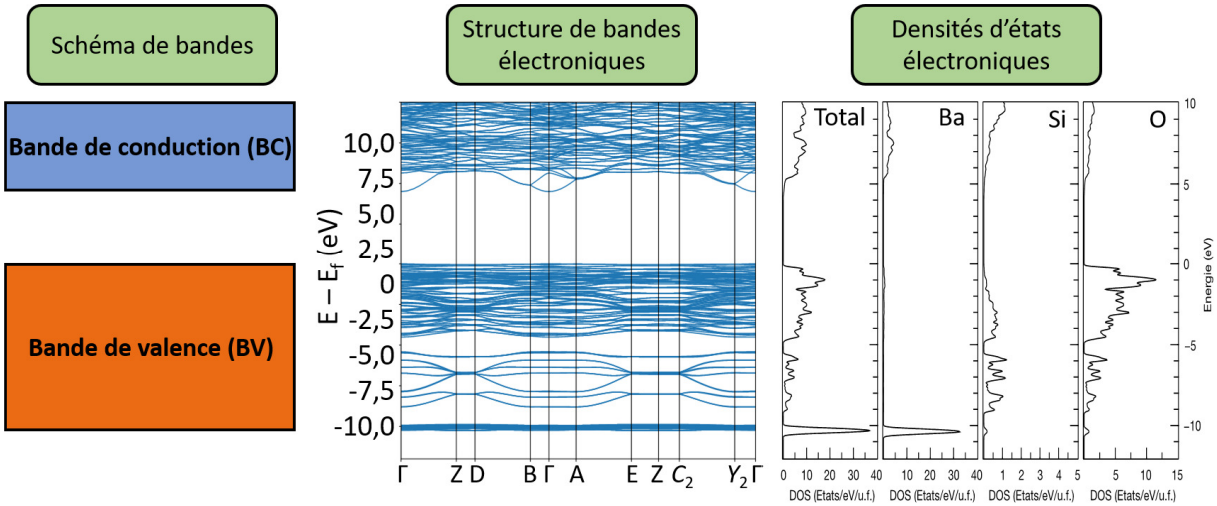

Figure III-39 : Schéma de bandes, structure de bandes électroniques et densités d'états électroniques dans le cristal $Ba_4Si_6O_{16}$ (« u. f. » est l'abréviation de « unité formulaire »).

La bande interdite calculée de $Ba_4Si_6O_{16}$ est de l'ordre de 4,7 eV. Cette valeur est très proche de celle calculée par Li *et al.* de 4,6 eV [292]. Les valeurs de bandes interdites calculées par *DFT* sont souvent plus petites que celles déterminées expérimentalement du fait de son formalisme. Une valeur expérimentale de 5,15 eV a été reportée par Zhao *et al.* [341]. Néanmoins, ce léger écart ne gênera aucunement la réflexion, car ce n'est pas l'étendue de la bande interdite qui va régir les mécanismes de luminescence et de mécanoluminescence, mais bien la profondeur des pièges dans cette dernière. Ici, on peut relever que la bande de conduction est assez étendue, du fait des orbitales 6s du baryum.

Maintenant, il convient d'étudier les défauts structuraux responsables de la luminescence et de la mécanoluminescence. Dans un premier temps, ce travail a concerné l'incidence d'une lacune d'oxygène. Une étude complète nécessiterait d'étudier aussi le cas des lacunes cationiques (lacunes de silicium et de baryum), mais ce point sera discuté plus en profondeur ci-dessous. Pour observer la luminescence, il est nécessaire qu'au moins un électron soit piégé dans cette dernière, afin qu'il se recombine plus tard avec le centre luminescent. Dans le même esprit qu'une étude précedemment réalisée sur $SrAl_2O_4$ [329], on étudiera en premier lieu le cas de lacunes d'oxygène contenant un électron $V_O\bullet$ (notation de Kröger et Vink), mais ce point sera aussi discuté plus en détail par la suite.

Dans la structure $Ba_4Si_6O_{16}$, on peut relever 8 sites non-équivalents en oxygène. Il est donc important d'étudier les changements de structures atomiques et électroniques associés aux 8 lacunes possibles. La fonctionnelle semi-locale de Perdew–Burke–Ernzerhof (*PBE*) [342] a été utilisée pour identifier les niveaux d'énergie de défauts responsables des processus de dépiégeage. En particulier, le calcul précis de l'énergie totale pour tous les modèles de défauts (supercellule de 155 atomes) a été effectué à l'aide d'un maillage de 6 × 6 × 6 points k.

Le cristal $Ba_4Si_6O_{16}$ est composé de rubans de tétraèdres SiO_4, qui sont connectés les uns aux autres par groupes de trois *Figure III-40 a)* et *b)*. Si on la décrit à l'aide de la notation Q^n utilisée dans les verres, la chaîne de tétraèdres intérieure est composée uniquement de Q^3, là où les chaînes extérieures sont constituées d'une alternance de Q^3 et de Q^2. Cette représentation de la structure permet de comprendre directement quelles sont les lacunes les moins coûteuses en énergie, autrement dit quelles sont les lacunes qui seront les plus promptes à se former. Il existe globalement deux types d'atomes d'oxygène, qui peuvent être soit externes (connectés à un seul atome de silicium) soit internes (connectés à deux atomes de silicium). Les lacunes sur les sites O_3, O_4, O_6, et O_8 vont être les plus coûteuses en énergie, car ici les atomes d'oxygène participent directement à la réticulation des tétraèdres SiO_4. Pour ces défauts, l'énergie de formation est d'autant plus grande que la distance Si-Si est petite : 2,59, 2,58, 2,49 et 2,44 Å respectivement pour les lacunes sur les sites O_3 O_4 O_6 et O_8, avec des énergies de formation de 792, 816, 1050 et 1209 meV. De ce fait, il va être bien plus simple de former des lacunes sur les sites O_1, O_2, O_5, et O_7, où les énergies de formation sont respectivement de 0, 11, 379 et 423 meV (les énergies de formation sont définies par rapport à la lacune la plus favorable, sur le site O_1).

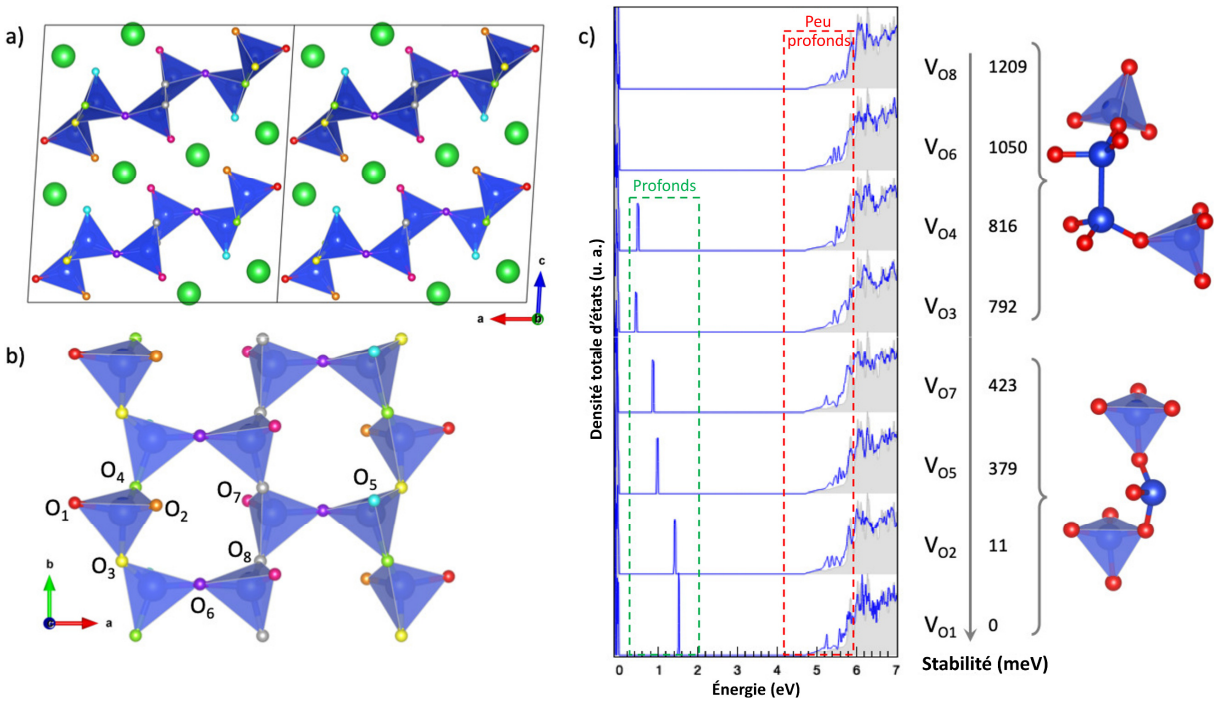

Figure III-40 : ***a)*** *Représentation schématique de la structure de $Ba_4Si_6O_{16}$.* ***b)*** *Représentation des 8 sites non-équivalents en oxygène dans $Ba_4Si_6O_{16}$.* ***c)*** *TDOS des 8 lacunes d'oxygène possibles V_O• (bleu) par rapport à la TDOS de la structure sans lacunes (gris). Les énergies de formation des différentes lacunes sont indiquées, ainsi que les réarrangements structuraux associés.*

Les lacunes d'atomes d'oxygène externes mènent à des unités SiO_3, et celles d'atomes d'oxygène internes à des unités Si_2O_6. Les différents réarrangements structuraux locaux, ainsi que les *TDOS* de chacune des lacunes, sont représentés en *Figure III-40 c)*.

On peut relever que la formation d'une lacune V_O• va générer deux pièges dans la bande interdite. Le premier est situé très profondément dans la bande interdite par rapport à la bande de conduction (> 3 eV), et est d'autant plus profond que l'énergie de formation de la lacune est grande, jusqu'à atteindre la bande de valence dans le cas de V_{O_6}• et V_{O_8}•. Ces pièges sont donc bien trop profonds pour participer de quelques manières à la luminescence persistante sur les échelles de temps considérées dans cette étude.

Un second type de piège est formé, relativement proche de la bande de conduction. Quelle que soit la lacune considérée, on peut remarquer que ces niveaux d'énergie sont très diffus, ce qui semble rappeler les distributions de pièges qui ont été observées et discutées plus tôt dans ce chapitre.

Pour éclaircir la nature de ces niveaux d'énergie diffus, une autre approche a été considérée, en se basant non pas sur la *TDOS* mais plutôt sur les niveaux d'énergie d'états de transition.

6. 2. Diagramme de phases et niveaux d'énergie d'états de transition

L'énergie de formation $E^f\left(V_O^q\right)$ d'une lacune d'oxygène V_O^q possédant une charge q, peut être calculée à partir de [343] :

$$E^f\left(V_O^q\right) = E_{tot}\left(V_O^q\right) - E_{tot}(Ba_4Si_6O_{16}) + \mu_O + q(E_F + \varepsilon_{VBM}) + \Delta^q \qquad \text{(III-16)}$$

où $E_{tot}(Ba_4Si_6O_{16})$ est l'énergie totale de la supercellule sans défaut, $E_{tot}\left(V_O^q\right)$ est l'énergie totale de la supercellule contenant une lacune V_O^q, μ_O est le potentiel chimique de l'oxygène, E_F est le niveau de Fermi, ε_{VBM} correspond au haut de la bande de valence, et Δ^q est un facteur correctif rendant compte de l'interaction entre les défauts du fait de la périodicité de la supercellule. La concentration des défauts peut être décrite par une loi d'Arrhenius : un défaut sera d'autant plus favorable que sa formation requiert une petite quantité d'énergie $E^f\left(V_O^q\right)$ de l'ordre de l'eV. Parfois même, sa présence permet de diminuer l'énergie du système, c'est-à-dire quand $E^f\left(V_O^q\right) < 0$ eV. Ici, on ne calcule non plus une *TDOS*, mais plutôt des niveaux d'énergie d'états de transition, d'une charge q à une charge q' : $\varepsilon_{(q/q')}$. Il s'agit donc de niveaux d'énergie où des transitions de charges vont s'effectuer sur un défaut donné, c'est-à-dire i) la capture ou la perte ii) d'un ou de plusieurs iii) électrons e^- ou trous h^+. Ainsi, la position du niveau d'énergie d'un état de transition $\varepsilon_{(q/q')}$ peut être déterminée selon :

$$\varepsilon_{(q/q')} = \frac{E^f\left(V_O^q; E_F = 0\right) - E^f\left(V_O^{q'}; E_F = 0\right)}{q' - q} \qquad \text{(III-17)}$$

où $E^f\left(V_O^q; E_F = 0\right)$ et $E^f\left(V_O^{q'}; E_F = 0\right)$ sont les énergies de formation de la lacune V_O^q et de la lacune $V_O^{q'}$ quand le niveau de Fermi se situe en haut de la bande de valence (E_F = 0 eV). De cette manière, on peut considérer l'ensemble des $\varepsilon_{(q/q')}$ pour différents défauts, et appliquer cette approche aux mécanismes de la luminescence. Par exemple, après avoir excité aux UVs un centre luminescent Eu^{2+} de son état fondamental $4f^7$ jusqu'à son état excité $4f^65d^1$, l'électron $5d^1$ pourra être capturé par une lacune d'oxygène initialement vide V_O^{2+} à travers l'état de transition $\varepsilon_{(2+/1+)}$. Puis, cet électron pourra se dépiéger à travers l'état de transition $\varepsilon_{(1+/2+)}$ afin de se recombiner de manière radiative avec le centre luminescent.

Un exemple est représenté en *Figure III-41*. Les valeurs de $E^f\left(V_O^q\right)$ sont calculées en fonction de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite, pour différentes valeurs de q. Une pente croissante indique une charge q positive, une pente décroissante une charge q négative, et une pente nulle une charge q nulle. Les états de transition $\varepsilon_{(q/q')}$ correspondent au point où les énergies de formation des lacunes $E^f\left(V_O^q\right)$ et $E^f\left(V_O^{q'}\right)$ sont égales. Pour simplifier, on ne représentera par la suite que les portions de courbes avec les énergies de formation les plus petites (représentées en noir sur la *Figure III-41*). La charge du défaut en fonction du niveau de Fermi est indiquée elle aussi en noir.

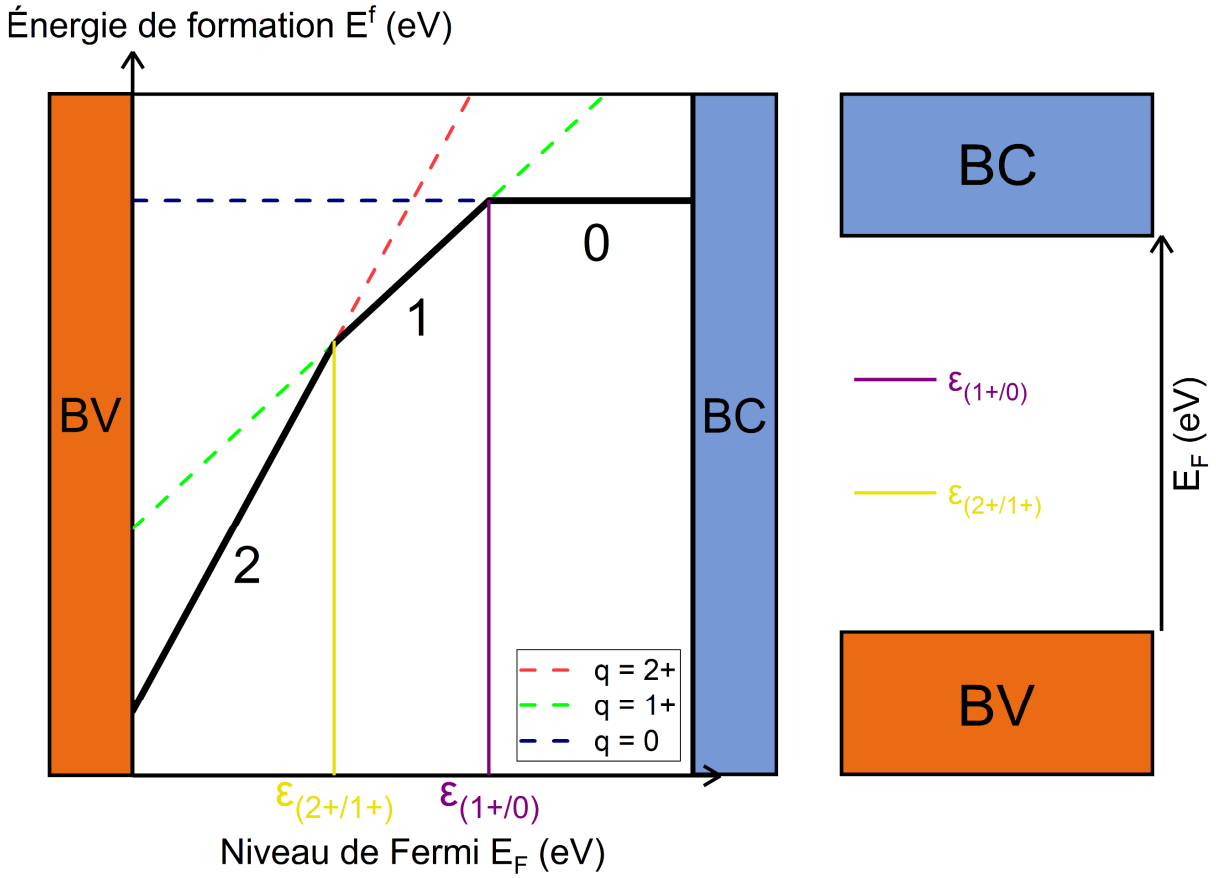

Figure III-41 : Représentation schématique des énergies de formation de lacunes d'oxygène V_O^q de charges q = 2+ (rouge), q = 1+ (vert), et q = 0 (bleu), du haut de la bande de valence jusqu'au bas de la bande de conduction. Les états de transition respectifs $\varepsilon_{(2+/1+)}$ (jaune) et $\varepsilon_{(1+/0)}$ (violet) sont indiqués.

À partir des enthalpies de formation des différentes phases d'un système, ainsi que des potentiels chimiques des éléments le constituant, il est possible de définir le domaine de stabilité d'une phase considérée. Dans le cas de $Ba_4Si_6O_{16}$, on considère donc le système Ba-O-Si. L'enthalpie de formation $\Delta H_f(\mathrm{Ba}_a\mathrm{Si}_b\mathrm{O}_c)$ d'une phase $\mathrm{Ba}_a\mathrm{Si}_b\mathrm{O}_c$ peut être calculée à partir de son énergie totale $E_{tot}(\mathrm{Ba}_a\mathrm{Si}_b\mathrm{O}_c)$, ainsi qu'à partir du nombre de mole n_i de chaque constituant i de potentiel chimique μ_i, selon :

$$\Delta H_f(\mathrm{Ba}_a\mathrm{Si}_b\mathrm{O}_c) = E_{tot}(\mathrm{Ba}_a\mathrm{Si}_b\mathrm{O}_c) - \sum_i \mu_i n_i \qquad \text{(III-18)}$$

Ces enthalpies ont été calculées à partir des structures initiales fournies par la base de données Materials Project [344]. Pour comparer les différentes phases d'un système, leurs enthalpies sont rapportées à un atome-gramme. Le diagramme de phases du système Ba-O-Si est représenté en *Figure III-42*. On peut noter sur ce diagramme de phases que le domaine de stabilité de $Ba_4Si_6O_{16}$ est assez restreint, et est compris entre les points A (μ_{Ba} = -6,463, μ_O = 0, μ_{Si} = -8,537), B (μ_{Ba} = -6,482, μ_O = 0, μ_{Si} = -8,525), C (μ_{Ba} = -2,195, μ_O = -4,268, μ_{Si} = 0), et D (μ_{Ba} = -2,219, μ_O = -4,262, μ_{Si} = 0). Les potentiels chimiques sont indiqués en eV.

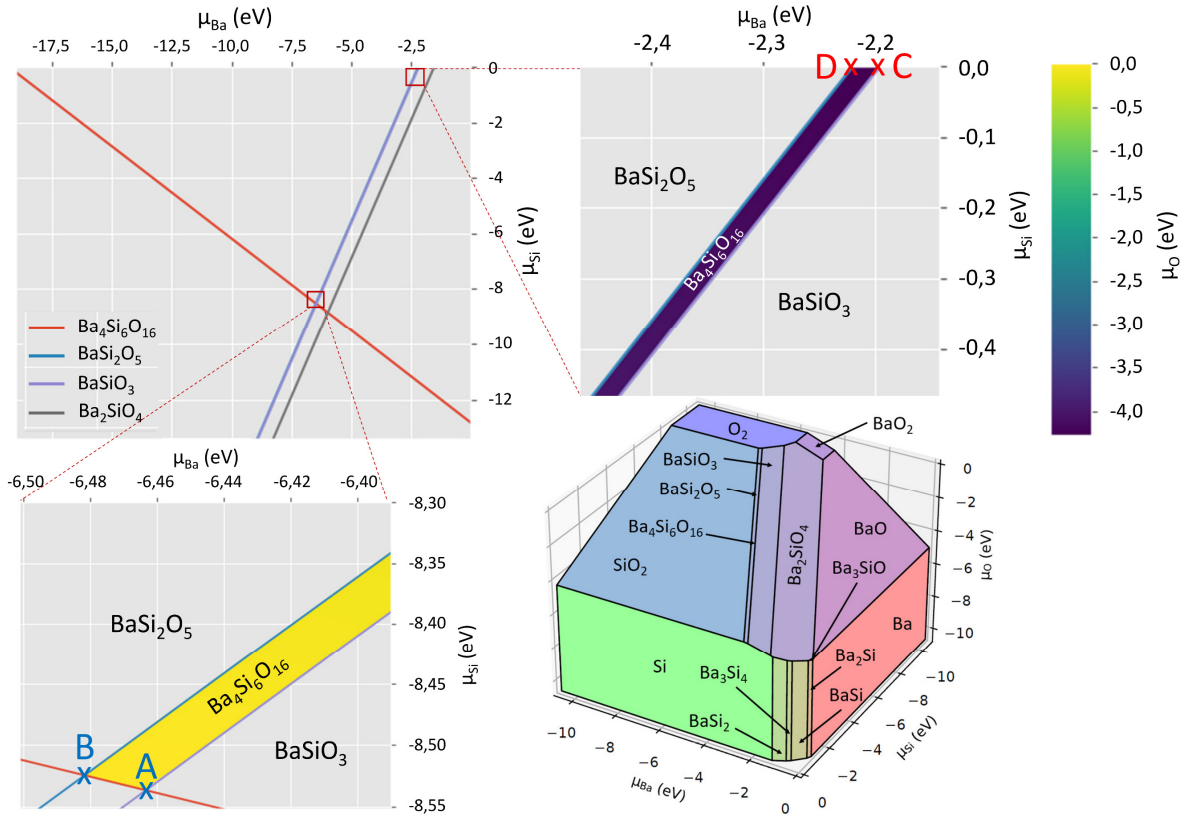

Figure III-42 : Diagramme de phases du système Ba-O-Si. Le domaine de stabilité de la phase $Ba_4Si_6O_{16}$ est compris entre les points A, B, C, et D, et est indiqué en jaune ou en violet, respectivement lorsque le potentiel chimique de l'oxygène est grand ou petit.

De plus, ce domaine est particulièrement fin : les points A et B ainsi que les points C et D sont très proches, et on peut alors plutôt considérer la droite AC. Les différents défauts étudiés ont été générés à l'aide de l'outil PYDEFECT [345]. Les valeurs de $\varepsilon_{(q/q')}$ sont présentées pour des lacunes d'oxygène dans les cas des points A et C en *Figure III-43*. D'après le potentiel chimique de l'oxygène, le point A représente des conditions riches en oxygène, tandis que le point C représente des conditions pauvres en oxygène. On peut noter que les niveaux d'énergie se situent proches de la bande de valence. Cependant, les énergies de formation des lacunes V_O^q sont bien plus petites dans le cas du point C. Que ce soit au *Chapitre III* ou bien au *Chapitre IV*, les conditions de synthèses sont particulièrement réductrices (atmosphère de N_2/H_2, et atmosphère de N_2 en présence de Si_3N_4 respectivement). Ainsi, le point C représente les conditions expérimentales, et c'est donc ce dernier qui sera considéré par la suite.

Ici, les calculs ont été réalisés avec la fonctionnelle *PBE.* Pour s'assurer de la validité des résultats, ces calculs ont aussi été réalisés à l'aide d'autres fonctionnelles, dont les fonctionnelles *PBEsol* (*PBE* révisée pour les propriétés des solides) et Heyd–Scuseria-Ernzerhof (*HSE*), et sont présentés en *Figure III-44*. Les résultats sont très similaires entre les fonctionnelles *PBE* et *PBEsol*, mais ils divergent quelque peu dans le cas de la fonctionnelle *HSE* : les niveaux d'énergie s'éloignent de la bande de valence d'environ 1 eV, et la valeur de la bande interdite est fortement surestimée (6,22 eV, contre 5,15 eV expérimentalement).

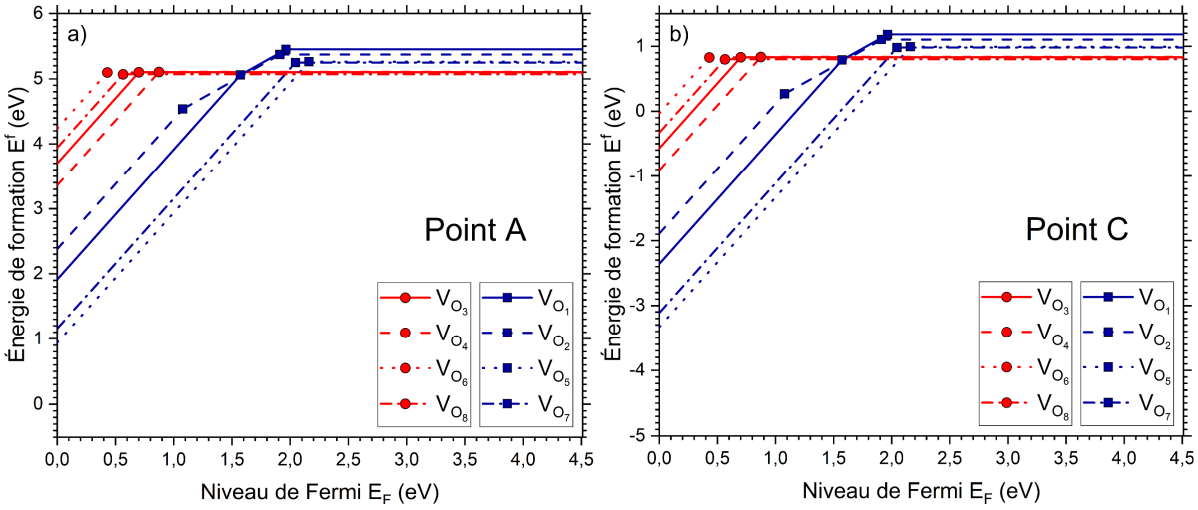

Figure III-43 : Énergies de formation de lacunes d'oxygène V_O^q dans $Ba_4Si_6O_{16}$ en fonction du niveau de Fermi, du haut de la bande de valence jusqu'au bas de la bande de conduction, ***a)*** *au point A (conditions riches en oxygène),* ***b)*** *au point C (conditions pauvres en oxygène).*

Par ailleurs, en *PBE* et *PBEsol*, les défauts forment deux catégories : quatre sont issus des atomes d'oxygène pontant (rouge), et quatre autres sont issus des atomes d'oxygène non-pontant (bleu). Ceci découle directement de réorganisations structurales différentes (voir *Figure III-40*). La fonctionnelle *HSE* ne reproduit pas ce résultat, en particulier les deux catégories sont elles-mêmes subdivisées en deux autres sous-blocs, avec des énergies de formation de 1 et 3 eV. Cet écart de 2 eV pour un même type de défaut remet en question la validité de la fonctionnelle *HSE*. Ces observations nous amènent à donner plus de crédit aux résultats issus des fonctionnelles *PBE* et *PBEsol*. D'autre part, les calculs *HSE* des défauts chargés ne convergeaient pas avec la procédure habituelle. Cette instabilité est potentiellement le signe d'une difficulté à traiter correctement ces défauts en *HSE*.

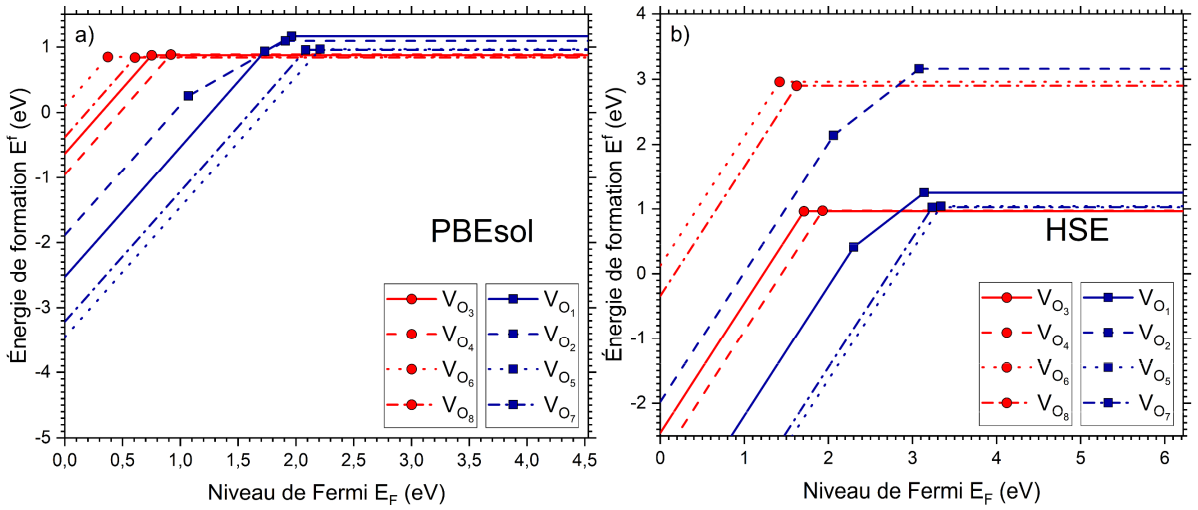

Figure III-44 : Énergies de formation de lacunes d'oxygène V_O^q au point C dans $Ba_4Si_6O_{16}$ en fonction du niveau de Fermi, du haut de la bande de valence jusqu'au bas de la bande de conduction, calculées avec les fonctionnelles ***a)*** *PBEsol, et* ***b)*** *HSE.*

6. 3. Nature des défauts

Il existe une grande diversité de défauts possibles dans les structures cristallines. Nous allons ici en considérer plusieurs, que ce soit des lacunes anioniques ou cationiques, des défauts extrinsèques, ainsi que des défauts plus complexes comme une lacune anionique adjacente à une lacune cationique. Néanmoins, une étude d'une plus grande envergure serait nécessaire pour examiner une plus grande variété de défauts, comme le cas des défauts interstitiels, qui sont d'importance dans le cas de l'aluminate de strontium [346].

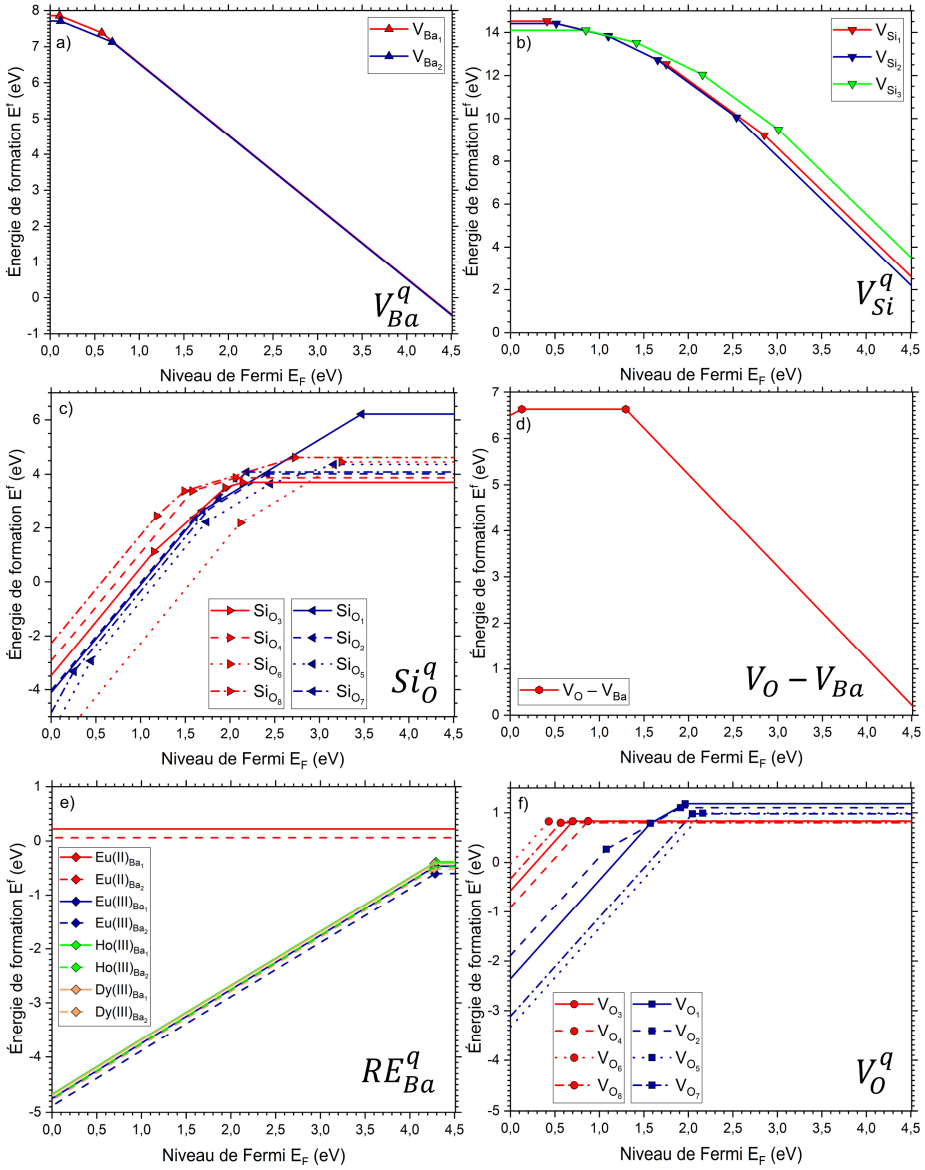

*Figure III-45 : Énergies de formation de défauts dans $Ba_4Si_6O_{16}$ en fonction du niveau de Fermi, du haut de la bande de valence jusqu'au bas de la bande de conduction, pour **a)** des lacunes de baryum : V_{Ba}^q, **b)** des lacunes de silicium : V_{Si}^q, **c)** la substitution d'un atome d'oxygène par un atome de silicium : Si_O^q, **d)** un défaut complexe consistant en une lacune d'oxygène adjacente à une lacune de baryum : $V_O - V_{Ba}$, **e)** la substitution de sites de baryum par des ions Eu^{2+}, Eu^{3+}, Dy^{3+} ou Ho^{3+} : RE_{Ba}^q, et **f)** des lacunes d'oxygène : V_O^q.*

Tout d'abord, considérons le cas i) de lacunes de baryum, ii) de lacunes de silicium, iii) de la substitution d'un atome d'oxygène par un atome de silicium, et iv) d'un défaut complexe consistant en une lacune d'oxygène adjacente à une lacune de baryum *Figure III-45*. Aucun des niveaux d'énergie calculés ne peut être considéré comme actif dans les mécanismes de la luminescence persistante, en raison soit d'une énergie de formation trop grande (> 4 eV), soit d'un état de transition trop profond dans la bande interdite (si l'on considère que les lacunes cationiques sont des pièges à trous, et les lacunes anioniques des pièges à électrons).

La substitution de sites de baryum par des ions Eu^{2+} n'engendre pas de niveau d'énergie dans la bande interdite. Dans les cristaux luminescents, des ions RE^{3+} (Dy^{3+}, Ho^{3+}) sont présents sous forme de co-dopants, et il existe systématiquement une certaine quantité d'ions Eu^{3+}. L'énergie de formation de ces défauts est légèrement négative (~ -0,5 eV) pour l'état de transition $\varepsilon_{(1+/0)}$. Cela implique qu'un électron puisse être piégé dans un site de baryum occupé par une terre rare RE^{3+}, ce qui induirait alors la réduction par exemple de l'holmium du degré d'oxydation 3+ au degré d'oxydation 2+, qui n'est pas une espèce stable chimiquement. De plus, ce niveau d'énergie est trop proche de la bande de conduction (~ 0,2 eV). Enfin, le cristal $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, c'est-à-dire sans co-dopant RE^{3+}, présente malgré tout une luminescence persistante ainsi que de la mécanoluminescence. C'est pourquoi les niveaux d'énergie issus de la substitution du baryum par des terres rares RE^{3+} ne seront pas étudiés ici. Par ailleurs, une valeur négative de E^f impliquerait une forte concentration en défauts, ce qui va à l'encontre même de la définition d'un défaut ponctuel. Cependant, cette valeur a été calculée en traitant les orbitales 4f comme des électrons de cœur. Cette approximation peut entraîner une erreur dans l'estimation de E^f.

De ce fait, seules les lacunes d'oxygène peuvent être considérées dans cette étude, en raison de leur petite énergie de formation (< 1,18 eV). Cependant, les niveaux d'énergie se situent à proximité de la bande de valence, et sont donc trop profonds pour être des pièges à électrons (> 2 eV). Ceci fait écho aux *TDOS* discutées précédemment pour des lacunes V_O^{1+} dans $Ba_4Si_6O_{16}$ (voir *Figure III-40*), où des niveaux d'énergie profonds avaient été identifiés. Les lacunes d'oxygène sont souvent considérées comme des pièges à électrons : l'absence d'un ion O^{2-} mène à la présence d'une lacune d'oxygène possédant deux charges positives V_O^{2+}, et la capture d'électrons permet alors de compenser le défaut électriquement. Cependant, des lacunes d'oxygène peuvent être dans certains cas des pièges à trous, notamment dans des films de a-SiO_2 [347 348]. Ici, l'absence d'un atome d'oxygène pontant entre deux atomes de silicium mène à la formation d'une lacune V_O^0. Ceci est associé à une diminution de la distance entre les deux atomes de silicium, menant même à la formation d'une liaison Si-Si, et finalement à des tétraèdres distordus. Ce changement structural et la formation d'une liaison permettent de stabiliser la lacune. La capture d'un trou h^+ par la lacune V_O^0 entraîne la formation d'une lacune V_O^{1+}, et les deux atomes de silicium vont cette fois s'écarter l'un de l'autre. Il a été calculé par *DFT* que dans certains clusters modèles de a-SiO_2, la formation d'une lacune V_O^{1+} est possible, car son énergie de formation peut être proche de celle de V_O^0.

Le même comportement est observé dans le silicate $Ba_4Si_6O_{16}$ *Figure III-46*, dont la structure est en partie composée de tétraèdres SiO_4 connectés les uns aux autres par leurs sommets. Lors de la formation d'une lacune V_O^0 dans ce cristal, l'indice de liaison de l'orbitale cristalline intégré (*ICOBI*) [349] entre les deux atomes de silicium initialement liés à cet atome (Si(1) et Si(2)) augmente fortement. Il est de 0,01 dans le cas de la supercellule sans lacune (*ICOBI* ~ 0, il n'y a donc pas de liaison), puis de 0,70 après la formation de V_O^0, c'est-à-dire qu'il est presque aussi grand que dans le cas d'une liaison simple (quand *ICOBI* = 1) *Figure III-47* ! Ceci indique bel et bien la formation d'une liaison Si-Si : il ne s'agit pas simplement d'une réorganisation structurale liée à la minimisation des contraintes électrostatiques et stériques.

Lors de la formation d'une lacune V_O^{2+}, les atomes de silicium Si(1) et Si(2) vont cette fois fortement s'écarter l'un de l'autre (> 4 Å), et l'atome Si(1) va se rapprocher de l'atome Si(3), mais sans former de liaison Si-Si (*ICOBI* = 0,04). La réorganisation structurale autour des lacunes V_O^0 et V_O^{2+} dans $Ba_4Si_6O_{16}$ est représentée en *Figure III-46* :

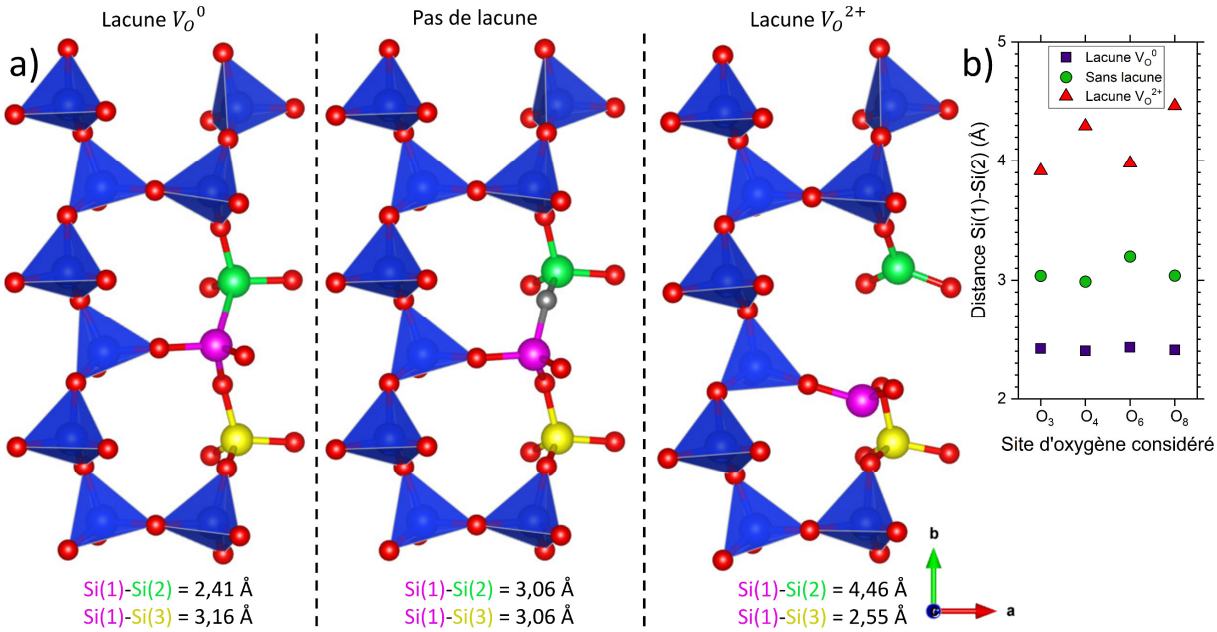

Figure III-46 : ***a)*** *Schéma de la réorganisation structurale dans $Ba_4Si_6O_{16}$ pour des lacunes V_O^0 et V_O^{2+}, issues d'un atome d'oxygène pontant (représenté en gris).*
b) *Les distances entre les atomes Si(1) (rose) et Si(2) (vert) sont représentées pour les différentes lacunes V_{O_x} en fonction de leur charge.*

Par ailleurs, on peut relever que contrairement aux *TDOS* qui ont été calculées plus tôt, ce sont les lacunes d'atomes d'oxygène pontant qui présentent les plus petites énergies de formation. En effet, ces calculs avaient été réalisés pour des lacunes V_O^{1+}, or la charge q = 1+ présente toujours une énergie de formation plus grande que les charges q = 2+ et q = 0 dans le cas d'atomes d'oxygène pontant. La lacune V_O^0 est fortement stabilisée par la formation d'une liaison Si-Si, et donc lorsque l'on considère tous les états de transition possibles, ce sont les lacunes d'atomes d'oxygène pontant qui sont les moins coûteuses en énergie.

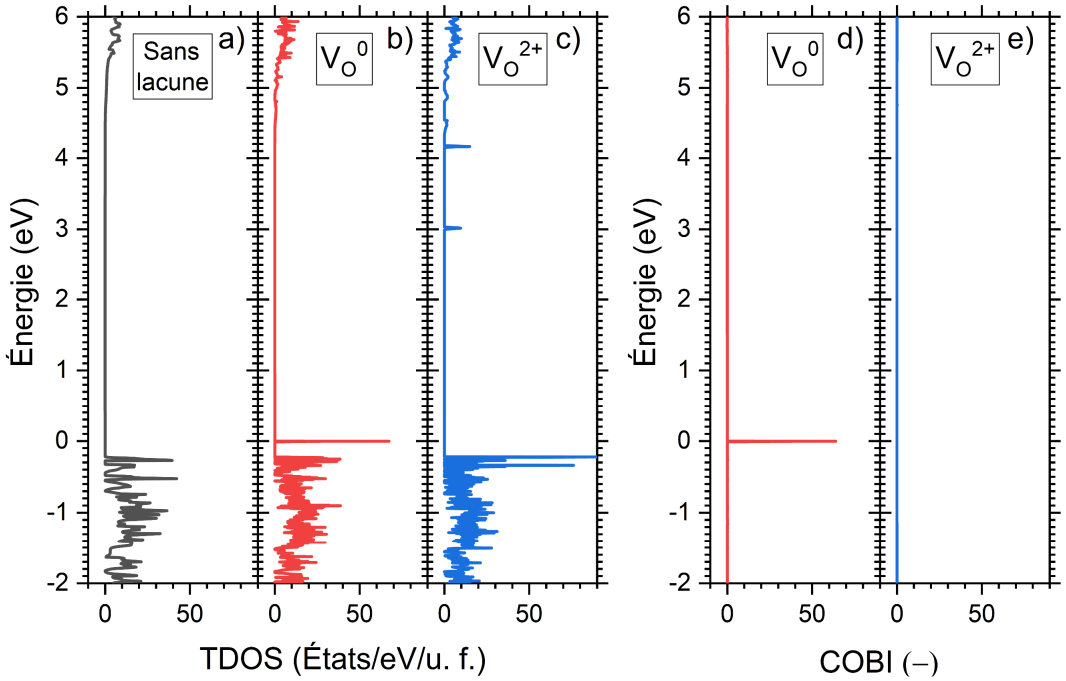

Figure III-47 : TDOS du cristal $Ba_4Si_6O_{16}$ ***a)*** *sans lacune,* ***b)*** *avec une lacune V_O^0, ou* ***c)*** *avec une lacune V_O^{2+}. Indice de liaison de l'orbitale cristalline (COBI) calculé à l'aide de l'outil LOBSTER* [349] ***d)*** *entre Si(1) et Si(2) (lacune V_O^0), et* ***e)*** *entre Si(1) et Si(3) (lacune V_O^{2+}).*

Les lacunes d'oxygène seraient donc ici des pièges à trous, et leur profondeur sera alors définie par rapport à la bande de valence. La position des niveaux d'énergie découle à nouveau directement de la structure de $Ba_4Si_6O_{16}$: ceux issus de lacunes d'atomes d'oxygène pontant sont proches de la bande de valence et sont distribués de 0,43 à 0,87 eV, tandis que ceux issus de lacunes d'atomes d'oxygène non-pontant sont distribués de 1,91 à 2,16 eV (sauf pour V_{O_2}, où l'état de transition $\varepsilon_{(2+/1+)}$ est situé à 1,08 eV). Ces résultats sont cohérents avec les mesures de luminescence stimulée thermiquement réalisées plus tôt dans ce chapitre : on observe i) une distribution de la position des niveaux d'énergie, ainsi que ii) la présence de niveaux d'énergie très profonds, qui pourraient correspondre aux pics à 125 et 250 °C.

Il semblerait donc que les défauts desquels la luminescence découle dans le cas de $Ba_4Si_6O_{16}$ sont des défauts intrinsèques. Néanmoins, la position des niveaux d'énergie ainsi que la concentration des lacunes d'oxygène peuvent tout à fait varier du fait de l'introduction de terres rares. En effet, ces dernières vont perturber la structure du cristal et donc ultimement l'environnement des lacunes d'oxygène, de par leur rayon ionique différent de celui de Ba^{2+}, et leur valence différente (sauf pour Eu^{2+}). C'est probablement pourquoi de telles différences d'intensité de la luminescence persistante et de temps de vie sont observées en fonction du co-dopant (voir *Figure III-16*), alors que le comportement de la mécanoluminescence quant à lui ne diffère pas. Par ailleurs, la substitution de l'oxygène par l'azote pourrait générer un plus grand nombre de lacunes d'oxygène de par la différence de valence entre O^{2-} et N^{3-}, ce qui permettrait de mieux comprendre l'augmentation de l'intensité de luminescence rapportée dans $Ba_4Si_6O_{16-3x/2}N_x:Eu^{2+}$ [292] lorsque le taux en azote augmente.

6. 4. Mécanisme de la luminescence persistante et de la mécanoluminescence

Le mécanisme de la luminescence persistante et de la mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE* est donc le suivant. Un centre luminescent Eu^{2+}, une fois exposé aux UVs, va être excité de son état fondamental $4f^7$ jusqu'à son état excité $4f^65d^1$. D'une part, l'électron $5d^1$ est délocalisé vers la bande de conduction, et d'autre part le trou ainsi formé est délocalisé vers la bande de valence, même si la mobilité des trous est plus petite que celles des électrons [350 351]. Ils vont ainsi former une paire électron-trou. Ces trous peuvent alors être piégés par les différentes lacunes d'oxygène V_O^0, dont les niveaux d'énergie sont situés au-dessus de la bande de valence. Ils vont ensuite pouvoir être dépiégés à travers les états de transition $\varepsilon_{(2+/0)}$ et $\varepsilon_{(2+/1+)}$ i) graduellement avec le temps, ou bien ii) lors de l'application d'une contrainte mécanique.

Ce mécanisme, construit à partir de calculs réalisés par *DFT* sur une vaste gamme de défauts, permet de comprendre le mécanisme de la luminescence persistante et de la mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE*, et ce de manière cohérente avec les mesures expérimentales. Ce mécanisme sera approfondi lors du *Chapitre IV* à travers d'autres calculs, en prenant en compte l'incidence de diverses contraintes mécaniques sur les niveaux d'énergie d'états de transition des lacunes d'oxygène.

7. Résumé

Dans ce chapitre, plusieurs cristaux du binaire BaO – SiO_2 ont été synthétisés. L'incidence de la composition sur leurs propriétés de luminescence et de mécanoluminescence a été étudiée, dont le choix du co-dopant ou bien de la quantité de terres rares. Les différents cristaux de ce système offrent différentes couleurs de luminescence, du bleu à l'orange. La mécanoluminescence de plusieurs d'entre eux tels que $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}, $Ba_5Si_8O_{21}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}, ou encore β-$BaSiO_3:Eu^{2+}$, Ho^{3+} a pu être mise en évidence.

Pour $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE*, le comportement de la luminescence courte (à l'échelle de la microseconde) est indépendant du co-dopant. En revanche, le choix de ce dernier est critique vis-à-vis de l'intensité et du temps de vie de la luminescence persistante. Ceci découle directement de la concentration et de la profondeur des niveaux d'énergie dans la bande interdite qu'induisent ces terres rares : les plus grandes intensités et les plus grandes durées de vie (de l'ordre de 24 h) sont observées pour de grandes concentrations de pièges, avec des profondeurs de l'ordre de 0,65 à 0,85 eV. Par ailleurs, l'intensité de mécanoluminescence est d'autant plus grande que la concentration en pièges est élevée, ce qui sous-entend que les porteurs de charge actifs dans le mécanisme de luminescence persistante sont aussi actifs dans le mécanisme de mécanoluminescence.

L'étude a été principalement axée dans le cas du co-dopage par Ho^{3+}, qui permet d'augmenter considérablement l'intensité de mécanoluminescence. Les informations acquises notamment lors d'expériences de luminescence stimulée thermiquement ont permis de montrer, au moins dans le cas de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}, qu'il existe une distribution de niveaux d'énergie dans la bande interdite. De par le comportement de la luminescence persistante de ce cristal, il semblerait que cette distribution soit de forme gaussienne. Ceci a permis de construire un schéma des niveaux d'énergie dans ce cristal, permettant de comprendre le comportement de sa mécanoluminescence aussi bien à la charge qu'à la décharge, qui diffère par rapport à celui observé dans le cas de $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}.

Néanmoins, cette étude reste incomplète. En effet, la connaissance de la nature de la distribution de pièges dans $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+} n'est que partielle, alors que son incidence sur le comportement de la mécanoluminescence est capitale. Il est aussi possible qu'il existe plutôt un certain nombre de pièges discrets. Si tel est le cas, alors la décroissance de la luminescence persistante implique qu'il en existe au moins ≥ 4, et le modèle proposé dans ce chapitre peut tout aussi bien être appliqué à ce cas précis pour décrire la mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}.

Des calculs réalisés par *DFT* ont montré que, dans le cas de lacunes d'oxygène, il existe une large distribution de niveaux d'énergie d'états de transition proche de la bande de valence, de 0,43 à 1,08 eV. De la même manière que cela a pu être observé dans a-SiO_2, des lacunes V_O^0 peuvent agir comme des pièges à trous. Ainsi, elles peuvent être responsables de la luminescence persistante mais aussi de la mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE*, et les porteurs de charge seraient donc ici des trous. La compréhension du comportement de ces niveaux d'énergie d'états de transition sous diverses contraintes mécaniques nécessite une nouvelle campagne de calculs *DFT*, qui sera discutée au *Chapitre IV*.

Par ailleurs, il n'a pas été possible de mesurer le spectre de mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}, qui peut parfois présenter des différences avec le spectre de photoluminescence [289] du fait de changements structuraux induits par l'application d'une contrainte mécanique [327].

Cette étude a permis de définir les compositions chimiques de vitrocéramiques mécanoluminescentes qui seront étudiées au *Chapitre IV*, qui seront donc composées majoritairement de cristaux $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}. Le modèle proposé dans ce chapitre sera alors enrichi à travers divers essais mécaniques afin de comprendre plus en profondeur le comportement de la mécanoluminescence, par exemple lors d'essais sous pression isostatique, de flexion ou bien de torsion.

Partie B. Mécanoluminescence

Chapitre IV. Mécanoluminescence de vitrocéramiques massives

1. Contexte de l'étude 158
2. Élaboration des vitrocéramiques 158
   2. 1. Réduction de l'europium 158
   2. 2. Nucléation et croissance 162
      2. 2. 1. Verre de composition BSED 163
      2. 2. 2. Verre de composition BSED6 169
      2. 2. 3. Verre de composition BSEH6 171
   2. 3. Taux de cristallisation 184
3. Mécanoluminescence 191
   3. 1. Élasto-mécanoluminescence 191
      3. 1. 1. Compression uniaxiale 191
      3. 1. 2. Flexion trois points 196
      3. 1. 3. Pression isostatique 199
      3. 1. 4. Torsion 202
      3. 1. 5. Chute de bille 203
      3. 1. 6. Approche théorique 205
   3. 2. Fracto-mécanoluminescence 221
   3. 3. Plasto-mécanoluminescence 226
   3. 4. Tribo-mécanoluminescence 227
4. Confrontation expérience/théorie (DFT) 229
   4. 1. Pression isostatique 229
   4. 2. Cisaillement 231
   4. 3. Champ piézoélectrique 234
5. Résumé 236

1. Contexte de l'étude

Cette thèse s'inscrit dans la continuité de précédents travaux réalisés au laboratoire [89]. Dans ces derniers, la cristallisation puis les propriétés luminescentes de cristaux $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Dy^{3+} avait été étudiées depuis un verre de composition molaire : 58,2 SiO_2 – 36,4 BaO – 1,4 Eu_2O_3 – 1,0 Dy_2O_3 – 3,0 Al_2O_3. Cependant, plusieurs difficultés se sont présentées. Parmi elles, l'ajout d'alumine au binaire BaO – SiO_2 peut mener à la cristallisation de 9 phases supplémentaires dans la vitrocéramique [352] dont certaines sont luminescentes, ce qui peut donc compliquer notamment l'interprétation de la mécanoluminescence [282]. Lors de la cristallisation de ce verre, la présence de la phase $BaAl_2Si_2O_8$ a été relevée, mais aussi celle de plusieurs autres phases du binaire BaO – SiO_2 comme $Ba_5Si_8O_{21}$ ou encore β-$BaSiO_3$, potentiellement du fait que le ratio molaire $\frac{Ba+Eu+RE}{Ba+Eu+RE+Si}$ ne correspondait pas à celui du cristal $Ba_4Si_6O_{16}$.

Comme discuté au chapitre précédent, la composition qui a été définie pour l'étude de la mécanoluminescence dans une vitrocéramique massive est la composition BSEH (en cat. % : 60 Si^{4+} – 35 Ba^{2+} – 3 Eu^{2+} – 2 Ho^{3+}). Le choix du binaire BaO – SiO_2 n'est pas anodin : il présente plusieurs cristaux mécanoluminescents, ainsi qu'un domaine de vitrification. Ceci permettrait, en cristallisant le verre, d'obtenir des cristaux mécanoluminescents dispersés dans une matrice vitreuse. Le matériau final serait alors un matériau massif, sur lequel divers essais mécaniques pourront être réalisés afin d'étudier plusieurs phénomènes mécaniques (propagation de fissure, impact, etc.). Cette approche n'est néanmoins pas applicable à tous les cristaux. Par exemple, la cristallisation de $SrAl_2O_4$ depuis des matrices vitreuses s'est révélée peu fructueuse jusqu'à aujourd'hui, si ce n'est via certaines techniques spécifiques [353].

2. Élaboration des vitrocéramiques

2. 1. Réduction de l'europium

Cette étude est centrée sur la mécanoluminescence de vitrocéramiques, dont l'élaboration est bien différente de celle de cristaux. Par ailleurs, la mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+} n'est observée que si l'europium est dans un degré d'oxydation 2+, et non pas 3+. Cette réduction sera alors réalisée dès l'étape de la synthèse du verre, en ajoutant du nitrure de silicium, à travers la réaction :

$$Si_3N_4 + 6\ Eu_2O_3 \longrightarrow 3\ SiO_2 + 12\ EuO + 2\ N_2 \qquad \text{(IV-1)}$$

L'enthalpie libre de cette réaction est négative à partir de 1480 K. Lors de la synthèse de cristaux, cette réduction est réalisée en utilisant une atmosphère N_2/H_2. En revanche lors de la synthèse d'un verre, il est nécessaire que l'azote moléculaire formé s'échappe de la fonte. Le contraire induirait la présence de bulles résiduelles dans le verre, et ces hétérogénéités rendraient ensuite impossible la réalisation d'essais mécaniques. C'est pourquoi des cinétiques de réaction liquide/liquide, plus rapides que des cinétiques de réaction liquide/gaz, seront préférées pour la synthèse des verres afin que la réaction soit (presque) totale et donc

que l'azote moléculaire soit entièrement évacué. La réduction de l'Eu^{3+} par le nitrure de silicium avait déjà été observée dans les verres oxyazotés, et la perte d'azote mesurée expérimentalement correspond à l'équation chimique présentée ci-dessus [193].

Cette réaction étant activée thermiquement, le taux de réduction de l'europium va ainsi dépendre de plusieurs paramètres tels que le temps et la température de synthèse, les traitements thermiques de nucléation et de croissance que le verre subira par la suite, et également de la quantité de nitrure de silicium introduite.

C'est principalement sur ce dernier paramètre que l'étude va s'attarder. Plusieurs verres de même composition cationique (60 Si^{4+} – 35 Ba^{2+} – 3 Eu^{2+} – 2 Dy^{3+}, qu'on appellera BSED) ont été synthétisés sous azote, dans des creusets en alumine, pendant 30 minutes à 1500 °C avant d'être trempés. À ce moment de l'étude, le choix du co-dopant n'était pas encore défini, et le dysprosium avait été choisi arbitrairement. Différents taux en azote ont été introduits, en contrôlant le ratio molaire Si_3N_4/Eu. D'après l'équation (IV-1), un ratio Si_3N_4/Eu = 1/12 devrait théoriquement suffire pour réduire entièrement l'Eu^{3+} en Eu^{2+}. Cinq ratios différents ont été étudiés, de 0 à 0,894, correspondant à des taux en azote de 0 à 10 eq. % N. Les échantillons ainsi synthétisés sont présentés ci-dessous *Figure IV-1* :

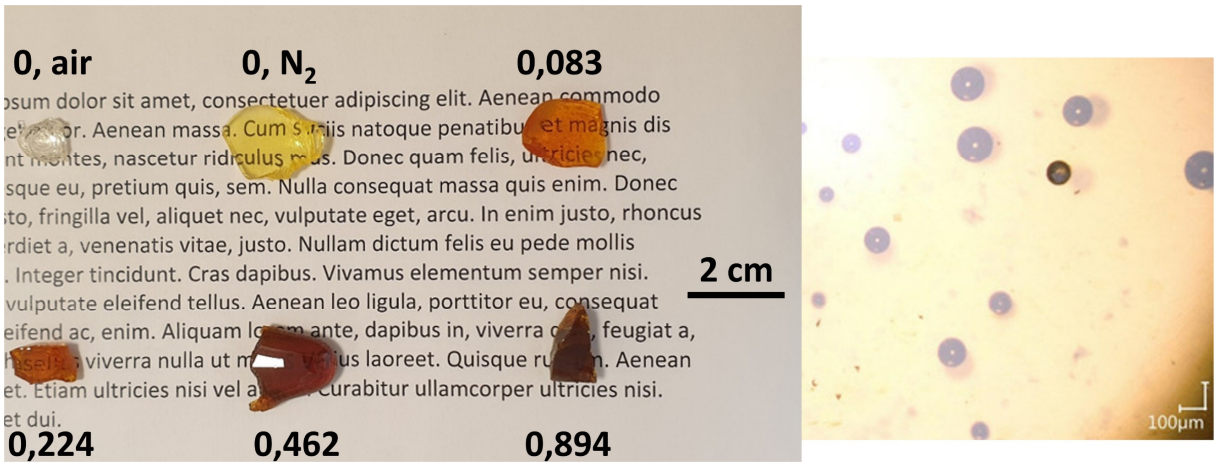

Figure IV-1 : Photographie de verres de matrice cationique BSED synthétisés avec divers ratios Si_3N_4/Eu (gauche). Bulles présentes dans le verre final avec Si_3N_4/Eu = 0,083 (droite).

Les proportions relatives de Eu^{2+} et de Eu^{3+} peuvent être déterminées par différentes techniques, et notamment à l'aide de la spectroscopie Mössbauer. Cette dernière se base sur l'absorption puis l'émission de rayons gamma par les éléments d'un matériau. Ici, un échantillon va être irradié par des rayons gamma, qui vont pouvoir être absorbés par les différents noyaux atomiques au sein du matériau. Lorsqu'un de ces noyaux va réémettre un rayon gamma, il va se déplacer avec une impulsion égale et opposée pour conserver son énergie, ce qui peut être assimilé à un « recul ». Cependant, une fraction des réémissions de rayons gamma va se produire sans recul, et dans ce cas précis c'est l'ensemble du matériau qui va se mouvoir.

Les niveaux d'énergie d'un noyau atomique dépendent de l'environnement du noyau considéré, et donc du degré d'oxydation de l'élément (Eu^{2+} et Eu^{3+} par exemple). Ces niveaux peuvent être sondés précisément en modifiant très légèrement l'énergie des photons incidents par effet Doppler, simplement en approchant la source d'excitation de l'échantillon à différentes vitesses. De cette manière, il est possible de quantifier les proportions relatives des différents degrés d'oxydation d'un élément au sein du matériau.

Les spectres Mössbauer de ^{151}Eu ont été obtenus à température ambiante, à l'aide d'une source $^{151}SmF_3$ avec une activité de 300 mCi, et sont représentés en *Figure IV-2* [h]. Le signal à ~ 0 mm·s^{-1} correspond à l'Eu^{3+}, et celui à ~ -12 mm·s^{-1} à l'Eu^{2+}.

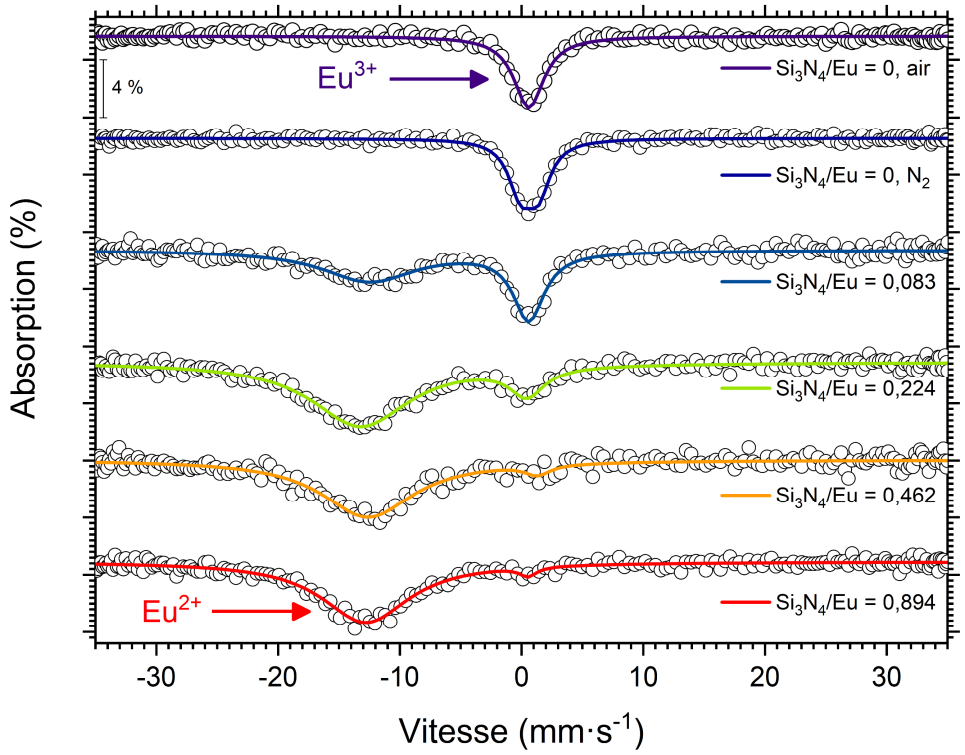

Figure IV-2 : Spectres Mössbauer ^{151}Eu de différents verres de matrice cationique BSED avec divers ratio Si_3N_4/Eu. Les ronds vides représentent les mesures expérimentales, et les courbes colorées les simulations.

Ces mesures ont permis de relever qu'une atmosphère d'azote sans hydrogène ne permet pas, dans l'incertitude de mesure de cet instrument, de réduire l'Eu^{3+} (bien qu'une quantité très faible de Eu^{2+} est probablement présente, d'après la couleur de l'échantillon *Figure IV-1*). Par ailleurs, ajouter une quantité stœchiométrique de nitrure de silicium ne permet de réduire que ~ 60 % de l'Eu^{3+} *Figure IV-3*. Ceci se traduit par la présence de bulles dans le matériau final *Figure IV-1*. À mesure que la réaction se produit, les verres initialement incolores (présence uniquement de Eu^{3+}) deviennent progressivement jaunes puis de couleur ambrée [193].

[h] Je remercie sincèrement Pierre Bonville de m'avoir dirigé vers Dominic Ryan de l'université McGill à Montréal (Canada), ainsi que ce dernier pour avoir accepté de réaliser de telles mesures sur ces échantillons.

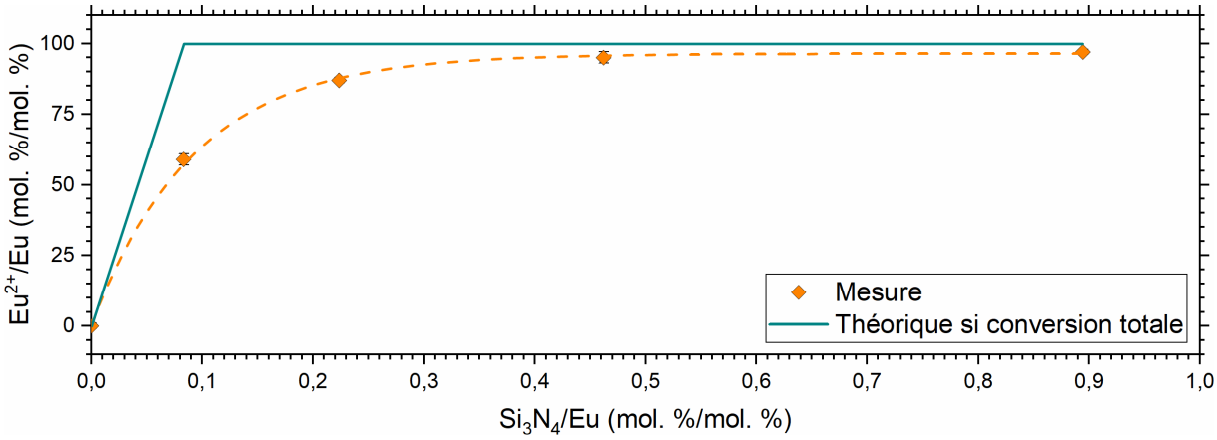

Figure IV-3 : Taux de Eu^{2+} de différents verres de matrice cationique BSED synthétisés avec divers ratio Si_3N_4/Eu, attendu (bleu) et mesuré (orange).

De ce fait, un ratio de l'ordre de Si_3N_4/Eu ~ 0,5 est nécessaire afin de réduire la majorité (> 95 %) de l'Eu^{3+} en Eu^{2+}, et d'éviter la présence de bulles. Ce ratio correspond à environ 6 eq. % N. Des taux en azote plus élevés peuvent augmenter encore légèrement le taux de réduction, aux dépens de la transparence des verres, et il a été convenu qu'un taux de réduction de l'ordre de 95 % était suffisant. Ceci permet d'accéder à des taux de réduction comparables à ceux obtenus lors de synthèses de cristaux sous N_2/H_2, où le taux de réduction est de l'ordre de 90 à 95 % [282].

Il est difficile de connaître le changement structurel des ions europium lorsqu'ils sont réduits de Eu^{3+} à Eu^{2+}. Certes, les terres rares sont des modificateurs de réseau dans les verres [354], mais leur environnement local et notamment leur coordinence est assez débattue. Il est souvent supposé que leur coordinence est élevée (de 6 à 12), et qu'elle serait de 8 ou de 12 aussi bien pour Eu^{2+} [355 356] que pour Eu^{3+} [357]. Cependant, des mesures de diffusion de neutrons révèlent plutôt un nombre de coordination de l'ordre de 6 pour Yb^{3+} [358], Dy^{3+} [359], La^{3+}, et Y^{3+} [144], quand des mesures *EXAFS* suggèreraient plutôt un nombre de coordination oscillant entre 8 et 12 dans le cas de Nd^{3+} et Er^{3+} [360]. On peut s'attendre à ce que la densité d'empilement des verres diminue légèrement du fait d'une force du champ cationique (CFS) plus faible pour Eu^{2+} que pour Eu^{3+} ($CFS_{Eu^{2+}} = \frac{z}{r^2} = \frac{2}{1{,}17^2} = 1{,}46\ \text{Å}^{-2}$ contre $CFS_{Eu^{3+}} = \frac{z}{r^2} = \frac{3}{0{,}947^2} = 3{,}53\ \text{Å}^{-2}$ [149]), ce qui se traduit d'ailleurs par une diminution de la dureté [21].

Par ailleurs, les creusets en alumine se dissolvent partiellement dans les fontes, et altèrent donc leurs compositions chimiques. Ainsi, ce seront maintenant des creusets en Pt-Rh qui seront utilisés pour les compositions d'oxydes. Dans le cas des compositions oxyazotées, des creusets en nitrure de bore seront utilisés, car ce matériau est inerte vis-à-vis des oxydes d'europium et donc sans incidence sur le taux de réduction [114 115]. De même, le changement de composition cationique (BSEH plutôt que BSED) n'aura très certainement pas d'incidence sur le taux de réduction de l'europium. Enfin, le taux équivalent en azote qui sera choisi pour la suite de l'étude sera de 6 eq. % N.

2. 2. Nucléation et croissance

Pour étudier la mécanoluminescence de vitrocéramiques, il est critique de contrôler précisément la cristallisation du verre. En effet, le nombre de cristaux ainsi que leur taille auront une incidence directe sur l'intensité de mécanoluminescence qui sera observée.

Il existe une théorie permettant de mieux comprendre la cristallisation des verres, qui se base sur une approche thermodynamique et cinétique : la théorie classique de la nucléation (« classical nucleation theory »). Un des mécanismes de cristallisation des verres est la nucléation/croissance (un autre étant la décomposition spinodale), dans lequel la cristallisation va être initiée par la formation de nucléi (cristaux de très petites tailles, de l'ordre du nm si ce n'est moins), qui vont ensuite pouvoir croître jusqu'à devenir des cristaux micrométriques, avec différentes microstructures possibles.

La nucléation est typiquement réalisée à l'aide d'un traitement thermique à une température donnée. Le taux de nucléation dépend de la température, et son maximum à la température T_n est souvent légèrement supérieur à la T_g, c'est-à-dire une fois que les éléments constituant la structure du verre ont une mobilité assez grande. La nucléation peut être homogène si elle se produit de manière aléatoire dans tout le volume, ou bien hétérogène si elle est provoquée par la présence d'agents nucléants (comme du platine) ou bien si elle a lieu en surface.

Puis, la croissance de ces nucléi va pouvoir être effectuée à la suite d'un second traitement thermique à la température T_{cr} ($T_{cr} > T_n$). Le taux de croissance va dépendre en partie de l'énergie d'activation de la cristallisation. Dans le cas où les courbes des taux de nucléation et de croissance sont enchevêtrées, les étapes de nucléation et de croissance peuvent alors être réalisées simultanément à l'aide d'un seul traitement thermique à une température donnée.

Lorsqu'un verre est cristallisé en une vitrocéramique, la transparence dans le visible peut être conservée si i) le verre et le cristal ont sensiblement le même indice de réfraction, et ii) les cristaux sont suffisamment petits pour ne pas induire de diffusion (de taille inférieure à 15 nm [361]).

La nucléation/croissance a donc été étudiée lorsque le choix du co-dopant n'était pas encore défini, pour un verre d'oxydes de composition BSED. Par la suite, la composition du verre variera légèrement (changement de co-dopant, introduction de l'azote, etc.), mais on peut supposer que cela ne modifiera pas drastiquement les mécanismes de nucléation et de croissance, notamment du fait que la chimie des terres rares est relativement similaire d'une terre rare à une autre. Une étude de nucléation/croissance est particulièrement chronophage, et il a été décidé de la réaliser lorsque l'installation présentée au *Chapitre II* était en cours de conception.

Les taux de nucléation et de croissance peuvent habituellement être déterminés à travers diverses mesures par *DSC*. Malheureusement, une campagne réalisée sur une composition

proche dans une thèse précédente avait mené à des résultats peu concluants [89]. C'est pourquoi une autre méthode avait été choisie. Le principe de cette dernière est de compter les cristaux dans la vitrocéramique à l'aide d'un microscope optique et d'un programme (décrit plus en profondeur dans la référence [89]), après avoir réalisé un traitement de nucléation puis un traitement de croissance. En effet, si le matériau est transparent dans le visible, ce microscope peut plonger dans la profondeur du matériau ce qui permet de compter le nombre de cristaux présents. Il est ainsi possible de déterminer de manière indirecte un taux de nucléation, et on parlera alors plutôt de densité de cristaux.

Pour s'émanciper de l'incidence de la vitesse de chauffe et de refroidissement, les échantillons seront introduits directement dans le four, à différentes températures et pendant différents temps. Une fois ce temps écoulé, ils en seront directement retirés. Pour s'assurer de connaître précisément la température, un thermocouple est placé au plus près de l'échantillon. Les faces des éprouvettes sont ensuite polies à 3 µm, puis observées au microscope optique. Le matériau est ensuite sondé en profondeur en capturant une série de 200 images, chacune espacée de 1 µm. Chaque échantillon a été analysé en profondeur 3 fois afin d'obtenir une valeur moyenne, et un comptage manuel a confirmé la fiabilité du programme.

2. 2. 1. Verre de composition BSED

2. 2. 1. 1. Nucléation

Le taux de nucléation dépend de la température. Différents échantillons du verre BSED ont donc été soumis à des traitements thermiques pendant 8 h à 744, 754, 764, 773 et 783 °C. Puis, l'étape de croissance a été réalisée pendant 30 minutes à 864 °C, afin d'obtenir des cristaux d'environ 10 µm de rayon. Cette température a été définie arbitrairement, afin d'obtenir des cristaux suffisamment larges permettant de les observer au microscope, afin de les compter à l'aide du programme cité précédemment. Les cristaux de $Ba_4Si_6O_{16}$ dans les verres ont une forme sphérique, et on les appelle donc des sphérulites [362].

On voit donc que la densité de cristaux maximum est observée à une température T_n = 764 °C, soit supérieure de 20 °C par rapport à la T_g (744 °C) déterminée par mesure de capacité thermique *Figure IV-4*. D'après ces résultats, on peut voir qu'aucune nucléation n'est induite lors du recuit du verre (650 °C). Cependant, il est connu que les verres de composition molaire 60 SiO_2 – 40 BaO ont tendance à cristalliser, et des cristaux sont déjà présents dans des échantillons n'ayant pas subits de traitements thermiques (en pointillés rouges *Figure IV-4*).

Cette cristallisation peut être limitée soit à l'aide d'une vitesse de refroidissement plus élevée, par exemple à travers une synthèse par lévitation avec un chauffage laser [100 89 363 364], soit par l'addition d'environ 3 mol. % de Al_2O_3. En effet, les tétraèdres AlO_4^{5-} possèdent une charge négative de plus que les tétraèdres SiO_4^{4-}, et ils peuvent donc compenser les charges apportées par les ions Ba^{2+}. De plus, les différentes spéciations de l'aluminium (AlO_4, AlO_5 et AlO_6) le rendent « adaptable », permettant ainsi de stabiliser le réseau vitreux.

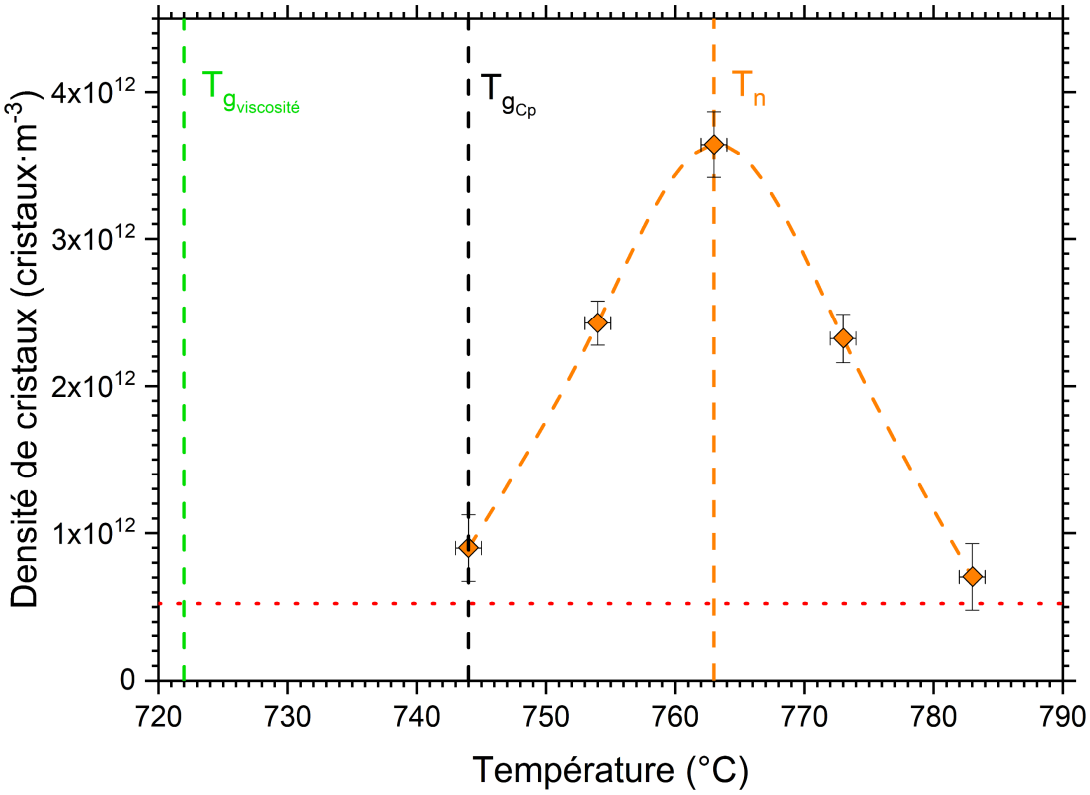

Figure IV-4 : *Densité de cristaux dans BSED après un traitement thermique de 8 h à diverses températures (orange), et dans un échantillon n'ayant subit aucun traitement (rouge).*

Comme dit en introduction, nous n'utilisons pas 3 mol. % de Al_2O_3, mais un taux relativement proche de terres rares : 1,5 mol. % de Eu_2O_3 et 1 mol. % de Dy_2O_3. Des taux plus petits mènent à une cristallisation observable à l'œil nu *Figure IV-5*, et il est possible que des taux plus grands auraient permis d'éviter la présence de sphérulites dans le verre non-traité thermiquement, mais cette option n'a pas été retenue comme discuté au *Chapitre III*. Il existe donc un certain degré de cristallisation dans le verre recuit, de l'ordre de 10^{11} cristaux·m^{-3}.

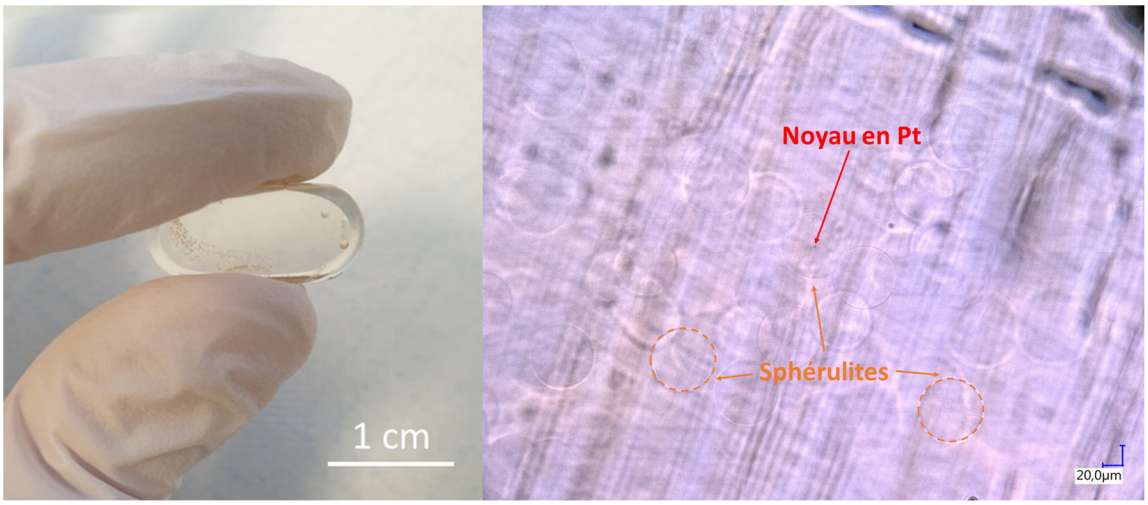

Figure IV-5 : *Cristallisation dans un verre recuit avec 1,25 mol. % de terres rares (gauche), et sphérulites observées au microscope après un traitement de 30 minutes à 904 °C (droite).*

Les terres rares ont un rôle de modificateur de réseau, similaire à celui du baryum. En revanche, elles peuvent présenter un nombre de coordination plus élevé que ce dernier (habituellement 6 pour Ba^{2+}), dont la valeur peut typiquement varier de 6 à 12, et c'est probablement cette adaptabilité qui permet aux terres rares de stabiliser ces verres.

Les sphérulites sont préférentiellement localisées dans ce qu'on appelle communément un « effet sirop » *Figure IV-6*. Il s'agit d'une zone de démixtion où une inhomogénéité de composition est reflétée par un indice de réfraction différent de la matrice vitreuse, ce qui permet de l'observer à l'œil nu. Ces dernières sont notamment rencontrées dans plusieurs verres du binaire BaO – SiO_2 [100] pour des proportions molaires en BaO ≤ 30 % [365], et sont dues à la présence de nodules plus ou moins enrichis en BaO. La démixtion observée est très probablement due à la présence des terres rares, qui augmentent considérablement le domaine d'immiscibilité [366].

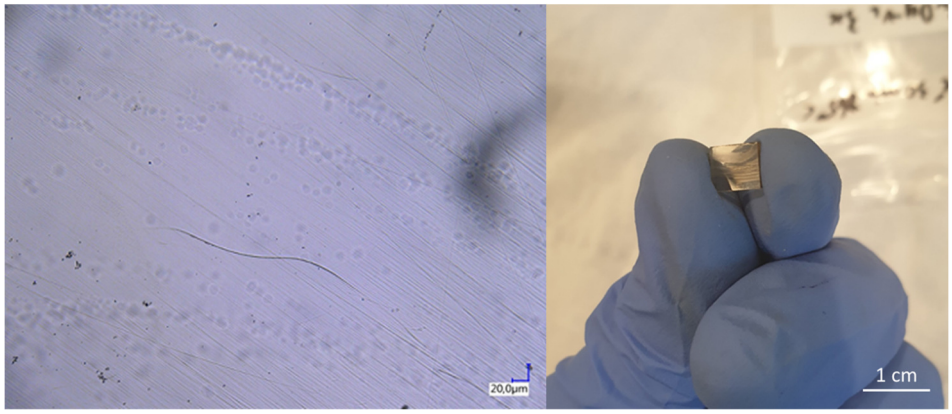

Figure IV-6 : *Sphérulites observées au microscope optique le long d'une zone de démixtion (gauche), et échantillon du verre BSED après un traitement de 30 minutes à 904 °C (droite).*

Maintenant que la dépendance de la densité de cristaux à la température a été établie, il reste à déterminer son évolution en fonction du temps. Pour ce faire, d'autres traitements thermiques ont été réalisés pendant 2 h, 4 h, 8 h et 16 h à T_n = 764 °C *Figure IV-7* :

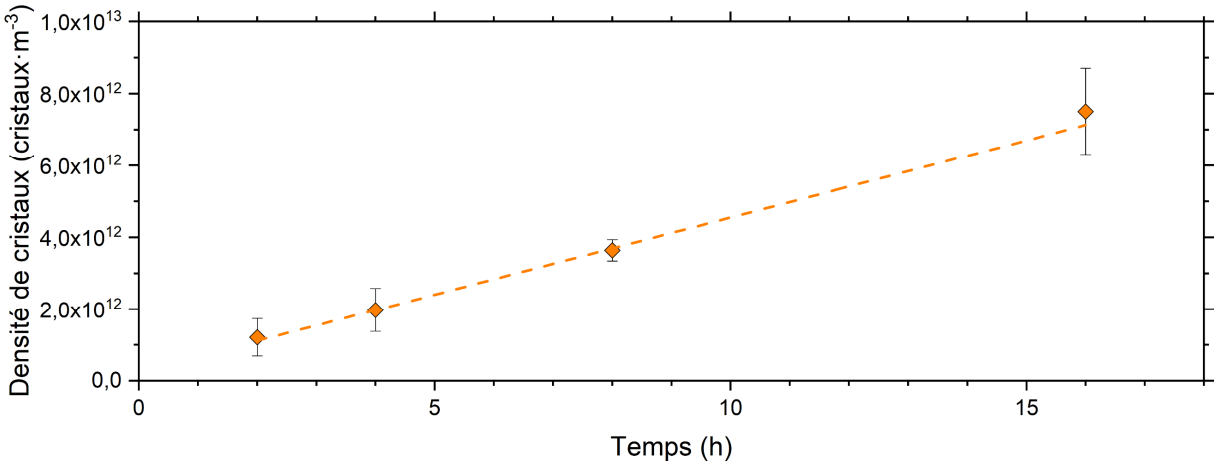

Figure IV-7 : *Densité de cristaux en fonction du temps de traitement à 764 °C.*

Ainsi, on peut observer que dans ce verre la densité de cristaux évolue linéairement avec le temps de traitement. L'étude est limitée à des temps de traitement de 2 à 16 h, car des temps plus longs (et donc des densités de cristaux plus élevées) rendent incertain le traitement des clichés par le programme. Mis à part les sphérulites localisées préférentiellement dans les zones de démixtion, les autres sphérulites sont distribuées de manière homogène dans l'ensemble du matériau *Figure IV-8* :

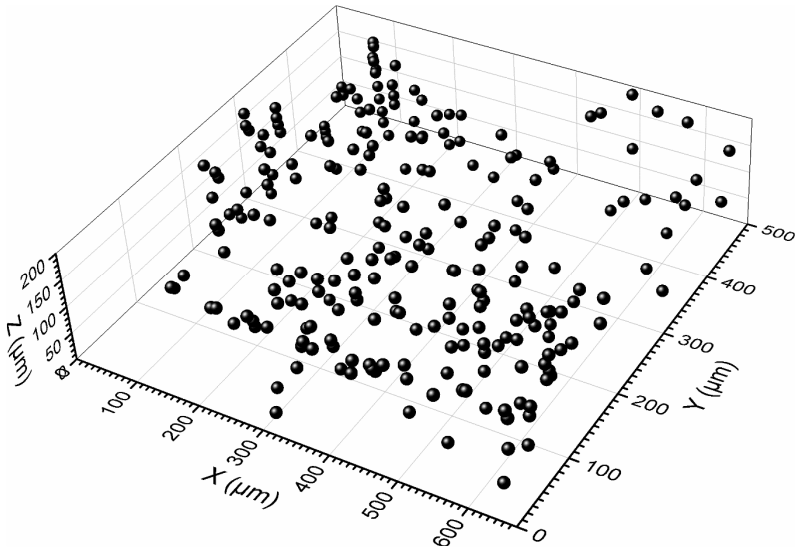

Figure IV-8 : Distribution des sphérulites dans un volume de BSED de 200x500x667 µm³, après un traitement thermique de 8 h à T_n puis de 30 minutes à 864 °C.

2. 2. 1. 2. Croissance

Maintenant que nous pouvons contrôler précisément le nombre de sphérulites dans cette matrice, il nous faut contrôler leur taille. Pour ce faire, plusieurs traitements thermiques ont été réalisés pendant 30 minutes à des températures de 844, 864, 884 et 904 °C *Figure IV-9*. Ici, le rayon des sphérulites s'étend de 7 à 30 µm.

La croissance est un phénomène thermiquement activé. Elle obéit donc, dans ce domaine de température [361], à une loi d'Arrhenius $r = Ae^{\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)}$ avec r le rayon des sphérulites (µm), A un terme pré-exponentiel (µm) et E_{act} l'énergie d'activation de la cristallisation (kJ·mol^{-1}). Pour cette composition, l'énergie d'activation ainsi déterminée est de 254 ± 12 kJ·mol^{-1}, qui est comparable à celle obtenue dans un verre de composition relativement proche (58,2 SiO_2 – 38,8 BaO – 3 Al_2O_3 en mol. %) : 400 ± 56 kJ·mol^{-1} [89].

La gamme de température a été restreinte à l'intervalle 844 °C – 904 °C, d'une part car la mesure de la taille des sphérulites est ardue quand leur taille devient trop petite, et d'autre part car les sphérulites finissent par se rencontrer quand leur taille devient trop grande : de nouveaux mécanismes de cristallisation entre sphérulites rentrent alors en jeu et la mesure n'est plus possible. Une température de croissance de 864 °C (T_g + 120 °C) a été choisie, c'est-à-dire avec un taux de croissance relativement faible permettant un contrôle fin de leur taille.

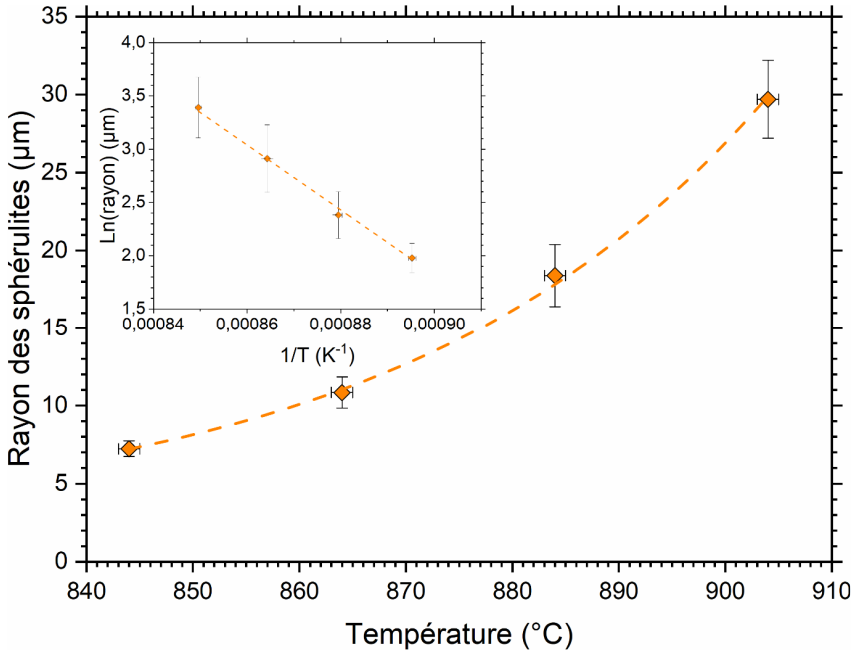

Figure IV-9 : Rayon des sphérulites après un traitement thermique de 30 minutes à diverses températures. L'incertitude représente la dispersion des rayons mesurés. L'encart représente le logarithme népérien du rayon en fonction de l'inverse de la température.

Enfin, la taille de ces cristaux a été suivie pour différents temps de traitement de 30 minutes, 1 h, 2 h, 4 h et 8 h à 864 °C. De la même manière que pour la densité de cristaux, on peut voir que le rayon des sphérulites augmente linéairement avec le temps de traitement *Figure IV-10* :

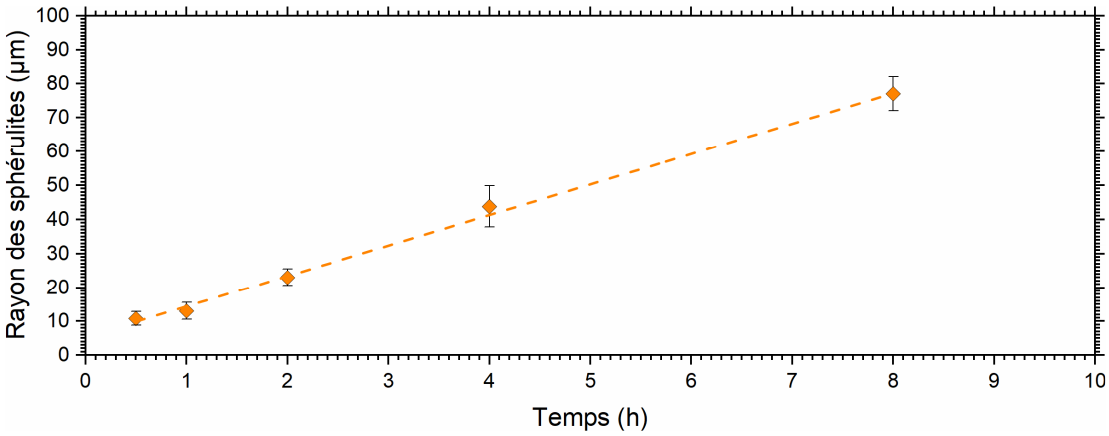

Figure IV-10 : *Rayon des sphérulites en fonction du temps de traitement à 864 °C. L'incertitude représente la dispersion des rayons mesurés.*

Cette étude a donc permis de renseigner divers paramètres permettant de contrôler précisément la densité de cristaux mais aussi leur taille dans des vitrocéramiques de matrice BSED, en ajustant au besoin les températures et les temps des traitements de nucléation et de croissance. Cependant, on peut noter que les étapes de nucléation et de croissance devront être réalisées dans deux traitements thermiques distincts, car les courbes de la densité de cristaux et du taux de croissance ne sont pas enchevêtrées *Figure IV-11* :

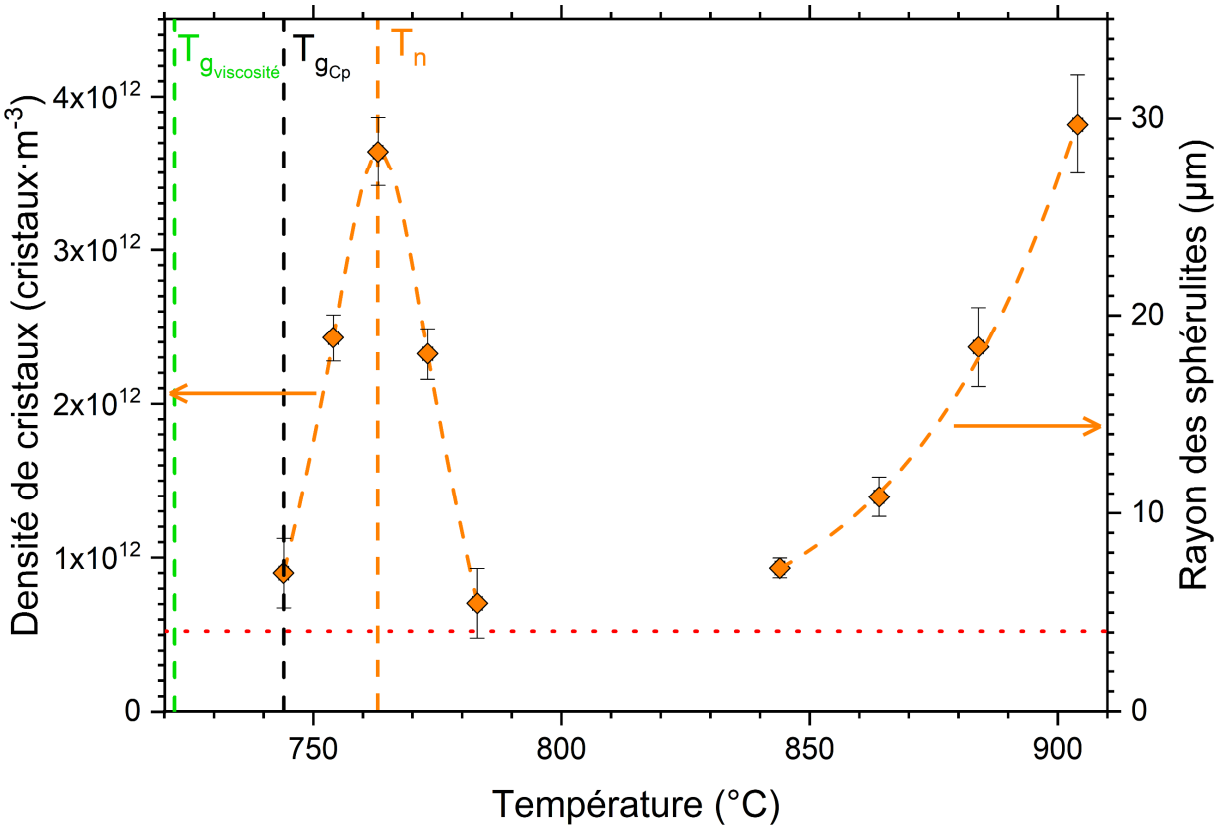

Figure IV-11 : Densité de cristaux et taux de croissance déterminés à diverses températures dans l'échantillon BSED.

La fraction cristallisée f_c d'une vitrocéramique pourrait être estimée à partir du nombre de cristaux par unité de volume, N, et du volume élémentaire des cristaux, V_s, qui sont des grandeurs directement liées au temps de traitement à T_n, ainsi qu'au temps de croissance à 864 °C selon :

$$f_c = N \times \frac{4}{3}\pi r^3 = N \times V_s \qquad \text{(IV-2)}$$

Cependant, cette expression n'est pas valable pour de grandes fractions cristallisées. En effet, pour des temps de nucléation ou de croissance très longs, les sphérulites vont se rencontrer et la fraction cristallisée sera alors surestimée. De plus, le volume d'une sphérulite n'est en réalité pas entièrement cristallisé : comme il sera vu plus tard dans ce chapitre, les sphérulites sont elles-mêmes composées de dendrites, et il reste alors un certain volume de verre résiduel au sein de chaque sphérulite.

Néanmoins, il reste possible que des divergences soient observées plus tard dans les prochaines compositions. Comme dit précédemment, la présence de l'azote, la réduction de Eu^{3+} en Eu^{2+}, le changement de terre rare, etc. peuvent avoir une incidence sur les mécanismes de nucléation et croissance. Malgré tout, ces changements restent mineurs, et cette première étude servira de base pour mieux comprendre la cristallisation des futurs verres.

2. 2. 2. Verre de composition BSED6

Avant l'étude des propriétés luminescentes de $Ba_4Si_6O_{16}$, un verre de la même composition cationique que BSED (appelé BSED6) mais avec un taux en azote de 6 eq. % N avait été synthétisé. Ce taux de 6 eq. % N a été défini pour plusieurs raisons :

- Réduire la majorité (> 95 %) de Eu^{3+} en Eu^{2+} tout en conservant un verre transparent
- Comparer les propriétés mécaniques de ce verre avec un verre de composition cationique légèrement différente, mais avec le même taux d'azote : BAS6
- Étudier le rôle de l'azote dans la cristallisation de ces verres, et sa possible incidence sur les propriétés luminescentes des vitrocéramiques

Différents temps de traitement à T_g + 120 °C ont été appliqués à ce matériau. À mesure que le temps de traitement augmente, la transparence des vitrocéramiques diminue, tandis que leur couleur vire de l'orange au jaune *Figure IV-12*. Conjointement, on peut observer un décalage des spectres d'émission vers de plus courtes longueurs d'onde, ainsi qu'un comportement bien différent des spectres d'excitation par rapport au verre parent.

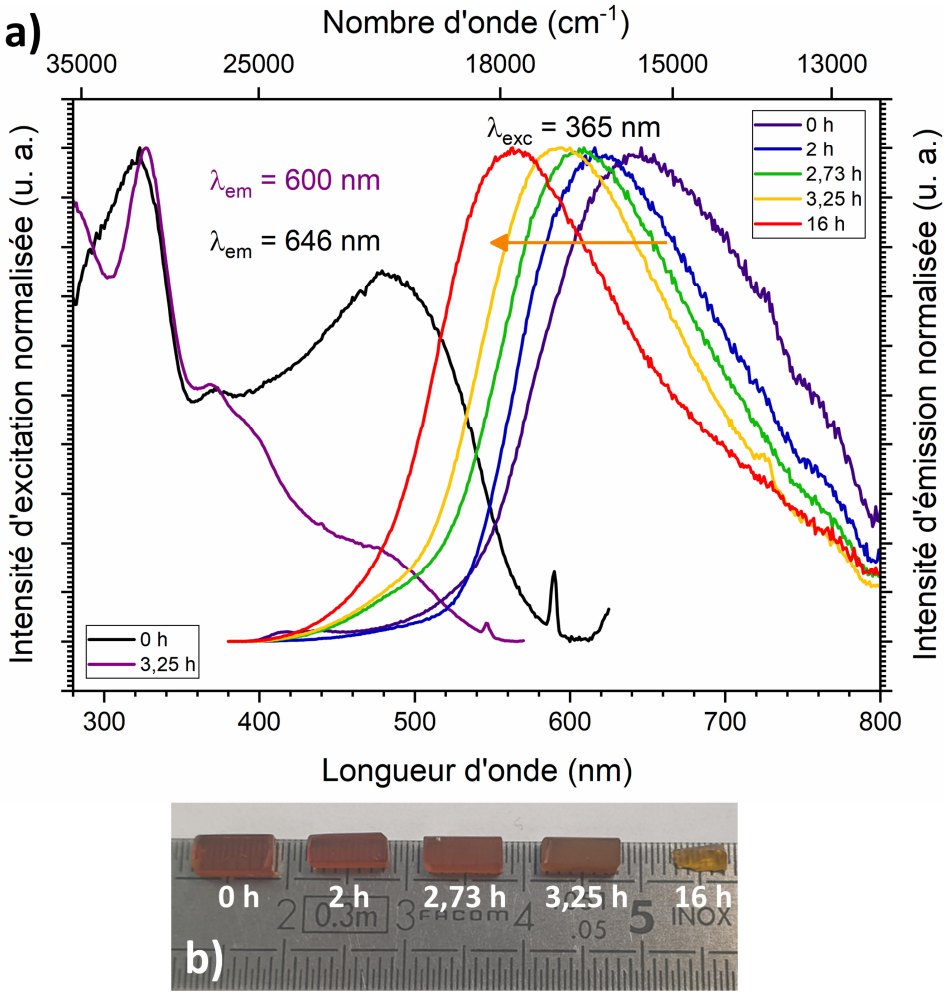

Figure IV-12 : ***a)*** *Spectres d'excitation et d'émission de vitrocéramiques issues de BSED6 avec différents temps de traitement à T_g + 120 °C.* ***b)*** *Photographie des divers matériaux.*

Même s'il existe une claire dépendance entre la position du maximum d'émission et le temps de traitement, il est difficile de cerner précisément quelle en est la cause. En effet, on aurait pu s'attendre à ce qu'il n'existe que deux environnements de l'Eu^{2+} : Un premier où ce dernier se trouve dans la phase vitreuse (λ_{max} = 646 nm), et un second où il se trouve dans la phase cristallisée $Ba_4Si_6O_{16}$ (λ_{max} = 521 nm). Plus la fraction cristallisée deviendrait importante, plus l'intensité de la première composante diminuerait tandis que celle de la seconde augmenterait. Cependant, on observe plutôt un déplacement graduel de λ_{max} lorsque le taux de cristallisation augmente, comme si l'europium adoptait différents états structuraux intermédiaires au cours de la cristallisation. Ceci n'est cependant qu'une hypothèse, et des analyses structurales locales comme la *RMN* pourraient apporter des informations concernant ce point.

La mécanoluminescence d'un échantillon traité thermiquement à T_g + 120 °C pendant 3,25 h, de dimensions 6x2x2 mm^3, avait été testée via un essai de compression uniaxiale. Bien que cette dernière ait été observée, ce qui était très encourageant pour la suite de l'étude, son intensité était très faible malgré la sensibilité de la caméra utilisée *Figure IV-13*. Ceci a motivé une étude approfondie sur le cristal $Ba_4Si_6O_{16}$ afin i) de mieux comprendre les mécanismes de mécanoluminescence ayant lieu dans ce dernier, et ii) d'accroître l'intensité de mécanoluminescence. Cette étude a été présentée au *Chapitre III*, où il a été identifié que l'un des paramètres les plus décisifs est la composition atomique du cristal, et ce avant même d'envisager plus tard différents traitements thermiques.

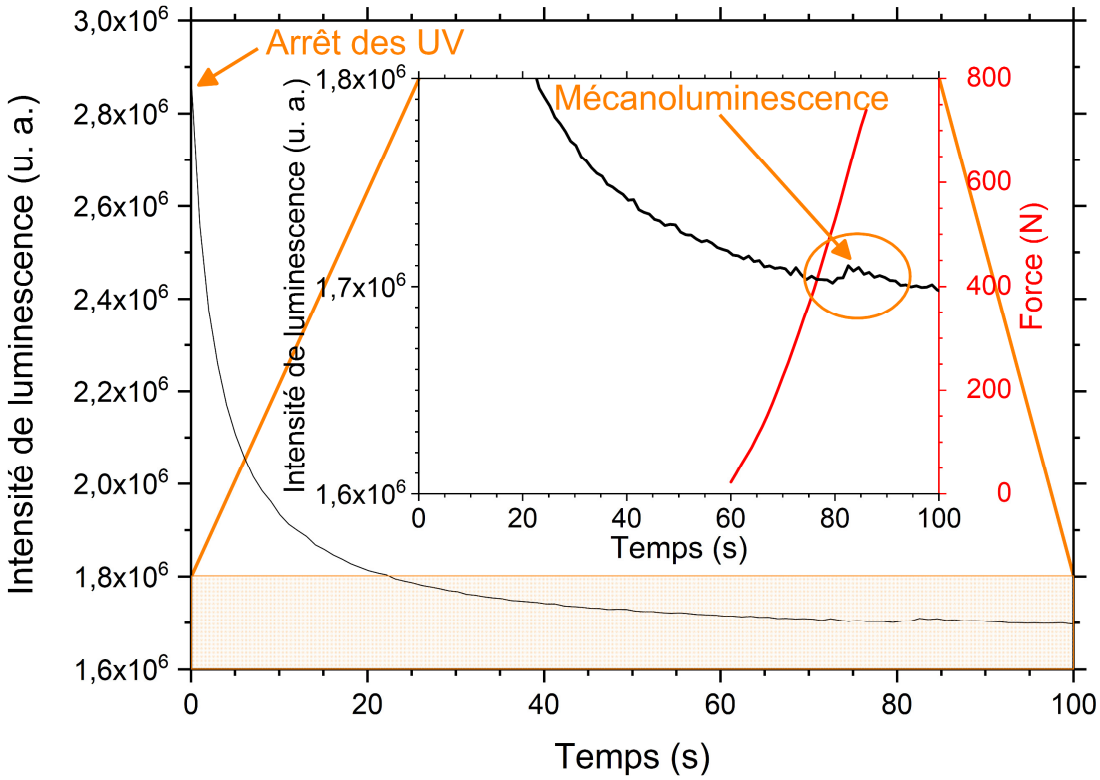

Figure IV-13 : Luminescence et mécanoluminescence d'un échantillon BSED6 après un traitement thermique de 3,25 h à 857 °C, lors d'un essai de compression uniaxiale.

2. 2. 3. Verre de composition BSEH6

2. 2. 3. 1. Nucléation

Comme vu au *Chapitre III*, la composition cationique finale retenue pour l'étude de la mécanoluminescence de vitrocéramiques est : 60 Si^{4+} – 35 Ba^{2+} – 3 Eu^{2+} – 2 Ho^{3+}, avec un taux équivalent en azote de 6 eq. % N. Cet échantillon sera nommé BSEH6.

Ce verre a été synthétisé suivant le protocole décrit en *Chapitre II*, avec deux légères modifications. Tout d'abord, tous les réactifs sont séchés individuellement dans des creusets en Al_2O_3 (5 h à 1200 °C pour SiO_2, Eu_2O_3, et Ho_2O_3, 5 h à 500 °C pour $BaCO_3$ et 1 h à 100 °C pour Si_3N_4). Ils sont ensuite mélangés en quantité stœchiométrique puis portés à 1200 °C pendant 5 h. Enfin, le nitrure de silicium est ajouté à ce mélange de poudre, et le tout est ajouté dans un creuset en BN pour réaliser les différentes coulées. Ceci permet de contrôler plus précisément les masses de chaque composant dans le verre final (plutôt que d'estimer au préalable le taux de H_2O et de CO_2), et d'obtenir une poudre finale occupant un volume moindre dans le creuset.

L'autre modification concerne le moule où est coulée la fonte : il est préchauffé à 650 °C pendant 30 minutes avant la 3ème et dernière coulée, afin d'éviter l'éclatement du verre lors du recuit du fait des contraintes résiduelles issues de la différence de température entre le volume et la surface du verre pendant la trempe. Réaliser trois coulées successives est critique afin d'obtenir un verre final plus homogène : le verre issu de la 1ère coulée présente une légère phosphorescence par endroits lorsqu'éclairé par des UVs, sous-entendant un certain degré de cristallisation, ce qui n'est plus observé à la 3ème coulée. Contrairement au verre BSED, aucune sphérulite n'est observée au microscope dans le verre BSEH6.

Dans le cas de la thèse précédemment réalisée au laboratoire [89], la nucléation et la croissance dans un verre purement d'oxydes de composition relativement proche à BSEH6 avaient été étudiées *Tableau IV-1* :

	Si^{4+}	Ba^{2+}	Al^{3+}	Eu^{2+}	Ho^{3+}
Étude précédente [89]	56,5	37,7	5,8	0	0
Cette thèse	60	35	0	3	2

Tableau IV-1 : Composition verrière étudiée dans cette thèse, et dans une thèse précédemment réalisée au laboratoire (en cat. %) [89].

Lors de la nucléation, les nucléi ne sont pas forcément de même composition et structure que la phase macroscopique qui va cristalliser dans le verre. À la suite d'observations et de mesures au *MEB* et au *MET* (microscope électronique à transmission) dans cette précédente thèse, il avait été décelé que les nucléi sont constitués d'oxydes de baryum déficitaires en oxygène (BaO_x avec $1,5 < x < 2$), au centre desquels se trouve un noyau de platine originaire du creuset (en Pt-Rh) dans lequel le verre avait été synthétisé.

La cristallisation du verre BSEH6 est réalisée sous azote, afin d'éviter son oxydation. Elle peut être observée au microscope optique *Figure IV-14*, mais l'utilisation d'un *MEB* permet d'obtenir des images bien plus résolues, et donc de mieux comprendre les mécanismes en jeu. Pour ce faire, les surfaces sont polies à 1 micron après chaque traitement thermique. Puis, les échantillons sont plongés pendant 10 s dans une solution à 0,17 M de HCl afin de mieux définir l'état de surface, car les acides attaquent préférentiellement la partie vitreuse [89] *Figure IV-15*. Une métallisation est réalisée pendant 40 s à l'or et au palladium, puis les échantillons sont observés avec une tension de 20 kV et une distance de travail de 10 mm.

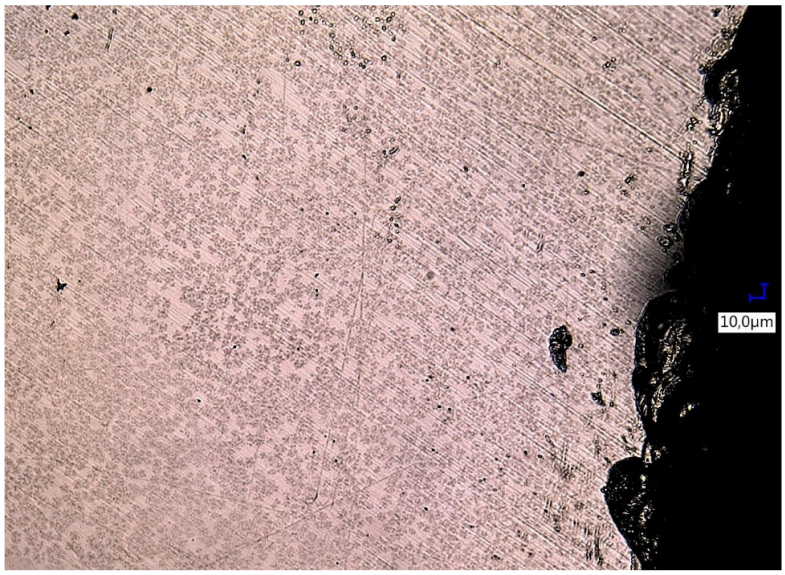

Figure IV-14 : Surface d'un verre BSEH6 après un traitement thermique de 3 h à 857 °C. La présence de nombreuses sphérulites peut être observée (taches sombres sur fond clair).

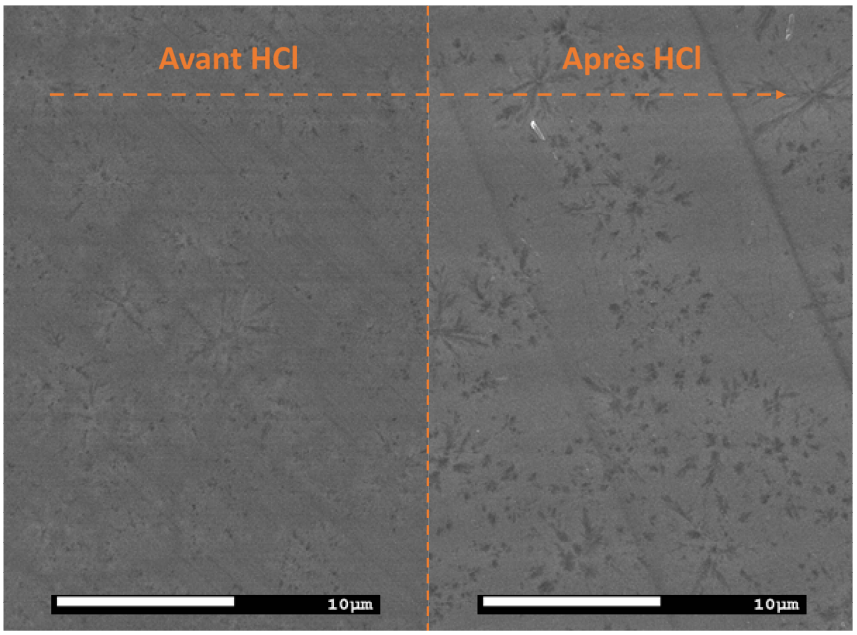

Figure IV-15 : État de surface d'un avant (gauche) et après avoir été attaqué 10 s par une solution à 0,17 M de HCl (droite). L'échelle est représentée par la barre blanche.

L'imagerie est obtenue en utilisant des électrons secondaires, qui permettent d'avoir un meilleur contraste que les électrons rétrodiffusés *Figure IV-16* :

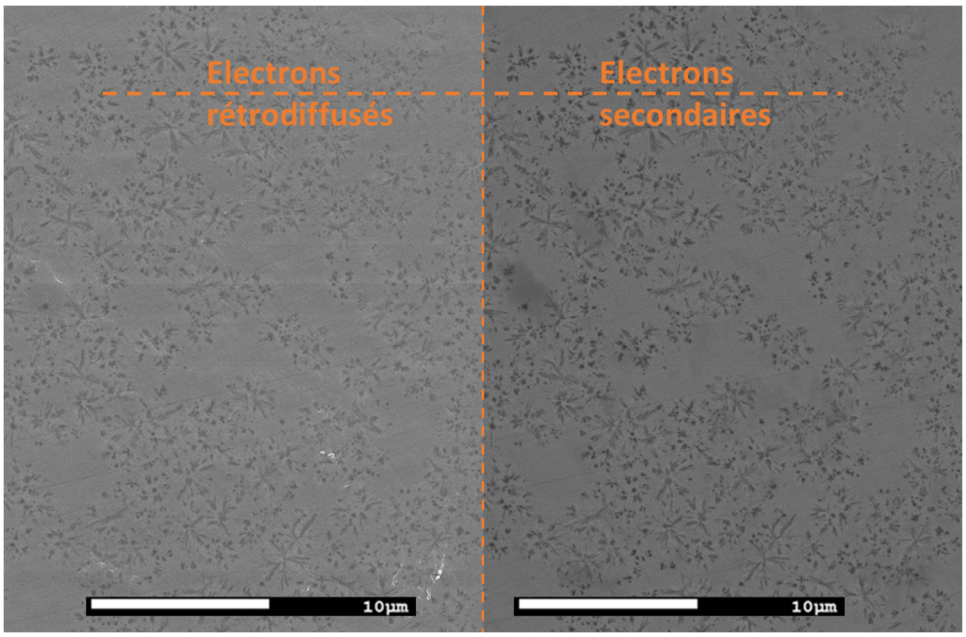

Figure IV-16 : Imagerie de la surface d'un échantillon, observée avec des électrons rétrodiffusés (gauche) ou secondaires (droite). L'échelle est représentée par la barre blanche.

De cette manière, on peut obtenir des clichés avec une haute définition des cristaux obtenus dans un verre BSEH6 traité thermiquement, par exemple après 3 h à 857 °C *Figure IV-17* :

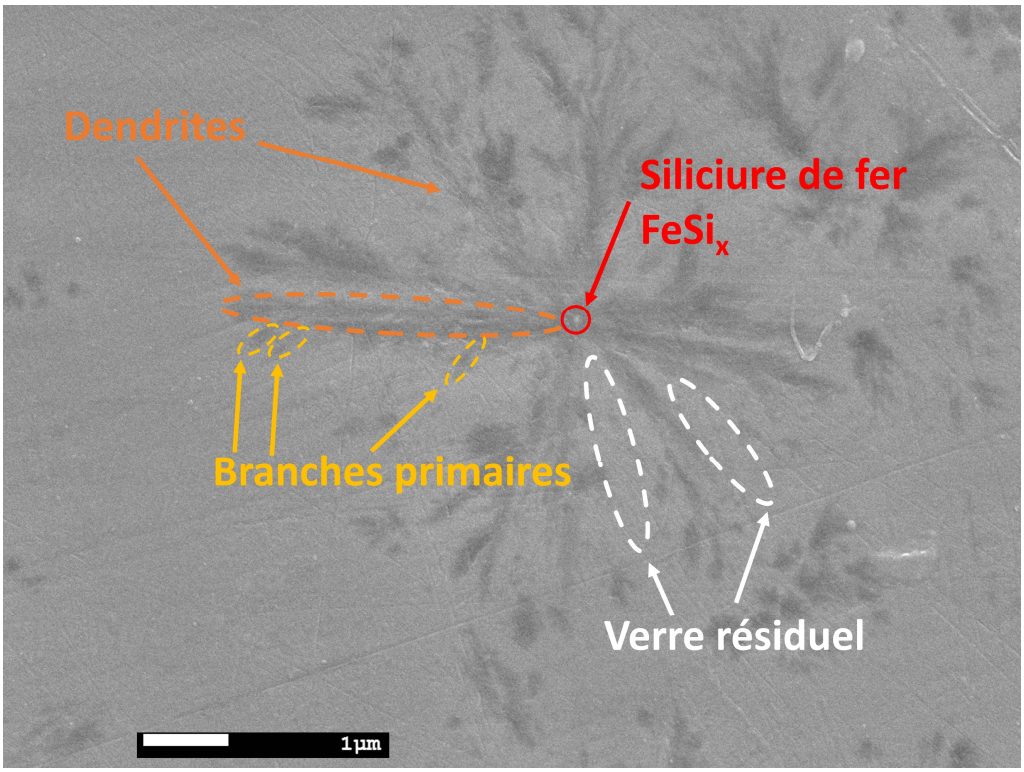

Figure IV-17 : Cliché réalisé au MEB d'une sphérulite dans le verre BSEH6 traité 3 h à 857 °C.

On peut observer qu'au centre de ces cristaux se trouve un point blanc, d'un diamètre de l'ordre de 100 nm. L'analyse des compositions atomiques sonde une zone relativement large (~ 1 µm²), mais on a pu observer malgré tout qu'au centre des cristaux le taux de silicium est supérieur d'environ 5 at. % par rapport au verre parent. Mais surtout, on peut noter la présence de fer, qui n'est pas présent dans la composition nominale du matériau. En effet, le fer métallique et différents oxydes de fer sont des impuretés communes dans le nitrure de silicium commercial [5], qui peuvent décomposer Si_3N_4 à haute température en différents siliciures de fer et autres microparticules métalliques [93]. Il est alors très probable que le centre des dendrites soit composé d'un siliciure de fer $FeSi_x$ (de par sa taille et sa composition), qui est un composé observé communément dans les verres oxyazotés [104].

La décomposition du nitrure de silicium a lieu dans l'ensemble des verres oxyazotés. On peut alors grossièrement estimer quelle est la vitesse de chute v des siliciures issus de cette décomposition dans les fontes oxyazotées simplement à l'aide de la loi de Stokes :

$$v = \frac{D^2 g(\rho_{FeSi_x} - \rho_{fonte})}{18\eta_{fonte}} \qquad \text{(IV-3)}$$

avec D le diamètre des siliciures, ρ_{FeSi_x} leur masse volumique, g l'accélération de la pesanteur, ρ_{fonte} la masse volumique de la fonte et η_{fonte} sa viscosité. Même si la masse volumique des verres [367] (mais aussi des siliciures) varie avec la température, elle sera considérée constante pour cette approche (ρ_{verre} = ρ_{fonte} = 4,112 g·cm^{-3}). Considérons la synthèse de ce verre à 1500 °C où la viscosité de la fonte serait de l'ordre de 10^2 Pa·s, qui contiendrait par exemple des particules de FeSi (ρ_{FeSi} = 6,7 g·cm^{-3}) d'un diamètre de 10 µm (le diamètre le plus grand de siliciures rapporté dans la littérature). Alors, après une heure de synthèse, ces particules n'auraient parcouru qu'une distance d'environ 10 µm ! À titre de comparaison, les bulles de N_2 issues de la décomposition de Si_3N_4 auraient parcouru dans le même temps environ 30 cm, leur permettant aisément de s'échapper de la fonte.

Autrement dit, la décomposition du nitrure de silicium a lieu dans l'ensemble de la fonte, ce qui mène à une distribution homogène de siliciures dans le verre, qui vont alors conduire à une nucléation hétérogène (tout comme le platine, discuté précédemment). Ces hétérogénéités vont alors servir de points de cristallisation et permettre d'obtenir une cristallisation homogène, avec une densité de cristaux de l'ordre de ~ 10^{15} cristaux·m^3, c'est-à-dire environ 1000 fois supérieure à celle observée dans BSED (~ 10^{12} cristaux·m^3) ! Cette densité de cristaux est bien plus grande que ce qui a été étudié précédemment dans le verre BSED, et seuls des traitements de croissance seront considérés par la suite. Par ailleurs, il est possible que le BN issu de la dissolution du creuset pendant la synthèse ait une incidence sur la nucléation dans ces matériaux. Malheureusement, le bore est trop léger (Z = 5) pour être détecté par *EDS* (Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie), et aucune conclusion n'a pu être tirée.

De la même manière que pour BSED, on observe une séparation liquide/liquide dans BSEH6. Cette hétérogénéité mène donc elle aussi à une densité de cristaux plus importante dans cette zone *Figure IV-18*. Avec un creuset en platine, cette démixtion pouvait être limitée en trempant la fonte sans réaliser de coulée. Malheureusement dans le cas d'un creuset en nitrure de bore, ne pas réaliser de coulée mènerait à l'éclatement du creuset lors du recuit et donc du verre, ce qui est rédhibitoire en vue des différents essais mécaniques prévus pour la suite de cette étude. Il a donc été décidé de conserver ce protocole de synthèse, faute d'alternatives permettant d'éviter cette séparation de phases.

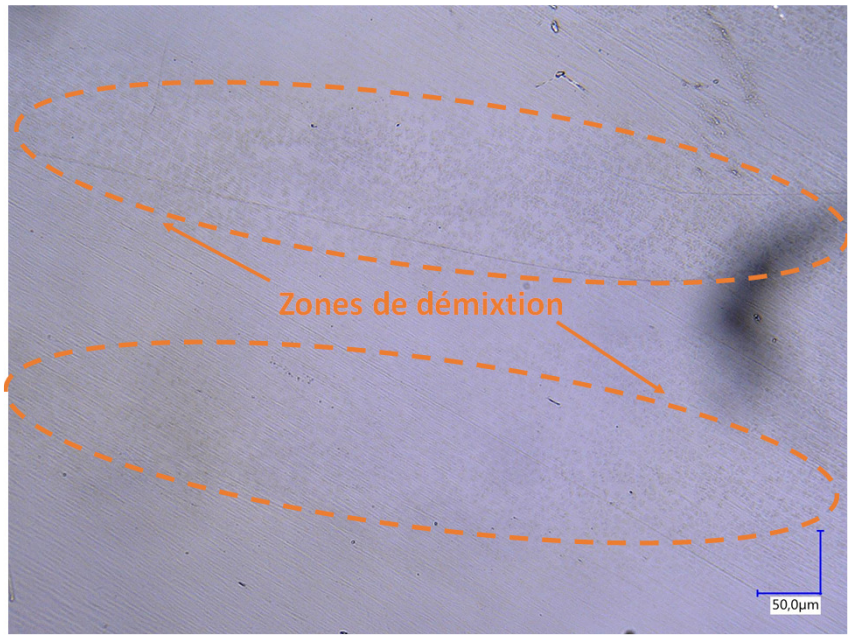

Figure IV-18 : Cristallisation préférentielle de sphérulites dans des zones de séparation liquide/liquide dans BSEH6, observée au microscope optique.

2. 2. 3. 2. Croissance

Comme on a pu le voir précédemment, la croissance des cristaux a lieu sous la forme de sphérulites, elles-mêmes composées de dendrites *Figure IV-17*. Une température de croissance de T_g + 120 °C = 857 °C a été choisie pour étudier la croissance de ces dernières. Comme dit précédemment, un taux de croissance relativement petit est préféré pour contrôler la taille des cristaux, d'autant plus que dans les vitrocéramiques issues de BSEH6 la densité de cristaux est bien plus grande que dans celles issues de BSED, ce qui fait que les sphérulites vont rentrer en contact bien plus rapidement.

Dans les verres silicatés et par exemple dans la composition BSEH6, les ions Ba^{2+} sont particulièrement mobiles (ils sont bien moins entravés que des tétraèdres SiO_4) [368], et la cristallisation est alors limitée par la diffusion des atomes [361]. C'est dans ce cas que la cristallisation dendritique a lieu, elle commence par la croissance de troncs issus des nucléi, puis des branches primaires vont se former le long de ces troncs, desquelles des branches secondaires pourront croître, et ainsi de suite.

En premier lieu, une cristallisation rapide de ces verres est observée pour des temps relativement courts (< 15 minutes à 857 °C *Figure IV-19*), puis le rayon des sphérulites va augmenter de manière linéaire avec le temps. Cette différence avec l'échantillon BSED découle probablement du fait que cet échantillon n'a pas subi de traitement de nucléation : la structure du verre n'a alors pas pu commencer à s'arranger pour permettre l'initiation de la cristallisation, et l'on observe alors un temps d'incubation, traduit par une croissance très rapide entre 0 et 15 minutes à 857 °C.

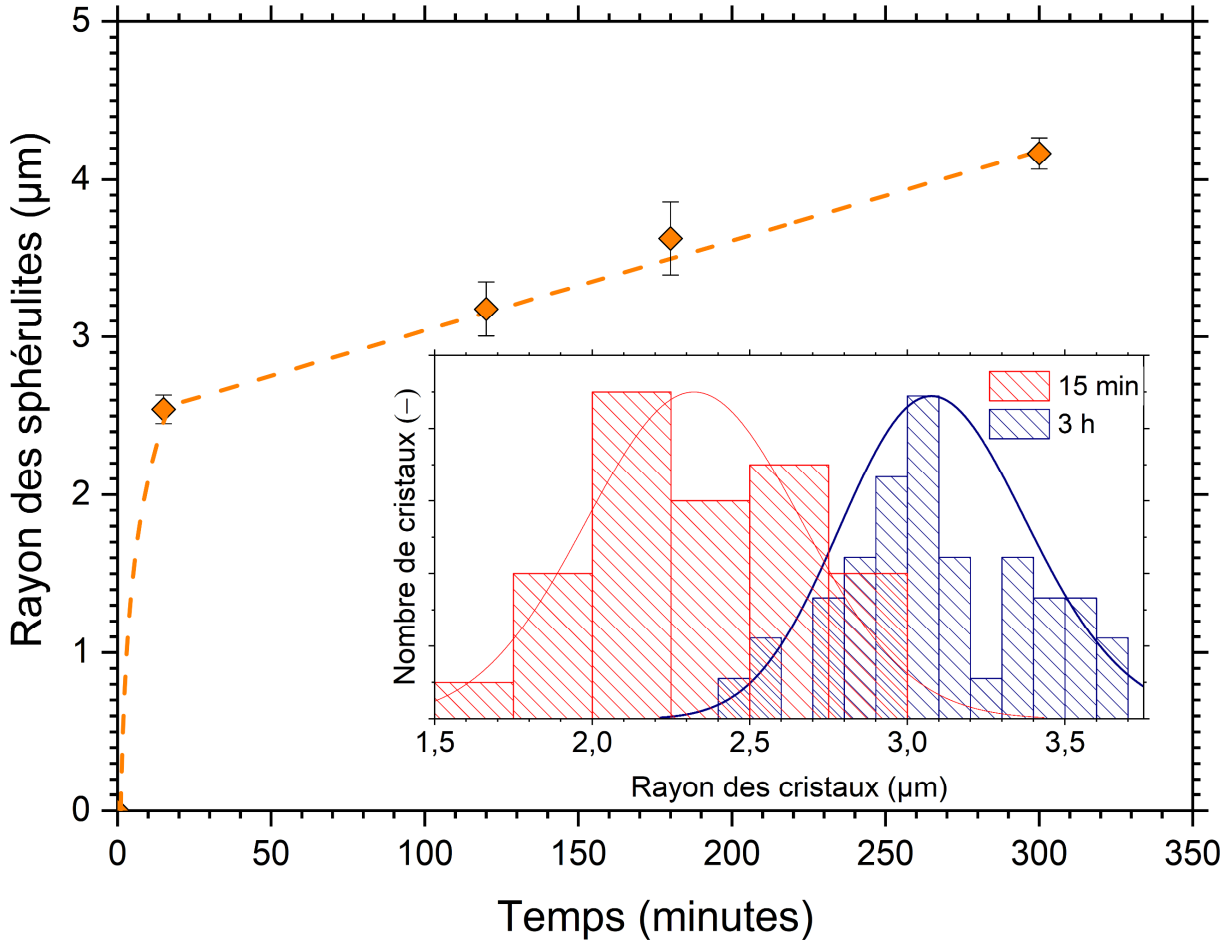

Figure IV-19 : Rayon des sphérulites mesuré au Keyence pour différents temps à 857 °C. Aucune sphérulite n'est observée à t = 0 min. L'encart représente la distribution de la taille des sphérulites pour différents temps à 857 °C : 15 minutes (rouge) et 3 heures (bleu).

La répartition de la taille des cristaux est décrite par une distribution gaussienne autour d'une valeur centrale de ~ 4,6 µm et de ~ 6,2 µm pour des temps de traitements à 857 °C de 15 minutes et 3 h respectivement. En effet, certaines sphérulites vont initialement croître plus rapidement de manière statistique, de manière similaire à ce qui a été observé dans BSED où il existait une certaine dispersion de la taille des sphérulites.

La composition cationique des dendrites a été déterminée par *EDS*, et l'on observe bien que la cristallisation dans ces verres est congruente *Tableau IV-2* :

	Si^{4+}	Ba^{2+}	Eu^{2+}	Ho^{3+}	$\frac{Ba + Eu + Ho}{Ba + Eu + Ho + Si}$
Composition de la dendrite	60,48	34,52	2,95	2,05	0,395
Composition nominale	60	35	3	2	0,4

Tableau IV-2 : Composition cationique dans une dendrite, et composition attendue (incertitudes de l'ordre de ± 1 cat. %).

Bien évidemment, on peut voir que le volume occupé par la partie amorphe diminue avec le temps de traitement, à mesure que la taille des sphérulites augmente *Figure IV-20* :

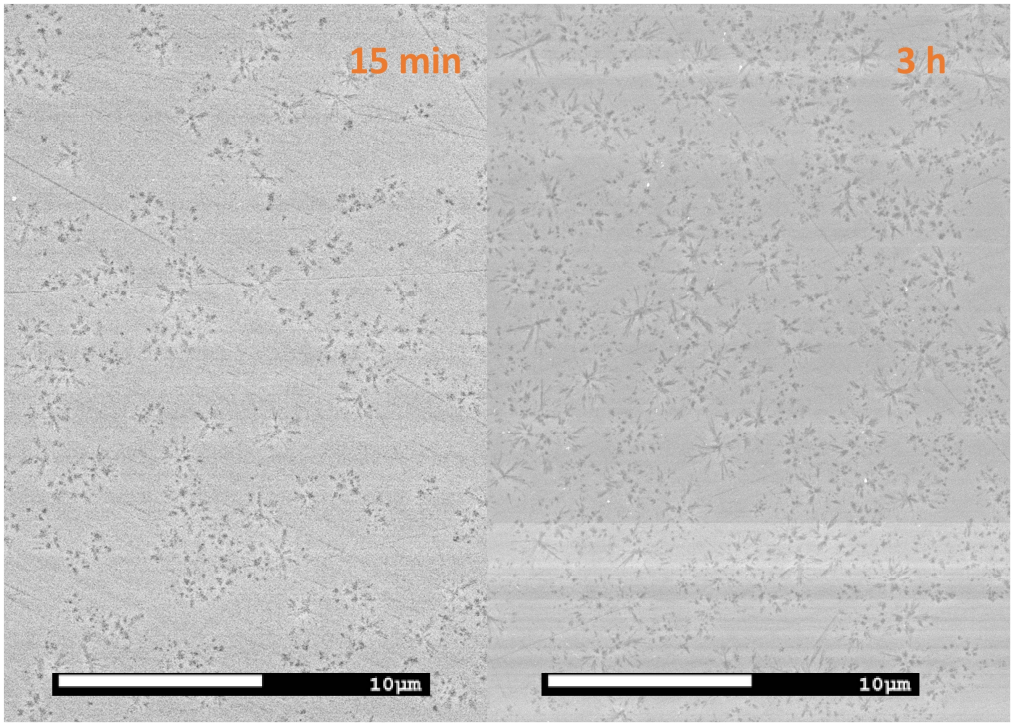

Figure IV-20 : Clichés réalisés au MEB de deux échantillons issus de BSEH6, après un traitement thermique à 857 °C pendant 15 minutes (gauche) et 3 h (droite).

Il est parfois difficile d'observer une cristallisation congruente au *MEB* du fait du faible contraste atomique entre la phase amorphe et la phase cristallisée. Ainsi, l'échantillon traité thermiquement à 857 °C pendant 5 h n'a pu être observé qu'au microscope optique *Figure IV-21*. Dans ce dernier, la taille des sphérulites est plus grande qu'après un traitement de 3 h, et le mécanisme de cristallisation va différer. En effet, même s'il subsiste quelques zones encore inoccupées par des sphérulites, la majorité d'entre elles sont maintenant interconnectées et présentent des joints de grains.

Néanmoins, cette cristallisation dendritique induit une quantité importante de verre résiduel, notamment au niveau des joints de grains qui semblent au moins en partie amorphes, mais surtout entre les dendrites au sein de chaque sphérulite. Cette quantité de verre résiduel semble être d'au moins 50 % du volume de chaque sphérulite. De plus, il est fort probable que les dendrites ne soient elles-mêmes pas entièrement cristallisées.

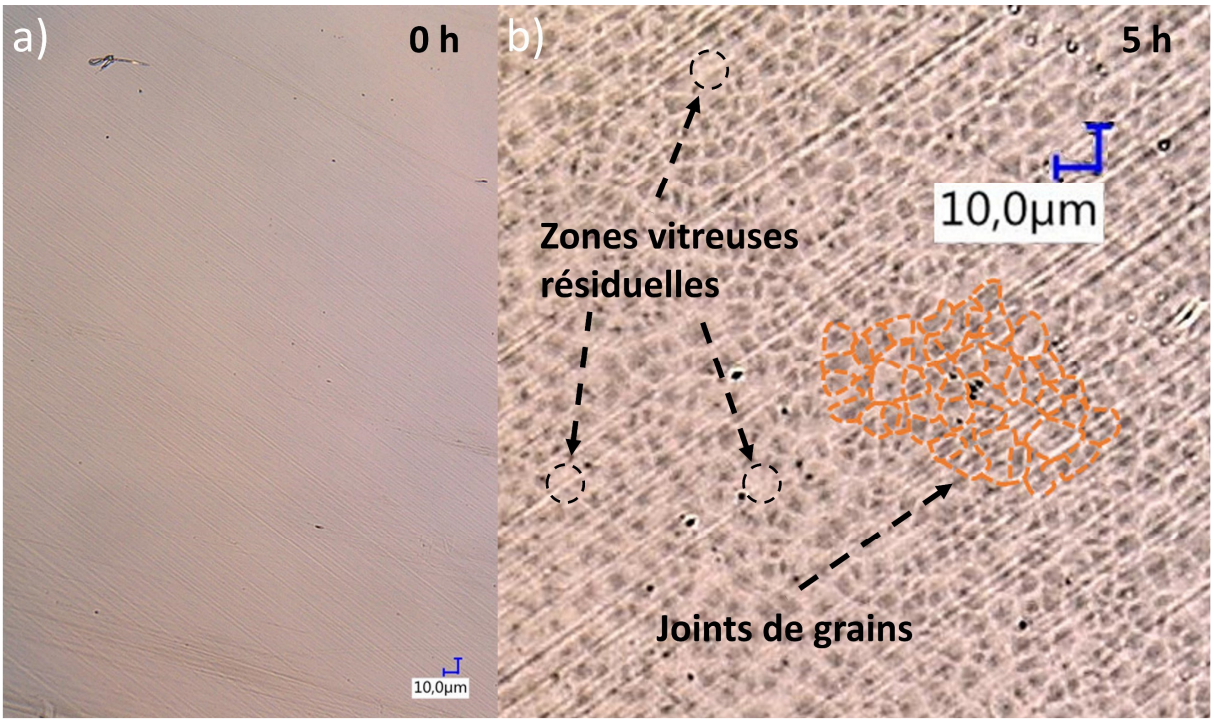

Figure IV-21 : ***a)*** *Échantillon de BSEH6 n'ayant pas été traité thermiquement.*
b) *Échantillon de BSEH6 après un traitement thermique à 857 °C pendant 5 h.*

Afin de mieux comprendre la cristallisation de ces verres, des analyses *DRX* en temps et en température ont été réalisées [i]. Bien évidemment, il faut au préalable connaître les diagrammes de diffraction des rayons X des différentes phases susceptibles de cristalliser, qui seront pour cette étude principalement celles du binaire BaO – SiO_2 *Figure IV-22*. Bien que riche en nombre de pics de diffraction, la zone de 20 à 50 degrés en 2θ suffit pour discriminer les différentes phases présentes. Chaque phase manifeste au moins un pic de diffraction très intense dans un domaine de 2θ où elle est la seule phase du binaire présente :

- ***Ba_3SiO_5 :*** Un pic à 36,6°.
- ***Ba_2SiO_4 :*** Deux pics à 29,7 et 30,8°, ainsi que deux autres pics à 37 et 37,6°.
- ***α-$BaSiO_3$:*** Un pic à 29,6°.
- ***β-$BaSiO_3$:*** La présence des deux pics à 26,2 et 26,8° ainsi que l'absence du pic à 22,4° de $BaSi_2O_5$ permet de s'assurer de la présence de β-$BaSiO_3$.
- ***$Ba_4Si_6O_{16}$:*** Un pic à 24,2°. Les phases $Ba_5Si_8O_{21}$ et $Ba_3Si_5O_{13}$ présentent des diagrammes de diffraction très similaires, mais la cristallisation de $Ba_4Si_6O_{16}$ peut être confirmée (ou non) par le pic à 42,5°, qui est bien plus intense pour cette phase.
- ***$Ba_5Si_8O_{21}$:*** Un pic à 27,8°.
- ***$Ba_3Si_5O_{13}$:*** Un pic à 23°.
- ***$BaSi_2O_5$:*** Un pic à 22,4°.

[i] Je remercie Christophe Calers de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (*ISCR*) pour avoir réalisé ces mesures en température.

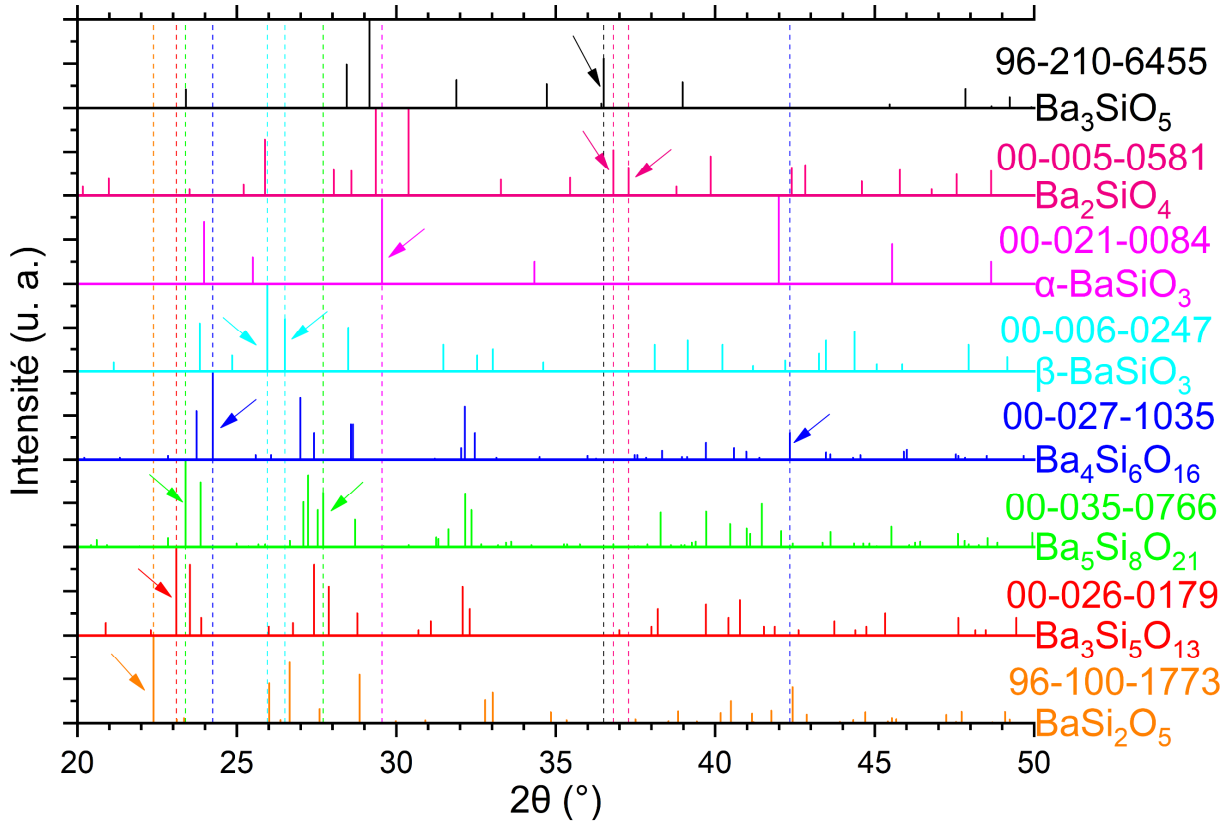

Figure IV-22 : Diagrammes de diffraction des rayons X de différentes phases du binaire BaO – SiO_2. Les fiches ICDD sont précisées au-dessus de chacune des structures.

Ainsi, plusieurs analyses *DRX* ont été réalisées *in situ* avec différents temps de traitement à 857 °C, sous azote *Figure IV-23*. Les échantillons analysés étaient des échantillons massifs, de dimensions 6x6x2 mm^3. Initialement (à t = 0 h), aucune cristallisation n'est observée. Cependant, pour des temps très courts (~ 15 minutes) on distingue déjà une cristallisation relativement prononcée de deux phases : $Ba_4Si_6O_{16}$ et β-$BaSiO_3$. Quelques écarts avec les diagrammes de diffraction des rayons X de référence sont observés : l'analyse est réalisée à haute température, les longueurs de liaisons et les paramètres de maille vont légèrement varier, et les positions des pics de diffraction vont donc être modérément modifiées. À mesure que le temps de traitement augmente, les pics de diffraction s'affinent du fait de l'augmentation de la taille des cristallites et donc de la diminution du volume de verre résiduel.

Ne pas ajouter d'alumine à donc permis de drastiquement diminuer le nombre de phases secondaires dans la vitrocéramique, car seule la cristallisation de β-$BaSiO_3$ est observée à 26°. Des affinements Rietveld préliminaires ont été réalisés sur l'échantillon ayant été traité pendant 16,22 h, à l'aide des structures cristallographiques fournies en *Annexes*. La proportion massique de $Ba_4Si_6O_{16}$ est de l'ordre de ~ 75 wt. % (et donc celle de β-$BaSiO_3$ de ~ 25 wt. %), même si comme discuté précédemment, il est clair de par la largeur des pics qu'il reste un volume conséquent de verre résiduel dans ce matériau. De plus, l'estimation de la proportion $Ba_4Si_6O_{16}$/β-$BaSiO_3$ est compliquée car la cristallisation peut avoir lieu préférentiellement selon certains plans [89].

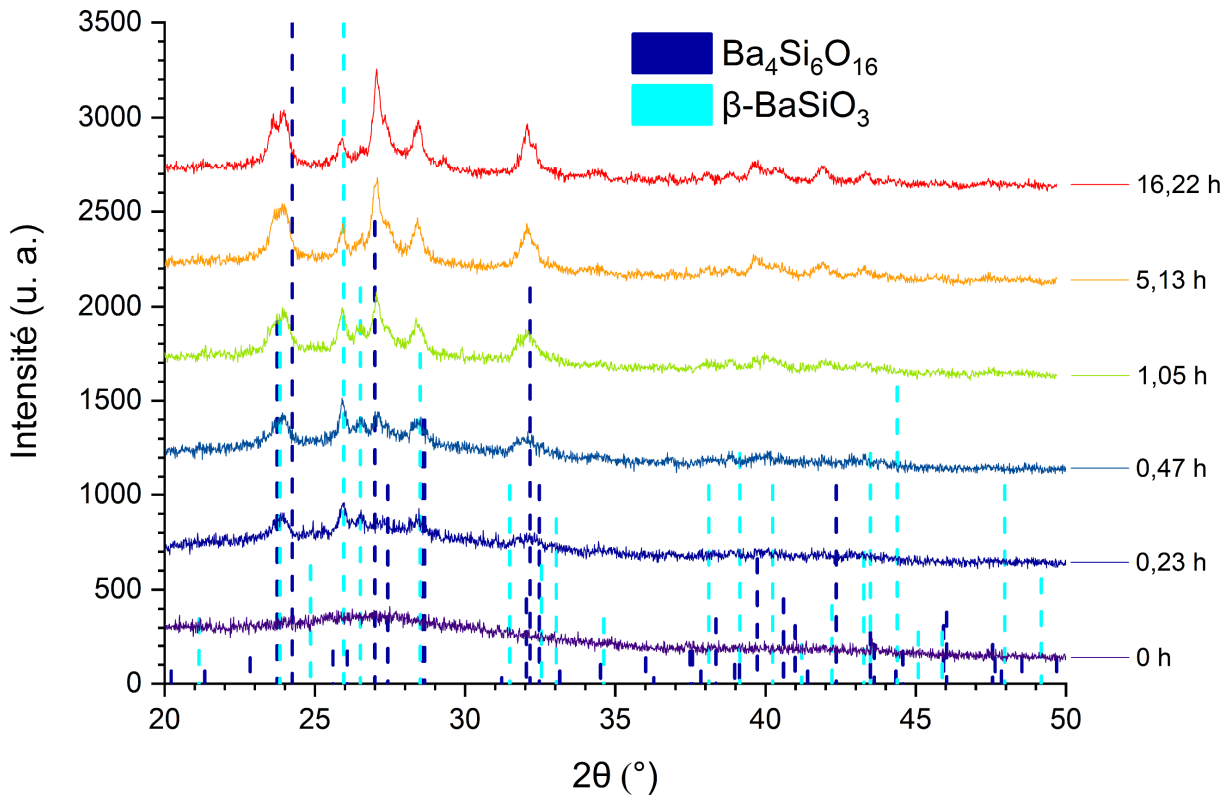

Figure IV-23 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'un échantillon après un traitement thermique à 857 °C pendant différents temps.

Cette cristallisation de β-$BaSiO_3$ était inattendue, et est même pour ainsi dire étonnante. En effet, la présence de cette dernière n'a pas été observée au *MEB* (de nombreuses dendrites ont pourtant été analysées, et ce sur toute leur longueur) et la cristallisation semblait bel et bien congruente. Toutefois, il a été observé que l'intensité relative des pics de diffraction de β-$BaSiO_3$ était bien moins grande lorsque l'échantillon traité pendant 16,22 h a été réduit en poudre puis réanalysé *Figure IV-24*. Il semble alors clair que la cristallisation de β-$BaSiO_3$ a lieu principalement en surface de l'échantillon, ce qui est corroboré par le fait que la pénétration des rayons X est relativement faible (de l'ordre de la centaine de microns [369]). On peut aussi noter que la proportion de β-$BaSiO_3$ diminue avec le temps de traitement pour des temps supérieurs à 1 h.

Cet échantillon présente donc des mécanismes de cristallisation de surface différents des mécanismes de cristallisation volumique. Toutefois, cette étude porte sur la cristallisation volumique de ces vitrocéramiques, et leur surface sera systématiquement polie avant tout essai mécanique. Ainsi, la cristallisation surfacique ne sera pas plus approfondie ici.

De la même manière, des analyses *DRX* en température ont été réalisées. Des températures de 710 à 1030 °C ont été étudiées par paliers de 20 °C, avec un temps de maintien de 15 minutes à chaque palier *Figure IV-25*.

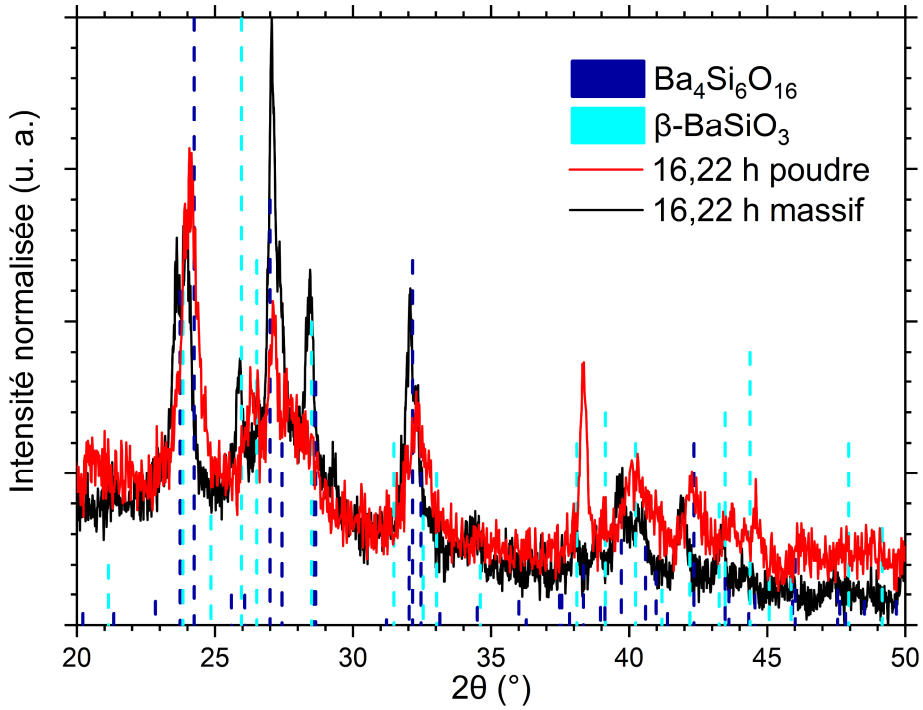

Figure IV-24 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'un échantillon après un traitement thermique de 16,22 h à 857 °C, sur un échantillon massif (noir) puis sur ce même échantillon réduit en poudre (rouge). Le pic situé à ~ 38° est dû au porte-échantillon.

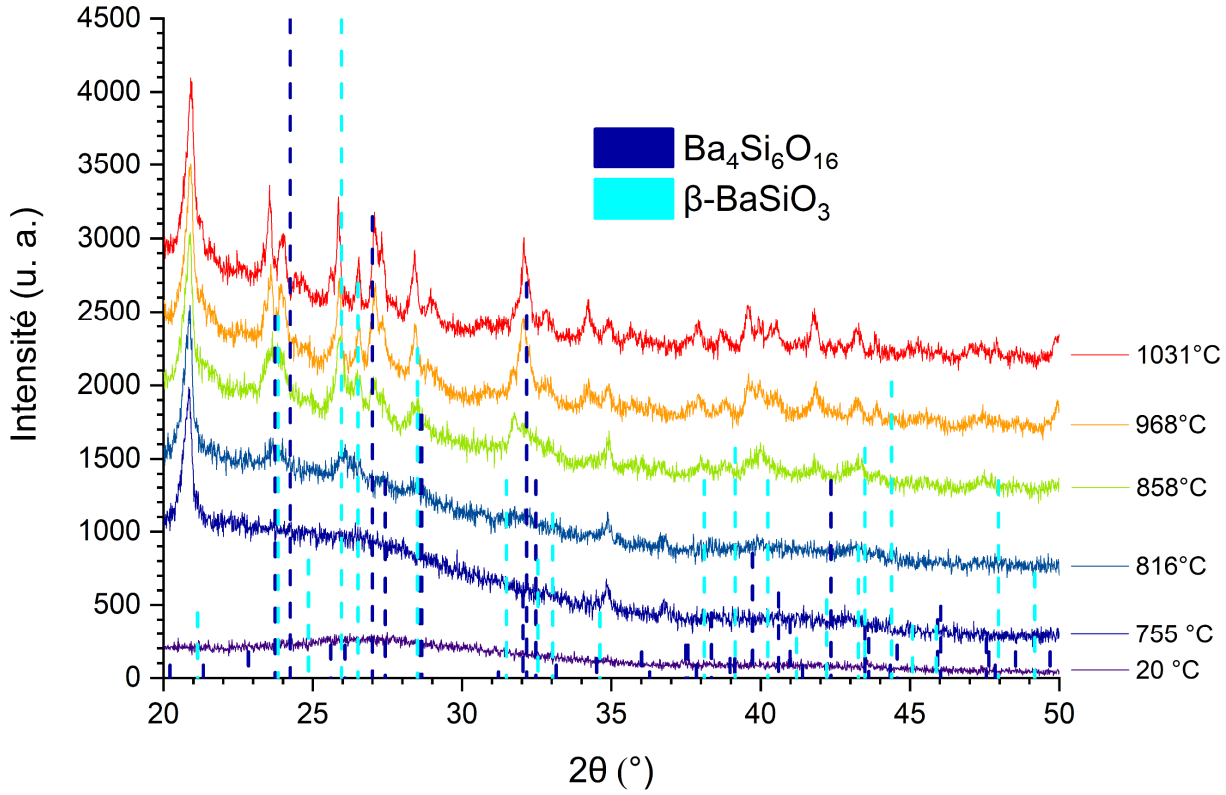

Figure IV-25 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'un échantillon après plusieurs traitements thermiques à différentes températures. Le pic à ~ 21° est un artefact dû à la mise en place de l'échantillon.

Des signes de cristallisation sont observés dès 755 °C, mais la cristallisation n'est observable plus clairement qu'à partir de 816 °C. De la même manière que précédemment, on observe la cristallisation de $Ba_4Si_6O_{16}$ et de β-$BaSiO_3$. En revanche, il semblerait ici que la cristallisation de β-$BaSiO_3$ soit favorisée à haute température. Par ailleurs, les pics de diffraction des deux phases sont bien plus définis, car la cristallisation est un processus activé thermiquement.

Une approche thermodynamique permet de mieux comprendre quelles structures sont les plus propices à cristalliser dans ces verres, sans pour autant pouvoir les prédire avec certitude car d'autres facteurs sont à considérer comme les mécanismes de nucléation/croissance, ou encore les proportions molaires des différents composés dans le verre. Une composition verrière proche de celle d'un cristal peut plus facilement mener à la cristallisation de ce dernier, même si ce n'est absolument pas une règle, par exemple pour $SrAl_2O_4$ [353].

Ci-dessous sont représentées les enthalpies libres de réactions [370] des différentes phases cristallines composées d'oxydes de baryum, de silicium et/ou d'aluminium, calculées pour la réaction :

$$a\ BaO + b\ Al_2O_3 + c\ SiO_2 \rightarrow Ba_aAl_{2b}Si_cO_{a+3b+2c} \qquad \text{(IV-4)}$$

Les enthalpies libres ainsi calculées sont rapportées à un atome-gramme puis comparées. Il est à noter que la présence des terres rares en substitution des sites en Ba^{2+} a une incidence indéniable sur ces enthalpies libres mais qui nous est inconnue. Cependant, leur calcul permet tout de même de mieux appréhender la cristallisation dans ces verres.

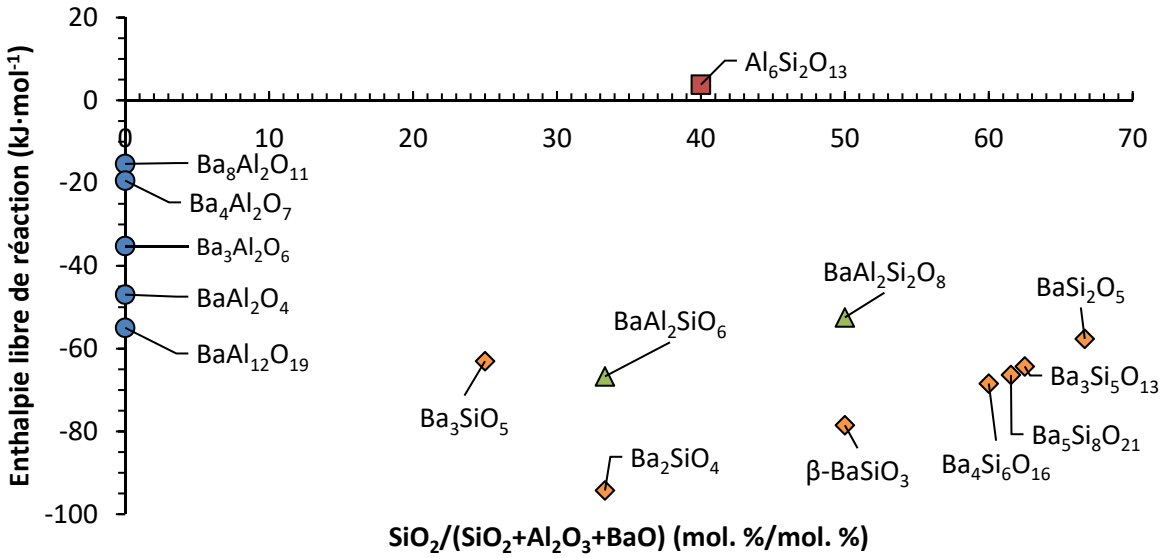

Figure IV-26 : Enthalpies libres de réactions [370] pour un atome-gramme à 273 K dans les binaires BaO – SiO_2, BaO – Al_2O_3 et Al_2O_3 – SiO_2, ainsi que dans le ternaire BaO – SiO_2 – Al_2O_3. Elles n'évoluent que peu avec la température (typiquement jusqu'à ~ 1200 K).

On peut alors relever que les structures les plus favorables thermodynamiquement sont majoritairement les structures du binaire au centre de cette étude, et elles seraient alors les plus prompts à cristalliser dans les verres étudiés, comme par exemple Ba_2SiO_4, β-$BaSiO_3$, ou encore $Ba_4Si_6O_{16}$ *Figure IV-26*. Cette approche est une possible explication de la présence de β-$BaSiO_3$ dans ces vitrocéramiques, notamment car sa composition chimique est proche de celle de $Ba_4Si_6O_{16}$. On peut aussi noter que d'autres structures ont des enthalpies libres de réactions relativement proches, notamment dans le ternaire BaO – SiO_2 – Al_2O_3, et elles avaient été détectées par *DRX* même lorsque le taux en alumine dans le verre était faible (~ 3 mol. %) [89], en contraste avec les phases cristallisantes $BaAl_2SiO_6$ et $BaAl_2Si_2O_8$. Ceci renforce le choix d'avoir écarté l'alumine des compositions verrières étudiées. Enfin, ce sont principalement les structures des binaires BaO – Al_2O_3 et Al_2O_3 – SiO_2 qui sont les moins thermodynamiquement favorables.

Il est à noter qu'aucune autre phase du binaire BaO – SiO_2 n'a été identifiée, ainsi qu'aucune phase oxyazotée (par exemple $BaSi_2O_2N_2$) ou azotée. De ce fait, l'azote peut i) avoir participé à la cristallisation en substituant les sites habituellement occupés par l'oxygène dans $Ba_4Si_6O_{16}$ et/ou β-$BaSiO_3$, ou ii) être resté dans la phase amorphe de ces vitrocéramiques. L'azote est un élément léger et il est difficile de l'observer par *EDS*, autrement dit d'autres analyses sont à prévoir pour mieux discerner le rôle de l'azote dans la cristallisation de ces matériaux, par exemple par *WDS* (Spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde) [371]. Néanmoins, il est probable que l'azote ait en effet intégré les phases cristallisantes, car une étude portée sur $Ba_4Si_6O_{16}$ avait démontré une solubilité de l'azote de l'ordre de 1 eq. % N dans cette phase [292].

Ainsi, la cristallisation volumique dans ces vitrocéramiques est bel et bien congruente. Si l'on souhaite conserver une cristallisation congruente du verre tout en contrôlant précisément la taille des cristaux, il sera privilégié de réaliser plutôt des traitements longs à basse température (857 °C). Par ailleurs, le but n'est pas simplement d'obtenir la plus grande intensité de mécanoluminescence en cristallisant au maximum l'échantillon : en effet, l'un des objectifs de cette thèse est de mieux comprendre divers phénomènes mécaniques dans les verres et les vitrocéramiques, il est donc nécessaire de conserver une certaine partie vitreuse dans ces matériaux.

En premier lieu, des temps de croissance de 3 h seront envisagés, mais il sera discuté ci-après que certains paramètres du traitement de cristallisation seront amenés à être modifiés. L'azote (introduit par Si_3N_4) a un triple rôle dans ces matériaux : il permet à la fois i) de réduire une majorité (> 95 %) de l'Eu^{3+} en Eu^{2+}, ii) de former des inclusions métalliques distribuées de manière homogène dans le verre, ce qui mène à une cristallisation uniforme et volumique du verre ainsi qu'à une augmentation de la densité de cristaux d'un facteur 1000, permettant alors de ne pas avoir à réaliser un traitement de nucléation, et iii) d'augmenter plusieurs des propriétés mécaniques.

2. 3. Taux de cristallisation

Un premier taux de cristallisation a été défini de manière à observer la mécanoluminescence de vitrocéramiques tout en conservant la transparence de l'échantillon. Ainsi, un échantillon de BSEH6 a été traité pendant 3 h à 857 °C sous atmosphère d'azote, et la vitrocéramique résultante a été appelée GC-857. Dans un échantillon parallélépipédique massif poli de dimensions 4x4x5 mm^3, la mécanoluminescence a pu être observée lors d'un essai de compression uniaxiale *Figure IV-27* :

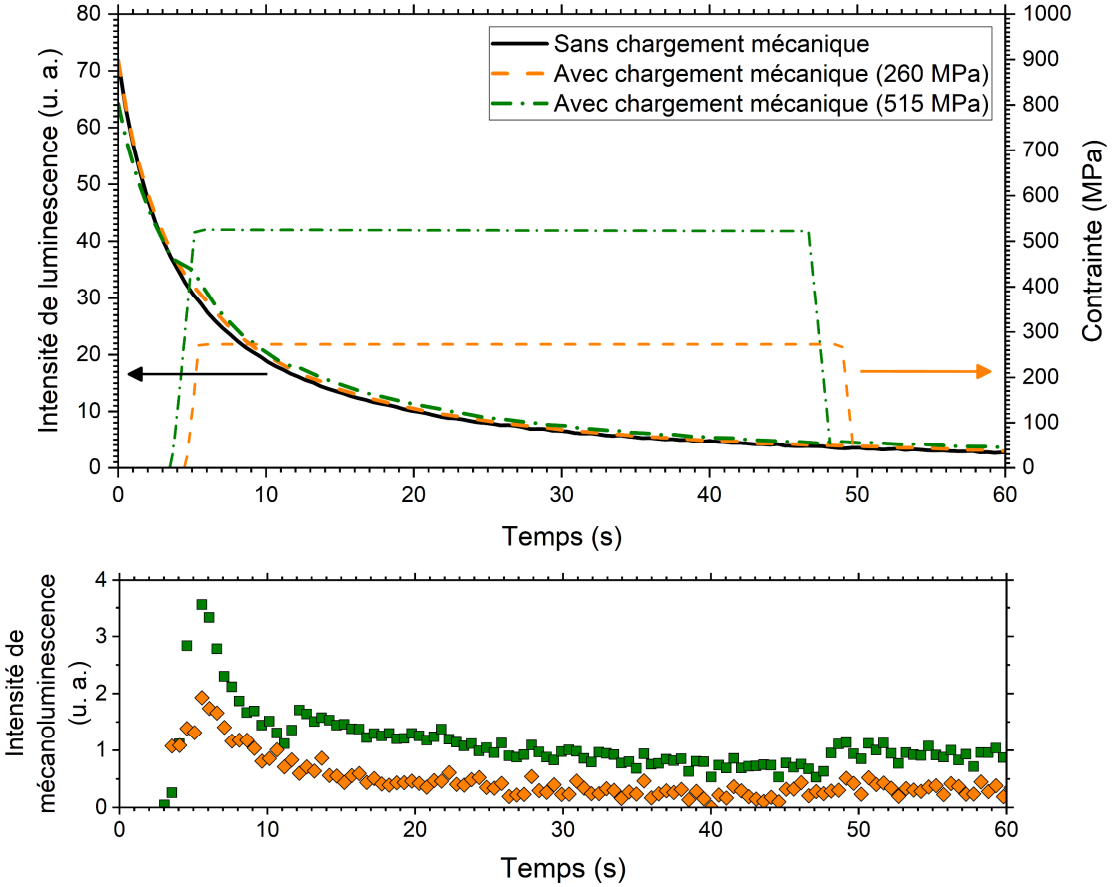

Figure IV-27 : Décroissance de l'intensité de luminescence de GC-857 sans contrainte mécanique (noir), et soumis à des contraintes de 260 (orange) et 515 MPa (vert) avec une vitesse de charge de 300 MPa·s^{-1}. La mécanoluminescence est représentée en dessous.

La mécanoluminescence peut ici être observée à des contraintes mécaniques bien supérieures à celles habituellement rapportées dans la littérature (≤ 100 MPa), du fait des hautes résistances à la compression qu'offrent les verres et les vitrocéramiques silicatés. Mais, même si la mécanoluminescence a pu être observée, l'intensité de cette dernière est très faible malgré l'application de contraintes et de vitesses de charges considérables. En effet pour un temps de traitement de 3 h à 857 °C, une grande partie de la vitrocéramique n'est pas cristallisée : verre résiduel aux joints de grains, entre les dendrites, etc. C'est pourquoi à la fois l'intensité de luminescence et l'intensité de mécanoluminescence sont bien plus petites que celles d'un cristal de même composition cationique étudié au *Chapitre III*.

Pour une étude quantitative de la mécanoluminescence, il est nécessaire d'accéder à une résolution plus élevée du phénomène, et c'est pourquoi ce taux de cristallisation va être abandonné. Ainsi, plusieurs traitements thermiques ont été appliqués au verre BSEH6 afin d'augmenter le taux de cristallisation des vitrocéramiques, soit en appliquant des températures plus élevées, soit des temps de traitement plus longs. Deux températures supplémentaires ont été choisies : i) 950 °C, la température du maximum de cristallisation T_c *Figure IV-28*, et ii) 1200 °C, une température significativement supérieure à T_c afin d'accroître considérablement les cinétiques de cristallisation, mais inférieure à la température de fusion de $Ba_4Si_6O_{16}$ [310].

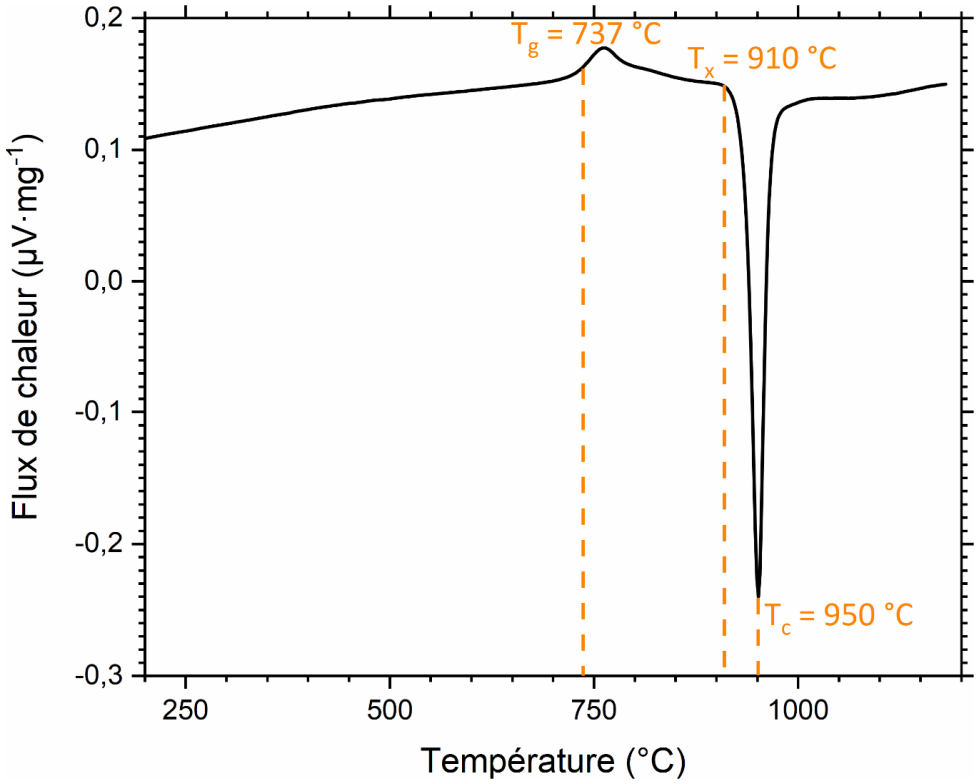

Figure IV-28 : Courbe de DSC obtenue pour le verre BSEH6. Différentes températures caractéristiques sont indiquées, dont T_x la température du début de cristallisation.

Étrangement, un temps de traitement de 56 h à T_c n'a pas mené à un taux de cristallisation drastiquement différent, et l'intensité de luminescence était similaire à celle de GC-857 *Figure IV-29*. En revanche, la finesse des pics observés par *DRX* indique que les traitements thermiques à 1200 °C ont permis d'atteindre des degrés de cristallisation bien plus grands, et ce pour des temps de traitements bien plus petits. Le temps optimum est de 10 minutes, ce qui permet de rapidement augmenter le taux de cristallisation de l'échantillon, et de limiter la cristallisation de $Ba_5Si_8O_{21}$ qui est observée pour des temps plus longs. Le mécanisme de cristallisation menant à la formation de cette phase (plutôt qu'à la formation de β-$BaSiO_3$) nous est inconnu. Il est à noter que la surface de l'échantillon se dégrade à mesure que le temps de traitement augmente, confortant alors le choix d'un temps de traitement de 10 minutes. La vitrocéramique résultante a alors été appelée GC-1200.

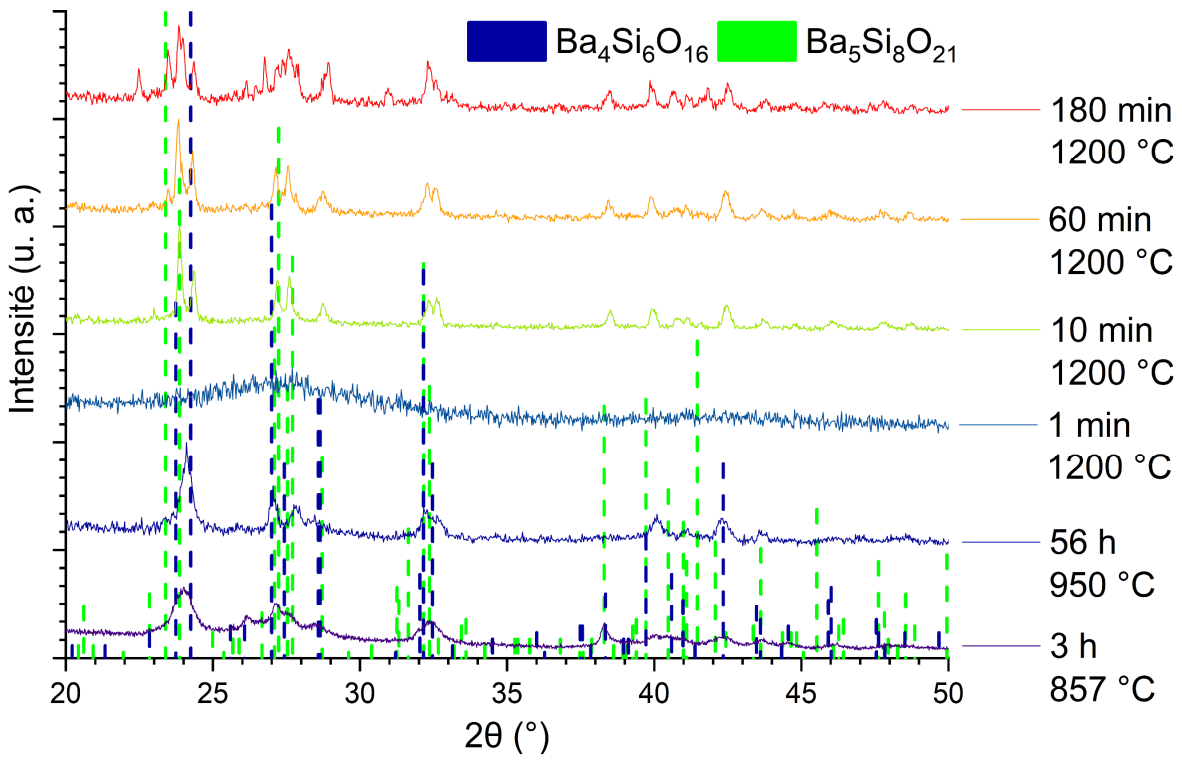

Figure IV-29 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres de vitrocéramiques issues de BSEH6 pour différents temps et températures de traitement.

Des clichés réalisés au *MEB* de GC-1200 sont représentés en *Figure IV-30*. Il semblerait qu'avec ce nouveau traitement thermique, les mécanismes de nucléation et de croissance de $Ba_4Si_6O_{16}$ sont identiques à ceux discutés précédemment : on observe toujours une cristallisation sous forme de sphérulites, composées de plusieurs dendrites. La différence se situe principalement sur le degré de cristallisation : les sphérulites ont atteint une taille plus grande (de l'ordre de 15 – 20 µm) jusqu'à se rencontrer entre elles. Passé ce point, la cristallisation s'est poursuivie entre les sphérulites, ainsi qu'entre les dendrites au sein de ces mêmes sphérulites.

Mais même si le degré de cristallisation est plus élevé, on peut tout de même encore relever une partie amorphe assez importante, que ce soit entre les dendrites, ou même encore parfois entre les sphérulites. Ce traitement à plus haute température a donc permis, à travers l'énergie thermique apportée, d'accroître le taux de cristallisation de cette vitrocéramique et ce avec des mécanismes de nucléation et de croissance similaires à ceux discutés plus tôt dans ce chapitre, sans pour autant éliminer entièrement la partie vitreuse du matériau.

Des affinements Rietveld ont été réalisés en utilisant uniquement la raie $K\alpha_1$ du cuivre (λ = 1,54056 Å) à l'aide d'un diffractomètre Empyrean, afin de déterminer dans GC-1200 i) la proportion de $Ba_5Si_8O_{21}$, mais aussi ii) la part de verre résiduel encore présent après le traitement de cristallisation [j].

[j] Je remercie sincèrement François Cheviré, Jean Rocherullé ainsi que Patricia Bénard-Rocherullé de l'*ISCR* (équipe Verres et Céramiques) pour l'aide que vous m'avez apportée dans cette partie.

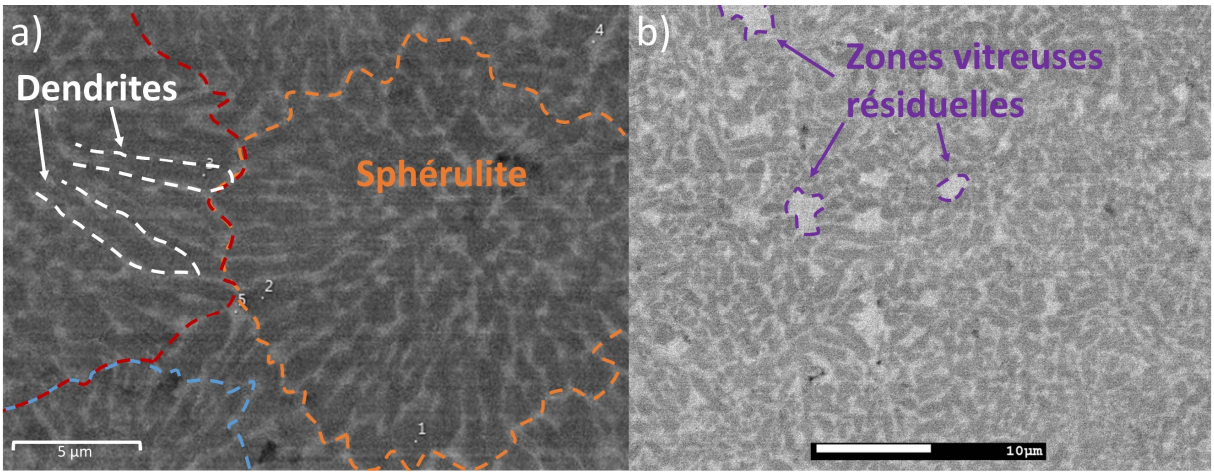

*Figure IV-30 : Clichés réalisés au MEB de GC-1200, où l'on peut relever **a)** des sphérulites interconnectées, et **b)** des zones vitreuses résiduelles.*

Pour ce faire, un échantillon de GC-1200 est réduit en poudre puis analysé par *DRX*. Le signal peut ensuite être affiné en connaissant les structures cristallographiques de $Ba_4Si_6O_{16}$ et $Ba_5Si_8O_{21}$ (fournies en *Annexes*). Les résultats sont représentés en *Figure IV-31*. Sans considérer la phase amorphe résiduelle, les proportions de $Ba_4Si_6O_{16}$ et de $Ba_5Si_8O_{21}$ sont respectivement de 92 et 8 wt. % (± 1 %).

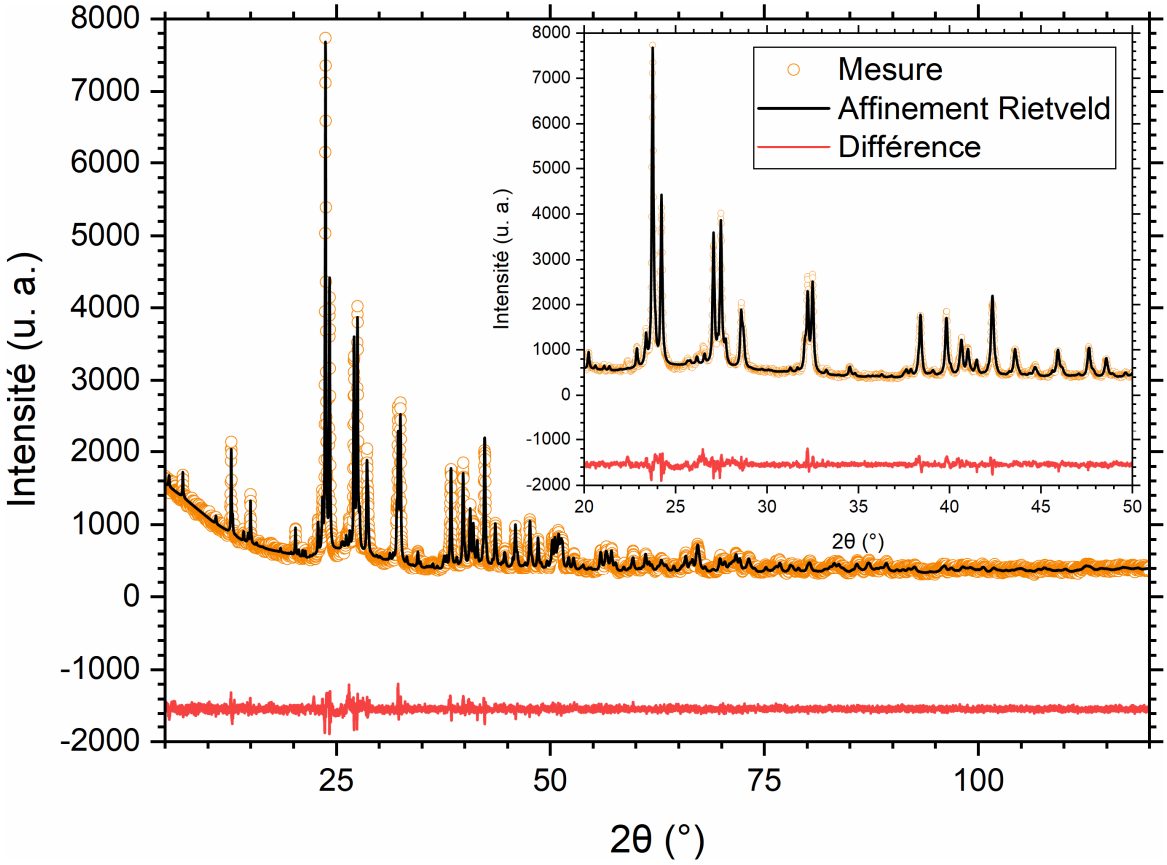

Figure IV-31 : Diagrammes de diffraction des rayons X de GC-1200 mesuré (orange) et affiné (noir). La différence est indiquée en rouge. R_{wp} = 18,8 %, X^2 = 1,68.

Puis, on peut quantifier la part de verre résiduel à l'aide d'un étalon interne (selon une méthode décrite en référence [136]). Le principe est d'introduire une quantité connue dudit étalon W_s (wt. %), puis de quantifier cet étalon à partir de l'affinement Rietveld R_s (wt. %). Ainsi, la quantité de phase amorphe résiduelle A_r (wt. %) peut être déterminée selon :

$$A_r = \frac{1 - \frac{W_s}{R_s}}{100 - W_s} \times 10^4 \qquad \text{(IV-5)}$$

Ici, on utilisera SnO_2 (Acros 99,9 %) comme étalon interne, préalablement calciné 2 h à 1400 °C, avec les paramètres cristallographiques issus de la référence [372]. En effet, le coefficient d'atténuation massique $\frac{\mu}{\rho}$ de ce dernier est très proche de la composition de GC-1200, avec $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{SnO_2}$ = 199,4 cm²·g^{-1} et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{GC-1200}$ = 200,6 cm²·g^{-1} respectivement [373]. De plus, SnO_2 présente des pics de diffractions à des positions suffisamment éloignées de ceux de $Ba_4Si_6O_{16}$ et $Ba_5Si_8O_{21}$.

Ainsi, cette méthode a permis d'estimer une quantité de verre résiduelle dans GC-1200 de l'ordre A_r = 56 ± 10 %. Il n'a pas été possible d'appliquer cette approche à GC-857, car ce matériau présente des pics de diffractions bien trop diffus. Néanmoins, l'ordre de grandeur de A_r semble cohérent avec les clichés réalisés au *MEB*, où plusieurs zones amorphes pouvaient être observées en différents points du matériau, que ce soit aux joints de grains entre les sphérulites, ou entre les dendrites au sein de ces dernières.

Quelques propriétés des matériaux synthétisés dans ce chapitre sont listées dans le *Tableau IV-3*, et comparées à l'un des verres du *Chapitre II* présentant le même taux d'azote :

Matériau	eq. % N mesuré	ρ (g·cm^{-3})	E (GPa)	ν (–)	H (GPa)
Verre BAS6	5,2 ± 0,5	3,872 ± 0,001	73 ± 1	0,283 ± 0,002	6,5 ± 0,2
Verre BSEH6	5,1 ± 0,5	4,112 ± 0,001	77 ± 1	0,286 ± 0,002	6,5 ± 0,2
Vitrocéramique GC-1200	5,2 ± 0,5	4,076 ± 0,001	85 ± 1	0,277 ± 0,002	5,8 – 6,3 ± 0,2

Tableau IV-3 : Différentes données et propriétés du verre BSEH6 et de la vitrocéramique GC-1200. Les données du verre BAS6 du Chapitre II sont indiquées pour comparaison.

On peut avant tout relever que les taux en azote sont similaires entre les verres BAS6 et BSEH6, et la vitrocéramique GC-1200 : le traitement thermique sous atmosphère d'azote a permis de ne pas perdre l'azote incorporé dans le matériau. Par ailleurs, les taux de Eu^{2+}/Eu sont similaires entre le verre et la vitrocéramique, et sont de 92,9 ± 1,2 % et 94,3 ± 1,4 % respectivement (déterminés par spectroscopie Mössbauer). Ces valeurs sont très proches de ce qui était attendu d'après les mesures de spectroscopie Mössbauer (~ 95 %, voir *Figure IV-3*), de par la quantité de Si_3N_4 introduite dans ces matériaux.

Ici, la masse volumique du verre est plus élevée que celle de la vitrocéramique. Ceci est peu fréquent, mais il arrive pour certaines compositions que l'arrangement atomique dans le verre est plus compact que dans le cristal de même composition.

Les propriétés mécaniques des verres BAS6 et BSEH6 sont assez proches. Elles sont légèrement plus élevées dans le cas de BSEH6, potentiellement dû à la grande force du champ cationique qu'offrent les terres rares. Néanmoins, le rôle des terres rares et de l'aluminium n'est pas le même dans ces verres (ici, l'aluminium est principalement un formateur de réseau, voir *Chapitre II*), et l'on ne peut pas résumer ces changements de propriétés mécaniques à ce simple point. Conséquemment, cela mène lors de la cristallisation de BSEH6 à une diminution du coefficient de Poisson, mais aussi à une augmentation du module d'élasticité (+ 10 %) ainsi qu'à une légère diminution de la dureté. Par ailleurs, on ne peut pas attribuer à GC-1200 une seule valeur de dureté : en effet, la taille de l'empreinte est suffisamment grande (> 15 µm) pour solliciter des régions différentes du matériau, par exemple deux sphérulites et un joint de grain, ou bien une seule sphérulite. Ainsi, la valeur de la dureté qui va être mesurée va directement dépendre de la microstructure de la zone indentée.

Le comportement de la luminescence en fonction du temps est très similaire entre le cristal BSEH du *Chapitre III* et la vitrocéramique GC-1200 *Figure IV-32*. Il semblerait donc que la part de $Ba_5Si_8O_{21}$ est soit suffisamment faible, soit similaire à celle présente dans le cristal BSEH, ce qui fait que son incidence sur la décroissance de la luminescence est négligeable.

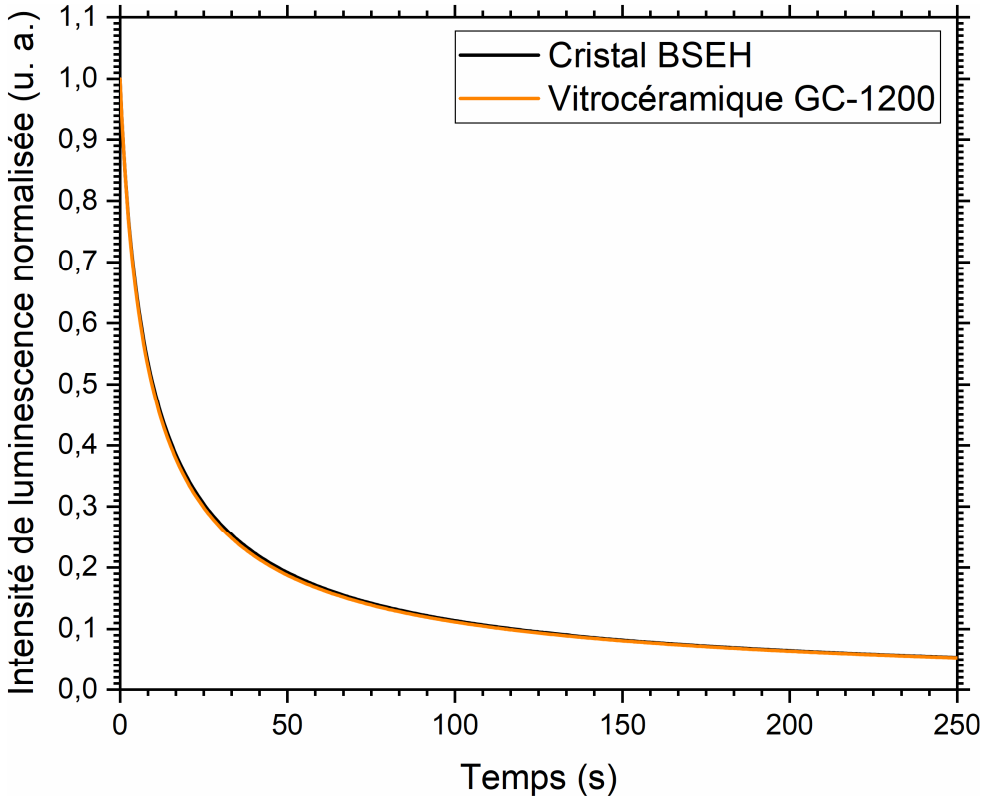

Figure IV-32 : Intensité de luminescence en fonction du temps du cristal BSEH et de la vitrocéramique GC-1200, de mêmes compositions cationiques.

Sachant que la luminescence est directement liée aux défauts ponctuels présents dans les phases cristallisées et à leur incidence sur les niveaux d'énergie dans la bande interdite, on peut en déduire que la nature des pièges dans les phases cristallisées de BSEH et GC-1200 est identique (profondeur et distribution de pièges), et l'on pourra alors plus tard discuter du mécanisme de mécanoluminescence de GC-1200 à partir des informations obtenues sur le cristal BSEH.

La vitrocéramique GC-857 n'est pas représentée, car son intensité est bien trop faible pour des temps > 50 s, ce qui rend l'interprétation hasardeuse. Il est difficile de conclure avec cette figure si GC-1200 est aussi intense que le cristal de même composition cationique BSEH, car GC-1200 se présente sous la forme d'un échantillon massif tandis que le cristal BSEH est dispersé dans une résine époxy.

Enfin, on peut voir que la mécanoluminescence de GC-1200 est bien plus intense et donc mieux résolue que celle de GC-857, ce qui va permettre de faciliter l'interprétation des résultats tout en soumettant l'échantillon à des contraintes mécaniques plus faibles que dans le cas de GC-857, afin de diminuer la probabilité de rupture de l'éprouvette *Figure IV-33*. Par ailleurs, on peut remarquer que le comportement de la mécanoluminescence du cristal BSEH et de la vitrocéramique GC-1200 sont identiques.

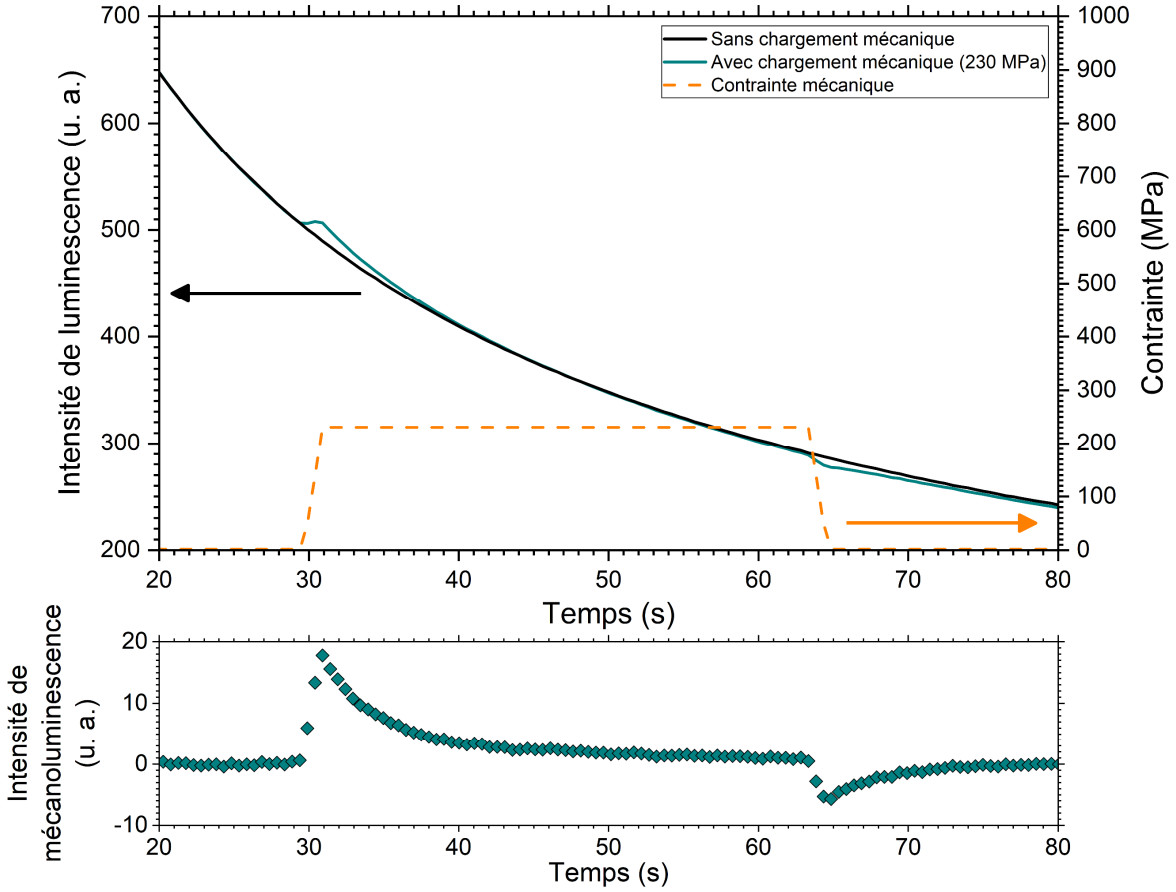

Figure IV-33 : Luminescence et mécanoluminescence d'un échantillon massif de GC-1200 lors d'un essai de compression uniaxiale.

3. Mécanoluminescence

3. 1. Élasto-mécanoluminescence

3. 1. 1. Compression uniaxiale

L'élasto-mécanoluminescence de GC-1200 a d'abord été étudiée à travers des essais de compression uniaxiale sur un parallélépipède de dimensions 4x4x5 mm^3, avec différentes vitesses de charge, afin de mieux comprendre les mécanismes de mécanoluminescence en jeu. Dans cet essai et pour cette géométrie d'échantillon, l'ensemble du matériau est soumis à la même contrainte mécanique en tout point. Les résultats sont présentés en *Figure IV-34* :

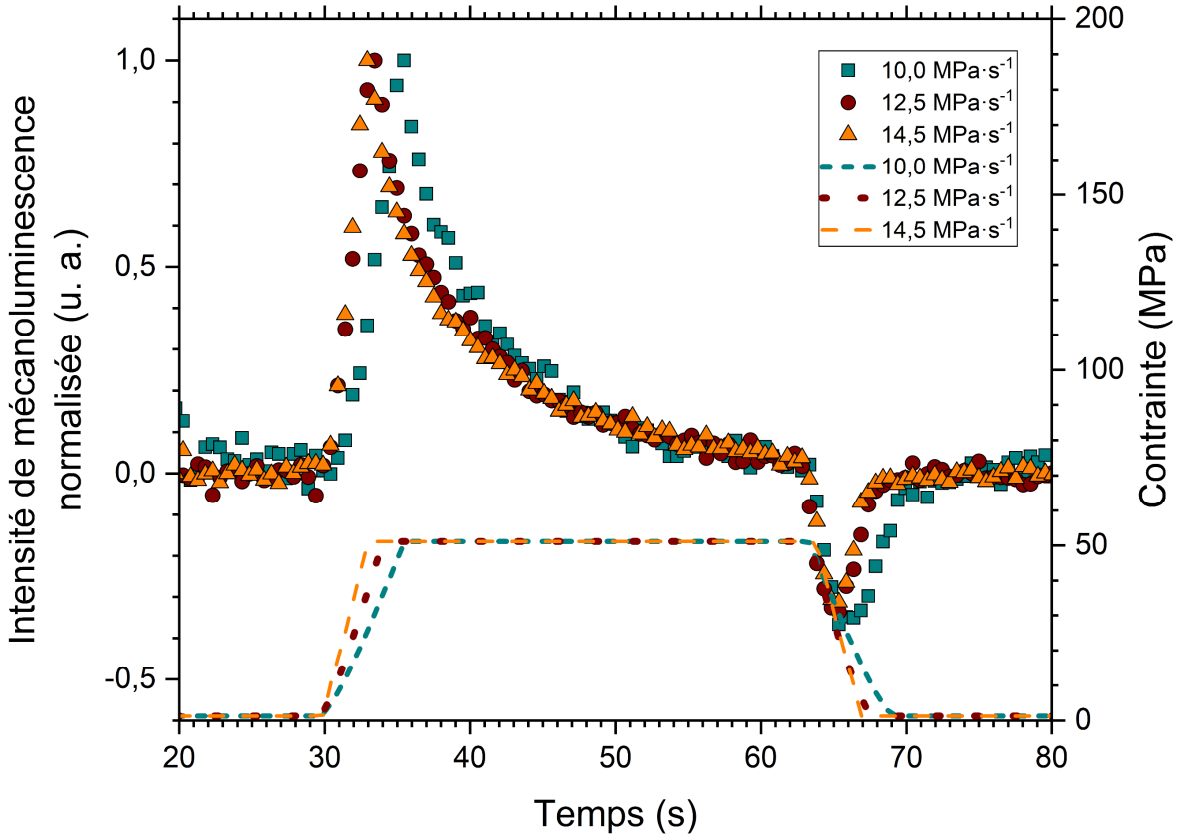

Figure IV-34 : Intensité de mécanoluminescence normalisée de GC-1200 pour différentes vitesses de charge jusqu'à une contrainte de 51,1 MPa. La charge est maintenue pendant 30 secondes.

Tout d'abord, on peut remarquer que de la même manière que pour un composite constitué de particules mécanoluminescentes $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} dispersées dans un verre de phosphate, l'intensité de mécanoluminescence à la charge est directement proportionnelle à la puissance mécanique *Figure IV-35* [312]. De manière assez similaire à ce qui a pu être noté pour de nombreux matériaux mécanoluminescents, il semblerait qu'il faille franchir une contrainte mécanique minimum avant de pouvoir observer la mécanoluminescence, qui serait alors une sorte de barrière ou de seuil à franchir. La contrainte et la puissance mécanique sont directement liées, et l'on n'observe aucune mécanoluminescence avant ~ 1000 $W \cdot m^{-3}$.

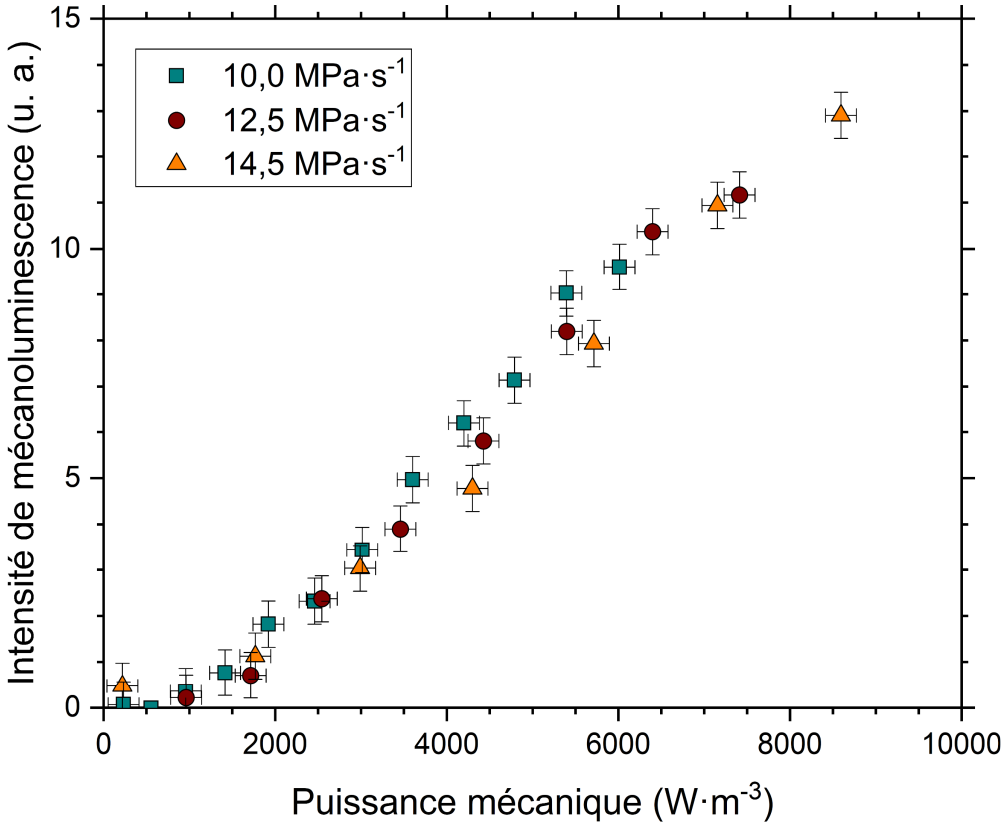

Figure IV-35 : Relation entre l'intensité de mécanoluminescence et la puissance mécanique à la charge de GC-1200, pour différentes vitesses de charges avec une contrainte finale de 51,1 MPa.

Les pièges responsables de la mécanoluminescence sont peu profonds, et c'est pourquoi l'intensité de mécanoluminescence à la charge est d'autant plus petite que la charge est appliquée tardivement : autrement dit, les pièges se vident bel et bien graduellement avec le temps *Figure IV-36 a)*. De la même manière, l'intensité de mécanoluminescence à la décharge est moindre à mesure que le temps de maintien de la contrainte augmente (ici de 30 à 180 s) *Figure IV-36 b)*. On peut donc observer que les porteurs de charge impliqués dans les mécanismes de mécanoluminescence se recombinent avec le centre luminescent i) graduellement avec le temps, et ii) lors de l'application d'une contrainte mécanique *Figure IV-36 c)*. Quels que soient les mécanismes de mécanoluminescence en jeu à la charge et à la décharge, il s'agit ici d'élasto-mécanoluminescence.

Dans le composite particulaire cité précédemment, il avait été supposé qu'une population de pièges C_2 se formait lors de l'application d'une contrainte mécanique. Ainsi, si l'échantillon était mis sous charge lors de son excitation par des UVs, la décharge après l'arrêt de la source d'excitation menait à une augmentation de l'intensité de mécanoluminescence correspondant au vidage de ces pièges. Dans le cas de GC-1200, le comportement de la mécanoluminescence à la décharge est identique que l'échantillon soit chargé ou non lors de son excitation : il n'existe alors pas de pièges se formant sous charge dans $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+} *Figure IV-37*.

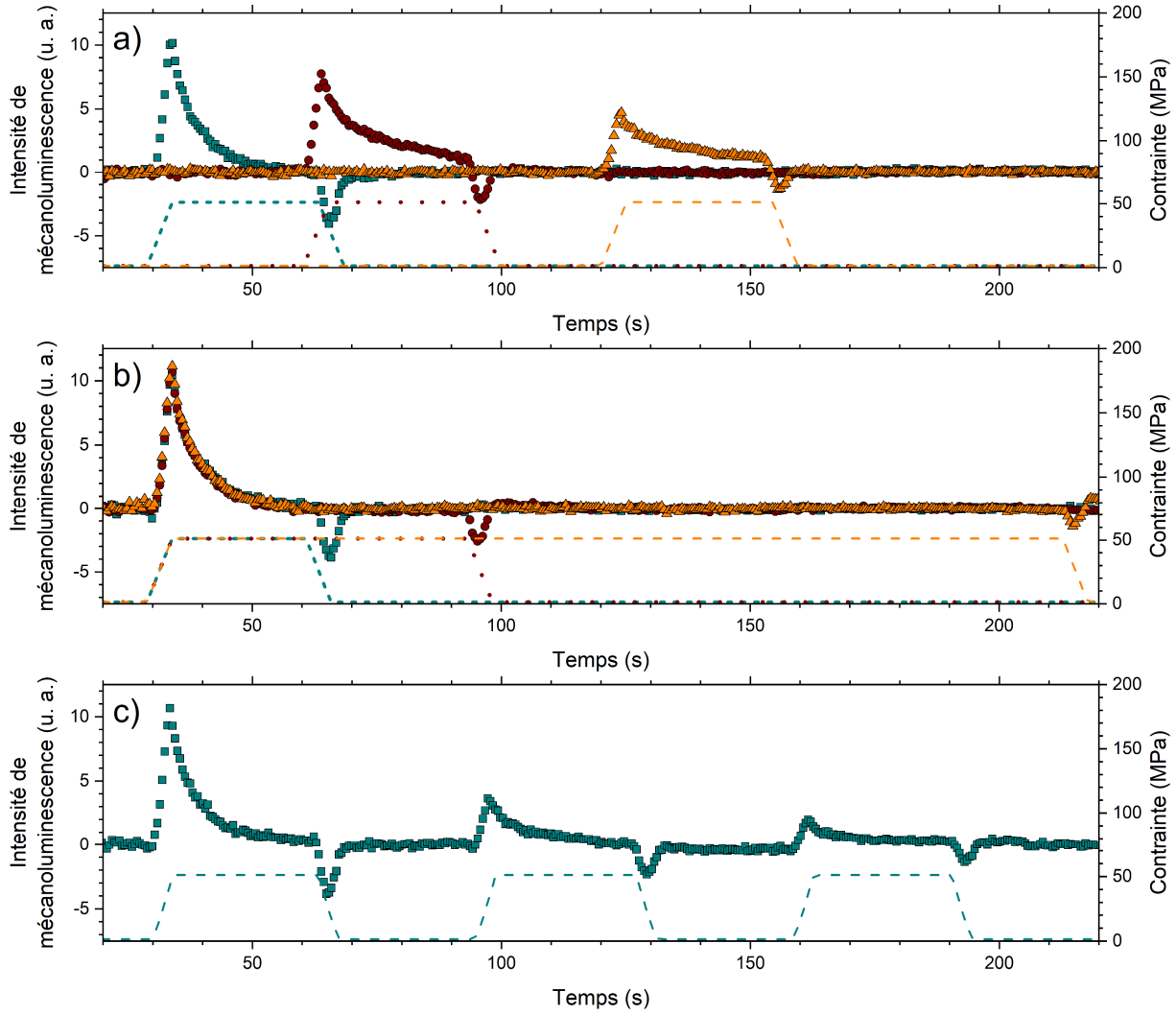

Figure IV-36 : ***a)*** *Mécanoluminescence de GC-1200 mesurée avec différents délais avant l'application de la charge.* ***b)*** *Mécanoluminescence de GC-1200 mesurée avec différents temps de maintien de la charge.* ***c)*** *Essais cycliques de mécanoluminescence de GC-1200. Les différents essais ont été réalisés avec une vitesse de charge de 12,5 MPa·s^{-1} jusqu'à une contrainte finale de 51,1 MPa.*

Il est aussi possible d'étudier l'élasto-mécanoluminescence de GC-1200 en température, ce qu'on pourrait appeler de la « thermo-mécanoluminescence », en plaçant sur la machine d'essai un élément chauffant. L'enceinte n'étant pas parfaitement isolée, seule une petite gamme de température a pu être étudiée, de 20 à 50 °C.

Néanmoins, on peut observer que l'intensité de mécanoluminescence augmente graduellement avec la température, car l'apport d'énergie thermique permet de plus facilement dépiéger les porteurs de charge *Figure IV-38*. La gamme des températures étudiées est trop petite pour distinguer exactement la dépendance de l'intensité de la mécanoluminescence à la température, mais il avait été proposé qu'il existait une relation d'Arrhenius entre l'intensité de mécanoluminescence et la température [286].

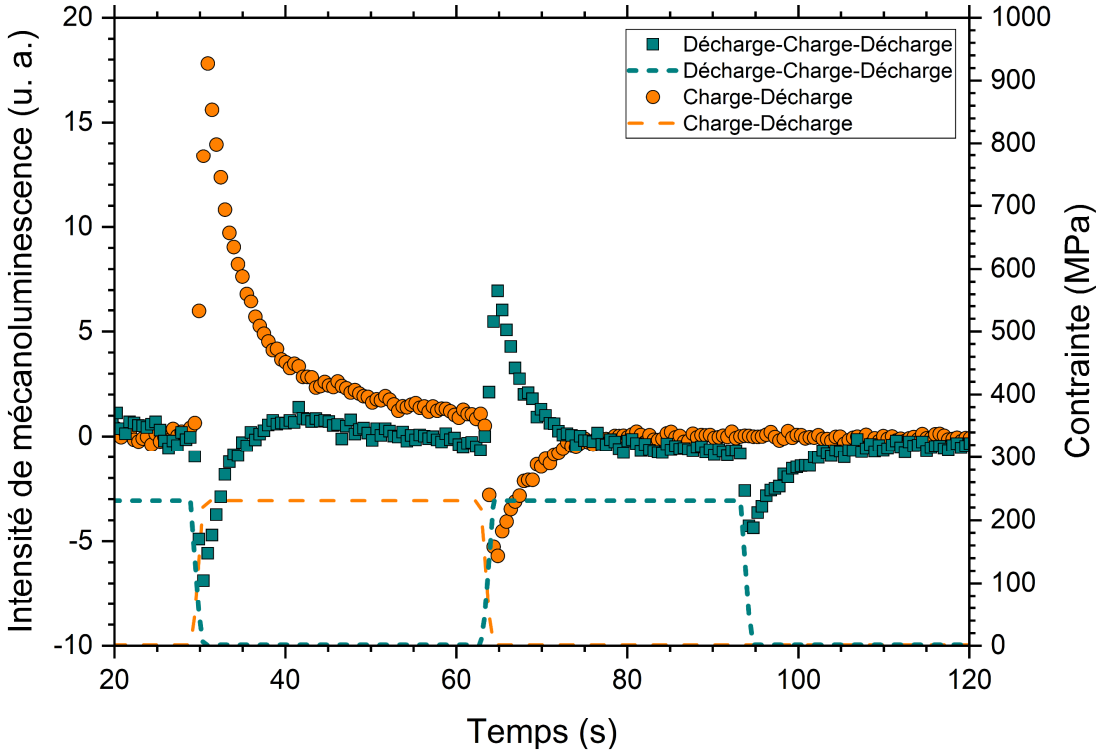

Figure IV-37 : Mécanoluminescence de GC-1200 lorsque l'échantillon est chargé mécaniquement (bleu) ou non (orange) lors de son excitation aux UVs.

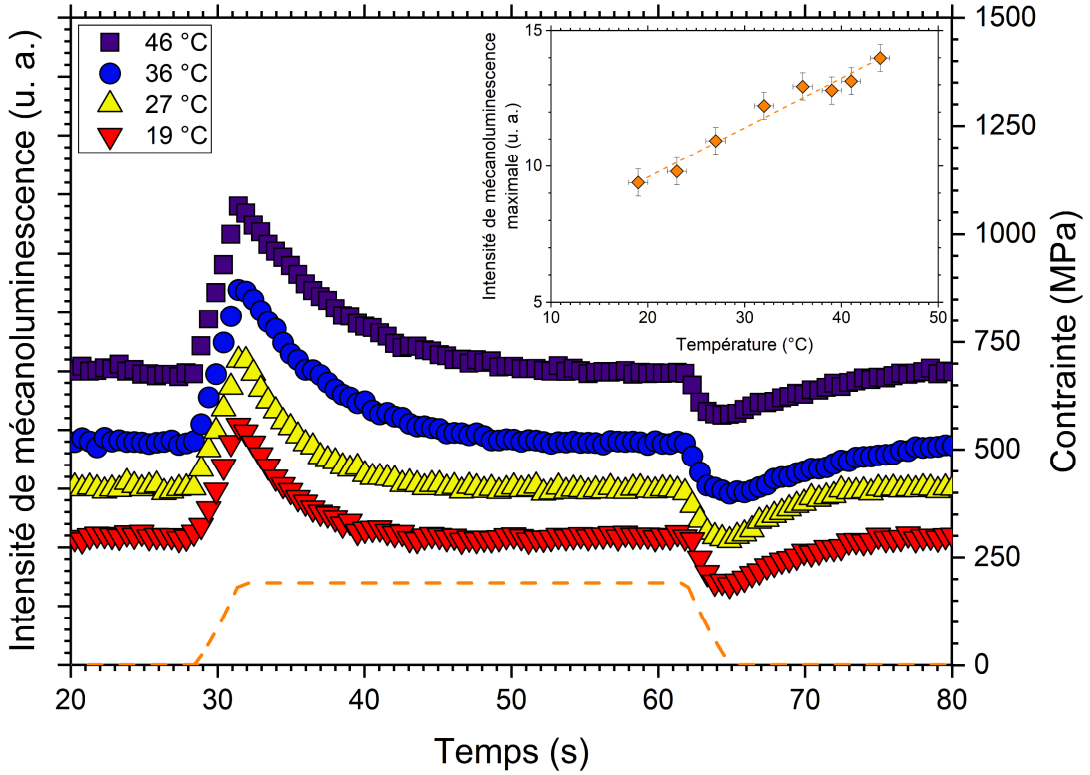

Figure IV-38 : Mécanoluminescence de GC-1200 pour des essais réalisés à différentes températures. L'encart représente l'intensité de mécanoluminescence maximale pour chacun de ces essais.

Afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu lors de la décharge de l'échantillon, d'autres essais de compression uniaxiale ont été réalisés non pas sur un échantillon massif de GC-1200, mais sur un échantillon massif d'un composite GC-1200/époxy. En effet, le comportement de la mécanoluminescence à la décharge peut être mieux compris avec des vitesses de chargement ou de déchargement $\dot{\sigma}$ plus petites, mais comme l'intensité de mécanoluminescence est proportionnelle à la puissance mécanique $P_m = \frac{\sigma\dot{\sigma}}{E}$, on observe expérimentalement un signal moins intense et moins résolu. Pour conserver un signal exploitable, l'intensité de mécanoluminescence peut être augmentée en dispersant ce matériau dans une résine époxy, qui présente un module d'élasticité E plus petit, permettant donc d'accéder à une puissance mécanique plus grande.

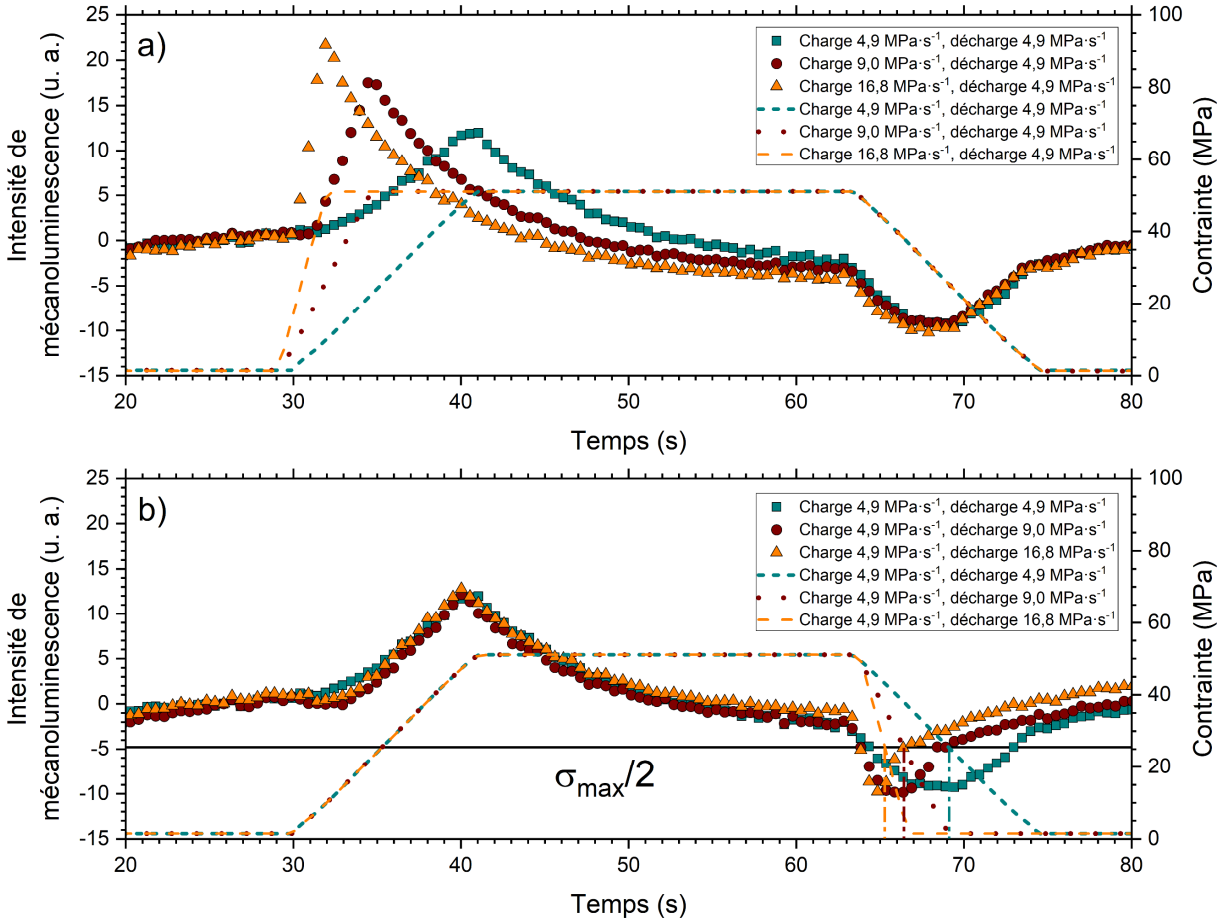

*Figure IV-39 : **a)** Mécanoluminescence du composite GC-1200/époxy pour différentes vitesses de charge, avec une vitesse de décharge de 4,9 MPa·s^{-1}. **b)** Mécanoluminescence du composite GC-1200/époxy pour une même vitesse de charge de 4,9 MPa·s^{-1}, mais avec différentes vitesses de décharge.*

Des essais de compression uniaxiale ont été réalisés sur un parallélépipède d'un composite GC-1200/époxy de dimensions 4x4x5 mm^3, pour différentes vitesses de charge ou de décharge *Figure IV-39*. On peut noter en premier lieu que le comportement de la mécanoluminescence à la décharge ainsi que son intensité sont identiques (quoique cette dernière diminue légèrement), quelle que soit la vitesse de charge : il semble alors que l'histoire de contrainte qu'a subie l'échantillon ne modifie que très peu le comportement de la mécanoluminescence à la décharge.

Toutefois, on peut surtout relever que le comportement de la mécanoluminescence à la décharge diffère profondément de celui observé à la charge. En effet, il apparaît que la plus petite intensité de mécanoluminescence à la décharge se situe au moment où la contrainte que subit le matériau est égale à la moitié de la contrainte maximale σ_{max} qui lui a été appliquée. Ainsi, la mécanoluminescence à la décharge est décrite par i) une diminution brutale de l'intensité lorsque la contrainte appliquée varie de σ_{max} à $\frac{\sigma_{max}}{2}$, ii) suivie d'une augmentation plus lente de l'intensité de $\frac{\sigma_{max}}{2}$ à σ = 0 Pa, où finalement l'intensité de mécanoluminescence est égale à 0 quand σ = 0 Pa. Par ailleurs si la décharge est réalisée en deux temps (de σ_{max} à $\frac{\sigma_{max}}{2}$, puis après un maintien de la charge pendant quelques secondes de $\frac{\sigma_{max}}{2}$ à σ = 0 Pa), ce même comportement est observé à la première et à la seconde décharge. Ceci pourrait sous-entendre i) que la profondeur des pièges varie deux fois plus rapidement à la décharge qu'à la charge, même si la vitesse de décharge est identique à celle de la charge, ou bien ii) qu'une partie des porteurs de charge se déplace d'un piège à un autre, mais il faudrait pour cela que les lacunes soient relativement proches les unes des autres dans le cristal, et ceci n'est donc qu'une hypothèse.

3. 1. 2. Flexion trois points

D'autres essais peuvent aussi révéler la mécanoluminescence de GC-1200, comme notamment un essai de flexion trois points. Le matériau va ici être sollicité en compression proche de la poutre centrale, mais en traction à l'opposé de cette poutre. Si l'on considère que les coordonnées au centre de l'éprouvette sont x = y = 0, et que l'on fait abstraction des contraintes au voisinage des zones de contact, alors on peut représenter le champ de contrainte σ_{xx} généré lors de cet essai selon [374] :

$$\sigma_{xx} = -\frac{3P}{WB^3}(S - 2x)y \qquad \text{(IV-6)}$$

avec P la force appliquée, W la largeur de l'éprouvette, B sa hauteur et S l'écart entre les deux poutres supportant l'éprouvette. Pour une éprouvette de dimensions 13x4x2 mm^3 avec S = 10 mm, le champ de contrainte est représenté en *Figure IV-40*. Pour la suite de l'étude, les contraintes seront représentées en valeur absolue.

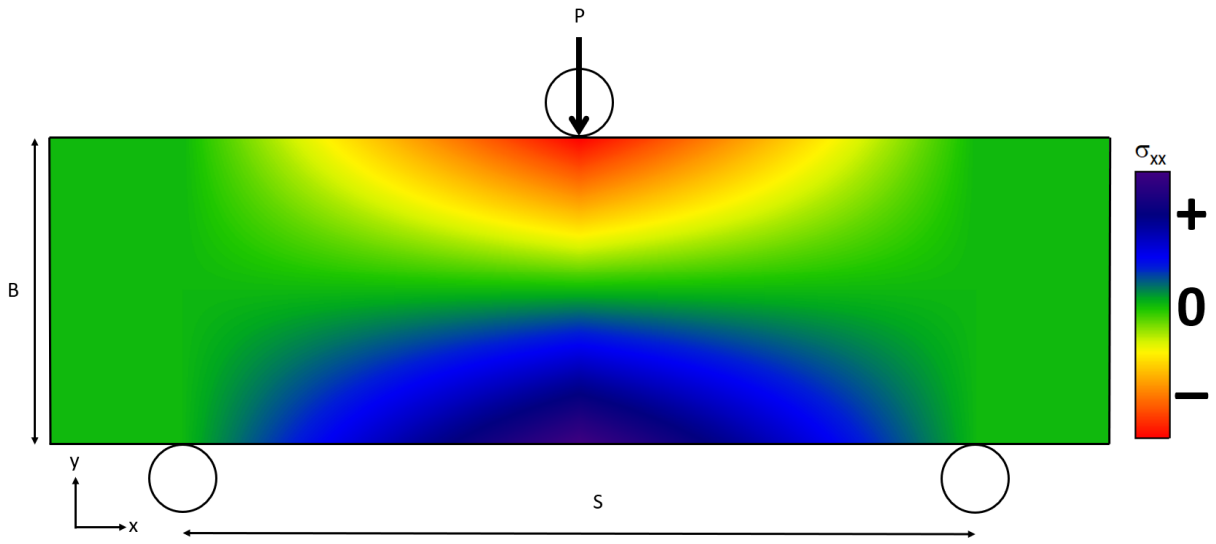

Figure IV-40 : Champ de contrainte σ_{xx} en flexion trois points. Les contraintes de compression sont représentées en rouge, et les contraintes de traction en bleu.

Les contraintes les plus grandes se situent sous le barreau central, en surface du matériau. Ainsi, on peut réaliser différents essais de flexion sur GC-1200, avec différentes contraintes maximales et vitesses de charge. Par simplicité, seule la contrainte mécanique maximale est représentée en *Figure IV-41* :

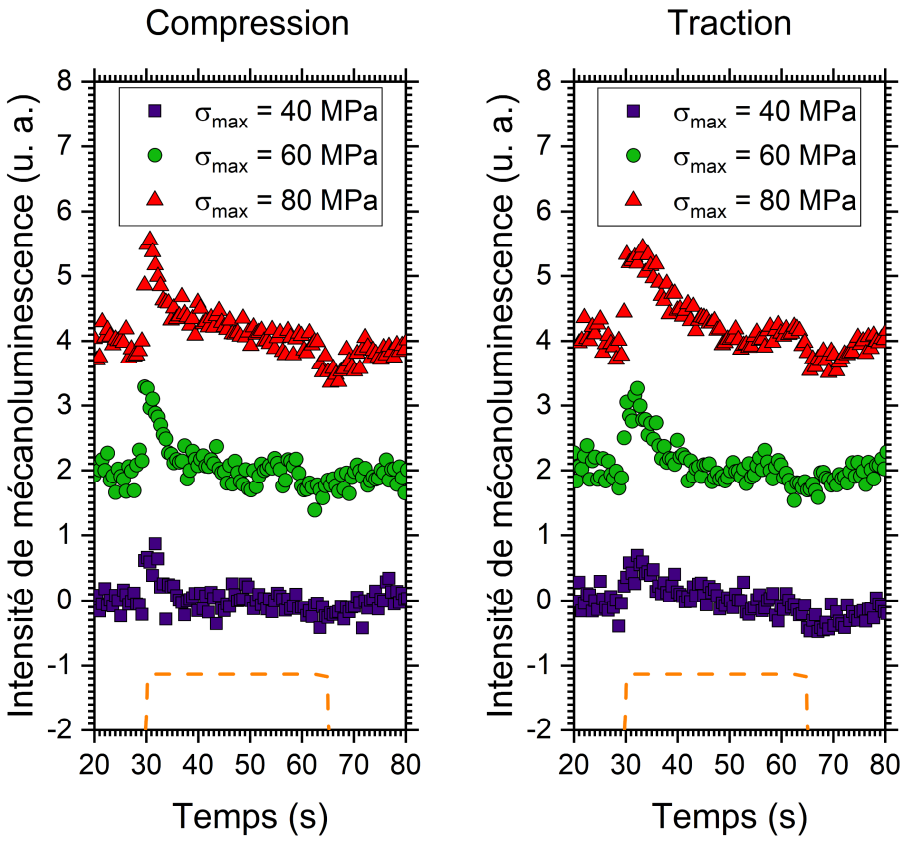

Figure IV-41 : Mécanoluminescence de GC-1200 lors d'un essai de flexion, en fonction de la nature de la contrainte. La contrainte appliquée est représentée en pointillés.

On peut relever que le comportement de la mécanoluminescence est identique à celui observé lors d'un essai de compression uniaxiale. De la même manière, l'intensité de mécanoluminescence est directement fonction de la contrainte mécanique appliquée. Néanmoins, l'intensité de mécanoluminescence est plus petite que lors d'essais de compression, car les contraintes mécaniques sont plus localisées lors d'un essai de flexion trois points, mais aussi car en flexion il n'est pas possible d'atteindre des contraintes mécaniques aussi élevées qu'en compression dans le cas de vitrocéramiques oxyazotées : pour GC-1200 la contrainte à rupture en flexion est de 115 MPa, là où des contraintes > 250 MPa ont pu être atteintes en compression sans rupture de l'échantillon.

L'intensité de mécanoluminescence est similaire entre les régions en compression et celles en traction. Autrement dit, quelle que soit la nature de la contrainte mécanique (compression ou traction), et donc quels que soient les changements structurels induits dans $Ba_4Si_6O_{16}$, les mécanismes de mécanoluminescence en jeu semblent être identiques.

Cet essai permet aussi de quantifier le champ de contrainte en différentes régions de l'éprouvette : la mécanoluminescence étant d'autant plus grande que la contrainte est élevée, on peut mesurer l'intensité de mécanoluminescence en différents points de l'éprouvette afin de représenter le champ de contraintes *Figure IV-42*. Néanmoins, l'intensité de mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+} est trop petite pour représenter le champ de contrainte avec une grande résolution (~ 50 µm²). D'autres matériaux présentant une mécanoluminescence plus intense sont à considérer pour accroître la résolution du champ de contrainte dans différents essais mécaniques, et ce particulièrement pour des petites contraintes mécaniques.

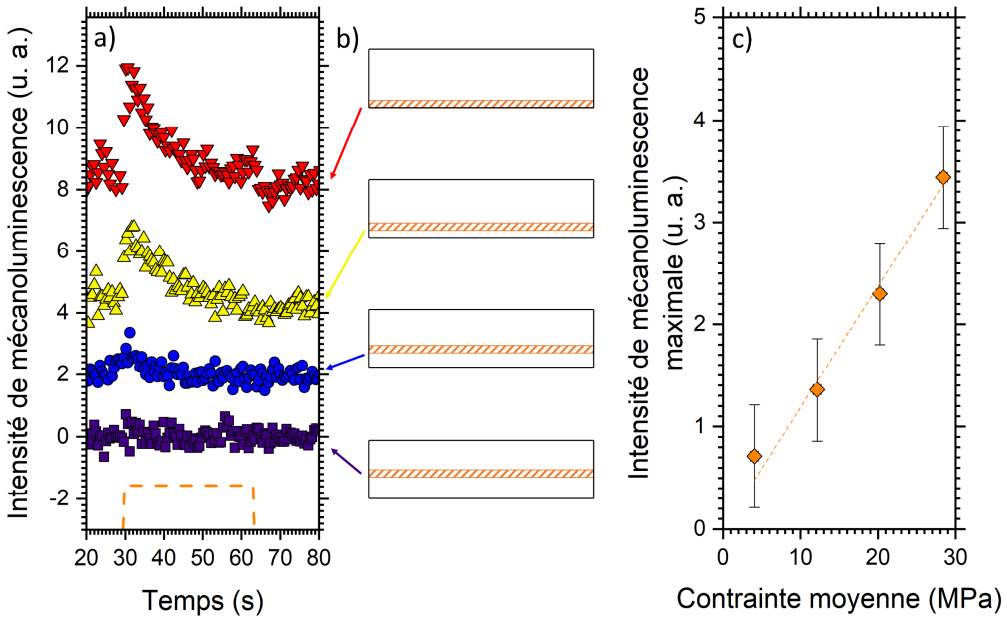

Figure IV-42 : ***a)*** *Intensité de mécanoluminescence de GC-1200 lors d'un essai de flexion mesurée en différents points.* ***b)*** *Zone où la mécanoluminescence est quantifiée (en orange).* ***c)*** *Intensité de mécanoluminescence maximale de GC-1200 mesurée en différents points.*

3. 1. 3. Pression isostatique

Il avait été déterminé dans $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} que la nature de la contrainte mécanique avait une incidence sur les mouvements des profondeurs des pièges. Plus précisément, certains pièges n'étaient sensibles qu'à des contraintes de cisaillement. Il est alors pertinent d'étudier cela dans le cas de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}, en utilisant un équipement permettant de soumettre GC-1200 à de hautes pressions de manière isotrope et donc de s'affranchir des contraintes de cisaillement (par opposition aux essais de compression uniaxiale). Pour ce faire, une éprouvette de GC-1200 de dimensions 4x4x0,5 mm^3 est placée dans une cellule, dans laquelle va être introduit un gaz d'hélium jusqu'à atteindre différentes pressions. Une fenêtre en saphir permet d'observer l'échantillon en temps réel. De la même manière que lors des essais de compression uniaxiale, différents essais ont été réalisés et la mécanoluminescence de GC-1200 a pu à nouveau être observée *Figure IV-43* [k] :

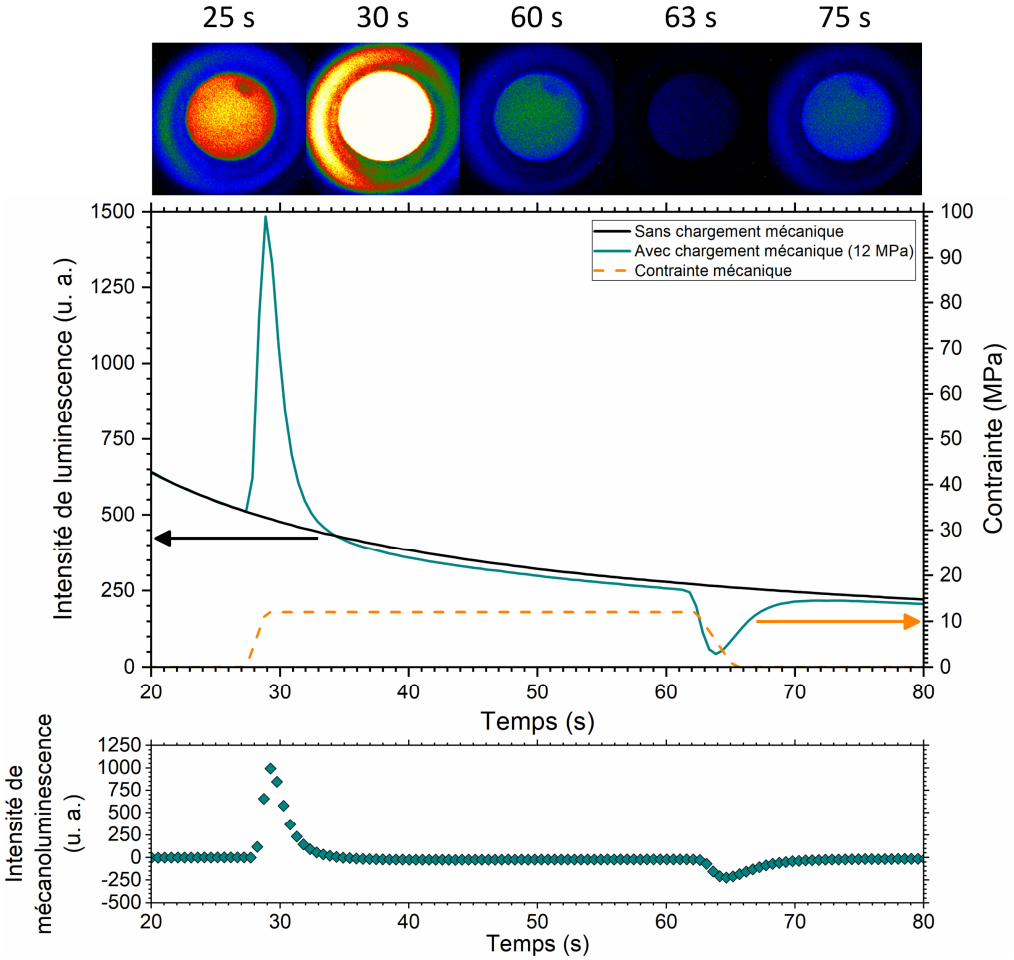

Figure IV-43 : Luminescence et mécanoluminescence de GC-1200 lors d'un essai sous pression isostatique, avec une vitesse de charge de 7,8 MPa·s^{-1}. Des images capturées par la caméra représentent la luminescence de l'échantillon à différents moments de l'essai.

[k] Ces essais ont été réalisés à l'*IPR*, grâce au montage expérimental et avec l'aide de Nicolas Godin, Thomas Gauthier et Roman Bertoni. Je les remercie d'avoir mis cette installation à notre disposition.

Même si le comportement de la mécanoluminescence est identique à ce qui a pu être observé précédemment, on peut relever une différence frappante : bien que les vitesses de charge soient comparables (de l'ordre de la dizaine de $MPa \cdot s^{-1}$), et que la contrainte mécanique maximale soit plus petite, l'intensité de mécanoluminescence est de l'ordre de 100 fois plus intense que ce qui a été observé lors d'essais de compression uniaxiale ! Cette intensité de mécanoluminescence est comparable à celle de $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}. Cela suggère donc un rôle bien plus important de la pression isostatique sur les profondeurs des pièges par rapport à celui du cisaillement dans $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}, voire même à un effet inhibiteur du cisaillement : on rappelle qu'une expérience en sollicitation uniaxiale peut être vue comme la superposition d'un champ hydrostatique (pression) et d'un cisaillement.

À nouveau, l'intensité de mécanoluminescence est d'autant plus grande que la contrainte mécanique et la vitesse de charge sont grandes *Figure IV-44*. Plusieurs similarités avec les essais de compression uniaxiale peuvent être observées, dont notamment i) une intensité positive de mécanoluminescence à la charge suivie d'une intensité négative de mécanoluminescence à la décharge, et ii) le minimum d'intensité à la décharge est observé quand $\sigma = \frac{\sigma_{max}}{2}$ (voir *Figure IV-39*). De la même manière, l'intensité de mécanoluminescence diminue quand le délai avant l'application de la contrainte mécanique augmente, ou quand l'éprouvette est soumise successivement à plusieurs cycles de chargements mécaniques *Figure IV-45*. Enfin, aucun changement dans le comportement de la mécanoluminescence n'est observé si l'échantillon est sous pression lors de son excitation par des UVs.

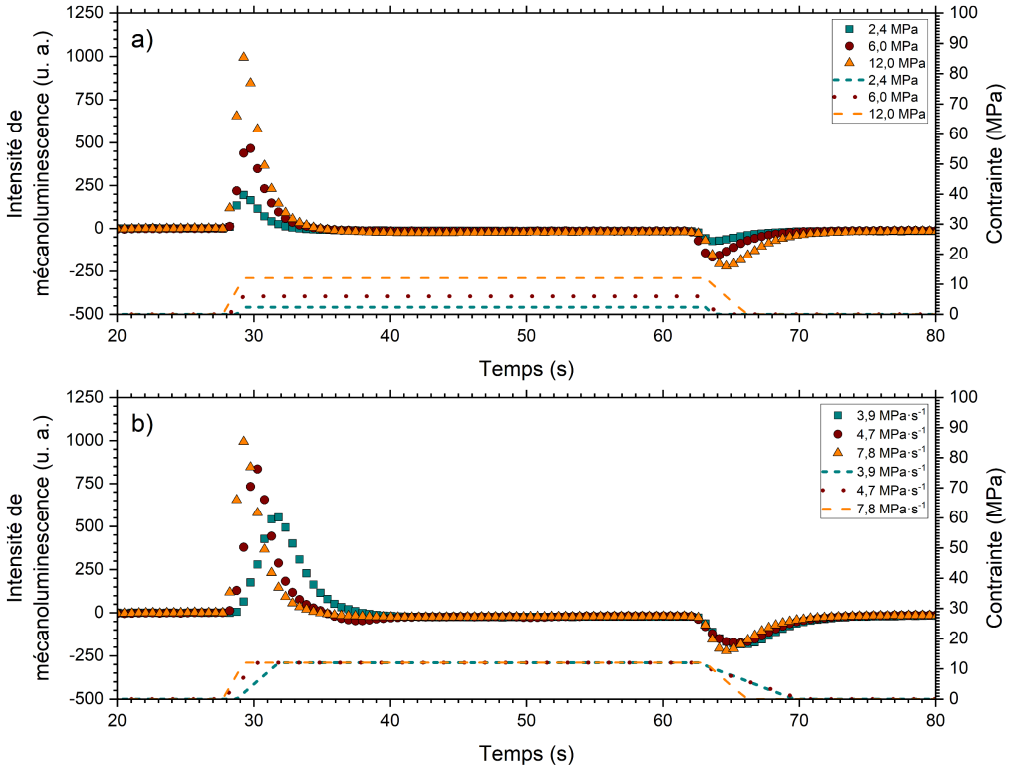

Figure IV-44 : Mécanoluminescence de GC-1200 lors d'essais sous pression isostatique ***a)*** *pour différentes contraintes mécaniques, et* ***b)*** *pour différentes vitesses de charge.*

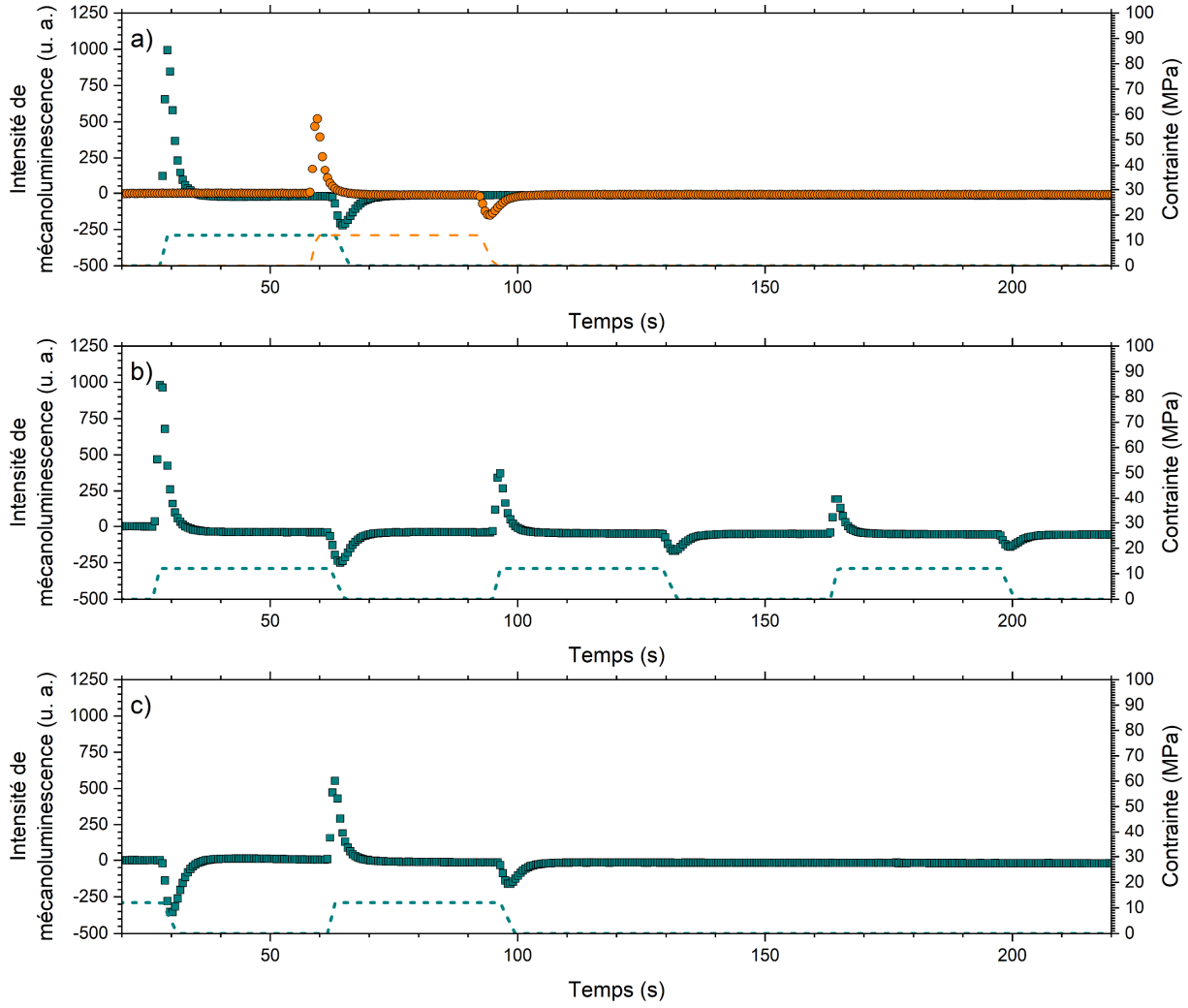

Figure IV-45 : ***a)*** *Mécanoluminescence de GC-1200 mesurée avec différents délais avant l'application de la charge.* ***b)*** *Essais cycliques de mécanoluminescence de GC-1200.* ***c)*** *Mécanoluminescence de GC-1200 lorsque l'échantillon est chargé mécaniquement lors de son excitation aux UVs.*

Néanmoins, cet essai a permis de mettre en évidence que l'intensité de luminescence après la fin de l'essai mécanique est bel et bien plus petite que dans le cas où l'échantillon n'a pas subi de contrainte mécanique *Figure IV-43* (étant donné qu'il reste moins de porteurs de charge présents dans les pièges après l'application d'une contrainte mécanique). Ceci n'avait pas pu être clairement observé lors des essais de compression uniaxiale du fait d'une intensité de mécanoluminescence trop faible.

3. 1. 4. Torsion

On peut s'intéresser au cisaillement « pur » en réalisant un essai de torsion. C'est probablement la manière la plus simple d'étudier les effets du cisaillement, mais cet essai à l'inconvénient d'induire un gradient de cisaillement. Cet essai peut être réalisé sur un échantillon sous forme de fibre. Ne pouvant pas fibrer le verre BSEH6 (nécessité de réaliser une préforme à partir du verre, à des températures particulièrement élevées (> T_g), le tout sous atmosphère contrôlée), il a plutôt été envisagé de disperser une poudre de GC-1200 dans une matrice époxy comme décrit au *Chapitre III*. Connaissant le rayon r et la longueur de la fibre L, ainsi que le module de cisaillement du composite G, il est possible de générer des contraintes de cisaillements τ en appliquant un angle de torsion θ selon :

$$\tau = G\gamma = \frac{Gr\theta}{L} \qquad \text{(IV-7)}$$

avec γ l'angle de glissement. La fibre est serrée à une extrémité et l'extrémité opposée est entrainée en rotation via un actionneur rotatif Newport RGV100HL (vitesse maximale de 120°·s^{-1}, avec une précision de ± 0,003°). Plusieurs contraintes et vitesses de chargement $\dot{\tau}$ ont été appliquées à cette fibre (jusqu'à τ = 40 MPa et $\dot{\tau}$ = 40 MPa·s^{-1}), et la caméra a été placée face à cette dernière de manière à observer la luminescence en surface du composite, où les contraintes de cisaillement sont les plus grandes. Néanmoins, aucune mécanoluminescence n'a pu être observée, alors qu'une émission avait était observée lors d'essais de compression uniaxiale sur ce même matériau avec σ = 51 MPa et $\dot{\sigma}$ = 4,9 MPa·s^{-1} (voir *Figure IV-39*). La nature de la déformation élastique n'a donc pas la même incidence sur la mécanoluminescence dans $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} : là où des contraintes de compression et de traction induisent la mécanoluminescence, il ne se passe rien en cisaillement pur.

Ceci permet de partiellement mieux comprendre la mécanoluminescence qui a été observée lors des essais précédents. Des contraintes de cisaillement sont générées lors d'essais de compression uniaxiale mais pas lors d'essais sous pression isostatique, et c'est pourquoi l'intensité de mécanoluminescence était bien plus grande sous pression isostatique. Néanmoins, cette explication à elle seule ne permet pas de comprendre l'énorme différence d'intensité entre ces deux essais, qui est de l'ordre d'un facteur 100 ! Ceci sera discuté plus tard dans ce chapitre, en lien avec des calculs réalisés par *DFT* en appliquant diverses contraintes mécaniques au cristal $Ba_4Si_6O_{16}$.

3. 1. 5. Chute de bille

La mécanoluminescence peut aussi être mesurée lors d'un essai de chute de bille. Dans ce dernier, une bille en acier non allié (de masse m = 6,9594 g et de rayon r = 0,6 cm, puis m = 32,1923 g et r = 1,0 cm) est lâchée d'une hauteur h sur un matériau. GC-1200 étant un matériau fragile, il sera réduit en poudre, puis fixé à un support en Inconel 600 à l'aide d'un film plastique. Ainsi, la mécanoluminescence pourra être mesurée et comparée à l'énergie cinétique E_c apportée, déterminée à partir de l'énergie potentielle de pesanteur E_p :

$$E_p = mgh = E_c = \frac{1}{2}mv^2 \qquad \text{(IV-8)}$$

où g est l'accélération de la pesanteur, et v la vitesse de la bille au moment de l'impact. Pour quantifier la mécanoluminescence, la caméra utilisée sera placée avec un angle de 30° par rapport à la surface du lit de poudre.

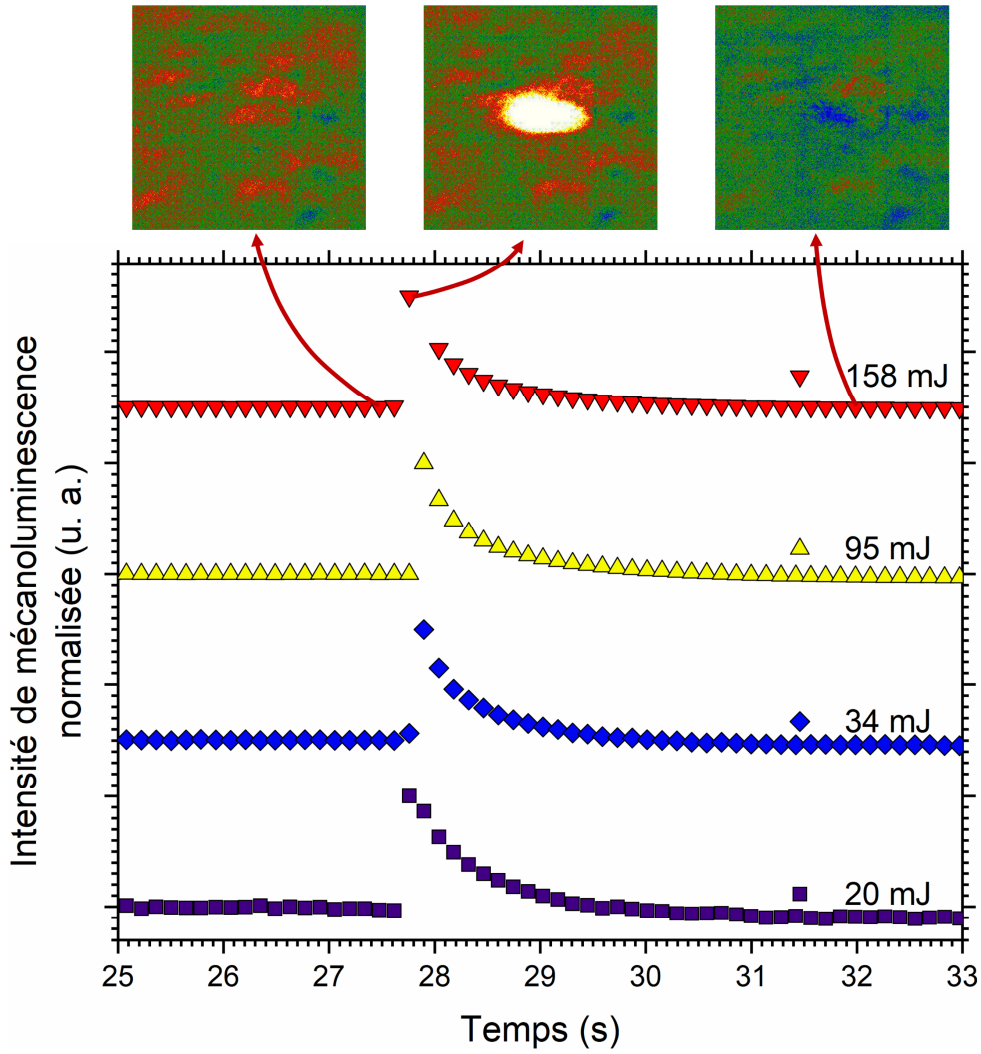

Figure IV-46 : Mécanoluminescence de GC-1200 lors d'essais de chute de bille, pour différentes valeurs d'énergie cinétique au moment du contact. Des images capturées par la caméra représentent la luminescence de l'échantillon à différents moments de l'essai.

Du fait du caractère instantané de cet essai, le comportement de la mécanoluminescence est différent de celui qui a été observé par exemple lors d'essais de compression uniaxiale : la charge est appliquée très rapidement (< 1 s) sans être maintenue *Figure IV-46*. Ainsi, on n'observe pas de pic à la décharge, bien qu'il soit tout à fait possible qu'il soit en réalité présent mais confondu dans le pic de la charge, qui est bien plus intense. Après l'impact, on peut voir que l'intensité de luminescence dans la zone sollicitée est plus faible qu'à ses alentours, car une partie conséquente des porteurs de charge a été libérée des pièges lors du choc. Toutefois, il semblerait dans cet essai que le comportement de la mécanoluminescence soit indépendant de l'énergie apportée.

On peut clairement relever que l'intensité de mécanoluminescence maximale, mais aussi l'intensité totale de mécanoluminescence, sont directement proportionnelles à l'énergie cinétique de la bille *Figure IV-47*. Ceci est cohérent avec la relation de proportionnalité qui existe entre l'intensité de mécanoluminescence et la puissance mécanique : la puissance mécanique étant la dérivée de l'énergie mécanique, et l'intensité de mécanoluminescence totale étant l'intégrale de l'intensité de mécanoluminescence par rapport au temps, il est tout à fait logique d'observer une relation de proportionnalité entre l'intensité totale de mécanoluminescence et l'énergie apportée.

Le choc étant quasi-instantané et très localisé, l'intensité de mécanoluminescence mesurée pour E_c > 20 mJ est supérieure à ce qui a pu être observé lors des essais de compression uniaxiale, mais reste inférieure à ce qui a été observé lors d'essais sous pression isostatique.

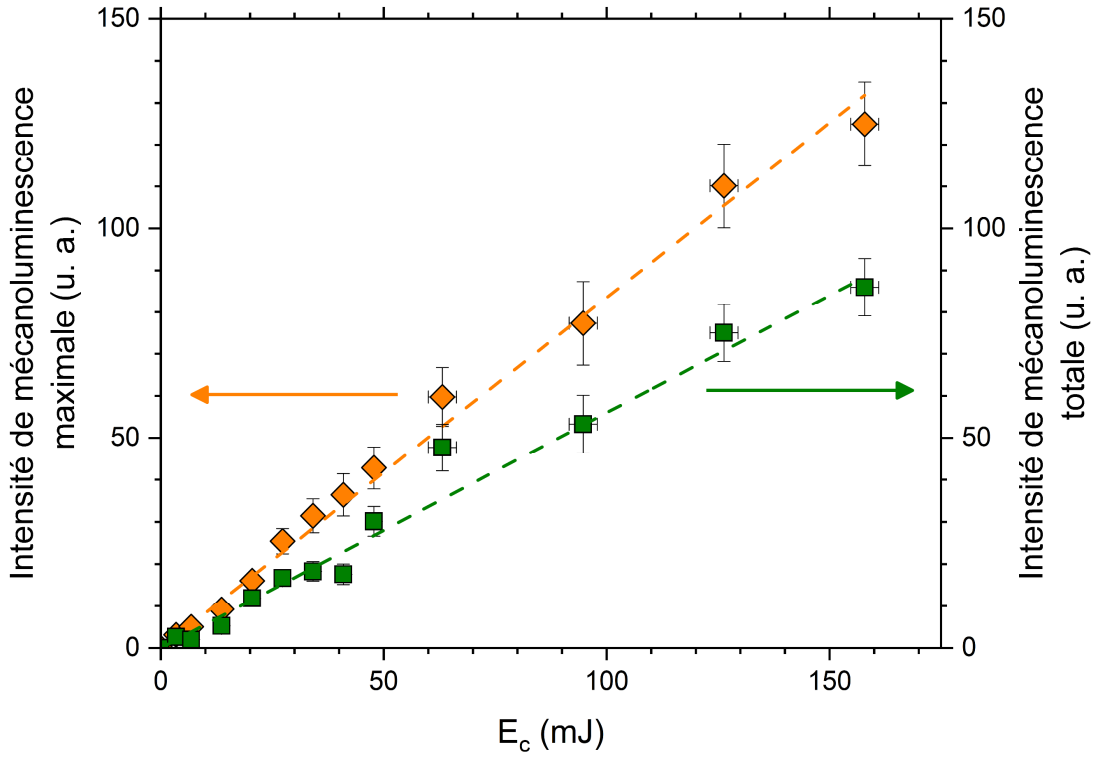

Figure IV-47 : Intensité de mécanoluminescence maximale et totale de GC-1200 lors d'essais de chute de bille, pour différentes valeurs d'énergie cinétique.

3. 1. 6. Approche théorique

Pour valider ou non le mécanisme de mécanoluminescence présenté au *Chapitre III* puis approfondi dans ce chapitre, il peut être intéressant de développer un modèle simulant les différents changements de profondeurs de pièges pouvant avoir lieu lors de l'application d'une contrainte mécanique, menant ultimement à la mécanoluminescence qui est observée expérimentalement.

Comme cela a été vu au *Chapitre III* à la suite de mesures de luminescence stimulée thermiquement, le cristal $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+} présente différents types de pièges, dont les niveaux énergétiques se distribuent d'au moins 0,694 à au moins 0,924 eV. Il semblerait que cette distribution soit proche d'une distribution gaussienne, et les paramètres décrivant le plus fidèlement la décroissance de la luminescence $I(t)$ mesurée expérimentalement :

$$I(t) = \int_0^{\infty} -Csexp\left[-\frac{E}{k_BT} - \frac{1}{2\bar{E}^2}(E - E_m)^2\right] exp\left[-ste^{-\frac{E}{k_BT}}\right] dE \qquad \text{(IV-9)}$$

sont s = $10^{8,58}$ s^{-1}, E_m = 0,809 eV et $\bar{E}$ = 0,209 eV. Ici, on supposera que s est indépendant de E, même si certaines méthodes permettraient d'éclaircir ce point [351]. Ainsi, la profondeur des pièges est quelque peu plus étendue de part et d'autre de la distribution. Deux autres pièges étaient présents mais situés à des profondeurs bien plus importantes, et l'on supposera alors que ces derniers sont trop profonds pour participer aux mécanismes de mécanoluminescence.

Dans la littérature, de nombreux modèles ont été proposés pour reproduire les différents types de mécanoluminescence [375] [286]. Parmi eux, on peut relever que l'élasto-mécanoluminescence peut très bien être représentée pour $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} à l'aide des équations de la viscoélasticité linéaire [312]. Ici, nous allons tenter de proposer un modèle se basant notamment sur les équations de la luminescence (voir l'équation (III-9)) appliquées au cas de la mécanoluminescence, tout en prenant en compte les informations qui ont été acquises lors des mesures de luminescence stimulée thermiquement discutées au *Chapitre III*.

3. 1. 6. 1. Définition du modèle

La mesure de la décroissance de la luminescence pour de longs temps (> 10 h) a été discutée au chapitre précédent, et ne permet pas à elle seule de déterminer si la distribution des pièges dans la bande interdite est de type uniforme, gaussienne, exponentielle ou autre. Pour ce modèle, nous considérerons pour commencer le cas correspondant le plus fidèlement à l'expérience, c'est-à-dire le cas où la distribution des pièges est de type gaussienne.

Évidemment, les porteurs de charge présents dans cette distribution ne vont pas se désexciter de manière radiative à la même vitesse en fonction de la profondeur du piège dans lequel ils sont situés. En effet, le temps de demi-vie (qui est le temps nécessaire pour que la moitié des porteurs de charge dans un piège se recombinent) augmente de manière exponentielle avec la profondeur du piège *Figure IV-48* :

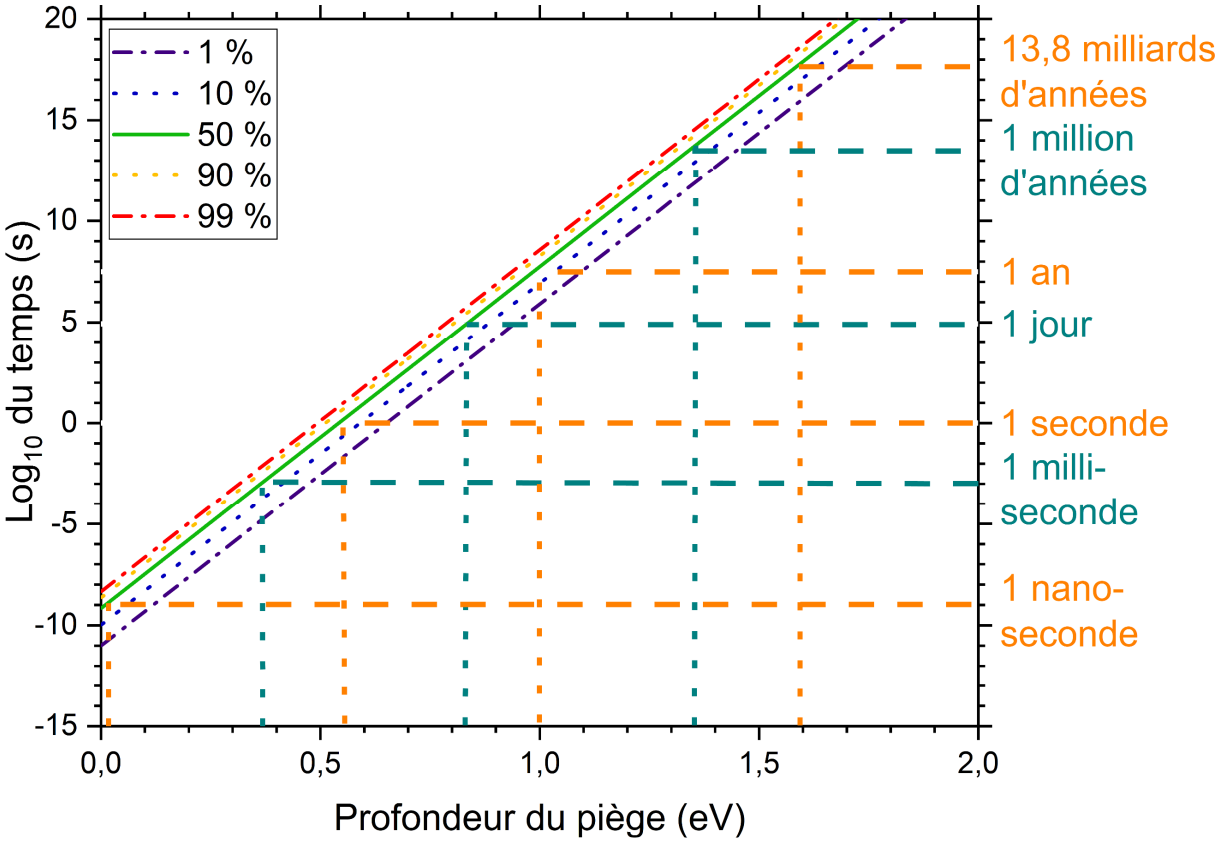

Figure IV-48 : Temps de demi-vie (vert) pour différentes profondeurs de pièges, à température ambiante et pour un facteur de fréquence de $10^{8,58}$ s^{-1}. D'autres constantes de temps sont aussi indiquées, correspondant au temps nécessaire pour recombiner différentes proportions de porteurs de charge : 1, 10, 90 et 99 %.

Par exemple pour un facteur de fréquence s de $10^{8,58}$ s^{-1}, alors à température ambiante la quasi-totalité des pièges de profondeurs inférieures à 0,50 eV sont entièrement vidés après seulement 5 secondes *Figure IV-49*.

À l'heure actuelle, le mécanisme de mécanoluminescence le plus probable supposerait une modification de la profondeur des pièges (résultant de la génération d'un champ piézoélectrique) lors de l'application d'une contrainte mécanique, que ce soit par une diminution du niveau de la bande interdite ou bien par une diminution de la profondeur des pièges. Ceci est notamment corroboré par des calculs réalisés par *DFT* [328].

Afin de proposer un modèle dans lequel la profondeur des pièges varie lors de l'application d'une contrainte mécanique, il est donc impératif de discrétiser les pièges présents dans cette distribution : nous allons décrire le même phénomène, mais en calculant la décroissance de la luminescence d'une quantité n de pièges discrets, à l'aide de l'équation (III-9).

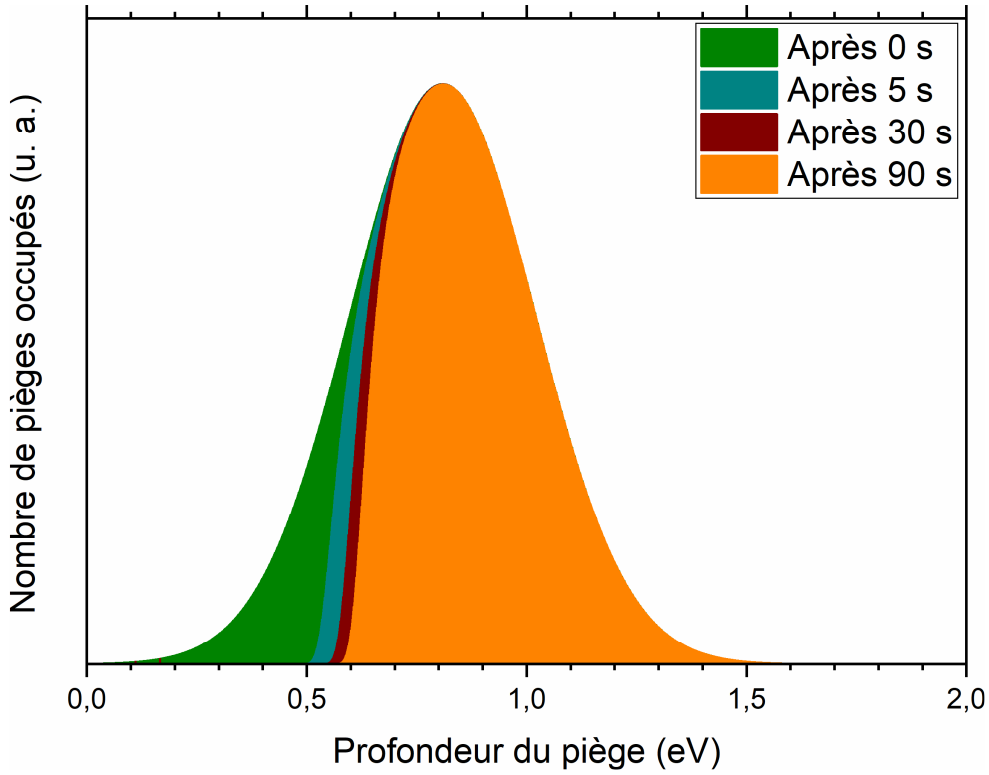

Figure IV-49 : Évolution du nombre de porteurs de charge encore présents dans des pièges après différents temps, pour une distribution gaussienne de pièges (E_m = 0,809 eV et $\bar{E}$ = 0,209 eV).

Cela va permettre de pouvoir refléter plus finement ce qu'il peut se passer en termes de diminution de profondeurs de pièges lors de l'application d'une contrainte mécanique : par exemple, il serait impossible de décrire avec l'équation (III-15) ce qu'il se passe si la profondeur de C_3 diminue tandis que celle de C_1 ne varie pas.

Pour clarifier les calculs, écrivons $\gamma = -se^{-\frac{E}{k_B T}}$. Ainsi, à partir de la distribution gaussienne du nombre de pièges de l'équation (III-14), on peut écrire que le nombre initial de pièges n_0 dépend de la profondeur E dudit piège, et donc que $n_0 = Cexp\left[-\frac{1}{2\bar{E}^2}(E - E_m)^2\right]$. Alors, l'équation (III-9) devient :

$$I(t) = -n_0 se^{-\frac{E}{k_B T}} exp\left[-ste^{-\frac{E}{k_B T}}\right] = n_0 \gamma e^{\gamma t} \qquad \text{(IV-10)}$$

Supposons que la mécanoluminescence résulte d'un changement de profondeur des pièges dans la bande interdite. Si E varie lors de l'application d'une contrainte mécanique au temps t, alors la décroissance de chacun des pièges va s'en retrouver impactée. Donc, si l'on réalise un calcul de l'intensité de luminescence en fonction du temps avec un pas de temps Δt, il est nécessaire d'exprimer plutôt n_0 en fonction du temps, selon :

$$n_0(t) = n_0 - \Delta n(t) \qquad \text{(IV-11)}$$

Ici, $n_0(t)$ représente le nombre de porteurs de charge encore présentes dans le piège au temps t, et $\Delta n(t)$ représente le nombre de porteurs de charge s'étant recombinés avec le centre luminescent de manière radiative dans ce même laps de temps.

L'application d'une contrainte mécanique est généralement réalisée une trentaine de secondes après l'arrêt de l'excitation de l'échantillon. Pour un facteur de fréquence de $10^{8,58}$ s^{-1} à température ambiante, on peut calculer qu'à ce moment les pièges de profondeurs inférieures à 0,50 eV sont presque entièrement vidés, et que les pièges encore remplis ne vont se vider entièrement que pour des temps bien plus longs. On peut alors calculer que pour les pièges profonds (> 0,50 eV), pour un pas de temps Δt = 0,1 s, $\frac{dn_0(t)}{dt}$ est négligeable. Cette approximation permet ensuite de calculer $\Delta n(t)$ à chaque pas. D'après l'équation (IV-10), on peut exprimer le nombre de porteurs de charge s'étant recombinés de manière radiative $\Delta n(t)$ entre $t = a$ et $t = b$, selon :

$$\begin{aligned}\Delta n(t) = \int_a^b I(t)dt = \int_a^b n_0\gamma e^{\gamma t} = n_0\gamma \int_a^b e^{\gamma t} = n_0\gamma \left[\frac{e^{\gamma t}}{\gamma}\right]_a^b \\ = n_0\gamma \left[\frac{e^{\gamma b}}{\gamma} - \frac{e^{\gamma a}}{\gamma}\right] = n_0[e^{\gamma b} - e^{\gamma a}]\end{aligned} \tag{IV-12}$$

$\Delta n(t)$ est donc calculé en additionnant petit à petit le nombre de porteurs de charge s'étant recombinés à chaque pas Δt de 0 à t :

$$\Delta n(t) = n_0[e^{\gamma \Delta t} - 1] + \Delta n(t-1) \tag{IV-13}$$

Mais il faut aussi exprimer comment évoluerait E avec la puissance mécanique, et donc avec le temps. D'après notre approximation, E s'écrira de manière générale $E(t)$, et alors :

$$\gamma(t) = -se^{-\frac{E(t)}{k_B T}} \tag{IV-14}$$

Il est à noter que des calculs préliminaires ont montré que si s varie lors de l'application d'une contrainte mécanique, son incidence sur la mécanoluminescence est sensiblement similaire à celle de E (une diminution de E est comparable à une augmentation de s). On peut alors exprimer l'intensité de luminescence $I(t)$ produite par un piège lors de cet essai :

$$I(t) = n_0(t)\gamma(t)e^{\gamma(t)\Delta t} \tag{IV-15}$$

Cette expression permet de prendre en compte le changement de profondeur des pièges au temps t pour des pièges suffisamment profonds. Comme nous considérons n pièges discrets, on peut exprimer $I_{tot}(t)$ l'intensité totale de luminescence produite par les n pièges :

$$I_{tot}(t) = \sum_{i=1}^{n} I_i(t) = \sum_{i=1}^{n} n_{0,i}(t)\gamma_i(t)e^{\gamma_i(t)\Delta t} \tag{IV-16}$$

où $I_i(t)$ est l'intensité de luminescence du piège i de profondeur $E_i(t)$ avec une concentration en porteurs de charge $n_{0,i}(t)$ au temps t. Arbitrairement, on fixera i = 1 comme étant le piège le moins profond, i = 2 le piège suivant légèrement plus profond, … et enfin i = n le piège le plus profond. Enfin, on peut plus directement calculer l'intensité de mécanoluminescence I_{ML} lors de cet essai en soustrayant à l'équation (IV-16) l'intensité de luminescence de cette même distribution de pièges mais n'étant pas soumise à cet essai mécanique :

$$I_{ML}(t) = \sum_{i=1}^{n} n_{0,i}(t)\gamma_i(t)e^{\gamma_i(t)\Delta t} - \sum_{i=1}^{n} Cexp\left[-\frac{1}{2\bar{E}^2}(E_i - E_m)^2\right]\gamma_i e^{\gamma_i t} \qquad \text{(IV-17)}$$

On supposera pour ce modèle que $E(t)$ évolue de manière linéaire avec la puissance mécanique. C'est-à-dire que lors de l'application de la contrainte mécanique σ , la profondeur E_i du piège i de profondeur initiale $E_{0,i}$ va diminuer d'une profondeur δ à une vitesse $\frac{d\delta}{dt}$ selon :

$$E_i(t) = E_{0,i} - t\frac{d\delta}{dt} \qquad \text{(IV-18)}$$

Cette expression décrit le cas où la profondeur de tous les pièges (C_3 à C_1) diminue. Comme après 30 secondes les pièges avec des profondeurs < 0,5 eV sont entièrement vidés, on peut par identification définir E_{C_3} = 0,5 eV. De par les paramètres utilisés pour définir la distribution gaussienne, il n'existe quasiment plus de pièges passé 2 eV. On prendra donc E_{C_1} = 2 eV.

Ainsi, lorsqu'expérimentalement σ augmente de manière linéaire avec une vitesse de charge $\dot{\sigma}$, alors de manière analogue E_i diminue de manière linéaire d'une profondeur δ avec une vitesse de $\frac{d\delta}{dt}$, qu'on écrira $\dot{\delta}$. Ceci permettra de comparer le modèle à l'expérience, où l'intensité de mécanoluminescence est proportionnelle à la puissance mécanique P_m en supposant donc que $E(t) = f\big(P_m(t)\big)$.

Ici, l'essai est composé de cinq parties, définies de manière à reproduire autant que possible les essais mécaniques qui ont été réalisés expérimentalement plus tôt dans ce chapitre, en prenant plus particulièrement le cas de la compression uniaxiale :

- De 0 à 29,4 s, aucune contrainte mécanique n'est appliquée (σ = 0 Pa)
- À partir de 29,4 s, une contrainte mécanique est appliquée graduellement à l'échantillon, ce qui se traduit par une diminution de la profondeur des pièges
- Une fois la contrainte maximale atteinte, cette dernière est maintenue
- À partir de 63 s, la contrainte mécanique diminue graduellement, ce qui se traduit par une augmentation de la profondeur des pièges
- Une fois de retour à l'état initial, la profondeur des pièges ne varie plus (σ = 0 Pa)

Pour les calculs, les paramètres utilisés sont : n = 150, Δt = 0,1 s, s = $10^{8,58}$ s^{-1}, C = -9 884 076, T = 298 K, E_m = 0,809 eV et $\bar{E}$ = 0,209 eV. Ce modèle est représenté graphiquement à la *Figure IV-50* :

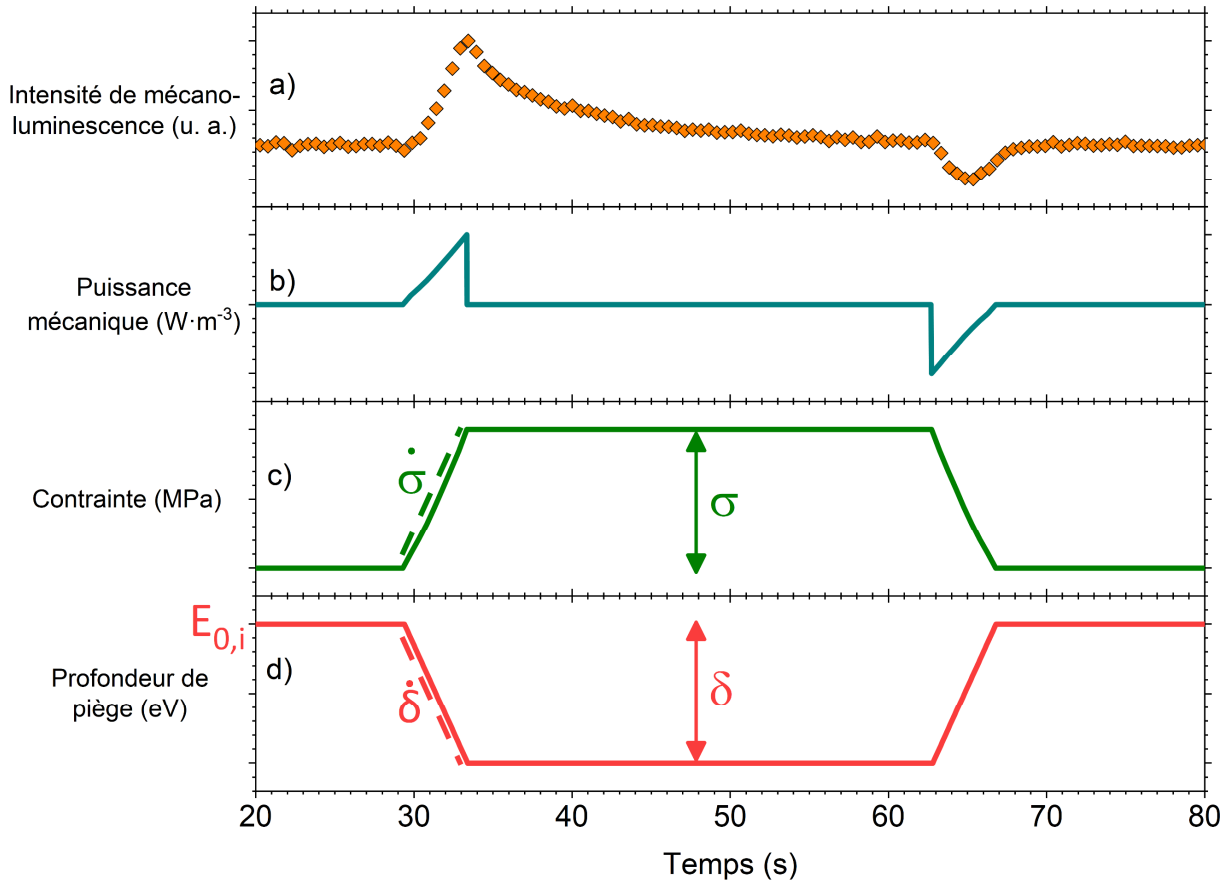

Figure IV-50 : ***a)*** *Intensité de mécanoluminescence mesurée expérimentalement, et représentation par ce modèle de* ***b)*** *la puissance mécanique,* ***c)*** *la contrainte mécanique, et* ***d)*** *la profondeur des pièges.*

Il est à noter que ce modèle pourrait aussi être utilisé pour simuler des mesures de luminescence stimulée thermiquement, du moins tant que le facteur de fréquence s ainsi que la proportion de recombinaisons non-radiatives ne varient pas avec la température [320] [319]. Enfin, ce modèle a été construit en ne considérant que des cinétiques du premier ordre, c'est-à-dire en considérant que la proportion de re-piégeages des porteurs de charge est négligeable.

3. 1. 6. 2. Résultats

3. 1. 6. 2. 1. Distributions modèles de pièges

Étudions pour commencer l'incidence du type de distribution de pièges, qu'elle soit uniforme, gaussienne ou bien exponentielle. Pour cela, nous allons utiliser en premier lieu δ = 0,07 eV et $\dot{\delta}$ = 0,0175 eV·s^{-1}, qui, comme il sera discuté ci-dessous, sont les paramètres du modèle décrivant le plus fidèlement l'expérience *Figure IV-51* :

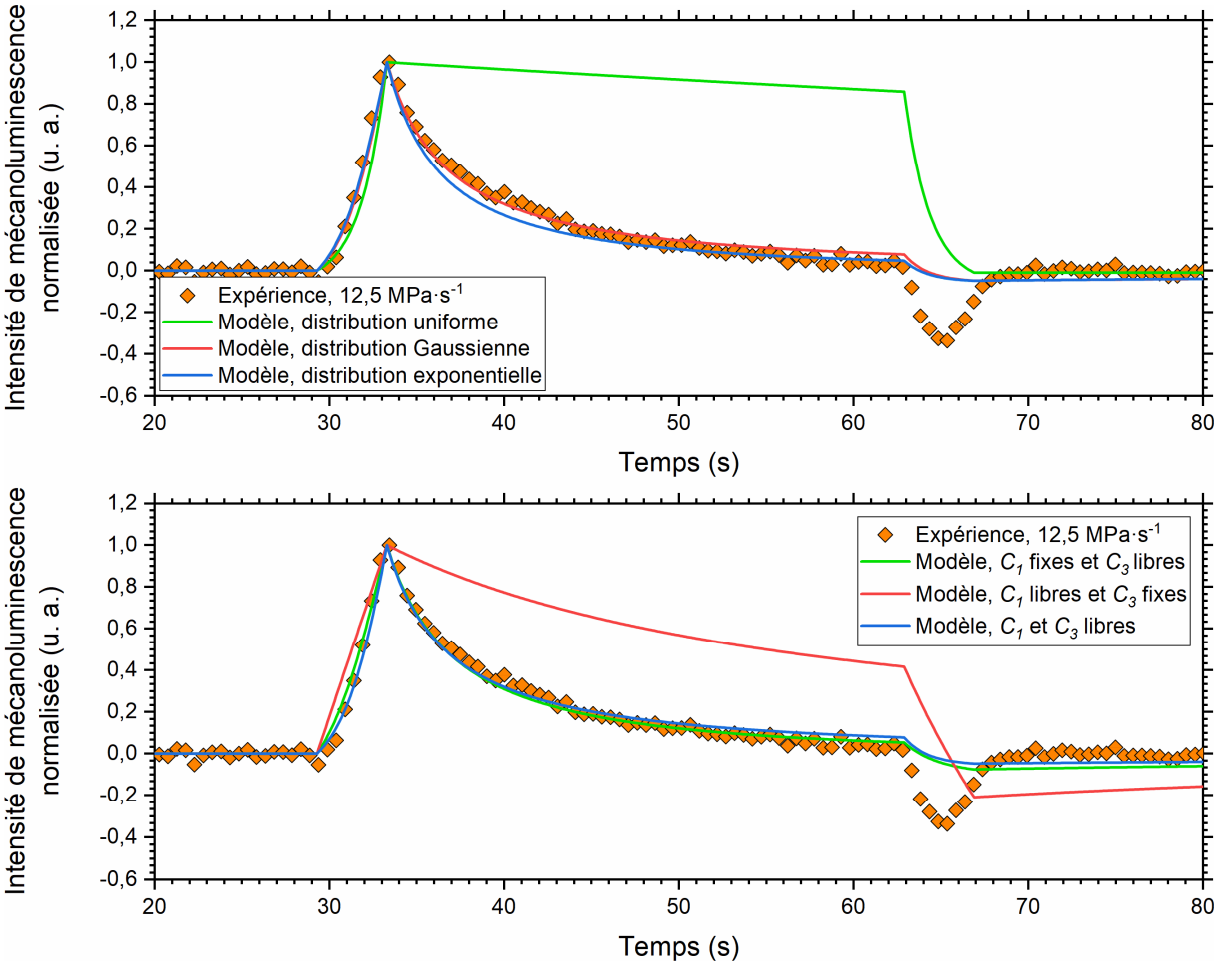

Figure IV-51 : Mécanoluminescence calculée pour différentes distributions types de pièges (haut), et pour différentes profondeurs de pièges impliquées (bas).

Avant tout, on peut relever que ce modèle relativement simple permet de reproduire qualitativement le comportement de la mécanoluminescence qui est observé expérimentalement ! On observe bien une augmentation de l'intensité de mécanoluminescence lors de la charge, lors du maintien de la charge, puis une mécanoluminescence négative lors de la décharge. Bien entendu, des différences peuvent être relevées, et elles seront discutées plus profondément ci-dessous.

Maintenant, on peut très clairement relever qu'une distribution uniforme de pièges mène à des différences significatives sur le comportement de la mécanoluminescence. En effet, cela est dû au fait que dans cette dernière, il n'existe que des pièges ≥ 0,694 eV, et une diminution de profondeur de seulement 0,07 eV ne change pas drastiquement les cinétiques de recombinaison des porteurs de charge sur de si petites échelles de temps, ce qui se traduit simplement par une légère augmentation de l'intensité de mécanoluminescence. En revanche, on peut relever que si la distribution est de type exponentielle ou gaussienne, alors la mécanoluminescence est sensiblement identique, et la mesure seule de la mécanoluminescence ne permet pas de les discerner l'une de l'autre.

Puis, il avait été proposé dans le mécanisme de mécanoluminescence (voir *Figure III-38*) que la profondeur des pièges diminuait sous l'application d'une contrainte mécanique, mais sans savoir si tous les pièges (qu'ils soient peu profonds ou profonds) étaient impactés. En testant les différents cas, les conclusions sont assez similaires à ce qui a pu être observé lorsque la nature de la distribution des pièges est différente : il n'y a que peu de différences si la profondeur des pièges C_1 varie ou non, car ce sont surtout les pièges peu profonds C_3, donc avec des cinétiques de recombinaison relativement rapides, qui vont régir le comportement global de la mécanoluminescence. Ainsi, dans le cas où c'est surtout la profondeur des pièges C_1 qui diminue, cela ne se traduit que par un très faible changement des cinétiques de recombinaison, comme cela avait été observé dans le cas d'une distribution uniforme de pièges. Pour la suite de l'étude, on considérera que la profondeur de tous les pièges (C_3 à C_1) va diminuer lors de l'application d'une contrainte mécanique.

3. 1. 6. 2. 2. Profondeur de piège δ

Avec ce modèle et dans ces conditions, on peut calculer quelle serait la mécanoluminescence observée si l'on diminue la profondeur de ces pièges de différentes valeurs δ avec $\dot{\delta}$ = 0,0175 eV·s^{-1} *Figure IV-52* :

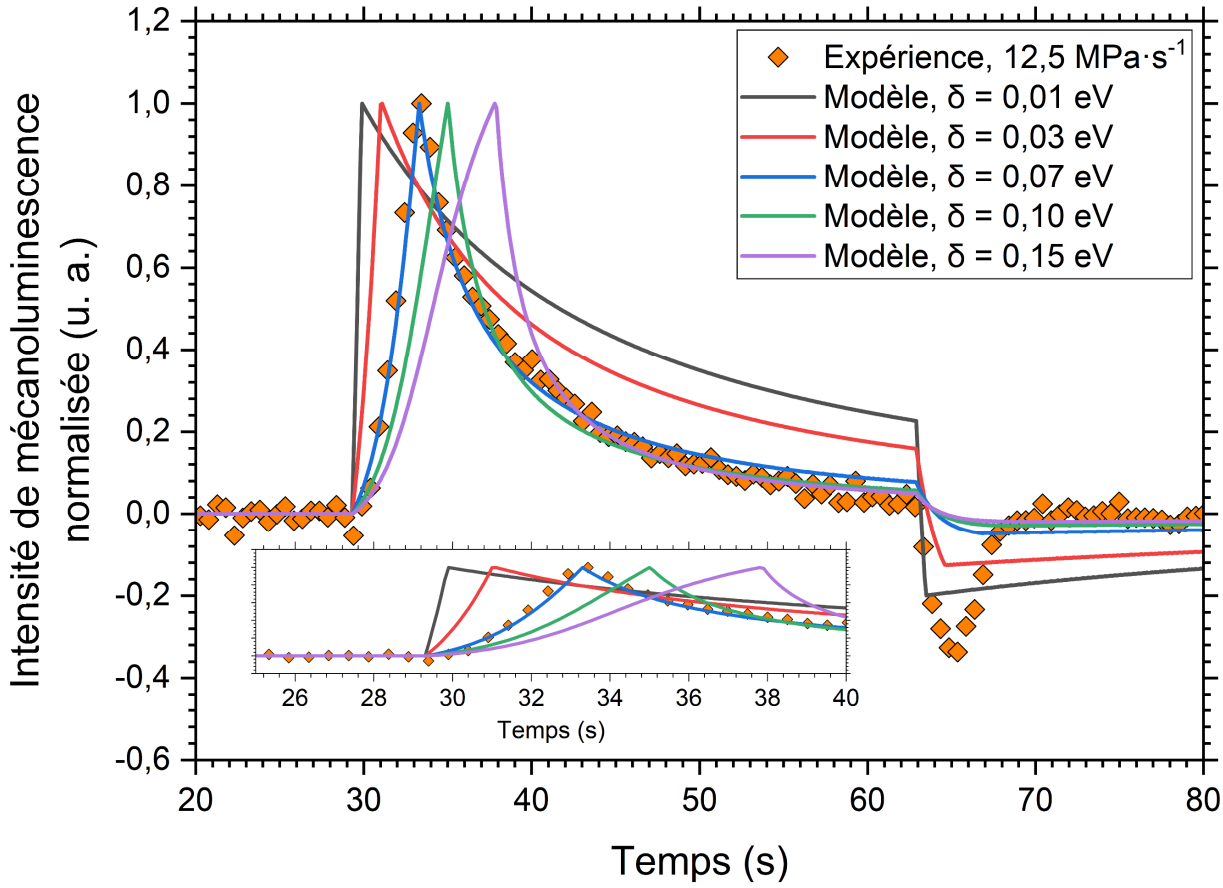

Figure IV-52 : Mécanoluminescence calculée pour différentes variations de profondeurs de pièges δ, avec $\dot{\delta}$ = 0,0175 eV·s^{-1}.

On peut remarquer que ce modèle reflète fidèlement le comportement de la mécanoluminescence observé expérimentalement, particulièrement pour δ = 0,07 eV, de même que la relation entre la contrainte, qui ici joue directement sur la profondeur des pièges, et l'intensité de mécanoluminescence pendant la charge : l'intensité de mécanoluminescence maximale est d'autant plus élevée que δ est grand *Figure IV-53*.

Cependant, plusieurs différences de comportement peuvent être observées. Tout d'abord, la mécanoluminescence augmente linéairement pendant la charge uniquement pour des variations de profondeur relativement faibles (δ < 0,01 eV), tandis que pour des variations plus élevées le comportement se rapproche plutôt de celui d'une sigmoïde. Par ailleurs, on peut relever qu'il semble exister deux régimes de linéarité entre δ et l'intensité de mécanoluminescence (de 0 à 0,01 eV, et de 0,05 à 0,12 eV respectivement), séparés d'un régime de transition *Figure IV-53*. À la fin du second régime, un autre régime de transition semble se profiler.

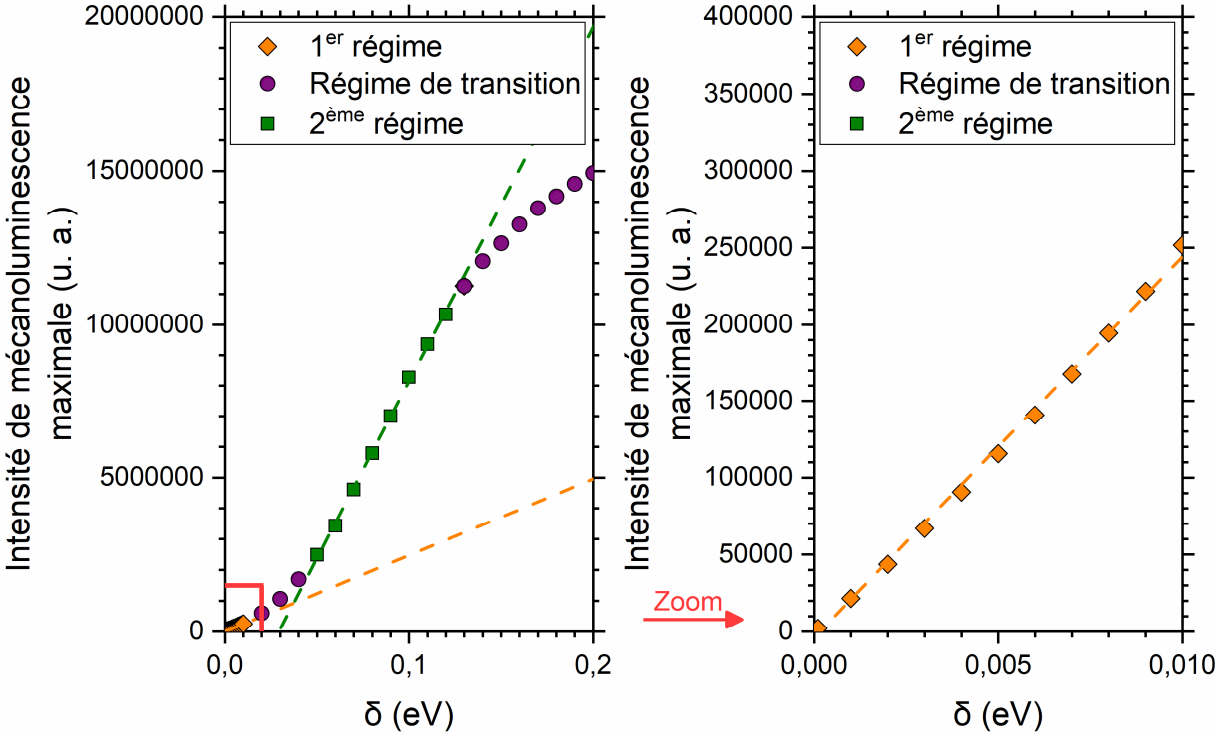

Figure IV-53 : Intensité de mécanoluminescence maximale calculée pour plusieurs valeurs de δ, avec $\dot{\delta}$ = 0,0175 eV·s^{-1}. On observe deux régimes de linéarité, en orange puis en vert.

Cette relation est surprenamment proche de celle qui a été observée expérimentalement entre l'intensité de mécanoluminescence et la puissance mécanique (voir *Figure IV-35*). En effet, on observe expérimentalement un seuil de puissance mécanique à franchir avant de pouvoir observer la mécanoluminescence. Il est possible qu'en réalité la mécanoluminescence soit bien présente, mais simplement trop peu intense pour être mesurée, ce qui pourrait directement découler de l'existence de ces deux régimes. Néanmoins, cette similarité entre l'expérience et le modèle ne peut pas à elle seule permettre d'expliquer ce seuil.

Puis, on peut noter que le comportement lors du palier de charge est fortement dépendant de δ : plus δ augmente, plus l'intensité de mécanoluminescence chute rapidement après la fin de la charge et adopte une forme exponentielle.

Enfin, on peut relever que l'intensité de mécanoluminescence minimale lors de la décharge est systématiquement négative, reproduisant sur ce point l'observation expérimentale. Cependant, l'intensité ainsi que le comportement à la décharge de la mécanoluminescence pour ce modèle sont bien différents de l'expérience. L'intensité de mécanoluminescence calculée à la décharge est plus grande que celle mesurée, et plutôt que d'observer une rapide augmentation de l'intensité de mécanoluminescence passé la fin de la décharge (moins d'une dizaine de secondes), on observe une très lente augmentation de l'intensité de mécanoluminescence. Ce modèle permet par ailleurs de représenter la contribution de chaque piège discret i dans la distribution de pièges à l'intensité de mécanoluminescence totale, permettant alors de mieux comprendre ces observations *Figure IV-54* :

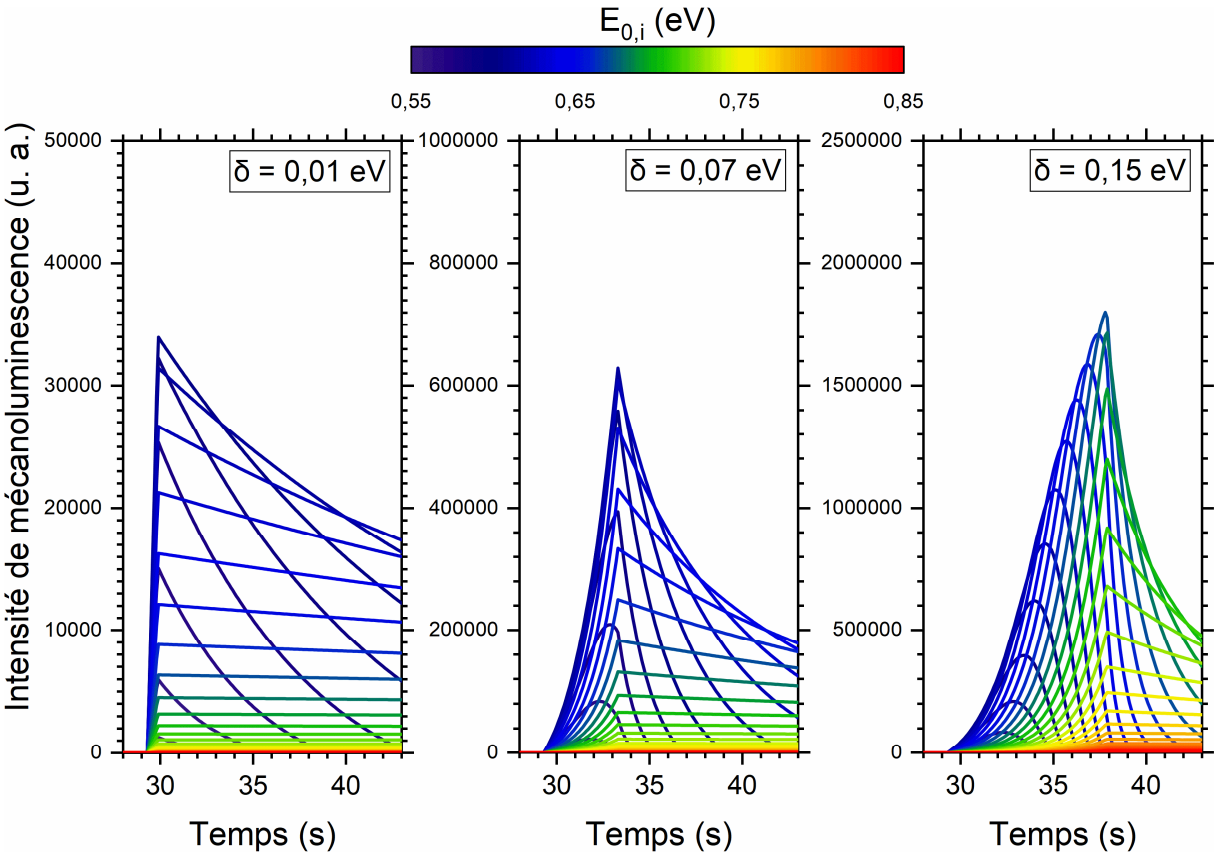

Figure IV-54 : Intensité de mécanoluminescence calculée pour chaque piège discret i avec $\dot{\delta}$ = 0,0175 eV·s^{-1}, pour δ = 0,01 eV (gauche), δ = 0,07 eV (milieu) et δ = 0,15 eV (droite).

Pour de petites valeurs de δ (< 0,01 eV), ce sont principalement les pièges de 0,55 à 0,65 eV qui vont contribuer à la mécanoluminescence : en effet, les pièges moins profonds sont déjà presque entièrement vidés, tandis que les cinétiques de recombinaison sont trop lentes pour être observées sur des échelles si courtes pour les pièges plus profonds. Ici, ces faibles valeurs de δ vont légèrement augmenter l'intensité de luminescence et se traduire par un régime linéaire. Ceci permet par ailleurs de valider l'hypothèse comme quoi les pièges correspondants aux pics à 125 et 250 °C en *TSL* sont trop profonds (> 1 eV) pour participer à la mécanoluminescence.

Puis, pour des valeurs de δ plus élevées (> 0,01 eV), ce sont les pièges plus profonds mais surtout encore entièrement remplis qui vont être les principaux contributeurs à l'intensité de mécanoluminescence. Ces derniers sont encore entièrement remplis, et ont donc des cinétiques de recombinaison bien différentes des pièges presque entièrement vidés, ce qui se traduit alors par un régime de transition lorsque les contributions de ces deux cinétiques de recombinaison sont semblables.

De plus, on peut observer que l'incidence de l'augmentation de δ est d'autant plus grande que δ est grand et que E_i est petit : les cinétiques de recombinaison sont profondément accélérées, ce qui se traduit alors par une forme parabolique de l'intensité de mécanoluminescence lors de la charge. C'est aussi cela qui permet d'expliquer le changement i) de la forme de la mécanoluminescence lors de la charge pour de grandes valeurs de δ qui s'approche d'une sigmoïde, ainsi que ii) du comportement de la mécanoluminescence lors du maintien de la charge. Passé ce régime de transition (> 0,01 eV), l'intensité de mécanoluminescence va alors être d'autant plus grande que δ augmente, et on va donc observer un second régime de linéarité. Si expérimentalement $\dot{\delta}$ n'évolue pas linéairement avec la charge appliquée, ce qui invaliderait une des hypothèses de ce modèle, ce phénomène sera tout de même observé tant que δ augmente lorsque la contrainte augmente.

La différence de comportement entre la mécanoluminescence à la décharge mesurée et calculée est, quant à elle, compliquée à expliquer. Certes, on observe bien une intensité de mécanoluminescence négative et un changement de comportement de l'intensité de mécanoluminescence à la décharge lorsque δ varie. Néanmoins, cela ne représente que partiellement l'expérience, qui quant à elle présente une diminution de l'intensité bien plus grande suivie d'un retour à $I_{ML}(t) = 0$ bien plus rapide. On peut alors supposer que les mécanismes, notamment de mouvement de profondeurs des pièges, sont sensiblement différents entre la charge et la décharge, ce qui ferait notamment écho à l'expérience (voir *Figure IV-39*). Par ailleurs, cette difficulté à reproduire la mécanoluminescence à la décharge avait aussi été observée dans $SrAl_2O_4$:Eu^{2+}, Dy^{3+}, avec un modèle différent [376].

Toutefois, on peut proposer que les variations de δ en jeu pour ce matériau précis sont de l'ordre du dixième d'eV. Ceci est cohérent avec les valeurs de δ qui ont pu être calculées par *DFT* dans le cristal $SrAl_2O_4$:Eu^{2+}, Dy^{3+} [329], et qui étaient de l'ordre de 0,1 à 0,2 eV.

3. 1. 6. 2. 3. Vitesse de changement de profondeur de piège $\dot{\delta}$

De la même manière, on peut fixer la variation de profondeur δ à 0,07 eV mais modifier la vitesse de changement de profondeur $\dot{\delta}$ à la charge *Figure IV-55*. De manière analogue à la variation de δ, augmenter $\dot{\delta}$ va modifier le comportement de la mécanoluminescence lors du maintien de la charge, et le comportement à la décharge est lui aussi différent de celui observé expérimentalement. Pour la gamme de $\dot{\delta}$ étudiée, l'intensité de mécanoluminescence augmente linéairement lorsque la profondeur des pièges diminue pendant l'essai.

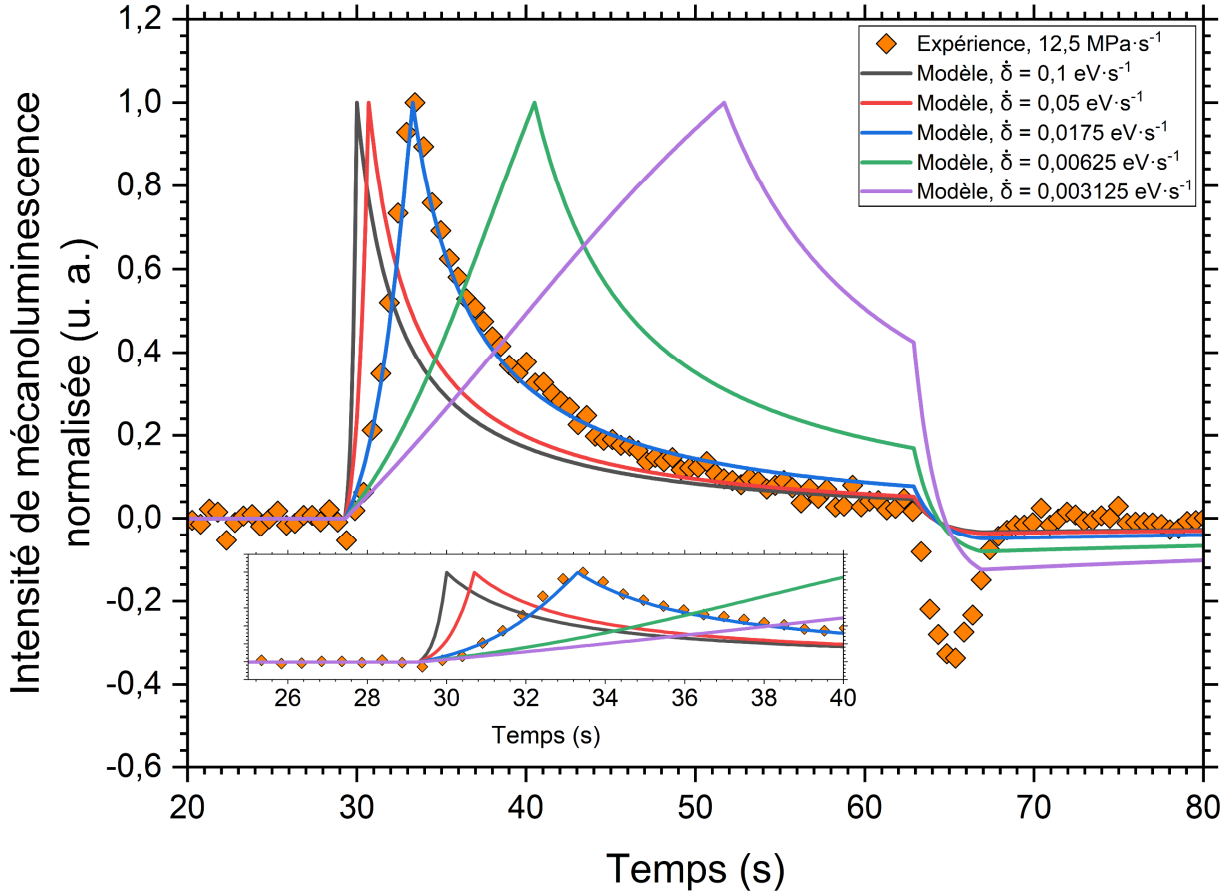

Figure IV-55 : Mécanoluminescence calculée pour différentes vitesses de changement de profondeurs de pièges $\dot{\delta}$ à la charge, avec δ = 0,07 eV.

En revanche, $\dot{\delta}$ a une incidence bien différente de celle de δ sur l'intensité de mécanoluminescence maximale *Figure IV-56*. Ici, aucun régime de linéarité n'est observé. De plus, l'intensité de mécanoluminescence maximale atteint un plateau à partir de grandes valeurs de $\dot{\delta}$ (> 0,7 eV·s^{-1}). Ceci se comprend assez facilement en prenant les deux cas extrêmes.

Pour des vitesses extrêmement petites de $\dot{\delta}$ (< 10^{-3} eV·s^{-1}), on peut considérer que sur ces échelles de temps, les profondeurs des pièges ne vont presque pas varier, et donc qu'aucune mécanoluminescence ne va être observée. À l'inverse, supposons des vitesses extrêmement grandes de $\dot{\delta}$, où la profondeur des pièges va varier de manière quasiment instantanée (> 10 eV·s^{-1}). Avec de telles vitesses, la distribution des pièges se déplacerait alors de manière instantanée d'une position A à une position B. Ceci se traduira évidemment par une augmentation de l'intensité de mécanoluminescence, mais en aucun cas il sera possible de vider entièrement tous les porteurs de charge encore présents dans les pièges ! Les cinétiques de recombinaison dépendent toujours de la profondeur E_i de chaque piège, et tant que ces dernières seront > 0 eV, il sera impossible de vider instantanément tous les porteurs de charge, et ce quelle que soit la vitesse $\dot{\delta}$.

Ceci permet donc d'expliquer l'apparition d'une valeur limite d'intensité de mécanoluminescence, qui par ailleurs a pu être observé expérimentalement [377]. Même s'il est compliqué de comprendre précisément ce qu'il se passe entre ces deux extrêmes, on peut s'attendre à ce qu'expérimentalement la puissance mécanique ne soit proportionnelle à l'intensité de mécanoluminescence que sur une certaine gamme de vitesses de chargement.

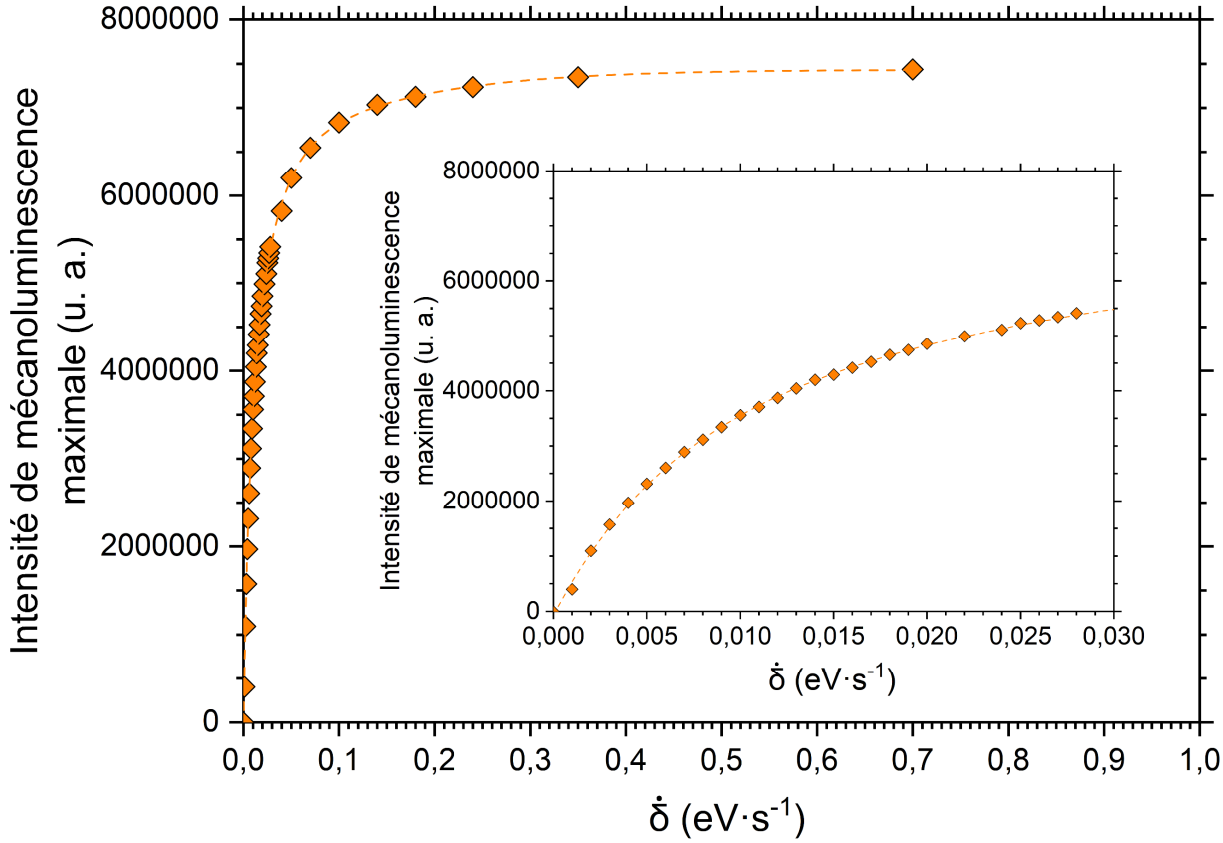

Figure IV-56 : Intensité de mécanoluminescence maximale calculée pour plusieurs valeurs de $\dot{\delta}$ à la charge, avec δ = 0,07 eV.

Pourtant, il a bel et bien été observé dans ce cristal (mais aussi dans d'autres) que l'intensité de mécanoluminescence augmente linéairement avec la puissance mécanique et donc avec la vitesse de charge, au moins sur une certaine gamme de $\dot{\sigma}$. Ceci sous-entendrait donc qu'en réalité, la profondeur des pièges ne diminue pas linéairement avec la vitesse de charge $\dot{\sigma}$.

Une diminution linéaire de la profondeur des pièges avec la contrainte mécanique était une des hypothèses de ce modèle, mais il était tout à fait possible que cette évolution soit tout autre. Maintenant, trouver une expression (faisant probablement intervenir une expression exponentielle) de $\dot{\delta}$ permettant d'observer cette linéarité entre $\delta\dot{\delta}$ et l'intensité de mécanoluminescence ne serait aucunement un moyen de comprendre réellement les mécanismes en jeu. Une autre méthode, potentiellement par *DFT*, serait nécessaire pour apporter des informations que ce modèle seul ne peut pas fournir.

Encore aujourd'hui, on ne sait pas de quelle manière évolue la profondeur des pièges lors d'un essai de mécanoluminescence. Il est très probable que la vitesse à laquelle évolue la profondeur des pièges soit aussi directement liée au champ piézoélectrique généré par l'application d'une contrainte mécanique. Aucune étude de la piézoélectricité dans $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+} n'a été rapportée à ce jour, mais il y a fort à parier que ce point est critique pour affiner la compréhension des mécanismes de mécanoluminescence en jeu, et notamment de ceux impliqués lors de la décharge.

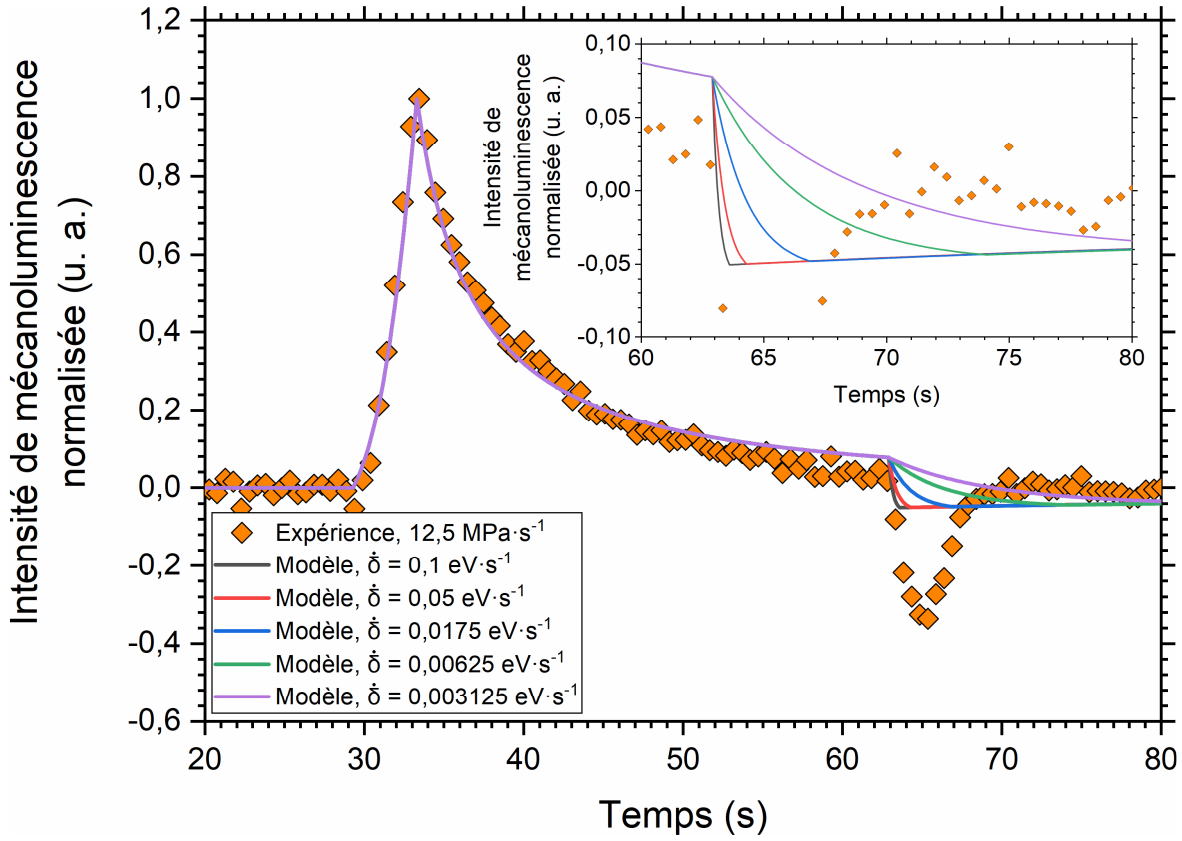

Figure IV-57 : Mécanoluminescence calculée pour différentes vitesses de changement de profondeurs de pièges $\dot{\delta}$ à la décharge, avec δ = 0,07 eV.

Pour finir, on peut aussi étudier l'effet d'un changement de $\dot{\delta}$ à la décharge sur le comportement de la mécanoluminescence *Figure IV-57*. On peut relever que l'intensité de mécanoluminescence minimum est plus petite lorsque $\dot{\delta}$ augmente, ce qui avait été relevé expérimentalement, et découle directement du mécanisme qui a été discuté précédemment.

De plus, on peut remarquer que ce modèle ne permet pas de reproduire l'une des observations expérimentales : ici, le minimum d'intensité à la décharge se situe à la fin de la décharge, là où en réalité il se situe à l'instant où l'échantillon subit la moitié de la contrainte maximale ! En revanche, ce modèle est capable de reproduire la plus lente décroissance de l'intensité de mécanoluminescence à la décharge lorsque $\dot{\delta}$ diminue (voir *Figure IV-39*).

Enfin, peu importe le choix de $\dot{\delta}$, il est impossible avec ce modèle de représenter le comportement global à la décharge. Cette augmentation si rapide de l'intensité de mécanoluminescence passée $\frac{\sigma_{max}}{2}$ est très curieuse. En termes de profondeurs de pièges, c'est comme si $\dot{\delta}$ à la décharge était deux fois plus grande qu'attendue, et qu'une fois que les pièges ont atteint leur profondeur initiale, leur profondeur re-diminuerait à nouveau ce qui se traduirait par ce regain d'intensité qui est observé !

3. 1. 6. 3. Bilan

Un modèle a été développé pour reproduire le mécanisme de mécanoluminescence proposé pour $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}, en se basant notamment sur les équations bien connues de la luminescence, appliquées au cas de la mécanoluminescence, le tout couplé à la connaissance de la nature des pièges (distribution, profondeur et concentration) issue de mesures de luminescence stimulée thermiquement. Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses, et notamment sur le mécanisme qui est à ce jour le plus probable pour expliquer le phénomène de mécanoluminescence, dans lequel l'application d'une contrainte mécanique génère un champ piézoélectrique, modifiant alors les profondeurs des pièges.

Ce modèle a pu reproduire en grande partie la mécanoluminescence observée expérimentalement dans $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+}, que ce soit i) lors de la charge, ii) lors du maintien de la charge, iii) lors de la décharge, mais aussi iv) après la fin de la décharge. L'incidence de différents paramètres, dont notamment la variation de la profondeur des pièges ainsi que la vitesse à laquelle la profondeur de ces pièges varie, a pu être discutée. Il a été calculé que l'intensité de mécanoluminescence est directement proportionnelle à la variation de profondeur des pièges δ, mais aussi à la vitesse de changement de profondeur des pièges $\dot{\delta}$. Autrement dit dans ce modèle I_{ML} est proportionnelle à $\delta\dot{\delta}$, de la même manière qu'expérimentalement I_{ML} est proportionnelle à $\sigma\dot{\sigma}$. Néanmoins, l'intensité de mécanoluminescence n'évolue linéairement avec δ que sur une gamme restreinte de valeurs, et il est alors possible qu'il en soit de même expérimentalement avec σ.

Dans ce cristal, il semblerait que la mécanoluminescence résulte de variations de profondeurs de piège de l'ordre de 0,1 eV. Si l'on suppose une évolution linéaire de la profondeur des pièges avec la contrainte mécanique, alors dans un essai de compression uniaxiale sur un échantillon massif de GC-1200, la profondeur des pièges diminuerait d'environ 1,37 meV·MPa^{-1}. En revanche, plusieurs zones d'ombres subsistent. La relation qui unit la vitesse de charge $\dot{\sigma}$ à la vitesse à laquelle la profondeur de ces pièges varie $\dot{\delta}$ est encore aujourd'hui inconnue, et nécessiterait d'autres approches pour être identifiée.

De plus, la difficulté à reproduire la mécanoluminescence à la décharge par ce modèle (qui est observée sur des échelles de temps bien plus petites expérimentalement *Figure IV-58*) n'est vraisemblablement pas un hasard, et semble supposer que les mécanismes en jeu lors de la charge et de la décharge sont sensiblement distincts. Ceci avait par ailleurs aussi été observé dans un autre cristal, et ce en utilisant un modèle différent [376].

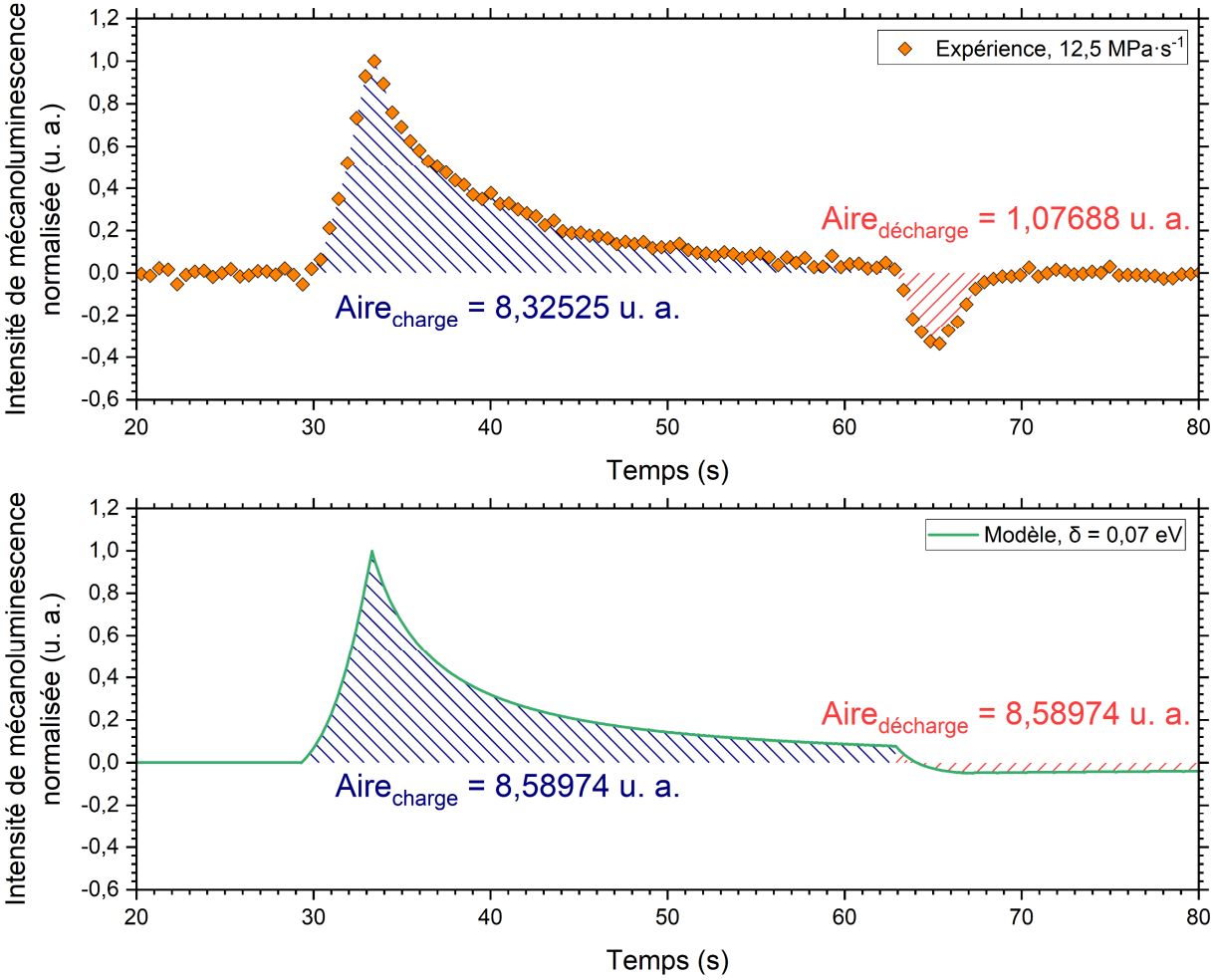

Figure IV-58 : Comparaison entre l'intensité totale de mécanoluminescence à la charge (bleu) et à la décharge (rouge), mesurée expérimentalement (haut) ou calculée avec le modèle (bas). L'intensité totale de mécanoluminescence à la décharge est intégrée du début de la décharge jusqu'à $t = \infty$.

3. 2. Fracto-mécanoluminescence

L'essai *DCDC* (« Double Cleavage Drill Compression ») permet de générer une fissure dans un matériau puis de contrôler sa propagation. Pour ce faire, une éprouvette (ici de dimensions 4x4x26 mm^3) préalablement percée d'un trou de 1 mm de diamètre en son centre va être sollicitée en compression à l'aide d'une machine d'essai Deben MT5000DL équipée d'une cellule de charge de 5 kN (± 2 N) *Figure IV-59* :

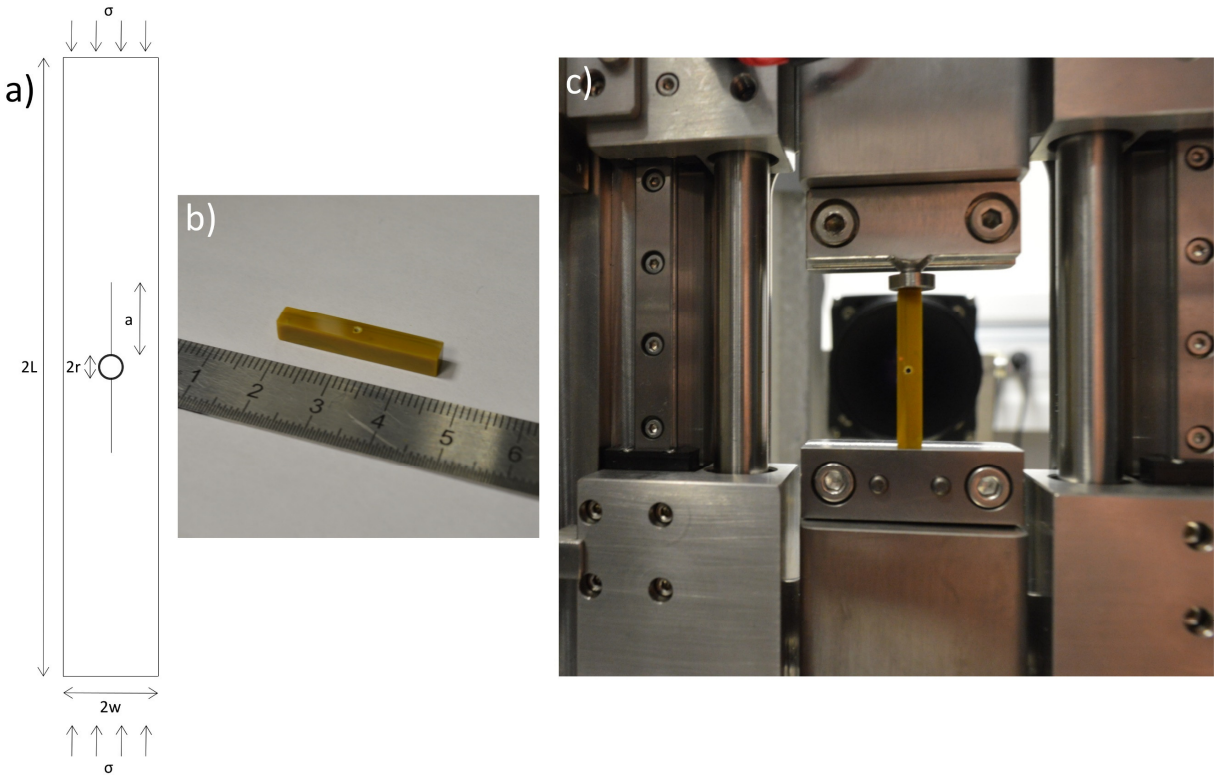

Figure IV-59 : ***a)*** *Schéma d'un essai DCDC.* ***b)*** *Photographie d'une éprouvette DCDC de GC-1200.* ***c)*** *Photographie du dispositif pour réaliser un essai DCDC.*

Ceci va permettre de générer deux fissures issues de ce trou dans l'axe d'application de la contrainte. Ainsi, en contrôlant la contrainte appliquée σ et en mesurant la longueur de la fissure a au temps t, il est possible de calculer le facteur d'intensité des contraintes K_I. Ce dernier décrit l'état des contraintes en pointe de fissure. Lorsqu'il devient plus élevé que la ténacité K_{Ic}, la fissure se propage brutalement. Lors de cet essai, K_I peut être calculé (pour 2,5 < $\frac{w}{r}$ < 5) selon [378] :

$$\frac{\sigma\sqrt{\pi r}}{K_I} = \left[0{,}3156 + 0{,}7350\frac{w}{r} + 0{,}0346\left(\frac{w}{r}\right)^2\right] + \frac{a}{r}\left[-0{,}4093 + 0{,}3794\frac{w}{r} - 0{,}0257\left(\frac{w}{r}\right)^2\right] \quad \text{(IV-19)}$$

avec w la demi-largeur de l'éprouvette et r le rayon du trou au centre de l'éprouvette. Dans les matériaux fragiles, la vitesse de propagation d'une fissure peut atteindre un large panel d'ordre de grandeur (de 10^{-8} à 10^{-4} m·s^{-1}) en fonction de la taille de la fissure et donc de K_I. La mécanoluminescence s'éteignant rapidement dans GC-1200 (passé quelques minutes), il sera nécessaire d'atteindre des vitesses de propagation suffisamment grandes pour observer la fracto-mécanoluminescence (mécanoluminescence découlant de la fracturation d'un matériau).

Le principe de l'essai est le suivant : l'échantillon est éclairé 2 minutes par une lampe UV, puis 30 s après l'arrêt de l'excitation, la contrainte au sein du matériau est légèrement augmentée. Cette étape est réalisée plusieurs fois jusqu'à la génération d'une fissure, que l'on appelle le « pop-in », puis d'autres cycles de chargement sont réalisés afin d'accroître la taille de cette fissure.

Pour ce matériau, le pop-in a été observé pour une contrainte de 126 MPa. Ainsi, la propagation de la fissure (en fonction du temps, ou bien lors d'un chargement mécanique) peut être suivie en temps réel de par la luminescence de l'échantillon *Figure IV-60* :

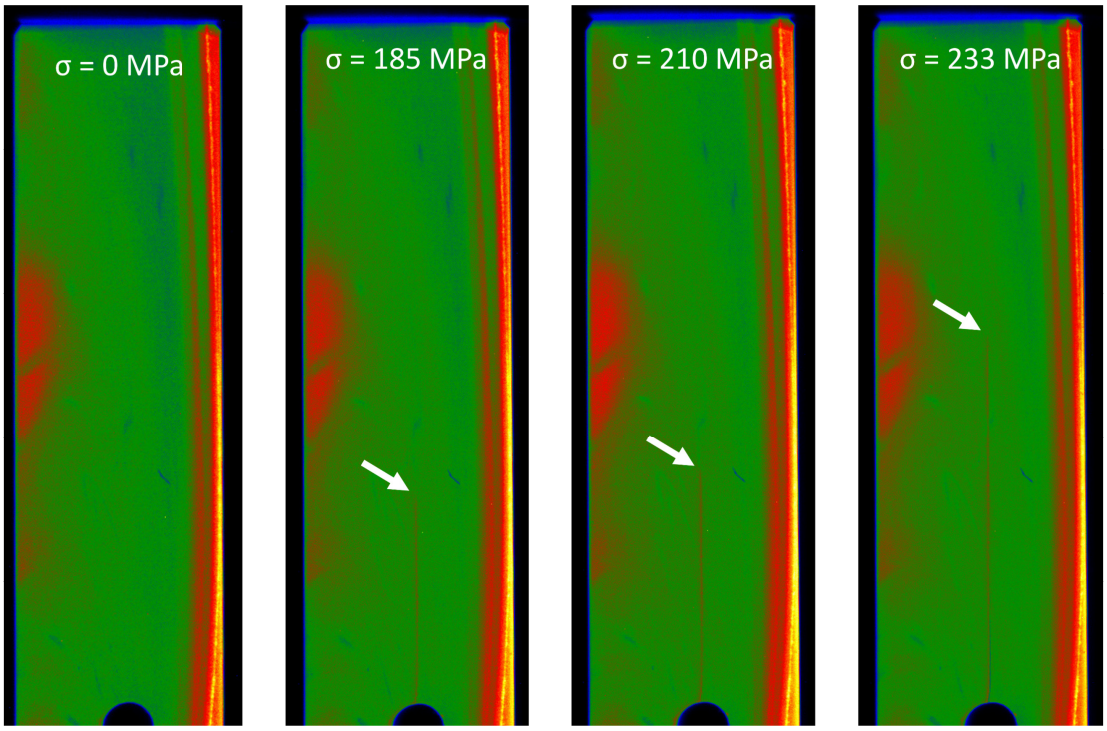

Figure IV-60 : Photographies de la caméra Zyla de GC-1200 lors d'un essai DCDC, pour différentes contraintes mécaniques appliquées. La démixtion peut être observée dans les régions avec la luminescence la plus grande (en rouge).

Ces mesures permettent notamment de connaître la taille de la fissure tout au long de l'essai, et donc de mesurer sa vitesse de propagation v. La relation qui unit v et K_I est une loi de puissance ($v = v_0 {K_I}^n$ avec v_0 une constante), dont il est possible de calculer l'exposant n, qui est de 62 ± 10 pour GC-1200 *Figure IV-61* :

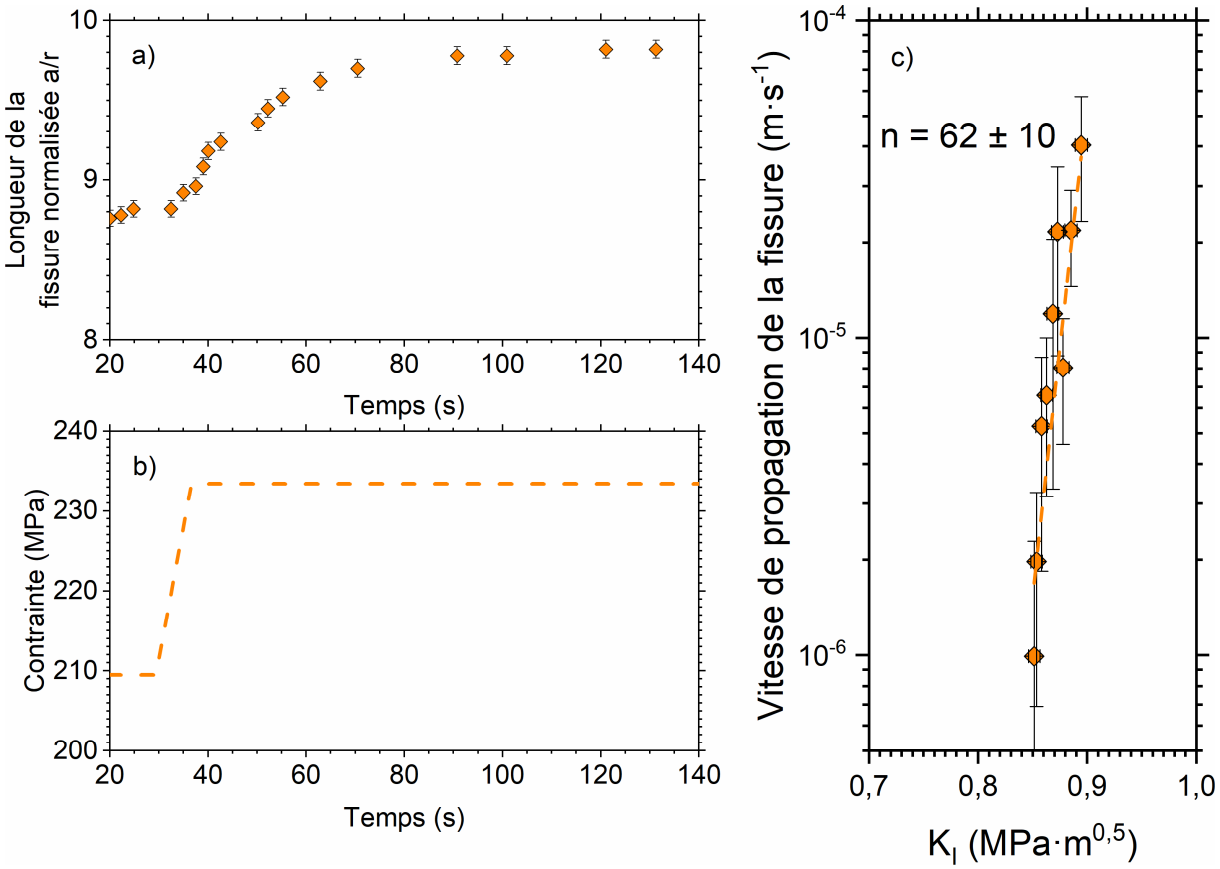

Figure IV-61 : Données mesurées lors d'un essai DCDC de GC-1200 : ***a)*** *longueur de la fissure,* ***b)*** *contrainte mécanique appliquée,* ***c)*** *vitesse de propagation de la fissure en fonction de* K_I.

Cependant, bien qu'il soit possible de suivre la propagation de la fissure à l'aide de cette installation, on ne peut observer la fracto-mécanoluminescence que qualitativement, et non pas quantitativement *Figure IV-62*. Dans ce cycle de chargement, la fissure s'est propagée à mesure que la contrainte dans l'échantillon a augmenté. On observe certes une augmentation de l'intensité de mécanoluminescence, mais celle-ci découle principalement de l'élasto-mécanoluminescence, comme cela a pu être discuté plus tôt dans le chapitre. Si de la fracto-mécanoluminescence est en effet présente, elle est très probablement noyée dans ce signal.

Peu après la fin de ce cycle de chargement, la fissure s'est propagée brutalement dans le matériau jusqu'à la rupture de l'échantillon, avec une vitesse de propagation particulièrement élevée (10^{-3} – 10^{-4} m·s^{-1}). Cependant, contrairement à ce qui aurait pu être attendu, aucune mécanoluminescence n'a été observée ! Pourtant, les contraintes en pointe de fissure sont particulièrement élevées (de l'ordre de quelques GPa). Sachant que la mécanoluminescence est proportionnelle à la puissance mécanique, on pourrait s'attendre à observer une intensité de mécanoluminescence très grande, bien au-delà de ce qui a pu être observé plus tôt dans ce chapitre ?

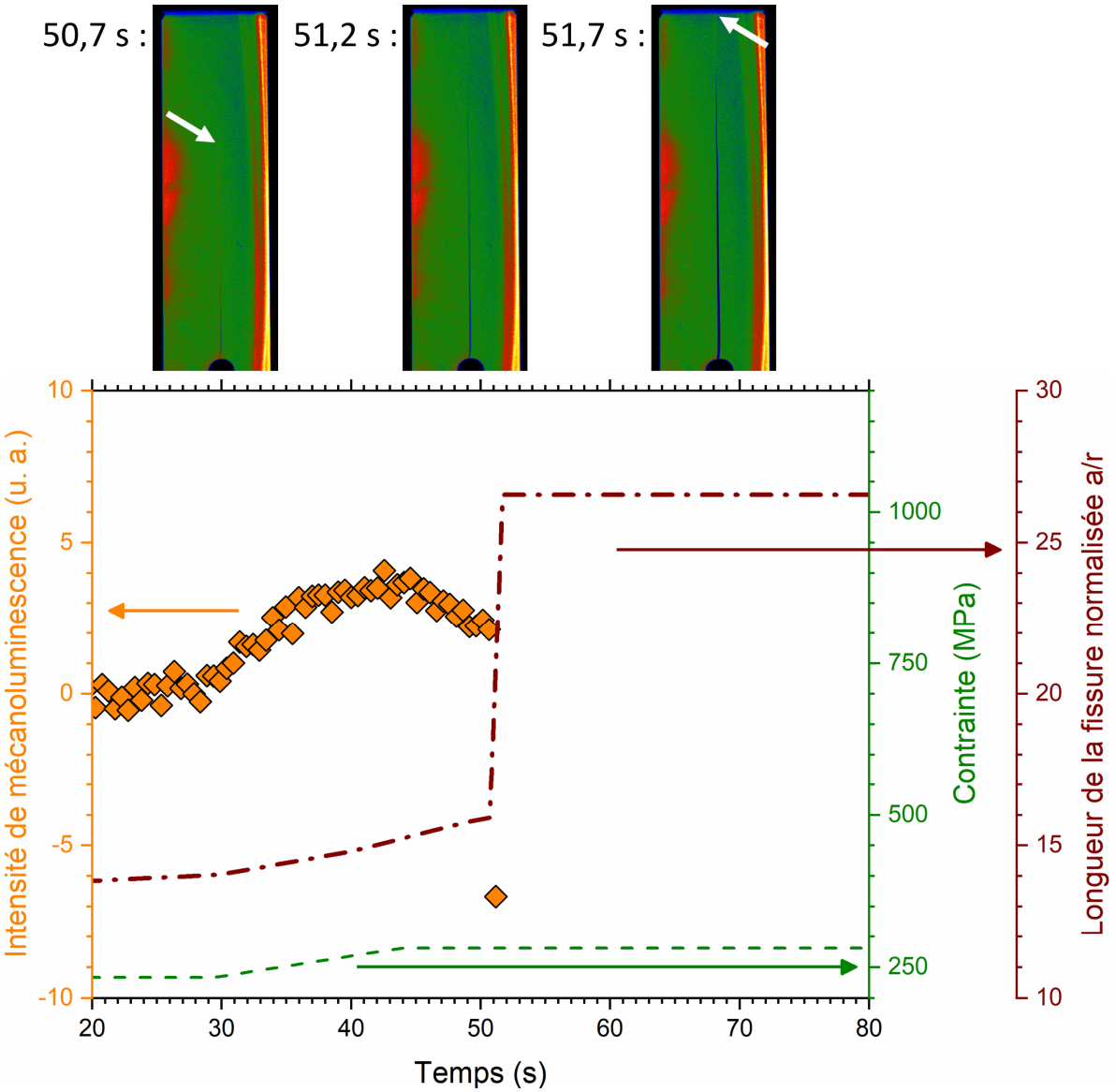

Figure IV-62 : Intensité de mécanoluminescence, contrainte et longueur de la fissure lors de la rupture de GC-1200 pendant un essai DCDC.

Pour mieux comprendre ces observations, il convient d'étudier la surface de rupture de l'échantillon. La vitrocéramique GC-1200 peut être schématiquement représentée comme étant composée d'une phase amorphe au sein de laquelle plusieurs domaines cristallisés existent. Lorsqu'une fissure va se propager dans ce matériau, plusieurs chemins de fissuration peuvent être envisagés : elle peut soit i) contourner les sphérulites et donc préférentiellement traverser la phase amorphe, augmentant ainsi son chemin de fissure, ou ii) traverser directement les sphérulites. La surface de rupture de l'échantillon a alors été observée au *MEB Figure IV-63*. On peut relever que la surface est particulièrement texturée, avec par endroits des zones plutôt creuses (orange) et d'autres plutôt bombées (rouge). De plus, le diamètre de ces zones est comparable à celui des sphérulites (de l'ordre de 15 – 20 µm, voir *Figure IV-30*). Ainsi, il semblerait qu'on observe par endroits respectivement des empreintes de sphérulites, ou bien le dessus de sphérulites.

Autrement dit il semblerait que dans ce matériau, la fissure se soit propagée spécifiquement dans les joints de grains entre les sphérulites, qui sont les zones présentant le degré de cristallisation le plus faible. Ainsi, si l'on « recollait » parfaitement les deux surfaces de rupture, les zones creuses pourraient être comblées par les zones bombées.

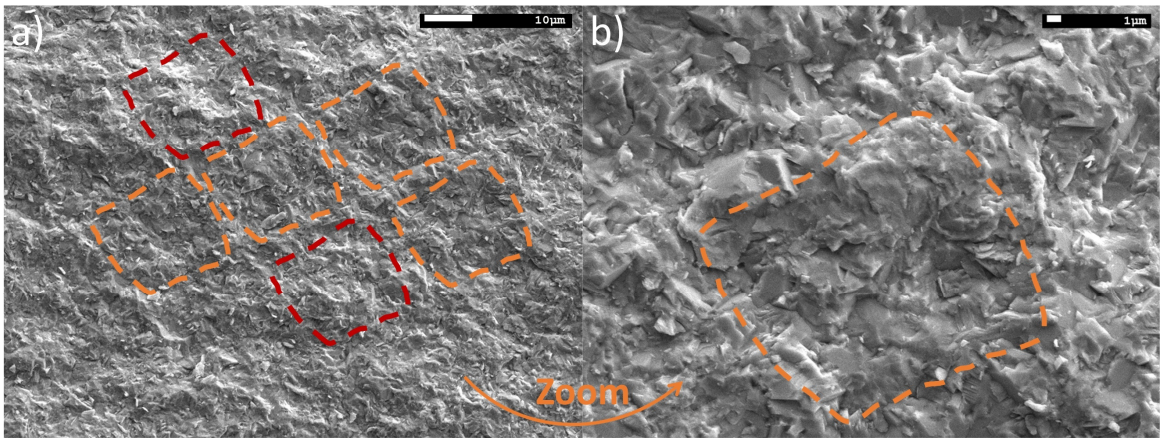

Figure IV-63 : Cliché réalisé au MEB de la surface de rupture de GC-1200 après un essai DCDC.

Ceci permettrait donc d'expliquer pourquoi expérimentalement il n'a quasiment pas été observé de fracto-mécanoluminescence : la fissure a traversé préférentiellement les zones les moins cristallisées, et donc les moins actives en termes de mécanoluminescence. De plus, bien que les contraintes en pointe de fissure soient particulièrement élevées, elles sont aussi très localisées. De ce fait, l'intensité de fracto-mécanoluminescence résultant de la propagation de la fissure était trop petite pour être captée par cette installation. Cette explication est cohérente avec ce qui a été observé au Keyence *Figure IV-64*. Lorsque la fissure se propage, elle adopte un chemin particulièrement tortueux, ce qui laisserait supposer que le chemin de la fissure dans le matériau n'est pas direct ou hasardeux, mais plutôt que la fissure traverse plus particulièrement certains domaines au détriment d'autres. L'élasto-mécanoluminescence a donc pu être observée lors d'essais de compression uniaxiale, car ici c'est l'ensemble du matériau qui est sollicité. Dès lors que la fissure ne traverse pas les domaines cristallisés, qui sont les régions actives en termes de mécanoluminescence, il n'est pas étonnant que l'intensité de fracto-mécanoluminescence soit extrêmement faible.

L'étude de la propagation de fissures dans des vitrocéramiques par l'intermédiaire de la fracto-mécanoluminescence nécessite donc qu'au sein de ce matériau, la fissure traverse préférentiellement les domaines cristallisés et donc mécanoluminescents. Si la fracto-mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+} avait pu être observée au *Chapitre III*, c'est probablement parce que dans les composites cristal/époxy la fissure traversait à la fois et les cristaux et la matrice époxy. La poursuite de cette étude nécessiterait donc ou bien un plus grand taux de cristallisation de la vitrocéramique, ou bien d'étudier une autre composition verrière qui, une fois cristallisée, présenterait i) une plus grande intensité de mécanoluminescence, ii) dans laquelle la fissure traversera préférentiellement les domaines cristallisés plutôt que la phase amorphe.

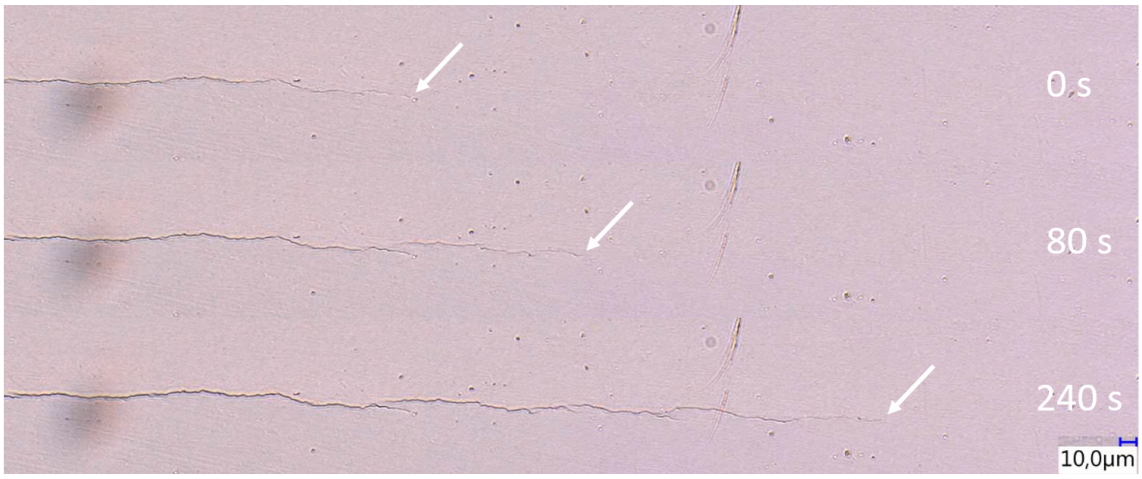

Figure IV-64 : Clichés réalisés au microscope optique de la propagation de la fissure de GC-1200 à différents temps dans un essai DCDC, sous une contrainte de 185 MPa.

3. 3. Plasto-mécanoluminescence

La plasto-mécanoluminescence est le type de mécanoluminescence qui a été le moins étudié dans la littérature, principalement du fait de la complexité de son observation. Elle est observée lorsqu'un matériau est déformé de manière irréversible, sans pour autant atteindre la fracturation de ce dernier [327]. Elle a pu être observée dans des cristaux de KCl ou encore de ZnS [375] [326] en appliquant une contrainte mécanique supérieure à la limite d'élasticité de ces matériaux, de manière à générer des mouvements de dislocations menant à l'observation de la plasto-mécanoluminescence.

Cette approche n'est malheureusement pas envisageable dans le cas de matériaux fragiles tels que des vitrocéramiques oxyazotées : l'échantillon se rompra brutalement avant de se déformer plastiquement, empêchant toute observation de la plasto-mécanoluminescence.

Néanmoins, on peut tenter d'observer cette dernière en réalisant plusieurs indentations Vickers sur une certaine surface. En effet, un essai d'indentation va générer une réponse élastoplastique du matériau, et la partie plastique pourrait être observée plus tard par une luminescence potentiellement différente de celle observée dans une région non-indentée.

Pour ce faire, 520 indentations avec une force de 1000 mN ont été réalisées sur une surface de 500x400 µm². Une fois les indentations réalisées, l'échantillon a été éclairé aux UVs afin d'observer la luminescence dans les régions indentées et non-indentées.

Néanmoins, aucune différence de comportement de la luminescence n'a pu être observée : il est tout à fait possible que ces indentations étaient, soit trop peu profondes, soit trop peu nombreuses, pour que leur incidence sur la luminescence du matériau soit perceptible par cette installation. Cependant, réaliser un plus grand nombre d'indentations dans cette même surface mène à sa rupture, du fait des immenses contraintes générées par des indentations si proches les unes des autres.

3. 4. Tribo-mécanoluminescence

La mécanoluminescence peut être observée qualitativement simplement en disposant une poudre d'un matériau mécanoluminescent entre une plaque de verre et un film plastique, puis en rayant la surface de plastique par exemple avec la pointe d'un crayon. C'est ce que l'on appelle la tribo-mécanoluminescence. Elle peut être due i) à une augmentation de la température au niveau de la zone de contact induite par l'application d'une contrainte mécanique (tribothermie), ii) à diverses réactions chimiques (tribochimie), ou bien iii) à un champ électrique (triboélectricité) [379].

Pour observer la tribo-mécanoluminescence de GC-1200, un parallélépipède de dimensions 5x5x10 mm^3 de GC-1200 a été poli, puis fixé sur une plaque de verre flotté. Les essais de rayage ont été réalisés à l'aide d'un banc de test conçu au laboratoire. Pour chaque essai, l'échantillon est éclairé 2 minutes à l'aide d'une lampe UV, puis un indenteur Vickers est placé à la surface de l'échantillon. La caméra Zyla a été placée avec un angle de 30° par rapport à la surface de l'éprouvette. L'indenteur est déplacé latéralement sur une distance de 5 mm, sur laquelle plusieurs passages successifs sont réalisés. Différentes charges ont été appliquées à l'aide de poids. Les résultats pour différentes charges appliquées sont présentés en *Figure IV-65*, et pour différentes vitesses de déplacement de l'indenteur en *Figure IV-66* :

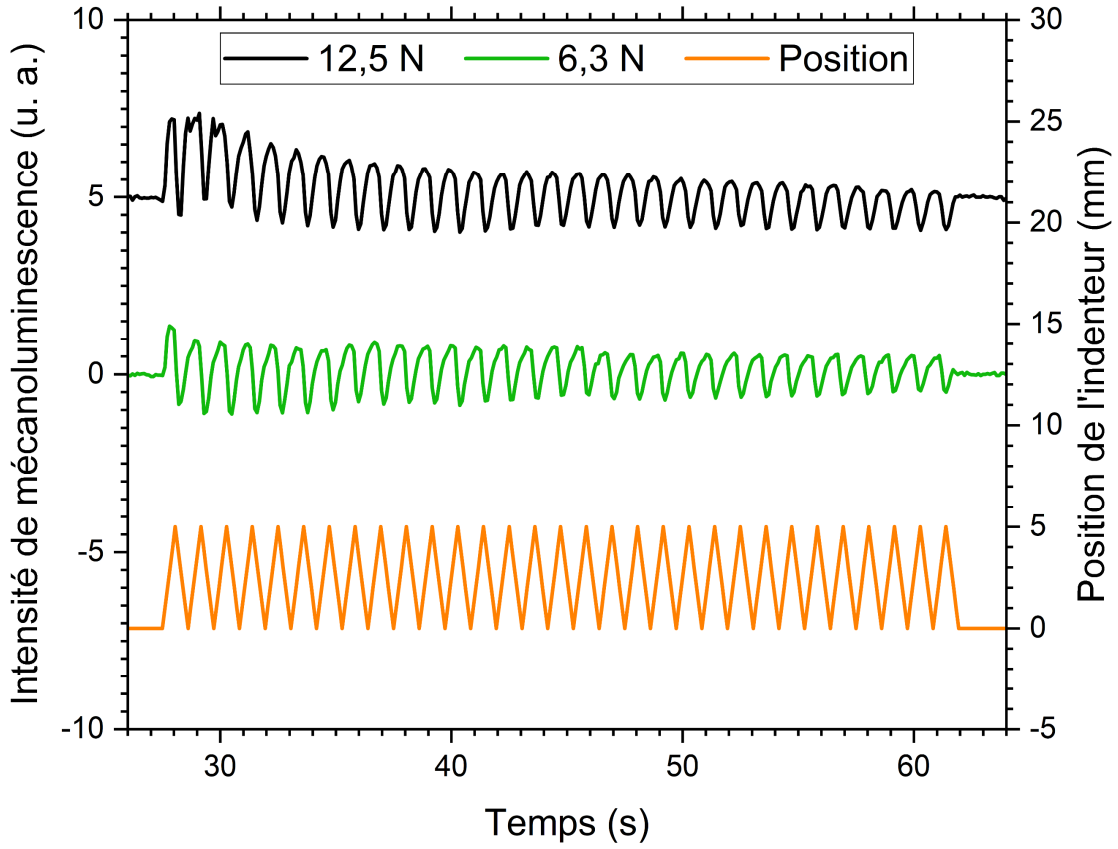

Figure IV-65 : Mécanoluminescence de GC-1200 lorsque l'échantillon est rayé sous différentes charges, avec une vitesse de déplacement de l'indenteur de 4,8 mm·s^{-1}. La position de l'indenteur est aussi indiquée.

On peut remarquer que l'intensité de mécanoluminescence oscille en phase avec le déplacement de l'indenteur le long de l'échantillon, et elle augmente aussi bien lorsque la charge appliquée augmente, que lorsque la vitesse de déplacement de l'indenteur augmente. En revanche, il ne semble pas que cette augmentation soit linéaire dans le cas de ce matériau. En effet, les charges accessibles par cette installation sont particulièrement élevées, et il est possible que d'autres phénomènes que la tribo-mécanoluminescence aient lieu. On peut compter parmi eux notamment la fracto-mécanoluminescence, ce qui complique alors l'interprétation des résultats.

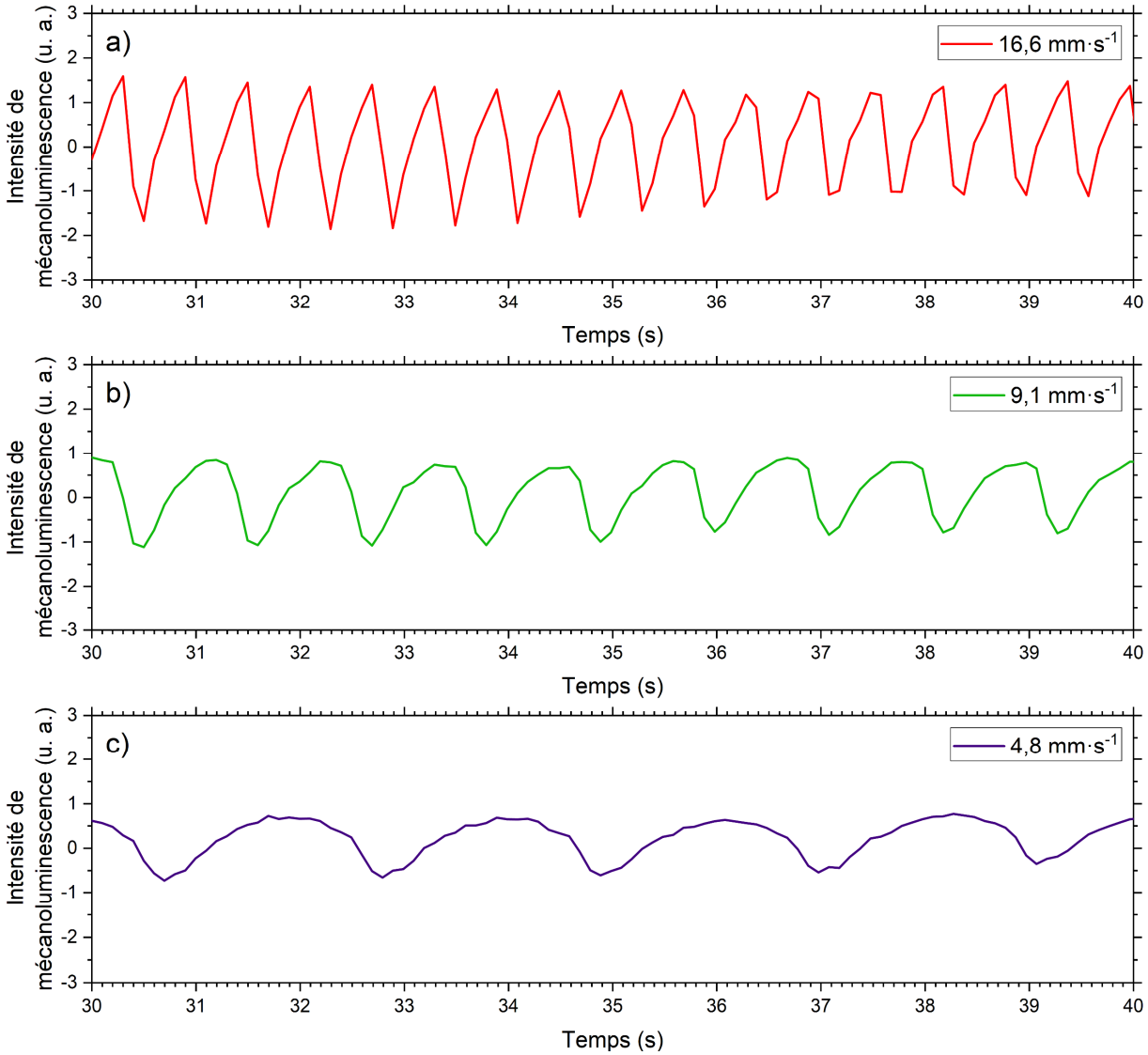

Figure IV-66 : Mécanoluminescence de GC-1200 lorsque l'échantillon est rayé avec une charge de 6,3 N, avec une vitesse de déplacement de l'indenteur de ***a)*** *16,6 mm·s^{-1},* ***b)*** *9,1 mm·s^{-1}, et* ***c)*** *4,8 mm·s^{-1}.*

4. Confrontation expérience/théorie (DFT)

Dans ce chapitre, la mécanoluminescence de GC-1200 a pu être observée, ou non, à travers différents essais mécaniques. Afin de comprendre l'incidence de la nature de la contrainte mécanique sur la mécanoluminescence, autant sur son comportement que sur son intensité, des calculs de *DFT* complémentaires à ceux discutés au *Chapitre III* ont été réalisés. Pour rappel, il a été proposé que la mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE* dérive de lacunes d'atomes d'oxygène pontant V_O^0, qui vont agir comme des pièges à trous du fait de la présence de plusieurs niveaux d'énergie proches de la bande de valence. Ici, nous allons donc à nouveau considérer ces lacunes à l'aide de la même méthode que présentée précédemment. Cependant, nous allons cette fois appliquer diverses contraintes mécaniques à la supercellule, et étudier leurs incidences sur les niveaux d'énergie d'états de transition en jeu. Nous allons ici étudier l'incidence i) de la pression isostatique, qui va modifier le volume de l'objet que l'on considère, et ii) des contraintes de cisaillement, qui elles vont modifier sa forme.

4. 1. Pression isostatique

En premier lieu, nous allons étudier l'incidence de la pression isostatique. Pour ce faire, différentes pressions isostatiques négatives (contraintes de compression de -2, -4 et -6 GPa) et positives (contraintes de traction de 2, 4 et 6 GPa) ont été appliquées. Leurs incidences sur les niveaux d'énergie d'états de transition des lacunes d'oxygène les moins profondes sont représentées en *Figure IV-67*. Le cas de la supercellule au repos (0 GPa) est aussi indiqué.

Ces pressions sont beaucoup plus grandes que celles qui ont été appliquées expérimentalement dans ce chapitre (jusqu'à 500 MPa). Néanmoins, la *DFT* peut parfois avoir des difficultés à reproduire quantitativement certains phénomènes, et de telles pressions permettent plus facilement de mettre en exergue les potentiels changements que vont subir les niveaux d'énergie. De plus, il est tout à fait possible que de très grandes contraintes mécaniques soient générées localement à l'interface entre les cristaux et la matrice vitreuse.

On peut remarquer que pour des contraintes de compression, l'ensemble des niveaux d'énergie d'états de transition se rapprochent de la bande de valence (y compris pour les niveaux plus profonds), relativement linéairement avec la pression appliquée. Cette diminution de la position des niveaux d'énergie dans la bande interdite varie avec la lacune considérée et est de l'ordre d'environ 0,1 eV pour -2 GPa, ce qui est relativement proche de ce qui avait été calculé dans le modèle présenté plus tôt dans ce chapitre (δ = 0,07 eV), mais aussi de ce qui avait été calculé par *DFT* dans le cristal $SrAl_2O_4$ (~ 0,1 eV pour -6 GPa) [329].

Dans le cas de contraintes de traction, le calcul avec une pression isostatique de 6 GPa n'a pas convergé, et n'est donc pas représenté ici. Entre 0 et 4 GPa, la tendance générale est une augmentation des niveaux d'énergie, excepté pour V_{O_4}. Concernant l'énergie de formation des lacunes d'oxygène, elle ne varie pas de manière significative sous pression isostatique (diminution de quelques dixièmes d'eV lorsque la pression isostatique diminue).

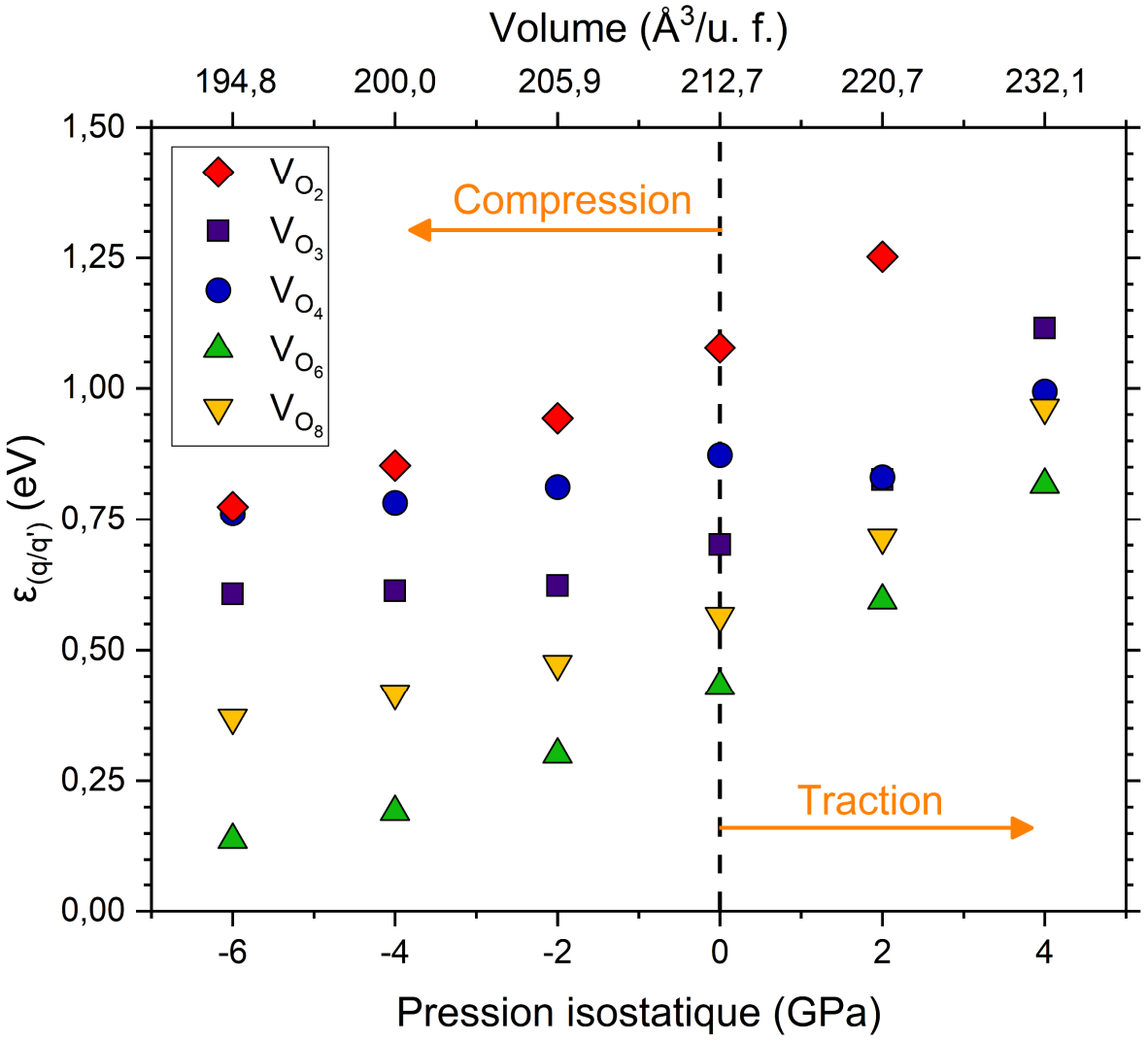

Figure IV-67 : Niveaux d'énergie d'états de transition $\varepsilon_{(2+/0)}$ *(lacunes* V_{O_3}, V_{O_4}, V_{O_6} *et* V_{O_8}*) et* $\varepsilon_{(2+/1+)}$ *(lacune* V_{O_2}*) pour plusieurs pressions isostatiques. Le volume final de la maille cristalline est indiqué. Pour la lacune* V_{O_2}*, le niveau d'énergie de l'état de transition* $\varepsilon_{(2+/1+)}$ *se situe à 2,11 eV pour une pression isostatique de 4 GPa.*

Ces résultats sont très encourageants : en effet, on observe bel et bien une diminution des profondeurs des pièges responsables de la luminescence persistante dans le cristal $Ba_4Si_6O_{16}$ lorsqu'il est soumis à des contraintes de compression. Ceci va donc accélérer les cinétiques de recombinaison des porteurs de charge, et mener à une augmentation de l'intensité de luminescence à la charge, tout comme cela a été observé expérimentalement lors d'essais de compression uniaxiale ou bien sous pression isostatique. Cependant, l'évolution de la profondeur des pièges lorsque $Ba_4Si_6O_{16}$ est soumis à des contraintes de traction est moins claire, là où expérimentalement des essais de flexion trois points ont permis de montrer que le comportement et l'intensité de la mécanoluminescence dans GC-1200 étaient similaires entre les régions en traction et en compression. Ce point nécessite d'être approfondi, notamment à travers des calculs supplémentaires, potentiellement avec des pressions isostatiques plus petites (de l'ordre de quelques MPa ou dizaines de MPa).

4. 2. Cisaillement

Maintenant, il peut être intéressant d'étudier l'évolution des profondeurs des pièges lorsque les lacunes vont subir des contraintes de cisaillement. Pour ce faire, l'étude va se focaliser sur le plan cristallographique pour lequel le cisaillement est le plus aisé, de manière à mettre en exergue de possibles changements des niveaux d'énergie d'états de transition qui pourraient en découler.

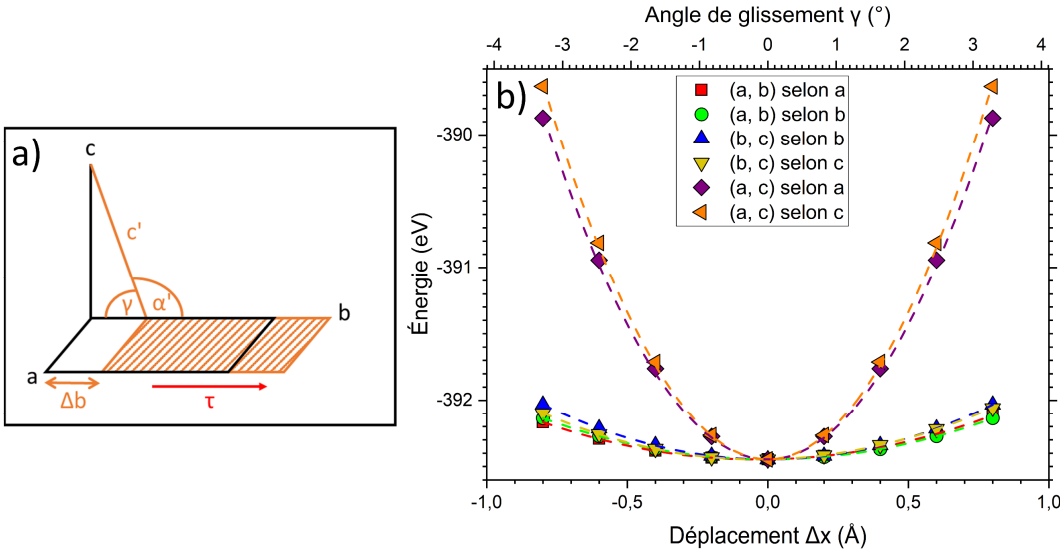

Figure IV-68 : ***a)*** *Schéma du cisaillement du plan (a, b) selon l'axe b dans une maille cristalline.* ***b)*** *Énergie totale d'une maille cristallographique $Ba_4Si_6O_{16}$ pour différentes valeurs Δx, où x est l'axe dans lequel la contrainte τ est appliquée.*

Le plan de cisaillement le moins coûteux en énergie est le plan (a, b) selon l'axe b, et c'est donc dans ce plan que nous allons étudier le cisaillement *Figure IV-68*. Ici, le plan (a, b) va glisser d'une distance Δb dans l'axe de la contrainte de cisaillement τ. Ceci va alors induire une petite variation de l'axe c (qui devient alors c'), ainsi qu'une variation de l'angle α (l'angle entre les axes b et c), qui devient alors l'angle α' tel que α' = α + γ, avec γ l'angle de glissement.

Les énergies calculées sont très proches pour le plan (b, c), mais sont bien plus grandes dans le cas du plan (a, c). Ceci fait parfaitement sens d'un point de vue structural (voir *Figure III-40*) : $Ba_4Si_6O_{16}$ est une structure 2D, où des chaînes de tétraèdres SiO_4 sont séparées les unes des autres par des polyèdres BaO_8. Ainsi, ces chaînes rigides peuvent bien plus facilement cisailler dans leur axe de propagations, le long des polyèdres BaO_8, que dans le cas où le cisaillement est réalisé perpendiculairement aux chaînes de tétraèdres SiO_4, ce qui est le cas du plan (a, c). On peut toutefois relever une légère asymétrie : le cisaillement est plus aisé lorsque Δb est positif. De plus, les plans de cisaillement (a, b) selon l'axe a et (b, c) selon l'axe c n'engendrent pas de changements de symétrie. *A contrario*, les autres plans de symétrie conduisent à un changement du groupe d'espace de la maille de $P2_1/c$ à $P\bar{1}$. Autrement dit, quel que soit le plan de cisaillement considéré, la centrosymétrie est conservée, et cette contrainte à elle seule ne permet donc pas d'induire de piézoélectricité.

Par ailleurs, cet abaissement de symétrie (perte de l'axe de rotation 2_1) va entraîner un dédoublement des positions des 8 sites non-équivalents en oxygène, qui passent d'une multiplicité de 4 à une multiplicité de 2. Le premier groupe de 8 sites sera appelé « Groupe p », et le second « Groupe m ». Plusieurs valeurs de Δb (positives et négatives) ont donc été étudiées. Bien que les propriétés mécaniques de $Ba_4Si_6O_{16}$ n'aient pas été rapportées dans la littérature, celles de verres de compositions chimiques très proches ont été mesurées dans cette thèse. Leurs modules de cisaillement sont de l'ordre de 30 ± 5 GPa, et les angles de glissements explorés induiraient alors des contraintes de cisaillements particulièrement grandes, de l'ordre de 1,7 ± 0,3 GPa. Les résultats sont présentés en *Figure IV-69* :

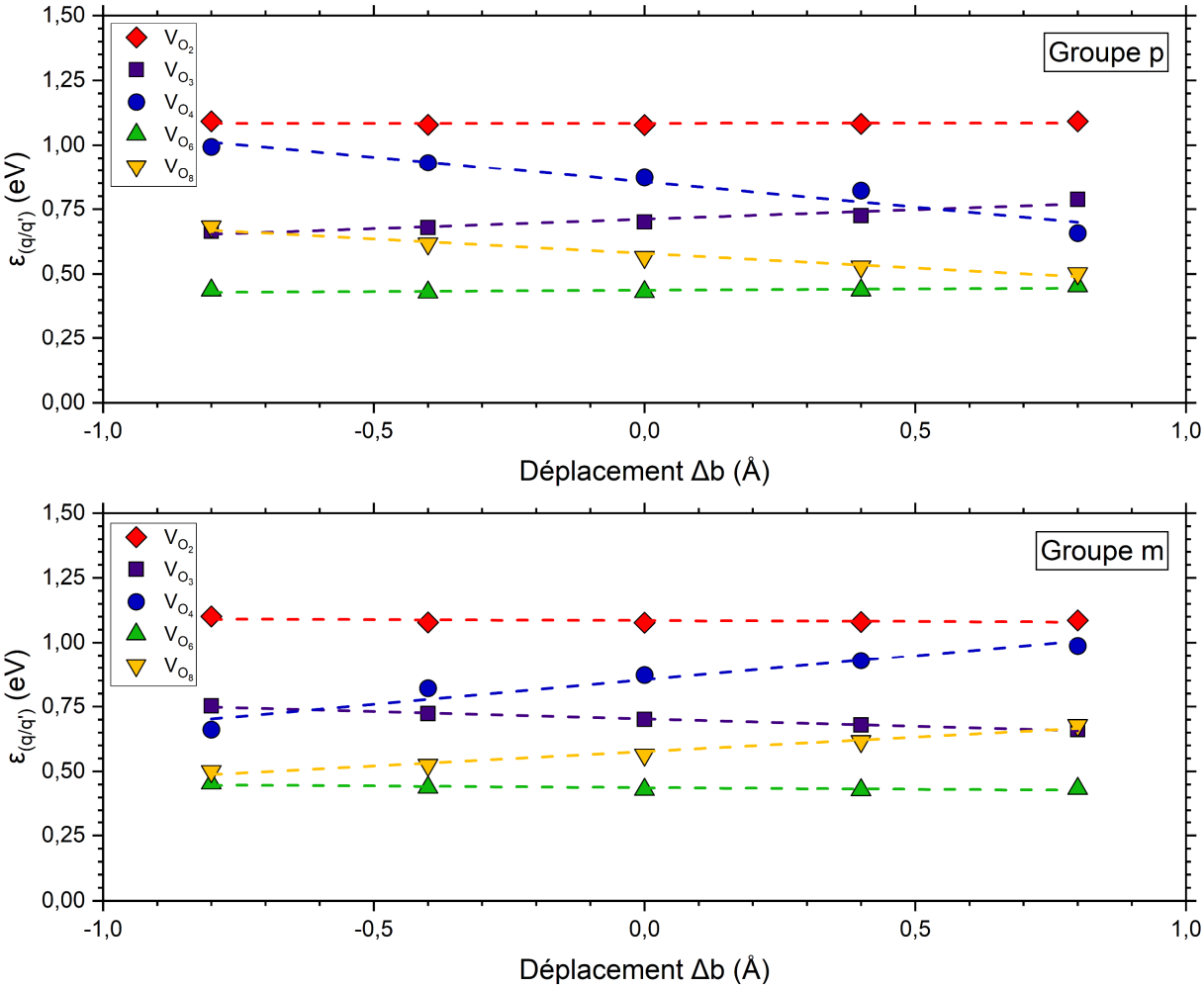

Figure IV-69 : Niveaux d'énergie d'états de transition $\varepsilon_{(2+/0)}$ (lacunes V_{O_3}, V_{O_4}, V_{O_6} et V_{O_8}) et $\varepsilon_{(2+/1+)}$ (lacune V_{O_2}) pour plusieurs déplacements Δb, pour les deux groupes de 8 sites non-équivalents en oxygène.

On peut observer plusieurs tendances. Si l'on considère en premier lieu le groupe p, une augmentation du déplacement Δb induit une diminution des niveaux d'énergie de certaines lacunes (V_{O_4}, V_{O_8}), mais aussi une augmentation des niveaux d'énergie d'autres lacunes (V_{O_3}). La tendance opposée est observée dans le cas du groupe m.

La plupart des niveaux d'énergie varient peu, même pour de grandes contraintes de cisaillement (proches de 2 GPa). De plus, les tendances opposées des groupes p et m semblent en quelque sorte se compenser. Ces deux points permettraient ainsi de comprendre pourquoi aucune mécanoluminescence n'a été observée lors d'essais de torsion pour GC-1200 (et potentiellement lors d'essais d'indentations, où de grandes contraintes de cisaillement sont générées). C'est probablement aussi pour cela que l'intensité de mécanoluminescence est bien plus faible lors d'essais de compression uniaxiale que lors d'essais sous pression isostatique : lors d'essais de compression uniaxiale, des contraintes de cisaillement sont aussi générées, et elles vont alors compenser en partie les changements de profondeurs des pièges induits par la pression isostatique. De ce fait, l'intensité de mécanoluminescence s'en retrouve grandement diminuée.

Les essais réalisés dans la littérature pour observer la mécanoluminescence sont souvent des essais de compression diamétrale, et très peu d'essais de torsion ont été reportés. De plus, même si la recherche dans le domaine de la mécanoluminescence est en pleine effervescence, le panel de matériaux mécanoluminescents reste encore restreint. Toutefois, au moins deux autres cristaux mécanoluminescents lors d'essais de torsion ont été identifiés : $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} et $ZnS:Cu^{+}$ [329 380 381]. Dans le premier, l'intensité de luminescence augmente aussi bien à la charge qu'à la décharge, et dans le second l'intensité de luminescence diminue à mesure que la contrainte augmente.

Il est alors possible que le cristal $Ba_4Si_6O_{16}$ ne présente aucune mécanoluminescence lors d'essais de torsion de par sa dimensionnalité, et de par la nature des pièges dans lesquels vont se retrouver les porteurs de charge. En effet, $Ba_4Si_6O_{16}$ est une structure 2D composée de couches de silicates, entre lesquelles vont se placer des ions Ba^{2+}. Les lacunes considérées ici sont des lacunes d'oxygène, et leur environnement et donc la profondeur des pièges ne va que peu changer lors du glissement des chaînes de silicates. Il est donc possible que ce soit i) la dimensionnalité de la structure, ainsi que ii) la nature des pièges dans lesquels vont se retrouver les porteurs de charge, qui justifient ou non l'observation de la mécanoluminescence lors d'essais de torsion. La littérature manque de données sur ce point, mais ceci permettrait d'expliquer pourquoi des structures comme $SrAl_2O_4$ et ZnS sont mécanoluminescentes lors d'essais de torsion : ce sont des structures 3D dans lesquelles des contraintes de cisaillement vont modifier l'environnement de chaque espèce au sein de la structure, de manière bien plus significative que dans $Ba_4Si_6O_{16}$.

4. 3. Champ piézoélectrique

Il a été démontré que, dans certains cristaux mécanoluminescents, la mécanoluminescence découle de variations des niveaux d'énergie du fait de la formation d'un champ piézoélectrique, en réponse à l'application d'une contrainte mécanique. Ce dernier pourrait faciliter le dépiégeage des porteurs de charge en fonction de la nature de la déformation. Par exemple, il a été calculée par *DFT* dans $SrAl_2O_4$ [328] que des contraintes de cisaillement de l'ordre de 4 GPa (en considérant un module de cisaillement de 41 GPa [382]) vont générer une grande polarisation électrique du cristal, d'environ 0,8 $\mu C \cdot cm^{-2}$.

Dans $Ba_4Si_6O_{16}$, la structure conserve sa centrosymétrie aussi bien lorsqu'elle est soumise à des contraintes de cisaillement qu'à une pression isostatique, et donc ces contraintes mécaniques ne peuvent induire aucun champ piézoélectrique. Cette propriété peut être perdue lorsque des défauts sont présents dans la structure cristalline, comme des lacunes d'oxygène dans le cas de cette étude. Ainsi, l'application d'une contrainte mécanique pourrait mener à une polarisation électrique P du cristal, et finalement à la formation d'un champ piézoélectrique E, selon :

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E \qquad \text{(IV-20)}$$

avec ε_0 la permittivité du vide, et χ_e la susceptibilité électrique du matériau considéré. La susceptibilité électrique du cristal $Ba_4Si_6O_{16}$ a été calculée par *DFT*, et est égale à $\chi_e = \varepsilon_r - 1 = 9{,}15 - 1 = 8{,}15$, où ε_r est la constante diélectrique du cristal. Elle est comparable à la susceptibilité électrique de ZnS (9,6 [286]), et à celle de $SrAl_2O_4$ (9,36, calculée par *DFT* [346]). La connaissance du tenseur piézoélectrique d_{ijk} permettrait ensuite de discerner l'incidence de chaque contrainte σ_{jk} sur le champ piézoélectrique E_i, qui peut aussi s'exprimer, d'après les équations (III-5) ($P_i = \sigma_{jk} d_{ijk}$) et (IV-20), selon :

$$E_i = \frac{\sigma_{jk} d_{ijk}}{\varepsilon_0 \chi_e} \qquad \text{(IV-21)}$$

Cependant, nos calculs montrent sans ambiguïté que ces systèmes lacunaires ne présentent aucun champ piézoélectrique sous contrainte mécanique (pression isostatique, ou cisaillement), même pour des contraintes de plusieurs GPa. Il n'est pas exclu que de plus grandes concentrations de défauts puissent induire un champ piézoélectrique. Il semblerait donc que les variations des niveaux d'énergies dans $Ba_4Si_6O_{16}$ découlent uniquement de changements structuraux en réponse à l'application de contraintes mécaniques. En effet, une diminution de la distance Si-Si induit systématiquement une diminution de la position des niveaux d'énergie dans la bande interdite, et ce d'autant plus que la diminution est importante *Figure IV-70*. La tendance opposée est observée dans le cas d'une augmentation de la distance Si-Si. La représentation des distances Si-Si en fonction de la position des niveaux d'énergie permet de mettre en lumière l'incidence de la nature de la contrainte (pression isostatique ou cisaillement) sur la position des niveaux d'énergie *Figure IV-71*.

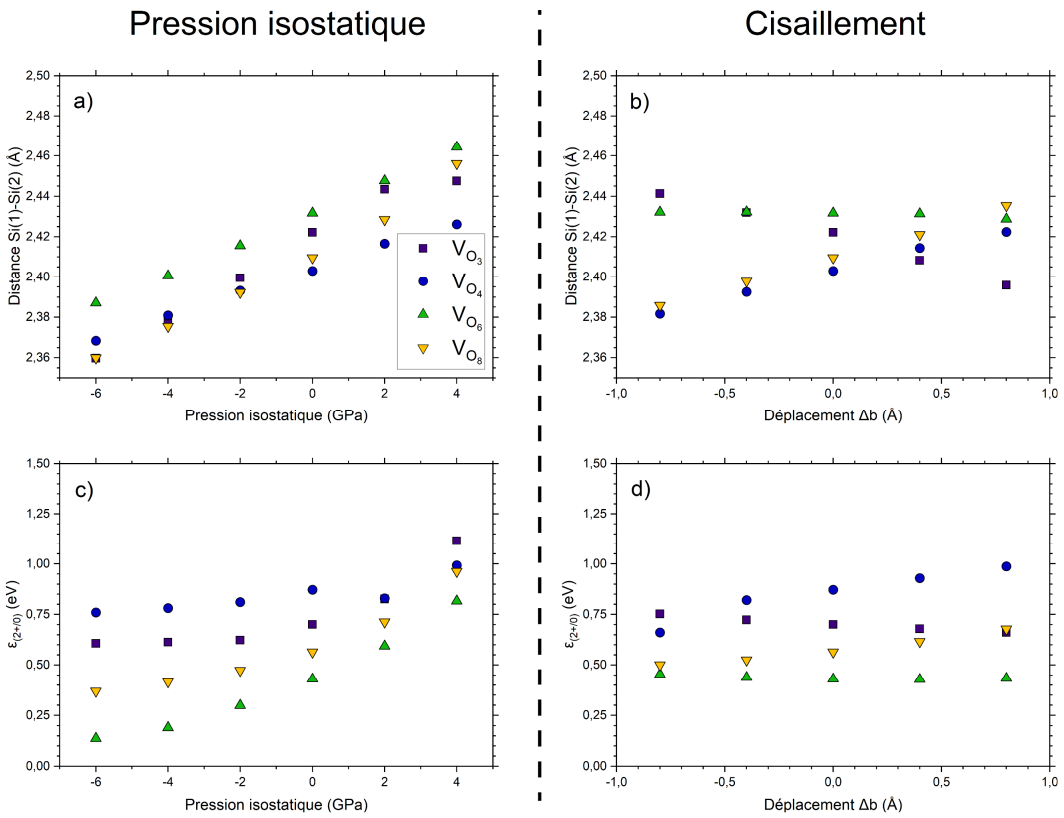

Figure IV-70 : Distance entre deux atomes de silicium d'une liaison Si(1)-O_x-Si(2), après la formation d'une lacune $V_{O_x}{}^0$ ***a)*** *pour plusieurs pressions isostatiques, et* ***b)*** *pour plusieurs déplacements Δb. Niveaux d'énergie d'états de transition $\varepsilon_{(2+/0)}$ de lacunes V_{O_x}* ***c)*** *pour plusieurs pressions isostatiques, et* ***d)*** *pour plusieurs déplacements Δb (groupe m).*

L'environnement de chaque lacune, et donc la sensibilité de la distance Si-Si à telle ou telle contrainte, permet alors de comprendre pourquoi certains niveaux d'énergie sont plus sensibles que d'autres à la contrainte. Certains niveaux d'énergie sont peu sensibles à des contraintes de cisaillement (V_{O_3}) voire même pas du tout (V_{O_6}). En revanche, une pression isostatique induit systématiquement de grandes variations des distances Si-Si et donc des niveaux d'énergie, quelle que soit la lacune considérée. Les niveaux d'énergie sont d'autant plus proches de la bande de valence que l'indice de liaison de l'orbitale cristalline intégré (*ICOBI*) est grand, c'est-à-dire que la liaison est forte. De plus, ces variations de niveaux d'énergie sont toujours plus grandes dans le cas d'une pression isostatique que dans le cas de contraintes de cisaillement, et ce même pour des distances Si-Si équivalentes.

Ainsi, le changement des positions des niveaux d'énergie lors de l'application d'une contrainte mécanique dépendrait de deux composantes : i) l'intensité du champ piézoélectrique, et ii) la relaxation structurale autour d'un défaut en réponse à cette contrainte. L'intensité de mécanoluminescence serait donc d'autant plus grande que le champ piézoélectrique est grand ($SrAl_2O_4$:Eu^{2+}, Dy^{3+}), ou bien que l'environnement des défauts est sensible à la contrainte considérée ($Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+}). La compréhension complète du mécanisme de mécanoluminescence nécessite donc d'étudier la contribution de ces deux composantes.

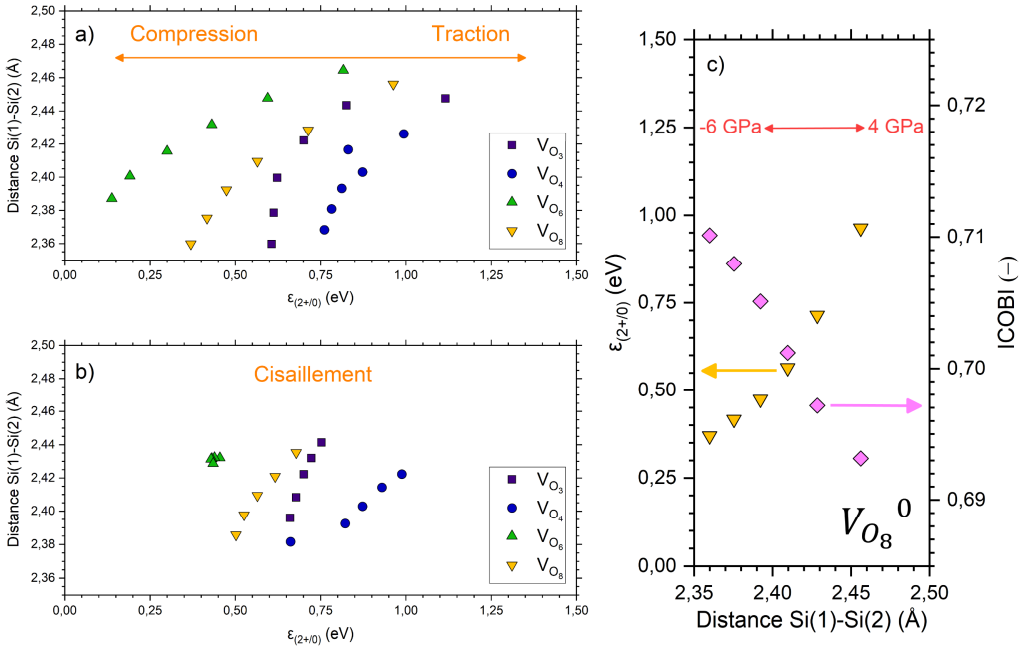

Figure IV-71 : Évolution de la distance Si(1)-Si(2) d'une liaison Si(1)-O_x-Si(2) après la formation d'une lacune ${V_{O_x}}^0$, et du niveau d'énergie $\varepsilon_{(2+/0)}$ de cette lacune, ***a)*** *sous pression isostatique* ***b)*** *pour plusieurs déplacements Δb (groupe m).* ***c)*** *Évolution du niveau d'énergie $\varepsilon_{(2+/0)}$ d'une lacune ${V_{O_8}}^0$ et de l'ICOBI de la liaison Si-Si sous pression isostatique.*

5. Résumé

Dans ce chapitre, il a été possible d'élaborer des vitrocéramiques mécanoluminescentes massives. Tout d'abord, le taux de réduction de l'europium a été défini à la suite de mesures de spectroscopie Mössbauer. Puis, la cristallisation du verre a été contrôlée à la suite d'une étude de la nucléation et de la croissance dans ce matériau. Enfin, un taux de cristallisation optimal d'environ 50 % a été choisi, de manière à observer une grande intensité de mécanoluminescence, tout en conservant une cristallisation congruente. L'azote est un élément léger, il a donc été difficile de l'observer, et son rôle dans la cristallisation de ces verres nous est encore inconnu.

La mécanoluminescence a ensuite été étudiée à travers différents essais mécaniques, que ce soit en compression uniaxiale, en flexion, ou encore sous pression isostatique. Quel que soit l'essai ou bien le chargement mécanique appliqué, la réponse de la mécanoluminescence est systématiquement identique : la charge mène à une augmentation de l'intensité de mécanoluminescence, là où la décharge mène à une diminution de l'intensité de mécanoluminescence. Seule l'intensité va varier entre ces différents essais. Néanmoins, aucune mécanoluminescence n'a été observée lors d'essais en torsion. Autrement dit, la nature de la déformation élastique a un rôle prépondérant sur le comportement de la mécanoluminescence : des contraintes de compression et de traction mènent à la même mécanoluminescence, mais des contraintes de cisaillement ne génèrent aucune mécanoluminescence dans $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+}. Ceci pourrait directement émaner de la

nature même des pièges desquels la mécanoluminescence découle, ainsi que de la structure de $Ba_4Si_6O_{16}$. D'après des calculs réalisés par *DFT*, ces pièges sont très certainement des lacunes d'oxygène. Le cristal $Ba_4Si_6O_{16}$ est une structure 2D composée de couches de silicates, et ainsi lorsqu'elles vont cisailler, l'environnement des lacunes d'oxygène ne va que peu changer, et c'est pourquoi aucune mécanoluminescence n'est observée en torsion.

Un modèle a été développé pour reproduire la mécanoluminescence observée expérimentalement, en se basant sur les équations de la luminescence, appliquées au cas de la mécanoluminescence, à partir d'informations relatives aux pièges actifs en luminescence persistante acquises lors de mesures de luminescence stimulée thermiquement. Ce modèle a permis de simuler en grande partie la mécanoluminescence observée expérimentalement, en impliquant des variations des profondeurs des pièges de l'ordre du dixième d'eV. Ceci est cohérent avec ce qui a été calculé par *DFT*, où l'application de pressions isostatiques négatives (compression) va induire des changements structuraux (diminution de la distance Si-Si), qui vont ultimement mener à une diminution des profondeurs des niveaux d'énergie de l'ordre de 0,1 eV. Cependant, ce modèle n'a pas permis de reproduire le comportement de la mécanoluminescence à la décharge. Il a en effet été observé expérimentalement que le comportement de la mécanoluminescence à la charge et à la décharge est différent, et les mécanismes en jeu sont donc très probablement eux aussi distincts.

En résumé, il a été possible d'étudier l'élasto-mécanoluminescence d'une éprouvette massive d'une vitrocéramique oxyazotée. Cependant, l'étude de la fracto-mécanoluminescence a été limitée par le mécanisme de propagation de fissure dans cet échantillon. Afin d'étudier plus en profondeur les mécanismes de propagation de fissure dans des vitrocéramiques, d'autres études sont nécessaires, ou bien sur une vitrocéramique avec un plus grand taux de cristallisation, ou bien sur une vitrocéramique mécanoluminescente d'une autre composition chimique dans laquelle la fissure traversera préférentiellement les domaines cristallisés. Idéalement, cette composition devrait présenter une plus grande intensité de mécanoluminescence, de manière à visualiser les champs de contrainte avec une plus grande résolution. Il est à préciser que la mécanoluminescence de verres n'a jamais été rapportée, et ceci découle probablement de défauts spécifiques aux cristaux, en lien avec les structures de bandes des verres.

La mécanoluminescence est un domaine de recherche en pleine effervescence. Cette étude portait sur la compréhension de divers phénomènes mécaniques à travers la mécanoluminescence, mais aussi à la compréhension des mécanismes de mécanoluminescence eux-mêmes. Toutefois, de nombreuses applications de matériaux mécanoluminescents ont été proposées dans la littérature. En effet, la proportionnalité observée entre la puissance mécanique et l'intensité de mécanoluminescence ouvre de potentielles applications comme capteurs de contraintes. De plus, ces matériaux peuvent aussi être intéressants pour le stockage de l'énergie, ou bien dans des applications médicales où le suivi de l'état de santé pourrait être réalisé à distance, sans avoir à utiliser des électrodes.

Conclusions et Perspectives

Cette thèse a porté en premier lieu sur l'élaboration de verres oxyazotés massifs (40 g), à l'aide d'une installation permettant leur synthèse à haute température. Cette dernière a permis le contrôle de l'atmosphère durant l'ensemble de la synthèse, que ce soit lors de la fonte des réactifs, de la coulée, ou bien du recuit des verres. Puis, leur structure a été étudiée (spectroscopie Raman, *RMN* du solide, diffusion de neutrons), afin de comprendre l'évolution de plusieurs propriétés mécaniques lorsque le taux en azote augmente. Dans les verres silicatés oxyazotés, l'azote se substitue à l'oxygène de manière aléatoire dans l'ensemble du réseau vitreux. De plus, l'azote possède une plus grande charge négative que l'oxygène, ce qui va donc augmenter la charge négative locale à l'échelle des tétraèdres $(Si, Al)(O, N)_4$. Cet excès de charges négatives va être compensé par un changement du rôle des modificateurs de réseau, qui vont devenir des compensateurs de charges et ainsi se rapprocher des tétraèdres. Enfin, l'azote forme trois liaisons contre seulement deux liaisons dans le cas de l'oxygène, ce qui permet aux tétraèdres oxyazotés d'occuper bien plus efficacement l'espace, par rapport aux tétraèdres purement oxydes.

C'est l'ensemble de ces raisons qui a permis de comprendre, à mesure que le taux en azote augmente dans les verres oxyazotés :

- L'augmentation de la masse volumique (diminution du degré de vide)
- L'augmentation de la ténacité (la fissure évite les régions oxyazotées)
- La diminution de l'indice de fragilité (distribution homogène de l'azote dans le réseau vitreux, dont l'énergie de la liaison Si-N est plus petite que celle de la liaison Si-O)

Néanmoins, une campagne de diffusion de neutrons sur l'ensemble des verres synthétisés dans cette thèse, ainsi qu'une approche théorique (simulations moléculaires, *DFT*), sont nécessaires pour sonder plus en profondeur la structure de ces verres à l'échelle atomique, et plus particulièrement l'interaction entre l'azote et les modificateurs de réseau. Cette famille de verres a connu un intérêt confidentiel du fait de conditions de synthèse exigeantes, mais aussi car l'introduction de l'azote diminue fortement leur transparence, sans que cela soit entièrement compris. Cependant, ce sont des verres de spécialité qui suscitent l'intérêt dans certains domaines, tels que l'électricité, les biomatériaux, ou bien la mécanoluminescence.

En effet, plusieurs matériaux cristallins démontrent de la mécanoluminescence lorsqu'ils sont dopés par des ions Eu^{2+}, et le caractère réducteur des verres oxyazotés permet justement de contrôler le degré d'oxydation de l'europium (qui est majoritairement 3+ dans les verres d'oxydes). La cristallisation de certaines compositions chimiques de verres oxyazotés, afin d'obtenir des vitrocéramiques, permettrait alors d'obtenir des matériaux mécanoluminescents. Ainsi, il serait possible d'étudier plusieurs phénomènes mécaniques encore en partie incompris dans les vitrocéramiques, dont la propagation de fissures, à travers l'émission de lumière.

Pour ce faire, la suite de l'étude s'est focalisée sur le binaire BaO – SiO_2, et plus particulièrement sur le cristal $Ba_4Si_6O_{16}$, qui est mécanoluminescent une fois dopé par des ions Eu^{2+}. En effet, ce binaire présente un domaine de vitrification qui permet d'obtenir, pour certaines compositions, une cristallisation congruente. Cependant, le mécanisme de la mécanoluminescence de $Ba_4Si_6O_{16}$ n'était pas connu, et son intensité de mécanoluminescence était trop petite pour être correctement interprétée. Ceci a motivé une étude de l'incidence de la composition de cristaux $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, *RE* sur leurs propriétés de luminescence et de mécanoluminescence, à travers diverses analyses et divers essais mécaniques. Le comportement de la mécanoluminescence de ce cristal diffère significativement de celui de $SrAl_2O_4$:Eu^{2+}, Dy^{3+} : $Ba_4Si_6O_{16}$:Eu^{2+}, Ho^{3+} manifeste une intensité de mécanoluminescence positive à la charge et négative à la décharge, ce qui découle de l'existence d'une distribution de niveaux d'énergie dans la bande interdite. Ceci a été corroboré par des calculs réalisés par *DFT*. Par ailleurs, ces derniers amènent à penser que les défauts responsables de la luminescence et de la mécanoluminescence seraient ici des lacunes d'oxygène V_O^0 , qui agiraient comme des pièges à trous.

Cette étude a permis de définir une composition verrière où le taux de réduction de l'europium (déterminé par spectroscopie Mössbauer) est contrôlé par le taux en azote, et dont la cristallisation congruente permet d'obtenir une vitrocéramique massive, constituée de cristaux luminescents et mécanoluminescents dispersés uniformément au sein de la matrice vitreuse.

L'élasto-mécanoluminescence de ce matériau a pu être étudiée lors de différents essais mécaniques, que ce soit en compression uniaxiale, sous pression isostatique, en flexion trois points, etc. Le mécanisme de mécanoluminescence en jeu lors de la décharge semble différent de celui qui est observé à la charge, et ce point nécessiterait une étude approfondie. Néanmoins, l'absence de mécanoluminescence lors d'essais de torsion, et la très grande intensité de mécanoluminescence observée lors d'essais sous pression isostatique, semblent indiquer que les contraintes de cisaillement auraient un effet inhibiteur sur la mécanoluminescence. Ceci est corroboré par des calculs réalisés par *DFT*, où l'incidence de différentes contraintes mécaniques sur la structure, et finalement sur les niveaux d'énergie d'états de transition des lacunes V_O, était cohérente avec l'expérience.

L'observation de la mécanoluminescence pourrait alors directement découler de la dimensionnalité de la structure considérée, ainsi que des défauts responsables de la mécanoluminescence : l'environnement des lacunes anioniques/cationiques est très peu modifié lorsqu'une structure 2D comme $Ba_4Si_6O_{16}$ est soumise à des contraintes de cisaillement, et ainsi aucune mécanoluminescence n'est observée. En revanche, des contraintes de cisaillement dans des structures 3D comme $SrAl_2O_4$ ou ZnS vont forcément modifier considérablement l'environnement de tels défauts, et c'est pourquoi la mécanoluminescence de ces cristaux est observée lors d'essais de torsion.

La fracto-mécanoluminescence a pu être en partie étudiée dans cette thèse. Néanmoins, de plus grands taux de cristallisation seraient nécessaires afin d'approfondir la compréhension de ce phénomène. De même, les études de la plasto-mécanoluminescence et de la tribo-mécanoluminescence nécessiteraient un plus grand approfondissement.

La mécanoluminescence, tout comme la luminescence, est un phénomène dont l'étude est particulièrement chronophage. La compréhension de l'ensemble du processus physique nécessite la réalisation de nombreuses analyses et essais mécaniques, couplés à une approche théorique du problème (*DFT*), le tout mis en équation afin de décrire quantitativement les mécanismes en jeu, et ce pour chaque cristal mécanoluminescent. Il s'agit d'un phénomène dont la réponse est multifactorielle : le comportement de la mécanoluminescence dépend de la structure considérée, mais aussi de la nature de la contrainte mécanique appliquée. Cette dernière a aussi une incidence sur l'intensité de mécanoluminescence, tout comme la vitesse de charge, le temps d'excitation, le temps avant l'application de la contrainte, la température, etc.

La mécanoluminescence est souvent décrite comme étant une émission de lumière résultant de l'application d'une contrainte mécanique sur un matériau cristallin. Cependant, l'application d'une contrainte mécanique peut aussi mener à une diminution de l'intensité de luminescence, autrement dit à une mécanoluminescence négative. Ceci a par exemple été observé dans CaZnOS:Cu, mais aussi dans cette étude dans le cristal $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, Ho^{3+} pendant la décharge. Autrement dit, la définition de la mécanoluminescence pourrait être élargie. La mécanoluminescence serait alors décrite comme étant toute modification de la luminescence d'un matériau cristallin résultant de l'application d'une contrainte mécanique.

Bibliographie

1. Grande T, Holloway JR, McMillan PF, Angell CA. Nitride Glasses Obtained by High-Pressure Synthesis. *Nature*. 1994;369(6475):43–45. https://doi.org/10.1038/369043a0

2. Grande T, Jacob S, Holloway JR, McMillan PF, Angell CA. High-Pressure Synthesis of Nitride Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1995;184:151–154. https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00603-2

3. Rouxel T. Fracture Surface Energy and Toughness of Inorganic Glasses. *Scr Mater*. 2017;137:109–113. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.05.005

4. Raffray Y. Comportement Dynamique sous Choc Laser de Verres Métalliques base Zirconium : D'une Étude Macroscopique pour des Impacts Hypervéloces à une Étude Microscopique sur la Piste de Changements Structuraux. *PhD Thesis, Univ Rennes*. 2023.

5. Hampshire S. Nitride Ceramics. Ed. by R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer, In Materials Science and Technology, vol. 11, 119-171; 1994 https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0119

6. Mulfinger H-O. Physical and Chemical Solubility of Nitrogen in Glass Melts. *J Am Ceram Soc*. 1966;49(9):462–467. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1966.tb13300.x

7. Hampshire S, Pomeroy MJ. Oxynitride Glasses. *Encycl Glas Sci Technol Hist Cult Ed by P Richet, R Conradt, A Tak J Dyon*. 2021;Wiley(1st ed):891–900. https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch7.8

8. Jack KH. Sialons and Related Nitrogen Ceramics. *J Mater Sci*. 1976;11:1135–1158. https://doi.org/10.1007/BF02396649

9. Unuma H, Komori K, Sakka S. Electrical Conductivity and Chemical Durability in Alkali-Silicate Oxynitride Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1987;95–96:913–920. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80698-1

10. Sharafat A, Jonson B. Glasses in the Ba-Si-O-N System. *J Am Ceram Soc*. 2011;94(9):2912–2917. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04718.x

11. Wójcik NA, Jonson B, Möncke D, *et al.* The Effect of Nitrogen on the Structure and Thermal Properties of Beryllium-Containing Na-(Li)-Si-O-N Glasses. *J Non Cryst Solids*. 2019;522(July):119585. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119585

12. Sharafat A, Forslund B, Grins J, Esmaeilzadeh S. Formation and Properties of Nitrogen-Rich Strontium Silicon Oxynitride Glasses. *J Mater Sci*. 2009;44(2):664–670. https://doi.org/10.1007/s10853-008-3058-3

13. Sharafat A, Grins J, Esmaeilzadeh S. Hardness and Refractive Index of Ca-Si-O-N glasses. *J Non Cryst Solids*. 2009;355(4–5):301–304. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.11.019

14. Shaw TM, Thomas G, Loehman RE. Formation and Microstructure of Mg-Si-O-N Glasses. *J Am Ceram Soc*. 1984;67(10):643–647. https://doi.org/10.1111/j.1151-

2916.1984.tb19674.x

15. Hakeem AS, Grins J, Esmaeilzadeh S. La-Si-O-N Glasses. Part I. Extension of the Glass Forming Region. *J Eur Ceram Soc*. 2007;27(16):4773–4781. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.04.002

16. Murakami Y, Akiyama K, Yamamoto H. Phase Relation and Properties of Oxynitride Glasses in the Si_3N_4-Yb_2O_3-SiO_2 System. *J Mater Sci Lett*. 1996;15(14):1271–1272. https://doi.org/10.1007/BF00274398

17. Hakeem AS, Ali S, Jonson B. Preparation and Properties of Mixed La-Pr Silicate Oxynitride Glasses. *J Non Cryst Solids*. 2013;368(1):93–97. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.013

18. Loehman RE. Preparation and Properties of Oxynitride Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1983;56(1–3):123–134. https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90457-X

19. Tredway WK, Risbud SH. Melt Processing and Properties of Barium-Sialon Glasses. *J Am Ceram Soc*. 1983;66(5):324–327. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10041.x

20. Sakka S, Kamiya K, Yoko T. Preparation and Properties of Ca-Al-Si-O-N Oxynitride Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1983;56(1–3):147–152. https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90460-X

21. Ramesh R, Nestor E, Pomeroy MJ, Hampshire S. Formation of Ln-Si-Al-O-N Glasses and their Properties. *J Eur Ceram Soc*. 1997;17(15–16):1933–1939. https://doi.org/10.1016/s0955-2219(97)00057-5

22. Menke Y, Peltier-Baron V, Hampshire S. Effect of Rare-Earth Cations on Properties of Sialon Glasses. *J Non Cryst Solids*. 2000;276(1):145–150. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00268-4

23. Pomeroy MJ, Nestor E, Ramesh R, Hampshire S. Properties and Crystallization of Rare-Earth Si-Al-O-N Glasses Containing Mixed Trivalent Modifiers. *J Am Ceram Soc*. 2005;88(4):875–881. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00141.x

24. Becher PF, Ferber MK. Temperature-Dependent Viscosity of SiREAl-Based Glasses as a Function of N:O and RE:Al Ratios (RE = La, Gd, Y, and Lu). *J Am Ceram Soc*. 2004;87(7):1274–1279. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb07722.x

25. Wakihara T, Tatami J, Komeya K, *et al.* Effect of TiO_2 Addition on Thermal and Mechanical Properties of Y-Si-Al-O-N Glasses. *J Eur Ceram Soc*. 2012;32(6):1157–1161. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.002

26. Garcia ÀR, Clausell C, Barba A. Oxynitride Glasses: a Review. *Bol la Soc Esp Ceram y Vidr*. 2016;55(6):209–218. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.09.004

27. Loehman RE. Oxynitride Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1980;42:433–446. https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90042-3

28. Becher PF, Lance MJ, Ferber MK, Hoffmann MJ, Satet RL. The Influence of Mg Substitution for Al on the Properties of SiMeRE Oxynitride Glasses. *J Non Cryst Solids*.

2004;333(2):124–128. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.09.044

29. Lofaj F, Hvizdoš P, Dorčáková F, Satet R, Hoffmann MJ, de Arellano-López AR. Indentation Moduli and Microhardness of RE-Si-Mg-O-N Glasses (RE = Sc, Y, La, Sm, Yb and Lu) with Different Nitrogen Content. *Mater Sci Eng A*. 2003;357(1–2):181–187. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00170-9

30. Lofaj F, Satet R, Hoffmann MJ, de Arellano López AR. Thermal Expansion and Glass Transition Temperature of the Rare-Earth Doped Oxynitride Glasses. *J Eur Ceram Soc*. 2004;24(12):3377–3385. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.012

31. Sharafat A, Grins J, Esmaeilzadeh S. Properties of High Nitrogen Content Mixed Alkali Earth Oxynitride Glasses $(AE_xCa_{1-x})_{1.2(1)}SiO_{1.9(1)}N_{0.86(6)}$, AE = Mg, Sr, Ba. *J Non Cryst Solids*. 2009;355(22–23):1259–1263. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.036

32. Messier DR. Preparation and Properties of Y-Si-Al-O-N Glasses. *Int J High Technol Ceram*. 1987;3:33–41. https://doi.org/10.1016/0267-3762(87)90061-0

33. Hampshire S, Nestor E, Flynn R, *et al.* Yttrium Oxynitride Glasses: Properties and Potential for Crystallisation to Glass-Ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 1994;14(3):261–273. https://doi.org/10.1016/0955-2219(94)90095-7

34. Rouxel T. Elastic Properties and Short-to Medium-Range Order in Glasses. *J Am Ceram Soc*. 2007;90(10):3019–3039. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01945.x

35. Marchand R. Nitrogen-Containing Phosphate Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1983;56(1–3):173–178. https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90464-7

36. Brow RK, Peng YB, Day DE. Properties and Structure of P-O-N-H Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1990;126(3):231–238. https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90824-6

37. Cicconi MR, Veber A, de Ligny D, Rocherullé J, Lebullenger R, Tessier F. Chemical Tunability of Europium Emission in Phosphate Glasses. *J Lumin*. 2017;183:53–61. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.019

38. Muñoz F, Pascual L, Durán A, *et al.* Structural Study of Phosphorus Oxynitride Glasses LiNaPbPON by Nuclear Magnetic Resonance and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J Non Cryst Solids*. 2003;324(1–2):142–149. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00171-6

39. Yung H, Shih PY, Liu HS, Chin TS. Nitridation Effect On Properties of Stannous-Lead Phosphate Glasses. *J Am Ceram Soc*. 1997;80(9):2213–2220. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03110.x

40. Hémono N, Rocherullé J, Le Floch M, Muñoz F. Synthesis and Characterization of SnO-Containing Phosphorous Oxynitride Glasses. *J Non Cryst Solids*. 2008;354(17):1822–1827. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.10.014

41. Marchand R, Agliz D, Boukbir L, Quemerais A. Characterization of Nitrogen Containing Phosphate Glasses by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J Non Cryst Solids*. 1988;103(1):35–44. https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90413-9

42. Lei X, Day DE. Preparation and Properties of Oxynitride Glasses Made from Potassium Metaphosphate. *J Am Ceram Soc*. 1989;72(9):1601–1603. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06289.x

43. Su Y, Falgenhauer J, Polity A, *et al.* LiPON Thin Films with High Nitrogen Content for Application in Lithium Batteries and Electrochromic Devices Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Solid State Ionics*. 2015;282:63–69. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.022

44. Day DE. Structural Role of Nitrogen in Phosphate Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1989;112(1–3):7–14. https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90488-2

45. Lee SJ, Bae JH, Lee HW, Baik HK, Lee SM. Electrical Conductivity in Li-Si-P-O-N oxynitride Thin-Films. *J Power Sources*. 2003;123(1):61–64. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00457-9

46. Muñoz F, Durán A, Pascual L, Montagne L, Revel B, Rodrigues ACM. Increased Electrical Conductivity of LiPON Glasses Produced by Ammonolysis. *Solid State Ionics*. 2008;179(15–16):574–579. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.04.004

47. Park C, Lee S, Choi S, Shin D. Effect of Boron/Phosphorus Ratio in Lithium Boron Phosphorus Oxynitride Thin Film Electrolytes for All-Solid-State Thin Film Batteries. *Thin Solid Films*. 2019;685(September 2018):434–439. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.06.055

48. Muñoz F, Saitoh A, Jiménez-Riobóo RJ, Balda R. Synthesis and Properties of Nd-Doped Oxynitride Phosphate Laser Glasses. *J Non Cryst Solids*. 2017;473(July):125–131. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.005

49. Kidari A, Mercier C, Leriche A, Revel B, Pomeroy MJ, Hampshire S. Synthesis and Structure of Na-Li-Si-Al-P-O-N Glasses Prepared by Melt Nitridation Using NH_3. *Mater Lett*. 2012;84:38–40. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.029

50. Wójcik NA, Jonson B, Möncke D, *et al.* Influence of Synthesis Conditions on Glass Formation, Structure and Thermal Properties in the Na_2O-CaO-P_2O_5 System Doped with Si_3N_4 and Mg. *J Non Cryst Solids*. 2018;494(January):66–77. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.055

51. Paraschiv GL, Muñoz F, Tricot G, *et al.* Mixed Alkali Silicophosphate Oxynitride Glasses: Structure-Property Relations. *J Non Cryst Solids*. 2017;462:51–64. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.02.011

52. Mabrouk A, Bachar A, Atbir A, *et al.* Mechanical Properties, Structure, Bioactivity and Cytotoxicity of Bioactive Na-Ca-Si-P-O-(N) glasses. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2018;86:284–293. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.06.023

53. Hamon Y, Vinatier P, Kamitsos EI, *et al.* Nitrogen Flow Rate as a New Key Parameter for the Nitridation of Electrolyte Thin Films. *Solid State Ionics*. 2008;179(21–26):1223–1226. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.04.005

54. Dussauze M, Kamitsos EI, Johansson P, *et al.* Lithium Ion Conducting Boron-Oxynitride

Amorphous Thin Films: Synthesis and Molecular Structure by Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Modeling. *J Phys Chem C*. 2013;117(14):7202–7213. https://doi.org/10.1021/jp401527x

55. Beier W, Krüner G, Frischat GH. Different Ways to Incorporate Nitrogen in Li_2O-B_2O_3 Glasses. *Defect Diffus Forum*. 1987;53–54:387–392. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.53-54.387

56. Nakane S, Kobayashi Y, Yoshinaka M, Hirota K, Yamaguchi O. A Novel Synthesis of B-Al-Ca-O-(N) Glasses by Self-Propagating High-Temperature Combustion Method. *Mater Res Bull*. 2007;42(1):46–55. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.05.012

57. Krüner G, Frischat GH. Some Properties of N-Containing Lithium Borate Glasses Prepared by Different Sol-Gel Methods. *J Non Cryst Solids*. 1990;121(1–3):167–170. https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90125-6

58. Wakasugi T, Tsukihashi F, Sano N. The Solubilities of BN in B_2O_3 Bearing Melts. *J Non Cryst Solids*. 1991;135:139–145. https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90414-2

59. Wakasugi T, Tsukihashi F, Sano N. Thermodynamics of Nitrogen in B_2O_3, B_2O_3–SiO_2, and B_2O_3–CaO Systems. *J Am Ceram Soc*. 1991;74(7):1650–1653. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07154.x

60. Jankowski PE, Risbud SH. Formation and Characterization of Oxynitride Glasses in the Si-Ca-Al-O-N and Si-Ca-Al,B-O-N systems. *J Mater Sci*. 1983;18(7):2087–2094. https://doi.org/10.1007/BF00555002

61. Coon DN, Rapp JG, Bradt RC, Pantano CG. Mechanical Properties of Silicon-Oxynitride glasses. *J Non Cryst Solids*. 1983;56(1–3):161–165. https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90462-3

62. Bagaasen LM, Risbud SH. Silicon-Free Oxynitride Glasses Via Nitridation of Aluminate Glassmelts. *J Am Ceram Soc*. 1983;66(4):C-69-C-71. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb15700.x

63. Ali S, Jonson B, Pomeroy MJ, Hampshire S. Issues Associated with the Development of Transparent Oxynitride Glasses. *Ceram Int*. 2015;41(3):3345–3354. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.030

64. Das T. Oxynitride Glasses - An Overview. *Bull Mater Sci*. 2000;23(6):499–507. https://doi.org/10.1007/BF02903891

65. Singh SP, Schneider JF, Kundu S, *et al.* Structure and Ionic Conductivity of Nitrated Lithium Disilicate (LiSiON) Glasses. *Mater Chem Phys*. 2018;211:438–444. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.02.045

66. Hampshire S. Oxynitride Glasses and Glass Ceramics. *MRS Online Proc Libr*. 1992;287:93–104. https://doi.org/10.1557/PROC-287-93

67. Homeny J, Paulik SW. High-Pressure Synthesis of Mg-Al-Si-O-N Oxynitride Glasses. *Mater Lett*. 1990;9:504–507. https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90096-5

68. Redington W, Redington M, Hampshire S. Effect of Cooling Rate on Glass Formation for Some Oxynitride Glasses. *Mater Sci Forum*. 2007;554:25–30. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.554.25

69. García-Bellés A, Clausell C, Barba A, Pomeroy MJ, Hampshire S. Effect of Fluorine and Nitrogen Content on the Properties of Ca-Mg-Si-Al-O-(N)-(F) Glasses. *Ceram Int*. 2017;43(5):4197–4204. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.046

70. Sharafat A, Grins J, Esmaeilzadeh S. Glass-Forming Region in the Ca-Si-O-N system Using CaH_2 as Ca Source. *J Eur Ceram Soc*. 2008;28(14):2659–2664. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.017

71. Hakeem AS, Daucé R, Leonova E, *et al.* Silicate Glasses with Unprecedented High Nitrogen and Electropositive Metal Contents Obtained by Using Metals as Precursors. *Adv Mater*. 2005;17(18):2214–2216. https://doi.org/10.1002/adma.200500715

72. Mittl JC, Tallman RL, Kelsey PV, Jolley JG. HIP Glassmaking for High Nitrogen Compositions in the Y-Si-Al-O-N. *J Non Cryst Solids*. 1985;71:287–294. https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90298-4

73. Carnera A, Mazzoldi P, Boscolo-Boscoletto A, *et al.* On the Formation of Silicon Oxynitride by Ion Implantation in Fused Silica. *J Non Cryst Solids*. 1990;125(3):293–301. https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90861-F

74. Kidari A, Pomeroy MJ, Hampshire S. Novel Na-Li-SiAlPON Glasses Prepared by Melt Synthesis Using AlN. *J Eur Ceram Soc*. 2012;32(7):1389–1394. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.034

75. Peng YB, Day DE. Factors Affecting Nitrogen Dissolution in Sodium Metaphosphate Glass. *J Am Ceram Soc*. 1987;70(4):232–236. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04973.x

76. Sauze A Le, Marchand R. Chemically Durable Nitrided Phosphate Glasses Resulting from Nitrogen/Oxygen Substitution within PO_4 Tetrahedra. *J Non Cryst Solids*. 2000;263:285–292. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00673-0

77. Ecolivet C, Boukbir L, Marchand R. Brillouin Scattering Investigation of Phosphorus Oxynitride Glasses. *Mater Chem Phys*. 1989;21(2):191–199. https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90113-2

78. Muñoz F, Jiménez-Riobóo RJ, Balda R. Chemical and Structural Heterogeneities in Nd-Doped Oxynitride Phosphate Laser Glasses. *J Alloys Compd*. 2020;816:152657. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152657

79. Paraschiv GL, Muñoz F, Jensen LR, Larsen RM, Yue Y, Smedskjaer MM. Structural Impact of Nitrogen Incorporation on Properties of Alkali Germanophosphate Glasses. *J Am Ceram Soc*. 2018;101(11):5004–5019. https://doi.org/10.1111/jace.15747

80. Kamiya K, Ohya M, Yoko T. Nitrogen-Containing SiO_2 Glass Fibers Prepared by Ammonolysis of Gels Made from Silicon Alkoxides. *J Non Cryst Solids*. 1986;83:208–222. https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90068-2

81. Belot V, Corriu R, Leclercq D, Mutin PH, Vioux A. Preparation of Oxynitride Silicon Glasses. Nitridation of Functional Silica Xerogels. *J Non Cryst Solids*. 1992;147–148(C):309–312. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80635-0

82. Muñoz F, Benne D, Pascual L, *et al.* Silicon Oxynitride Glasses Produced by Ammonolysis from Colloidal Silica. *J Non Cryst Solids*. 2004;345–346:647–652. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.163

83. Brinker CJ, Haaland DM. Oxynitride Glass Formation from Gels. *J Am Ceram Soc*. 1983;66(11):758–765. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10558.x

84. Ahmadi S, Eftekhari Yekta B, Sarpoolaky H, Aghaei A. Preparation of Monolithic Oxynitride Glasses by Sol-Gel Method. *J Non Cryst Solids*. 2014;404:61–66. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.07.037

85. Szaniawska K, Murawski L, Pastuszak R, Walewski M, Fantozzi G. Nitridation and Densification of SiO_2 Aerogels. *J Non Cryst Solids*. 2001;286(1–2):58–63. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00478-1

86. Sekine M, Katayama S, Mitomo M. Preparation of Silicon Oxynitride Glass Fibers by Ammonolysis of Silica Gels. *J Non Cryst Solids*. 1991;134(3):199–207. https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90377-I

87. Mutin PH. Control of the Composition and Structure of Silicon Oxycarbide and Oxynitride Glasses Derived from Polysiloxane Precursors. *J Sol-Gel Sci Technol*. 1999;14(1):27–38. https://doi.org/10.1023/A:1008769913083

88. Deckwerth M, Rüssel C. Oxynitride Glasses in the System Mg-Ca-Al-Si-O-N Prepared with the Aid of a Polymeric Precursor: Preparation and Properties. *J Non Cryst Solids*. 1997;217(1):66–71. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00150-6

89. Moriceau J. Élaboration de Vitrocéramiques et de Composites Particulaires à Matrice Vitreuse aux Propriétés Mécaniques et Fonctionnelles Innovantes. *PhD Thesis, Univ Rennes 1*. 2018.

90. Wang GX, Lu GQ, Pei B, Yu AB. Oxidation Mechanism of Si_3N_4-Bonded SiC Ceramics by CO, CO_2 and Steam. *J Mater Sci*. 1998;33(5):1309–1317. https://doi.org/10.1023/A:1004354415867

91. Wusirika R. Problems Associated with the Melting of Oxynitride Glasses. *J Am Ceram Soc*. 1984;67(11):C232–C233. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19492.x

92. Riley FL. Nitrogen Ceramics. Ed. by F. L. Riley, Noordhoff Pub; 1977

93. Korgul P, Thompson DP. The Transparency of Oxynitride Glasses. *J Mater Sci*. 1993;28(2):506–512. https://doi.org/10.1007/BF00357831

94. Segawa H, Hirosaki N, Ohki S, Deguchi K, Shimizu T. Exploration of Metaphosphate Glasses Dispersed with Eu-Doped SiAlON for White LED Applications. *Opt Mater (Amst)*. 2015;42:399–405. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.01.036

95. Rajaram M, Day DE. Nitrogen Dissolution in Alkali-Barium-Metaphosphate Melts. *J*

Mater Sci. 1989;24(2):573–576. https://doi.org/10.1007/BF01107444

96. Bunker BC, Arnold GW, Rajaram M, Day DE. Corrosion of Phosphorus Oxynitride Glasses in Water and Humid Air. *J Am Ceram Soc*. 1987;70(6):425–430. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05663.x

97. Le Sauze A, Montagne L, Palavit G, Marchand R. Nitridation of Alkali Metaphosphate Glasses: A Comparative Structural Analysis of the Na-P-O-N and Li-Na-P-O-N Systems. *J Non Cryst Solids*. 2001;293–295(1):81–86. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00655-X

98. Le Sauze A, Gueguen E, Marchand R, Laurent Y. In-situ Precipitation of Metallic Silver and Copper within a Phosphorus Oxynitride Glass Matrix by Involving the N^{3-}/N^0 Redox Couple. *J Eur Ceram Soc*. 1997;17(15–16):1967–1970. https://doi.org/10.1016/s0955-2219(97)00066-6

99. Tessier F, Navrotsky A, Le Sauze A, Marchand R. Thermochemistry of Phosphorus Oxynitrides: PON and LiNaPON Glasses. *Chem Mater*. 2000;12(1):148–154. https://doi.org/10.1021/cm990495v

100. Gueguen Y, Houizot P, Célarié F, *et al.* Structure and Viscosity of Phase-Separated BaO–SiO_2 Glasses. *J Am Ceram Soc*. 2017;100(5):1982–1993. https://doi.org/10.1111/jace.14642

101. Ott D, Raub CJ. The Affinity of the Platinum Metals for Refractory Oxides. *Platin Met Rev*. 1976;20(3):79–85.

102. Riguidel Q, Muñoz F. Effect of nitridation on the aqueous dissolution of Na_2O-K_2O-CaO-P_2O_5 metaphosphate glasses. *Acta Biomater*. 2011;7(6):2631–2636. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.025

103. Rajaram M, Day DE. Cation Effects in $NaPO_3$ Glasses Doped with Metal Nitrides and Oxides. *J Am Ceram Soc*. 1986;69(5):400–403. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04768.x

104. Oota M, Kanamori T, Kitamura S, *et al.* Decrease of Silicon Defects in Oxynitride Glass. *J Non Cryst Solids*. 1997;209(1–2):69–75. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00546-7

105. Tredway WK, Risbud SH. Preparation and Controlled Crystallization of Si-Ba-Al-O-N Oxynitride Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1983;56(1–3):135–140. https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90458-1

106. Unuma H, Sakka S. Electrical Conductivity in Na-Si-O-N Oxynitride Glasses. *J Mater Sci Lett*. 1987;6(9):996–998. https://doi.org/10.1007/BF01729111

107. Dériano S, Rouxel T, Malherbe S, Rocherullé J, Duisit G, Jézéquel G. Mechanical Strength Improvement of a Soda-Lime-Silica Glass by Thermal Treatment Under Flowing Gas. *J Eur Ceram Soc*. 2004;24(9):2803–2812. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.09.019

108. Messier DR, Deguire EJ. Thermal Decomposition in the System Si-Y-Al-O-N. *J Am Ceram*

Soc. 1984;67(9):602–605. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19602.x

109. Batha HD, Whitney ED. Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of Si_3N_4. *J Am Ceram Soc*. 1973;56(7):365–369. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1973.tb12687.x

110. Ding Y, Ding Z, Jiang Z. Formation and Properties of Y-Al-Si-O-N Glasses in the Grain Boundaries of Si_3N_4 Ceramics. *J Non Cryst Solids*. 1989;112:408–412. https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90563-2

111. Messier DR, Gazza GE. Thermal Decomposition of Al_2O_3-Si_3N_4 Mixtures. *J Am Ceram Soc*. 1975;58(11–12):538–540. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb18789.x

112. Sunggi B, Rishi R. Suppression of Frothing by Silicon Addition During Oxynitride Glass Synthesis. *J Am Ceram Soc*. 1985;68(7):C-168-C-170. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb10161.x

113. Turmel J-M. Etude de Réactions d'Oxydoréduction dans des Verres Oxyazotés. Application à la Réduction d'Oyxdes Métalliques et à l'Obtention de Composites Particulaires Verre-Nitrure de Titane. *PhD Thesis, Univ Rennes 1*. 1997.

114. Allison T. JANAF Thermochemical Tables, NIST Standard Reference Database 13. National Institute of Standards and Technology; 1996 https://doi.org/10.18434/T42S31

115. Reed JJ. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units. National Institute of Standards and Technology; 2020 https://doi.org/10.18434/M32124

116. Wusirika RR, Chyung CK. Oxynitride Glasses and Glass-Ceramics. *J Non Cryst Solids*. 1980;38–39:39–44. https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90391-9

117. Bachar A, Mercier C, Tricoteaux A, *et al.* Effect of Nitrogen on Properties of Na_2O-CaO-SrO-ZnO-SiO_2 Glasses. *J Am Ceram Soc*. 2015;98(3):748–757. https://doi.org/10.1111/jace.13361

118. Ali S, Hakeem AS, Höche T, Drmosh QA, Khan AA, Jonson B. Investigation of Instinctive Defects in Nitrogen Enrich Lanthanum Silicon Oxynitride Glasses. 2020;1–21. https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-22643/v1

119. Reidmeyer MR, Day DE. Preparation and Properties of Nitrogen-Doped Phosphate Glasses. *J Am Ceram Soc*. 1985;68(8):C-188-C-190. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb10177.x

120. Fletcher JP, Risbud SH, Hayashi S, Kirkpatrick RJ. Structural Investigation of Oxyfluoronitride Glasses. *Defect Diffus Forum*. 1987;53–54:493–500. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.53-54.493

121. Glasses and Glass-Ceramics. Ed. by M. H. Lewis, Chapman and Hall (London); 1989

122. Avignon-Pocquillon L. Préparation et Caractérisation de Nouveaux Matériaux Azotés : i. Composés à Structure Tétraédrique; ii. Composites à Matrice Verre. *PhD Thesis, Univ Rennes 1*. 1989.

123. Brinker CJ, Haaland DM, Loehman RE. Oxynitride Glasses Prepared from Gels and Melts. *J Non Cryst Solids*. 1983;56(1–3):179–184. https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90465-9

124. Ali S, Jonson B. Compositional Effects on the Properties of High Nitrogen Content Alkaline-Earth Silicon Oxynitride Glasses, AE=Mg, Ca, Sr, Ba. *J Eur Ceram Soc*. 2011;31(4):611–618. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.005

125. Shillito KR, Wills RR, Bennett RB. Silicon Metal Oxynitride Glasses. *J Am Ceram Soc*. 1978;61(11–12):537–537. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb16143.x

126. Luo Z, Lu A, Qu G, Lei Y. Synthesis, Crystallization Behavior, Microstructure and Mechanical Properties of Oxynitride Glass-Ceramics with Fluorine Addition. *J Non Cryst Solids*. 2013;362(1):207–215. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.11.048

127. Hanifi AR, Genson A, Pomeroy MJ, Hampshire S. Oxyfluoronitride Glasses with High Elastic Modulus and Low Glass Transition Temperatures. *J Am Ceram Soc*. 2009;92(5):1141–1144. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03041.x

128. Bachar A, Mercier C, Tricoteaux A, Hampshire S, Leriche A, Follet C. Effect of Nitrogen and Fluorine on Mechanical Properties and Bioactivity in Two Series of Bioactive Glasses. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2013;23:133–148. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.03.010

129. Hanifi AR, Genson A, Pomeroy MJ, Hampshire S. A New Generation of Oxynitride Glasses Containing Fluorine. *Iran J Mater Sci Eng*. 2010;7(1):15–23.

130. Hampshire S, Hanifi AR, Genson A, Pomeroy MJ. Ca-Si-Al-O-N Glasses: Effects of Fluorine on Glass Formation and Properties. *Key Eng Mater*. 2007;352:165–172. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.352.165

131. García-Bellés AR, Monzõ M, Barba A, *et al.* Properties of Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F Glasses: Independent and Additive Effects of Fluorine and Nitrogen. *J Am Ceram Soc*. 2013;96(4):1131–1137. https://doi.org/10.1111/jace.12249

132. Ohashi M, Nakamura K, Hirao K, Kanzaki S, Hampshire S. Formation and Properties of Ln-Si-O-N Glasses (Ln = Lanthanides or Y). *J Am Ceram Soc*. 1995;78(1):71–76. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08362.x

133. Lofaj F, Dériano S, LeFloch M, Rouxel T, Hoffmann MJ. Structure and Rheological Properties of the RE-Si-Mg-O-N (RE = Sc, Y, La, Nd, Sm, Gd, Yb and Lu) Glasses. *J Non Cryst Solids*. 2004;344(1–2):8–16. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.018

134. Rouxel T, Piriou B. Free Silicon and Crystallization in Silicon Nitride based Ceramics and in Oxynitride Glasses. *J Appl Phys*. 1996;79(12):9074–9079. https://doi.org/10.1063/1.362641

135. Ali S, Jonson B. Preparation of Oxynitride Glasses from Woody Biofuel Ashes. *J Non Cryst Solids*. 2010;356(50–51):2774–2777. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.071

136. Singh SP, Rodrigues AM, Orsolini HD, *et al.* Crystallization Pathways and Some Properties of Lithium Disilicate Oxynitride Glasses. *Ceram Int*. 2017;43(15):12348–

12356. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.100

137. Messier DR, Patel PJ. Chemically Induced Defects in Oxynitride Glasses. *Mater Res Soc Symp Proc*. 1993;287:365–370. https://doi.org/10.1557/proc-287-365

138. Konings RJM, Beneš O, Kovács A, *et al.* The Thermodynamic Properties of the f-Elements and Their Compounds: Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides. *J Phys Chem Ref Data*. 2014;43(1):013101. https://doi.org/10.1063/1.4825256

139. Konings RJM, Beneš O. The Thermodynamic Properties of the f-Elements and Their Compounds. I. The Lanthanide and Actinide Metals. *J Phys Chem Ref Data*. 2010;39(4):043102. https://doi.org/10.1063/1.3474238

140. Sakka S. Structure, Properties and Application of Oxynitride Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1995;181(3):215–224. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(94)00514-1

141. Reidmeyer MR, Day DE. Phosphorus Oxynitride Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1995;181(3):201–214. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(94)00511-7

142. Larson RW, Day DE. Preparation and Characterization of Lithium Phosphorus Oxynitride Glass. *J Non Cryst Solids*. 1986;88(1):97–113. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(86)80091-6

143. Pauthe M, Phalippou J, Belot V, Corriu R, Leclercq D, Vioux A. Preparation of Oxynitride Silicon Glass I. Nitridation of Hydrogenosilsesquioxane Xerogels. *J Non Cryst Solids*. 1990;125(3):187–194. https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90848-G

144. Jin JS, Kozuka H, Yoko T, Fukunaga T. Structure of Y-Ba-Si-O-N Glasses by Neutron Diffraction. *Phys Status Solidi*. 1996;193:295–306. https://doi.org/10.1002/pssb.2221930203

145. Jin J, Yoko T, Miyaji F, Sakka S, Fukunaga T, Misawa M. Neutron Diffraction Study on the Structure of Na-Si-O-N Oxynitride Glasses. *J Am Ceram Soc*. 1993;76(3):630–634. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03652.x

146. Becher PF, Hampshire S, Pomeroy MJ, Hoffmann MJ, Lance MJ, Satet RL. An Overview of the Structure and Properties of Silicon-Based Oxynitride Glasses. *Int J Appl Glas Sci*. 2011;2(1):63–83. https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2011.00042.x

147. Becher PF, Waters SB, Westmoreland CG, Riester L. Compositional Effects on the Properties of Si-Al-RE-Based Oxynitride Glasses (RE = La, Nd, Gd, Y, or Lu). *J Am Ceram Soc*. 2002;85(4):897–902. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00189.x

148. Hampshire S, Pomeroy MJ. Oxynitride Glasses. *Int J Appl Ceram Technol*. 2008;5(2):155–163. https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02205.x

149. Shannon RD. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr Sect A*. 1976;32(7):751–767. https://doi.org/10.1107/s0567739476001551

150. Unuma H, Kawamura K, Sawaguchi N, Maekawa H, Yokokawa T. Molecular Dynamics Study of Na-Si-O-N Oxynitride Glasses. *J Am Ceram Soc*. 1993;76(5):1308–1312.

https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03756.x

151. Kohn S, Hoffbauer W, Jansen M, Franke R, Bender S. Evidence for the Formation of SiON Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1998;224(3):232–243. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00467-5

152. Leonova E, Hakeem AS, Jansson K, *et al.* Nitrogen-Rich La-Si-Al-O-N Oxynitride Glass Structures Probed by Solid State NMR. *J Non Cryst Solids*. 2008;354(1):49–60. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.027

153. Koroglu A, Thompson DP, Apperley DC, Harris RK. Silicon/Aluminum and Oxygen/Nitrogen Ordering in Lanthanum U-Phase ($La_3Si_3Al_3O_{12}N_2$). *J Solid State Chem*. 2004;177(8):2928–2932. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.04.001

154. Dolekcekic E, Pomeroy MJ, Hampshire S. Structural Characterisation of Er-Si-Al-O-N Glasses by Raman Spectroscopy. *J Eur Ceram Soc*. 2007;27(2–3):893–898. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.058

155. Daucé R, Keding R, Sangleboeuf JC. On the Relations Between ISE and Structure in Some RE(Mg)SiAlO(N) Glasses. *J Mater Sci*. 2008;43(22):7239–7246. https://doi.org/10.1007/s10853-008-2851-3

156. Mascaraque N, Fierro JLG, Durán A, Muñoz F. An Interpretation for the Increase of Ionic Conductivity by Nitrogen Incorporation in LiPON Oxynitride Glasses. *Solid State Ionics*. 2013;233:73–79. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.12.017

157. Mascaraque N, Durán A, Muñoz F, Tricot G. Structural Features of LiPON Glasses Determined by 1D and 2D ^{31}P MAS NMR. *Int J Appl Glas Sci*. 2016;7(1):69–79. https://doi.org/10.1111/ijag.12120

158. Muñoz F, Delevoye L, Montagne L, Charpentier T. New Insights Into the Structure of Oxynitride NaPON Phosphate Glasses by 17-Oxygen NMR. *J Non Cryst Solids*. 2013;363(1):134–139. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.028

159. Muñoz F, Pascual L, Durán A, Berjoan R, Marchand R. Validation of the Mechanism of Nitrogen/Oxygen Substitution in Li-Na-Pb-P-O-N Oxynitride Phosphate Glasses. *J Non Cryst Solids*. 2006;352(36–37):3947–3951. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.06.016

160. Bunker BC, Tallant DR, Balfe CA, Kirkpatrick RJ, Turner GL, Reidmeyer MR. Structure of Phosphorus Oxynitride Glasses. *J Am Ceram Soc*. 1987;70(9):675–681. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05738.x

161. Sauze A Le, Montagne L, Palavit G, Fayon F, Marchand R. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance Structural Study of Phosphorus Oxynitride Glasses, “LiNaPON.” *J Non Cryst Solids*. 2000;263–264:139–145. https://doi.org/10.1016/s0022-3093(99)00630-4

162. Paraschiv GL, Muñoz F, Jensen LR, Yue Y, Smedskjaer MM. Impact of Nitridation of Metaphosphate Glasses on Liquid Fragility. *J Non Cryst Solids*. 2016;441:22–28. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.009

163. Muñoz F, Pascual L, Durán A, Rocherullé J, Marchand R. Alkali and Alkali-Lead Oxynitride Phosphate Glasses: A Comparative Structural Study by NMR and XPS. *Comptes Rendus Chim*. 2002;5(11):731–738. https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01434-0

164. Marchand R, Schnick W, Stock N. Molecular, Complex Ionic, and Solid State PON Compounds. *Adv Inorg Chem*. 2000;50:193–233. https://doi.org/10.1016/s0898-8838(00)50005-1

165. McMillan PF, Sato RK, Poe BT. Structural Characterization of Si-Al-O-N Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1998;224(3):267–276. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00468-7

166. Ali S, Ellison A, Luo J, Edén M. Composition–Structure–Property Relationships of Transparent Ca–Al–Si–O–N Oxynitride Glasses: the Roles of Nitrogen and Aluminum. *J Am Ceram Soc*. 2022;(October):1–18. https://doi.org/10.1111/jace.18866

167. Nordmann A, Cheng YB, Smith ME. Role of Nitrides in Oxynitride Glasses and Glass-Ceramics: An NMR Investigation. *Chem Mater*. 1996;8(10):2516–2522. https://doi.org/10.1021/cm960238f

168. Sato RK, Bolvin J, McMillan PF. Synthesis and Characterization of a SiAlON Glass. *J Am Ceram Soc*. 1990;73(8):2494–2497. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb07617.x

169. Luo Z, Lu A, Liu T, Song J, Han G. La_2O_3 Substitution in Li-Al-P-O-N Glasses for Potential Solid Electrolytes Applications. *Solid State Ionics*. 2016;295:104–110. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.08.010

170. Clausell C, Barba A, Jarque JC, García-Bellés ÁR, Pomeroy MJ, Hampshire S. Compositional Effects on the Crosslink Density of Ca–(Mg)–(Y)–Si–Al–Oxyfluoronitride Glasses. *J Am Ceram Soc*. 2018;101(1):189–200. https://doi.org/10.1111/jace.15210

171. Hanifi AR, Genson A, Pomeroy MJ, Hampshire S. Independent but Additive Effects of Fluorine and Nitrogen Substitution on Properties of a Calcium Aluminosilicate Glass. *J Am Ceram Soc*. 2012;95(2):600–606. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.05001.x

172. Mascaraque N, Tricot G, Revel B, Durán A, Muñoz F. Nitrogen and Fluorine Anionic Substitution in Lithium Phosphate Glasses. *Solid State Ionics*. 2014;254:40–47. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.061

173. Brauer DS, Karpukhina N, Law R V., Hill RG. Structure of Fluoride-Containing Bioactive Glasses. *J Mater Chem*. 2009;19(31):5629–5636. https://doi.org/10.1039/b900956f

174. Schaller T, Dingwell DB, Keppler H, Knöller W, Merwin L, Sebald A. Fluorine in Silicate Glasses: A Multinuclear Nuclear Magnetic Resonance Study. *Geochim Cosmochim Acta*. 1992;56(2):701–707. https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90091-V

175. Stamboulis A, Hill RG, Law R V. Characterization of the Structure of Calcium Alumino-Silicate and Calcium Fluoro-Alumino-Silicate Glasses by Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS-NMR). *J Non Cryst Solids*. 2004;333(1):101–107. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.09.049

176. Mascaraque N, Takebe H, Tricot G, Fierro JLG, Durán A, Muñoz F. Structure and Electrical Properties of a New Thio-Phosphorus Oxynitride Glass Electrolyte. *J Non Cryst Solids*. 2014;405:159–162. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.011

177. Mascaraque N, Fierro JLG, Muñoz F, *et al.* Thio-Oxynitride Phosphate Glass Electrolytes Prepared by Mechanical Milling. *J Mater Res*. 2015;30(19):2940–2948. https://doi.org/10.1557/jmr.2015.128

178. Kmiec S, Martin SW. Synthesis, Short-Range Order Structure, and Thermal Properties of Mixed Oxy-Sulfide Nitride (MOSN) Glasses. *Inorg Chem*. 2021;60(18):13968–13981. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00912

179. Ahmad S. Rare-Earth Aluminosilicate (RE_2O_3-Al_2O_3-SiO_2) Glasses and Their Application as Solders for Joining of Silicon Carbide Components. *PhD Thesis, Fak für Maschinenbau*. 2017.

180. Rouxel T, Dély N, Sangleboeuf JC, *et al.* Structure-Property Correlations in Y-Ca-Mg-Sialon Glasses: Physical and Mechanical Properties. *J Am Ceram Soc*. 2005;88(4):889–896. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00146.x

181. Videau JJ, Etourneau J, Garnier C, Verdier P, Laurent Y. Structural Influence of Nitrogen in Alkaline Earth Aluminosilicate Glasses: IR Absorption Spectroscopy. *Mater Sci Eng B*. 1992;15(3):249–254. https://doi.org/10.1016/0921-5107(92)90066-I

182. Rocherulle J, Guyader J, Verdier P, Laurent Y. Li-Si-Al-O-N and Li-Si-O-N Oxynitride Glasses Study and Characterization. *J Mater Sci*. 1989;24(12):4525–4530. https://doi.org/10.1007/BF00544539

183. Thorp JS, Ahmad AB, Kulesza BLJ, Kenmuir SVJ. High-Frequency Dielectric Properties of Mg-Al-Si, Ca-Al-Si and Y-Al-Si Oxynitride Glasses. *J Mater Sci*. 1984;19:3211–3216. https://doi.org/10.1007/BF00549806

184. Kenmuir SVJ, Thorp JS, Kulesza BLJ. The Dielectric Behaviour of Mg-Al-Si, Ca-Al-Si, Y-Al-Si and Nd-Al-Si Oxynitride Glasses. *J Mater Sci*. 1983;18(6):1725–1730. https://doi.org/10.1007/BF00542068

185. Thorp JS, Kenmuir SVJ. Dielectric Properties of Some Oxynitride Glasses. *J Mater Sci*. 1981;16(5):1407–1409. https://doi.org/10.1007/BF01033858

186. Richet NF, Rouxel T, Kawaji H, Nicolas JM. Boson Peak, Elastic Properties, and Rigidification induced by the Substitution of Nitrogen for Oxygen in Oxynitride Glasses. *J Am Ceram Soc*. 2010;93(10):3214–3222. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03845.x

187. Rocherullé J, Matecki M, Delugeard Y. Heat Capacity Measurements of Mg-Y-Si-Al-O-N Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1998;238(1–2):51–56. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00578-X

188. Rouxel T, Huger M, Besson JL. Rheological Properties of Y-Si-Al-O-N Glasses — Elastic Moduli, Viscosity and Creep. *J Mater Sci*. 1992;27(1):279–284. https://doi.org/10.1007/BF00553867

189. Holmes TM, Leatherman GL, El-Korchi T. Alkali-Resistant Oxynitride Glasses. *J Mater Res*. 1991;6(1):152–158. https://doi.org/10.1557/JMR.1991.0152

190. Bachar A, Mercier C, Tricoteaux A, *et al.* Effects of Addition of Nitrogen on Bioglass Properties and Structure. *J Non Cryst Solids*. 2012;358(3):693–701. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.11.036

191. Le Sauze A, Gueguen E, Marchand R. Nitrided Glass as a Reaction Medium: Reduction of Ag and Cu within a Phosphorus Oxynitride Glass Matrix. *J Non Cryst Solids*. 1997;217(1):83–91. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00152-X

192. Marchand R, Tessier F, Le Sauze A, Diot N. Typical Features of Nitrogen in Nitride-Type Compounds. *Int J Inorg Mater*. 2001;3(8):1143–1146. https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00145-3

193. de Graaf D, Hintzen HT, Hampshire S, de With G. Long Wavelength Eu^{2+} Emission in Eu-Doped Y-Si-Al-O-N Glasses. *J Eur Ceram Soc*. 2003;23(7):1093–1097. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00236-4

194. De Graaf D, Hintzen HT, De With G. The Influence of the Composition on the Luminescence of Ce(III)-Ln-Si-Al-O-N Glasses (Ln = Sc, Y, La, Gd). *J Lumin*. 2003;104(1–2):131–136. https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00688-9

195. Möncke D, Ali S, Jonson B, Kamitsos EI. Anion Polarizabilities in Oxynitride Glasses. Establishing a Common Optical Basicity Scale. *Phys Chem Chem Phys*. 2020;22(17):9543–9560. https://doi.org/10.1039/c9cp06930e

196. Kaplan-Diedrich H, Eckebracht A, Frischat GH. Viscosity and Surface Tension of Oxynitride Glass Melts. *J Am Ceram Soc*. 1995;78(4):1123–1124. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08454.x

197. Angell CA. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science*. 1995;267(5206):1924–1935. https://doi.org/10.1126/science.267.5206.1924

198. Reidmeyer MR, Rajaram M, Day DE. Preparation of Phosphorus Oxynitride Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1986;85(1–2):186–203. https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90090-6

199. Unuma H, Kokubo T, Sakka S. Crystallization of Li-Si-O-N Oxynitride Glasses. *J Mater Sci*. 1988;23(12):4399–4405. https://doi.org/10.1007/BF00551938

200. Rocherullé J. Determination of the Nucleation Rate Type Curves of a LAS Oxynitride Glass. *J Mater Sci Lett*. 2003;22(13):923–925. https://doi.org/10.1023/A:1024614118124

201. Deckwerth M, Rüssel C. Crystallization of Oxynitride Glasses in the System Mg-Ca-Al-Si-O-N Prepared with the Aid of a Polymeric Precursor. *J Non Cryst Solids*. 1997;217(1):55–65. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00149-X

202. Höche T, Deckwerth M, Rüssel C. Partial Stabilization of Tetragonal Zirconia in Oxynitride Glass-Ceramics. *J Am Ceram Soc*. 1998;81(8):2029–2036. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02584.x

203. Diaz A, Hampshire S. Crystallisation of M-SiAlON Glasses to I_w-Phase Glass-Ceramics: Preparation and Characterisation. *J Mater Sci*. 2002;37(4):723–730. https://doi.org/10.1023/A:1013831612767

204. Menke Y, Hampshire S, Falk LKL. Effect of Composition on Crystallization of Y/Yb-Si-Al-O-N B-Phase Glasses. *J Am Ceram Soc*. 2007;90(5):1566–1573. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01580.x

205. Luo Z, Lu A, Hu X, Liu W. Effects of Nitrogen on Phase Formation, Microstructure and Mechanical Properties of Y-Ca-Si-Al-O-N Oxynitride Glass-Ceramics. *J Non Cryst Solids*. 2013;368(1):79–85. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.005

206. Sebaï M, Penot C, Goursat P, *et al.* Oxidation Resistance of Nd-Si-Al-O-N Glasses and Glass-Ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 1998;18(2):169–182. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00090-3

207. Unuma H, Miura K, Furusaki T, Kodaira K. Preparation and Properties of Glass-Ceramics Derived from Nitrogen-Containing β-Spodumene Glasses. 1991;74(6):1291–1295. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04100.x

208. Lederer K, Deckwerth M, Rüssel C. Zirconia-Doped Mg-Ca-Al-Si-O-N Glasses: Crystallization. *J Non Cryst Solids*. 1998;224(2):109–121. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00441-9

209. Qu G, Luo Z, Liu W, Lu A. The Preparation and Properties of Zirconia-Doped Y-Si-Al-O-N Oxynitride Glasses and Glass-Ceramics. *Ceram Int*. 2013;39(8):8885–8892. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.082

210. Baron B, Chartier T, Rouxel T, Verdier P, Laurent Y. SiC Particle Reinforced Oxynitride Glass: Processing and Mechanical Properties. *J Eur Ceram Soc*. 1997;17:773–780. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00165-3

211. Rouxel T, Lavelle C, Garnier C, Verdier P, Laurent Y. Mechanical Evaluation of SiC Particle Reinforced Oxynitride Glass and Glass-Ceramic Composites. *Scr Metall Mater*. 1994;31(I):15–20. https://doi.org/10.1016/0956-716X(94)90087-6

212. Satet RL, Hoffmann MJ, Cannon RM. Experimental Evidence of the Impact of Rare-Earth Elements on Particle Growth and Mechanical Behaviour of Silicon Nitride. *Mater Sci Eng A*. 2006;422(1–2):66–76. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.015

213. Kramer M, Hoffmann MJ, Petzow G. Grain Growth Kinetics of Si_3N_4 During α/β-Transformation. *Acta Metall Mater*. 1993;41(10):2939–2947. https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90108-5

214. Sun EY, Becher PF, Hsueh CH, *et al.* Debonding Behavior Between β-Si_3N_4 Whiskers and Oxynitride Glasses with or without an Epitaxial β-SiAlON Interfacial Layer. *Acta Mater*. 1999;47(9):2777–2785. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00122-6

215. Zhang E, Thompson DP, Gao L. Interfacial Characterization of Nicalon SiC Fibre Reinforced Oxynitride Glass Matrix Composites. *J Mater Sci*. 1997;32(17):4501–4506. https://doi.org/10.1023/A:1018660915306

216. Iba H, Chang T, Kagawa Y, Minakuchi H, Kanamaru K. Fabrication of Optically Transparent Short-Fiber-Reinforced Glass Matrix Composites. *J Am Ceram Soc*. 1996;79(4):881–884. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08520.x

217. Suganuma K, Minakuchi H, Kada K, Kitamura T, Osafune H, Fujii H. Properties and Microstructure of Continuous Oxynitride Glass Fiber and its Application to Aluminum Matrix Composite. *J Mater Res*. 1993;8(1):178–186. https://doi.org/10.1557/JMR.1993.0178

218. Groh R, Gerey G, Bartha L, Pankove JI. On the Thermal Decomposition of GaN in Vacuum. *Phys Status Solidi*. 1974;26(1):353–357. https://doi.org/10.1002/pssa.2210260137

219. Machacek J, Gedeon O, Liska M, Charvatova S. First Principles Molecular Dynamics of Silicate Oxynitride Melt Doped with Scandium, Yttrium and Lanthanum. *J Non Cryst Solids*. 2007;353(18–21):2025–2028. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.01.067

220. Murakami M, Sakka S. Ab initio Molecular Orbital Calculation of the Interatomic Potential and Force Constants in Silicon Oxynitride Glass. *J Non Cryst Solids*. 1988;101(2–3):271–279. https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90163-9

221. Gueguen Y, Sharafat A, Grins J, Rouxel T. Viscosity of High-Nitrogen Content Ca-Si-O-N Glasses. *J Eur Ceram Soc*. 2010;30(16):3455–3458. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.039

222. Lara C, Pascual MJ, Durán A. Glass-Forming Ability, Sinterability and Thermal Properties in the Systems RO-BaO-SiO_2 (R = Mg, Zn). *J Non Cryst Solids*. 2004;348:149–155. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.140

223. Makuła P, Pacia M, Macyk W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J Phys Chem Lett*. 2018;9(23):6814–6817. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892

224. Massiot D, Fayon F, Capron M, *et al.* Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra. *Magn Reson Chem*. 2002;40:70–76. https://doi.org/10.1002/mrc.984

225. Dupree R, Lewis MH, Smith ME. A High-Resolution NMR Study of the La-Si-Al-O-N System. *J Am Chem Soc*. 1989;111(14):5125–5132. https://doi.org/10.1021/ja00196a016

226. Bräuniger T, Kempgens P, Harris RK, Howes AP, Liddell K, Thompson DP. A Combined $^{14}N/^{27}Al$ Nuclear Magnetic Resonance and Powder X-Ray Diffraction Study of Impurity Phases in β-Sialon Ceramics. *Solid State Nucl Magn Reson*. 2003;23(1–2):62–76. https://doi.org/10.1016/S0926-2040(02)00016-4

227. Novikov AN, Neuville DR, Hennet L, *et al.* Al and Sr Environment in Tectosilicate Glasses and Melts: Viscosity, Raman and NMR Investigation. *Chem Geol*. 2017;461:115–127. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.11.023

228. Hehlen B, Neuville DR, Kilymis D, Ispas S. Bimodal Distribution of Si–O–Si Angles in Sodo-Silicate Glasses. *J Non Cryst Solids*. 2017;469(April):39–44.

https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.009

229. Moulton BJA, Silva LD, Doerenkamp C, *et al.* Speciation and Polymerization in a Barium Silicate Glass: Evidence from ^{29}Si NMR and Raman Spectroscopies. *Chem Geol*. 2021;586(July):120611. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120611

230. Hehlen B, Neuville DR. Raman Response of Network Modifier Cations in Alumino-Silicate Glasses. *J Phys Chem B*. 2015;119(10):4093–4098. https://doi.org/10.1021/jp5116299

231. Zwick A, Carles R. Multiple-Order Raman Scattering in Crystalline and Amorphous Silicon. *Phys Rev B*. 1993;48(9):6024–6032. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.6024

232. Wang H, Hou X, Zhang Y, *et al.* The Influence of the Mixed Alkaline Earth Effect on the Structure and Properties of (Ca, Mg)–Si–Al–O–N Glasses. *Ceram Int*. 2021;47(9):12276–12283. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.078

233. Makishima A, Mackenzie JD. Direct Calculation of Young's Modulus of Glass. *J Non Cryst Solids*. 1973;12(1):35–45. https://doi.org/10.1016/0022-3093(73)90053-7

234. Rocherulle J, Ecolivet C, Poulain M, Verdier P, Laurent Y. Elastic Moduli of Oxynitride Glasses: Extension of Makishima and Mackenzie's Theory. *J Non Cryst Solids*. 1989;108(2):187–193. https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90582-6

235. Rouxel T, Yokoyama Y. Elastic Properties and Atomic Bonding Character in Metallic Glasses. *J Appl Phys*. 2015;118(4):044901. https://doi.org/10.1063/1.4926882

236. Schrimpf C, Frischat GH. Property-Composition Relations of N_2-Containing Na_2O-CaO-SiO_2 Glasses. *J Non Cryst Solids*. 1983;56(1–3):153–159. https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90461-1

237. Ecolivet C, Verdier P. Propriétés Elastiques et Indices de Réfraction de Verres Azotés. *Mater Res Bull*. 1984;19:227–231. https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90094-1

238. Lemercier H, Rouxel T, Fargeot D, Besson JL, Piriou B. Yttrium SiAlON Glasses: Structure and Mechanical Properties - Elasticity and Viscosity. *J Non Cryst Solids*. 1996;201(1–2):128–145. https://doi.org/10.1016/0022-3093(96)00147-0

239. Dériano S. Conception Chimique de Verres Silicatés à Hautes Performances Mécaniques. *PhD Thesis, Univ Rennes 1*. 2002.

240. Sellappan P, Sharafat A, Keryvin V, *et al.* Elastic Properties and Surface Damage Resistance of Nitrogen-Rich (Ca,Sr)-Si-O-N Glasses. *J Non Cryst Solids*. 2010;356(41–42):2120–2126. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.07.043

241. Boch P, Glandus J. Elastic Properties of Silicon Oxynitride. *J Mater Sci*. 1979;14(2):379–385. https://doi.org/10.1007/BF00589829

242. Tanaka I, Oba F, Sekine T, *et al.* Hardness of Cubic Silicon Nitride. *J Mater Res*. 2002;17(4):731–733. https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0105

243. Jiang X, Philip J, Zhang WJ, Hess P, Matsumoto S. Hardness and Young's Modulus of

High-Quality Cubic Boron Nitride Films Grown by Chemical Vapor Deposition. *J Appl Phys*. 2003;93(3):1515–1519. https://doi.org/10.1063/1.1534625

244. Mukhanov VA, Kurakevych OO, Solozhenko VL. On the Hardness of Boron (III) Oxide. *J Superhard Mater*. 2008;30(1):71–72. https://doi.org/10.3103/S1063457608010097

245. Tyagi R, Pandey K, Das AK, Mandal A. Deposition of hBN+Cu Layer Through Electrical Discharge Process using Green Compact Electrode. *Mater Manuf Process*. 2019;34(9):1035–1048. https://doi.org/10.1080/10426914.2019.1594259

246. Paraschiv GL, Gomez S, Mauro JC, Wondraczek L, Yue Y, Smedskjaer MM. Hardness of Oxynitride Glasses: Topological Origin. *J Phys Chem B*. 2015;119(10):4109–4115. https://doi.org/10.1021/jp512235t

247. Ji H. Mécanique et Physique de l'Indentation du Verre. *PhD Thesis, Univ Rennes 1*. 2007.

248. Rouxel T. Thermodynamics of Viscous Flow and Elasticity of Glass Forming Liquids in the Glass Transition Range. *J Chem Phys*. 2011;135(18):184501. https://doi.org/10.1063/1.3656695

249. Bennett TD, Tan JC, Yue Y, *et al.* Hybrid Glasses from Strong and Fragile Metal-Organic Framework Liquids. *Nat Commun*. 2015;6:1–7. https://doi.org/10.1038/ncomms9079

250. Angell CA. Perspective on the Glass Transition. *J Phys Chem Solids*. 1988;49(8):863–871. https://doi.org/10.1016/0022-3697(88)90002-9

251. O'Meara C, Dunlop GL, Pompe R. Formation, Crystallisation and Oxidation of Selected Glasses in the Y-Si-Al-O-N System. *J Eur Ceram Soc*. 1991;8(3):161–170. https://doi.org/10.1016/0955-2219(91)90070-G

252. Gueguen Y. Rhéologie de Verres Spéciaux dans le Domaine de Transition et Phénomènes Photoinduits. *PhD Thesis, Univ Rennes 1*. 2010.

253. Gueguen Y, Rouxel T, Gadaud P, Bernard C, Keryvin V, Sangleboeuf JC. High-Temperature Elasticity and Viscosity of Ge_xSe_{1-x} Glasses in the Transition Range. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*. 2011;84(6):1–10. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.064201

254. Moynihan CT, Easteal AJ, De Bolt MA, Tucker J. Dependence of the Fictive Temperature of Glass on Cooling Rate. *J Am Ceram Soc*. 1976;59(1–2):12–16. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb09376.x

255. Kissinger HE. Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis. *J Res Natl Bur Stand (1934)*. 1956;57(4):217–221. https://doi.org/10.6028/jres.057.026

256. Zheng Q, Zhang Y, Montazerian M, *et al.* Understanding Glass Through Differential Scanning Calorimetry. *Chem Rev*. 2019;119(13):7848–7939. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00510

257. Richet P. Heat Capacity of Silicate Glasses. *Chem Geol*. 1987;62(1–2):111–124. https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90062-3

258. Richet P, Bottinga Y. Heat Capacity of Aluminum-Free Liquid Silicates. *Geochim Cosmochim Acta*. 1985;49(2):471–486. https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90039-0

259. Berthier L, Ozawa M, Scalliet C. Configurational Entropy of Glass-Forming Liquids. *J Chem Phys*. 2019;150(16). https://doi.org/10.1063/1.5091961

260. Richet P, Ali Bouhifd M, Courtial P, Téqui C. Configurational Heat Capacity and Entropy of Borosilicate Melts. *J Non Cryst Solids*. 1997;211(3):271–280. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00646-1

261. Richet P, Neuville DR. Thermodynamics of Silicate Melts: Configurational Properties. 1992;132–161. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2842-4_5

262. Liu H. Structure, Phase Transitions, and Dynamics in Four Special Oxide Glass Systems. *PhD Thesis, Aalborg Univ*. 2018.

263. Adam G, Gibbs JH. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *J Chem Phys*. 1965;43(1):139–146. https://doi.org/10.1063/1.1696442

264. Robie RA, Hemingway BS. Thermodynamics Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. *U S Geol Surv Bull 2131*. 1995. https://doi.org/10.3133/b2131

265. Richet P, Ligny D. Thermodynamic Properties of Oxide Glasses and Liquids. *Encycl Glas Sci Technol Hist Cult*. 2021;I(i):313–329. https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch3.6

266. Toplis MJ, Dingwell DB, Hess KU, Lenci T. Viscosity, Fragility, and Configurational Entropy of Melts Along the Join SiO_2-$NaAlSiO_4$. *Am Mineral*. 1997;82(9–10):979–990. https://doi.org/10.2138/am-1997-9-1014

267. Bhatnagar A, Hoffman MJ, Dauskardt RH. Fracture and Subcritical Crack-Growth Behavior of Y-Si-Al-O-N Glasses and Si_3N_4 Ceramics. *J Am Ceram Soc*. 2000;83(3):585–596. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01237.x

268. Homeny J, Nelson GG, Paulik SW, Risbud SH. Comparison of the Properties of Oxycarbide and Oxynitride Glasses. *J Am Ceram Soc*. 1987;70(5):C-114-C-116. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05019.x

269. Luo Z, Han G, Lu A. Zn-Sr Mixing in the Y-Sialon Glass: Formation, Properties and Ballistic Resistance. *J Non Cryst Solids*. 2015;421:41–47. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.04.035

270. Luo Z, Qu G, Zhang Y, Cui L, Lu A. Transparent Oxynitride Glasses: Synthesis, Microstructure, Optical Transmittance and Ballistic Resistance. *J Non Cryst Solids*. 2013;378:45–49. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.06.011

271. Bachar A, Mercier C, Tricoteaux A, Leriche A, Follet C, Hampshire S. Bioactive Oxynitride Glasses: Synthesis, Structure and Properties. *J Eur Ceram Soc*. 2016;36(12):2869–2881. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.017

272. Januchta K, To T, Bødker MS, Rouxel T, Smedskjaer MM. Elasticity, Hardness, and Fracture Toughness of Sodium Aluminoborosilicate Glasses. *J Am Ceram Soc*. 2019;102(8):4520–4537. https://doi.org/10.1111/jace.16304

273. Lacondemine T. Initiation et Propagation d'une Fissure dans un Composite Particulaire à Matrice Verre : Expérimentation et Analyse Numérique. *PhD Thesis, Univ Rennes 1*. 2019.

274. Reimanis IE, Suematsu H, Petrovic JJ, Mitchell TE. Mechanical Properties of Single-Crystal α-Si_3N_4. *J Am Ceram Soc*. 1996;79(8):2065–2073. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08938.x

275. Hesse K-F, Liebau F. Crystal Chemistry of Silica-Rich Barium Silicates I: Refinement of the Crystal Structures of $Ba_4[Si_6O_{16}]$, $Ba_5[Si_8O_{21}]$ and $Ba_6[Si_{10}O_{26}]$, Silicates with Triple, Quadruple and Quintuple Chains. *Zeitschrift für Krist*. 1980;153:3–17. https://doi.org/10.1524/zkri.1980.0002

276. Hesse K-F, Liebau F. Crystal Chemistry of Silica-Rich Barium Silicates III: Refinement of Layer Silicates $Ba_2[Si_4O_{10}]$ (I), (Sanbornite), and $Ba_2[Si_4O_{10}]$ (h). *Zeitschrift für Krist*. 1980;33–41. https://doi.org/10.1524/zkri.1980.0004

277. Gorelova LA, Bubnova RS, Krivovichev S V., Krzhizhanovskaya MG, Filatov SK. Thermal Expansion and Structural Complexity of Ba Silicates with Tetrahedrally Coordinated Si Atoms. *J Solid State Chem*. 2016;235:76–84. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.012

278. Chen M, Xia Z, Molokeev MS, Liu Q. Insights into $Ba_4Si_6O_{16}$ Structure and Photoluminescence Tuning of $Ba_4Si_6O_{16}$:Ce^{3+},Eu^{2+} Phosphors. *J Mater Chem C*. 2015;3(48):12477–12483. https://doi.org/10.1039/c5tc03271g

279. Blasse G, Wanmaker WL, Vrugt JW, Bril A. Fluorescence of Eu^{2+}-Activated Silicates. *Philips Res Reports*. 1968;23(Fluorescence of Eu2+-Activated Silicates):189–200.

280. Feng Z, Zhang J, Xu X, Zheng T, Guo Y, Lv J. Mechanoluminescence Properties of Pr^{3+}-Doped B_2O_3-Al_2O_3-SrO System Glass-Ceramics. *J Non Cryst Solids*. 2022;590(May):121676. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121676

281. Cao J, Ding Y, Sajzew R, Sun M, Langenhorst F, Wondraczek L. Mechanoluminescence From Highly Transparent ZGO:Cr Spinel Glass Ceramics. *Opt Mater Express*. 2022;12(8):3238. https://doi.org/10.1364/ome.459185

282. Clabau F. Phosphorescence : Mécanismes et Nouveaux Matériaux. *PhD Thesis, Univ Nantes*. 2005.

283. Randall JT, Wilkins MHF. Phosphorescence and Electron Traps - I. The Study of Trap Distributions. *Proc R Soc London Ser A Math Phys Sci*. 1945;184(999):365–389. https://doi.org/10.1098/rspa.1945.0024

284. Van den Eeckhout K, Smet PF, Poelman D. Persistent Luminescence in Eu^{2+}-Doped Compounds: a Review. *Materials (Basel)*. 2010;3(4):2536–2566. https://doi.org/10.3390/ma3042536

285. Katsumata T, Toyomane S, Sakai R, Komuro S, Morikawa T. Trap Levels in Eu-Doped

$SrAl_2O_4$ Phosphor Crystals Co-Doped with Rare-Earth Elements. *J Am Ceram Soc*. 2006;89(3):932–936. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00856.x

286. Feng A, Smet PF. A Review of Mechanoluminescence in Inorganic Solids: Compounds, Mechanisms, Models and Applications. *Materials (Basel)*. 2018;11(4):484. https://doi.org/10.3390/ma11040484

287. Xiao F, Xue YN, Zhang QY. Bluish-Green Color Emitting $Ba_2Si_3O_8$:Eu^{2+} Ceramic Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc*. 2009;74(3):758–760. https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.08.011

288. Peng-Jiu W, Xu-Hui X, Jian-Bei Q, Da-Cheng Z, Xue-E L, Shuai C. Bluish-Green High-Brightness Long Persistent Luminescence Materials $Ba_4(Si_3O_8)_2$: $Eu^{2+}Pr^{3+}$, and the Afterglow Mechanism. *Acta Phys Sin*. 2014;63(7):077804. https://doi.org/10.7498/aps.63.077804

289. Botterman J, Eeckhout K Van Den, Baere I De, Poelman D, Smet PF. Mechanoluminescence in $BaSi_2O_2N_2$:Eu. *Acta Mater*. 2012;60(15):5494–5500. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.055

290. Pan H, Luo D, Wang L, Li Y. Electronic Structure and Luminescence Properties of $BaSi_2O_2N_2$:Eu^{2+} Phosphor for White LEDs. *Int Conf Manuf Sci Eng (ICMSE 2015)*. 2015;690–695. https://doi.org/10.5695/jkise.2014.47.4.192

291. Wang B, Chen J, Xia Y, Liu Y. Enhancement of Photoluminescence in $BaSi_2O_2N_2$:Eu^{2+} by Partial Ge^{4+} Substitution for Si^{4+}. *J Nanosci Nanotechnol*. 2016;16(4):3608–3612. https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11826

292. Li Y, Fang Y, Hirosaki N, *et al.* Crystal and Electronic Structures, Photoluminescence Properties of Eu^{2+}-Doped Novel Oxynitride $Ba_4Si_6O_{16-3x/2}N_x$. *Materials (Basel)*. 2010;3(3):1692–1708. https://doi.org/10.3390/ma3031692

293. Yang Z, Hu Y, Chen L, Wang X. Fluorescence and Phosphorescence Properties of $Ba_4(Si_3O_8)_2$:Eu^{2+}, Re^{3+} (Re:Dy,Ho). *Opt Mater (Amst)*. 2013;35(6):1264–1267. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.01.040

294. Meng X, Li H, Wang Z, *et al.* Developing of Thermal Stability of $BaSi_2O_5$: Eu^{2+} Phosphor with Different Trap Levels. *Mater Lett*. 2021;297:129928. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129928

295. Donghua C, Hui W, Hongjun W, Weiqiang Y. Preparation, Electronic Structure, and Photoluminescent Properties of Eu^{2+} Activated $BaSi_2O_5$ Powder Phosphors for Solid-State Lighting. *J Semicond*. 2015;36(12). https://doi.org/10.1088/1674-4926/36/12/123008

296. Zhang R, Maeda T, Maruta R, *et al.* Luminescence Enhancement of Eu^{2+}, Ce^{3+} Co-Coped $Ba_3Si_5O_{13-\delta}N_\delta$ Phosphors. *J Solid State Chem*. 2010;183(3):620–623. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.12.011

297. Dong Z, Qin Y, Yang Y, Zhou D, Xu X, Qiu J. Effect of RE^{3+} Electronegativities on Luminescence Property of $Ba_5Si_8O_{21}$:Eu^{2+} Persistent Phosphor. *J Rare Earths*.

2016;34(5):453–457. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60048-0

298. Wang P, Xu X, Zhou D, Yu X, Qiu J. Sunlight Activated Long-Lasting Luminescence from $Ba_5Si_8O_{21}$: Eu^{2+},Dy^{3+} Phosphor. *Inorg Chem*. 2015;54(4):1690–1697. https://doi.org/10.1021/ic5026312

299. Cho IS, Yim DK, Kwak CH, An JS, Roh HS, Hong KS. Investigation of Crystal/Electronic Structure Effects on the Photoluminescence Properties in the BaO-SiO_2:Eu^{2+} Systems. *J Lumin*. 2012;132(2):375–380. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.08.031

300. Song W-S, Kim H-J, Kim Y-S, Yang H. Synthesis of $Ba_2Si_3O_8$:Eu^{2+} Phosphor for Fabrication of White Light-Emitting Diodes Assisted by ZnCdSe/ZnSe Quantum Dot. *J Electrochem Soc*. 2010;157(10):J319. https://doi.org/10.1149/1.3465655

301. Jia Y, Sun W, Pang R, *et al.* Sunlight Activated New Long Persistent Luminescence Phosphor $BaSiO_3$:Eu^{2+},Nd^{3+},Tm^{3+}: Optical Properties and Mechanism. *Mater Des*. 2016;90:218–224. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.130

302. Li X, Liang Y, Yang F, Xia Z, Huang W, Li Y. Green Emission Enhancement of Ba_2SiO_4:Eu^{2+} phosphor via Gd Co-Doping and Charge Compensation. *J Mater Sci Mater Electron*. 2013;24(9):3199–3203. https://doi.org/10.1007/s10854-013-1228-9

303. Zhang M, Wang J, Zhang Q, Ding W, Su Q. Optical Properties of Ba_2SiO_4:Eu^{2+} Phosphor for Green Light-Emitting Diode (LED). 2007;42:33–39. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.05.011

304. Kim D, Kim TH, Hong TE, *et al.* Highly Luminous $Ba_2SiO_{4-\delta}N_{2/3\delta}$:$Eu^{2+}$ Phosphor for NUV-LEDs : Origin of PL-Enhancement by N^{3-}-Substitution. *Materials (Basel)*. 2020;13(8):1859. https://doi.org/10.3390/ma13081859

305. Asami K, Ueda J, Yasuda K, *et al.* Development of Persistent Phosphor of Eu^{2+} Doped Ba_2SiO_4 by Er^{3+} Codoping Based on Vacuum Referred Binding Energy Diagram. *Opt Mater (Amst)*. 2018;84(May):436–441. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.07.021

306. Yamaga M, Masui Y, Sakuta S, Kodama N, Kaminaga K. Radiative and Nonradiative Decay Processes Responsible for Long-Lasting Phosphorescence of Eu^{2+}-Doped Barium Silicates. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*. 2005;71(20):1–7. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.205102

307. Yamaga M, Masui Y, Kodama N. Temperature Dependence of Persistent Phosphorescence in Eu^{2+}-Doped Ba_3SiO_5. *Opt Mater (Amst)*. 2014;36(11):1776–1780. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.05.017

308. Park JK, Lim MA, Choi KJ, Kim CH. Luminescence Characteristics of Yellow Emitting Ba_3SiO_5:Eu^{2+} Phosphor. *J Mater Sci*. 2005;40(8):2069–2071. https://doi.org/10.1007/s10853-005-1237-z

309. Choi SH, Kwon S Bin, Humayoun U Bin, *et al.* Synthesis and Optical Properties of P^{5+} Co-Doped Ba_3SiO_5:Eu^{2+} Orange Persistent Phosphor. *Dye Pigment*. 2018;148:460–464. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.09.038

310. Bale CW, E. Bélisle E, Chartrand P, *et al.* FactSage Thermochemical Software and

Databases - 2010 - 2016. *Calphad, www.factsage.com*. 2016;54:35–53.

311. Claussen N, Jahn J. Green Strength of Metal and Ceramic Compacts as Determined by the Indirect Tensile Test. *Powder Metall Inernational*. 1970;2(3):87.

312. Dubernet M, Gueguen Y, Houizot P, *et al.* Evidence and Modeling of Mechanoluminescence in a Transparent Glass Particulate Composite. *Appl Phys Lett*. 2015;107(15):151906. https://doi.org/10.1063/1.4933331

313. Wang P, Xu X, Qiu J, Yu X, Wang Q. Effects of Er^{3+} Doping on the Long-Persistent Luminescence Properties of $Ba_4(Si_3O_8)_2$:Eu^{2+} Phosphor. *Opt Mater (Amst)*. 2014;36(11):1826–1829. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.05.028

314. Dieke GH, Crosswhite HM. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *Appl Opt*. 1963;2(7):675–686. https://doi.org/10.1364/AO.2.000675

315. Ueda J. How to Design and Analyze Persistent Phosphors? *Bull Chem Soc Jpn*. 2021;94(12):2807–2821. https://doi.org/10.1246/bcsj.20210255

316. Nag A, Kutty TRN. Role of B_2O_3 on the Phase Stability and Long Phosphorescence of $SrAl_2O_4$:Eu, Dy. *J Alloys Compd*. 2003;354(1–2):221–231. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00009-4

317. Botterman J, Van den Eeckhout K, Bos AJJ, Dorenbos P, Smet PF. Persistent Luminescence in $MSi_2O_2N_2$:Eu Phosphors. *Opt Mater Express*. 2012;2(3):341. https://doi.org/10.1364/ome.2.000341

318. Gong Y, Wang Y, Li Y, Xu X, Zeng W. Fluorescence and Phosphorescence Properties of New Long-Lasting Phosphor $Ba_4(Si_3O_8)_2$:Eu^{2+}, Dy^{3+}. *Opt Express*. 2011;19(5):4310–4315. https://doi.org/10.1364/OE.19.004310

319. Chen R, Kirsh Y. Analysis of Thermally Stimulated Processes. *Int Ser Sci Solid State*. 1981;15:17–59.

320. Chen R. Glow Curves with General Order Kinetics. *J Electrochem Soc*. 1969;116(9):1254–1257. https://doi.org/10.1149/1.2412291

321. Jahan MS, Cooke DW, Hults WL, Smith JL, Bennett BL, Maez MA. Thermally Stimulated Luminescence from commonly occuring Impurity Phases in High-Temperature Superconductors. *J Lumin*. 1990;47(3):85–91. https://doi.org/10.1016/0022-2313(90)90003-T

322. Blasse G, Grabmaier BC. Luminescent Materials. *Springer*. 1994. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1

323. Botterman J, Joos JJ, Smet PF. Trapping and Detrapping in $SrAl_2O_4$:Eu,Dy Persistent Phosphors: Influence of Excitation Wavelength and Temperature. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*. 2014;90(8):1–15. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.085147

324. Fiaczyk K, Omagari S, Meijerink A, Zych E. Temperature Dependence of $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ Luminescence of Ce^{3+} and Pr^{3+} Ions in Sr_2GeO_4 Host. *J Lumin*. 2018;198:163–170. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.034

325. Zhang X, Xu X, He Q, Qiu J, Yu X. Significant Improvement of Photo-Stimulated Luminescence of $Ba_4(Si_3O_8)_2:Eu^{2+}$ by Co-Doping with Tm^{3+}. *ECS J Solid State Sci Technol*. 2013;2(11):R225–R229. https://doi.org/10.1149/2.010311jss

326. Zhuang Y, Xie RJ. Mechanoluminescence Rebrightening the Prospects of Stress Sensing: a Review. *Adv Mater*. 2021;33(50):2005925. https://doi.org/10.1002/adma.202005925

327. Bünzli JCG, Wong KL. Lanthanide Mechanoluminescence. *J Rare Earths*. 2018;36(1):1–41. https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.09.005

328. Dubernet M, Bruyer E, Gueguen Y, *et al.* Mechanics and Physics of a Glass/Particles Photonic Sponge. *Sci Rep*. 2020;10(1):19495. https://doi.org/10.1038/s41598-020-75504-9

329. Dubernet M. Mécanoluminescence de Composites Particulaires à Matrice Vitreuse. *PhD Thesis, Univ Rennes 1*. 2016.

330. Tu D, Xu CN, Fujio Y, Kamimura S, Sakata Y, Ueno N. Phosphorescence Quenching by Mechanical Stimulus in CaZnOS:Cu. *Appl Phys Lett*. 2014;105(1):1–5. https://doi.org/10.1063/1.4890112

331. Tu D, Xu CN, Fujio Y, Yoshida A. Mechanism of Mechanical Quenching and Mechanoluminescence in Phosphorescent CaZnOS:Cu. *Light Sci Appl*. 2015;4(11):1–7. https://doi.org/10.1038/lsa.2015.129

332. Chandra VK, Chandra BP, Jha P. Strong Luminescence Induced by Elastic Deformation of Piezoelectric Crystals. *Appl Phys Lett*. 2013;102(24):1–5. https://doi.org/10.1063/1.4811160

333. Xiong P, Peng M, Yang Z. Near-Infrared Mechanoluminescence Crystals: a Review. *iScience*. 2021;24(1):101944. https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101944

334. Xie Y, Li Z. The Development of Mechanoluminescence from Organic Compounds: Breakthrough and Deep Insight. *Mater Chem Front*. 2020;4(2):317–331. https://doi.org/10.1039/c9qm00580c

335. Nye JF. Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices. *Oxford Clarendon Press*. 1985.

336. Randall JT, Wilkins MHF. Phosphorescence and Electron Traps II. The Interpretation of Long-Period Phosphorescence. *Proc R Soc London Ser A Math Phys Sci*. 1945;184(999):390–407. https://doi.org/10.1098/rspa.1945.0025

337. Hornyak WF, Chen R. Thermoluminescence and Phosphorescence With a Continuous Distribution of Activation Energies. *J Lumin*. 1989;44(1–2):73–81. https://doi.org/10.1016/0022-2313(89)90023-9

338. Medlin WL. Decay of Phosphorescence from a Distribution of Trapping Levels. *Phys Rev*. 1961;123(2):502–509. https://doi.org/10.1103/PhysRev.123.502

339. De Clercq OQ, Du J, Smet PF, Joos JJ, Poelman D. Predicting the Afterglow Duration in Persistent Phosphors: A Validated Approach to Derive Trap Depth Distributions. *Phys*

Chem Chem Phys. 2018;20(48):30455–30465. https://doi.org/10.1039/c8cp06139d

340. Van Den Eeckhout K, Bos AJJ, Poelman D, Smet PF. Revealing Trap Depth Distributions in Persistent Phosphors. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*. 2013;87(4):1–11. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.045126

341. Zhao L, Liu T, An H, *et al.* Design and Characterization of Eu^{2+}-Doped $Ba_4Si_6O_{16}$ Photostimulated Phosphor for Optical Information Storage. *J Lumin*. 2020;227(June):117556. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117556

342. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett*. 1996;77(18):3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865

343. Freysoldt C, Grabowski B, Hickel T, *et al.* First-Principles Calculations for Point Defects in Solids. *Rev Mod Phys*. 2014;86(1):253–305. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.253

344. Jain A, Ong SP, Hautier G, *et al.* Commentary: The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation. *APL Mater*. 2013;1(1). https://doi.org/10.1063/1.4812323

345. Kumagai Y, Tsunoda N, Takahashi A, Oba F. Insights Into Oxygen Vacancies from High-Throughput First-Principles Calculations. *Phys Rev Mater*. 2021;5(12):1–12. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.123803

346. Hoang K. Defects and Persistent Luminescence in Eu-Doped $SrAl_2O_4$. *Phys Rev Appl*. 2023;19(2):1. https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.19.024060

347. Pineda AC, Karna SP. Effect of Hole Trapping on the Microscopic Structure of Oxygen Vacancy Sites in a-SiO_2. *J Phys Chem A*. 2000;104(20):4699–4703. https://doi.org/10.1021/jp994160c

348. Oldham TR. Switching Oxide Traps. In: Schrimpf RD, Fleetwood DM (eds) Radiation Effects and Soft Errors in Integrated Circuits and Electronic Devices. World Scientific, Singapore; 2004 https://doi.org/10.1142/9789812794703_0019

349. Müller PC, Ertural C, Hempelmann J, Dronskowski R. Crystal Orbital Bond Index: Covalent Bond Orders in Solids. *J Phys Chem C*. 2021;125(14):7959–7970. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00718

350. Głuchowski P, Stręk W, Lastusaari M, Hölsä J. Optically stimulated persistent luminescence of europium-doped $LaAlO_3$ nanocrystals. *Phys Chem Chem Phys*. 2015;17(26):17246–17252. https://doi.org/10.1039/c5cp00234f

351. Feng A, Joos JJ, Du J, Smet PF. Revealing Trap Depth Distributions in Persistent Phosphors with a Thermal Barrier for Charging. *Phys Rev B*. 2022;105(20):1–22. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.205101

352. Shabanova GN, Taranenkova V V., Korogodskaya AN, Khristich E V. Structure of the BaO - Al_2O_3 - SiO_2 System (a Review). *Glas Ceram*. 2003;60(1–2):43–46. https://doi.org/10.1023/A:1023846418115

353. Nakanishi T, Katayama Y, Ueda J, Honma T, Tanabe S, Komatsu T. Fabrication of Eu:$SrAl_2O_4$-Based Glass Ceramics using Frozen Sorbet Method. *J Ceram Soc Japan*. 2011;119(1391):609–615. https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.609

354. Shelby JE. Rare Earths as Modifiers in Oxide Glasses. *Mech Corros Prop Ser A, Key Eng Mater*. 1994;94–95:43–80. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.94-95.43

355. Nogami M, Yamazaki T, Abe Y. Fluorescence Properties of Eu^{3+} and Eu^{2+} in Al_2O_3-SiO_2 Glass. *J Lumin*. 1998;78(1):63–68. https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)98281-8

356. Akamatsu H, Fujita K, Murai S, Tanaka K. Ferromagnetic Eu^{2+}-Based Oxide Glasses with Reentrant Spin Glass Behavior. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*. 2010;81(1):1–9. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.014423

357. Reisfeld R. Spectra and Energy Transfer of Rare Earths in Inorganic Glasses. Springer: Berlin/Heidelberg, Germany; 1973 https://doi.org/10.1007/3-540-06125-8_2

358. Ellison AJG, Loong CK, Wagner J. Neutron Scattering Studies of Yb-Bearing Silicate Glasses. *J Alloys Compd*. 1994;207–208(C):170–173. https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90199-6

359. Wilding M, Badyal Y, Navrotsky A. The Local Environment of Trivalent Lanthanide Ions in Sodium Silicate Glasses: A Neutron Diffraction Study Using Isotopic Substitution. *J Non Cryst Solids*. 2007;353(52–54):4792–4800. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.071

360. Yamaguchi H, Takebe H. Local Structure of Rare-earth Ions in Alkali Silicate Glasses Studied by Extended X-Ray Absorption Fine Structure. *Jpn J Appl Phys*. 1999;38(S1):168. https://doi.org/10.7567/jjaps.38s1.168

361. Neuville DR. Du Verre au Cristal : Nucléation, Croissance et Démixtion, de la Recherche aux Applications. *EDP Sci*. 2013.

362. Moriceau J, Houizot P, To T, *et al.* Nucleation and Crystallization of $Ba_2Si_3O_8$ Spherulites in a Barium Aluminum Silicate Glass, and Mechanical Properties of the obtained Glass-Ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 2021;41(1):838–848. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.025

363. Da Silva MJ, Pontuschka WM, Bartolomé JF, Jasinski P, Karczewski J, Reis ST. Ionic Conductivity Behavior by Activated Hopping Conductivity (AHC) of Barium Aluminoborosilicate Glass–Ceramic System Designed for SOFC Sealing. *J Eur Ceram Soc*. 2019;39(10):3103–3111. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.027

364. Mysen BO, Richet P. Silicate Glasses and Melts, Properties and Structure. *Elsevier, Amsterdam*. 2005.

365. Rai M, Mountjoy G. Molecular Dynamics Modelling of the Structure of Barium Silicate Glasses BaO-SiO_2. *J Non Cryst Solids*. 2014;401:159–163. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.026

366. Galakhov FY, Varshal BG. Causes of Phase Separation in Simple Silicate Systems. *Porai-Koshits, EA*. 1973. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0157-9_2

367. Cormier L, Hennet L, Lelong G, Cuello GJ, Bytchkov A. Structural investigation of glasses along the $MgSiO_3$–$CaSiO_3$ join: Diffraction studies. *Comptes Rendus Géoscience*. 2022;354(S1):15–34. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.026

368. Grofmeier M, Natrup F V., Bracht H. Barium Diffusion in Mixed Cation Glasses. *Phys Chem Chem Phys*. 2007;9(43):5822–5827. https://doi.org/10.1039/b709868e

369. Mezeix P. Verres et Vitrocéramiques du Système BaO - TiO_2 - SiO_2 : Elaboration, Propriétés Mécaniques et Couplage Mécano-Electrique. 2017.

370. Shukla A. Development of a Critically Evaluated Thermodynamic Database for the Systems Containing Alkaline-Earth Oxides. *PhD Thesis, Univ Montréal*. 2012.

371. Tessier F. Determining the Nitrogen Content in (Oxy)Nitride Materials. *Materials (Basel)*. 2018;11(8):1–11. https://doi.org/10.3390/ma11081331

372. Baur WH. Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO_2, SnO_2, GeO_2 und MgF_2. *Acta Crystallogr*. 1956;9(6):515–520. https://doi.org/10.1107/s0365110x56001388

373. Hubbell JH, Seltzer SM. Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest*. *Radiat Phys Div PML, Natl Inst Stand Technol*. 1995. https://doi.org/10.18434/T4D01F

374. De Focatiis DSA, Buckley CP. Determination of Craze Initiation Stress in Very Small Polymer Specimens. *Polym Test*. 2008;27(2):136–145. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.08.006

375. Chandra BP, Bagri AK, Chandra VK. Mechanoluminescence Response to the Plastic Flow of Coloured Alkali Halide Crystals. *J Lumin*. 2010;130(2):309–314. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.09.008

376. Gueguen Y. Rhéologie des Verres Inorganiques et Couplages Lumière/Mécanique. *Habilit à Dir des Rech Univ Rennes 1*. 2023.

377. Chandra BP, Rahangdale Y, Ramrakhiani M. Theory of Mechanical Excitation of Luminescence Centres in Crystals. *Phys Status Solidi*. 1990;121(1):281–288. https://doi.org/10.1002/pssa.2211210134

378. Pallares G, Ponson L, Grimaldi A, George M, Prevot G, Ciccotti M. Crack Opening Profile in DCDC Specimen. *Int J Fract*. 2009;156(1):11–20. https://doi.org/10.1007/s10704-009-9341-8

379. Zhang JC, Wang X, Marriott G, Xu CN. Trap-Controlled Mechanoluminescent Materials. *Prog Mater Sci*. 2019;103(January 2018):678–742. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.02.001

380. Kim GW, Kim JS. Dynamic Torsional Response Analysis of Mechanoluminescent Paint and its Application to Non-Contacting Automotive Torque Transducers. *Meas Sci Technol*. 2014;25(1). https://doi.org/10.1088/0957-0233/25/1/015009

381. Cho M-Y, Kim J-S, Kim G-W. Hysteresis Compensation of Photoluminescence in ZnS:Cu for Noncontact Shaft Torque Sensing. *Appl Opt*. 2016;55(7):1670. https://doi.org/10.1364/ao.55.001670

382. Yamada H, Xu CN. Ab initio Calculations of the Mechanical Properties of $SrAl_2O_4$ Stuffed Tridymite. *J Appl Phys*. 2007;102(12):31–34. https://doi.org/10.1063/1.2828159

383. Zhang Q, Wang Q, Wang X, Ding X, Wang Y. Luminescence Properties of Eu^{2+}-Doped $BaSi_2O_5$ as an Efficient Green Phosphor for Light-Emitting Devices and Wide Dolor Gamut Field Emission Displays. *New J Chem*. 2016;40(10):8549–8555. https://doi.org/10.1039/c6nj01831a

384. Saal JE, Kirklin S, Aykol M, Meredig B, Wolverton C. Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD). *Jom*. 2013;65(11):1501–1509. https://doi.org/10.1007/s11837-013-0755-4

385. Kirklin S, Saal JE, Meredig B, *et al.* The Open Quantum Materials Database (OQMD): Assessing the Accuracy of DFT Formation Energies. *Comput Mater*. 2015;1(September):1–15. https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.10

386. Lin L, Huang X, Shi R, *et al.* Luminescence Properties and Site Occupancy of Ce^{3+} in Ba_2SiO_4: A Combined Experimental and ab initio Study. *RSC Adv*. 2017;7(41):25685–25693. https://doi.org/10.1039/c7ra04145d

387. Tillmanns E, Grosse H-P. Refinement of Tribarium Silicate. *Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem*. 1978;34(2):649–651. https://doi.org/10.1107/s0567740878003696

388. Duffy JA. The Refractivity and Optical Basicity of Glass. *J Non Cryst Solids*. 1986;86(1–2):149–160. https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90484-9

389. Dimitrov V, Sakka S. Electronic Oxide Polarizability and Optical Basicity of Simple Oxides. I. *J Appl Phys*. 1996;79(3):1736–1740. https://doi.org/10.1063/1.360962

390. Dimitrov V, Sakka S. Linear and Nonlinear Optical Properties of Simple Oxides. II. *J Appl Phys*. 1996;79(3):1741–1745. https://doi.org/10.1063/1.360963

391. Rodriguez CP, McCloy JS, Schweiger MJ, Crum J V., Winschell A. Optical Basicity and Nepheline Crystallization in High Alumina Glasses. *Richland, WA, USA Pacific Northwest Natl. Lab.* 2011

392. Duffy JA. Polarisability and Polarising Power of Rare Earth Ions in Glass: an Optical Basicity Assessment. *Phys Chem Glas*. 2005;46(1):1–6. https://doi.org/10.4135/9781483328898.n1

393. Fedorov PP, Sobolev BP. Concentration Dependence of Unit-Cell Parameters of Phases $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ with the Fluorite Structure. *Sov Phys Crystallogr*. 1992;37(January 1992):651–656.

394. Mironov EA, Volkov MR, Palashov O V., Karimov DN, Khaydukov E V., Ivanov IA. Thermo-Optical Properties of EuF_2-Based Crystals. *Appl Phys Lett*. 2019;114(7). https://doi.org/10.1063/1.5084024

395. Borukhovich AS, Troshin A V. Europium Monoxide: Semiconductor and Ferromagnet for Spintronics. 2018

396. Shannon RD, Shannon RC, Medenbach O, Fischer RX. Refractive Index and Dispersion of Fluorides and Oxides. *J Phys Chem Ref Data*. 2002;31(4):931–970. https://doi.org/10.1063/1.1497384

397. Zhao X, Wang X, Lin H, Wang Z. Electronic Polarizability and Optical Basicity of Lanthanide Oxides. *Phys B Condens Matter*. 2007;392(1–2):132–136. https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.11.015

398. Duffy JA. A Review of Optical Basicity and its Applications to Oxidic Systems. *Geochim Cosmochim Acta*. 1993;57(16):3961–3970. https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90346-X

399. Rau RC. Note on the Crystallography of Eu_2SiO_4. *Acta Crystallogr*. 1964;17(11):1483–1484. https://doi.org/10.1107/s0365110x6400370x

400. Rau RC. The Crystal Structure of Eu_3O_4. *Acta Crystallogr*. 1966;20(6):716–723. https://doi.org/10.1107/s0365110x66001737

Annexes

Structures cristallographiques de cristaux BaO – SiO_2

$BaSi_2O_5$

Groupe d'espace *Pcmn*, a = 4,612 Å, b = 7,664 Å, c = 13,479 Å [383]. Une autre structure ayant pour formule $BaSi_2O_5$ existe à basse température, avec pour groupe d'espace *C*2/*c* [277]. Cette dernière n'ayant jamais été observée dans nos échantillons, elle n'est pas mentionnée ici.

Site	x	y	z
Ba	0,287	0,250	0,045
Si	0,352	0,077	0,302
O(1)	0,675	0,250	0,338
O(2)	0,179	0,090	0,208
O(3)	0,264	0,982	0,409

Tableau 1 : Coordonnées des différents sites dans $BaSi_2O_5$ [383].

$Ba_3Si_5O_{13}$

Groupe d'espace $P2_1/c$, a = 20,196 Å, b = 4,707 Å, c = 13,842 Å, β = 98,61° [275].

Site	x	y	z
Ba(1)	0,9487	0,7729	0,3443
Ba(2)	0,7745	0,2080	0,2066
Ba(3)	0,5926	0,7475	0,0657
Si(1)	0,9071	0,7943	0,6077
Si(2)	0,8643	0,2927	0,4805
Si(3)	0,7141	0,1794	0,4619
Si(4)	0,6747	0,6755	0,3344
Si(5)	0,5170	0,6757	0,3174
O(1)	0,9815	0,7138	0,6604
O(2)	0,8492	0,7769	0,6786
O(3)	0,9160	0,1163	0,5609
O(4)	0,8862	0,6148	0,5036
O(5)	0,7878	0,2410	0,5116
O(6)	0,8657	0,2211	0,3691
O(7)	0,6660	0,2482	0,5386
O(8)	0,7154	0,8496	0,4272
O(9)	0,6993	0,3578	0,3555
O(10)	0,6870	0,7688	0,2309
O(11)	0,5959	0,6819	0,3532
O(12)	0,4803	0,7700	0,4054
O(13)	0,5001	0,3572	0,2864

Tableau 2 : Coordonnées des différents sites dans $Ba_3Si_5O_{13}$ [275].

$Ba_5Si_8O_{21}$

Groupe d'espace *C*2/*c*, a = 32,675 Å, b = 4,695 Å, c = 13,894 Å, β = 98,10° [275].

Site	x	y	z
Ba(1)	0,2816	0,5248	0,1172
Ba(2)	0,3882	0,0298	0,0537
Ba(3)	0	0	0
Si(1)	0,3073	0,5431	0,3969
Si(2)	0,3348	0,0391	0,2885
Si(3)	0,4284	0,0690	0,3383
Si(4)	0,4505	0,5761	0,2225
O(1)	0,2624	0,5438	0,4188
O(2)	0,3404	0,4720	0,4924
O(3)	0,3035	0,8663	0,3506
O(4)	0,3222	0,3598	0,3038
O(5)	0,3334	0,0139	0,1772
O(6)	0,3813	0,0282	0,3520
O(7)	0,4563	0,0095	0,4374
O(8)	0,4316	0,4026	0,3069
O(9)	0,4382	0,9019	0,2386
O(10)	0,4357	0,4731	0,1137
O(11)	0	0,5547	0,2500

Tableau 3 : Coordonnées des différents sites dans $Ba_5Si_8O_{21}$ [275].

$Ba_4Si_6O_{16}$

Groupe d'espace *P*2_1/*c*, a = 12,477 Å, b = 4,685 Å, c = 13,944 Å, β = 93,54° [275].

Site	x	y	z
Ba(1)	0,5820	0,7730	0,1116
Ba(2)	0,8552	0,2537	0,0323
Si(1)	0,6493	0,8128	0,3895
Si(2)	0,7241	0,3204	0,2770
Si(3)	0,9731	0,3209	0,3126
O(1)	0,5271	0,7509	0,4156
O(2)	0,7339	0,7664	0,4779
O(3)	0,6465	0,1482	0,3501
O(4)	0,6814	0,6466	0,2888
O(5)	0,7151	0,2349	0,1675
O(6)	0,8446	0,3020	0,3260
O(7)	0,0338	0,2366	0,4101
O(8)	0,0029	0,6490	0,2868

Tableau 4 : Coordonnées des différents sites dans $Ba_4Si_6O_{16}$ [275].

β-$BaSiO_3$

Groupe d'espace $P2_12_12_1$, a = 4,559 Å, b = 5,627 Å, c = 12,537 Å [384 385].

Site	x	y	z
Ba	0,7180	0,8160	0,1422
Si	0,1609	0,3038	0,0729
O(1)	0,8008	0,2827	0,0451
O(2)	0,2280	0,5825	0,0914
O(3)	0,2315	0,1199	0,1680

Tableau 5 : Coordonnées des différents sites dans β-$BaSiO_3$ [384 385].

Ba_2SiO_4

Groupe d'espace *Pmcn*, a = 5,807 Å, b = 10,213 Å, c = 7,504 Å [386].

Site	x	y	z
Ba(1)	0,2500	0,0870	0,1608
Ba(2)	0,2500	0,6955	0,9916
Si	0,2500	0,4200	0,2282
O(1)	0,2500	0,5705	0,3097
O(2)	0,0195	0,3479	0,3051
O(3)	0,0250	0,4159	0,0130

Tableau 6 : Coordonnées des différents sites dans Ba_2SiO_4 [386].

Ba_3SiO_5

Groupe d'espace *I*4/*mcm*, a = b = 7,302 Å, c = 11,218 Å [387].

Site	x	y	z
Ba(1)	0	0	0,2500
Ba(2)	0,1832	0,6832	0
Si	0	0,5000	0,2500
O(1)	0	0	0
O(2)	0,1278	0,6278	0,3367

Tableau 7 : Coordonnées des différents sites dans Ba_3SiO_5 [387].

Basicité Optique

La basicité optique Λ traduit le pouvoir donneur d'électrons d'un matériau, et a particulièrement été étudiée dans les verres par Duffy [388]. On peut calculer la basicité optique théorique d'un verre Λ_{th} à partir de sa composition, selon :

$$\Lambda_{th} = \sum_i X_i \Lambda_i \tag{1}$$

avec X_i la fraction molaire du composé i, et Λ_i sa basicité optique. Elle a principalement été étudiée dans les verres d'oxydes, mais ce concept a aussi été étudié plus récemment dans les verres oxyfluorés et oxyazotés [195]. Il a été relevé qu'un lien existe entre la basicité optique de ces différents matériaux :

$$\Lambda(MF_m) = \frac{1}{2}\Lambda(M_2O_m) = \frac{1}{3}\Lambda(M_3N_m) \tag{2}$$

où M est un métal. Elle peut être mesurée par spectroscopie UV-visible en ajoutant dans le verre une petite quantité de Bi^{3+}, Pb^{2+} ou encore Tl^{+} qui vont agir comme des sondes dans la matrice vitreuse. Cependant, cela n'est pas envisageable dans le cas des verres oxyazotés car ces ions vont être réduits par Si_3N_4 (voir *Chapitre II*). De ce fait, il convient de mesurer en premier lieu α_m, la polarisabilité molaire moyenne du verre selon :

$$\alpha_m = \frac{3V_m}{4\pi N_A}\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \tag{3}$$

avec n l'indice de réfraction du verre. La polarisabilité de l'oxygène $\alpha_{O^{2-}}$ (dans le cas de verres d'oxydes) peut être calculée en soustrayant à α_m la polarisabilité des cations α_C, qui est considérée indépendante de la composition. De là, la basicité optique peut ensuite être calculée selon :

$$\Lambda_O = 1{,}67\left(1 - \frac{1}{\alpha_{O^{2-}}}\right) \tag{4}$$

Pour les verres oxyazotés, il convient de prendre en compte à la fois la polarisabilité de l'oxygène $\alpha_{O^{2-}}$ et de l'azote $\alpha_{N^{3-}}$. On peut exprimer ces dernières à partir de α_m et de la polarisabilité des différents cations $\alpha_{C,i}$:

$$\frac{\alpha_m - \sum_i x_i \alpha_{C,i}}{z} = \alpha_{O^{2-}} + \frac{w}{z}\alpha_{N^{3-}} \tag{5}$$

avec x_i la fraction molaire du cation i, z la fraction molaire de l'oxygène et w la fraction molaire de l'azote. Möncke *et al.* ont pu relever que dans les verres oxyazotés, le rapport $\frac{\alpha_{N^{3-}}}{\alpha_{O^{2-}}}$ est égal à 1,5.

Ainsi, cette approche a été appliquée aux verres synthétisés au *Chapitre II*, en mesurant leurs indices de réfraction à 633 nm à l'aide d'un Metricon (prisme 4455,5). À l'heure actuelle, il n'existe pas d'expression permettant le calcul de la basicité optique à partir de la polarisabilité moyenne des anions $\alpha_{O^{2-},N^{3-}}$ pour les matériaux oxyazotés. Néanmoins, on peut exprimer $\alpha_{O^{2-},N^{3-}}$ en fonction de la basicité optique théorique Λ_{th} *Figure 1* :

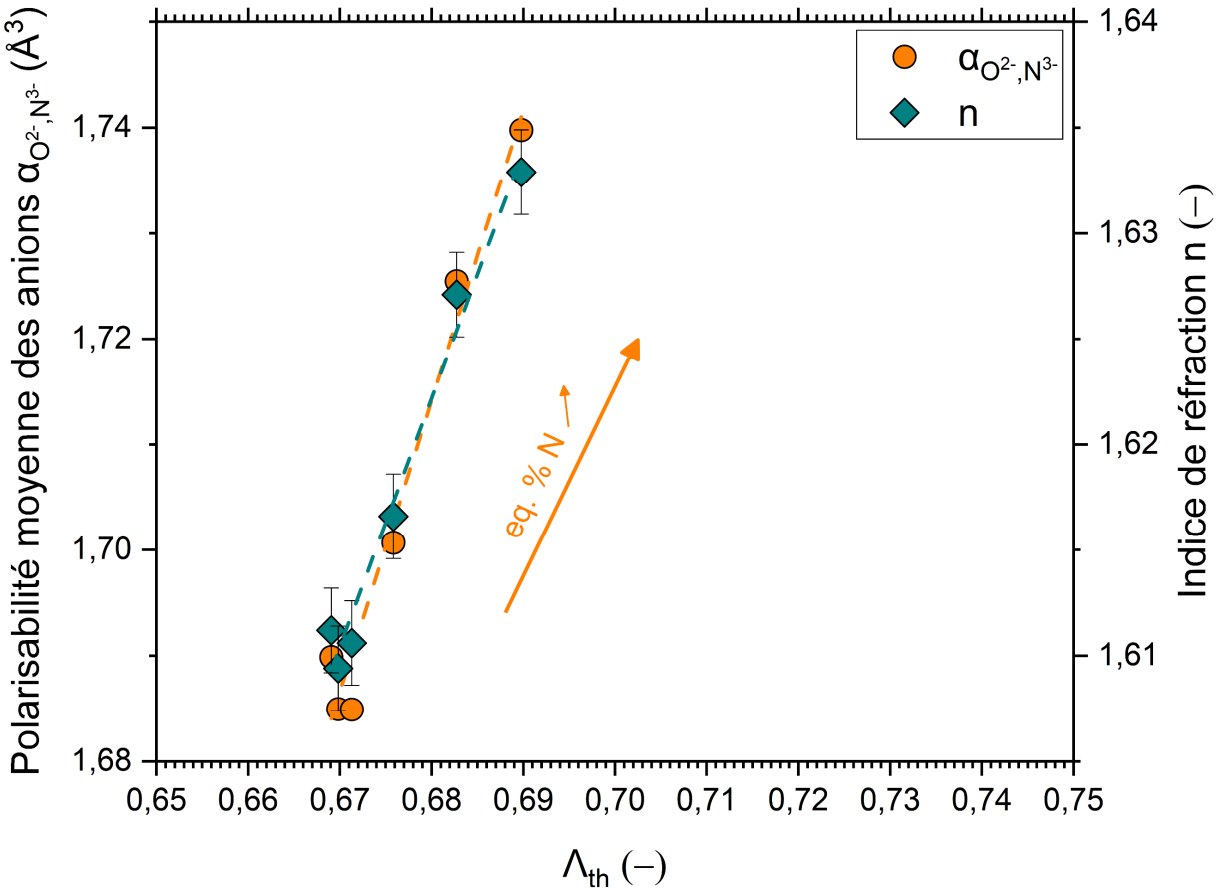

Figure 1 : Polarisabilité moyenne des anions, indice de réfraction et basicité optique théorique de quelques verres oxyazotés synthétisés au Chapitre II.

De la même manière que l'avait relevé Möncke *et al.* [195], la polarisabilité moyenne des anions $\alpha_{O^{2-},N^{3-}}$ des verres oxyazotés synthétisés au *Chapitre II* augmente avec le taux en azote. De plus, on observe bien un rapport $\frac{\alpha_{N^{3-}}}{\alpha_{O^{2-}}}$ proche de 1,5, avec ici $\frac{\alpha_{N^{3-}}}{\alpha_{O^{2-}}}$ = 1,55 ± 0,05. Ces résultats sont donc en accord avec la littérature.

Cependant, même si la polarisabilité de nombreux cations est connue [389 390], celle de Eu^{2+} n'a pas encore été rapportée à ce jour. Cet ion est au cœur de l'étude du *Chapitre IV*, et il est connu que la basicité optique a une incidence sur le degré d'oxydation de certains éléments (par exemple Cu^{+} et Cu^{2+}) [391]. Même si dans ce chapitre c'est principalement le nitrure de silicium qui va permettre le contrôle du degré d'oxydation de l'europium, il peut être intéressant de déterminer $\alpha_{Eu^{2+}}$ pour de futurs travaux.

Une étude avait permis de déterminer la polarisabilité de différentes terres rares RE^{3+} à partir des fluorures REF_3, dans lesquels la polarisabilité α_{F^-} de l'anion F^- est relativement indépendante de la composition [392]. Il convient de s'intéresser tout d'abord au fluorure correspondant EuF_2. Il est difficile de l'obtenir sans aucune trace de Eu^{3+}, et on s'intéressera plus particulièrement au fluorure $EuF_{2,11}$. La proportion de Eu^{3+} va avoir une certaine incidence sur les paramètres de mailles dudit cristal, et donc sur la masse volumique du matériau [393]. En prenant cela en compte, et en sachant que $n_{EuF_{2,11}}$ = 1,5548 [394], on peut calculer α_m dans $EuF_{2,11}$. En suivant la méthode décrite dans la référence [392], tout en considérant la proportion de Eu^{3+} présente ($\alpha_{Eu^{3+}}$ = 1,12 Å^3), on peut finalement calculer que $\alpha_{Eu^{2+}}$ = 1,50 Å^3.

Ensuite, sachant que la masse volumique de EuO est de 8,17 g·cm^{-3} [395], et que son indice de réfraction est de 1,96 [396], on peut calculer que $\Lambda(EuO)$ est égale à 0,993, c'est-à-dire légèrement plus grande que $\Lambda(Eu_2O_3)$ = 0,976 [397]. Ceci est cohérent avec ce qui a pu être calculé pour d'autres oxydes, comme Cu_2O/CuO, FeO/Fe_2O_3, ou encore Ce_2O_3/CeO_2, où la basicité optique augmente lorsque le degré d'oxydation du cation diminue [391].

Ainsi, on peut par exemple tracer l'évolution de la basicité optique en fonction de la proportion en EuO dans différents systèmes chimiques, ici pour EuO – SiO_2 et EuO – Eu_2O_3 [396, 398–400] *Figure 2*. On peut constater que la valeur de $\Lambda(EuO)$ déterminée ici est cohérente avec l'évolution de la basicité optique dans ces binaires.

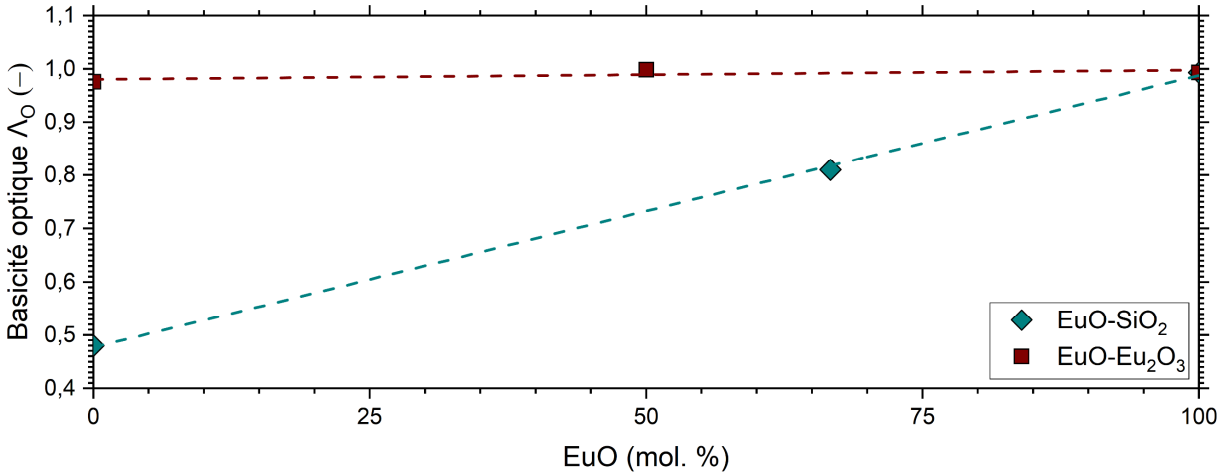

Figure 2 : Basicité optique en fonction du taux en EuO dans les binaires EuO – SiO_2 et EuO – Eu_2O_3 [396, 398–400].

Il est à noter que la valeur de l'indice de réfraction de Eu_3O_4 n'a été rapportée qu'une seule fois dans la littérature, et la mesure avait été réalisée sur des éclats du matériau [400]. Les valeurs de $\alpha_{Eu^{2+}}$ et $\Lambda(EuO)$ calculées ici semblent cohérentes avec l'expression de la basicité optique décrite dans l'équation (4) *Figure 3*. De plus, cette figure permet de visualiser l'incidence du taux en azote dans les verres oxyazotés sur la basicité optique : plus ce dernier est élevé, plus la basicité optique du matériau va s'éloigner de l'expression de la basicité optique dans les oxydes Λ_O pour tendre vers l'expression de la basicité optique dans les nitrures Λ_N [195].

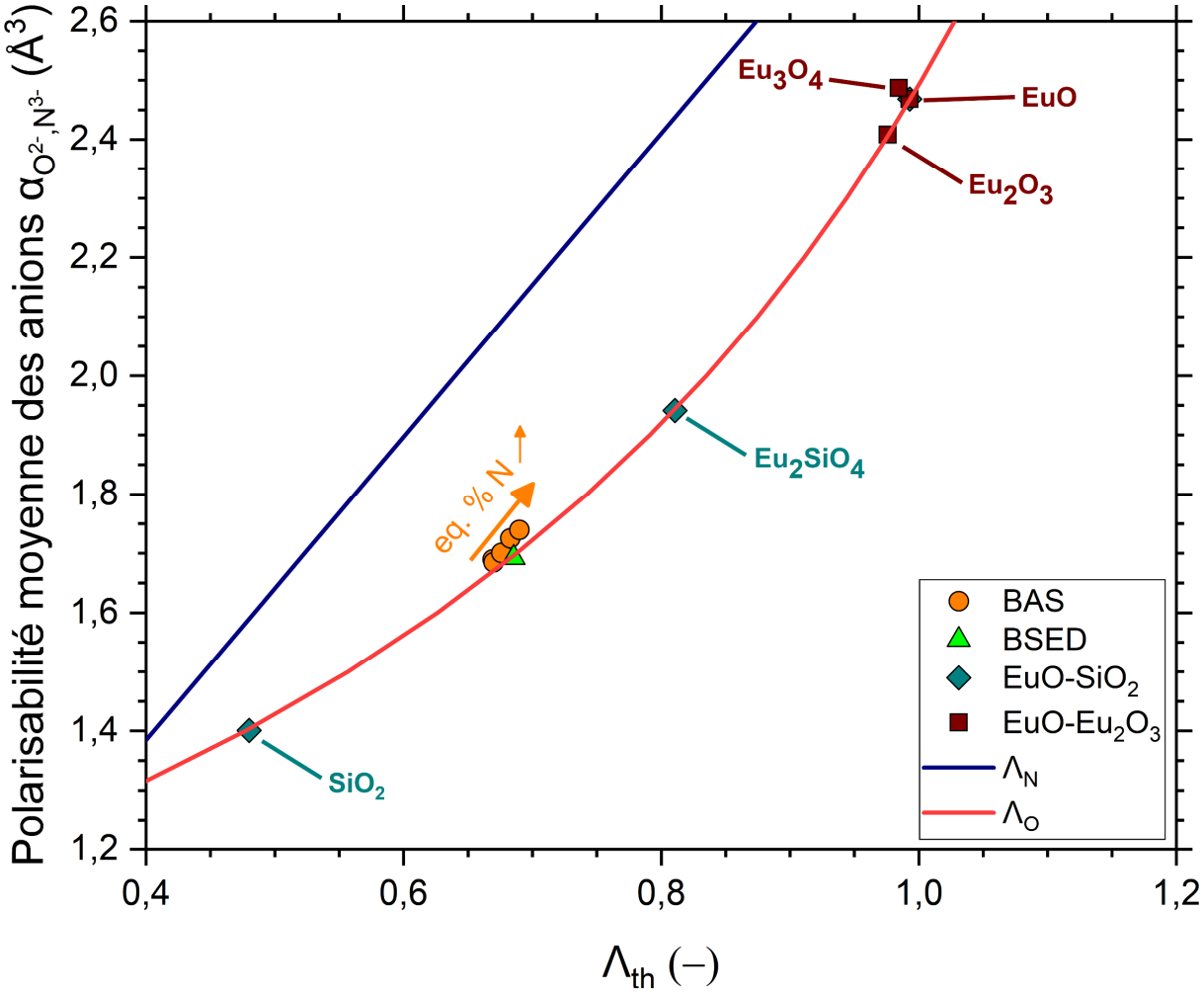

Figure 3 : Polarisabilité moyenne des anions et basicité optique théorique de différents matériaux rapportés dans la littérature, ou synthétisés dans cette thèse. La courbe rouge représente la basicité optique dans les oxydes calculée selon l'équation (4), et la courbe bleue représente la basicité optique dans les nitrures calculée selon : $\Lambda_N = 0{,}39\alpha_{N^{3-}} - 0{,}14$ [195].

COLLEGE DOCTORAL BRETAGNE | SCIENCES DE LA MATIERE DES MOLECULES ET MATERIAUX

Université de Rennes

Titre : Élaboration, structure et caractérisation mécanique de verres et de vitrocéramiques oxyazotés mécanoluminescentes du système $BaO-SiO_2-Si_3N_4$

Mots clés : Verres, oxynitrures, propriétés mécaniques, vitrocéramiques, luminescence, mécanoluminescence

Résumé : Les verres oxyazotés sont des verres d'oxydes dont une partie des atomes d'oxygène est substituée par des atomes d'azote. Dans cette thèse, plusieurs verres oxyazotés du système $BaO-Al_2O_3-SiO_2-Si_3N_4$ ont été élaborés à l'aide d'une installation sous atmosphère contrôlée, et leur structure a été explorée.
Leurs grandes propriétés mécaniques (ténacité, élasticité, dureté) découlent d'une distribution homogène de l'azote dans le réseau vitreux, ainsi que d'une augmentation de la densité volumique d'énergie.
Puis, les propriétés luminescentes et mécanoluminescentes de cristaux $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE* ont été étudiées. Le rôle des lacunes d'oxygène dans le mécanisme de luminescence a été identifié.
Cette étude a aussi permis de définir une composition verrière, où le taux de réduction de l'europium a été contrôlé (et déterminé par spectroscopie Mössbauer) en définissant le taux de Si_3N_4. Une vitrocéramique massive a été obtenue à travers la cristallisation congruente de ce verre, dont la mécanoluminescence a été étudiée à travers plusieurs essais mécaniques. La nature de la contrainte mécanique (compression, traction, cisaillement) a une incidence considérable sur le comportement et sur l'intensité de la mécanoluminescence. Ces observations ont été corroborées par des calculs réalisés par *DFT* : la position des niveaux d'énergie associés aux lacunes d'oxygène dans la bande interdite dépend de la nature et de la valeur de la contrainte mécanique appliquée.

Title : Elaboration, structure and mechanical characterization of oxynitride glasses and mechanoluminescent glass-ceramics from the $BaO-SiO_2-Si_3N_4$ chemical system

Keywords : Glasses, oxynitrides, mechanical properties, glass-ceramics, luminescence, mechanoluminescence

Abstract : Oxynitride glasses are oxide glasses where a part of the oxygen atoms is substituted by nitrogen atoms. In this thesis, several oxynitride glasses from the $BaO-Al_2O_3-SiO_2-Si_3N_4$ chemical system were elaborated using an atmosphere-controlled installation, and their structure was investigated.
Their large mechanical properties (fracture toughness, elasticity, hardness) stem from a homogeneous distribution of nitrogen in the glass network, and from an increase of the volume density of energy.
Then, the luminescent and mechanoluminescent properties of $Ba_4Si_6O_{16}:Eu^{2+}$, *RE* crystals were studied. The role of oxygen vacancies in the luminescence mechanism was identified.
This study also made it possible to build a glass composition, where the reduction rate of europium was controlled (and determined using Mössbauer spectroscopy) by defining the Si_3N_4 content. The congruent crystallization of the glass made it possible to obtain a bulk glass-ceramic, whose mechanoluminescence was studied through various mechanical tests. The nature of the mechanical stress (compression, traction, shear) has a strong incidence on both the mechanoluminescence behavior and intensity. Those observations were corroborated by *DFT* calculations: the position of the energy levels associated with oxygen vacancies in the band gap depend on both the nature and the amplitude of the applied mechanical stress.