



**HAL**  
open science

# Elaboration de céramiques transparentes Er YAG : synthèse de poudre par co-précipitation et frittage SPS

Caroline Marlot

## ► To cite this version:

Caroline Marlot. Elaboration de céramiques transparentes Er YAG : synthèse de poudre par co-précipitation et frittage SPS. Autre. Université de Bourgogne, 2013. Français. NNT : 2013DIJOS007 . tel-00921123

**HAL Id: tel-00921123**

**<https://theses.hal.science/tel-00921123v1>**

Submitted on 19 Dec 2013

**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.



UNIVERSITE DE BOURGOGNE  
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne  
UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne  
UFR Sciences et Techniques – Ecole Doctorale Carnot

THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Bourgogne  
Discipline : Chimie – Physique

par

Caroline Marlot

Elaboration de céramiques transparentes Er:YAG :  
Synthèse de poudre par co-précipitation et frittage SPS

soutenue le 12 mars 2013

Jury

LERICHE, Anne  
GUILLON, Olivier  
MORTIER, Michel  
SMEKTALA, Frédéric  
EICHHORN, Marc  
LE GALLET, Sophie  
BARRAUD, Elodie  
BERNARD, Frédéric

Professeur, Université de Valenciennes  
Professeur, Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Directeur de recherches, Chimie ParisTech  
Professeur, Université de Bourgogne  
Chargé de recherches, ISL  
Maître de conférences, Université de Bourgogne  
Chargé de recherches, ISL  
Professeur, Université de Bourgogne

Présidente  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Invité  
Invitée  
Co-encadrante  
Directeur de thèse



# REMERCIEMENTS

---

Cette thèse a été réalisée à l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis et en partenariat avec l'équipe Matériaux Nanostructurés et Phénomènes à l'Interface (MaNaPi) du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot Bourgogne (ICB) à l'université de Bourgogne.

Je souhaite remercier chaleureusement Monsieur Frédéric Bernard pour avoir dirigé cette thèse et pour m'avoir apporté son soutien et sa confiance tout au long de ce projet ainsi que pour tous ses conseils scientifiques.

Au sein de l'ISL, je remercie Madame Elodie Barraud, chef du groupe Elaboration et Caractérisation de Nanomatériaux (ECN) de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et Monsieur Marc Eichhorn, chef du groupe Directed Photonics and quantum Electronics (DPE) pour m'avoir proposé un sujet aussi intéressant et pluridisciplinaire et d'avoir pris le temps de partager ses connaissances dans le domaine des lasers.

Je tiens à remercier Monsieur Olivier Guillon et Monsieur Michel Mortier qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce manuscrit, et qui, par leurs remarques et critiques constructives, m'ont permis de l'améliorer. Je remercie également Monsieur Frédéric Smektala qui a accepté de faire partie des membres du jury. Enfin je remercie Madame Anne Leriche qui m'a fait le plaisir de présider ce jury.

Tout comme au Festival de Cannes, ou à la prestigieuse cérémonie des Oscars, une fois le jury remercié il convient à la Maîtresse de Cérémonie de faire un discours pour remercier les réalisateurs, les producteurs, les acteurs ainsi que l'ensemble de l'équipe technique qui ont participé de près ou de loin à la réussite de cet ambitieux projet que l'on pourrait appeler « les chroniques de la thèse ».

Ainsi je souhaite commencer par remercier tout particulièrement Sophie Le Gallet à qui je pourrais remettre le prix de la meilleure réalisation. Je tiens à t'exprimer toute ma reconnaissance pour ton soutien technique, scientifique et moral au cours de ces trois années. Merci pour ta gentillesse et ta disponibilité !

Le prix de la mise en scène est attribué à Foad Naimi pour toute son aide apportée sur le SPS, ses idées et ses astuces, et pour toutes nos discussions du local SPS. Merci pour tout !

Le prix de la technique est décerné à tous ceux qui m'ont aidé à mener à bien ce projet que ce soit à l'ICB ou à l'ISL à savoir Philippe Flory, François Quesnay, Christina Ternier, Christelle Kieleck, Stefano Bigotta, Olivier Heintz, Nicolas Geoffroy, Frédéric Herbst, Lucien Saviot ou encore Rémi Chassagnon. Merci de m'avoir éclairée sur toutes vos techniques de caractérisation et pour votre aide.

Dans la catégorie meilleure interprétation masculine, chacun des nommés mérite une mention spéciale à savoir Philippe, Maxime et Olivier. Merci pour votre bonne humeur et votre réconfort dans le bureau des thésards et pour tous nos souvenirs... c'était top de partager ce bureau et bien plus avec vous, vous êtes mes (zero) heroes ! Café ? Et bon courage à Aurélien qui prend la relève !

Dans la catégorie meilleur actrice dans un second rôle, le prix est attribué à Florence pour son aide et son soutien.

Finalement, pour clôturer cette cérémonie, je souhaite attribuer un prix spécial aux films suivants qui ont marqué ces trois dernières années :

- « La Grande Vadrouille » avec Manu et Céline pour ce magnifique film retraçant un Road Trip à travers l'Ouest Américain, sur une musique originale de Patrick Sébastien.
- La trilogie « The Blackies » avec Delph, Maria et Soso, et des films cultes tels que « The Hangover », « Bridesmaid » ou encore « Sex and the City » sur une musique originale de Gilbert Montagné.
- « Les 4 fantastiques » avec Alex, Arnaud, Damien alias Mister Esirem, et Meri, sur une musique originale composée de chants bretons et paillards.
- « Libre Service » avec Laurent & Mélanie, Quentin, Hyschem et Cécile. Sans oublier Justine qui a également signé la bande originale du film avec des tubes comme « Eh Gigi c'est toi là-bas dans le noir », « Je suis mes cheveux » et bien d'autres.
- « Les bronzés font du ski » avec l'équipe des culs dans la neige Gred, Alain, Virginie, Julie, Ben et Audrey.
- « Le bonheur est dans le pré » avec Mimie, Lau, Rach, Sophie, Fla, Laurence et P'tit Schmitt.

Caméra d'or du meilleur premier film attribuée à mon Actor's Studio... l'équipe de l'Athila pour tous ces souvenirs d'impro et ces expériences incroyables (le match en Belgique contre les belges... wahou !). Sans oublier les fous-rires pendant les ateliers du mercredi soir, le El Paso, le stage à Bordeaux, les repas de Noël, la victoire au championnat du Haut-Rhin ...

Pour terminer je tiens à remercier l'ensemble de l'équipe MaNaPI qui m'a accueillie les derniers mois et avec qui j'ai passé de bons moments je pense notamment à Clémentine, Isabelle, Julien, Ludivine, Matthieu, Romain et Vanessa.

Merci également à l'ESIREM, profs et élèves, pour toutes ces belles rencontres et qui m'ont permis de devenir qui je suis et d'arriver où j'en suis aujourd'hui !

Enfin, last but not least, ma famille qui a suivi ces chroniques dans les bons comme dans les mauvais moments, et qui m'a toujours soutenue. Merci Maman, merci Papa, merci Nico.

- The End -

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : Céramiques transparentes Er:YAG comme milieu laser solide .....</b>	<b>5</b>
A. Laser et milieux lasers .....	6
I. Principe de fonctionnement.....	6
1. Emission de lumière .....	6
2. Système laser .....	8
3. Milieux actifs.....	10
II. Milieux actifs pour lasers à solides .....	11
1. Nature des matrices .....	12
2. Matériaux hôtes et dopants .....	15
a. Matériaux hôtes .....	15
b. Dopants.....	15
B. Céramiques transparentes Er :YAG .....	16
I. Performances des céramiques en tant que milieu laser solide.....	16
1. Puissance de sortie et rendement de puissance.....	16
2. Profils de dopage .....	18
II. Er:YAG en tant que matériau hôte.....	20
1. Matrice YAG .....	20
2. Ion actif Er <sup>3+</sup> .....	23
a. Nature du dopant .....	23
b. Dopage du YAG par substitution .....	24
3. Intérêt en tant que milieu laser .....	25
C. Transparence et transmission de la lumière.....	28
I. Définitions.....	28
II. Défauts à l'origine des pertes de transmission .....	29
1. Diffusion aux joints de grains.....	30
2. Porosité et inclusions .....	31
D. Propriétés recherchées pour l'obtention de céramiques transparentes .....	33
I. Pureté .....	34
II. Etat d'agglomération.....	35
III. Taille des particules .....	36
<b>Conclusion chapitre 1.....</b>	<b>37</b>

<b>CHAPITRE 2 : Synthèse de poudre Er:YAG par co-précipitation.....</b>	<b>39</b>
A. Bibliographie .....	40
I. Voies de synthèse de poudre .....	40
II. Synthèse par précipitation .....	43
III. Paramètres de synthèse .....	44
1. Préparation des solutions .....	44
2. Co-précipitation .....	46
3. Maturation .....	47
4. Filtration et lavage .....	48
5. Séchage .....	48
6. Calcination .....	49
IV. Définition d'un protocole de synthèse .....	51
B. Synthèse de YAG par co-précipitation .....	52
I. Solution de sels métalliques .....	52
II. Influence des conditions de synthèse sur l'obtention d'une poudre pure et peu agglomérée .....	53
1. Nature de l'agent précipitant .....	53
2. Méthode de séchage .....	58
3. Conditions de calcination .....	58
III. Rôle du pH .....	61
1. pH initial de l'agent précipitant .....	61
2. Ajout des sels métalliques à la solution d'agent précipitant .....	63
3. Maturation .....	64
4. Changement d'échelle .....	66
IV. Interprétation des résultats .....	67
1. Précipitation des ions $Al^{3+}$ et $Y^{3+}$ et rôle du pH .....	67
2. Décomposition de l'agent précipitant .....	75
3. Evolution du précurseur de YAG au cours de la calcination .....	77
C. Caractéristiques de la poudre synthétisée .....	80
D. Dopage du YAG par l'erbium .....	85
I. Influence de l'addition d'erbium sur les conditions de synthèse .....	85
II. Présence d'erbium et détermination du taux de dopage .....	86
<b>Conclusion chapitre 2 .....</b>	<b>92</b>

<b>CHAPITRE 3 : Frittage SPS de poudre Er:YAG .....</b>	<b>94</b>
A. Bibliographie .....	95
I. Présentation de la technologie SPS (Spark Plasma Sintering).....	95
II. Rôle du courant .....	96
III. Elaboration de céramiques transparentes par SPS .....	100
1. Cahier des charges pour obtenir la transparence .....	100
2. Influence du cycle thermique .....	101
3. Influence du cycle de charge .....	107
IV. Ajout d'une aide au frittage.....	110
1. Formation d'une phase liquide .....	111
2. Limitation de la diffusion du carbone.....	112
V. Problèmes rencontrés .....	114
1. Porosité résiduelle.....	114
2. Centres colorés .....	115
VI. Céramiques transparentes par SPS.....	116
B. Frittage de la poudre de YAG commerciale Baikowski.....	117
I. Conditions expérimentales.....	117
1. Machine SPS et outillage.....	117
2. Caractéristiques de la poudre commerciale .....	119
II. Objectif : atteindre une densité maximale.....	121
1. Etude dilatométrique.....	121
2. Influence des principaux paramètres SPS sur la microstructure et la densité.....	124
a. Pré-compaction à froid .....	124
b. Température.....	126
c. Temps de maintien.....	128
d. Pression.....	130
e. Rampe de montée en température.....	132
III. Objectif : atteindre la transparence .....	135
1. Aspect cœur-couronne.....	135
a. Gradient de pression .....	135
b. Gradient de température .....	137
c. Etude de la microstructure .....	138
2. Présence de zones sphériques à fort grossissement de grains.....	139
3. Origine de la couleur grise.....	140



4. Elimination des lacunes d'oxygène .....	143
C. Etude du mode d'action du LiF .....	144
I. Optimisation du taux de LiF .....	144
II. Influence de l'ajout de LiF sur la microstructure.....	147
III. Hypothèses sur le mode d'action de LiF.....	149
D. Application du cycle de frittage à la poudre synthétisée et à la poudre dopée erbium.....	155
I. Comparaison de la poudre commerciale et de la poudre synthétisée.....	155
II. Frittage de la poudre de YAG synthétisée .....	156
III. Frittage de la poudre Er:YAG commerciale .....	160
E. Augmentation des dimensions des céramiques transparentes frittées par SPS.....	161
I. Augmentation de l'épaisseur des échantillons .....	161
II. Augmentation du diamètre des échantillons .....	162
<b>Conclusion chapitre 3 .....</b>	<b>165</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>168</b>
<b>VALORISATION DE MES TRAVAUX DE THÈSE .....</b>	<b>170</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>172</b>

# Introduction générale

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Les travaux présentés dans cette thèse de doctorat ont été menés à l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL) au sein du groupe « Elaboration et Caractérisation de Nanomatériaux » (ECN) en collaboration avec l'équipe « Matériaux Nanostructurés : Phénomènes à l'Interface » (MaNaPI) du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB, UMR 6303 CNRS/Université de Bourgogne) et le groupe « Directed Photonics and quantum Electronics » (DPE) de l'ISL qui est à l'initiative de ce sujet.

Le laser haute puissance Er:YAG de l'ISL [1] est un laser à solide développé pour des applications militaires telles que la détection et la destruction de roquettes, de missiles guidés, d'engins explosifs improvisés ou encore pour la perforation de blindages de véhicules [2]. Ce laser haute puissance est un laser à effet thermique pompé par diode laser de type SSHCL (Solid-State Heat Capacity Laser) ; c'est le premier au monde présentant une émission dite « eye-safe » avec une longueur d'onde d'émission autour de 1,64  $\mu\text{m}$  dans la bande à sécurité oculaire en conformité avec la réglementation européenne. Le milieu laser solide, un monocristal d'Er:YAG, permet d'atteindre une puissance de sortie d'environ 76 W avec un rendement de pompe autour de 94 %. Les systèmes laser utilisant des cristaux massifs pompés par diode sont limités en termes de puissance par les effets thermiques. En effet, l'absorption de fortes puissances de pompe conduit à un échauffement important des cristaux, affectant le fonctionnement laser de multiples façons : déformation du faisceau de sortie, perte d'efficacité voire arrêt complet du système quand le cristal se fracture [3].

Afin d'augmenter les performances de ces lasers en limitant la surchauffe du milieu solide, le monocristal peut être remplacé par une céramique polycristalline qui présente des propriétés thermomécaniques améliorées, limitant ainsi les distorsions de faisceau et permettant une durée d'utilisation prolongée du laser [4-6]. L'élaboration de céramiques polycristallines permet la production de matériaux aux formes et dimensions à façon, tout en ayant un coût de fabrication plus faible que celui relatif à la croissance de monocristaux. Elle permet également d'atteindre de plus forts taux de dopage ainsi que la réalisation de profils de concentration pouvant être directs ou radiaux. La répartition du dopant dans une céramique étant plus homogène que dans un monocristal, la conductivité thermique du matériau est ainsi augmentée et les performances du laser améliorées [7].

La première céramique transparente a été obtenue par Coble en 1962 pour la société General Electric [8] ; l'objectif était de fabriquer des fenêtres en alumine possédant une bonne transmission optique à haute température pour des lampes à vapeur de sodium. En 1966, Carnall *et al.* [9] ont montré le

premier effet laser dans une céramique transparente Dy:CaF<sub>2</sub> et en 1995 le japonais A. Ikesue du World Lab Co [10] a démontré qu'il était également possible d'obtenir un effet laser avec une céramique oxyde de YAG dopée au néodyme. Plus récemment en 2000, Lu *et al.* [11] ont présenté un laser céramique Nd:YAG dont les caractéristiques sont équivalentes voire supérieures à celles des lasers intégrant des monocristaux.

Le principal enjeu des recherches sur les céramiques transparentes consiste aujourd'hui à atteindre une qualité optique suffisante pour obtenir un effet laser. Afin d'avoir la meilleure transparence possible, le matériau doit être exempt de défauts tels que les inclusions de phase ou les défauts aux joints de grains. De plus, la porosité doit être inférieure à 0,1 % sous peine d'entraîner des pertes de transmission par des effets de réflexion, de diffusion ou d'absorption de la lumière [12]. La maîtrise des procédés de synthèse et de mise en forme ainsi que le contrôle de la microstructure sont les deux points déterminants pour l'obtention de céramiques transparentes. L'objectif est donc de trouver le meilleur compromis entre propriétés thermomécaniques et propriétés optiques. En effet, une céramique ayant une taille de grains nanométriques présente de bonnes propriétés mécaniques tandis qu'une céramique avec des grains micrométriques permet d'atteindre une meilleure transparence.

Dans la recherche de céramiques transparentes, trois principales orientations sont mentionnées au niveau des procédés à mettre en œuvre [13]. La première idée consiste à augmenter l'aptitude au frittage des poudres de départ en optimisant leurs caractéristiques par le biais de synthèses par voie chimique ; la seconde se base sur le recours à un additif de frittage pouvant jouer le rôle d'inhibiteur de croissance granulaire ou pouvant induire une phase liquide favorisant la densification. Enfin, la dernière idée consiste à pratiquer un frittage sous charge.

La métallurgie des poudres appliquée aux matériaux céramiques peut être décomposée en trois étapes : la poudre est synthétisée par voies chimique, mécanique ou physique puis précompactée à froid pour obtenir un cru ou corps vert. Enfin, pour la densification, une étape de frittage est réalisée afin d'obtenir une céramique dense à microstructure et à taux de densité contrôlés. Deux méthodes de frittage peuvent être employées comme le frittage naturel, sous vide ou sous atmosphère contrôlée, et le frittage sous charge. Il existe deux approches principales pour l'élaboration de céramiques transparentes de YAG : celle du Dr Ikesue du World Lab Co. avec une synthèse par voie mécanique suivie d'un frittage réactif [10, 14, 15] et celle du Dr Yanagitani de la société Konoshima par frittage non-réactif d'une poudre synthétisée par voie chimique [16, 17].

La mise en place d'une méthode de synthèse, l'influence et le contrôle des paramètres de synthèse, ainsi que la compréhension des mécanismes réactionnels sont autant d'atouts permettant de contrôler à la fois la pureté de la poudre obtenue mais également sa taille, sa morphologie et son état

d'agglomération en vue d'un frittage optimal. La méthode de synthèse de poudre par voie chimique a été retenue afin de produire une poudre à la fois très pure et peu agglomérée. L'autre point décisif est l'étape de compaction-frittage qui permet d'atteindre une densité proche de 100 %. Afin d'éviter la formation de pores fermés, ou la formation de gradients de densité au cours de la compaction du cru, le frittage SPS : Spark Plasma Sintering a été sélectionné. Un des avantages de cette technique est le frittage direct de la poudre au sein de la matrice SPS sans passer par une étape de pré-compaction. De plus, il est possible d'atteindre des cinétiques de frittage plus élevées qu'en frittage naturel, grâce à des vitesses de montée en température pouvant atteindre des centaines de degrés par minute et, donc d'éviter une croissance excessive des grains au cours du frittage. La modulation du cycle de frittage permet un contrôle plus précis de la croissance granulaire et donc de la microstructure.

L'objectif de ce travail de thèse est d'élaborer des céramiques transparentes Er:YAG par métallurgie des poudres. La synthèse de YAG sera réalisée par voie chimique, via la méthode par co-précipitation, et le frittage sera effectué par Spark Plasma Sintering (SPS). Cette thèse s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'introduction du sujet avec dans une première partie le principe de fonctionnement d'un laser, le descriptif des principaux milieux lasers à solides, leurs natures et leurs propriétés mécaniques et optiques. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux céramiques transparentes Er:YAG avec l'intérêt et les performances des céramiques en tant que milieu laser ainsi que les caractéristiques du matériau hôte le YAG dopé erbium. Les caractéristiques physiques, chimiques et cristallographiques du système Y-Al sont présentées ainsi que l'intérêt du dopage à l'erbium et les applications des lasers Er:YAG. Finalement, les différentes notions de transparence et de transmission de la lumière sont détaillées et les propriétés recherchées pour l'obtention de céramiques transparentes sont développées.

Le deuxième chapitre traite de la synthèse de la poudre de YAG et de celle de YAG dopé erbium. Il permet de déterminer le protocole de synthèse le plus favorable au frittage de la poudre en vue d'obtenir des céramiques transparentes. A partir de l'étude bibliographique, la synthèse chimique par co-précipitation est choisie et les conditions optimales permettant l'obtention d'une poudre pure, peu agglomérée et, présentant une bonne aptitude au frittage sont définies. L'influence des conditions de synthèse et, plus particulièrement du pH, sur la formation de phases secondaires ainsi que les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de la précipitation et lors de l'étape de décomposition thermique du précurseur de YAG sont étudiés. Enfin, l'influence du dopage sur les paramètres de synthèse ainsi que la présence l'ion Erbium dans la matrice de YAG sont également abordées.

Le troisième et dernier chapitre, traite de la densification de la poudre par frittage SPS. Dans une première partie, le principe du frittage SPS est exposé ainsi que l'influence des principaux paramètres sur le frittage de céramiques transparentes. La quantité de poudre pouvant être produite par synthèse chimique étant limitée, la mise en place des conditions de frittage ainsi que l'optimisation des différents paramètres, sont réalisées à partir d'une poudre commerciale. Cette démarche permet d'obtenir des céramiques denses mais présentant une couleur grise ; l'utilisation d'une aide au frittage, le fluorure de lithium, et son mode d'action au cours de la densification sont étudiés. Finalement, le cycle de frittage ainsi défini est transposé pour réaliser des pièces de dimensions plus importantes et à partir de la poudre synthétisée.

# CHAPITRE I

---

## Céramiques transparentes Er:YAG comme milieu laser solide

Le but de ce chapitre est de présenter l'intérêt de l'utilisation des céramiques transparentes en tant que milieu laser solide ainsi que de définir leurs procédés d'élaboration. La première partie est consacrée à la présentation du principe général de fonctionnement d'un laser ainsi qu'à la comparaison des différents milieux lasers existants. La deuxième partie de ce chapitre présente le système Er:YAG et ses différentes caractéristiques spectroscopiques, physiques et chimiques. La dernière partie permet de définir les notions de transparence et de transmission de la lumière ainsi que les caractéristiques nécessaires pour obtenir des céramiques transparentes par la voie métallurgie des poudres.

## A. Laser et milieux lasers

### I. Principe de fonctionnement

#### 1. Emission de lumière

En 1905, A.Einstein émit l'hypothèse que la lumière était constituée de quanta d'énergie, de photons, appelés également « grains de lumière » [18], et que l'énergie associée à ces photons était directement proportionnelle à la fréquence de la lumière, selon l'équation 1 :

$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

$h$  : constante de Planck ( $\approx 6.63 \times 10^{-34}$  J.s)

$\nu$  : fréquence de la lumière ( $s^{-1}$ )

D'après le modèle de Bohr, les électrons en orbite autour du noyau atomique ne peuvent se trouver que sur certaines orbites ou niveaux d'énergie. Ces électrons peuvent passer d'un niveau à l'autre en absorbant ou en libérant de l'énergie, le plus souvent sous forme de lumière mais aussi sous forme de rayons gamma ou de rayons X. Les processus **d'absorption** et **d'émission** d'énergie sous forme de lumière par les atomes sont représentés figure 1.

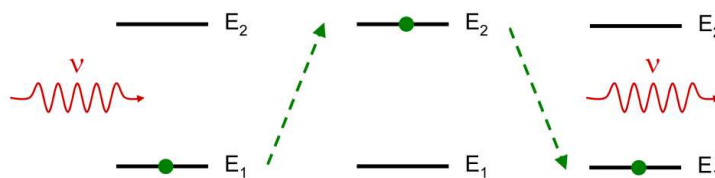


Figure 1 Absorption et émission de lumière par les atomes, avec  $E_1 < E_2$

Lorsqu'un atome absorbe un photon, l'un de ses électrons passe au niveau d'énergie supérieur  $E_2$ , il est excité. Lorsque l'un des électrons du niveau  $E_2$  redescend vers un niveau d'énergie plus faible  $E_1$ , il émet un photon, l'atome se désexcite.

La fréquence de la lumière émise lors de la désexcitation est directement reliée à la différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie suivant l'équation 2 :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad (2)$$



Chaque niveau d'énergie  $E_i$  est caractérisé par les quantités suivantes :

- son énergie  $E_i$
- sa dégénérescence  $g_i$ . Le niveau peut alors être considéré comme un ensemble de  $g_i$  sous-niveaux de même énergie
- la durée de vie  $\tau_i$  du niveau d'énergie  $E_i$ . C'est le temps caractéristique du dépeuplement de manière spontanée de ce niveau : si la population du niveau  $i$  est notée  $N_i(0)$  à l'instant  $t=0$ , elle sera à un instant  $t>0$  égale à  $N_i(t) = N_i(0)e^{-\frac{t}{\tau_i}}$ . Le taux de relaxation  $\gamma_i = \frac{1}{\tau_i}$  représente l'inverse de la durée de vie.

Le nombre d'atomes d'énergie  $E_i$  par unité de volume occupé par le milieu atomique est appelé densité de population ou plus simplement population de niveau  $i$  et est noté  $N_i$

La plupart des phénomènes lumineux que nous pouvons observer sont produits par un processus appelé **émission spontanée** (figure 2).

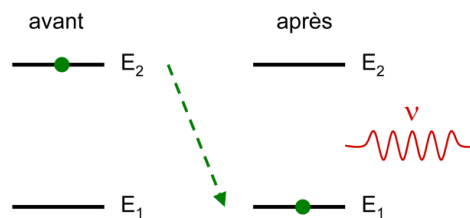


Figure 2 : Emission spontanée de lumière par les atomes pour  $E_1 < E_2$

Un atome excité redescend au niveau stable  $E_1$  en émettant un photon d'énergie  $h\nu$  égale à la perte d'énergie de l'atome ( $\Delta E = E_2 - E_1$ ). L'émission spontanée se produit de manière aléatoire, la lumière produite est dite incohérente.

Par opposition, l'**émission stimulée** de lumière est provoquée par un photon incident entraînant la désexcitation d'un atome se trouvant sur un niveau d'énergie équivalent à celle du photon incident (figure 3).

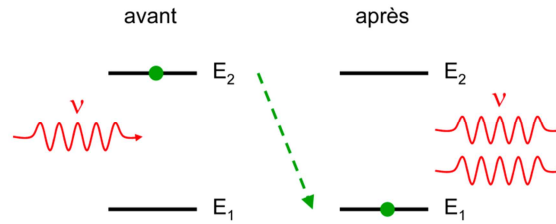


Figure 3 : Emission stimulée de lumière par les atomes avec  $E_1 < E_2$

Dans ce phénomène, un premier photon produit par exemple lors d'une émission spontanée, en rencontrant une particule excitée, provoquera sa désexcitation et conduira à l'émission d'un second photon. Les deux ondes associées aux photons incidents et émis sont en phase, la lumière émise suite à l'émission stimulée est qualifiée de cohérente.

Chaque atome ou molécule peut émettre de la lumière. L'énergie de chaque molécule est quantifiée, elle ne peut prendre que certaines valeurs bien précises ; ainsi chaque molécule possède un spectre énergétique qui lui est propre.

## 2. Système laser

Un LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, noté laser) est composé de 3 parties principales : un milieu actif, un mécanisme de pompage et un résonateur optique (ou cavité résonnante) [19-21]. Le schéma d'un système laser est représenté figure 4.

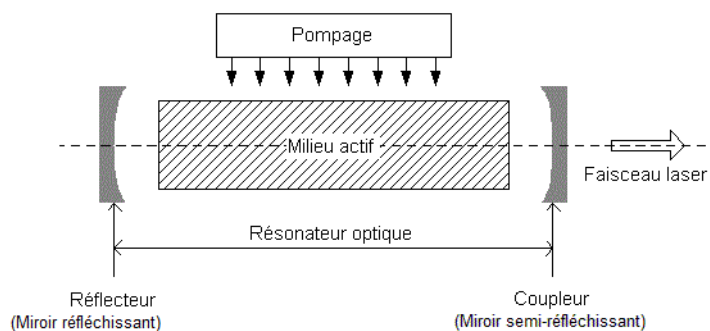


Figure 4 : Schéma d'un système laser composé d'un mécanisme de pompage, d'un milieu actif et d'un résonateur optique, d'après [19]

Le **pompage** permet de faire passer les atomes du milieu actif du niveau stable  $E_1$  au niveau excité  $E_2$ . Dans le cas d'un pompage optique, la lumière joue le rôle d'une « pompe » à atomes vers les états d'énergie les plus élevés. En irradiant les atomes du milieu actif avec une lumière monochromatique dont la fréquence correspond à une raie d'absorption de l'atome à partir de l'état fondamental (raie de

résonance), il est possible de peupler un niveau excité donné et changer la répartition de la population entre l'état stable et l'état excité. Il y a inversion de population entre deux niveaux si le niveau supérieur est plus peuplé que le niveau inférieur.

La production d'un faisceau laser est basée sur ce phénomène d'**inversion de population** représenté figure 5.

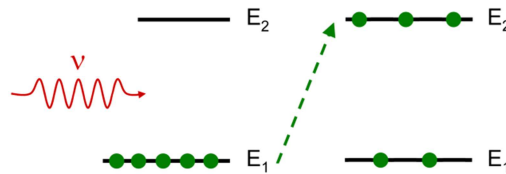


Figure 5 : Phénomène d'inversion de population des atomes entre les niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  avec  $E_2 > E_1$

Les photons incidents d'énergie  $h \cdot \nu = E_2 - E_1$  sont absorbés par les atomes du niveau  $E_1$  qui s'excitent et vont peupler le niveau  $E_2$ . Au fur et à mesure de la diminution des atomes de niveau  $E_1$  par absorption de photons incidents, le niveau  $E_2$  se remplit. Il y a inversion de population, par rapport à l'état initial, lorsque les atomes à l'état excité au niveau  $E_2$  sont plus nombreux que les atomes à l'état stable au niveau  $E_1$ . A l'état excité, les niveaux d'énergie les plus hauts sont plus peuplés que les niveaux d'énergie les plus bas.

Un photon incident aura alors plus de chances de produire une émission stimulée que d'être absorbé ; le processus d'émission prédomine sur celui de l'absorption. L'intensité de la lumière incidente va augmenter au lieu de diminuer au cours de la traversée du milieu, les photons de l'émission stimulée provoquant eux-mêmes de nouvelles émissions stimulées : il y a **amplification**.

Mais ce processus d'amplification n'est pas suffisant pour produire à lui seul un faisceau laser. C'est pourquoi le milieu actif est placé dans un **résonateur optique**, la cavité résonante. Le résonateur est constitué de deux miroirs parallèles entre lesquels est placé le milieu actif. Le premier miroir, le réflecteur, est totalement réfléchissant tandis que le second, le coupleur, est semi-transparent. Ce dernier permet à la lumière de sortir de la cavité. Le résonateur contribue en grande partie à l'amplification de la lumière dans le laser. Les photons, en étant réfléchis par les miroirs, peuvent traverser plusieurs fois le milieu actif et provoquer l'émission stimulée d'un plus grand nombre de photons. Lorsque le processus d'amplification se produit dans le laser, on dit qu'il oscille.

Suivant le type de **milieu actif**, on peut distinguer différents types de lasers [19-22] : les lasers à solide, à gaz, à liquide ou encore les lasers à semi-conducteur.

### 3. Milieux actifs

Le **milieu actif liquide** est particulièrement attrayant du point de vue de l'homogénéité, de la facilité de refroidissement par circulation et de la possibilité d'un changement rapide du milieu dans une même structure. En contrepartie, la présence de vibrations thermiques dans le milieu liquide entraîne pour l'ion dissous une relaxation très énergétique : celle-ci se traduit par une thermalisation extrêmement rapide des populations et un accroissement important de la largeur de raie, circonstances fortement défavorables à l'apparition d'une oscillation laser. Le milieu liquide est généralement constitué d'un colorant organique dissous dans un solvant. Ces lasers sont intéressants car ils présentent un seuil d'oscillation relativement bas et une gamme spectrale allant de 210 à 900 nm. C'est le choix du colorant qui déterminera la gamme de couleur du rayon qu'il émettra. Mais pour diverses raisons (difficultés de construction, toxicité des oxychlorures) ces lasers n'ont jusqu'à présent pas connu un grand développement.

Les **lasers à gaz** sont une famille importante, tant par le nombre de raies connues (plusieurs milliers) que par leurs applications. Le milieu amplificateur est un gaz à une pression généralement assez basse, de l'ordre de quelques millibars. Le pompage est le plus souvent réalisé par décharge électrique, mais il peut aussi être optique. La gamme d'émission de ce type de laser va de l'UV jusqu'à l'IR et la puissance de sortie en continu est comprise entre le mW et quelques dizaines de kW. La concentration correspondante en centres actifs est inférieure à celle que présentent les lasers à solide : il en résulte des puissances crêtes moins élevées. De plus, ces lasers sont souvent des systèmes assez complexes à mettre en place car ils nécessitent des tensions et des courants très élevés pour leur excitation. Les caractéristiques du milieu gazeux permettent à ces lasers de fonctionner en continu. Ils sont utilisés, avec de faibles puissances, dans les spectacles sons et lumières ou pour la chirurgie de la cornée. Pour les fortes puissances, ils sont utilisés pour sectionner les tissus organiques et ainsi empêcher le saignement au cours de l'incision, ce qui permet une meilleure cicatrisation.

Dans un **laser à semi-conducteur**, le pompage ne se fait pas avec un faisceau de lumière monochromatique mais à l'aide d'un courant électrique qui va permettre une inversion de population entre la bande de valence et la bande de conduction et ainsi enrichir le milieu générateur en trous  $p$  d'un côté et en électrons supplémentaires  $n$  de l'autre. La lumière est produite dans la zone d'énergie interdite, située entre la bande de valence et la bande de conduction par la recombinaison des trous et des électrons. Au-dessus d'un certain courant de seuil, la lumière devient plus intense, plus directionnelle et monochromatique. La jonction  $p$ - $n$ , qui joue le rôle de milieu actif, produit un faisceau laser. La fréquence émise est déterminée par la largeur de la bande d'énergie interdite séparant les bandes de valence et de conduction. Ces lasers émettent à une longueur d'onde de 100 à

500  $\mu\text{m}$  avec une efficacité de 50 %, mais sont peu puissants, entre 1 et 100 mW. Ils sont utilisés notamment pour les imprimantes laser, les lecteurs CD ou encore dans les pointeurs laser.

Le milieu actif des **lasers à solide** est constitué par des ions métalliques entrant en substitution dans le réseau d'une matrice cristalline ou amorphe. Les lasers à solide fonctionnent généralement grâce à un pompage optique, que ce soit par la lumière émise via une lampe à décharge, une diode ou un autre laser. Les lasers à solide couvrent une grande partie du spectre électromagnétique de l'IR à l'UV. De tous les lasers, ce sont ceux qui fournissent la plus grande puissance utile et fonctionnent généralement dans un mode à impulsions afin de limiter l'échauffement excessif du milieu actif, car les défauts créés dans le milieu actif suite à son échauffement nuisent à la qualité du faisceau laser. Ces lasers peuvent être utilisés pour façonner les diamants et pierres précieuses, découper ou souder les métaux ou encore en chirurgie plastique.

De par leur forte puissance et leur large gamme spectrale, les lasers à solide sont les lasers les plus prometteurs, cependant l'endommagement du milieu actif lors d'une augmentation de température limite ses possibilités. Le remplacement des monocristaux ou des verres, utilisés en tant que milieux actifs, par un matériau possédant une meilleure conductivité thermique tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques et optiques permettrait donc une amélioration des performances de ce type de laser.

## II. Milieux actifs pour lasers à solides

Le milieu actif d'un laser à solide doit présenter de bonnes qualités optiques et thermomécaniques comme définit précédemment. Il est composé d'une matrice solide, monocristal ou verre, dans lesquels des dopants sont introduits (ions métalliques de transition ou terre-rares). Ces derniers sont responsables de l'émission de la lumière. Le choix de la matrice du milieu laser est essentiel car c'est elle qui fixe les caractéristiques thermomécaniques, en particulier, sa conductivité thermique, son expansion thermique ou encore la variation de son indice de réfraction avec la température. Suivant les caractéristiques lasers recherchées, les matrices peuvent être soit amorphes dans le cas du verre soit cristallines dans le cas des monocristaux ou des céramiques.

## 1. Nature des matrices

Les **monocristaux** (figure 6) sont les matériaux laser les plus largement utilisés du fait de leurs très bonnes propriétés optiques. Cependant leur méthode de fabrication comporte de nombreux inconvénients. La méthode la plus répandue pour la fabrication de ces monocristaux est la croissance Czochralski [23], elle permet d'obtenir des échantillons avec une très bonne qualité cristalline mais elle requiert des conditions sévères de température et de pression. Les vitesses de croissance utilisées sont de l'ordre de quelques mm/h pour les matériaux non dopés ; dans le cas d'un dopage (Nd:YAG par exemple), il est nécessaire de réduire fortement cette vitesse jusqu'à quelques dixièmes de mm/h, soit 4 à 6 semaines pour la croissance d'un monocristal. Cette réduction a pour effet d'éviter les défauts liés à des phénomènes locaux de surfusion et d'obtenir une concentration en dopant la plus homogène possible dans le cristal. Cependant, les cristaux obtenus présentent souvent des impuretés, des clusters d'ions dopants et des dislocations de réseau à l'origine de pertes optiques. L'intégralité du cristal n'est donc pas utilisable en tant que matériau laser.



Figure 6 : Monocristal Nd:YAG pour milieu laser à solide (Scientific Materials Corp.) [24]

Le **verre laser** (figure 7) est un matériau amorphe obtenu par fusion. Ses dimensions peuvent être très grandes car la taille est seulement limitée par celle du four de traitement thermique. De plus, le dopage est relativement aisé car les ions des dopants se substituent plus facilement dans un réseau amorphe que dans une structure cristallisée. Cependant, sa conductivité thermique étant relativement faible, le matériau présente une forte biréfringence entraînant des distorsions optiques du faisceau laser. En effet, dans un milieu biréfringent, l'indice de réfraction varie en fonction de la direction de propagation et de la polarisation du faisceau incident. Enfin, il est à noter également que les propriétés mécaniques du verre sont moins élevées que celles d'un monocristal ou d'une céramique.

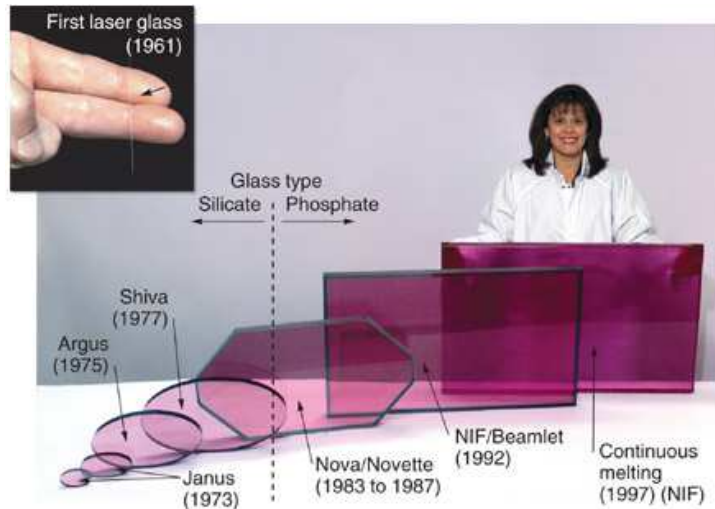


Figure 7 : Historique de développement de verres pour milieu laser solide (Lawrence Livermore National Laboratory) [25]

Les **céramiques transparentes** (figure 8) présentent un intérêt croissant depuis ces dernières années car elles ont l'avantage de réunir à la fois les bonnes propriétés mécaniques des monocristaux, la facilité de synthèse et de mise en forme des verres, tout en présentant des propriétés thermomécaniques plus élevées, une meilleure conductivité thermique et une élaboration à plus faible coût que les verres et les monocristaux. De plus, elles peuvent contenir de plus fortes concentrations en ions dopants et permettent la réalisation de matériaux présentant différents profils de dopage.

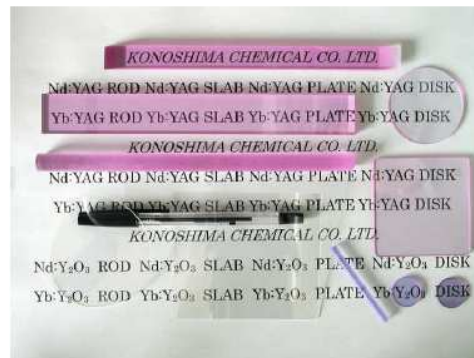


Figure 8 : Céramiques transparentes Nd:YAG pour milieu laser solide (Konoshima Chemical Co.Ltd.) [26]

En résumé, le tableau 1 compare les différents matériaux lasers solides : monocristaux, verres et céramiques, en termes de qualité optique, de conductivité thermique, de propriétés mécaniques (module d'Young), de dopage et de dimensions (d'après [27]).

	<b>Monocristaux</b>	<b>Verres</b>	<b>Céramiques</b>	
<b>Technique de synthèse</b>	<b>Mise en œuvre</b>	difficile	aisée	aisée
	<b>Production en masse</b>	difficile	Déjà réalisée	Possible
	<b>Durée</b>	semaines	heures	heures
	<b>Coût</b>	élevé	faible	faible
<b>Caractéristiques géométriques</b>	<b>Dimensions</b>	limitées par le creuset	limitées par le four	limitées par le four
	<b>Mise en forme</b>	difficile	facile	facile et variée
<b>Incorporation du dopant</b>	<b>Taux de dopage</b>	faible	limité	élevé
	<b>Homogénéité</b>	mauvaise	mauvaise	bonne
<b>Propriétés physiques</b>	<b>Conductivité thermique</b>	++	-	++
	<b>Dilatation thermique</b>	-	+	-
	<b>Ténacité</b>	+	-	+
	<b>Paramètre de choc thermique</b>	+	-	++

Tableau 1 : Comparaison des propriétés optiques, thermiques et mécaniques de différents types de matériaux laser à solide: monocristal, verre et céramique ainsi que leur limite au niveau dopage et dimensions (d'après [27])

Les céramiques présentent à la fois une bonne qualité optique et des propriétés mécaniques et thermiques élevées comparées aux verres. De plus, la répartition du dopant est homogène et il est possible de réaliser des matériaux avec différents profils de dopage et il n'y a pas non plus de limitations quant aux dimensions de la céramique contrairement aux monocristaux. Les matériaux céramiques sont donc de bons candidats pour l'utilisation en tant que milieu laser à solide.

Les propriétés thermomécaniques et optiques du milieu actif dépendent de la nature de la matrice alors que leurs propriétés spectroscopiques sont fonction de la composition chimique du matériau hôte et de l'ion dopant.



## 2. Matériaux hôtes et dopants

### a. Matériaux hôtes

Les matériaux hôtes des matrices peuvent présenter différentes compositions : oxydes, sesquioxides, tungstates, fluoroapatites, fluorures, etc. et différentes structures : cubique, perovskite ou grenat par exemple [6]. Mais quelles que soient la structure et la composition du matériau utilisé, il doit remplir plusieurs conditions pour pouvoir accueillir sans contraintes des ions dopants (le plus souvent des ions métalliques ou terres-rares) et permettre leur substitution :

- Le dopant doit pouvoir s'intégrer facilement dans le réseau cristallin sans altérer l'homogénéité du milieu et, par conséquent, ses propriétés optiques et mécaniques.
- La quantité de dopant introduite dans la matrice doit pouvoir être contrôlée. Une concentration excessive en ions dopants peut entraîner des changements de symétrie de la matrice ou des défauts conduisant à des pertes optiques.
- La matrice dopée doit être de composition et de structure homogènes et sans défauts.
- La matrice doit être transparente aussi bien pour le rayonnement généré que pour celui de pompage.
- La matrice doit présenter une conductivité thermique élevée ainsi qu'une bonne stabilité thermique, optique, mécanique et chimique.

### b. Dopants

Pour certaines applications, le milieu laser solide nécessite d'être dopé par des ions actifs qui peuvent être soit des ions de métaux de transition ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , etc.) soit des ions de terre-rares ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , etc.) en substitution d'autres atomes. Ces ions actifs doivent avoir un rayon atomique proche des atomes qu'ils substituent afin de faciliter le dopage. Les ions des terre-rares sont recommandés car ils présentent un grand nombre de transitions fluorescentes dans toutes les régions des spectres du visible et du proche IR [28].

La concentration en ions « dopants » pouvant être introduite dans la matrice est limitée sous peine d'entraîner la formation de dislocations dans la structure cristalline. Elle peut varier de 0,1 à quelques % voire 50 % en fonction de la matrice et de l'ion dopant. Seuls les matériaux de type verre ne présentent pas cette limitation car la formation de dislocations n'existe pas dans les structures amorphes.

C'est donc une combinaison judicieuse entre la nature de la matrice et celle de l'ion dopant qui va conditionner les propriétés du matériau laser en termes de propriétés optiques, longueur d'onde d'émission, largeur de bande spectrale, durée de vie de fluorescence ou encore section efficace d'absorption. Certaines propriétés optiques sont propres à la matrice comme le spectre d'émission, la diffusion de la lumière à travers le matériau ou encore l'indice de réfraction. D'autres caractéristiques optiques et physiques sont associées au dopage comme la longueur d'onde d'émission ou la section efficace d'absorption à la longueur d'onde d'émission [22].

### **B. Céramiques transparentes Er :YAG**

#### **I. Performances des céramiques en tant que milieu laser solide**

Les céramiques étant encore aujourd'hui peu utilisées dans les lasers, peu d'études permettent de comparer leur efficacité à celle des monocristaux. Toutefois, quelques travaux ont mis en évidence une amélioration des performances du laser lors de l'utilisation de céramiques transparentes.

##### **1. Puissance de sortie et rendement de puissance**

Depuis la découverte de l'effet laser dans une céramique oxyde Nd:YAG par Ikesue en 1995 [10], la puissance fournie par un laser céramique n'a cessé d'augmenter. En 2000, Lu et Ueda [4, 11] développent des céramiques laser à partir de poudres synthétisées par voie chimique. Ces travaux marquent un nouveau tournant dans le domaine et un intérêt croissant pour cette technologie. L'historique de l'évolution de la puissance de sortie des lasers céramiques de type YAG est résumé figure 9.

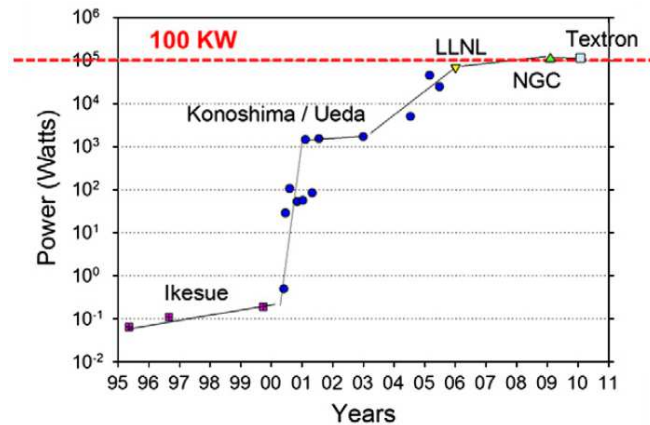


Figure 9 : Historique de l'évolution de la puissance des lasers à céramique de type Nd:YAG entre 1995 et 2011 [5]

Parmi les dernières évolutions, il est à souligner la puissance de 67 kW atteinte par le Lawrence Livermore National Laboratory [25] et, plus récemment, l'entreprise Textron qui a dépassé le seuil des 100 kW [5]. Cette avancée technologique est notamment due à la maîtrise de la pureté de la poudre initiale et au développement de nouvelles techniques de frittage.

Le rendement de puissance (puissance de sortie/puissance de pompe) des lasers céramiques a également dépassé celui des lasers utilisant des monocristaux (figure 10) [29].

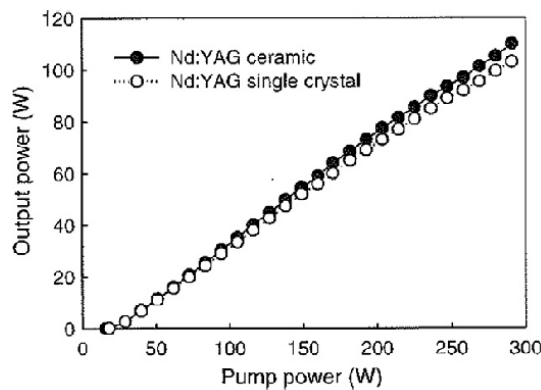


Figure 10 : Comparaison du rendement en puissance d'un laser céramique avec un laser monocristal de type Nd:YAG [29]

Pour des puissances de pompe inférieures à 100 W, la puissance de sortie délivrée par le laser est identique quel que soit le milieu solide, céramique ou monocristal. En revanche, pour des puissances de pompe de 100 à 300 W, les céramiques permettent d'atteindre des puissances de sortie plus élevées.

L'augmentation de la puissance du laser entraîne un échauffement significatif du milieu solide limitant ainsi sa durée d'utilisation. L'avènement des céramiques transparentes a permis la réalisation de milieux présentant une meilleure répartition de la chaleur grâce, notamment, à la réalisation de profils de dopage.

## 2. Profils de dopage

Le développement de profils de dopage dans les matériaux céramiques, technique qui n'était jusqu'à présent pas possible avec des monocristaux ou des verres, a donc permis l'amélioration des performances de ces lasers [7, 30]. Des céramiques avec une configuration multi-couches ou cœur-enveloppe ont ainsi été réalisées (figure 11).

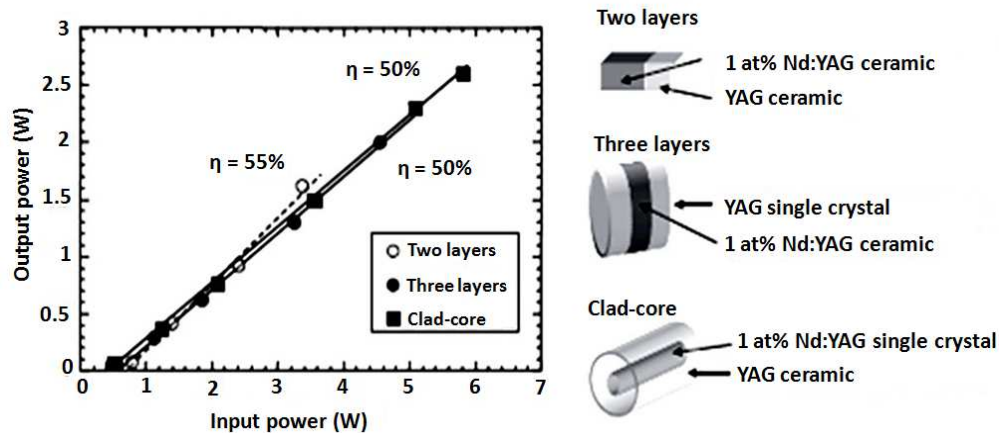


Figure 11 : Comparaison des puissances de sortie pour différentes céramiques composites : 2 couches, 3 couches et cœur-couronne [5]

Les céramiques composites présentent des puissances de sortie comparables aux céramiques présentées figure 10, mettant en évidence la bonne qualité des assemblages. Une céramique Er :YAG à gradient de dopage 0 %, 0,25 % et 0,5 %, développée par Messing *et al.* [7] est présentée figure 12.



Figure 12 : Céramique Er:YAG à gradient de dopage 0%, 0,25% et 0,5% [7]

Ikesue *et al.* [30] ont réalisé un barreau présentant une concentration moins élevée en dopant sur les extrémités. Dans un premier temps, des céramiques avec différents taux de dopage ont été pré-frittées séparément puis empilées afin de réaliser un gradient de dopage. Dans un second temps, l'assemblage des céramiques a été effectué par frittage jusqu'à atteindre la transparence (figure 13).

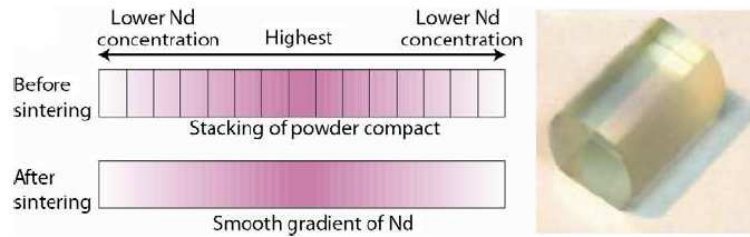


Figure 13 : Réalisation de profils de dopage dans une céramique transparente par co-frittage [30]

L'influence de ce type de profil de dopage sur l'échauffement et la distribution en température au sein de la céramique en tant que milieu laser a ensuite été étudiée [30] (figure 14).

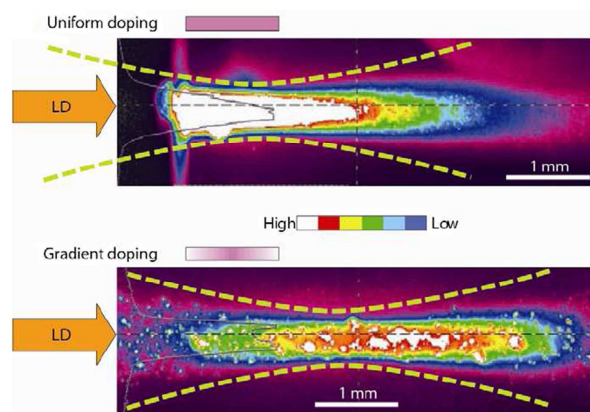


Figure 14 : Répartition du dopant dans une céramique de Nd:YAG avant et après frittage (a) et son influence sur l'échauffement et la distribution de température au sein de la céramique au cours de l'utilisation en tant que milieu laser solide (b) d'après [5]

Le développement de profils de dopage dans la céramique met en évidence une diminution des contraintes thermiques dans le matériau et permet ainsi une durée d'utilisation du laser prolongée ainsi qu'une augmentation de la puissance de sortie du laser.

Les céramiques laser présentent aujourd'hui des propriétés optiques, spectroscopiques et thermo-mécaniques comparables voire même supérieures à celles des monocristaux. Les progrès réalisés dans le développement de matériaux à gradients de fonction permettent de présager pour l'avenir des lasers céramiques plus performants que les lasers utilisant des monocristaux.

Les caractéristiques physiques d'un laser dépendent non seulement de la nature des matrices (céramique, monocristal ou verre), mais également du matériau hôte la composant.

## II. Er:YAG en tant que matériau hôte

### 1. Matrice YAG

Le système aluminium-yttrium présente deux phases oxydes stables, l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et l'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ainsi que trois phases intermédiaires : le YAM (Yttrium Aluminium Monoclinique,  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ), le YAP (Yttrium Aluminium Perovskite,  $\text{YAIO}_3$ ) et le YAG (Yttrium Aluminium Grenat,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). Le diagramme de phases calculé de ce système est représenté figure 15.

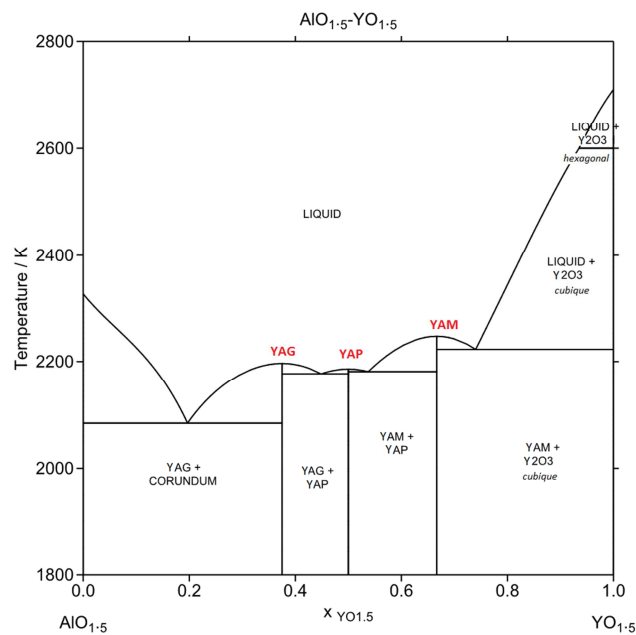


Figure 15 : Diagramme de phases du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  [31]

La forme la plus stable de l'oxyde d'aluminium est l'alumine  $\alpha$ . Dans cette structure, les ions oxygène forment une structure hexagonale compacte et les ions aluminium occupent 2/3 des sites octaédriques (figure 16).

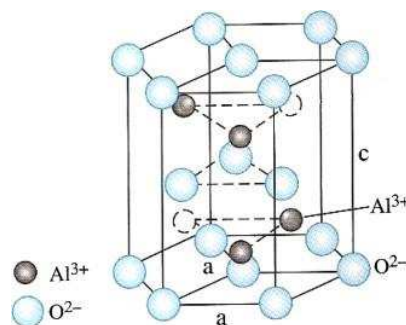


Figure 16 : Structure hexagonale de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [32]

L'oxyde d'yttrium est de structure cubique bixbyite (dérivée de la structure cubique fluorite). Les ions yttrium forment une structure cubique à faces centrées et les ions oxygène occupent les sites tétraédriques. Cependant cette structure est déficitaire en ions oxygène car  $\frac{1}{4}$  des sites d'oxygène sont vides. Cet oxyde peut se transformer en structure monoclinique sous l'effet de hautes pressions ou d'un broyage à haute énergie [33] (figure 17).

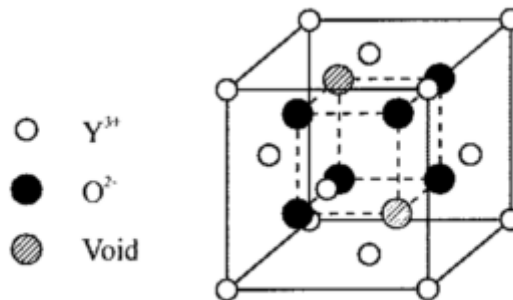
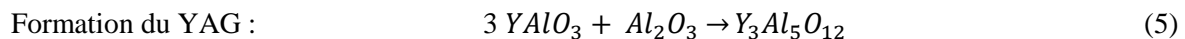
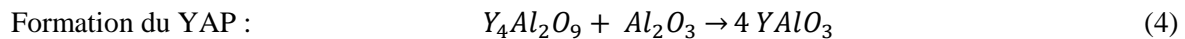
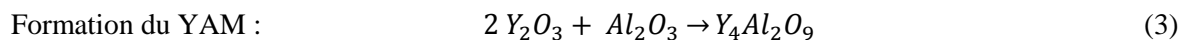


Figure 17 : Structure cubique bixbyite de  $Y_2O_3$  [34]

En fonction du ratio  $Al_2O_3/Y_2O_3$ , les phases YAM, YAP et YAG sont formées successivement d'après les réactions 3, 4 et 5 :



Le **YAM**, de structure monoclinique, est très peu étudié dans la littérature. Dans sa structure cristalline, les ions  $Al^{3+}$  sont coordonnés avec 4 ions  $O^{2-}$  en sites tétraédriques. Ces sites sont reliés entre eux par paire en partageant un ion  $O^{2-}$ . Ces paires se combinent ensuite avec les ions  $Y^{3+}$  en formant une structure en couches [33].

Le **YAP**, de structure pérovskite, possède des paramètres physiques et spectroscopiques proches de ceux du YAG mais ne présente pas les mêmes propriétés de symétrie. Il est anisotrope ce qui conduit à des transitions électroniques polarisées. L'arrangement des ions  $Y^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  et  $O^{2-}$  dans une maille élémentaire de la structure pérovskite est schématisé figure 18.

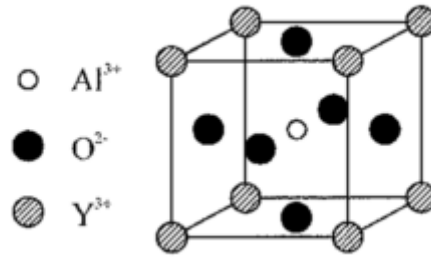


Figure 18 : Arrangement des ions  $Al^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  et  $O^{2-}$  dans une maille élémentaire de la structure perovskite

La structure grenat du **YAG**, découverte par Menzer en 1926 [35], est composée de 160 ions : 96  $O^{2-}$ , 40  $Al^{3+}$  et 24  $Y^{3+}$ . Les ions  $O^{2-}$  sont arrangés de telle sorte qu'ils forment trois types de sites interstitiels : les sites dodécaédriques qui contiennent les ions  $Y^{3+}$ , les sites tétraédriques et les octaédriques qui renferment les ions  $Al^{3+}$ . L'arrangement des ions est schématisé figure 19.

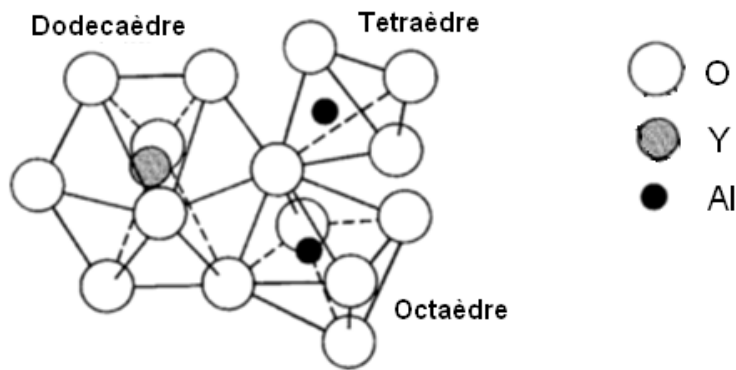


Figure 19 : Arrangement des ions  $O^{2-}$ ,  $Y^{3+}$  et  $Al^{3+}$  dans les sites dodécaédriques, tétraédriques et octaédriques de la structure grenat [33]

La structure cristalline du YAG est à l'origine de sa dureté et de sa bonne conductivité qui permet des pompages à haute puissance. La diffusion de la lumière par les joints de grains est fortement réduite car la symétrie cubique de ce matériau lui confère un caractère isotrope, il est donc très favorable aux applications optiques. De plus, l'isotropie du coefficient d'expansion thermique dans cette structure n'entraîne aucune contrainte mécanique supplémentaire aux joints de grains.

Les principales caractéristiques et propriétés physiques et chimiques d'un monocristal de YAG sont regroupées dans le tableau 2 [22].



Caractéristiques et propriétés physiques et chimiques du YAG	
Système cristallin	Cubique Ia-3d
Paramètre de maille	12,01 Å
Densité	4,55 g/cm <sup>3</sup>
Masse molaire	593,7 g/mol
Volume de maille	1729 Å <sup>3</sup>
Température de fusion	1965 °C
Coefficient de dilatation	6,14 x 10 <sup>-6</sup> m/K
Conductivité thermique	11,2 W/m.K
Chaleur spécifique Cp	0,59 J/g.K
Résistance aux chocs thermiques	800-1100 W/m
Diffusivité thermique	0,041 cm <sup>2</sup> /s <sup>2</sup>
Module d'Young	335 GPa
Dureté Mohs	8,5
Energie de phonons	700 cm <sup>-1</sup>
dn/dT à 1060nm (variation de l'indice de réfraction en fonction de la température)	8,9 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Indice de réfraction à 628nm	1,8347
Fenêtre de transmission	0,24-6 µm

Tableau 2 : Principales caractéristiques et propriétés physiques et chimiques du YAG [22]

Le YAG est aujourd'hui un des matériaux les plus employés pour la réalisation de lasers à solides. Afin d'élargir son domaine d'application et ses propriétés spectroscopiques, il est généralement dopé par des ions trivalents de terres-rares (Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, etc.)

## 2. Ion actif Er<sup>3+</sup>

### a. Nature du dopant

L'ion erbium Er<sup>3+</sup> (Z=68) fait partie de la famille des terres-rares (Z=57 à Z=71) tout comme l'yttrium Z=39 et le scandium Z=21. Les terres-rares possèdent une sous-couche électronique 4f incomplète alors que les couches externes 5s et 5p sont complètes. La quasi-insensibilité des niveaux d'énergie occupés par les électrons 4f vis-à-vis du champ cristallin se traduit par des transitions électroniques entre niveaux discrets et, de ce fait, par des absorptions ou émissions de lumière à caractère fortement monochromatique. Cette couche non saturée confère également aux terres-rares des propriétés magnétiques et optiques spécifiques : moments magnétiques très élevés (en particulier pour Tb, Dy,

Ho et Er), spectres d'absorption et d'émission à bandes fines etc. Les terres-rares possèdent une réactivité chimique semblable, la sous-couche 4f intervenant peu dans la réactivité. De plus, leurs rayons ioniques étant proches, cela leur permet de se substituer facilement entre eux sans pour autant changer la structure cristalline [28].

Le tableau 3 regroupe les principales caractéristiques et propriétés physiques et chimiques de l'erbium.

Caractéristiques et propriétés physiques et chimiques de l'erbium	
Structure cristalline	Hexagonale compacte
Numéro atomique Z	68
Masse volumique	9,066 g/cm <sup>3</sup>
Masse atomique	167,26 g/mol <sup>1</sup>
Rayon atomique	175 pm
Configuration électronique	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 30, 8, 2
Etat d'oxydation	3
Chaleur massique	170 J/kg.K
Conductivité thermique	9,6 W/m.K
Conductivité électrique	1,17 x 10 <sup>6</sup> S/m

Tableau 3 : Caractéristiques et propriétés physiques et chimiques de l'erbium

Le rayon atomique de l'erbium (175 pm) est très proche de celui de l'yttrium (180 pm), il peut facilement se substituer à l'ion yttrium dans la structure cristallographique du YAG au cours de la synthèse. Tout comme l'ion yttrium Y<sup>3+</sup>, l'ion erbium possède un état d'oxydation de 3 et une électronégativité proche de 1,23. Leurs rayons de covalence sont également semblables : 1,90 ± 0,07 Å pour l'yttrium et 1,89 ± 0,06 Å pour l'erbium.

## b. Dopage du YAG par substitution

Les ions trivalents des terres-rares Er<sup>3+</sup> introduits en tant que dopants dans le cristal de YAG, remplacent les ions Y<sup>3+</sup> dans les sites dodécaédriques de symétrie locale D<sub>2</sub>. Chaque ion Er<sup>3+</sup> est entouré par 8 ions oxygène O<sup>2-</sup> dans la configuration dodécaédrique (figure 20) [36].

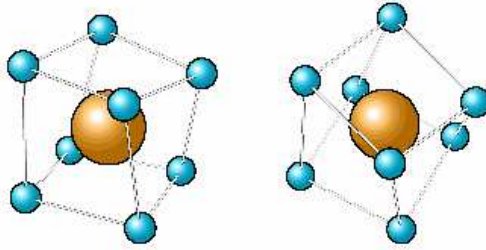


Figure 20 : Configuration dodécaédrique des ions  $O^{2-}$  autour de l'ion dopant  $Er^{3+}$  dans la structure grenat (deux angles de vue différents) [36]

L'ion trivalent  $Er^{3+}$  peut remplacer l'ion  $Y^{3+}$  en sites dodécaédriques sans souci de compensation de charge. Cependant, en raison de la différence des rayons ioniques, même faible entre  $Y^{3+}$  (180 ppm) et  $Er^{3+}$  (175 ppm), quelques ions  $Er^{3+}$  peuvent quitter leur position initiale introduisant une compensation de charge locale comme montré par Lopez *et al.* [37] dans le cas d'un dopage par l'ion  $Tm^{3+}$ .

La solubilité de l'erbium dans la matrice de YAG est relativement importante comparée à d'autres ions de terre-rares [38] (tableau 4) ce qui permet d'atteindre de plus forts taux de dopage.

Ion	Numéro atomique	Rayon ionique	Solubilité dans le YAG
$Er^{3+}$	68	0,881 Å	Jusqu'à 50 % at.
$Eu^{3+}$	63	0,950 Å	> 50 % at.
$Nd^{3+}$	60	0,995 Å	0,9 – 11 % at.
$Ce^{3+}$	58	1,034 Å	0,5 – 1,2 % at.

Tableau 4 : Solubilité des ions terres-rares dans le YAG [38]

Cependant, les propriétés optiques et spectroscopiques d'un matériau peuvent être altérées si la répartition du dopant dans la matrice hôte n'est pas suffisamment homogène.

### 3. Intérêt en tant que milieu laser

L'ion erbium  $Er^{3+}$  est employé pour les lasers à solide dans le domaine du proche infra-rouge parce qu'il présente des bandes d'absorption autour de 500, 800 et 970 nm qui permettent l'utilisation de différentes sources de pompage. De plus, les ions  $Er^{3+}$  possèdent différentes bandes d'émission permettant une variété d'applications comme la bande autour de 1,5  $\mu m$  [39, 40] utilisée dans le domaine des télécommunications ou la bande autour de 3  $\mu m$  [41, 42] utilisée dans le domaine médical.

Le remplacement des ions  $\text{Nd}^{3+}$  (1,06  $\mu\text{m}$ ) ou  $\text{Yb}^{3+}$  (1,08  $\mu\text{m}$ ) généralement utilisés en milieu industriel par des ions  $\text{Er}^{3+}$ , permettant une émission laser eye-safe, réduit les restrictions en termes de sécurité et ainsi diminue les coûts de production. Un autre avantage est la fenêtre de transmission atmosphérique autour de 1,6  $\mu\text{m}$  qui combinée avec l'émission eye-safe, autorise une large gamme d'applications en milieu extérieur telles que les communications satellites, la télédétection ou encore la télémétrie [43].

Eichhorn *et al.* [43] ont mis en évidence que l'ion erbium présente les propriétés spectroscopiques optimales lorsqu'il est inséré dans une matrice de YAG. En effet, le laser Er:YAG possède la plus grande émission laser, ainsi que la plus grande section efficace d'absorption de pompe comparé aux lasers YAlO (YAlO<sub>3</sub>, YAP), YLF (YLiF, yttrium lithium fluoride) ou encore Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans une matrice de YAG possède de nombreux niveaux d'énergie figure 21.

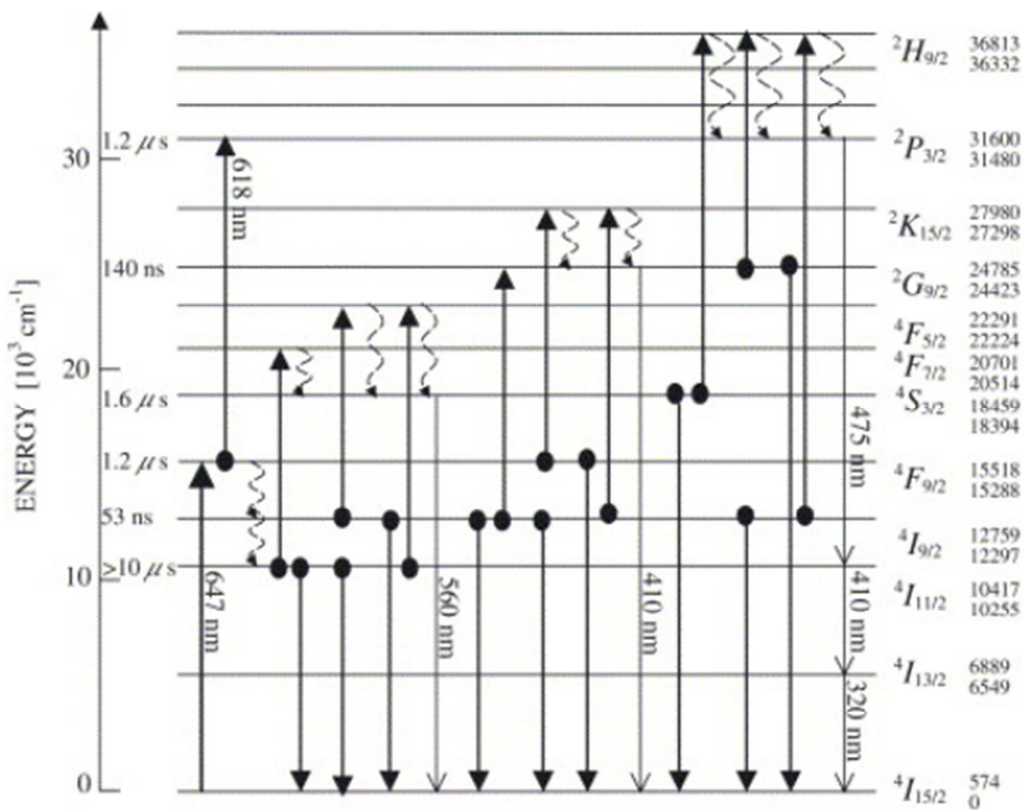


Figure 21 : Niveaux d'énergie de l'ion erbium dans une matrice de YAG [44]

Dans le cas du SSHCL développé à l'ISL, avec un pompage à 1,5  $\mu\text{m}$ , c'est la transition du niveau  $^4I_{13/2}$  vers le niveau fondamental  $^4I_{15/2}$  qui permet l'émission à 1,64  $\mu\text{m}$  (figure 22) [45].

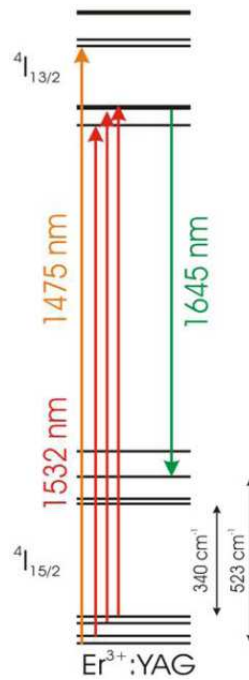


Figure 22 : Transitions de l'ion erbium dans une matrice de YAG

Suivant le taux de dopage, un laser Er:YAG peut présenter différentes caractéristiques (tableau 5).

	50% Er:YAG	0,1-1% Er:YAG
<b>Longueur d'onde d'émission</b>	2,94 μm	1,6 μm
<b>Transition laser</b>	$4I_{11/2} \rightarrow 4I_{13/2}$	$4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$
<b>Temps de fluorescence</b>	230 μs	2-5 ms
<b>Longueur d'onde de pompe</b>	600-800 nm	1,5 μm

Tableau 5 : Propriétés spectroscopiques des lasers solides Er:YAG à faible (<1%) et fort (50%) taux de dopage [46]

Les lasers solides Er:YAG à fort taux de dopage (50 %) ont une longueur d'onde d'émission à 2,94 μm, ils sont fréquemment utilisés pour des applications médicales en chirurgie réparatrice, esthétique ou dentaire [47-49] car sa longueur d'onde correspond à celle d'une très absorption par l'eau. L'énergie des lasers solides dotés d'erbium est directement absorbée à la surface irradiée, ce qui entraîne une très faible profondeur de pénétration dans les tissus hydratés [50].

Les lasers Er:YAG à faible taux de dopage (<1 %) sont un moyen efficace de générer une haute puissance et une haute énergie, tout en présentant une émission dite eye-safe supérieure à 1,6 μm. Ils peuvent donc être utilisés pour réaliser des lasers de haute puissance comme le SSHCL développé à l'ISL [1].

## C. Transparence et transmission de la lumière

### I. Définitions

Si l'on considère un matériau homogène en composition et sans défauts, à faces parallèles et éclairé en incidence normale, les seules pertes de transmission sont dues à la réflexion sur les surfaces externes lors du passage d'un milieu à un autre (figure 23).

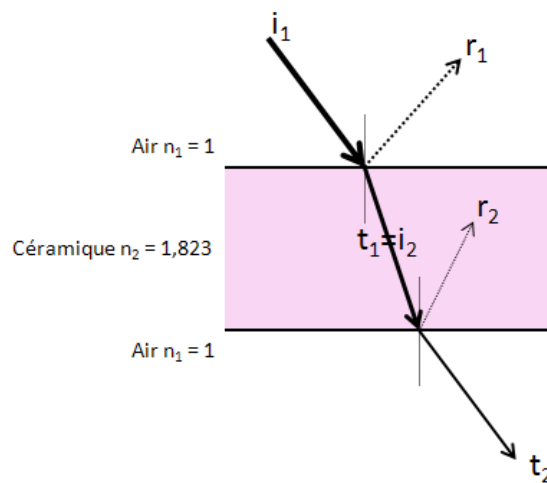


Figure 23 : Représentation de la transmission de la lumière à travers une céramique de YAG

Le rayon incident  $i_1$  se décompose en un rayon réfléchi  $r_1$  et un rayon transmis  $t_1$  à l'interface air/céramique. Le rayon transmis  $t_1$  rencontre ensuite l'interface céramique/air et se décompose à nouveau en un rayon réfléchi  $r_2$  et un rayon transmis  $t_2$ .

La **transmission théorique** (ou maximale) d'un matériau peut être calculée à partir de l'équation 6 :

$$T_{max} = \frac{2n_1n_2}{n_1^2+n_2^2} \quad (6)$$

Dans notre cas, les interfaces impliquées sont les interfaces air/céramique et céramique/air. Le milieu 1 est l'air ( $n_1=1$ ) et le milieu 2 traversé est la céramique de YAG ( $n_2=1,823$  à  $1 \mu\text{m}$ ). La transmission théorique d'une céramique de YAG est donc de l'ordre de 84 %.

La **transmission réelle** d'un matériau, quant à elle, dépend à la fois de la longueur d'onde des rayons incidents mais aussi des caractéristiques intrinsèques du matériau comme la quantité et la nature des

défauts présents. Elle est caractérisée par la transmission mesurée, exprimée par le rapport du flux transmis  $I$  par rapport au flux incident  $I_0$  (équation 7).

$$\frac{I}{I_0} = \frac{(1-r-s)^2 e^{-\alpha x}}{1-r^2(1-s)^2 e^{-2\alpha x}} \quad (7)$$

$r$  : réflexion aux surfaces

$s$  : diffusion en surface

$\alpha$  : coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )

$x$  : épaisseur de l'échantillon (cm)

Les contributions  $r$  et  $\alpha$  sont déterminées à partir des équations 8 et 9 :

$$r = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (8)$$

$$\alpha = \mu + S_{in} + S_{op} \quad (9)$$

$n$  : indice du milieu

$\mu$  : absorption propre aux transitions électroniques

$S_{in}$  et  $S_{op}$  : contributions respectivement liées à la diffusion au niveau des hétérogénéités structurales (pores, phases secondaires) et aux anisotropies optiques (biréfringence)

La transmission peut donc être exprimée de deux manières différentes :

- La transmission réelle mesurée par un spectrophotomètre correspondant au rapport  $\frac{I}{I_0}$
- Le rapport entre la transmission réelle et la transmission théorique

La transmission réelle de la lumière est affectée par la présence de défauts intrinsèques ou extrinsèques au matériau. Si les rayons incidents sont diffusés, absorbés ou réfléchis par des défauts, le matériau sera translucide. Dans cette étude, le matériau sera qualifié de transparent lorsque l'on pourra lire un texte au travers et translucide lorsque l'on pourra seulement le deviner.

## II. Défauts à l'origine des pertes de transmission

Les défauts entraînant des pertes de transmission peuvent être classés en trois catégories : la réflexion de Fresnel pour la rugosité de surface, la diffusion aux joints de grains et la porosité et inclusions. La

figure 24 schématise les différents défauts responsables de pertes de transmission de la lumière dans une céramique.

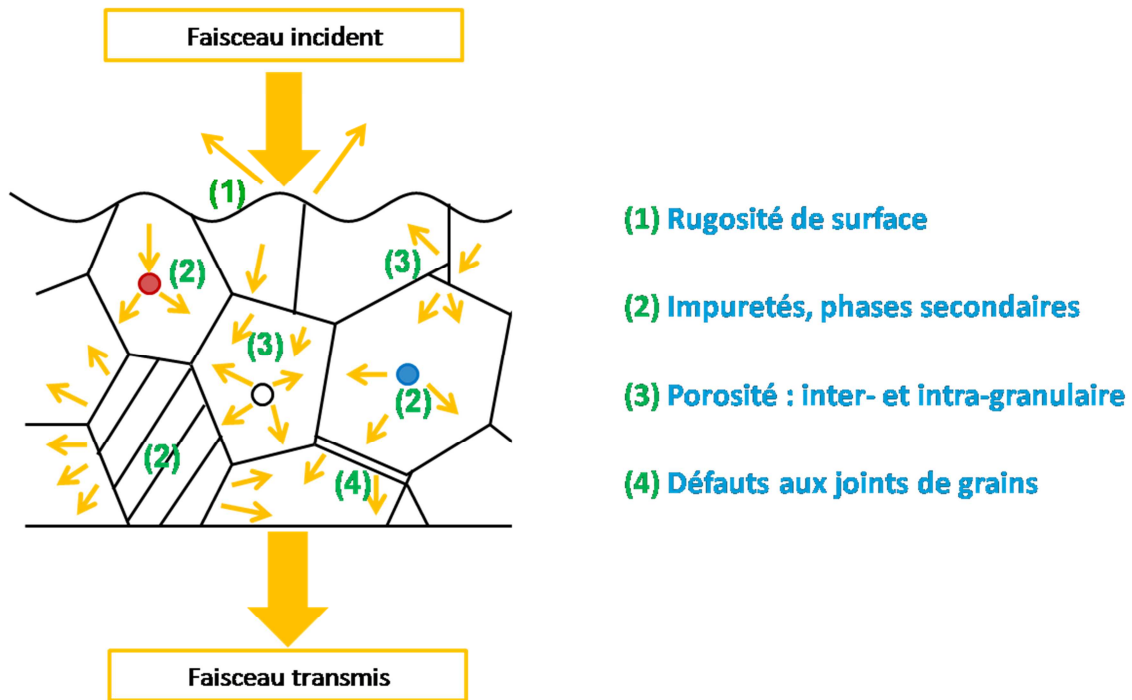


Figure 24 : Défauts entraînant des pertes de transmission de la lumière dans un matériau (d'après A.C. Bravo [13])

Suivant leur nature, les défauts vont engendrer des phénomènes de diffusion, de réflexion ou encore d'absorption de la lumière. Un pore par exemple va absorber la lumière mais également la diffuser. Les défauts aux joints de grains vont quant à eux plutôt entraîner des phénomènes de réflexion de la lumière.

## 1. Diffusion aux joints de grains

Comme expliqué au paragraphe C.I, c'est la variation d'indice de réfraction qui est responsable de la perte de transmission. Cet indice varie en fonction du milieu traversé mais également en fonction de la composition chimique du matériau, de sa structure et de son orientation cristallographique.

Trois cas peuvent être considérés :

- Dans un **matériau non-homogène**, certains grains peuvent avoir des compositions chimiques ou structures cristallographiques différentes des autres grains et donc des indices de réfraction



différents. C'est cette variation d'indice lors du passage de la lumière d'un grain à un autre qui est responsable de la perte de transmission.

- Au sein d'un **matériau homogène**, les grains ont des structures cristallographiques identiques mais peuvent avoir des orientations cristallographiques différentes.
  - Dans le cas d'un matériau de **structure isotrope**, toutes ces orientations ont le même indice de réfraction.
  - Dans le cas d'un matériau de **structure anisotrope**, la biréfringence du matériau entraîne des pertes de transmission puisque les grains n'ont pas la même orientation cristallographique et donc des indices de réfraction différents.

## 2. Porosité et inclusions

La théorie de Mie [51] fournit une solution exacte à la diffusion de lumière par des particules sphériques, inclusions ou pores. Cependant si l'on considère la diffusion de la lumière par de très petites particules, de dimensions inférieures au moins au dixième de la longueur d'onde du faisceau incident, c'est la diffusion de Rayleigh qui est utilisée. La diffusion de Rayleigh est un cas limite de la théorie de Mie.

D'après la diffusion de Rayleigh, l'intensité diffusée est proportionnelle à  $\frac{d^6}{\lambda^4}$ .

d : diamètre du centre de diffusion

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident

La diffusion de la lumière par le volume poreux résiduel dans une céramique transparente de Nd:YAG a été étudiée par Ikesue [52]. La céramique devient moins performante qu'un monocristal à partir de 150 ppm de volume poreux résiduel. L'évolution de la qualité optique des céramiques transparentes en fonction du volume poreux résiduel d'après Ikesue est présentée figure 25 [27].

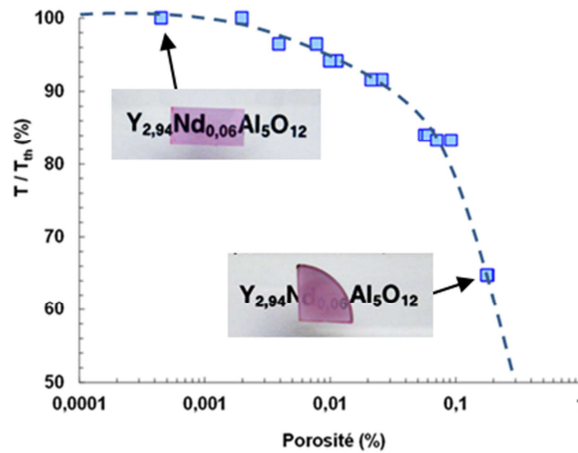


Figure 25 : Evolution de la transmission de la lumière en fonction du pourcentage de porosité résiduelle [53]

Pour obtenir une céramique transparente de qualité laser, il faut un volume poreux inférieur à quelques ppm.

Boulesteix *et al.* [54] ont estimé la porosité dans une céramique en couplant la microscopie électronique à balayage et la microscopie confocale à balayage laser. Zhang *et al.* [55] ont montré que les pertes de transmission optiques étaient très faibles quand le taux de porosité était inférieur à 0,001 % et que la taille des pores était inférieure à 0,01  $\mu\text{m}$  (figure 26).

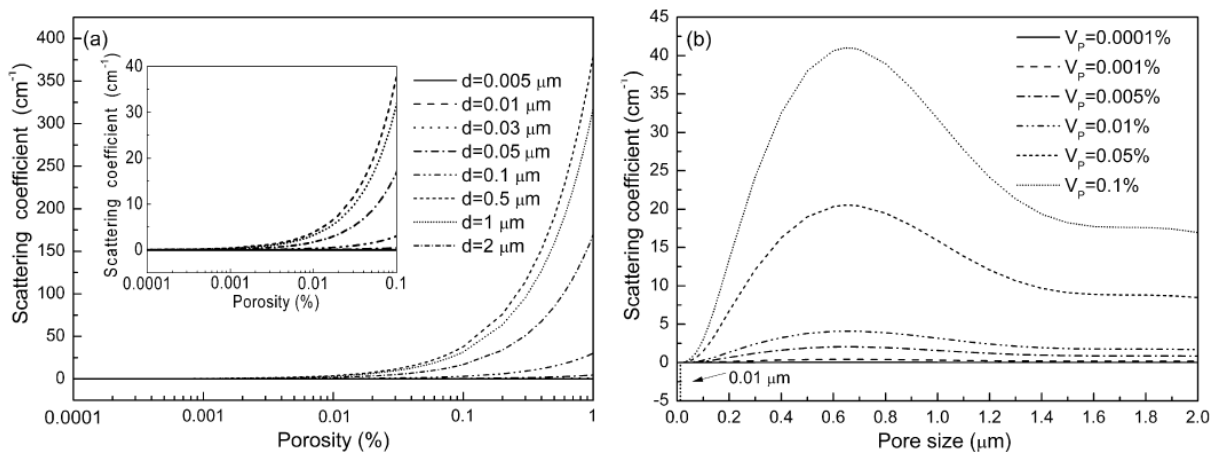


Figure 26 : Simulation des coefficients de diffusion en fonction du taux de porosité et de la taille des pores. Diamètre des pores  $d=0.005\text{-}2\ \mu\text{m}$ , volume poreux  $V_p=0.0001\text{-}1\ \%$ , longueur d'onde incidente  $\lambda=1000\ \text{nm}$  [55]

La transparence des céramiques dépend principalement de la porosité et des défauts extrinsèques et intrinsèques du matériau. Les meilleures propriétés optiques sont obtenues avec des céramiques les plus homogènes possibles et avec la plus grande densité possible.

Les premières céramiques transparentes fabriquées par Coble [8] ou De With [56], n'étaient pas suffisamment denses pour produire un effet laser. Ce n'est qu'en 1995 que Ikesue [10] a présenté pour la première fois un effet laser avec une céramique oxyde de type Nd:YAG ayant une densité de pores de seulement quelques ppm (figure 27).

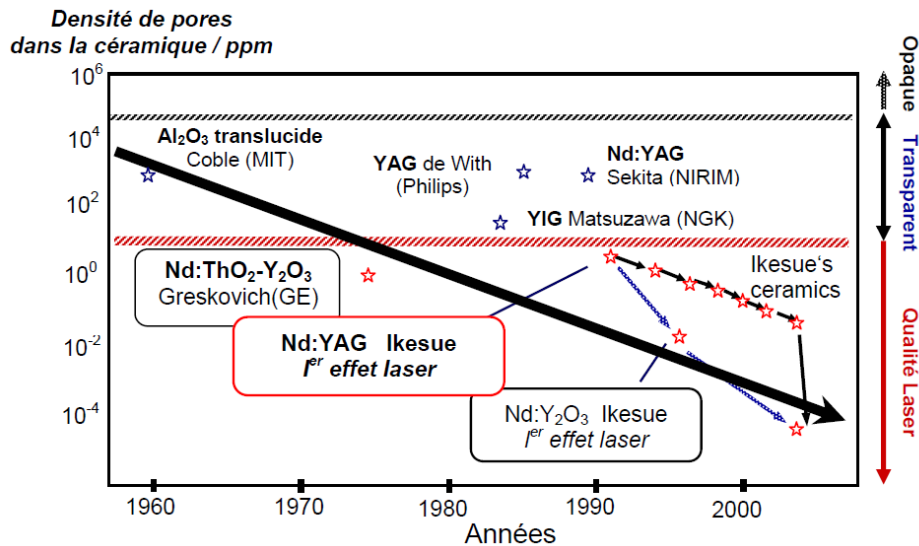


Figure 27 : Historique de l'influence de la densité de pores sur les qualités optiques des céramiques [27]

Au fil des années, avec les évolutions technologiques et la maîtrise des procédés de synthèse et de mise en forme, les céramiques fabriquées présentent une densité de pores de plus en plus faible et une qualité optique suffisante pour une utilisation en tant que milieu laser. Ainsi, les caractéristiques physiques et chimiques des poudres ainsi que la méthode de mise en forme doivent être maîtrisées.

### D. Propriétés recherchées pour l'obtention de céramiques transparentes

L'élaboration de céramiques denses par la voie métallurgie des poudres peut être abordée en trois étapes :

- **Synthèse** de la poudre : voie chimique, mécanique ou physique
- **Mise en forme** de la poudre: consolidation à froid afin d'obtenir un cru (ou corps vert)
- **Densification** de la poudre : frittage avec ou sans charge

Les caractéristiques nécessaires recherchées de la poudre pour la fabrication de céramiques avancées d'après [57] sont regroupées dans le tableau 6.

Caractéristiques recherchées	
Taille de particules	Fine <1 $\mu\text{m}$
Distribution en taille de particules	Etroite ou monodisperse
Forme des particules	Arrondie ou équiaxe
Etat d'agglomération	Pas d'agglomération ou agglomérats mous
Composition chimique	Haute pureté
Composition en phase	Monophasé

Tableau 6 : Caractéristiques recherchées de la poudre pour la fabrication de céramiques avancées [57]

La synthèse de poudre doit être optimisée en vue d'obtenir les meilleures caractéristiques morphologiques et granulométriques, ainsi qu'une haute pureté, en vue du frittage.

### I. Pureté

La **pureté** de la poudre est un point essentiel à respecter pour obtenir une céramique transparente après frittage. Comme expliqué dans le paragraphe C.II., la présence de phases secondaires, d'inclusions ou d'impuretés entraîne des pertes de transmission optique dans le matériau. Des différences dans les proportions stœchiométriques du ratio Y:Al entraînent la formation de phases secondaires comme le YAP ou le YAM. Il faut donc bien veiller à respecter ce ratio tout au long du processus d'élaboration (synthèse et mise en forme). Les impuretés peuvent également réagir avec la poudre ou la matrice au cours du frittage et entraîner la formation de solutions solides ou de phases liquides. Selon la nature des impuretés, elles peuvent gêner la densification ou la favoriser. Par exemple la présence de MgO favorise la densification de l'alumine tout en évitant le grossissement excessif des grains lors du frittage à haute température sans altérer la transmission [8, 58]. Enfin les impuretés de type terre-rare peuvent être à l'origine de transferts d'énergie ou d'absorption à certaines longueurs d'ondes lors de l'utilisation de céramiques en tant que milieu laser solide.

## II. Etat d'agglomération

Une deuxième caractéristique des poudres à considérer est l'état d'**agglomération** des particules [59-61]. La présence d'agrégats ou d'agglomérats au sein de la poudre favorise la formation de porosité fermée au cours du frittage ainsi que de fissures. On peut distinguer trois types d'agglomérats-agrégats [59]:

- Les **agglomérats dits « durs »** : les liaisons chimiques sont fortes (covalentes, ioniques). Ils sont constitués de grains pré-frittés, ils ont donc une cohésion importante due à la présence des joints de grains. Ils sont formés au cours des traitements thermiques.
- Les **agglomérats dits « mous »** : les liaisons sont faibles (forces de surface type Van Der Waals). Ces forces sont conditionnées par les espèces superficielles (espèces adsorbées) : la formation de ces agglomérats dépend donc de l'atmosphère de conditionnement et des traitements thermiques subis.
- Les **agrégats** sont formés de grains pré-frittés. Ils sont plus petits et moins poreux que les agglomérats durs, ils sont très cohérents et donc néfastes au frittage.

Les agglomérats « mous » se déforment et se cassent sous l'effet de la charge au cours du frittage tandis que les agglomérats « durs » entraînent un phénomène de frittage différentiel.

La figure 28 représente une illustration schématique d'empilement d'agglomérats entraînant la formation de pores au cours du frittage.

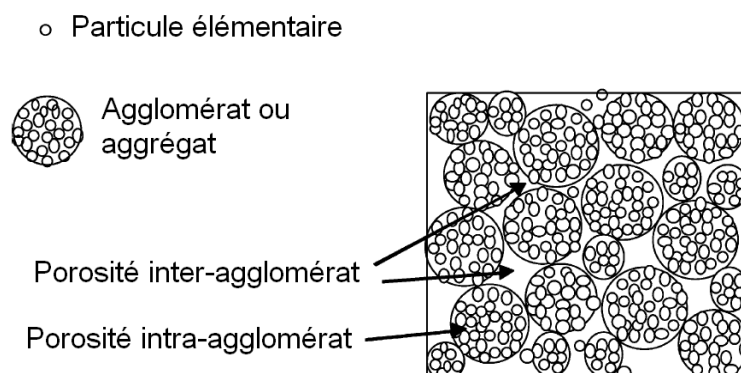


Figure 28 : Illustration schématique d'empilement d'agglomérats et de particules d'après Bowen et al. [62]

La présence d'agglomérats et d'agrégats favorise la formation de porosité inter et intragranulaire au cours du frittage.

### III. Taille des particules

La **taille des particules** et leur **distribution en taille** sont également des caractéristiques indispensables à considérer, tout comme la notion d'empilement granulaire. Les poudres submicroniques permettent d'atteindre des cinétiques de frittage plus rapides compte-tenu de leur plus grande surface spécifique. La cinétique de densification dépendant de la taille des particules, la distribution en taille doit être étroite afin d'éviter le phénomène de frittage différentiel ; la présence de particules plus grosses entraînent un ralentissement de la cinétique de frittage tandis que la présence de particules plus fines l'accélère.

La présence d'une répartition granulométrique large dans une poudre peut entraîner deux conséquences [59] :

- Conséquence négative : un grossissement excessif des plus gros grains peut apparaître en cours de frittage et provoquer un frittage différentiel qui est presque toujours défavorable pour l'obtention d'une microstructure dense et homogène.
- Conséquence positive : la densité après frittage étant directement liée au taux de densification à cru, plus il est élevé, meilleure est la densification, il est important d'obtenir une compacité à cru la meilleure possible. Des modèles relativement simples sur les empilements montrent que l'on peut obtenir des compacités élevées à partir d'empilements bimodaux voire trimodaux.

## Conclusion chapitre 1

---

Le développement des céramiques polycristallines transparentes en tant que milieu laser solide marque une vraie rupture technologique dans le domaine des lasers à solides. En effet, ces matériaux réunissent à la fois les avantages des monocristaux pour leur cristallinité et leurs propriétés mécaniques, mais aussi celles des verres pour leur facilité de synthèse et de mise en forme. Elles présentent également de nombreux avantages comme un taux de dopage plus élevé avec une répartition plus homogène, la possibilité de réaliser des profils de dopage et une conductivité thermique améliorée.

Dans le but d'améliorer les performances du laser haute puissance SSHCL développé à l'ISL, des céramiques polycristallines transparentes seront élaborées par la voie métallurgie des poudres. Dans un premier temps la synthèse de la poudre sera réalisée en vue du frittage. Les poudres de YAG devront être pures, sans phases secondaires et, peu agglomérées. Dans un deuxième temps, l'optimisation des conditions de frittage devra permettre la réalisation de céramiques transparentes présentant un taux de porosité très faible et une taille de grains contrôlée.





# CHAPITRE 2

---

## Synthèse de poudre Er:YAG par co-précipitation

Le chapitre 1 a mis en évidence que la pureté ainsi que l'état d'agglomération de la poudre sont des paramètres essentiels à maîtriser pour élaborer des céramiques polycristallines transparentes par frittage. Le but du chapitre 2 est donc de définir une méthode de synthèse permettant d'obtenir des poudres pures et peu agglomérées.

Une étude bibliographique a permis d'une part, d'identifier la méthode la plus appropriée à la synthèse de poudres de YAG et, d'autre part, de déterminer les différents paramètres à contrôler afin de maîtriser les caractéristiques chimiques et microstructurales de la poudre résultante. A partir de ces conditions, un protocole de synthèse a été établi afin d'obtenir du YAG pur. L'influence de certains paramètres, tels que le pH et la température de calcination, sur la pureté et l'agglomération de la poudre a été étudiée et les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de la synthèse déterminés. Enfin, le dopage de la poudre de YAG par l'erbium a été réalisé en s'appuyant sur le mode opératoire établi lors de la synthèse d'une poudre de YAG pur.

## A. Bibliographie

### I. Voies de synthèse de poudre

Les trois voies de synthèse habituellement considérées pour produire des poudres céramiques oxydes sont les procédés physiques, chimiques et mécaniques.

Les synthèses par **voie mécanique** conduisent bien souvent à des poudres de pureté limitée en raison de l'usure des outils de broyage (jarres et billes).

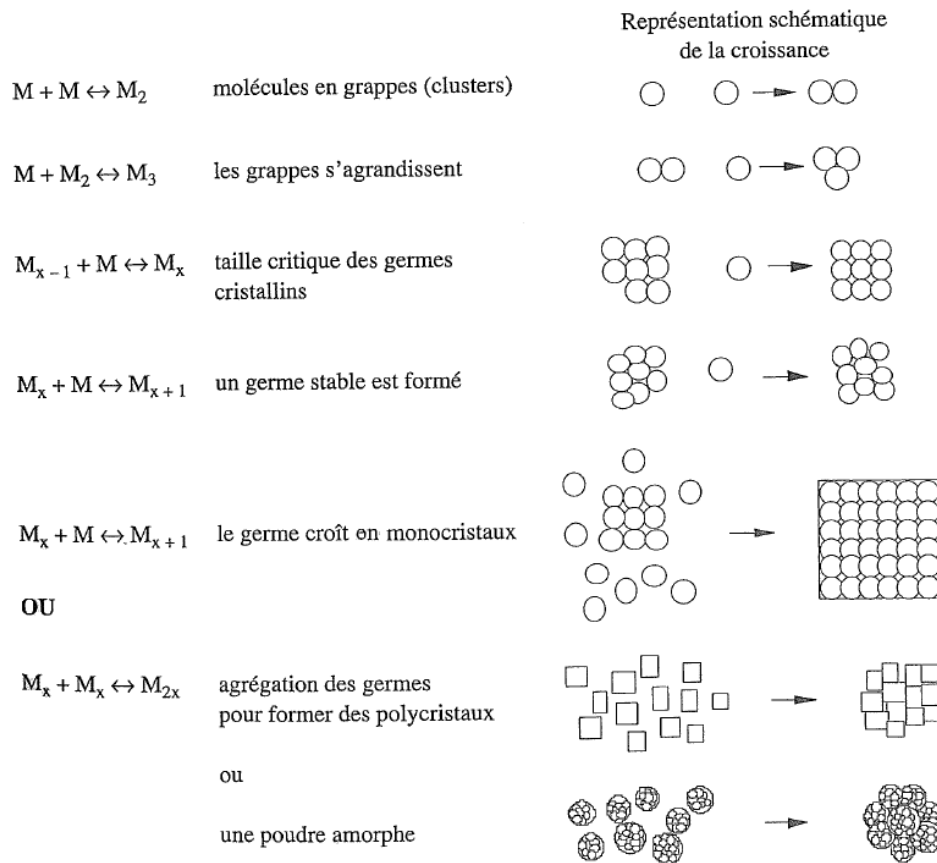
Quelques méthodes par **voie physique** [63, 64] ont été développées pour la synthèse d'oxydes de terre-rare, notamment  $Y_2O_3$ . Cependant, ces méthodes, plus difficiles à mettre en œuvre que celles des voies chimiques ou mécaniques, sont rarement employées.

Les synthèses par **voie chimique** peuvent être de deux types : la voie solide (ou chamottage) et la voie humide. Le **chamottage** consiste en la réaction en phase solide de précurseurs oxydes, carbonates et/ou hydroxydes. Dans le cas des précurseurs carbonates et hydroxydes, le départ de  $CO_2$  et  $H_2O$  à l'état gazeux est d'autant plus aisé que la réaction s'effectue dans une poudre plutôt que dans des échantillons compactés où un emprisonnement des gaz est souvent à l'origine de la formation d'une plus grande porosité fermée. Le YAG est souvent obtenu à partir des oxydes  $Y_2O_3$  et  $Al_2O_3$  [65-68]. Sa synthèse par voie solide nécessite généralement des traitements thermiques à haute température (environ  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ) [10, 67] entraînant une forte croissance des particules et leur agrégation. En revanche, la **voie humide** favorise une meilleure homogénéisation des constituants de départ, permettant l'obtention de poudre avec la bonne stœchiométrie, de haute pureté et dont la taille des particules peut être contrôlée pour atteindre des dimensions nanométriques [57, 60, 69, 70]. C'est actuellement la méthode la plus répandue pour la synthèse de poudre de YAG pure et peu agglomérée [13, 71-73]. Cette synthèse peut prendre différentes formes comme par exemple la microémulsion, la méthode sol-gel ou encore la précipitation :

- La **méthode par micelles inverses** (ou par microémulsion) est basée sur la dissolution d'un tensioactif dans un solvant organique conduisant à la formation de micelles ; la solution aqueuse contenant les précurseurs dissous est ainsi isolée du solvant organique. Ces micelles servent ensuite de microréacteurs pour réaliser la synthèse de nanoparticules grâce aux collisions entre micelles qui permettent les réactions. Des poudres fines de  $Eu:Y_2O_3$  [74] et de  $CaF_2$  [75] ont ainsi été obtenues. Cependant, cette méthode nécessite un traitement de

purification des poudres assez long (6 lavages et 4h de calcination) avec un coût relativement élevé compte tenu de la faible quantité de poudre produite [27].

- La **méthode sol-gel** est une des techniques de synthèse la plus largement employée pour la production de nanoparticules de céramiques oxydes. Des précurseurs organiques ou inorganiques sont gélifiés pour former un réseau tridimensionnel interconnecté après hydrolyse et polycondensation dans un solvant organique. Cette étape est ensuite suivie d'un séchage puis d'une calcination. La méthode sol-gel permet une bonne homogénéisation chimique des cations et la possibilité de créer des structures métastables à des températures généralement plus basses que par d'autres méthodes. Différentes méthodes de préparation de YAG et de YAG dopé cérium ont été comparées par Veith *et al.* [76]. Par voie sol-gel, les poudres obtenues présentent une pureté élevée et des températures de cristallisation plus basses (700 °C) comparées aux poudres obtenues par les autres méthodes de synthèse [73]. En revanche, la forte agglomération des poudres conduit, après frittage, à des matériaux massifs présentant une densité plus faible [69].
- La **méthode par précipitation** comporte deux phases : une première étape pendant laquelle une solution contenant les sels métalliques précipite en présence de la solution contenant l'agent précipitant, suivie d'une deuxième étape durant laquelle le précipité obtenu est calciné. La plupart des précipités sont des précurseurs de la poudre céramique, c'est-à-dire des sels ou des hydroxydes qui subissent ensuite une étape de décomposition thermique pour former le composé recherché. Les principaux phénomènes associés à la synthèse de poudres par précipitation sont la germination, la croissance et l'agrégation comme décrit figure 29.



**Figure 29 : Représentation schématique des étapes de germination, de croissance et d'agrégation mises en jeu lors de la synthèse de poudre par précipitation [77]**

La maîtrise des cinétiques de chaque étape permet de contrôler la taille, la distribution en tailles et la morphologie des précipités [77]. La précipitation est aujourd'hui la technique la plus répandue pour produire du YAG depuis le premier brevet déposé par l'équipe de Yanagitani *et al.* [17] en 1998. Cette méthode a permis de produire des poudres de YAG dont le frittage conduit à la fabrication de céramiques transparentes. La synthèse utilise des précurseurs chlorures et un mélange d'hydrogénocarbonate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) et de sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) comme agent précipitant. Le précipité obtenu doit être calciné à 1200 °C pour obtenir une poudre de YAG pur, sans phases secondaires. Cette méthode permet la production de poudres pures et peu agglomérées à faible coût et avec une relative facilité de mise en œuvre.

Dans cette étude, la voie chimique en solution et, plus précisément la précipitation, a été retenue pour la synthèse de poudre de YAG car elle semble la plus adaptée pour la production de composés purs, faiblement agglomérés et à moindre coût.

## II. Synthèse par précipitation

L'objectif de cette partie est de décrire plus en détails la synthèse par précipitation, méthode retenue pour ces travaux de thèse.

La précipitation peut se décliner suivant trois variantes : la précipitation directe, la précipitation homogène et la co-précipitation :

- Dans le cas de la **précipitation directe**, un seul cation est en solution et précipite directement en entrant en contact avec une solution d'agent précipitant. Li *et al.* [78] ont synthétisé un précurseur d'alumine  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  par précipitation d'un sel d'aluminium  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  dans de l'AHC ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ). Le précipité obtenu a ensuite été calciné à  $1450^\circ\text{C}$  pour donner de l'alumine alpha ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).
- La **précipitation homogène** est basée sur la thermohydrolyse d'une base utilisée comme agent précipitant, généralement l'urée  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  ; elle a l'avantage de présenter une nucléation plus homogène que la précipitation directe comme l'ont montré Lv *et al.* [79] lors de la précipitation de nitrates d'aluminium, d'yttrium et de néodyme dans l'urée utilisée pour former du Nd:YAG.
- La méthode par **co-précipitation** met en jeu plusieurs cations métalliques et un agent précipitant qui est le plus généralement de l'AHC ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) ou de l'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) noté AW. L'utilisation de l'AHC en tant qu'agent précipitant permet d'obtenir des poudres moins agglomérées qu'avec de l'AW [80] ou de l'urée [81]. La méthode par co-précipitation peut être réalisée :
  - o par **voie directe** : ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques,
  - o par **voie inverse** : ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant.

En raison de sa facilité de mise en œuvre, la méthode par co-précipitation a été retenue au détriment de la thermohydrolyse.

### III. Paramètres de synthèse

Il s'agit de répertorier dans cette partie les principaux paramètres de synthèse permettant l'obtention d'une poudre de YAG pure et peu agglomérée. A la lumière des éléments de la bibliographie, certains paramètres pourront être d'emblée fixés, d'autres feront l'objet d'une étude plus approfondie.

#### 1. Préparation des solutions

Les caractéristiques des poudres synthétisées par voie chimique dépendent de la nature des constituants de départ, sels métalliques et agent précipitant, et de leur pureté.

Concernant **les cations d'yttrium et d'aluminium**, Palmero *et al.* [72] ont mis en évidence qu'une poudre de YAG peut être synthétisée directement par décomposition thermique d'un précurseur obtenu par précipitation de sels de nitrates tandis que l'utilisation de sels chlorures conduit à la formation de la phase intermédiaire YAP au cours de la décomposition du précurseur. Chiang *et al.* [82] font les mêmes observations lors de l'élaboration de YAG à partir de nitrate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) et de sulfate d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). En effet, lors de l'utilisation de précurseurs nitrates, la phase YAG est directement formée au cours de la calcination (à partir de 850 °C) tandis que pour des précurseurs sulfates, la formation de YAG passe par la formation de phases intermédiaires, YAM et YAP, et n'a lieu qu'à partir de 1000 °C. Quelle que soit la nature des sels métalliques utilisés, leur pureté est au minimum de 99,9 % pour les cations d'yttrium et 98 % pour les cations d'aluminium. Afin d'obtenir du YAG sans phases secondaires, les sels métalliques doivent être introduits dans les proportions stœchiométriques en respectant le ratio  $\text{Y}:\text{Al} = 3:5$ .

De la même manière, le choix de **l'agent précipitant** est déterminant. Li *et al.* [80] ont étudié l'influence de la nature de l'agent précipitant sur l'aptitude au frittage des poudres synthétisées. Ils ont montré que du YAG synthétisé avec de l'AHC cristallise à 900 °C sans passer par une phase intermédiaire. En revanche, du YAG synthétisé avec de l'AW cristallise à 1000 °C en passant par la phase YAP. Les poudres synthétisées avec de l'AHC sont moins agglomérées et permettent d'obtenir des céramiques transparentes après frittage (densité 99,8 %), ce qui n'est pas le cas des poudres synthétisées avec AW (densité 81,2 %) [83] ; la formation d'un gel lors de la précipitation avec de l'AW entraîne une plus forte agglomération des poudres et réduit leur frittabilité. Zhou *et al.* [84] ont également démontré l'influence du choix de l'agent précipitant dans le cas de la synthèse de poudres de  $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Les morphologies des poudres obtenues avec les différents agents précipitants après 2 h de calcination à 1000 °C sont présentées figure 30.

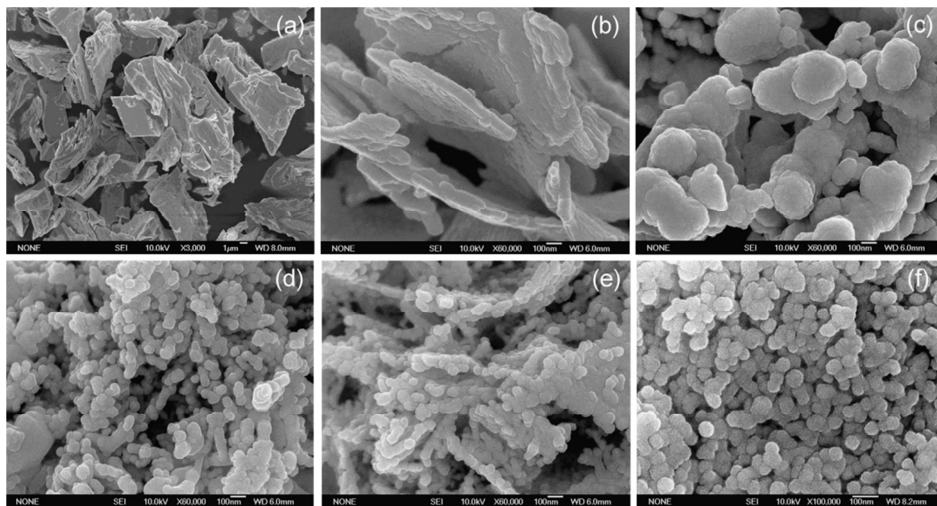


Figure 30 : Images MEB de poudres obtenues par co-précipitation avec 5 agents précipitants : (a) poudre commerciale (Xiyuan International), (b)  $(\text{COONH}_4)_2$ , (c) urée, (d) AW, (e) AHC, (f) AW+AHC, après calcination de 2 h à 1000 °C [84]

La poudre synthétisée avec le mélange AW+AHC est celle qui présente les tailles et formes de particules les plus régulières ainsi que le meilleur état de dispersion. Cette poudre constituée de particules sphériques et nanométriques ( $\text{Ø}_{\text{MET}} \approx 30 \text{ nm}$ ), avec une distribution de taille étroite et une faible agglomération ( $S_{\text{BET}} = 13 \text{ m}^2/\text{g}$  ;  $\text{Ø}_{\text{BET}} = 48 \text{ nm}$ ), a permis d'élaborer des céramiques transparentes.

Au-delà de la nature de l'agent précipitant, sa concentration doit être également maîtrisée. Wang *et al.* [85] ont étudié la co-précipitation inverse de sels nitrates (dont la concentration n'est pas indiquée) pour deux concentrations en AHC : 0,5 M et 1,5 M. Les microstructures du précurseur de YAG obtenus sont présentées figure 31.

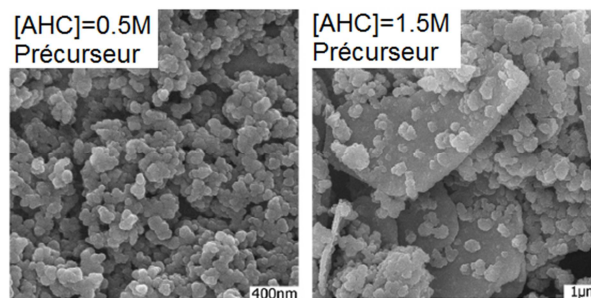


Figure 31 : Images MEB de poudres synthétisées par co-précipitation avec une concentration en agent précipitant de 0,5 et 1,5 M et calcinées pendant 2 h à 750 °C [85]

D'après ces travaux, la formation de YAG résulte d'une réaction à l'état solide entre le précurseur d'aluminium et le précurseur d'yttrium. Lorsque la concentration en agent précipitant est faible (0,5 M), la température de calcination à laquelle toutes les transformations de phases sont terminées est de 1050 °C. Les précurseurs d'yttrium et d'aluminium ont tous deux des tailles de particules

inférieures à 100 nm et sont uniformément mélangés. En revanche, lorsque la concentration en agent précipitant est élevée (1,5 M), les précurseurs d'yttrium ont une taille micronique tandis que ceux d'aluminium sont sous forme d'agglomérats de particules nanométriques. La distance de diffusion entre les espèces étant augmentée, une plus haute température de calcination, 1350 °C, est nécessaire pour effectuer toutes les transformations de phase. Pourtant, d'après les différents travaux de la littérature, l'agent précipitant est généralement de pureté analytique et de concentration 1,5 M.

Afin de réduire l'agglomération, des **agents dispersants** peuvent être utilisés comme le dodecylsulfate de sodium ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ ) [86] ou le polyéthylène glycol (PEG 10000) associé au sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) [87]. Liu *et al.* [88] ont également montré que l'ajout de 0,01 % de MgO permet de réduire à la fois l'agglomération mais également la taille des particules synthétisées.

## 2. Co-précipitation

La co-précipitation peut être réalisée par voie directe ou par voie inverse. Sang *et al.* [89] ont comparé, pour une synthèse à partir de sels nitrates et d'AHC, l'influence du choix de la méthode sur le ratio Y:Al obtenu dans le précipité (figure 32).

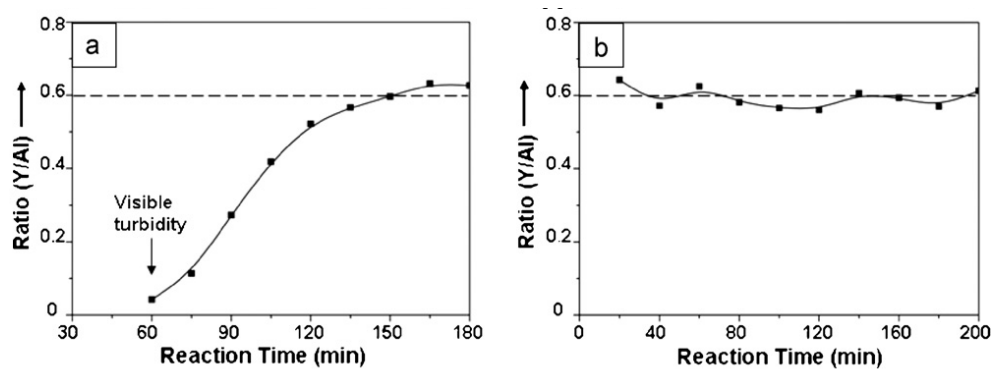


Figure 32 : Variation du ratio Y:Al du précipité dans le cas d'une synthèse par voie directe (a) et par voie inverse (b) [89]

Ces travaux montrent que dans le cas d'une **précipitation directe**, il y a d'abord formation du précurseur d'aluminium puis du précurseur d'yttrium, ce dernier apparaissant à la surface du précurseur d'aluminium suite au phénomène de précipitation différentielle. Le ratio Y:Al = 0,6 correspondant à la phase YAG n'est obtenu qu'après 150 min de réaction alors que dans le cas d'une **précipitation inverse**, ce ratio Y:Al est atteint dès le début en raison de la formation simultanée des précurseurs d'yttrium et d'aluminium. Une étude similaire été réalisée par Apte *et al.* [90] dans le cas de l'utilisation de AW comme agent précipitant, elle aboutit aux mêmes conclusions. Les pH de



précipitation des ions  $Y^{3+}$  et  $Al^{3+}$  étant différents, leur précipitation simultanée est favorisée par l'utilisation de la méthode inverse. Néanmoins, l'ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant entraîne des variations de pH. Or, la plupart des travaux [89-91] montrent que pour former la phase YAG, un pH constant est nécessaire. Liu *et al.* [92] ont étudié la variation du ratio Y:Al pour différents **pH de réaction**, compris entre 7,6 et 8,5, dans le cas de la précipitation inverse de sels nitrates dans de l'AHC (tableau 7).

% at.	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
<b>Y</b>	24,06	24,26	24,53	25,12
<b>Al</b>	42,06	40,87	41,02	39,08
<b>Nd</b>	0,198	0,2	0,211	0,231
<b>(Nd+Y):Al</b>	0,576	0,598	0,603	0,648
<b>pH de réaction</b>	7,6	7,9	8,2	8,5

Tableau 7 : Variation du ratio (Nd+Y):Al en fonction du pH de réaction d'après [92]

Le ratio Y:Al augmente avec le pH de réaction. A pH = 7,6, il est de 0,576, il est donc inférieur au ratio théorique de 0,6, car tous les ions  $Y^{3+}$  n'ont pas précipité alors que pour une valeur de pH > 8,2, il est supérieur à 0,6 en raison de la dissolution du précurseur d'aluminium. Un contrôle rigoureux du pH doit donc être effectué tout au long de la réaction.

Palmero *et al.* [93] ont montré que la **température** joue également un rôle déterminant lors de la synthèse de YAG par précipitation inverse de sels chlorures dans une solution de  $NH_4OH$ . Si la synthèse est réalisée à une température de 5 °C, c'est principalement la phase YAG qui cristallise lors de la calcination alors que pour des synthèses menées à 25 °C et 60 °C, il y a compétition entre la cristallisation du YAG et celle de la phase h- $YAlO_3$ . La température influe sur les mécanismes de formation du YAG mais n'empêche pas l'obtention d'un YAG pur si la température de calcination est adaptée.

### 3. Maturation

Après l'étape de la co-précipitation à proprement parler, une phase de maturation peut suivre. La maturation permet une homogénéisation de la distribution de taille des particules en suspension par murissement d'Ostwald. D'après la littérature, le temps de maturation peut varier entre 0 min [94], 30 min [95], 20 h [96] et 24 h [88]. Dans certains cas, l'agitation magnétique est maintenue au cours de la maturation [96, 97]. Sang *et al.* [98] évoquent également des échanges ioniques entre le précipité

et la solution pour expliquer l'augmentation de pH observée avec le temps de maturation. Au cours de la maturation, les ions carbonates se substituent aux ions hydroxydes, faisant évoluer la composition du précurseur de YAG de  $\text{AlOOH}$  à  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  pour l'aluminium et de  $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  à  $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  pour l'yttrium. En général, lors de l'utilisation d'AW comme agent précipitant, il se forme un gel qui ne nécessite pas d'homogénéisation et donc de maturation [72, 90, 91].

#### 4. Filtration et lavage

Le précipité obtenu lors de la première étape de précipitation est ensuite séparé du solvant puis lavé. La filtration n'a aucun rôle sur l'agglomération ou la pureté des poudres après synthèse, elle permet simplement de séparer le surnageant du précipité. Le lavage, quant à lui, permet l'élimination des groupements résiduels faiblement liés aux précipités tels que les ions carbonates, ammoniums, nitrates, ou encore les ions hydroxydes [94]. Vrolijk *et al.* [99] ont mis en évidence que le solvant utilisé lors du lavage pouvait avoir une influence sur l'agglomération des poudres synthétisées à partir de précurseurs sulfates. La taille moyenne des agglomérats après lavages par de l'eau, par de l'eau puis de l'éthanol et enfin par de l'éthanol seulement a été mesurée (tableau 8). Les mesures ont été réalisées après 3 lavages successifs.

	Eau	Eau puis éthanol	Ethanol
Nombre de lavages	3	2 à l'eau + 1 à l'éthanol	3
Diamètre moyen des agglomérats ( $\mu\text{m}$ )	20,8	15,3	12,5

Tableau 8 : Evolution du diamètre moyen des agglomérats en fonction du solvant de lavage et du nombre de lavages [99]

Le diamètre moyen des agglomérats tend à diminuer lorsque l'éthanol est utilisé comme solvant de lavage.

#### 5. Séchage

Le précipité obtenu après filtration et lavage est ensuite séché. Gong *et al.* [100] ont synthétisé des poudres de Nd:YAG par précipitation inverse d'une solution de nitrates dans une solution d'AHC et ont comparé deux méthodes de séchage, l'une à l'étuve et l'autre par lyophilisation. Ils ont montré que la microstructure des poudres après calcination pendant 2 h sous air à des températures variant entre 1000 °C et 1300 °C dépend de la méthode de séchage (figure 33).

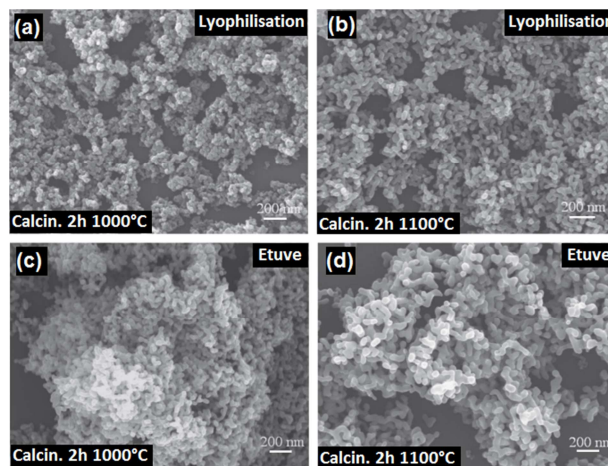


Figure 33 : Images MEB de poudres de Nd:YAG lyophilisées et calcinées pendant 2h à (a) 1000 °C, (b) 1100 °C et séchées à l'étuve et calcinées pendant 2h à (c) 1000 °C et (d) 1100 °C [100]

Comparée à la poudre lyophilisée, la poudre séchée à l'étuve est plus agglomérée et moins fine, et lors de l'étape de calcination le frittage des particules débute dès 1000 °C. La poudre lyophilisée, présentant une meilleure dispersion, a permis d'obtenir des céramiques transparentes après frittage contrairement à la poudre séchée à l'étuve.

## 6. Calcination

Les précipités ne sont souvent que des précurseurs de la phase oxyde recherchée et nécessitent donc d'être calcinés. La température et la durée de calcination jouent un rôle à la fois sur la nature des phases formées mais également sur l'agglomération des poudres. Une température minimale de calcination est nécessaire afin d'obtenir une poudre de YAG pur sans phases secondaires ; cette température peut varier entre 900 °C et 1300 °C suivant la nature des sels métalliques et celle de l'agent précipitant. La calcination est généralement réalisée sous air [71, 92, 97, 101] ou sous flux d'oxygène [80, 102] avec une rampe de montée en température relativement lente (3 °C/min [100], 5 °C/min [103] et 10 °C/min [81, 104-106]) afin de permettre une homogénéisation en température de l'échantillon au cours du chauffage.

Cependant, plus la température de calcination est élevée, plus les caractéristiques morphologiques de la poudre vont être affectées. Sang *et al.* [89] ont montré que la surface spécifique, mesurée par la méthode BET (tableau 9), diminue fortement lors de l'augmentation de la température de calcination entre 900 °C et 1300 °C en raison de la croissance des particules et d'un début de frittage comme observé en microscopie électronique à balayage et en transmission (figure 34).

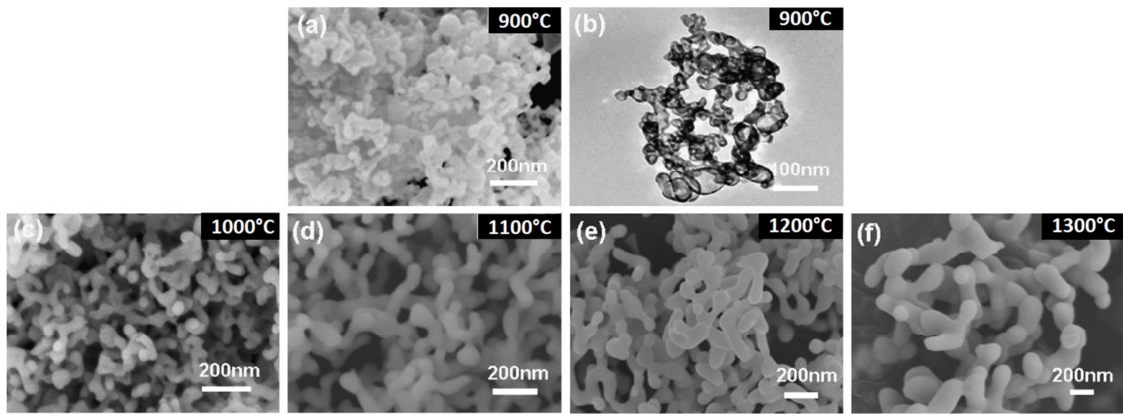


Figure 34 : Images MEB et MET d'une poudre calcinée à 900°C (a et b), 1000°C (c), 1100°C (d), 1200°C (e) et 1300°C (f) [89]

T calcination (°C)	900	1000	1100	1200	1300
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	42	28	14	10	4

Tableau 9 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination [89]

En vue d'obtenir des céramiques transparentes, l'aptitude au frittage de ces poudres a été comparée (figure 35).

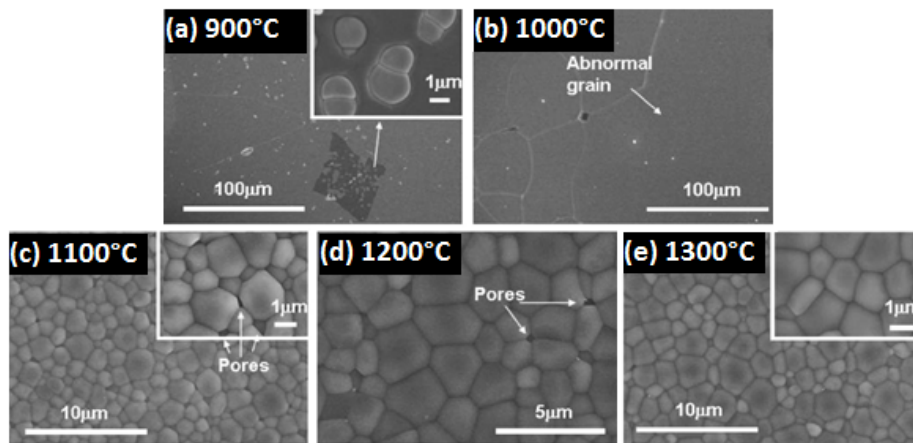


Figure 35 : Images MEB des céramiques obtenues après frittage à 1700 °C de poudres calcinées à différentes températures : 900°C (a), 1000°C (b), 1100°C (c), 1200°C (d) et 1300°C (e) [89]

Les céramiques obtenues à partir de poudres calcinées à basses températures (900°C et 1000 °C) et frittées à 1700 °C pendant 10 h sous vide, présentent une microstructure hétérogène et l'apparition de grains isolés de quelques microns à quelques dizaines de microns dans une population plus fine. La faible cristallinité des poudres calcinées à basses températures les rendent plus réactives ce qui entraîne une croissance anormale des grains au cours du frittage. En revanche, lorsque la température de calcination est élevée (1100 °C à 1300 °C), la microstructure des échantillons est homogène. La poudre calcinée à 1300 °C est celle pour laquelle la céramique ne présente aucune porosité résiduelle.

#### IV. Définition d'un protocole de synthèse

La méthode par co-précipitation de type inverse est préférée à la précipitation directe car elle permet une meilleure homogénéité des cations au cours de la réaction de précipitation. Elle est réalisée sous agitation magnétique (800 rpm). Le schéma du dispositif expérimental est représenté figure 36.

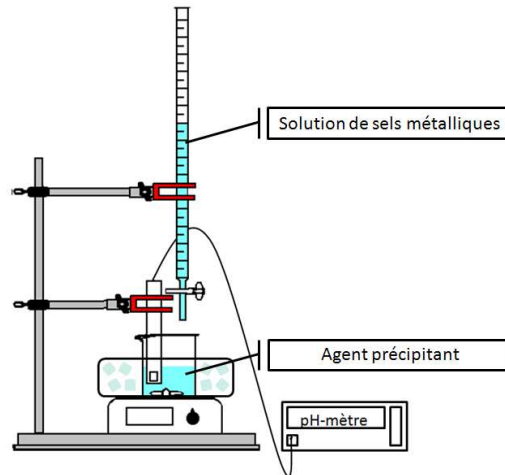


Figure 36 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour conduire la synthèse de poudres de YAG par co-précipitation inverse

Le tableau 10, établi à partir des éléments relevés dans la littérature, rassemble les principaux paramètres à considérer à chaque étape de la synthèse, ainsi que leur importance sur l'obtention d'une poudre de haute pureté et présentant un état d'agglomération limité.

	Agglomération / dispersion	Pureté
<b>Préparation des solutions</b>		
Nature des sels métalliques et de l'agent précipitant	++	0
Concentration des solutions	+	0
<b>Co-précipitation</b>		
Méthode	+	++
pH	0	+++
Température	+	0
Temps de maturation	++	0
<b>Filtration et lavage</b>		
Nature des solvants	+	0
Nombre	0	+
<b>Séchage</b>		
Type	+++	0
<b>Calcination</b>		
Température	+++	++
Durée	++	+

Tableau 10 : Principaux paramètres à considérer pour la synthèse par co-précipitation en vue d'obtenir une poudre pure et peu agglomérée. (0) pas d'importance, (+) faible importance, (++) moyenne importance, (+++) forte importance

Au vu de la littérature, il a été décidé de retenir comme sels métalliques les nitrates même si les chlorures ont également démontré leur potentiel. L'influence de deux agents précipitant, AHC et AW, sur l'agglomération des poudres après calcination sera étudiée ; leur concentration est fixée à 1,5 M. La variation du pH du milieu de synthèse, qui joue un rôle prépondérant tout au long de la synthèse de la poudre de YAG pur, fera l'objet d'une étude approfondie. Après filtration de la suspension obtenue, quatre lavages successifs à l'eau distillée seront réalisés afin d'éliminer tous les sous-produits de réaction suivis d'un lavage à l'éthanol. Le dernier lavage à l'éthanol permettra de limiter l'agglomération des poudres et de faciliter le séchage. Après chaque lavage, la suspension est séparée du solvant de lavage par centrifugation (Sigma 6-15). Trois méthodes de séchage (à température ambiante, dans une étuve et par lyophilisation) seront comparées. Enfin, le rôle de la température de calcination sur la formation de phases intermédiaires et sur la taille des particules sera également étudié.

Dans un premier temps, l'étude paramétrique sera exclusivement menée sur la synthèse d'une poudre de YAG pur, l'étude correspondant au dopage de la poudre de YAG par l'erbium sera détaillée dans une seconde partie.

### B. Synthèse de YAG par co-précipitation

#### I. Solution de sels métalliques

Les précurseurs pour la solution de sels métalliques sont le nitrate d'aluminium nonahydraté  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99,9 %, Sigma-Aldrich) et le nitrate d'yttrium hexahydraté  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,9 % Alfa-Aesar). La solution de sels métalliques a été préparée en respectant les conditions stœchiométriques nécessaires pour obtenir le composé YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), à savoir en respectant un ratio Y:Al de 3:5. La concentration en ions  $\text{Al}^{3+}$  est fixée à 0,15 M et celle d' $\text{Y}^{3+}$  à 0,09 M pour un volume de 100 mL. Le pH de la solution de sels métalliques est de 3. Ces conditions établies par Li *et al.* [80] n'ont pas été modifiées au cours de ce travail.

Des mesures par spectrométrie à torche plasma, ICP (Inductively Coupled Plasma, ICP-OES Vista Pro Varian), ont été réalisées afin de vérifier le ratio Y:Al dans la solution de nitrates (tableau 11).

	Y (mg/L)	Y (mol/L)	Al (mg/L)	Al (mol/L)	Ratio Y:Al
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$	138,657	0,00156	66,8142	0,00248	0,63

Tableau 11 : Analyse chimique par ICP d'une solution de nitrates  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$

Le ratio Y:Al déterminé à partir des mesures par ICP est de 0,63, ce qui correspond à 5 % près au ratio théorique de 0,6. L'erreur de 5 % est attribuée au cumul des incertitudes associées au prélèvement des solutions à analyser et également à la calibration (2 % d'erreur sont admis pour réaliser la courbe de calibration). La mesure est une moyenne de 3 répliquas en admettant une erreur inférieure à 1 %.

## II. Influence des conditions de synthèse sur l'obtention d'une poudre pure et peu agglomérée

### 1. Nature de l'agent précipitant

L'influence de la nature de l'agent précipitant, c'est-à-dire de l'AHC ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 98 %, Alfa-Aesar) ou de l'AW ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , ACS Reagent 28-30 %, Sigma-Aldrich), lors de la synthèse d'une poudre de YAG par co-précipitation a été étudiée. La température de décomposition de l'AHC étant de  $36^\circ\text{C}$ , les synthèses avec l'AHC ont été réalisées dans un bain-marie d'eau glacée ( $T \approx 6-7^\circ\text{C}$ ) pour limiter cette décomposition. Les synthèses avec AW ont été réalisées à température ambiante. Le volume de solution d'agent précipitant à 1,5 M est de 160 mL [80].

L'évolution du pH et celle de la nature des phases formées après calcination d'une heure à  $1100^\circ\text{C}$  ont été comparées pour chaque agent précipitant (tableau 12). Trois cas sont à distinguer selon le pH :

- **pH non contrôlé** : le pH initial de la solution est celui de l'agent précipitant, l'ajout de la solution de sels métalliques au cours de la précipitation entraîne la diminution du pH de la solution.
- **pH constant** : le pH initial de la solution est celui de l'agent précipitant. L'ajout simultané de la solution de sels métalliques et d'un excès de solution d'agent précipitant permet de conserver un pH constant au cours de la précipitation.
- **pH initial modifié** : le pH initial de la solution d'agent précipitant est modifié par ajout d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). La précipitation a lieu à un pH plus faible.

Agent précipitant	Contrôle du pH	Phases présentes après calcination
AHC	pH non contrôlé (8→7,72)	YAG + YAM + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
AHC	pH constant (8)	YAG + YAM + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
AHC	pH initial modifié (7,3→6,9)	YAG
AW	pH non contrôlé (11,82→10,44)	YAG

Tableau 12 : Etude des phases obtenues après calcination de 1 h à 1100 °C en fonction de la nature de l'agent précipitant et du pH du milieu de synthèse

La précipitation par une solution d'AW entraîne la formation d'un gel translucide avant calcination, tandis que la précipitation par une solution d'AHC entraîne la formation d'une suspension blanche. Généralement, l'apparition d'un gel est caractéristique de la formation du composé AlO(OH). Un composé de YAG pur, sans phases secondaires, a été obtenu après calcination du précurseur de YAG synthétisé par précipitation inverse en utilisant l'un ou l'autre des deux agents précipitants soit à  $pH_{initial} = 7,3$  pour une solution d'AHC soit à  $pH_{initial} = 11,8$  pour une solution d'AW.

Les rendements de ces deux synthèses ont été comparés, pour des volumes de solutions initiales identiques égaux à 100 mL pour la solution de sels métalliques et 160 mL pour la solution d'agent précipitant. Les masses de poudres de YAG pur, sans phases secondaires, obtenues après calcination sont similaires pour l'AHC et pour l'AW et de l'ordre de 1,5 g, soit un rendement de près de 84 %.

Des analyses thermiques ATG-ATD (STA 449 F3 Jupiter, Netzsch) menées sous air reconstitué (20 % O<sub>2</sub> + 80 % N<sub>2</sub>) ont été réalisées sur ces deux précurseurs, synthétisés à partir d'AHC ou d'AW, de la température ambiante à 1500 °C, afin de comparer leur comportement au cours de la calcination. Les analyses ont été effectuées dans des creusets en alumine avec une rampe de montée en température fixée à 10 °C/min. Les résultats sont présentés figure 37.

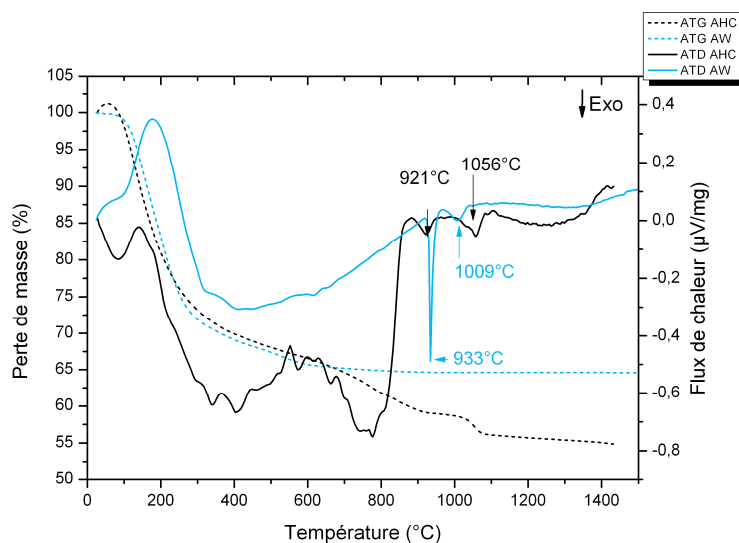


Figure 37 : ATG-ATD sous air des précurseurs obtenus par co-précipitation inverse réalisées à pH = 7,3 pour l'AHC et à pH = 11,8 pour l'AW



Dans le cas d'une **synthèse avec AW**, une perte totale de masse d'environ 35 % est observée jusqu'à 600 °C. Une première perte de masse de 25 % intervient entre la température ambiante et 250 °C puis une deuxième de 10 % jusqu'à 600 °C. La courbe ATD présente un pic endothermique à 200 °C puis deux pics exothermiques à 933 °C et 1009 °C repérés figure 37.

Dans le cas d'une **synthèse avec l'AHC**, la perte de masse totale jusqu'à 1050 °C est de 45 %. Une première perte de masse de 25 % apparaît entre la température ambiante et 250 °C, une deuxième et une troisième plus faibles de 10 % et 7 % respectivement entre 250 °C et 900 °C et finalement une perte de masse de 3 % à 1050 °C. La courbe ATD présente un premier pic endothermique à 135 °C puis une succession de pics entre 300 °C et 800 °C. Deux pics exothermiques sont finalement observés à 921 °C et 1056 °C comme indiqué sur la figure 37.

Les deux courbes ATG des synthèses effectuées avec AHC et AW se superposent jusqu'à la température de 600 °C, avec une perte de masse identique et la présence d'un pic endothermique associé. Afin de déterminer à quels phénomènes correspondent les pics exothermiques observés dans les deux cas, des calcinations d'une minute sous air ont été réalisées à différentes températures pour les deux systèmes. Les diffractogrammes RX (Bruker AXS SA D8 Advance) sont présentés figure 38 pour la synthèse utilisant AW et figure 39 pour la synthèse menée avec AHC.

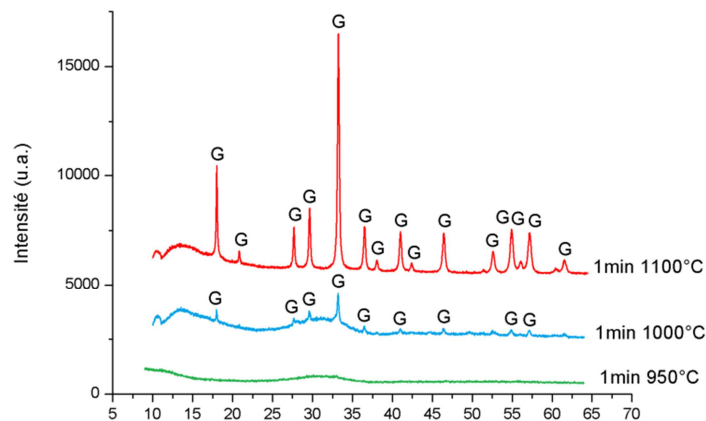


Figure 38 : Diffractogrammes RX de poudres synthétisées avec AW à pH = 11,8 et calcinées pendant 1 min à 950 °C, 1000 °C et 1000 °C

Dans le cas d'une **synthèse en présence d'AW**, le système reste amorphe jusqu'à 950 °C. La phase YAG est indexée après calcination à 1000 °C, la poudre n'est alors que partiellement cristallisée. A 1100 °C, la cristallisation en YAG est achevée. Le premier pic exothermique, observé à 933 °C sur l'ATD, est donc attribué à la formation de YAG amorphe, le second à 1009 °C à sa cristallisation. Des études réalisées sur la transformation du kaolin ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) en mullite ( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mettent également en évidence un pic ATD exothermique fin et intense précédant la cristallisation ; il est attribué à la formation d'une phase amorphe ou mal cristallisée à partir de laquelle une phase spinelle

se développe avant la mullite [107]. Selon ces auteurs, la réaction est trop brutale pour être due à une réaction entre corps cristallisés et la formation de mullite passerait par un effondrement du réseau du métakaolin.

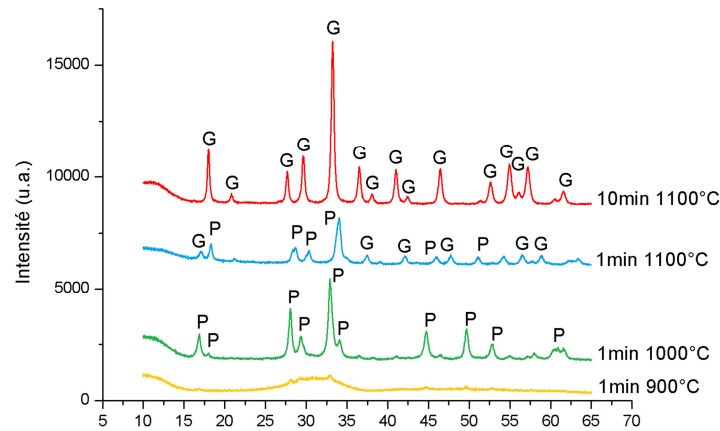


Figure 39 : Diffractogrammes RX de poudres synthétisées avec AHC à pH = 7,3 et calcinées pendant 1 min à 900 °C, 1000 °C et 1100 °C et 10 min à 1100 °C

Dans le cas d'une **synthèse en présence d'AHC**, le système est amorphe jusqu'à 900 °C. En revanche, à 1000 °C, la phase YAP est observée et à 1100 °C un mélange de phase YAG et de phase YAP est présent. La phase YAG seulement est synthétisée après 10 min de calcination à 1100 °C. Les deux pics exothermiques observés à 921 °C et 1056 °C sur l'ATD correspondent donc respectivement à la formation de YAP et de YAG.

Outre des mécanismes de formation distincts, les caractéristiques de la poudre de YAG sont différentes (tableau 13). La taille des cristallites des phases YAG, déterminée à l'aide du logiciel Topas, est de 108 nm lorsque l'AW est utilisé contre 36 nm avec de l'AHC. La formation de la phase YAG ayant lieu à plus basse température avec de l'AW, les cristallites de YAG ont eu d'avantage le temps de croître. Le taux de microdistorsions est également important dans le cas d'une synthèse avec AW malgré une température de calcination élevée (1100 °C) pour un YAG formé dès 1000 °C. En revanche, pour la poudre synthétisée avec AHC, comme la phase YAG se forme à plus haute température à partir d'une phase déjà bien cristallisée, celle-ci ne présente pas un taux de microdistorsions de structure beaucoup plus important.

Li *et al.* [80] ont montré que l'état d'agglomération de la poudre de YAG dépendait de la nature du précurseur de YAG qui a été calciné. Or les résultats ATG laissent penser que des précurseurs de YAG différents ont été formés (pertes de masse et températures distinctes). Les poudres de YAG calcinées à partir de précurseurs carbonates conduisent à des poudres de YAG moins agglomérées que celles obtenues à partir de précurseurs hydroxydes. Des analyses BET (SA 3100 Surface Area Analyser Beckman Coulter) (tableau 13) ainsi que des observations MEB (Zeiss DSM 982 Gemini) (figure 40) du YAG ont donc été réalisées sur les poudres synthétisées à partir des différents agents précipitants.

La taille des cristallites après 10 min de calcination à 1100 °C a été déterminée pour les deux agents précipitants à l'aide du logiciel Topas d'après les diffractogrammes RX.

Le diamètre des particules pour la méthode BET a été calculé à l'aide de l'équation 10:

$$\phi_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (10)$$

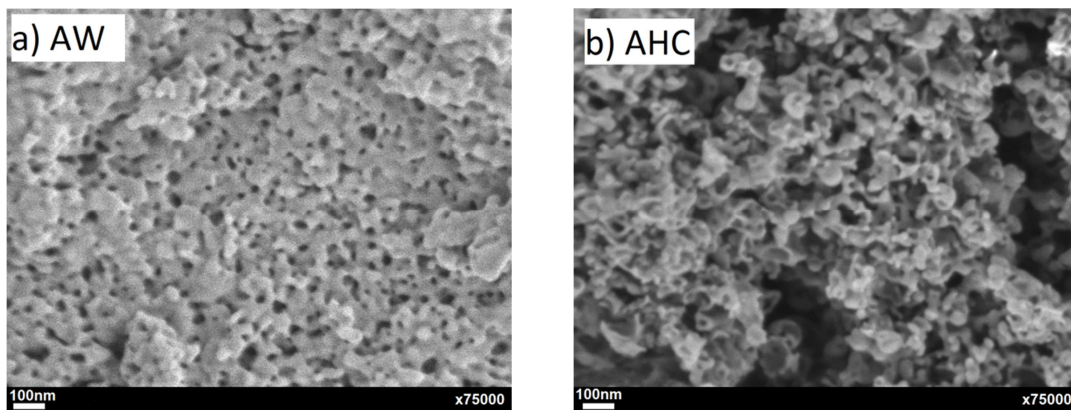
$\phi_{BET}$  : Diamètre moyen des particules ( $\mu\text{m}$ )

$S_{BET}$  : Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

$\rho$  : Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\phi_{BET}$ (nm)	$\phi_{DRX}$ (nm)	Taux de microdistorsions
<b>AHC</b> 10 min 1100 °C	28	48	36	0,416
<b>AW</b> 10 min 1100 °C	6	212	108	0,424

**Tableau 13 :** Mesure des surfaces spécifiques par BET et détermination du taux de contraintes à l'aide du logiciel Topas à partir des diffractogrammes RX pour des poudres synthétisées avec AHC à pH = 7,3 et avec AW et calcinées 10 min à 1100 °C



**Figure 40 :** Images MEB des échantillons synthétisés avec (a) AW et avec (b) AHC à pH = 7,3 et calcinés 10 min à 1100 °C

La poudre synthétisée avec AW est plus agglomérée que la poudre synthétisée avec AHC.

Ainsi, l'AHC est retenu pour la suite de l'étude puisque son utilisation en tant qu'agent précipitant permet à la fois d'obtenir une poudre pure sans phases secondaires à pH = 7,3 mais également de limiter l'agglomération des particules après calcination.

## 2. Méthode de séchage

La méthode de séchage pouvant jouer un rôle sur la dispersion des poudres [100], différentes méthodes ont été testées afin de déterminer celle limitant le plus leur agglomération après calcination :

- séchage par lyophilisation (Christ-Alpha 2-4 LD Plus) à - 83 °C, sous vide, pendant 14 h
- séchage à température ambiante, sous air, pendant 14 h
- séchage à 60 °C, sous air, pendant 14 h

Les différents séchages ont été testés sur le même précipité, après qu'il ait été lavé à l'éthanol. La surface spécifique des poudres après une calcination de 10 min à 1100 °C a été mesurée à l'aide de la méthode BET (tableau 14).

	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Ø <sub>BET</sub> (nm)
<b>Lyophilisation</b>	28	48
<b>T ambiante</b>	26	51
<b>T = 60 °C</b>	26	51

Tableau 14 : Surfaces spécifiques de poudres séchées par différentes méthodes (lyophilisation T=-83°C, 60°C et température ambiante) et calcinées pendant 10 min à 1100°C

Les méthodes de séchage testées dans notre cas ne semblent pas influencer sur l'état d'agglomération des poudres après calcination. Cependant, contrairement aux travaux de Gong *et al.* [100], la lyophilisation a été menée sur le précipité séparé du solvant de lavage après centrifugation et non sur une suspension. La lyophilisation d'une « pâte » plutôt qu'une suspension ne permet probablement pas de limiter autant l'agglomération et pourrait expliquer les valeurs similaires des surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET pour les différentes méthodes de séchage. Pour la suite de l'étude, les précipités seront séchés par lyophilisation.

## 3. Conditions de calcination

Afin de définir la température de calcination conduisant à la formation d'une poudre de YAG pur sans phases secondaires, un même précipité a été calciné sous air à différentes températures, comprises entre 200 et 1100 °C, durant 1 à 10 min. La rampe de montée en température a été fixée à 10 °C/min.

Les composés obtenus ont été caractérisés par DRX afin d'identifier les phases présentes (figure 41).

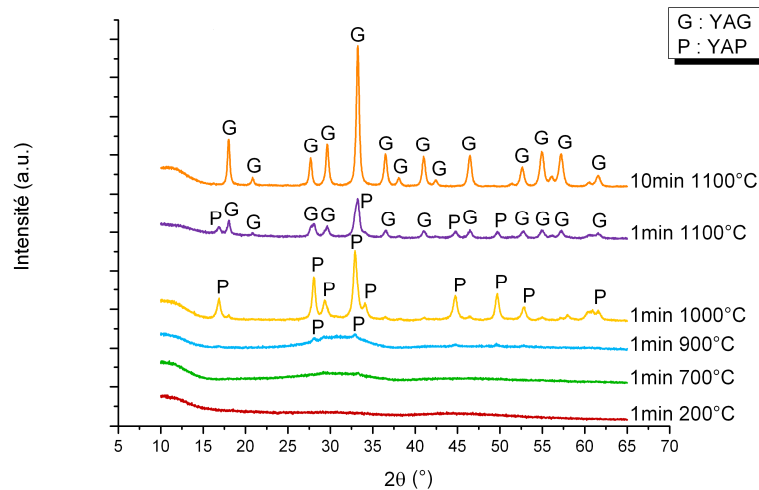


Figure 41 : Diffractogrammes RX d'un précipité calciné sous air entre 200 °C et 1100 °C durant 1 min et à 1100 °C pendant 10 min

La présence de halos de diffusion sur les diffractogrammes du précipité calciné à 200 °C et 700 °C sont caractéristiques d'une phase amorphe. A partir de 900 °C, des pics de faible intensité sont indexés comme étant la phase hexagonale YAP. A 1000 °C, seule la phase YAP est observée. A 1100 °C, après 1 min de calcination, le système est composé d'un mélange des deux phases YAG et YAP. Ce n'est qu'à partir de 10 min de calcination que seule la phase YAG est observée. L'augmentation du temps de calcination à 1 h conduit à un affinement des pics de diffraction de la phase YAG, sans apparition de nouvelles phases secondaires, correspondant à l'augmentation de la taille des cristallites et, à la relaxation des contraintes ou à l'élimination de défauts structuraux (tableau 15).

	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Ø <sub>BET</sub> (nm)	Ø <sub>DRX</sub> (nm)	Taux de microdistorsions
<b>10 min 1100 °C</b>	28	48	36	0,416
<b>1 h 1100 °C</b>	30	43	49	0,298

Tableau 15 : Mesure des surfaces spécifiques par BET des poudres calcinées 10 min et 1 h à 1100 °C et évaluation du taux de défauts de structure à l'aide du logiciel Topas en prenant en compte l'ensemble du diffractogramme

En revanche, avec l'augmentation de la durée de calcination, la surface spécifique n'évolue quasiment pas. Elle était de 28 m<sup>2</sup>/g avec une taille de cristallites de 36 nm pour le précurseur calciné 10 min à 1100 °C contre 30 m<sup>2</sup>/g et une taille de 49 nm pour le précurseur calciné 1 h.

Les observations MEB de ces poudres confirment pourtant que la calcination a entraîné la croissance des particules et la formation de cous entre les particules en raison d'un début de frittage (figure 42). La poudre calcinée 1 h est par conséquent moins agglomérée.

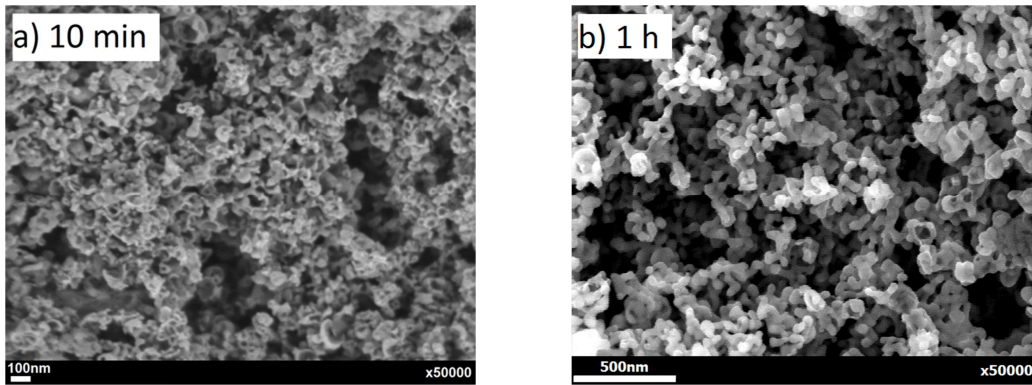


Figure 42 : Images MEB d'une poudre synthétisée à pH=7,3 et calcinée à 1100°C pendant 10 min (a) et 1 h (b)

Une étude dilatométrique (Netzsch DIL 402C) a été réalisée sur la poudre calcinée 10 min à 1100 °C et celle calcinée 1 h à 1100 °C afin de déterminer laquelle présentait la meilleure aptitude au frittage (figure 43). La dilatométrie a été réalisée sous argon de la température ambiante à 1550 °C avec une rampe de montée en température de 10 °C/min. La densité après dilatométrie a été évaluée par la méthode d'Archimède (tableau 16).

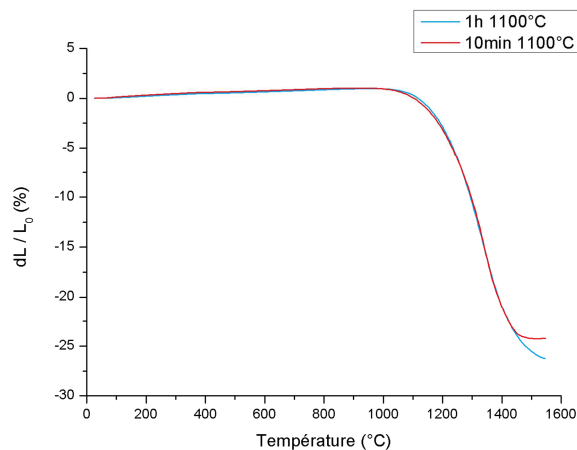


Figure 43 : Etude dilatométrique de poudres de YAG calcinées pendant 10 min et pendant 1 h à 1100 °C

	T début frittage	T fin frittage	Densité finale
<b>10 min 1100 °C</b>	1000 °C	1510 °C	92,1
<b>1 h 1100 °C</b>	1000 °C	>1550 °C	92,8

Tableau 16 : Températures caractéristiques de frittage d'après les courbes dilatométriques et évaluation des densités après dilatométrie des poudres calcinées à 1100 °C pendant 10 min et 1 h

Les deux poudres présentent un comportement au frittage similaire avec une température de début de frittage située autour de 1100 °C et une cinétique de frittage identique ; seule la température de fin de frittage est différente avec une température plus basse pour la poudre calcinée 10 min. Les densités mesurées après dilatométrie sont équivalentes. Cependant, la poudre calcinée 10 min a atteint une

limite de densification à 92,1 % et ne semble plus densifiable au-delà de 1510 °C tandis que la poudre calcinée 1 h présente une densité de 92,8 % alors que la densification n'est pas achevée.

Pour l'étude du frittage, développée dans le chapitre 3, les précipités seront donc calcinés à 1100 °C pendant 1 h.

### III. Rôle du pH

#### 1. pH initial de l'agent précipitant

Le paragraphe II.1 a mis en évidence que le succès de la synthèse dépendait du pH initial de la solution d'AHC et que sa valeur de 7,3 n'était pas celle généralement évoquée dans la littérature. Il a été noté que lorsque l'AHC n'a jamais été en contact avec l'air ambiant (« AHC neuf »), la synthèse de YAG s'effectue à pH = 8 comme annoncé dans la littérature [90, 92]. C'est seulement lorsque l'AHC est partiellement décomposé (AHC « ancien ») que la valeur du pH de la solution doit être abaissée sous peine de favoriser la formation de phases secondaires (YAM, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Le pH de la solution d'agent précipitant a été acidifié par ajout d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich 69 %). L'ajout de HNO<sub>3</sub> provoque une déstabilisation de la solution d'agent précipitant en neutralisant une partie des ions hydrogénocarbonates (équations 12 et 13) qui ont été libérés par la dissolution de l'agent précipitant (équation 11).



La déstabilisation de la solution d'AHC s'accompagne d'un dégagement gazeux de CO<sub>2</sub>. Cependant, après quelques secondes, le pH remonte en raison des équilibres (14) et (15) dans lesquels interviennent les espèces H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.



En effet, ces deux équilibres vont être déplacés dans le sens droite-gauche d'après la loi Le Châtelier, c'est-à-dire dans le sens de formation d'espèces moins acides que  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ). Le pH peut remonter jusqu'à sa valeur initiale (pH = 8) après quelques secondes. Par conséquent, la précipitation doit commencer immédiatement après l'ajout d'acide nitrique.

L'influence du pH de la solution d'AHC « ancien » sur la nature des phases obtenues après calcination, a ainsi pu être suivie par DRX (figure 44).

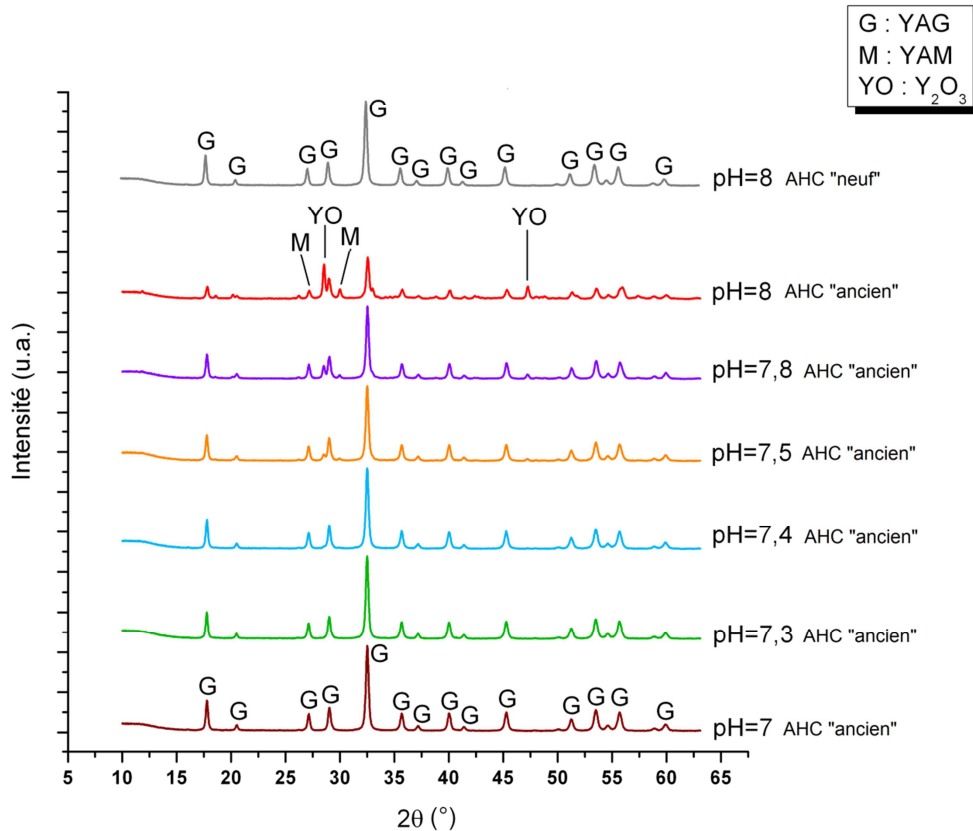


Figure 44 : Diffractogrammes RX de poudres synthétisées avec un AHC « ancien » entre pH=7 et 8 et un AHC « neuf » à pH=8 et calcinées pendant 10 min à 1100 °C

Dans le cas d'un **AHC « neuf »**, seule la phase YAG est identifiée après calcination pour une synthèse effectuée à pH = 8.

Dans le cas d'un **AHC « ancien »**, pour des valeurs de **pH comprises entre 7 et 7,4**, seule la phase YAG est identifiée par DRX après calcination. A noter que plus le pH est faible, moins la quantité de poudre synthétisée est importante. Pour des valeurs de **pH situées entre 7,5 et 8**, deux phases intermédiaires, plus pauvres en aluminium, sont formées : le YAM et l'oxyde d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Avec l'augmentation du pH jusqu'à 8, l'intensité des pics de diffraction de ces deux phases augmente régulièrement laissant supposer que la proportion de ces mêmes phases augmente également dans le système.



L'état d'hydratation de l'agent précipitant ainsi que son état de décomposition, jouent donc un rôle majeur dans la régulation du pH au début de la synthèse. Afin de produire la plus grande quantité de poudre tout en conservant exclusivement la phase YAG, la valeur du pH initial de l'AHC a donc été fixée à 7,3 pour la suite de l'étude. Ce pH ne doit pas excéder la valeur de 7,4 au cours de la précipitation pour éviter la formation de phases secondaires. Il faudra par conséquent être vigilant lors de l'ajout de la solution de nitrates (de pH = 3) à la solution d'agent précipitant afin de limiter les variations de pH.

### 2. Ajout des sels métalliques à la solution d'agent précipitant

La variation du pH au cours de l'ajout des sels métalliques dans la solution d'agent précipitant (AHC) a été mesurée. Cette variation dépendant de la vitesse d'ajout, elle a été étudiée pour deux vitesses : 0,8 et 5 mL/min (figure 45).

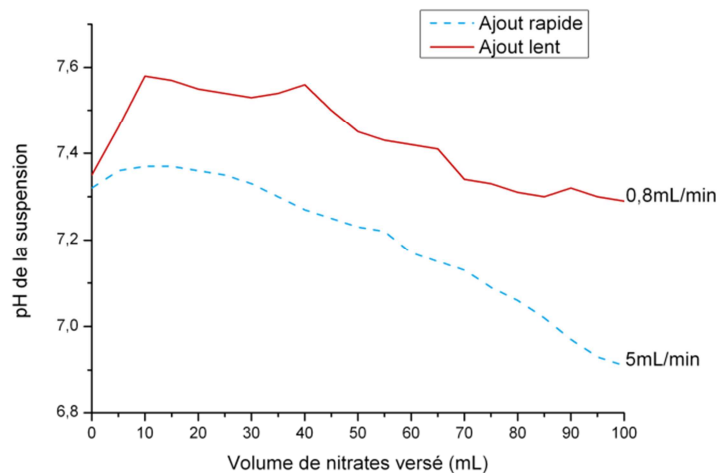


Figure 45 : Variation du pH de la suspension en fonction du volume de solution de sels métalliques ajouté pour deux vitesses d'addition 0,8 et 5 mL/min

Lors d'un **ajout rapide des nitrates** ( $\approx 5$  mL/min) dans la solution d'agent précipitant, le pH diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur de 6,9 pour 100 mL de solution de sels métalliques versée.

En parallèle, lorsque **l'ajout des nitrates est lent** ( $\approx 0,8$  mL/min), le pH remonte dans un premier temps rapidement jusqu'à la valeur de 7,6 puis diminue de manière irrégulière jusqu'à la valeur de 7,3.

L'analyse par DRX des deux poudres obtenues après calcination à 1100 °C pendant 10 min est présentée figure 46.

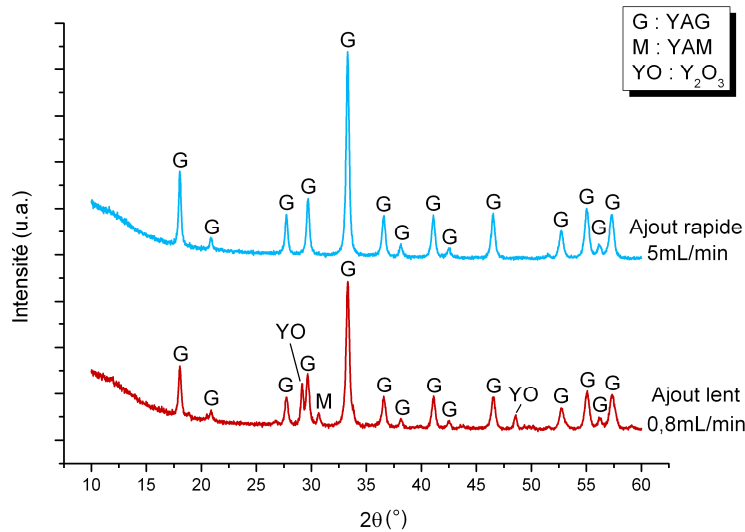


Figure 46 : Diffractogrammes RX de poudres synthétisées avec différentes vitesses d'ajout des nitrates dans la solution d'agent précipitant : 0,8 et 5 mL/min après calcination 1 h à 1100 °C

Les diffractogrammes RX révèlent pour un ajout rapide (5 mL/min) la présence uniquement de YAG. En revanche, pour un ajout lent (0,8 mL/min) les phases secondaires YAM et  $Y_2O_3$  sont formées en plus de la phase YAG. Bien qu'à la fin de l'addition, le pH se soit stabilisé à une valeur inférieure à 7,4, la formation de phases secondaires n'a pas pu être évitée. Il apparait donc essentiel de maintenir le pH en dessous de 7,4 tout au long de la précipitation.

Comme le pH de la solution d'agent précipitant a tendance à remonter après l'ajout de  $HNO_3$ , la vitesse d'ajout des nitrates doit donc être relativement rapide pour que la stabilisation de la solution d'agent précipitant ne l'emporte pas et donc que le pH ne dépasse pas la valeur critique de 7,4 définie au paragraphe B.III.1 afin d'obtenir une poudre de YAG pur sans phases secondaires.

### 3. Maturation

Une fois la précipitation réalisée, la suspension obtenue reste en solution pendant le temps de maturation afin d'homogénéiser la taille des particules dans le système ; l'agitation magnétique est coupée mais la solution reste dans un bain-marie d'eau glacée. La suspension sédimente. Le pH est mesuré dans le surnageant et dans le dépôt au cours de la maturation. Le pH du surnageant remonte jusqu'à 8 en quelques minutes dû à l'excès d'AHC restant en solution contrairement à celui du dépôt. L'évolution de ce dernier a été suivie au cours de la maturation pendant 120 min (figure 47).

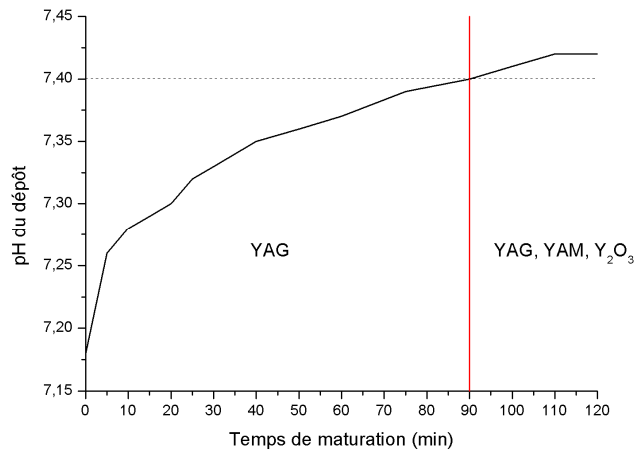


Figure 47 : Evolution du pH du dépôt au cours du temps de maturation

La courbe présentée figure 47 montre que le pH du dépôt augmente de manière très rapide de 7,15 à 7,27 après 10 min de maturation, puis plus lentement pour atteindre la valeur de pH = 7,40 au bout de 90 min. Au-delà de ce temps de maturation, le pH dépasse la valeur critique de 7,4. D'après Sang *et al.*[108], cette remontée de pH correspond au remplacement de ligands hydroxo par des ligands carbonates dans le précipité entraînant ainsi l'augmentation de la concentration des ions OH<sup>-</sup> en solution.

L'analyse par DRX des phases présentes après calcination a été réalisée pour différents temps de maturation d'un même précipité (figure 48).

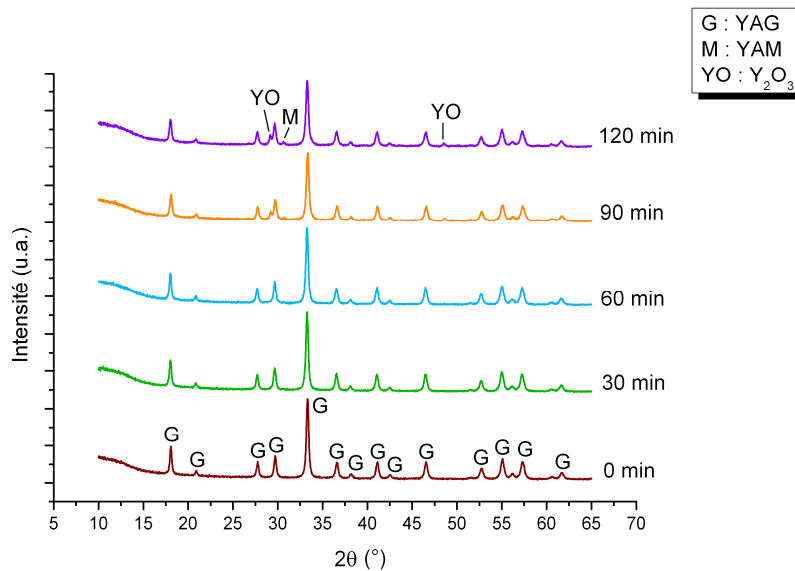


Figure 48 : Diffractogrammes RX d'une poudre synthétisée à pH=7.3 avec des temps de maturation compris entre 0 et 120 min et calcinée pendant 10 min à 1100 °C

Les diffractogrammes RX mettent en évidence, pour des temps de maturation compris **entre 0 et 60 min**, la présence de la seule phase YAG. Lorsque le temps atteint **90 et 120 min**, les phases secondaires YAM et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont identifiées en plus du YAG. La proportion de ces phases secondaires augmente avec la durée du temps de maturation.

Lorsque l'agitation magnétique est maintenue pendant le temps de maturation, le surnageant et le dépôt sont mélangés. Le pH de la suspension remonte jusqu'à 8. Les phases obtenues après calcination sont le YAG, le YAM et  $Y_2O_3$ .

Il apparaît donc essentiel de maintenir également le pH inférieur à 7,4 tout au long de l'étape de maturation. Le temps de maturation ne devra pas, par conséquent, dépasser 60 min.

#### 4. Changement d'échelle

Les conditions de synthèse de YAG définies dans les paragraphes précédents ne permettent de produire qu'une faible quantité de poudre, de 0,75 à 1,5 g. Or un échantillon fritté de  $\varnothing = 30$  mm et d'épaisseur 3 mm nécessite l'utilisation de 10 g de poudre. Afin d'augmenter la masse de poudre produite, il a été envisagé de transposer les conditions de synthèse à un volume réactionnel plus important. Le tableau 17 présente les quantités de poudre produites en fonction de la taille du bain.

Taille de bain	V nitrates (mL)	V AHC (mL)	Masse de poudre synthétisée (g)	Rendement (%)
Petit	50	80	0.75	84
Moyen	100	160	1.5	84
Grand	200	320	3	84

Tableau 17 : Masses de poudres produites en fonction du volume réactionnel

Quel que soit le volume réactionnel, le rendement est inchangé. En revanche, la comparaison des diffractogrammes RX des poudres synthétisées après calcination met en évidence la présence unique de YAG pour les petits et moyens volumes alors que les phases  $Y_2O_3$  et YAM se sont formées dans le cas du grand volume (figure 49).

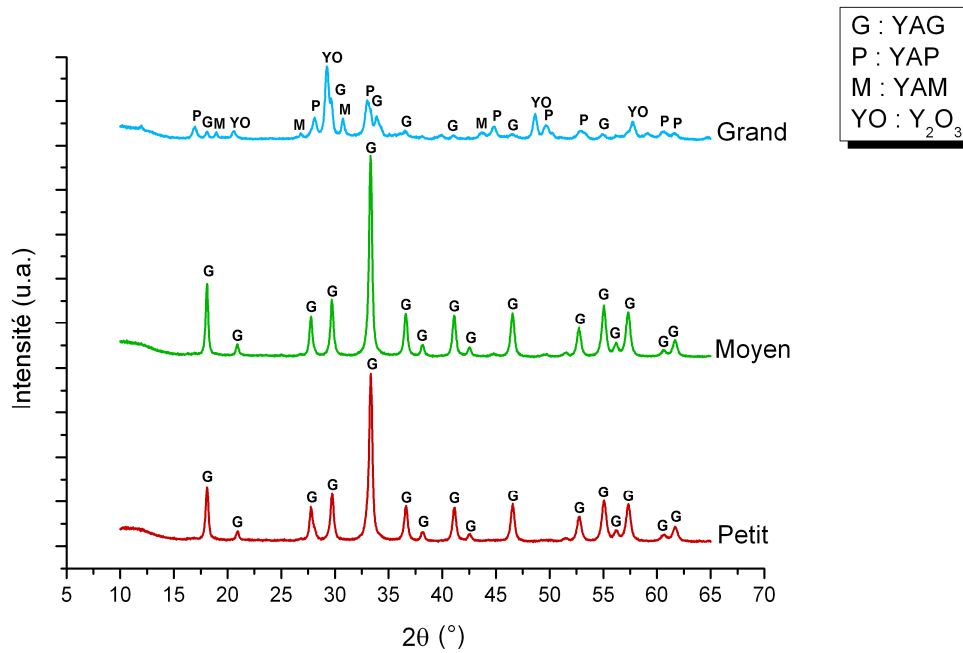


Figure 49 : Diffractogrammes RX de poudres calcinées 10 min à 1100 °C en fonction du volume de milieu réactif

La synthèse du YAG étant particulièrement sensible au pH, l'apparition de phases secondaires, lorsque le volume du milieu réactif devient trop important, pourrait s'expliquer par des variations locales de pH. En effet, les paramètres de l'agitation magnétique ne sont certainement plus adaptés à des volumes plus importants induisant des inhomogénéités chimiques. La quantité de poudre nécessaire pour le frittage est donc obtenue à partir de 7 synthèses.

## IV. Interprétation des résultats

### 1. Précipitation des ions $Al^{3+}$ et $Y^{3+}$ et rôle du pH

Le paragraphe précédent a montré l'importance du pH tout au long de la synthèse du YAG (du pH initial de l'AHC au pH de maturation). Le rôle crucial du pH a pour origine la redissolution du précurseur d'aluminium. Ce phénomène souvent cité dans la littérature a été tout d'abord vérifié avec nos conditions de synthèse (c'est-à-dire avec nos concentrations de sels métalliques). Pour cela, des dosages directs de la solution de sels métalliques ont été réalisés par la soude ou par de l'AHC afin de faire varier la composition du précipité.

Dans un premier temps, la solution de sels métalliques a été dosée par une solution de soude afin de faciliter la compréhension des mécanismes mis en jeu.

Une solution mixte composée de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de concentration  $[\text{Al}^{3+}] = 0,15 \text{ M}$  et  $[\text{Y}^{3+}] = 0,09 \text{ M}$  et de volume  $V_1 = 100 \text{ mL}$ , a été titrée par une solution de soude de concentration  $[\text{NaOH}] = 1 \text{ M}$ . En parallèle, pour faciliter l'interprétation de la courbe de titrage obtenue, une solution de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  de concentration  $[\text{Al}^{3+}] = 0,15 \text{ M}$  et de volume  $V_A = 100 \text{ mL}$  et une solution de  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de concentration  $[\text{Y}^{3+}] = 0,09 \text{ M}$  et de volume  $V_Y = 100 \text{ mL}$ , ont également été titrées dans les mêmes conditions.

L'évolution du pH, pour ces trois solutions, a été suivie au cours du titrage par pas de 0,5 mL de solution ajoutée (figure 50).

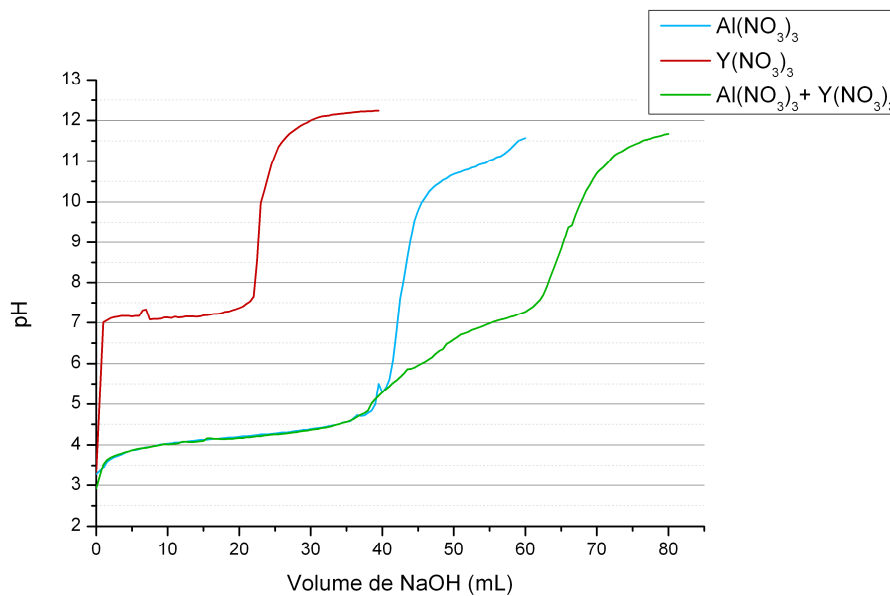


Figure 50 : Dosage par NaOH de solutions de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , de  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  et de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$  de volumes  $V = 100 \text{ mL}$

Le dosage relatif à l'ion  $\text{Al}^{3+}$  en solution comporte deux étapes [109] :

- Précipitation des ions  $\text{Al}^{3+}$  en  $\text{Al}(\text{OH})_3$  selon la réaction 16. La précipitation débute dès  $\text{pH} = 3,75$  et est terminée à  $\text{pH} = 7,5$ . 42 mL de NaOH ont été ajoutés à la solution contenant des ions  $\text{Al}^{3+}$  soit 6,7% de moins qu'attendu.



- Dissolution du composé  $\text{Al}(\text{OH})_3$  selon la réaction 17. Cette dissolution est complète lorsque 12 mL de NaOH supplémentaires sont ajoutés à la suspension, ce qui est cohérent avec la valeur théorique du volume de soude calculée.



En revanche, le dosage de l'ion  $Y^{3+}$  ne comprend qu'une seule étape :

- La précipitation de l'ion  $Y^{3+}$  en  $Y(OH)_3$  à partir de  $pH = 7$  selon la réaction 18 :



23 mL de NaOH ont été nécessaires, soit 14,8 % de moins qu'attendu. Contrairement à  $Al(OH)_3$ , le composé  $Y(OH)_3$  est stable et ne se redissout pas comme le confirme le diagramme de Pourbaix de l'yttrium dans l'eau à 25 °C [109].

A partir des résultats précédents, il apparaît que le dosage du mélange  $Al(NO_3)_3 + Y(NO_3)_3$  peut être décomposé en 3 phases :

- Seule la précipitation de  $Al(OH)_3$  a lieu jusqu'au premier point d'inflexion à  $V_{NaOH} \approx 40\text{mL}$ .
- Pour un volume de soude compris entre 40 et 60 mL,  $Y(OH)_3$  précipite, bien que le pH soit inférieur à 7. La précipitation de  $Y^{3+}$  est favorisée par la présence au sein de la solution du précipité  $Al(OH)_3$  [110].
- Pour un volume de soude supérieur à 60 mL, le pH de la suspension augmente brutalement, consécutivement à l'accumulation des ions  $OH^-$  dans la solution. Dans cette gamme de pH ( $> 7,5$ ),  $Al(OH)_3$  est censé se redissoudre.

Le dosage du mélange  $Al(NO_3)_3 + Y(NO_3)_3$  a été arrêté au niveau de 3 points caractéristiques de la courbe de titrage à 50, 73 et 120 mL de solution de soude ajoutée. Le précipité obtenu a été lavé, filtré, séché et calciné 1 h à 1100 °C. Les phases cristallines présentes après calcination ont été identifiées par DRX (figure 51).

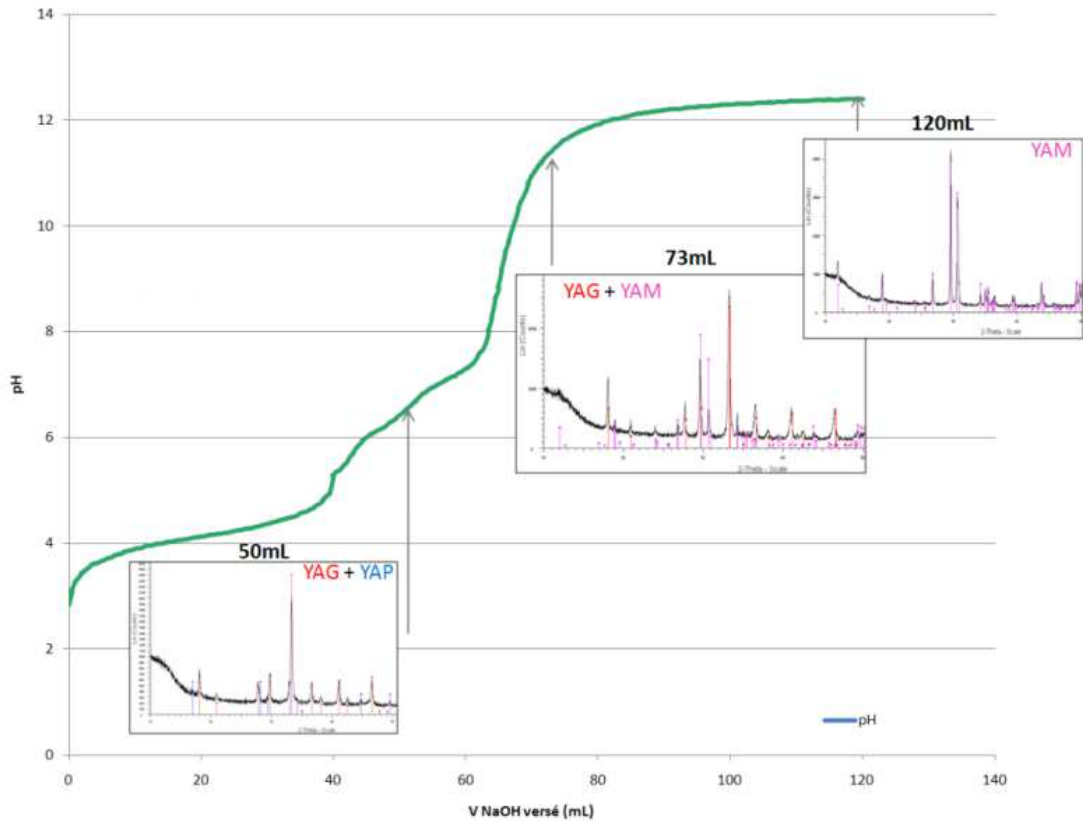


Figure 51 : Courbes de dosage d'une solution de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$  par NaOH et diffractogrammes RX des précipités calcinés pendant 10 min à 1100 °C

Pour **50 mL de soude versée**, le pH de la solution a atteint la valeur de 6,5. Les phases formées après calcination du précipité sont le YAG et le YAP, ce qui confirme que les ions  $\text{Y}^{3+}$  précipitent à un pH inférieur à 7 en présence du précipité de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . La présence de YAP traduit soit un défaut de Al suite à la dissolution de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , soit un défaut de Y car la quantité de NaOH versée est insuffisante pour faire précipiter l'ensemble des ions  $\text{Y}^{3+}$ . Dans le cas de cette dernière hypothèse, de l'alumine devrait être également présente après calcination. Cependant, comme la calcination à 1100°C n'est pas suffisante pour cristalliser  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cette phase, qui serait de toute façon à l'état amorphe, n'est pas observée sur le diffractogramme.

Pour **73 mL de soude versée**, le pH de la solution étant de 11, des phases moins riches en aluminium sont formées comme le YAM. Dans ce cas, l'hypothèse la plus probable est que le précipité  $\text{Al}(\text{OH})_3$  s'est en partie dissous.

Pour **120 mL de soude versée**, la seule phase identifiée après calcination est le YAM. Bien que le volume de NaOH versé soit largement suffisant pour faire précipiter l'ensemble des cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  et dissoudre le précipité de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , une partie du précipité de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ne se dissout pas. La raison pourrait en être que le précipité de  $\text{Y}(\text{OH})_3$  recouvrant celui de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  de manière à former une structure cœur-coquille, ce dernier est donc moins accessible aux ions  $\text{OH}^-$ .



La même étude a été réalisée en remplaçant la solution de soude par une solution d'AHC (AHC « ancien ») de concentration 1,5 M (figure 52).

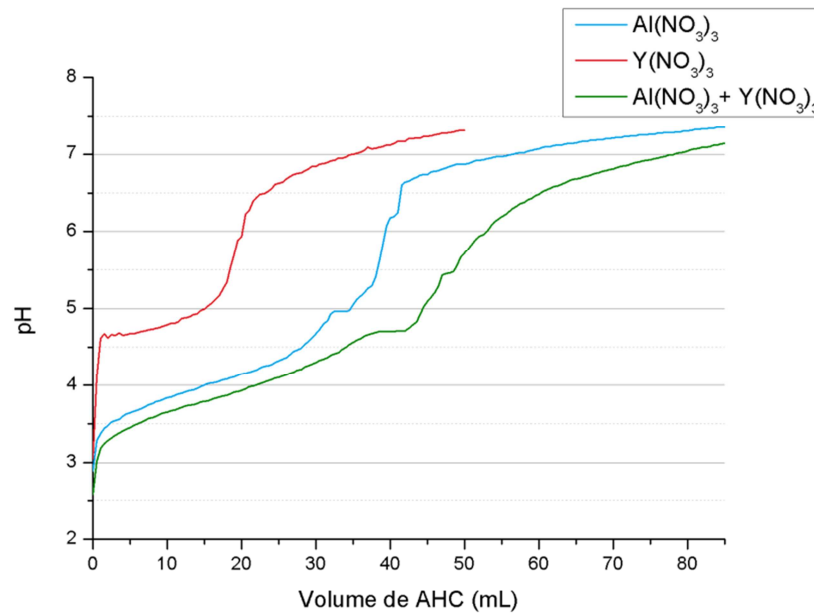
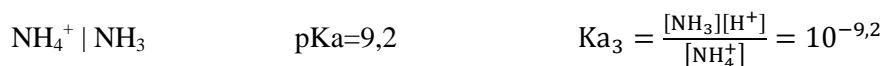


Figure 52 : Dosage par AHC de solutions de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , de  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  et de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$  de volumes  $V = 100 \text{ mL}$

La précipitation de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  par l'AHC commence à  $\text{pH} = 3,5$ ,  $\text{pH}$  légèrement inférieur à celui d'une précipitation par la soude. Le plateau observé à  $\text{pH} = 5$ , à partir d'un volume de 32 mL d'AHC, correspond à la formation d'un gel probablement  $\text{AlOOH}$ . Au-delà de 35 mL d'AHC versé, le gel se redissout et le  $\text{pH}$  augmente jusqu'à la valeur de 7,3. En revanche, la précipitation de l'ion  $\text{Y}^{3+}$  commence à  $\text{pH} = 4,6$  dans le cas d'une précipitation par l'AHC contre  $\text{pH} = 7$  lors de l'utilisation de soude.

La précipitation par l'AHC conduit à l'abaissement du  $\text{pH}$  auquel les deux espèces,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  précipitent simultanément. Le phénomène de précipitation différentielle observé lors d'un dosage avec  $\text{NaOH}$  est limité. De plus, le précurseur de YAG n'est plus simplement un mélange d'hydroxydes ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ), d'autres précurseurs pouvant se former suite à la présence dans la solution de groupements  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$  en concentrations non négligeables comparées à  $\text{OH}^-$ .

Dans la solution, la concentration en agent précipitant est  $[\text{AHC}] = 1,5 \text{ M}$ , la relation de conservation de la matière suivante peut donc être écrite :



$$1,5 = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

$$1,5 = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{Ka_1Ka_2} + \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{Ka_1} + [CO_3^{2-}]$$

Détermination de la concentration en ions  $CO_3^{2-}$  en fonction du pH soit  $[CO_3^{2-}] = f([H^+])$  :

$$1,5 = [CO_3^{2-}] * \left( \frac{[H^+]^2}{Ka_1Ka_2} + \frac{[H^+]}{Ka_1} + 1 \right)$$

$$[CO_3^{2-}] = 1,5 * \frac{Ka_1Ka_2}{Ka_1Ka_2 + Ka_2[H^+] + [H^+]^2}$$

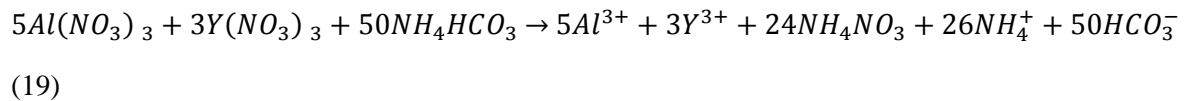
Donc à  $pH = 8$ ,  $[H^+] = 10^{-8}$  :

$$[CO_3^{2-}] = 5,8.10^{-3} M$$

$$[OH^-] = 10^{-6} M$$

La concentration en ions  $CO_3^{2-}$  étant supérieure à la concentration en ions  $OH^-$ , les ligands pourront être de types carbonato plutôt qu'hydroxo.

D'après les quantités de réactifs introduits, la réaction globale peut s'écrire :



Les nitrates sont neutralisés par une partie des ions  $NH_4^+$  pour former du nitrate d'ammonium  $NH_4NO_3$ . Les ions  $NH_4^+$  restent cependant présents dans la solution en large excès. Ils sont même l'espèce majoritaire dans le domaine de pH considéré pour la précipitation.

Le titrage du mélange  $Al(NO_3)_3+Y(NO_3)_3$  a été arrêté en 4 points de la courbe en fonction du volume d'AHC ajouté (40, 70, 100 et 120 mL) et le précipité obtenu a été lavé, filtré, séché puis calciné 1 h à 1100 °C. Les phases cristallines présentes après calcination ont été identifiées par DRX (figure 53).

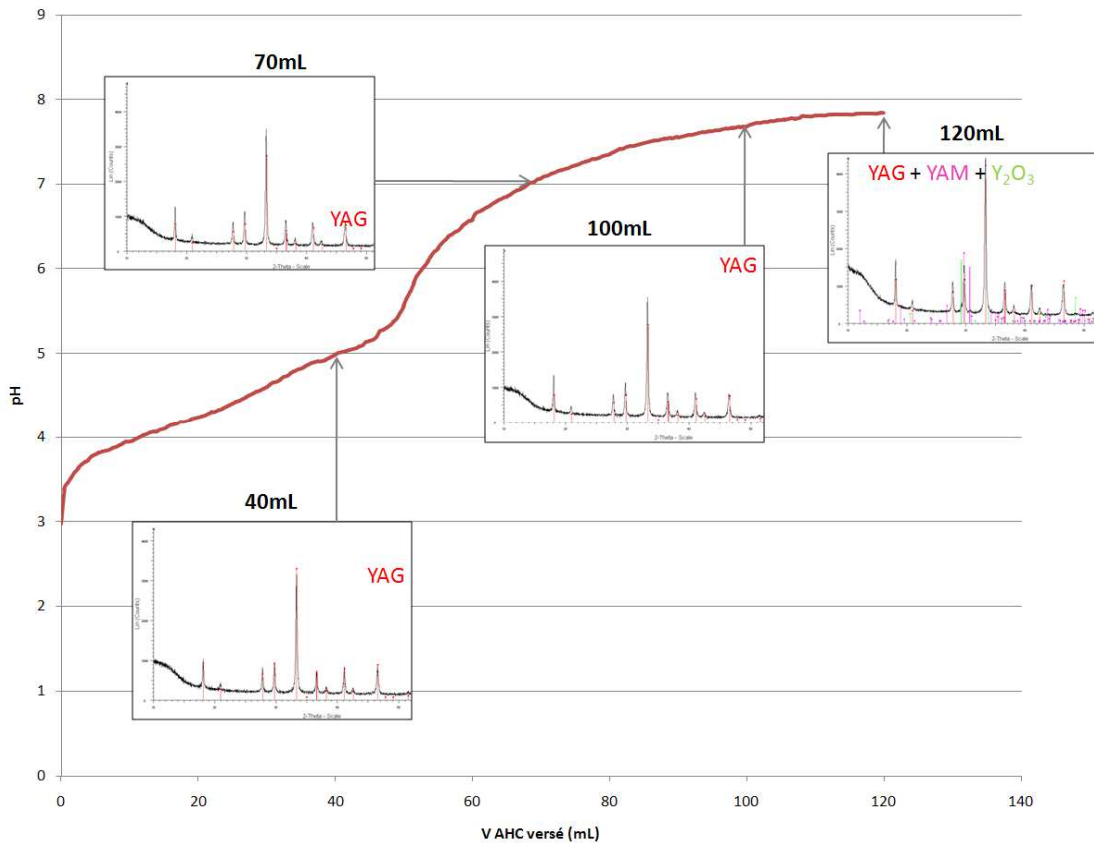


Figure 53 : Courbe de dosage d'une solution de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$  par l'AHC et diffractogrammes RX des précipités calcinés pendant 10 min à 1100 °C

Un précipité apparaît à partir de 35 mL d'AHC versé, ce qui correspond au début de précipitation de l'ion  $\text{Y}^{3+}$  dans l'AHC à  $\text{pH} = 4,6$ . A 45 mL d'AHC versé un gel apparaît, dû à la formation d' $\text{AlOOH}$ . Pour un pH compris entre 3 et 7,4, seule la phase YAG est indexée sur le diffractogramme après calcination. Cependant il y a certainement de l'alumine à l'état amorphe dans le système puisque la précipitation de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  commence dès  $\text{pH} = 3,5$  tandis que l'ion  $\text{Y}^{3+}$  ne précipite qu'à partir de  $\text{pH} = 4,6$ . Lorsque le pH dépasse la valeur de 7,4, deux phases secondaires sont mises en évidence : YAM et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . L'apparition de ces phases ne peut que s'expliquer par une dissolution du précurseur d'aluminium qui conduit à un défaut d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans le système. D'ailleurs, cette dissolution peut être totale dans le cas d'une synthèse à  $\text{pH} = 8$  avec un temps de maturation de 24 h. Le diffractogramme RX d'un tel précipité après calcination ne met en effet en évidence que de l'oxyde d'yttrium (figure 54).

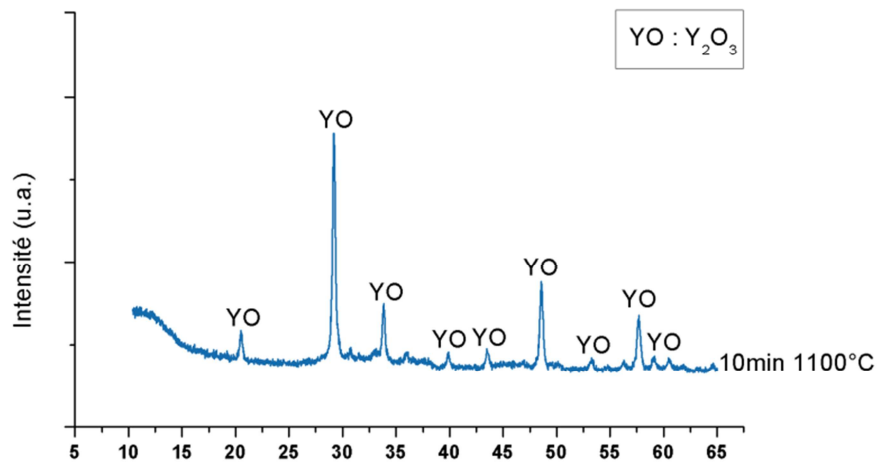


Figure 54 : Diffractogramme RX d'une poudre de YAG synthétisée à pH = 8 avec un temps de maturation de 24 h et calcinée 10 min à 1100 °C

Des analyses ICP de surnageants provenant de synthèses à pH = 7,3 et pH = 8, ont montré que le ratio Y:Al est plus faible dans le surnageant d'une synthèse réalisée à pH = 8, mettant en évidence une plus forte concentration en ions  $Al^{3+}$  (tableau 18).

	Y (mg/L)	Y (mol/L)	Al (mg/L)	Al (mol/L)	Ratio Y:Al
<b>Surnageant pH = 7,3</b>	1,494	$1,68 \cdot 10^{-5}$	0,158	$5,85 \cdot 10^{-6}$	2,88
<b>Surnageant pH = 8</b>	5,162	$5,81 \cdot 10^{-5}$	1,093	$4,05 \cdot 10^{-5}$	1,43

Tableau 18 : Mesure de la proportion de Y et Al dans le surnageant pour des synthèses réalisées à pH = 8 et pH = 7,3

Quels que soient le précurseur d'aluminium formé (hydroxyde, carbonate) et sa morphologie, il n'est pas stable comme celui de l'yttrium et se dissout au-delà de pH = 7,4 entraînant une déviation du ratio Y:Al et, ainsi, favorisant la formation de phases secondaires appauvries en  $Al_2O_3$  comme les phases YAM et YAP.

En limitant la précipitation différentielle des deux cations métalliques, la redissolution du précurseur d'aluminium est facilitée, du fait de l'absence de précipité sous la forme cœur-coquille comme avec la soude.

## 2. Décomposition de l'agent précipitant

Lors de l'ouverture d'un nouveau pot d'AHC, la synthèse de YAG sans phases secondaires est réalisée à pH = 8, c'est-à-dire sans modification du pH initial. Lorsque les synthèses sont effectuées à l'aide d'un AHC « ancien », le pH de la solution d'AHC doit systématiquement être abaissé à pH = 7,3. L'AHC se décompose probablement au contact de l'air, à la température ambiante. Cette décomposition partielle est un point important à considérer pour le succès de la synthèse et pourtant, nous n'avons pas trouvé de travaux en traitant dans la littérature. Diverses analyses ont été réalisées sur l'AHC pour comprendre ses mécanismes de décomposition.

Tout d'abord, le dosage de l'AHC (1,5 M) provenant d'un pot « neuf » et d'un pot « ancien » par de la soude a été réalisé ; il conduit à des courbes qui ne se superposent pas (figure 55).

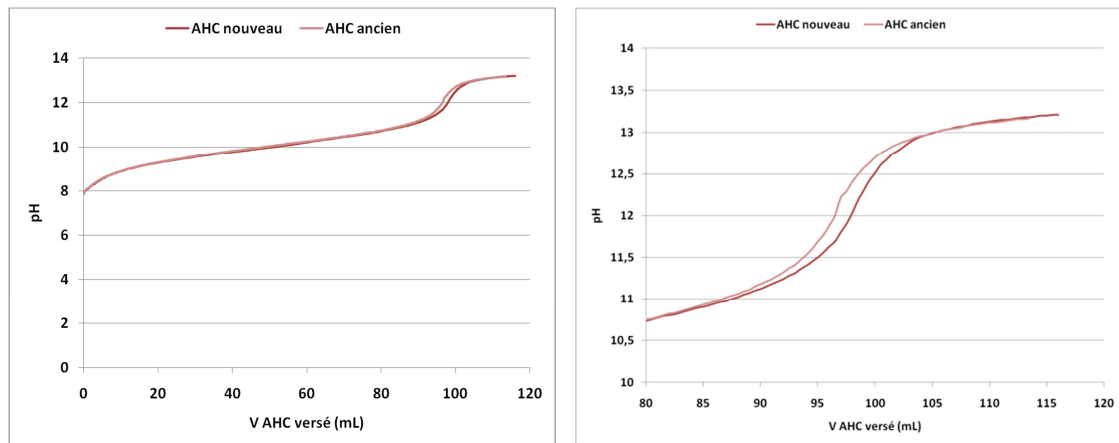
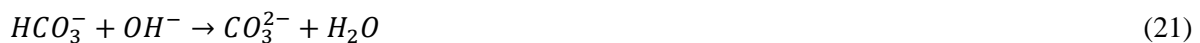


Figure 55 : Dosage par la soude d'un pot "neuf" d'AHC et d'un pot "ancien" pour  $V_{AHC} = 160$  mL et  $[AHC] = 1,5$  M

Dans les deux cas, un seul saut de pH est observé ; en effet, les acidités de  $NH_4^+$  et  $HCO_3^-$  étant proches, ces deux ions sont dosés simultanément.



Il apparait que la quantité du composé mixte ( $NH_4^+ + HCO_3^-$ ) est plus faible dans le pot « ancien » mais cette expérience ne nous dit pas quelle espèce,  $NH_4^+$  et/ou  $HCO_3^-$ , est en défaut.

L'évolution d'une masse donnée d'AHC, laissée à l'air ambiant, a ensuite été étudiée. Elle diminue linéairement avec le temps (figure 56). La température et le degré d'hygrométrie de l'air au moment de la mesure ont également été relevés, tout comme la masse d'une coupelle de référence pour éliminer un éventuel effet de déviation de la balance.

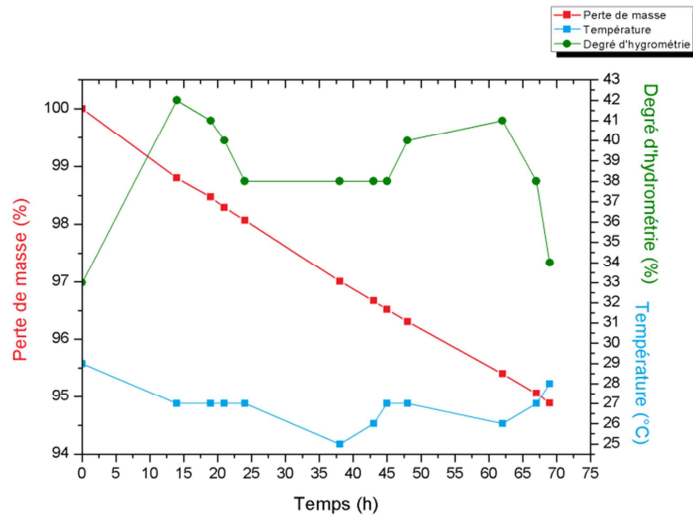


Figure 56 : Perte de masse d'une poudre d'AHC laissée à l'air libre en fonction du temps, de la température et du degré d'hygrométrie

L'analyse de la phase gazeuse dégagée au cours de la mesure par spectrométrie de masse a montré qu'à la température ambiante, et sous faible pression partielle d'air, de l'ammoniaque  $NH_3$ , du  $CO_2$  et de l' $H_2O$  s'étaient dégagés (figure 57).

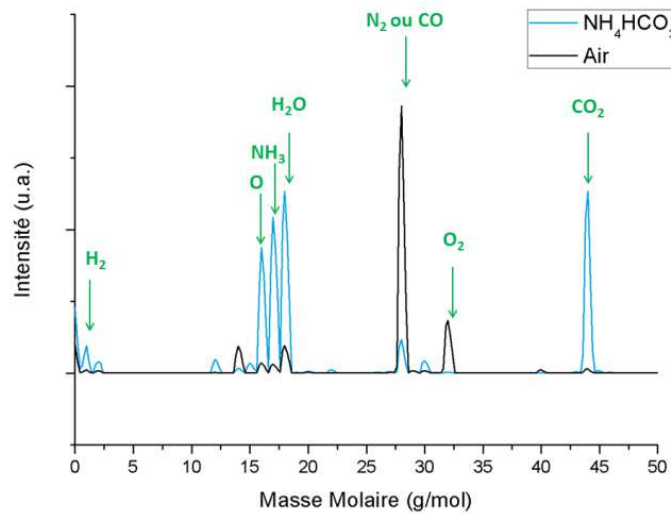
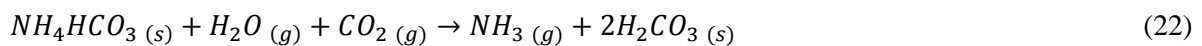


Figure 57 : Spectrométrie de masse de la phase gazeuse d'AHC sous pression partielle d'air à température ambiante

L'AHC se décomposerait sous air, à température ambiante, en absorbant  $CO_2$  et  $H_2O$  pour former de l'acide carbonique  $H_2CO_3$ .



### 3. Evolution du précurseur de YAG au cours de la calcination

Le pH joue un rôle non seulement sur la pureté du YAG (présence ou non de phases secondaires) mais également sur la composition chimique du précurseur. La perte de masse mesurée lors de la décomposition du précurseur de YAG diffère en effet de celle observée par Li *et al.* [80] alors que le protocole de synthèse défini dans cette thèse est inspiré de ses travaux. Cette perte de masse est 10 % plus faible d'une part et se termine à 1050 °C au lieu de 900 °C d'autre part.

La décomposition du précurseur de YAG au cours de la calcination a donc été étudiée en menant en parallèle les analyses suivantes :

- une analyse des phases cristallisées par DRX (figure 41),
- une analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (figures 58),
- une analyse thermique par ATG-ATD couplée à une spectrométrie infrarouge (figure 59).

Dans le paragraphe B.II.3., l'analyse par DRX au cours de la calcination a mis en évidence la formation d'une phase intermédiaire, le YAP, à 900 °C. Cette phase se transforme totalement en YAG à partir de 1050 °C. La synthèse de YAG n'est donc pas directe contrairement à ce que Li *et al.* [80] avaient observé.

La formation d'une phase secondaire au cours de la calcination doit être associée à une évolution des groupements chimiques présents dans le précurseur de YAG. L'analyse par FTIR (Bruker Tensor 27) (figure 58) a été effectuée sur des échantillons provenant d'un même précurseur de YAG synthétisé avec de l'AHC « ancien » et calciné à différentes températures pendant 1 min et à 1100 °C pendant 10 min. Les échantillons ont été préparés en formant des pastilles composées d'un mélange de 10 mg d'échantillon et 100 mg de KBr.

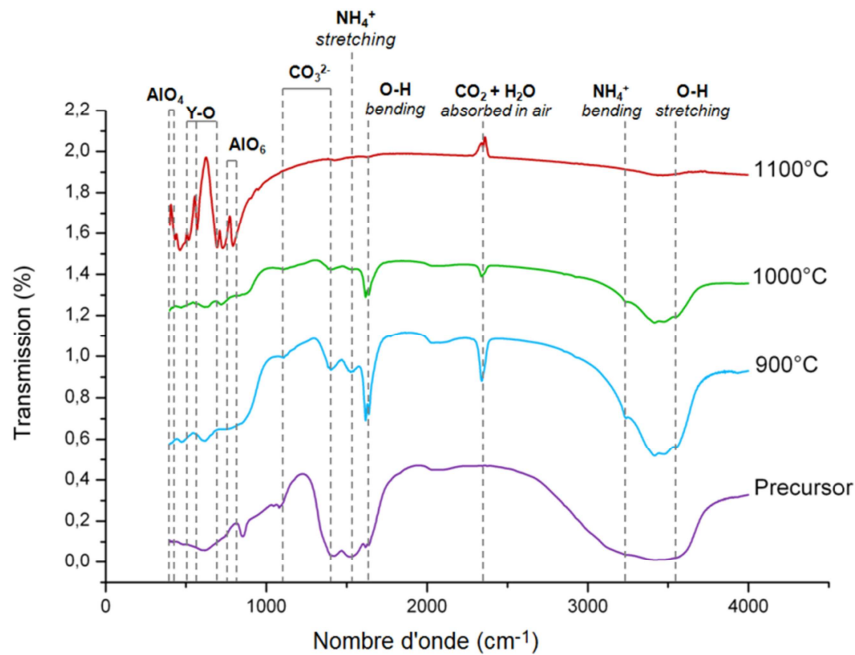


Figure 58 : Spectres infrarouge d'un précurseur de YAG non calciné et de précurseurs calcinés pendant 1 min à 900 °C et 1000 °C et pendant 10 min à 1100 °C

Pour un précurseur de YAG non calciné, plusieurs bandes de vibration sont observées sur le spectre infrarouge. Les larges bandes à  $3444\text{ cm}^{-1}$  et  $1640\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations des liaisons O-H. Les bandes à  $860\text{ cm}^{-1}$  et  $1430\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux groupements carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ . La bande à  $1520\text{ cm}^{-1}$  est attribué au groupement ammonium  $\text{NH}_4^+$ . L'intensité de ces bandes diminue progressivement avec la température de calcination pour disparaître à  $1100\text{ °C}$ . Dans le cas du précurseur calciné 1 h à  $1100\text{ °C}$ , de nouvelles bandes apparaissent dans la région  $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des liaisons métal-oxygène Al-O et Y-O. Les bandes à  $740$  et  $810\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de l'octaèdre  $\text{AlO}_6$ . Les bandes à  $470$  et  $440\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation du tétraèdre  $\text{AlO}_4$ . Finalement les bandes à  $700$ ,  $590$  et  $530\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux liaisons Y-O. La bande à  $2360\text{ cm}^{-1}$  correspond à la différence de  $\text{CO}_2$  présent dans l'atmosphère, entre la mesure de référence et la mesure de l'échantillon.

La spectrométrie IR (Bruker) couplée à l'ATG-ATD (STA 449C, Netzsch) a permis d'identifier les espèces gazeuses se dégageant lors de la calcination :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , ainsi que les températures auxquelles ces dégagements ont lieu (figure 59).



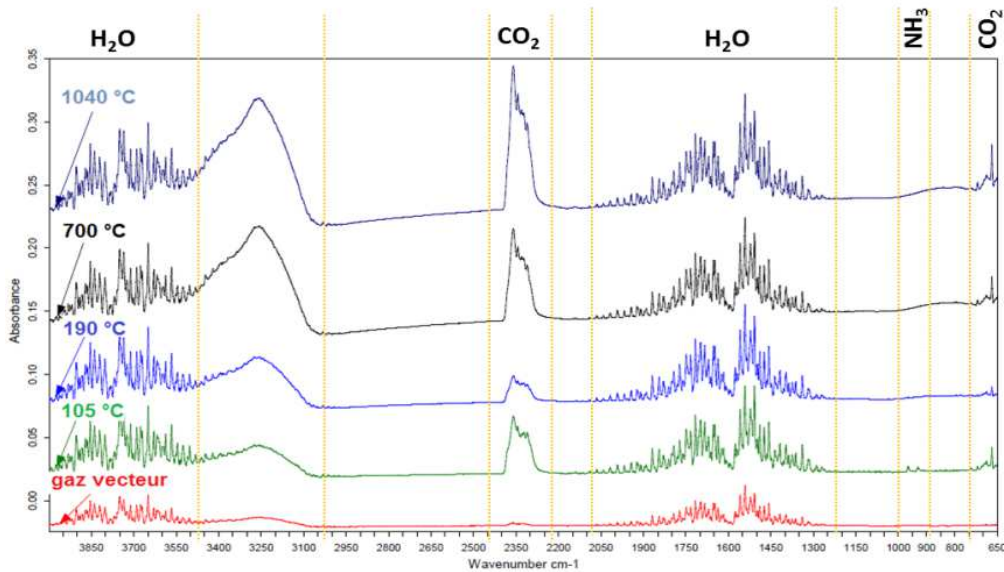


Figure 59 : Spectres IR enregistrés à différentes températures lors de l'analyse ATG d'un précurseur de YAG

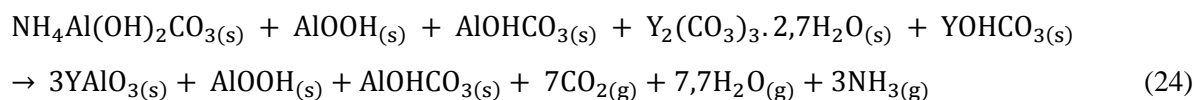
Le premier pic endothermique, observé à 135 °C sur la courbe ATD (figure 37), qui correspond à une perte de masse  $\Delta m \approx 10\%$  est associé à la perte des groupements  $\text{NH}_3$  et à la déshydratation du système. Dans le domaine de température 200 – 850 °C, la perte de masse  $\Delta m \approx 17\%$  est attribuée à l'élimination des groupements  $\text{OH}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Le pic exothermique à 1057 °C, attribué à la formation de YAG, est associé à une perte de masse  $\Delta m \approx 3\%$  qui correspond à un dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{H}_2\text{O}$ .

D'après la littérature [80], les **précipités d'aluminium et d'yttrium** peuvent prendre différentes formes :

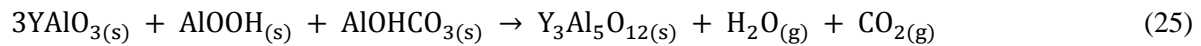
- $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s})$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})(\text{s})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{s})$  pour l'aluminium
- $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ,  $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{s})$  pour l'yttrium.

Le précurseur de YAG est certainement composé d'un mélange de ces espèces.

Après **calcination à 900°C**,  $3\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  et  $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3 + \text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$  réagissent entre eux pour former la phase YAP. La réaction produit un dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$ . L'aluminium restant est présent dans une phase amorphe sous forme  $\text{AlOOH}$  et  $\text{AlOHCO}_3$ .



Finalement, vers **1057°C**, la phase YAP réagit avec la phase amorphe composée des deux hydroxydes d'aluminium pour former la phase YAG.



La réaction produit un dégagement gazeux de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.

L'étude des mécanismes réactionnels a mis en évidence l'influence du pH de réaction sur la formation de phases secondaires après calcination. En effet, un pH de synthèse trop élevé (> 7,4) entraîne une dissolution partielle du précurseur d'aluminium et donc la formation de phases secondaires appauvries en aluminium (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et YAM). Il est donc nécessaire de contrôler rigoureusement le pH tout au long de la synthèse. L'étude de la décomposition thermique du précurseur obtenu après précipitation révèle la formation d'une phase intermédiaire au cours de la calcination, le YAP. Du YAG pur est finalement obtenu à partir de 1100 °C.

### C. Caractéristiques de la poudre synthétisée

Les travaux menés dans la partie B ont permis de déterminer un protocole de synthèse conduisant à la production de YAG sans phases secondaires. La précipitation doit avoir lieu à pH = 7,3 et le précurseur de YAG ainsi obtenu doit ensuite être calciné 1 h à 1100 °C. Les lots de poudre (à raison de 1,5 g par synthèse), destinés à être frittés dans le chapitre suivant, ont été plus finement caractérisés. Dans un premier temps, la poudre synthétisée a été observée par microscopie électronique en transmission (HT JEOL-JEM 2100) (figure 60).

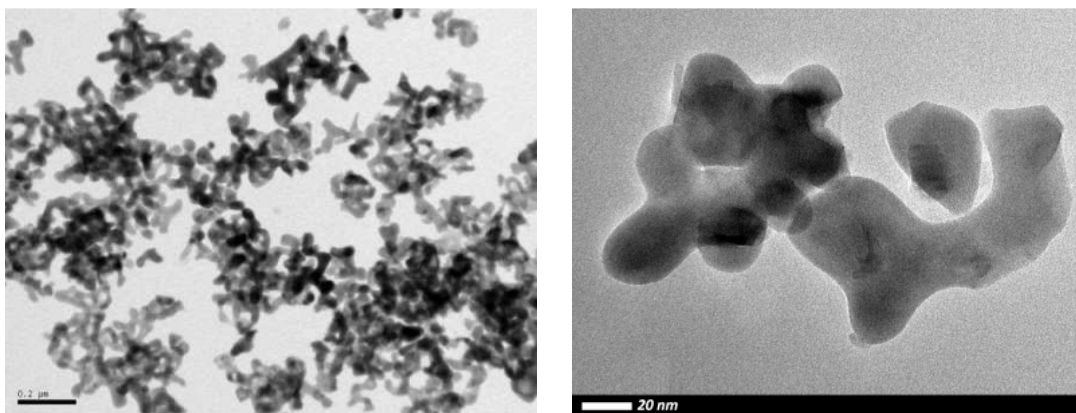


Figure 60 : Images MET d'une poudre de YAG synthétisée à pH=7,3 et calcinée pendant 1 h à 1100 °C

La répartition en taille des particules est homogène et comprise entre 40 et 80 nm, les particules sont peu agglomérées. Un début de frittage est toutefois observé avec l'apparition de « cous » entre les particules élémentaires.

L'analyse EDS (Princeton Gamma Tech, Avalon) révèle la composition chimique élémentaire suivante (tableau 19) :

	Y	Al	O	Mg
<b>Expérimental (%at)</b>	17	22	61	traces
<b>Théorique (%at)</b>	15	25	60	0

Tableau 19 : Analyse EDS d'une poudre synthétisée à pH=7,3 et calcinée pendant 1 h à 1100 °C

La composition chimique déterminée par EDS, à l'incertitude de mesure près, correspond aux valeurs théoriques pour le YAG. Cependant, l'analyse met en avant la présence de magnésium (Mg) à l'état de traces. Des analyses EDS ont donc été menées sur les sels métalliques et l'agent précipitant afin d'en déterminer l'origine (figure 61).

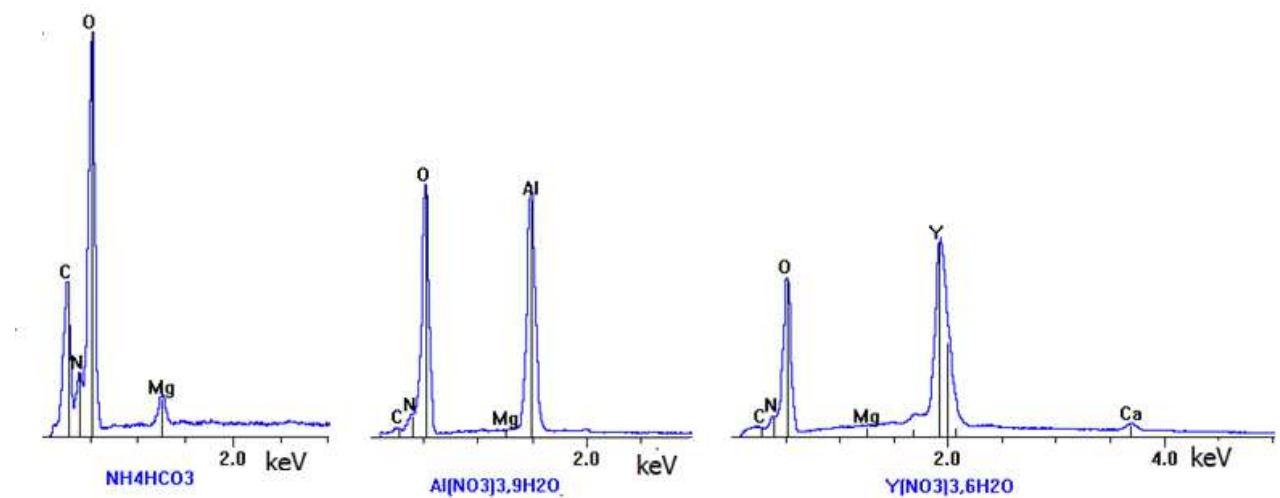


Figure 61 : Analyse EDS de l'agent précipitant  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  et des sels métalliques  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Les analyses EDS menées sur les sels métalliques ne révèlent aucune pollution par du Mg. En revanche, la présence de calcium dans le nitrate d'aluminium a été identifiée. L'agent précipitant contient du Mg.

La présence d'impuretés dans la poudre peut entraîner la formation de centres colorés après frittage. Mais ces impuretés peuvent également former des phases secondaires. Des poudres synthétisées avec de l'AHC de pureté analytique ont été frittées par SPS. Les céramiques obtenues étaient transparentes avec des zones blanches. Ces zones blanches correspondent à des zones où la lumière est fortement diffusée. La microstructure à l'intérieur de ces zones a donc été observée par MEB (figure 62).

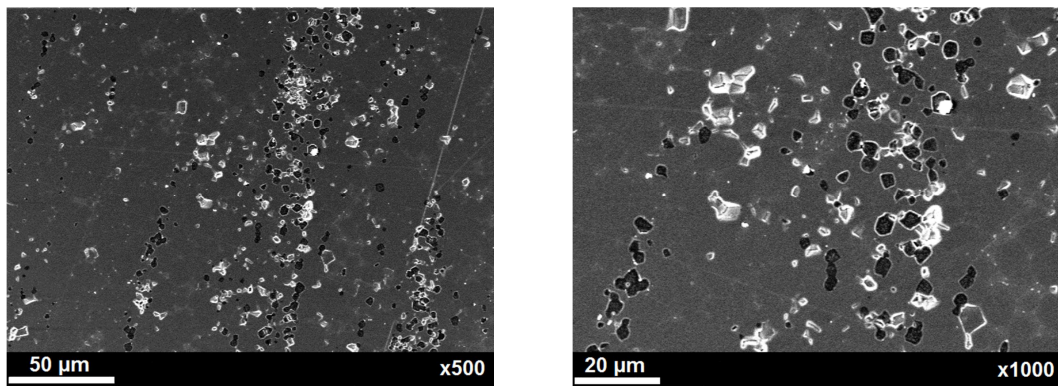


Figure 62 : Images MEB d'une céramique de YAG élaborée à partir de poudre synthétisée

Les observations microstructurales révèlent la présence d'une phase secondaire, apparaissant sombre. Des cartographies EDS ont donc été réalisées à l'intérieur de cette phase sombre afin d'en déterminer sa nature (figure 63).

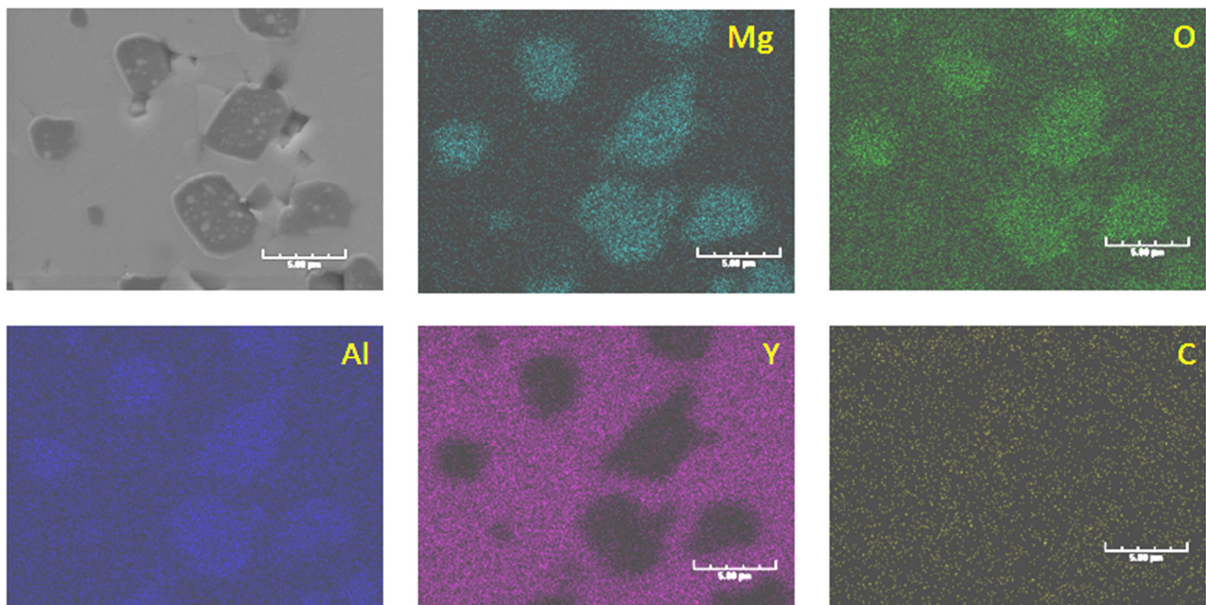


Figure 63 : Analyse EDS de différentes espèces (Mg, O, Al, Y et C) d'une céramique frittée à partir de poudre synthétisée

Les analyses révèlent la présence d'une phase secondaire composée de magnésium, d'aluminium et d'oxygène. Ceci laisse penser à la formation d'une phase de type spinelle  $MgAl_2O_4$ . Dans la suite de l'étude, l'utilisation d'un agent précipitant de pureté supérieure à 98 % a permis l'élimination du magnésium.

Une analyse par microdiffraction a également été réalisée par MET (figure 64).

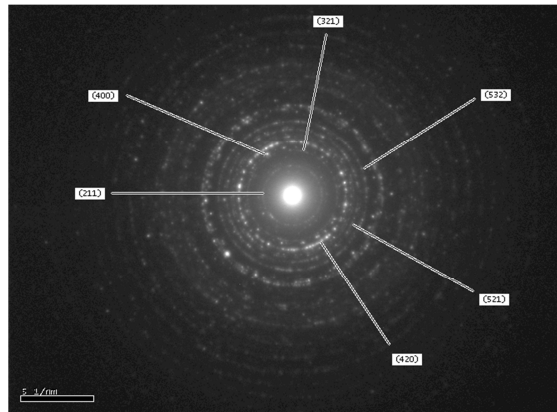


Figure 64 : Cliché de microdiffraction d'une poudre de YAG synthétisée à pH=7,3 et calcinée pendant 1 h à 1100°C

En indexant les différentes familles de plans (hkl), le paramètre de maille a été calculé à l'aide de la relation suivante pour les structures cubiques :

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (26)$$

Sur le cliché de microdiffraction, seules les familles de plans (hkl) correspondant à la structure cristallographique du YAG sont indexées. Le paramètre de maille déterminé expérimentalement,  $a_{\text{exp}} = 12,0092 \text{ \AA}$ , est très proche du paramètre de maille théorique du YAG,  $a_{\text{YAG}} = 12,0089 \text{ \AA}$ , donné dans la fiche ICDD 00-033-040 et de groupe d'espace Ia-3d.

En vue de comparer le spectre relatif à une poudre de YAG synthétisée et celui obtenu sur un monocristal de YAG, une analyse FTIR a été réalisée (figure 65).

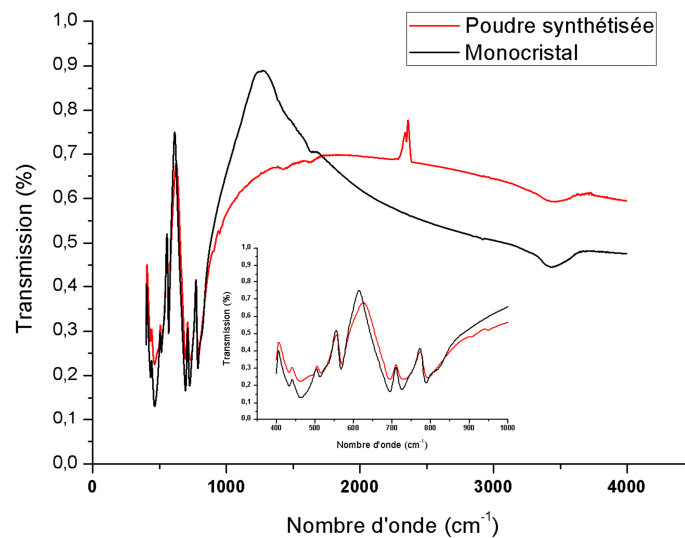
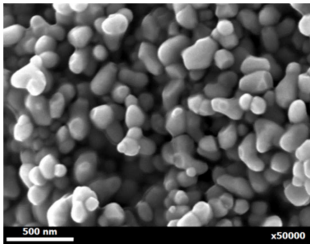
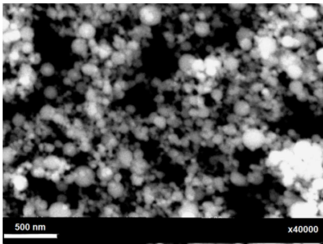
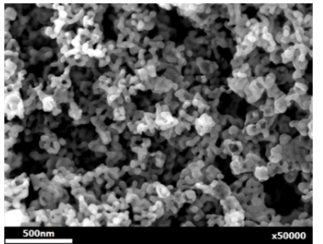


Figure 65 : Spectres infrarouge d'un monocristal de YAG et d'une poudre de YAG synthétisée à pH=7,3 et calcinée pendant 1 h à 1100 °C

Les spectres IR du monocristal et de la poudre synthétisée se superposent dans la région 400 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui confirme la formation de YAG. Les bandes correspondant aux liaisons Al-O, Y-O et Y-O-Al sont absorbées aux mêmes longueurs d'onde. Le pic observé à 2360  $\text{cm}^{-1}$  correspond au  $\text{CO}_2$  atmosphérique.

Les caractéristiques microstructurales de la poudre synthétisée ont été comparées à des poudres commerciales produites par les sociétés Baikowski [111] et Nanocerox [112] (tableau 20). Les données concernant la poudre Nanocerox ont été relevées d'après le fournisseur.

	YAG Baikowski	YAG Nanocerox	YAG synthétisé
<b>Surface spécifique (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	9,4	20	30
<b><math>\text{Ø}_{\text{BET}}</math> (nm)</b>	140	66	43
<b>MEB</b>			
<b><math>\text{Ø}_{\text{MEB}}</math> (nm)</b>	180	<i>Pas d'information</i>	30-50
<b><math>\text{Ø}_{\text{DRX}}</math> (nm)</b>	95		49

**Tableau 20 : Comparaison des caractéristiques microstructurales de la poudre de YAG synthétisée et de poudres commerciales**

Il apparaît que les grains sont plutôt monocristallins dans la poudre synthétisée et polycristallins pour la poudre Baikowski. La poudre synthétisée présente une microstructure proche de celle proposée par la société Nanocerox à savoir une surface spécifique élevée associée à une taille de particules inférieure à 100 nm. Même si les caractéristiques microstructurales de la poudre proposée par Nanocerox sont plus proches de celles de la poudre synthétisée dans cette étude, c'est la poudre proposée par Baikowski qui a été retenue compte-tenu de son coût. En effet, 1 kg de YAG pur Baikowski coûte 1250 € contre 3350 €/kg pour la poudre Nanocerox.

## D. Dopage du YAG par l'erbium

A notre connaissance, d'après la littérature, les différents travaux concernant la synthèse de YAG dopé par des lanthanides n'ont pas abordé la quantification du taux de dopage après synthèse. L'hypothèse considérée est que l'ensemble des ions lanthanides introduits au départ dans la solution sous forme de sels (nitrates, chlorures, etc.) se substituent à l'yttrium dans la structure du YAG. Dans cette étude, nous avons cherché à quantifier le taux d'erbium réellement présent dans la structure après synthèse par différentes techniques.

### I. Influence de l'addition d'erbium sur les conditions de synthèse

Le dopage à l'erbium a été réalisé en remplaçant une partie du nitrate d'yttrium par du nitrate d'erbium pentahydraté  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Reacton 99.99 %, Alfa-Aesar) dans la solution initiale contenant les sels métalliques. Comme expliqué dans le chapitre I paragraphe C.II.2., le dopage est réalisé par substitution, les ions erbium remplaçant les ions yttrium dans la structure cristallographique du YAG.

La synthèse chimique établie au paragraphe B. de ce chapitre n'a pas été modifiée, seule la concentration en yttrium a été adaptée compte-tenu de la substitution des ions  $\text{Y}^{3+}$  par les ions  $\text{Er}^{3+}$ . Dans un premier temps, l'influence de la substitution d'une partie du sel d'yttrium par le sel d'erbium en vue du dopage a été étudiée pour différents taux d'addition : 0,5 ; 5 ; 20 et 50 % at. (par rapport à la quantité d'atomes d'yttrium présents dans le YAG).

Les poudres obtenues après une calcination de 1 h à 1100 °C ont été caractérisées par DRX en présence d'une poudre standard de cuivre afin de rendre compte du déplacement éventuel des pics de diffraction associé à la substitution de  $\text{Y}^{3+}$  par  $\text{Er}^{3+}$  (figure 66).

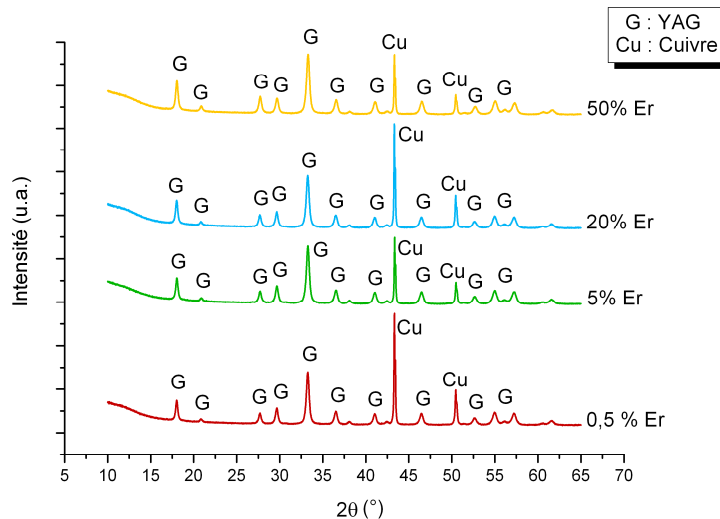


Figure 66 : Diffractogrammes RX de poudres de YAG dopées avec une quantité croissante d'erbium : 0,5 ; 5 ; 20 et 50 %at. et calcinées pendant une heure à 1100°C en présence de cuivre

Quel que soit le taux de dopage utilisé, seule la phase YAG est indexée sur les diffractogrammes de la figure 66 ; le dopage par l'ion erbium ne semble donc pas modifier les conditions de synthèse permettant la formation de la phase YAG. Par conséquent, les conditions opératoires définies dans le paragraphe B. ne seront pas modifiées dans la suite de l'étude.

Les conditions de synthèses mises en place dans la partie B.II. sont donc applicables pour une synthèse avec dopage à l'erbium. Afin de quantifier les ions erbium présents dans la structure du YAG et de vérifier le taux de dopage, plusieurs techniques de caractérisation ont été testées.

## II. Présence d'erbium et détermination du taux de dopage

Un décalage de quelques millièmes de degrés de la position des pics de diffraction des rayons X peut être attendu entre le YAG pur et le YAG dopé Er en raison de la variation du paramètre de maille associée à la substitution d'un ion  $Y^{3+}$  par un ion  $Er^{3+}$  dans la structure cristalline du YAG du fait de leur différence de rayon ionique (figure 67). Les rayons ioniques des atomes d'yttrium et des atomes d'erbium sont respectivement de 1,8 Å et 1,75 Å d'après la table établie par J.C.Slater [113].



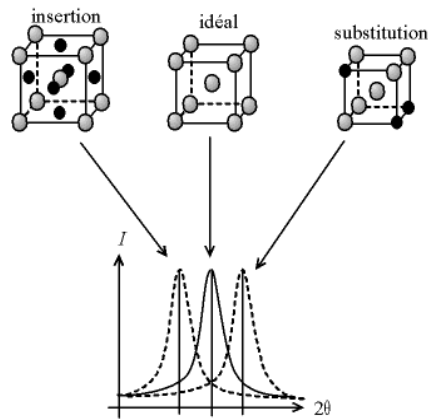


Figure 67 : Décalage des pics de diffraction en fonction du type de défaut, insertion ou substitution, dans la maille cristalline [114]

Ce décalage, observé pour des poudres avec différents taux de dopage : 0,5%, 5 %, 20 % et 50 %, a été comparé au décalage du pic de référence du cuivre (figure 68).

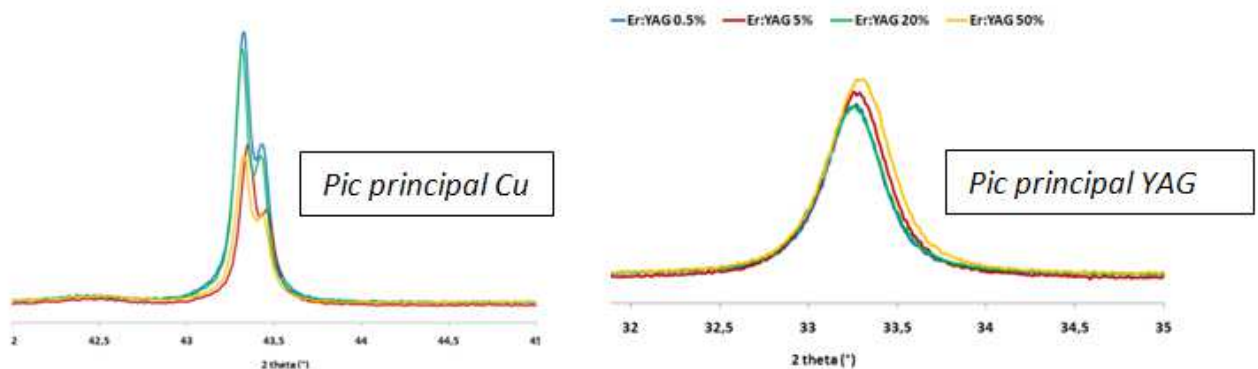


Figure 68 : Variation de la position des pics de diffraction (111) du cuivre et (420) du YAG en fonction du taux de dopage

L'erreur sur le décalage des pics du cuivre a été prise en compte à l'aide du logiciel Topas. Malgré tout, le décalage des pics de diffraction du YAG n'est observable que pour un taux de substitution > 20 %. En effet, la différence de rayon atomique entre l'yttrium et l'erbium étant très faible (0,05 Å), les incertitudes de mesure liées à la technique ne permettent pas d'observer une variation de paramètre de maille. Ainsi il n'est pas envisageable d'utiliser la DRX pour déterminer les ions  $\text{Er}^{3+}$  associés à un taux de dopage de 0,5 % au sein de la structure cristalline. Compte-tenu de la difficulté à observer un décalage des pics avec de faibles taux de substitution d'Er, la spectrométrie XPS a été testée.

Des analyses XPS (Spectrométrie photoélectronique X, Versaprobe 5000, PHI) ont donc été réalisées sur des poudres dopées afin d'estimer la proportion d'erbium présente au sein de la poudre (figure 69). Une source monochromatée Al  $K\alpha$  (1486,7 eV d'énergie) a été utilisée avec des énergies de passage de 100 eV pour le spectre. Le vide limite dans la chambre d'analyse est de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-8}$  Pa. De plus, un système de neutralisation permet de compenser les effets de charge.

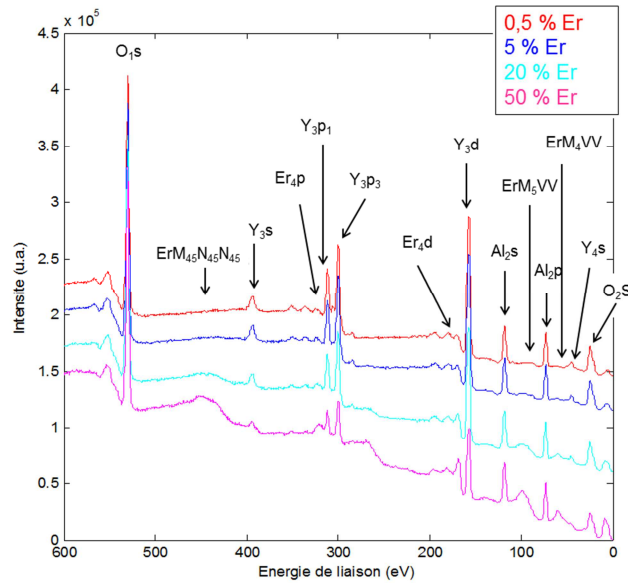


Figure 69 : Position des pics majeurs associés à la présence d’erbium, d’yttrium, d’aluminium et d’oxygène sur des spectres XPS de poudres Er:YAG dopées 0,5 ; 5 ; 20 et 50 % et calcinées pendant 1 h à 1100 °C

Le spectre caractéristique de l’Er:YAG dopé à 0,5 % présenté figure 69 permet d’identifier les énergies des différents éléments présents dans la structure du YAG : yttrium, aluminium et oxygène. Cependant, aucun pic de photoélectrons correspondant à l’erbium n’a pu être mis en évidence pour cette concentration.

Pour les poudres dopées à 5, 20 et 50 %, la détermination du taux de dopage est possible en comparant le ratio Y:Al des échantillons, calculé à partir des concentrations mesurées en Y et Al, avec le ratio Y:Al théorique pour différents taux de dopage. Le pic de photoélectron M<sub>4</sub>VV de l’erbium est proche du pic 4s de l’yttrium ce qui rend plus incertain la mesure de l’aire du pic. Le pic M<sub>5</sub>VV n’est pas non plus exploitable car dans cette gamme d’énergie (74-119 eV) peuvent apparaître des pics de l’aluminium (plasmons de surface ou de volume). En revanche, l’intensité du pic correspondant à la transition M<sub>45</sub>N<sub>45</sub>N<sub>45</sub> a permis de déterminer les valeurs du rapport Y:Al pour les différents taux de dopage (tableau 21).

Dopage	Formule	Ratio Y:Al théorique	Concentrations			Ratio Y:Al expérimental
			Y	Al	O	
5 %	Er <sub>0.15</sub> Y <sub>2.85</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	<b>0,57</b>	12,3%	21,7%	66%	<b>0,567</b>
20 %	Er <sub>0.6</sub> Y <sub>2.4</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	<b>0,48</b>	10,7%	22,6%	66,8%	<b>0,473</b>
50 %	Er <sub>1.5</sub> Y <sub>1.5</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	<b>0,3</b>	6,7%	24,6%	68,7%	<b>0,272</b>

Tableau 21 : Comparaison des ratios Y:Al expérimentaux et théoriques des poudres de YAG dopées 5, 20 et 50 %

Les valeurs expérimentales du ratio Y:Al calculées d’après les concentrations mesurées sont très proches des valeurs théoriques. L’analyse par DRX ne mettant en évidence que la phase YAG, il semble donc que les ions erbium se sont substitués aux ions yttrium dans la structure du YAG.

L'intensité des pics de photoélectrons  $M_{45}N_{45}N_{45}$  de l'erbium a été tracée en fonction du taux de dopage (figure 70).

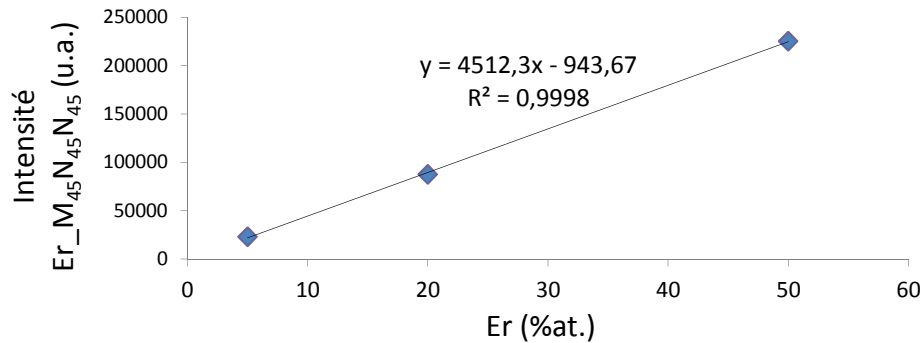


Figure 70 : Evolution de l'intensité mesurée pour la transition  $M_{45}N_{45}N_{45}$  (a) en fonction de la concentration en Er

L'intensité des pics de photoélectrons est linéairement proportionnelle à la concentration en ions erbium. Il est donc possible d'estimer la concentration en erbium d'après l'intensité des pics à partir de la courbe d'étalonnage déterminée pour les poudres dopées à 5, 20 et 50 %at.

Ainsi, pour une concentration de 0,5 %at. d'erbium, l'intensité de la transition  $M_{45}N_{45}N_{45}$  de l'erbium calculée d'après la courbe est si faible qu'elle est confondue dans le bruit de fond de la mesure. Il n'est donc pas possible de déterminer un si faible taux de dopage par cette technique.

Parallèlement aux techniques déjà envisagées, il a été décidé de tester la spectrométrie Raman (Renishaw, inVia, 633 nm laser He-Ne et 785 nm diode laser) qui est une technique complémentaire à la DRX et qui permet d'avoir des informations sur le motif chimique d'un échantillon.

Dans un premier temps, les spectres Raman, obtenus entre  $100$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , permettent de comparer la structure du YAG de la poudre synthétisée avec la poudre commerciale (figure 71).

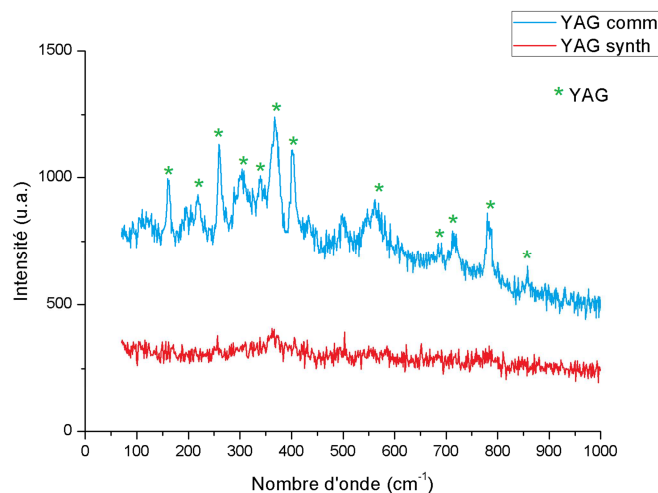


Figure 71 : Spectres Raman des poudres de YAG commerciale et synthétisée

Pour la poudre commerciale, les pics (\*) observés à 160, 220, 260, 300, 340, 370, 400, 550, 700, 720, 780 et 860  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques du YAG [115-118]. Les pics du YAG synthétisés sont moins intenses et plus larges du fait de la faible taille des cristallites par rapport à celle du YAG commercial [116].

Afin de mettre en évidence la présence d'erbium dans la poudre, des analyses sur un domaine spectral plus large ont été réalisées (figure 72).

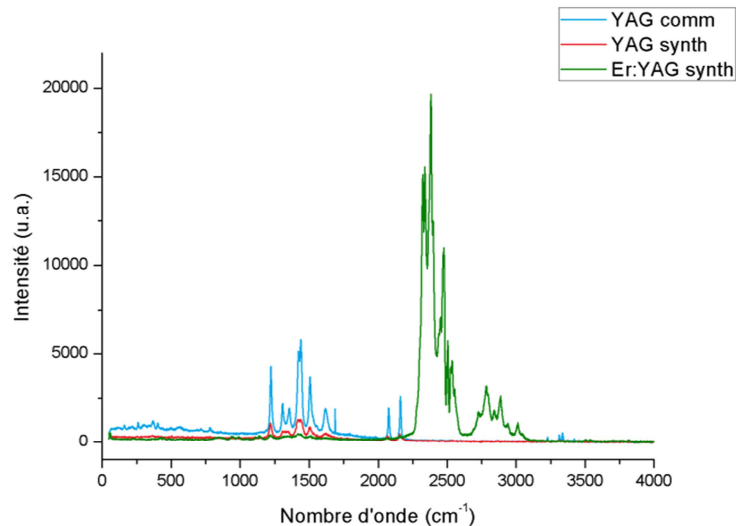


Figure 72 : Spectre d'émission Raman des trois poudres : YAG commercial, YAG synthétisé et Er:YAG synthétisé

Le spectre correspondant à l'Er:YAG présente des pics de photoluminescence entre 2000 et 3250  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques de la présence d'erbium [119].

Il n'est pas rare d'observer de la photoluminescence même lorsque les échantillons ne contiennent a priori pas de terres-rares car il suffit qu'ils soient à l'état de traces ; comme c'est le cas par exemple du YAG commercial et de la poudre synthétisée non dopée. Des pics de photoluminescence sont en effet observés entre 1200 et 2250  $\text{cm}^{-1}$  pour les poudres de YAG commerciale et synthétisée, ils sont significatifs de la présence de néodyme dans l'échantillon [120]. Leur intensité est plus faible dans le cas du YAG synthétisé que dans le cas du YAG commercial. L'impureté de néodyme n'est pas indiquée sur la fiche technique du YAG commercial ni dans celle des sels nitrates utilisés pour la synthèse. Dans les deux cas, leur intensité est bien plus faible que dans le cas du dopage à l'erbium.

La forte photoluminescence présente dans la poudre YAG dopé Erbium met en évidence la présence des ions erbium dans la structure du YAG en substitution des ions yttrium. Cependant cette méthode ne permet pas de quantifier ce taux de dopage.

Le couplage des différentes techniques de caractérisation n'ont pas permis de quantifier le taux d'erbium réellement présent dans la structure. L'utilisation de techniques plus avancées comme la diffraction des neutrons pourrait éventuellement permettre cette quantification pour de faibles taux de dopage. Néanmoins, il a été mis en évidence la présence d'erbium dans la structure grâce à la spectrométrie Raman. L'analyse par diffraction des rayons X a également révélé la présence de la phase YAG uniquement, et ce, même pour de forts taux de dopage (50 %at) mettant en évidence la substitution des ions  $Y^{3+}$  par les ions  $Er^{3+}$ .

## Conclusion chapitre 2

L'étude et l'optimisation des paramètres ainsi que la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu à chaque étape de la synthèse ont permis de définir un protocole opératoire pour la production de poudre de YAG pur, sans phases secondaires, peu agglomérée et avec une taille de particules fine. Ce protocole est présenté figure 73.

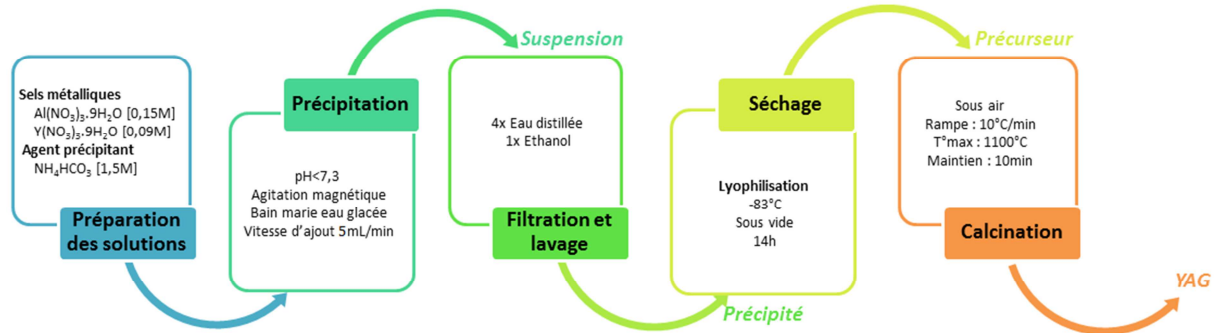


Figure 73 : Protocole opératoire de synthèse de YAG pur et nanométrique par co-précipitation

La maîtrise de la variation du pH est un point clé permettant la production de poudre pure, sans phases secondaires ; sa valeur ne doit pas dépasser 7,4 tout au long de la synthèse. La poudre de YAG ainsi obtenue présente une taille moyenne de particules d'environ 50 nm avec une surface spécifique d'environ  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ce protocole opératoire a été appliqué à la synthèse de YAG dopé erbium.

La présence d'erbium dans la structure du YAG pour la poudre dopée a été mise en évidence par photoluminescence en spectrométrie Raman, cependant en raison du faible taux de dopage (0,5 % at.), les différentes analyses menées n'ont pas permis de le quantifier.

La synthèse de YAG par co-précipitation développée dans ce chapitre ne permet pas la production de poudre en quantité suffisante pour mener une étude paramétrique complète de frittage SPS. Pour la suite de cette étude, il a été décidé de réaliser cette étude paramétrique à partir de la poudre commerciale Baikowski. Les conditions mises en place seront ensuite transposées au frittage de la poudre synthétisée.



# CHAPITRE 3

---

## Frittage SPS de poudre Er:YAG

Le dernier chapitre est consacré à la consolidation de poudres de YAG par frittage SPS. Dans une première partie bibliographique, le principe du fonctionnement du SPS est décrit ainsi que les principaux paramètres à prendre en compte pour obtenir des comprimés de densité élevée (> 99 %) et à microstructure contrôlée. La quantité de poudre produite par voie chimique n'étant pas suffisante pour conduire une étude paramétrique, l'optimisation des paramètres de frittage pour l'obtention de la transparence a été réalisée à partir d'une poudre commerciale produite par la société Baikowski. Dans un premier temps, l'étude paramétrique a été menée, sans puis avec ajout d'une aide au frittage, pour des échantillons de diamètre 30 mm et d'épaisseur 3 mm. Les conditions SPS ainsi définies pour obtenir la transparence à partir de la poudre commerciale Baikowski ont ensuite été transposées aux poudres de YAG pur et dopé à l'erbium synthétisées dans cette étude. Des échantillons de dimensions plus importantes (épaisseur 6 mm puis diamètre 60 mm) ont également été élaborées à partir de poudre commerciale Baikowski.



## A. Bibliographie

### I. Présentation de la technologie SPS (Spark Plasma Sintering)

La technologie SPS, également appelée FAST (Field Activated Sintering Technique), est une méthode de frittage dite « non-conventionnelle » permettant de densifier des matériaux pulvérulents, sans ajout d'additifs. Le frittage SPS permet de consolider tous types de matériaux (céramique, métal, polymère ou composite) quelle que soit leur état d'organisation (cristallisé, amorphe ou vitreux), il permet également de réaliser des assemblages homogènes ou hétérogènes (figure 74) [121].

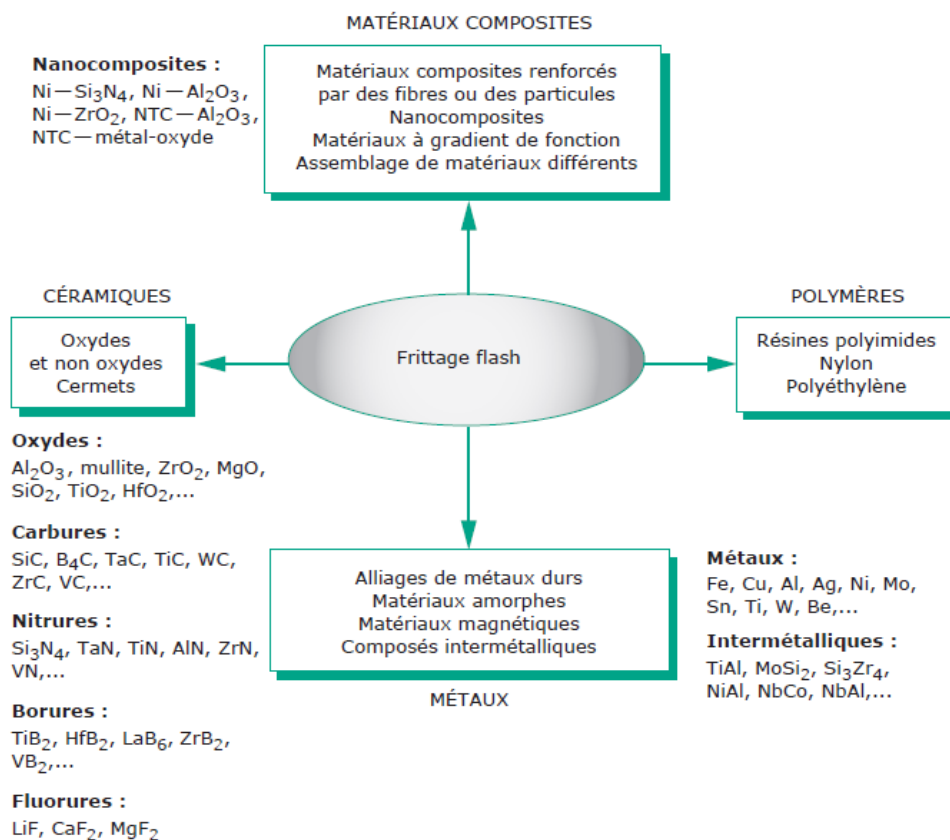


Figure 74 : Différents matériaux pouvant être densifiés par frittage flash [121]

Le principe de fonctionnement du procédé SPS repose sur la combinaison d'une force de compaction uniaxiale (de 50 à 250 kN) et d'un courant électrique pulsé (de 5 à 60 kA). La poudre à fritter est mise en place entre des pistons dans une matrice, qui est ensuite placée entre des spacers généralement en graphite. L'application du courant électrique et de la charge est effectuée au niveau des spacers via les pistons de compression qui font également office d'électrodes. Le schéma de fonctionnement du SPS est représenté figure 75.

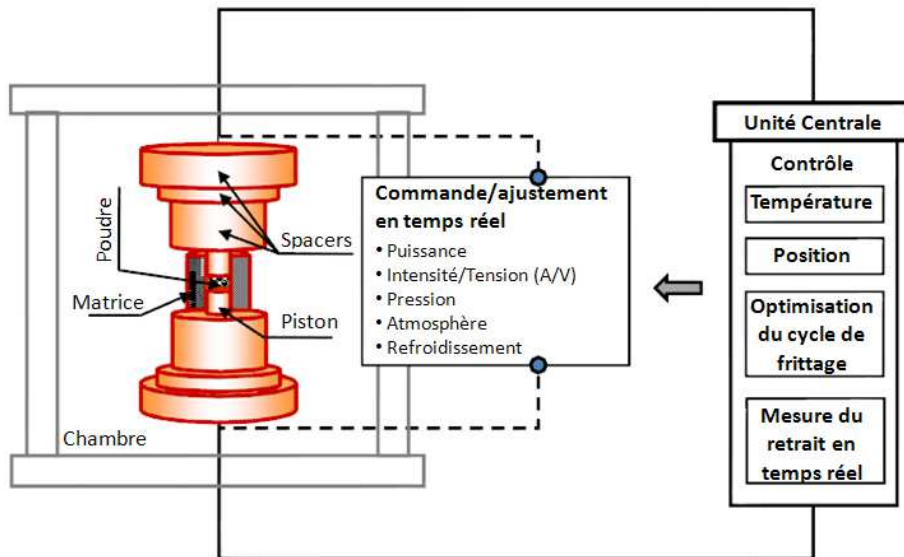


Figure 75 : Schéma de fonctionnement du SPS (d'après [122])

Les **outils de frittage SPS** sont constitués d'une matrice et de pistons souvent en graphite mais ils peuvent également être en d'autres matériaux tels qu'en acier ou en carbures ultradurs (de type WC-Co). L'utilisation du graphite permet d'atteindre des températures de l'ordre de 2000 °C et des pressions uniaxiales pouvant aller jusqu'à 100 MPa. En revanche, l'usage de matrices en acier ou en carbure limite les températures de frittage mais permet d'atteindre des pressions plus élevées ( $\approx 500$  MPa).

Le frittage peut être effectué sous vide secondaire, sous atmosphère neutre (argon, azote), réductrice (hydrogène), voire légèrement oxydante si les outillages envisagés le permettent.

## II. Rôle du courant

Le **chauffage** est basé sur le principe de l'effet Joule. Un courant de forte intensité (5 - 60 kA) et de basse tension (6 à 10 V) (continu pulsé ou alternatif), appliqué via les électrodes par une série de trains d'impulsions, permet de générer un chauffage par effet Joule [123]. En fonction de la nature des matériaux à densifier, ce courant passe à la fois dans la matrice et dans l'échantillon dans le cas d'un matériau conducteur ou seulement dans la matrice dans le cas d'un matériau isolant.

La modélisation de la densité de courant au cours du frittage SPS dans le cas d'un matériau isolant et dans le cas d'un matériau conducteur est représentée figure 76.

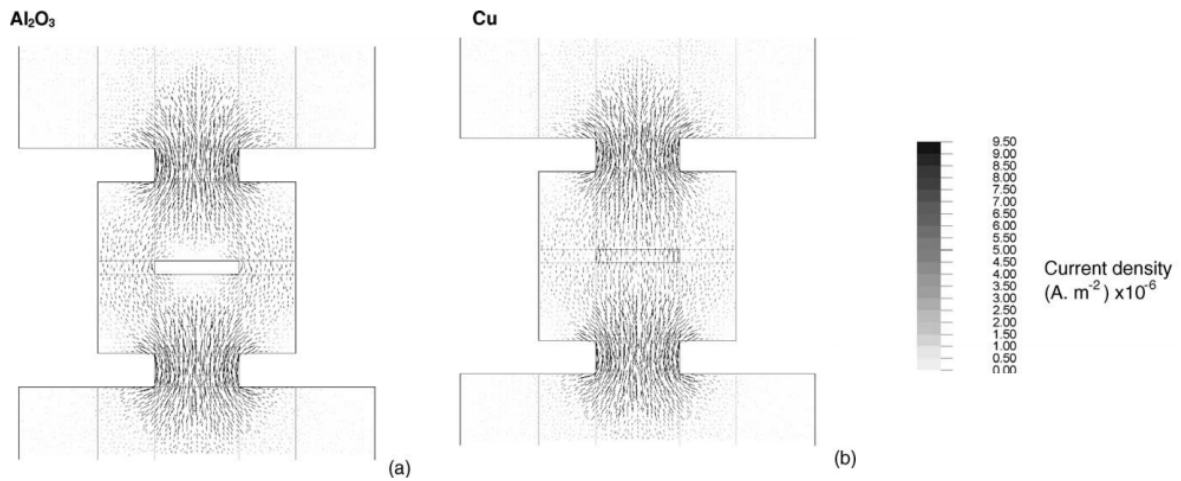


Figure 76 : Modélisation de la densité de courant au cours d'un frittage SPS mené dans le cas d'un matériau isolant l'alumine (a) et d'un matériau conducteur le cuivre (b) [123]

Dans le **cas d'un matériau isolant**, ici l'alumine (a), les lignes de courant traversent les pistons et la matrice entraînant un chauffage « indirect » de l'échantillon. La résistivité électrique de l'alumine ( $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ) étant largement supérieure à celle de la matrice en graphite ( $1,6 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ) [124], le passage du courant s'effectue d'un piston à l'autre via la matrice. L'intensité du courant appliqué dépendra principalement de la résistivité du matériau composant la matrice et les pistons. Dans le **cas d'un matériau conducteur**, ici le cuivre (b), les lignes de courant traversent l'échantillon entraînant un chauffage « direct » de l'échantillon par son propre effet Joule.

Les inventeurs de la technologie SPS [125] ont attribué ces capacités de frittage à la production d'un arc ou d'une décharge plasma entre les grains de particules d'où le nom de la technique (figure 77).

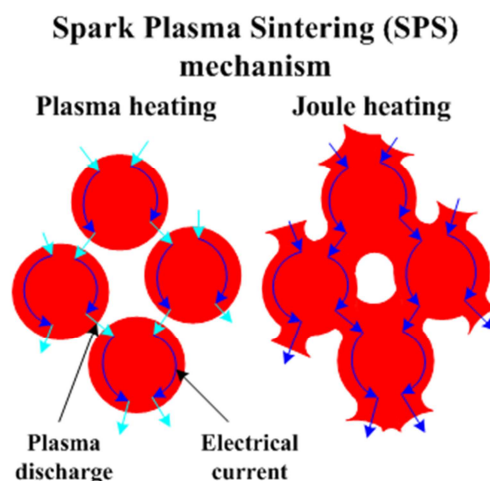


Figure 77 : Mécanismes mis en jeu au cours du frittage SPS [126]

Actuellement, les mécanismes mis en jeu au cours du frittage SPS d'un matériau conducteur peuvent être décrits suivant 4 étapes [127] :

- la première étape est la **formation d'un plasma** entre les particules due à la décharge électrique provoquée par des pulses de courant continu.
- la deuxième étape est **l'échauffement dû au plasma** : la décharge électrique entre les particules entraîne un échauffement local de leur surface pouvant atteindre quelques milliers de degrés. Les impuretés de surface peuvent alors être vaporisées, la surface des particules peut fondre localement, créant ainsi des ponts entre les particules.
- la troisième étape est le **chauffage par effet Joule** : au cours de cette étape, le courant électrique peut passer à travers les ponts formés entre les particules provoquant une élévation de la température au niveau du pont qui favorise la diffusion des atomes.
- la dernière étape est la **déformation plastique**. Avec l'augmentation de la température, le matériau devient plus ductile et subit une déformation plastique sous l'effet de la charge. La déformation plastique combinée à la diffusion des espèces permet la densification du matériau. Dans le cas de matériaux céramiques, l'approche énoncée comme la déformation plastique est en réalité plus proche d'un comportement de déformation visqueuse ou d'un solide de Bingham (solide visco-plastique, rigide à faible contrainte et devenant visqueux à partir d'un certain seuil de contrainte) [128].

Cependant, Guillon *et al.* [129] ont mis en évidence que dans le cas d'une céramique isolante, les mécanismes mis en jeu au cours du frittage SPS sont identiques à ceux rencontrés en frittage HP (Hot Pressing). Les valeurs des énergies d'activation étant semblables, la densification se fait par diffusion aux joints de grains ; la croissance des grains à haute température est également comparable. Il n'y aurait donc pas un effet spécifique à l'utilisation d'un courant électrique lors du frittage SPS de céramiques isolantes.

A l'heure actuelle, les mécanismes mis en jeu lors du frittage SPS de matériaux isolants, conducteurs, ou semi-conducteurs, ne sont pas encore totalement élucidés. Très peu d'éléments permettent à ce jour de justifier de la création d'un plasma ou d'étincelles lors du frittage [130].

Le frittage naturel, sans contrainte mécanique, ne permet pas de densifier facilement toutes les céramiques. L'intérêt d'appliquer une charge au cours du frittage est d'accélérer la cinétique de densification, de limiter la croissance des grains et de mieux fritter les céramiques les plus réfractaires.

L'action simultanée de la température et de la charge permet de fritter plus facilement les céramiques grâce à des mécanismes comme le réarrangement et parfois même la fracture des grains, la déformation plastique et l'amélioration de la diffusion ; la charge ajoute une force motrice significative au frittage.

Demuyneck *et al.* [131] ont comparé l'évolution de la densité finale entre une compaction uniaxiale HPR (Hot Pressing under Resistive heating conditions), une compaction uniaxiale HPI (Hot Pressing under Inductive heating conditions) et une compaction uniaxiale associée à une stimulation électrique (SPS) pour différentes rampes de montée en température. L'étude a été réalisée dans le cas du frittage d'une alumine commerciale possédant une taille de particules d'environ 0,45  $\mu\text{m}$  (figure 78).

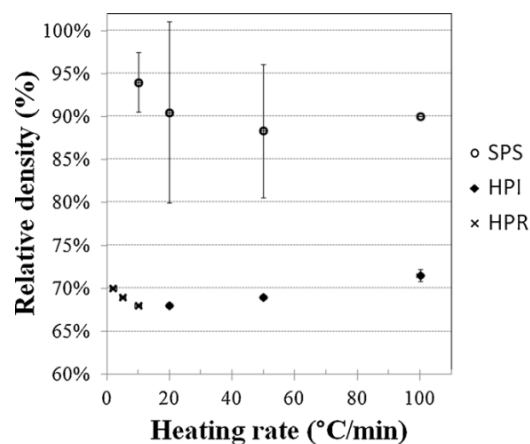


Figure 78 : Densités relatives d'échantillons frittés par HPR, HPI et SPS à 1300 °C pendant 6 min sous une pression de 16 MPa et suivant différentes vitesses de montée en température comprises entre 10 et 100 °C/min [131]

Le frittage de l'alumine par compaction uniaxiale (HPR ou HPI) permet d'obtenir des échantillons massifs présentant une densité comprise entre 67 et 72 %. Dans le cas du frittage SPS, les densités atteintes sont de l'ordre de 90 %. Cette étude a permis de mettre en évidence l'avantage d'un chauffage « interne » (chauffage direct de la matrice par effet Joule) qui permet un meilleur transfert de chaleur à l'échantillon comparé à un chauffage « externe » (chauffage indirect de la matrice par convection et induction).

Le frittage sous charge, qu'il soit isostatique comme dans le cas du HIP (Hot Isostatic Pressing) ou uniaxial dans le cas du Hot Pressing (HP) ou du SPS, permet d'obtenir des microstructures fines et homogènes pour des températures de traitement inférieures au frittage naturel [130, 132].

L'utilisation de la technologie SPS permet une consolidation à des températures plus faibles (quelques centaines de degrés moins élevées) et surtout des temps de maintien significativement plus courts (de l'ordre de quelques minutes) que lors de l'utilisation de méthodes conventionnelles (de l'ordre de quelques heures) [122, 130, 133, 134].

### III. Elaboration de céramiques transparentes par SPS

#### 1. Cahier des charges pour obtenir la transparence

Les deux principaux paramètres microstructuraux à considérer pour l'obtention de céramiques transparentes sont le taux de porosité résiduel, la taille des pores et la taille des grains.

Boulesteix *et al.* [12, 54] ont montré que le **taux de porosité** doit être inférieur à 0,1 % pour obtenir la transparence et inférieur à 0,001 % pour obtenir une qualité optique laser. Le passage de la lumière à travers les pores entraîne sa diffusion et une perte de transmission. La taille des pores doit être nettement inférieure à la longueur d'onde afin de limiter ces effets. D'après la théorie de Mie, la porosité résiduelle ayant un diamètre inférieur à 100 nm n'affecte pas la transmission pour les longueurs d'onde  $\lambda > 1000$  nm (domaine IR) mais la détériore pour des longueurs d'ondes inférieures (domaine visible).

Au niveau de la **taille des grains**, deux cas sont à distinguer en fonction de la structure cristalline du matériau [135] :

- Les **matériaux de structure non-cubique** tels que  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont anisotropes. La biréfringence du matériau entraîne des pertes de transmission puisque les grains ont des orientations cristallographiques différentes et donc des indices de réfraction différents. Un moyen de limiter ces pertes est de garder une taille de grains petite par rapport à la longueur d'onde comme cela a été démontré théoriquement et expérimentalement dans le cas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [136].
- Les **matériaux cubiques** tels que YAG,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ont une structure isotrope. Dans ce cas, une croissance de grains plus importante est préférée afin de limiter les pertes de transmission dues au passage de la lumière à travers les joints de grains.

Dans la suite de cette étude bibliographique, seules les conditions de frittage pour obtenir des céramiques transparentes à partir de matériaux cubiques seront présentées, en fonction du cycle thermique d'une part et du cycle de charge d'autre part.

## 2. Influence du cycle thermique

Le cycle thermique est défini par la température de frittage, le temps de maintien à cette température ainsi que la rampe de montée en température voire la vitesse de refroidissement.

Morita *et al.* [137] ont montré l'influence du cycle thermique sur l'obtention d'un spinelle  $MgAl_2O_4$  transparente à partir d'une poudre présentant une taille de particules d'environ 360 nm. La pression appliquée est de 80 MPa tout au long du cycle. Un exemple de courbe de densification est présentée figure 79.

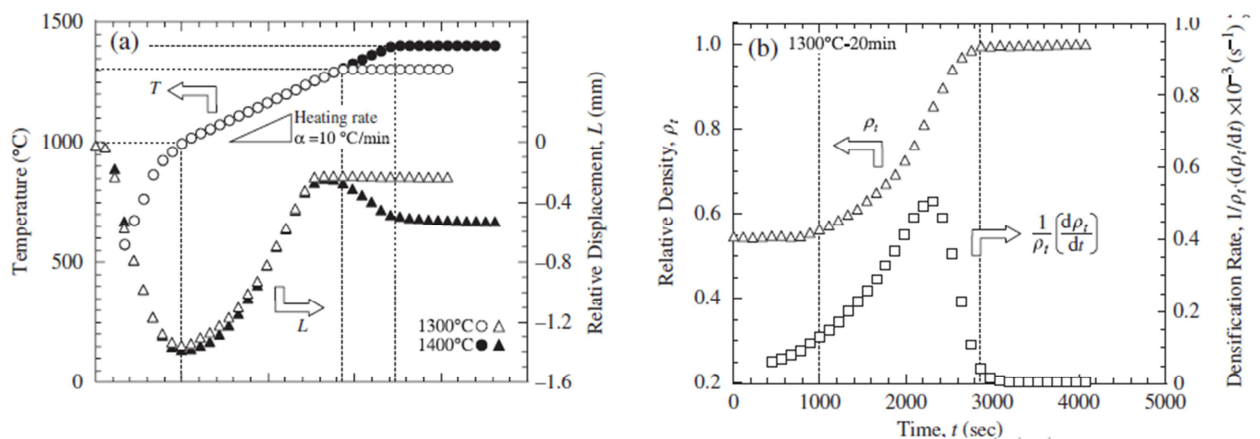


Figure 79 : Exemple de courbe de densification pour une rampe de montée en température de 10 °C/min et un temps de maintien de 20 min. (a) Température T et déplacement L en fonction du temps. (b) Densité relative  $\rho_t$  et vitesse de densification  $1/\rho_t$  en fonction du temps [137]

La densification du spinelle  $MgAl_2O_4$  peut être décomposée en plusieurs étapes :

- de la température ambiante à 1000 °C, le retrait est attribué à la dilatation de la matrice en graphite,
- entre 1000 °C et 1275 °C, le déplacement du piston correspond au frittage de l'échantillon,
- au-delà de 1275 °C : pour une température de frittage de 1300 °C, le retrait reste constant au cours du temps de maintien alors que lorsque cette température de frittage est de 1400 °C, le retrait diminue à partir de 1275 °C probablement dû à la dilatation de l'échantillon puis reste constant à partir de la température de frittage.

Dans un premier temps, l'influence de la **température** de frittage a été étudiée (figure 80). La rampe de montée en température est fixée à 10 °C/min et le temps de maintien à 20 min.

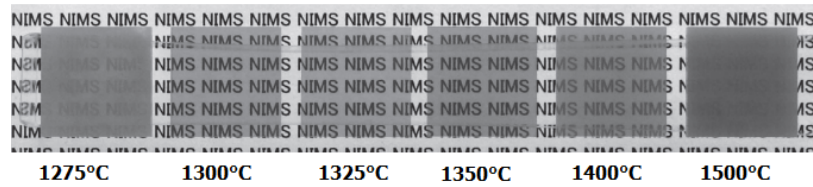


Figure 80 : Evolution de la transparence d'une céramique de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> après un frittage à différentes températures comprises entre 1275 °C et 1500 °C pendant 20 min avec une rampe de montée en température de 10 °C/min. (φ = 30 mm, e = 1,8 mm) [137]

Les échantillons frittés entre 1300 °C et 1400 °C sont transparents ; cependant, la gamme de température permettant d'obtenir une céramique de meilleure qualité se situe autour de 1300-1325 °C. Les microstructures des échantillons frittés à 1275 °C, 1350 °C et 1500 °C sont présentées figure 81.

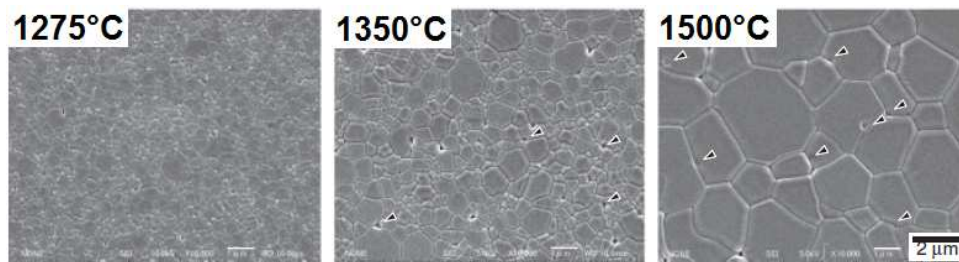


Figure 81 : Microstructures observées au MEB des échantillons de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> frittés à 1275 °C, 1350 °C et 1500 °C pendant 20 min avec une rampe de montée en température de 10 °C/min [137]

L'étude des microstructures met en évidence l'augmentation de la taille des grains avec la température de frittage, passant de 0,4 μm à 1275 °C à 1,2 μm en moyenne à 1500 °C. La croissance des grains devient significative au-delà de 1350 °C. Lors d'un frittage à 1350 °C de la porosité intergranulaire de petite dimension apparaît aux points triples, effet d'autant plus accentué lors de l'augmentation de la température à 1500 °C. Les évolutions de la densité et du diamètre des pores en fonction de la température de frittage ont également été suivies (figure 82).

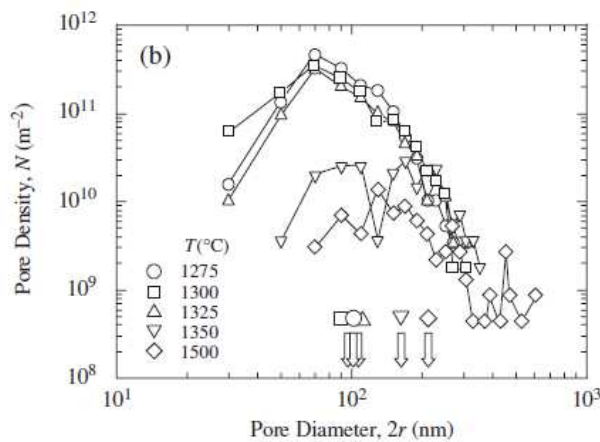


Figure 82 : Evolution de la densité et du diamètre des pores dans des échantillons de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> frittés à différentes températures comprises entre 1275 °C et 1500 °C pendant 20 min [137]



Pour des températures de frittage comprises entre 1275 °C et 1325 °C, la densité de porosité résiduelle tend à diminuer dans l'échantillon. Au-delà de 1350 °C, lorsque la croissance des grains est plus rapide, la densité de pores diminue mais le nombre de pores ayant un diamètre supérieur à 300 nm augmente avec la température. La température optimale de frittage semble être 1300 °C, elle correspond à la température de fin de frittage sur la courbe dilatométrique présentée figure 79.

L'évolution de la taille des grains avec l'augmentation de la température de frittage a également été étudiée par Chaim *et al.* [138] dans le cas d'une poudre de YAG (figure 83).

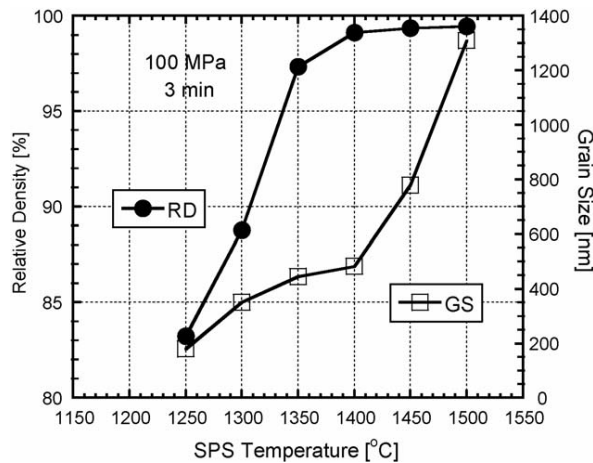


Figure 83 : Evolution de la densité relative et la taille de grains d'un échantillon de YAG fritté pendant 3 min à différentes températures comprises entre 1250 °C et 1500 °C sous une charge de 100 MPa [138]

Pour des températures de frittage comprises entre 1250 °C et 1400 °C, la densité relative augmente rapidement avec la température de frittage passant de 83 % à 99 % ; dans le même temps, la taille des grains passe de 200 nm à 500 nm. Pour une température de frittage supérieure à 1400 °C, la densité relative évolue très légèrement entre 99 % et 100 % tandis que la taille de grains passe de 500 nm à 1400 °C à 1,4 µm à 1500 °C.

La température optimale de frittage pour obtenir des céramiques transparentes semble être la température de fin de frittage déduite de l'étude dilatométrique. Pour des températures inférieures, la densification n'est pas complète et pour des températures supérieures, une croissance excessive des grains est ajoutée à un grossissement de la taille des pores.

Shen *et al.* [139] ont étudié la cinétique de croissance des grains à haute température en suivant l'évolution de la taille des grains en fonction du **temps de maintien** dans le cas de l'alumine  $Al_2O_3$  pour deux températures de frittage : 1200 °C et 1300 °C (figure 84).

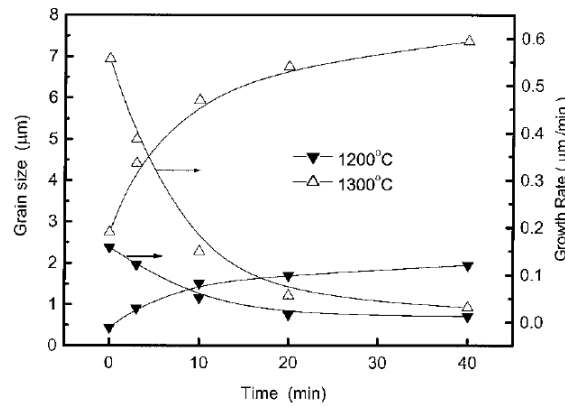


Figure 84 : Evolution du taux de croissance et de la taille des grains d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction du temps de maintien pour deux températures de frittage : 1200 °C et 1300 °C [139]

Ces travaux confirment l'augmentation rapide de la taille de grains avec l'augmentation de la température. Dans le cas d'un frittage à 1300 °C, la taille de grains atteint 7,5 µm après un temps de maintien de 40 min contre seulement 2 µm dans le cas d'un frittage à 1200 °C. Le taux de croissance des grains est également plus élevé dans le cas d'un frittage à plus haute température. La croissance des grains pendant le temps de maintien dépend de la température de frittage : plus elle est élevée, plus le taux de croissance des grains au cours du temps de maintien sera élevé. L'augmentation du temps de maintien permet d'augmenter la taille des grains de manière plus lente que par l'augmentation de la température.

L'augmentation du temps de maintien facilite la fermeture de la porosité au sein de l'échantillon. Si le temps de maintien est trop court, il y a de la porosité résiduelle dans l'échantillon tandis que si le temps est trop long, il y a une croissance excessive des grains. Il convient donc de rechercher le meilleur compromis.

Généralement, des **vitesse de montée en température** élevées sont utilisées en frittage SPS. L'influence de la rampe de montée en température sur la transparence et la microstructure a également été étudiée [137]. La rampe de montée en température, fixée initialement à 100 °C/min, a été ralentie à partir de 1000 °C, température légèrement supérieure au début de frittage de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . La figure 85 montre l'évolution de l'aspect visuel des céramiques en fonction de la vitesse de montée en température. Le temps de maintien est de 20 min à 1300 °C.

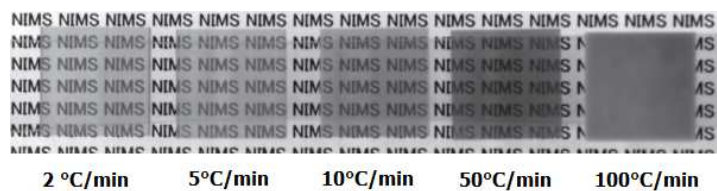


Figure 85 : Evolution de la transparence de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  après un frittage à 1300 °C pendant 20 min pour différentes rampes de montée en température comprises entre 2 et 100 °C/min ( $\phi = 30$  mm,  $e = 1,8$  mm) [137]

La transparence des échantillons est améliorée avec la diminution de la vitesse de montée en température, l'échantillon étant opaque pour une vitesse de 100 °C/min et transparent pour des vitesses inférieures à 50 °C/min. Les microstructures des échantillons frittés à 100 °C/min, 10 °C/min et 2 °C/min sont représentées figure 86.

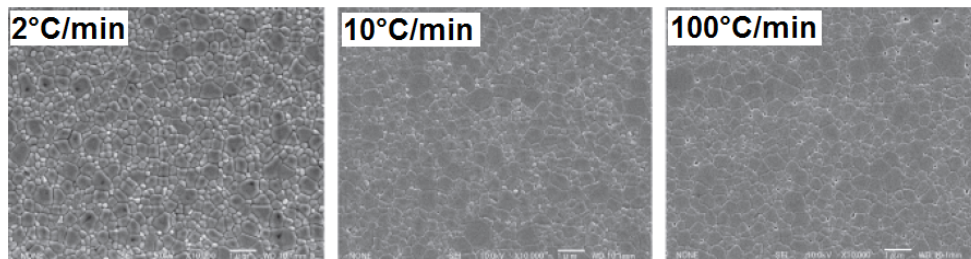


Figure 86 : Microstructures des échantillons de  $MgAl_2O_4$  frittés à 1300 °C pendant 20 min avec différentes vitesses de montée en température : 2 °C/min, 10 °C/min et 100 °C/min. D'après [137]

Pour un frittage à 1300 °C, la taille de grains n'est pas modifiée quelle que soit la vitesse de montée en température. En revanche, la densité et la taille des pores sont modifiées (figure 87).

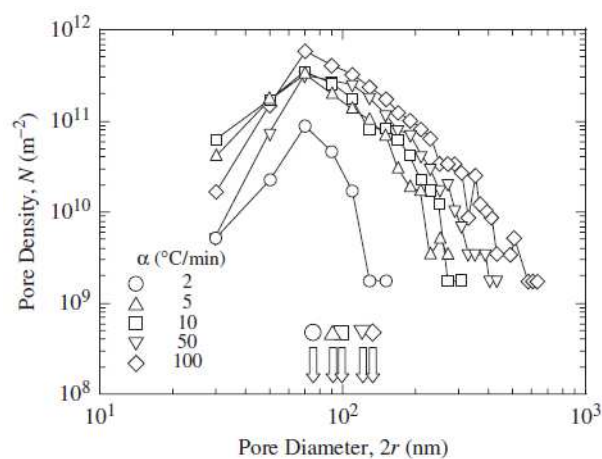


Figure 87 : Evolution de la densité et du diamètre des pores en fonction de la vitesse de montée en température pour des échantillons de  $MgAl_2O_4$  frittés à 1300 °C pendant 20 min [137]

Pour une vitesse de montée en température de 2 °C/min, même si des pores < 100 nm sont toujours observés aux joints de grains, la densité des pores est moins importante que pour des vitesses plus élevées où des pores de diamètres supérieurs à 100 nm sont toujours observés. La densité de pores ainsi que la distribution en taille augmentent avec la vitesse de montée en température.

An *et al.* [140] ont également mis en évidence l'augmentation de la transmission avec la diminution de la vitesse de montée en température à partir de la température de frittage dans le cas de l'oxyde  $Lu_2O_3$  (figure 88).

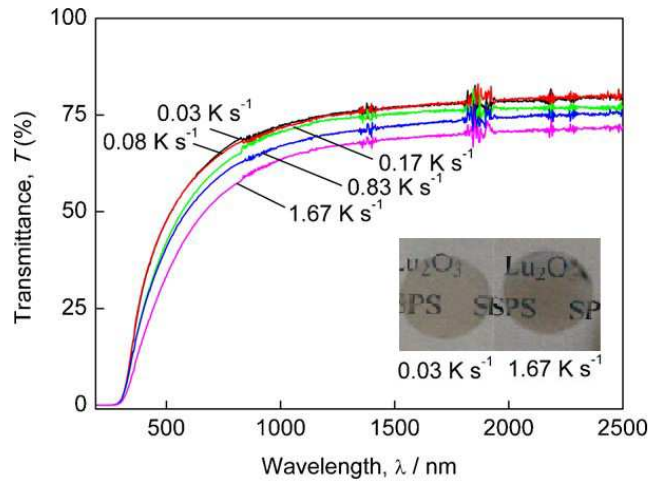


Figure 88 : Evolution de la transmission pour des vitesses de montée en température comprises entre 0,03 et 1,67 K/s dans le cas du frittage de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ( $\phi = 10$  mm,  $e = 1$  mm) d'après [140]

La céramique de meilleure qualité a été obtenue avec une rampe de montée en température de 0,03 K/s (environ 2 °C/min). Une vitesse de montée en température relativement lente, de l'ordre de 10 °C/min à partir de la température de début de frittage, est également préconisée par Spina *et al.* [141] dans le cas du frittage de YAG. Cependant, Chaim *et al.* [142] ont obtenu des céramiques transparentes de YAG par SPS en utilisant des vitesses de montée en température plus élevées, de l'ordre de 100 °C/min (figure 89).

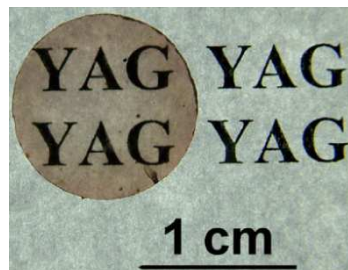


Figure 89 : Céramique transparente de YAG obtenue après frittage SPS à 1400 °C pendant 3 min avec une rampe de montée en température de 100 °C/min ( $\phi = 12$  mm,  $e = 0,5$  mm) d'après [138]

Par conséquent, la transparence des échantillons est fortement influencée par le choix de la température de frittage, de la rampe de montée en température, du temps de maintien voire dans certains cas d'une vitesse de refroidissement appropriée ; des rampes de montée plus lentes et des durées de frittage plus longues conduisent généralement à des transmissions plus élevées et donc à des céramiques de meilleure qualité optique. L'optimisation du cycle thermique doit permettre d'atteindre une taille de grains suffisante mais contrôlée (de l'ordre de quelques microns) tout en permettant la fermeture de la porosité résiduelle.

### 3. Influence du cycle de charge

De nombreux travaux mettent en avant l'avantage de l'application d'une charge lors du cycle de frittage car elle permet notamment de diminuer les températures de frittage [133, 143]. Toutefois cette dernière n'est pas nécessairement maintenue tout au long du cycle.

Les travaux de Shen *et al.* [139] ont montré l'effet de la pression sur la microstructure finale d'un échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  fritté à des températures comprises entre 1150 °C et 1600 °C pendant 3 min (figure 90).

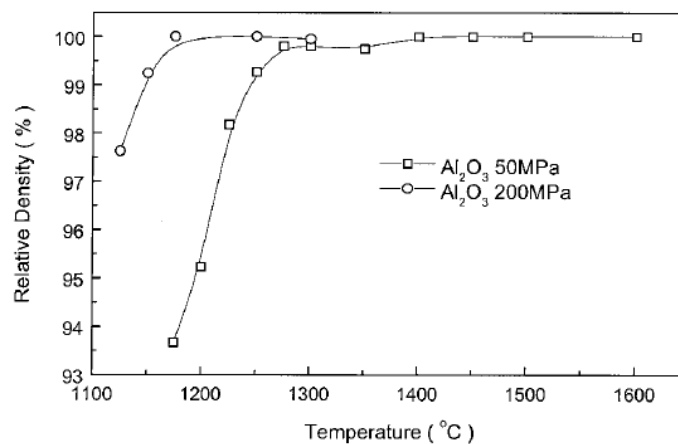


Figure 90 : Densités relatives de disques d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  frittés à différentes températures comprises entre 1150 °C et 1600 °C sous une pression de 50 ou 200 MPa pendant 3 min [139]

Une pression de 200 MPa permet d'obtenir des matériaux denses à 1150 °C, soit à une température de 150 °C plus basse que pour des frittages réalisés sous 50 MPa. Pour  $T > 1250$  °C, la croissance des grains est plus importante pour des pressions plus élevées. Pour  $T < 1250$  °C, l'effet de la pression sur la vitesse de croissance des grains est négligeable. Sous une pression de 50 MPa, 1250 °C est la température à partir de laquelle l'échantillon est dense. Par conséquent, selon ces travaux, l'énergie apportée par la pression ne servirait qu'à favoriser la croissance des grains.

Dans le cas des céramiques transparentes, un cycle de pression en plusieurs étapes peut être utilisé afin d'améliorer la transmission des échantillons frittés. Ainsi, An *et al.* [140] ont montré l'influence d'un cycle de pression en deux étapes sur la microstructure de céramiques transparentes d'oxyde de lutétium  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (figure 91).

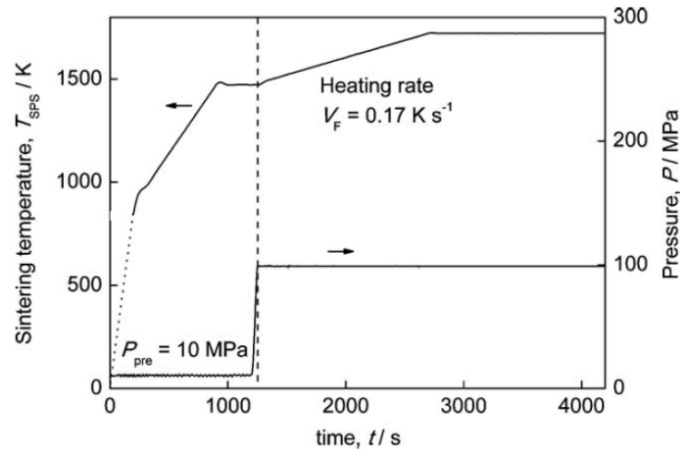


Figure 91 : Cycles thermique et de charge appliqués pour le frittage de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  par SPS [140]

Une pression ( $P_{\text{pre}}$ ), de 10 à 100 MPa, de la température ambiante jusqu'à la température de 1200 °C, puis une pression de 100 MPa a été appliquée. L'influence de la pression  $P_{\text{pre}}$  sur la densité ainsi que sur la température de début de frittage est présentée figure 92.

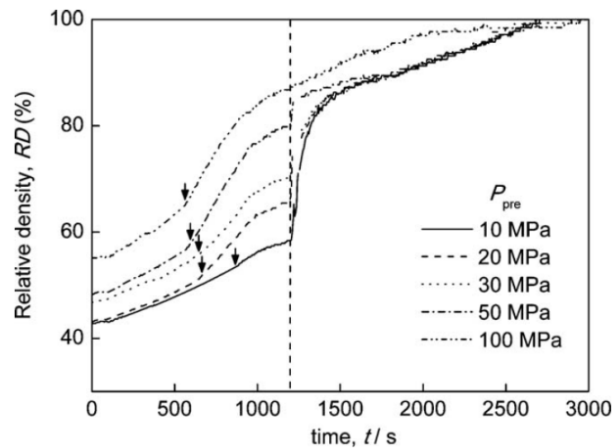


Figure 92 : Evolution de la densité relative en fonction de la pression  $P_{\text{pre}}$  comprise entre 10 et 100 MPa appliquée de la température ambiante à 1473 K [140]

La densité à cru ( $t = 0$ ) augmente de 42 % à 55 % avec l'augmentation de la pression  $P_{\text{pre}}$  de 10 MPa à 100 MPa, la température de début de frittage est quant à elle abaissée. Lorsque la pression de 100 MPa est appliquée à 1200 °C ( $t = 1200$  s), la densité augmente rapidement, cet effet est d'autant plus marqué que la pression  $P_{\text{pre}}$  appliquée dans la première partie du cycle est faible. Ce n'est pas le cas lorsque  $P_{\text{pre}}$  reste constante tout au long du cycle et égale à 100 MPa. L'influence de la valeur de la pression  $P_{\text{pre}}$  sur les microstructures a également été observée (figure 93). Les faciès de rupture présentent à la fois des ruptures intergranulaires et des ruptures transgranulaires quelle que soit la valeur de  $P_{\text{pre}}$ .

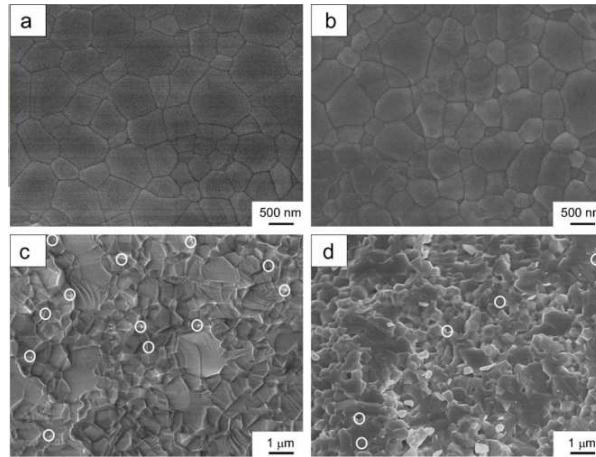


Figure 93 : Microstructures d'échantillons de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  frittés à 1500 °C pendant 45 min avec  $P_{\text{pre}} = 10$  MPa (a, c) et  $P_{\text{pre}} = 100$  MPa (b, d) et une vitesse de montée en température de 10 °C/min. (a, b) ont été révélés thermiquement et (c, d) sont des fractures [140]

Quelle que soit la pression, 10 ou 100 MPa, des pores de diamètre moyen 100 nm sont observés.

La taille des grains a été comparée pour des pressions  $P_{\text{pre}}$  comprises entre 10 et 100 MPa (figure 94).

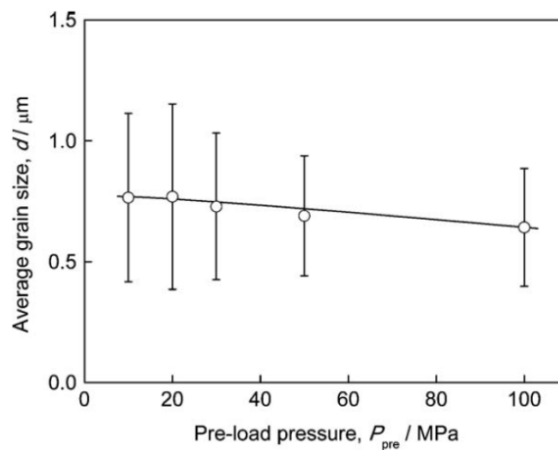


Figure 94 : Evolution de la taille des grains de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  en fonction de la pression  $P_{\text{pre}}$  (10-100 MPa) lors d'un frittage à 1723 K [140]

La taille des grains tend à diminuer avec l'augmentation de la pression  $P_{\text{pre}}$ , passant de 0,8 à 0,6  $\mu\text{m}$  pour des pressions comprises entre 10 et 100 MPa. Chaim *et al.* [144] ont également mis en évidence une augmentation significative de la taille des grains durant l'étape de chauffage avant l'application de la charge, entraînant ainsi une distribution en taille des grains plus large après frittage. De la même manière, il est apparu que lorsque la pression  $P_{\text{pre}}$  appliquée est trop faible, la présence de plus grosses particules dans le cru entraîne une croissance excessive de ces grains au cours du frittage et donc une distribution de taille plus large.

Au niveau des propriétés optiques, la transmission des échantillons lors de l'augmentation de la pression  $P_{\text{pre}}$  de 10 à 100 MPa a également été comparée (figure 95).

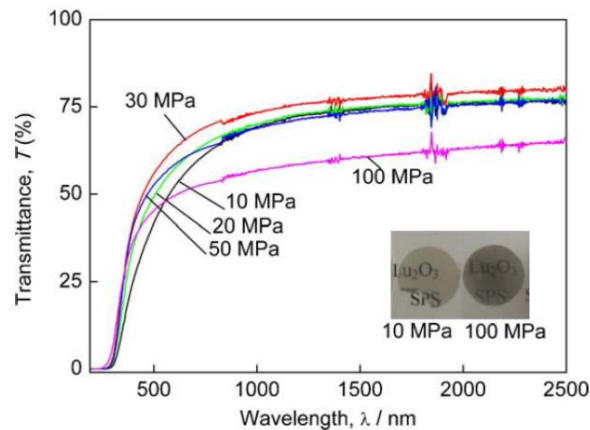


Figure 95 : Céramiques transparentes  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  frittées pendant 45 min à 1500 °C avec  $P_{\text{pre}} = 10$  MPa (a) et  $P_{\text{pre}} = 100$  MPa (b) et une vitesse de montée en température de 10 °C/min ( $\varnothing = 10$  mm,  $e = 1$  mm) d'après [140]

La transmission dans le domaine du visible dépend de la pression  $P_{\text{pre}}$  ; la porosité aux joints de grains, plus importante lorsque la pression  $P_{\text{pre}}$  est faible, est source de diffusion d'après la théorie de Mie. La transmission dans le domaine IR est supérieure à 75 % et semble indépendante de la pression  $P_{\text{pre}}$  entre 10 et 50 MPa. En revanche, lorsque  $P_{\text{pre}} = 100$  MPa, l'échantillon perd en transmission dans le domaine IR et devient gris. Cette couleur est attribuée à la formation de lacunes d'oxygènes lors du frittage SPS de céramiques oxydes. L'échantillon présentant le maximum de transmission a été obtenu pour  $P_{\text{pre}} = 30$  MPa.

Dans le cas des céramiques transparentes, l'utilisation d'un cycle de charge en deux étapes permet une meilleure densification [145-147]. L'application de la charge à haute température, pendant l'étape de déformation plastique et de diffusion des grains, permet de réduire la porosité résiduelle après frittage et, donc d'atteindre une meilleure transparence, et ce, même pour des vitesses de montée en température élevées.

#### IV. Ajout d'une aide au frittage

Dans le cas des céramiques transparentes, des aides au frittage ou agents de frittage, sont la plupart du temps employés, et ce, quelle que soit la méthode de frittage utilisée. Selon leur nature, ces ajouts peuvent jouer un rôle différent au cours de la densification. Certaines aides au frittage ont plutôt tendance à former une phase liquide et ainsi accélérer la cinétique de frittage tout en facilitant la fermeture de la porosité, tandis que d'autres sont utilisées pour limiter la diffusion du carbone au sein de l'échantillon.



## 1. Formation d'une phase liquide

Sallé *et al.* [148] ont étudié l'influence de l'ajout de silice ( $\text{SiO}_2$ ) lors du frittage de YAG par SPS (figure 96).

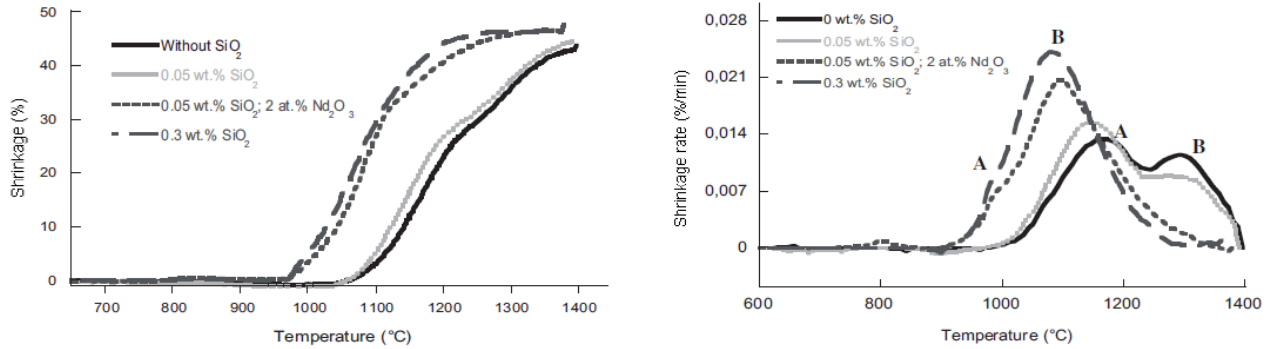


Figure 96 : Evolution de la densification en fonction de la concentration en silice et en oxyde de néodyme pour des échantillons de YAG frittés à 1400 °C sans maintien [148]

Pour un échantillon contenant 0,3 %m de  $\text{SiO}_2$ , le retrait devient significatif dès 970 °C contre 1050 °C sans ajout de frittage. De plus, l'ajout de  $\text{SiO}_2$  favorise la cinétique de densification. A noter que la présence de néodyme abaisse également la température de début de retrait comme observé par Lee *et al.* dans le cas du frittage naturel de Nd:YAG [149].

Les travaux de Stevenson *et al.* [150] mettent également en évidence l'influence de l'ajout de  $\text{SiO}_2$  sur la température et la durée de frittage lors du frittage naturel de Nd:YAG. La densité relative a été mesurée en fonction de la température de frittage pour un temps de maintien de 2 h (figure 97a) et en fonction du temps de maintien pour un frittage à 1600 °C (figure 97b).

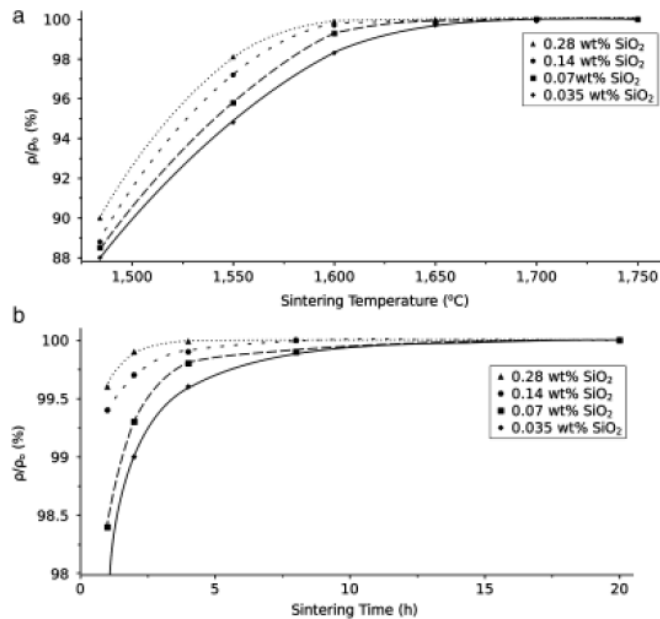


Figure 97 : Densités relatives en fonction de la température (a) et du temps de maintien (b) dans le cas du frittage naturel de Nd:YAG en présence de  $\text{SiO}_2$  : 0,035 %, 0,07 %, 0,14 % et 0,28 % [150]

L'ajout de teneurs croissantes en  $\text{SiO}_2$  permet d'atteindre une densité relative finale équivalente mais avec des températures de frittage plus faibles (1600 °C) et des temps de maintien plus courts (4 h) que lors d'un frittage naturel sans ajout (1700 °C, 15 h).

La diminution des températures de frittage et l'accélération de la cinétique peuvent s'expliquer par la formation d'une phase liquide au cours du frittage due à la présence d'une transformation eutectique dans le diagramme de phases entre  $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$ . Ainsi, cette phase liquide ne modifie pas le processus de réarrangement granulaire et active les processus de transport de matière par diffusion. La teneur en silice ajoutée doit cependant être rigoureusement contrôlée sous peine d'entraîner un effet néfaste sur la transmission des échantillons. Sun *et al.* [151] ont montré que la teneur en TEOS (TétraEthOxySilane,  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ), précurseur de la silice, doit être comprise entre 0,05 % et 3 % en masse afin d'éviter la formation de phases secondaires aux joints de grains et la création de porosités intra-granulaires.

## 2. Limitation de la diffusion du carbone

Afin de limiter la diffusion du carbone de la matrice ou celui contenu dans le papyex au sein de l'échantillon au cours du frittage SPS, l'ajout de LiF est le plus souvent utilisé dans le cas des céramiques transparentes de type YAG,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Frage *et al.* [152] ont comparé la transmission d'échantillons de YAG frittés à 1300 °C pendant 2 h avec et sans ajout de LiF (figure 98).

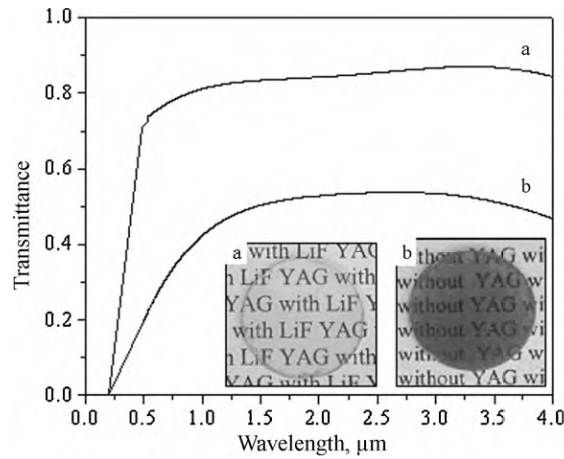


Figure 98 : Influence de l'ajout de LiF sur la transmission d'échantillons de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> frittés à 1300 °C pendant 120 min sous une pression de 62 MPa (φ = 20 mm, e = 2 mm) [152]

En présence de LiF, la céramique présente une transmission supérieure à 80 % contre seulement 50 % dans le cas d'un échantillon sans ajout de LiF. La couleur grise a disparu. Le carbone qui a diffusé de la matrice dans l'échantillon, réagit avec le fluor pour former un gaz de type (CF)<sub>n</sub>. L'excès de Li, quant à lui, se substituerait aux cations présentant une valence positive plus importante Y<sup>3+</sup> et/ou Al<sup>3+</sup> dans la matrice de YAG. L'équilibre des charges entraîne la formation de lacunes d'oxygène selon l'équation (en notation de Kröger et Vink) :



La création de ces lacunes d'oxygène favoriserait également la croissance des grains. Cependant, lorsque la teneur en LiF est trop importante > 0,3 %, il y aurait une ségrégation des ions Li et la formation de phase secondaire au sein de la céramique [153].

Dans le cas du frittage de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, il a été montré que l'ajout de LiF réduit les températures de frittage de près de 200 °C [154, 155] et diminue la température de réaction lors d'un frittage réactif entre MgO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [154, 156]. Mais il peut également entraîner une dégradation du matériau en formant un composé de type LiAl<sub>2</sub> [157] ou en favorisant la création de lacunes d'oxygène [158, 159]. L'utilisation d'un ajout de frittage permet d'abaisser la température et d'accélérer la cinétique de frittage. Le TEOS est souvent employé comme précurseur de la silice, toutefois d'autres ajouts peuvent être utilisés tel que le fluorure de lithium LiF [160] pour le frittage de l'oxyde d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de YAG. Le LiF a un rôle double puisqu'il permet à la fois d'accélérer la cinétique de frittage et de diminuer les températures en formant une phase liquide à 850 °C [161, 162] mais également de limiter la diffusion du carbone [152, 163].

## V. Problèmes rencontrés

La présence de porosité résiduelle ou de lacunes d'oxygène après frittage entraîne une perte de transmission optique. Dans certains cas, il est nécessaire d'effectuer un post-traitement afin de les éliminer.

### 1. Porosité résiduelle

La porosité fermée restant dans l'échantillon après un frittage sous vide peut être éliminée par un post-frittage HIP (Hot Isostatic Pressing) comme l'ont montré Salle *et al.* [148] et Rabinovitch *et al.* [164]. Les microstructures des échantillons après frittage sous vide (1700 °C, 3 h) puis post-traités par HIP (1700 °C, 1,5 h, 160 MPa) ont été comparées (figure 99).

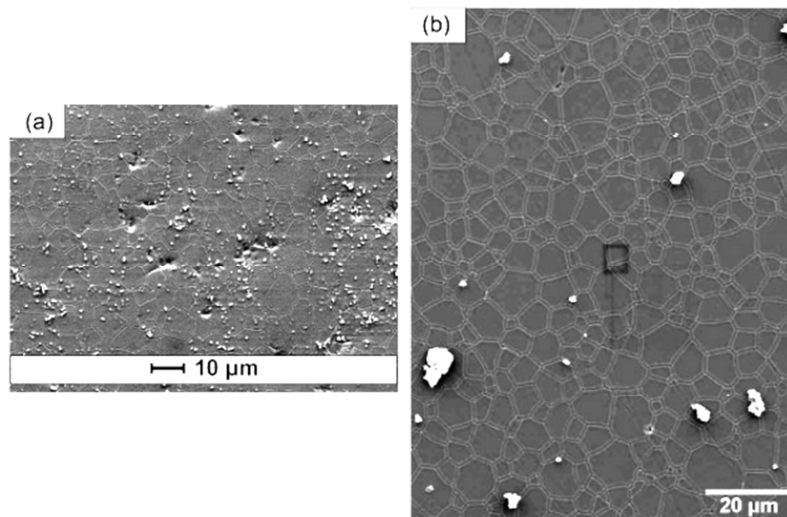


Figure 99 : Microstructures de YAG fritté (a) sous vide (1700 °C, 3 h) puis (b) avec un post-traitement par HIP (1700 °C, 1,5 h, 160 MPa) [164]

Le post-traitement HIP n'affecte pas la taille moyenne des grains pour les échantillons de YAG mais permet d'éliminer la porosité. L'avantage d'un post-traitement HIP après un frittage sous vide sur la fermeture de la porosité a également été démontré par P.Aubry [27] sur des céramiques transparentes de  $\text{CaF}_2$ . Toutefois, l'utilisation d'un post-frittage HIP permet d'éliminer la porosité résiduelle après un frittage sous vide mais n'est généralement pas nécessaire après un frittage SPS.

## 2. Centres colorés

Lors du frittage sous atmosphère réductrice ou sous vide de matériaux céramiques, des lacunes d'oxygène peuvent se former.

Zhang *et al.* [165] ont montré l'effet d'un recuit sous air pour éliminer des lacunes d'oxygène formées au cours du frittage sous vide à 1780 °C pendant 20 h sur des échantillons de Nd:YAG d'épaisseur de 1,2 mm (figure 100).



Figure 100 : Echantillons de Nd:YAG frittés sous vide à 1780 °C pendant 20 h : sans recuit (S1), recuit sous air à 1250 °C (S2), 1350 °C (S3), 1450 °C (S4), 1500 °C (S5) (e = 1,2 mm) d'après [165]

L'augmentation de la température de recuit entre 1250 °C et 1450 °C permet de diminuer la concentration de lacunes d'oxygène et donc d'augmenter la transmission des échantillons. En revanche, au-delà de 1500 °C, la transmission diminue en raison de la formation de porosité ou d'une phase  $Y_2Si_2O_7$ . Un recuit sous air à 1450 °C pendant 20 h permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau sans modifier sa microstructure puisque la taille des grains après recuit est de 10  $\mu\text{m}$  et la transmission est de 81,5 % à 1064 nm.

Spina *et al.* [141] ont également montré l'intérêt d'un recuit sous air d'une heure à 800 °C afin d'éliminer les lacunes d'oxygène formées au cours du frittage du YAG par SPS (figure 101). Les échantillons ( $\varnothing = 20$  mm) ont été frittés à 1350 °C pendant 15 min sous une pression de 74 MPa. La rampe de montée en température est de 100 °C/min jusqu'à 1100 °C puis de 8 °C/min jusqu'à la température de frittage.



Figure 101 : Echantillons de YAG ( $\varnothing = 20$  mm) obtenus par SPS (15 min, 1350 °C, 74 MPa) après frittage (à gauche), (e = 1,4 mm) et après recuit d'une heure à 800 °C (à droite) (e = 1,3 mm) [141]

La couleur grise est moins intense après un recuit d'une heure à 800 °C due à une densité en lacunes d'oxygène plus faible.

Des lacunes d'oxygène peuvent apparaître après frittage lorsqu'il est effectué sous vide ou sous atmosphère réductrice ; un recuit sous air est donc parfois nécessaire afin de diminuer la concentration de ces lacunes et ainsi augmenter la transmission. La porosité résiduelle peut quant à elle être éliminée à l'aide d'un post-traitement par HIP après frittage sous vide. Dans certains cas, l'ajout d'une aide au frittage peut également remplacer le post-traitement.

## VI. Céramiques transparentes par SPS

Le tableau 22, établi d'après l'étude bibliographique chapitre 3 A.III., rassemble pour les articles majeurs de la littérature, les conditions optimales qui ont été définies pour l'élaboration de céramiques transparentes de YAG et de  $MgAl_2O_4$  par frittage SPS.


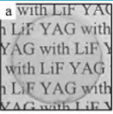

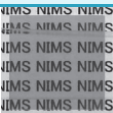




Auteur	Matériau	Cycle thermique	Cycle de pression	Photo	Dimensions	Transmission
Chaim [142]	YAG (Tal)	100 °C/min 1400 °C 3 min	100 MPa		∅ = 12 mm e = 0,5 mm	-
Suarez [166]	YAG (Co-préc.)	50 °C/min 1500 °C 3 min	50 MPa	-	∅ = 20 mm e = 0,8 mm	56,2 % à 1 µm
Frage [152]	YAG (Nanocerox)	100 °C/min 1300 °C 120 min	62 MPa		∅ = 20 mm e = 2 mm	77,2 % à 1 µm
Spina [141]	YAG (Co-préc.)	100 + 8 °C/min 1325 °C 15 min	74 MPa		∅ = 20 mm e = 1,3 mm	79,5 % à 1 µm
Morita [137]	$MgAl_2O_4$ (Taimei)	10 °C/min 1300 °C 20 min	80 MPa		∅ = 30 mm e = 1,8 mm	74 % à 2 µm
Bonnefont [167]	$MgAl_2O_4$ (Baikowski)	100+10+1 °C/min 1300 °C Pas de maintien	72 MPa		∅ = 20 mm e = 2,3 mm	84 % à 2 µm
Frage [168]	$MgAl_2O_4$ (Ceralox)	10 °C/min 1550 °C 20 min	63 MPa à 1250 °C		∅ = 20 mm e = 2,7 mm	72 % à 1 µm
Meir [158]	$MgAl_2O_4$ (synthétisé)	200 °C/min 1600 °C 1 h	64 MPa (8 MPa/min)		∅ = 20 mm e = 2,1 mm	78 %
Wang [169]	$MgAl_2O_4$ Baikowski	200+100+50 °C/ min 1300 °C 3 min	100 MPa à 1250 °C		∅ = 12 mm e = 1,8 mm	85 % à 2 µm

Tableau 22 : Récapitulatif des conditions de frittage pour l'obtention de céramiques transparentes d'après l'étude bibliographique

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres SPS permettant la maîtrise de la microstructure. Afin d'obtenir des céramiques transparentes de bonne qualité optique, le taux de porosité doit être contrôlé ainsi que la taille des grains. Une étude paramétrique est donc réalisée à partir de la poudre commerciale afin de déterminer les conditions optimales de frittage SPS permettant d'atteindre la transparence.

### B. Frittage de la poudre de YAG commerciale Baikowski

#### I. Conditions expérimentales

##### 1. Machine SPS et outillage

Le frittage SPS a été réalisé, à l'Université de Bourgogne, à l'aide d'une machine SPS de type HP D 125 commercialisée par la société FCT Systeme GmbH (figure 102).



Figure 102 : Machine SPS HP-D125 de l'Université de Bourgogne (FCT Systeme GmbH)

Cette **machine SPS** permet de produire des pièces allant de 30 à 150 mm de diamètre. La température maximale est de 2200 °C et peut être déterminée simultanément en 8 points différents grâce à des thermocouples (K ou S) et/ou par un pyromètre axial (qui impose de percer les pistons) et un pyromètre radial. La force minimale appliquée est de 20 kN et peut atteindre 1250 kN. La tension et l'intensité de courant maximales sont de 8 V et 24000 A respectivement ; la puissance apparente de chauffage peut donc atteindre 250 kVA (soit environ 192 kW).

La poudre est placée dans une **matrice** généralement en carbone graphite (Carbone Lorraine, référence 2333) de hauteur 48 mm, de diamètre intérieur 30 mm et de diamètre extérieur 90 mm. Le choix du diamètre intérieur est fixé par la force minimale de 20 kN pouvant être appliquée par la machine ; pour un échantillon de diamètre 20 mm, elle correspond à une pression de 63 MPa tandis que pour un échantillon de diamètre 30 mm elle équivaut à 28 MPa. Ainsi, pour étudier l'influence de la charge sur le frittage, il est préférable d'utiliser des échantillons de diamètre 30 mm. Le diamètre extérieur est de 90 mm afin de limiter les effets du gradient thermique, mais également pour augmenter la résistance mécanique de la matrice et ainsi appliquer des pressions plus élevées [124]. Finalement, la hauteur de la matrice doit être suffisante pour pouvoir introduire la quantité de poudre nécessaire permettant d'obtenir un échantillon d'épaisseur 3 mm. La hauteur de poudre non tassée de la poudre commerciale est de 12 mm tandis qu'elle est de 39 mm pour la poudre synthétisée.

Les **pistons**, également en carbone graphite (Carbone Lorraine, référence 2333), ont un diamètre et une hauteur de 30 mm. Les propriétés mécaniques du graphite limitent la pression maximale pouvant être appliquée à 100 MPa. Les pistons sont percés sur un diamètre de 14 mm et 28 mm de profondeur afin de mesurer la température par le pyromètre axial au plus près de l'échantillon.

Afin d'assurer de bons contacts physique, électrique et thermique, une **feuille de graphite** (appelée usuellement papyex) d'épaisseur 0,2 mm est placée entre la poudre et la matrice mais également au contact avec les pistons. Enfin, la matrice est entourée par 3 couches d'une **feutrine** en carbone de 5 mm d'épaisseur afin d'éviter les pertes de chaleur excessives par radiation qui accentuent le gradient thermique dans le système (échantillon + matrice). Le schéma de préparation d'une matrice est présenté figure 103.

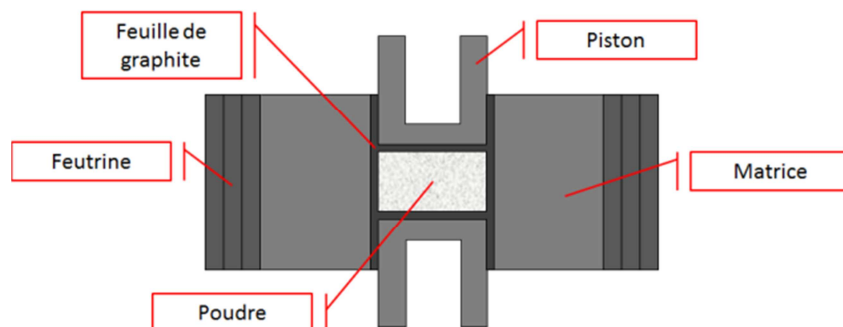


Figure 103 : Présentation de l'environnement de l'échantillon placé au sein d'un outillage en graphite (matrice + pistons + papyex + feutrine)

La matrice est ensuite placée dans l'enceinte de la machine SPS sous un vide de  $5.10^{-2}$  mbar. La régulation de la température est effectuée à l'aide du pyromètre axial à partir de 450 °C. Pour les températures inférieures, c'est le réglage de la puissance délivrée qui permet de réguler la température.



La régulation au pyromètre est privilégiée dès que les matrices présentent des dimensions importantes ; plus les matrices sont hautes, plus il est difficile de réguler au thermocouple.

La convention d'écriture définie pour les cycles SPS, que nous utiliserons dans la suite de cette étude, est la suivante :

**pression // rampe / pression // température / maintien / pression**

Par exemple un cycle avec une pré-compaction à 70 MPa, une rampe de montée en température de 100 °C/min sous une pression de 50 MPa puis un maintien de 40 min à 1400 °C sous une pression de 50 MPa s'écrira : 70 MPa // 100 °C.min<sup>-1</sup> / 50 MPa // 1400 °C / 40 min / 50 MPa.

Lorsqu'un paramètre est variable il est représenté par la lettre *x*.

## 2. Caractéristiques de la poudre commerciale

Les caractéristiques chimiques et microstructurales de la poudre Baikowski données par le fournisseur sont rassemblées dans le tableau 23.

YAG BAIKOWSKI		
<b>Composition chimique</b>	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	
<b>Surface spécifique (BET)</b>	9,4 m <sup>2</sup> /g	
<b>Distribution granulométrique</b>	d10 (µm)	0,15
	d50 (µm)	0,18
	d90 (µm)	0,23
<b>Analyse chimique (ppm)</b>	S	250
	Fe	3
	Na	1
	Si	33
	Ca	<1
	K	4

Tableau 23 : Caractéristiques de la poudre de YAG commercial Baikowski

L'analyse chimique révèle la présence de 250 ppm de soufre dans la poudre. La présence de cet élément est liée à la méthode de préparation des poudres Baikowski qui utilise des précurseurs sulfates. L'analyse des phases a été réalisée par diffraction des rayons X (figure 104).

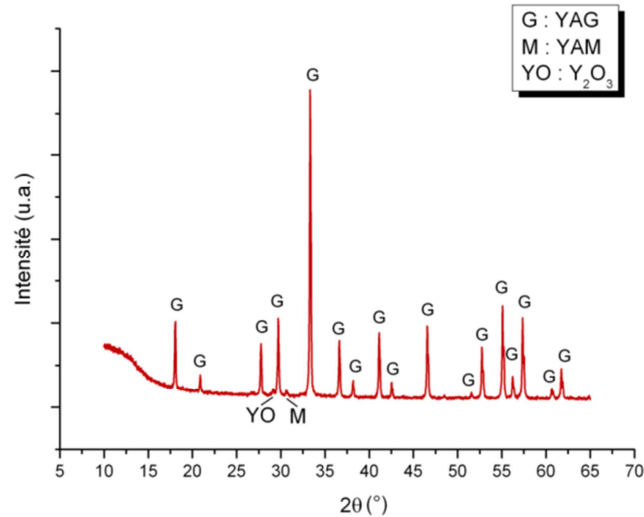


Figure 104 : Diffractogramme RX de poudre de YAG commercial Baikowski

Le diffractogramme obtenu sur cette poudre commerciale met en évidence la présence des phases YAM et  $Y_2O_3$  en plus de la phase YAG. Les proportions de chaque phase ont été évaluées à l'aide du logiciel TOPAS-R en prenant en compte l'ensemble du diffractogramme et en fixant les paramètres structuraux (groupe d'espace, position des atomes), seuls les rapports d'intensité ont été ajustés. Ainsi, la poudre commerciale contient 93 % de YAG, 4 % de YAM et 3 % de  $Y_2O_3$ . La taille des cristallites, estimée à l'aide du logiciel TOPAS-P (affinement microstructural), est de l'ordre de 100 nm. Bien que cette poudre contienne des phases secondaires riches en yttrium (YAM et  $Y_2O_3$ ), seule la phase YAG est présente après une calcination à 1500 °C. Par conséquent, la poudre commerciale doit également contenir quelques % de phases riches en aluminium ( $Al_2O_3$ , AlOOH) mal cristallisées voire amorphes permettant la formation de YAG à haute température par réaction avec  $Y_2O_3$  et YAM mais dont la contribution sur les diffractogrammes n'est pas visible.

Les particules de YAG commercial présentent une forme relativement arrondie et un diamètre moyen de 140 nm. Les poudres sont peu agglomérées puisque la taille des particules déduite de l'analyse BET (9,4 m<sup>2</sup>/g, 140 nm) correspond à celle mesurée d'après les images MEB (figure 105).

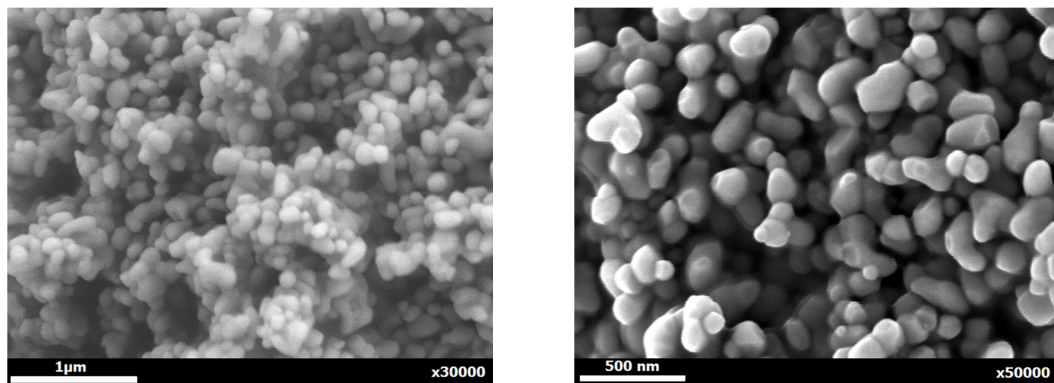


Figure 105 : Images MEB de la poudre de YAG commerciale (Baikowski)

Une carte de frittage de cette poudre commerciale a été établie afin d'étudier l'influence des différents paramètres de frittage SPS simultanément sur le grossissement des grains et la densification (porosité résiduelle) en vue de déterminer le cycle de frittage optimal à appliquer pour obtenir des céramiques transparentes.

## II. Objectif : atteindre une densité maximale

### 1. Etude dilatométrique

Une étude dilatométrique a tout d'abord été réalisée au sein de la machine SPS afin d'étudier le comportement au frittage de la poudre commerciale.

La pré-compaction de la poudre dans la matrice SPS est de 70 MPa ; la pression a été appliquée en 1 min puis maintenue pendant 2 min avant le début du cycle thermique. La pression a ensuite été maintenue constante tout au long du cycle de chauffage et à la température maximale où elle a ensuite été relâchée en 30 s pour libérer les contraintes dans le matériau avant le début du refroidissement. La rampe de montée en température a été fixée à  $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à la température maximale de  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Le déplacement des pistons ainsi que la vitesse de leur déplacement en fonction de la température sont représentés sur la courbe de densification figure 106.

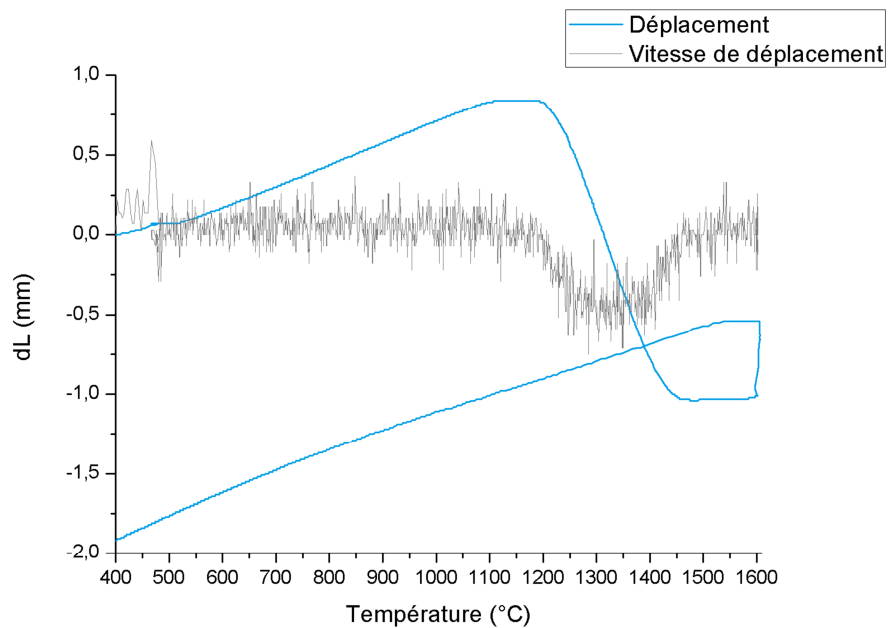


Figure 106 : Déplacement ( $dL$ ) et vitesse de déplacement ( $dL/dt$ ) des pistons lors du frittage SPS de la poudre commerciale en fonction de la température

La courbe dilatométrique peut être divisée en 5 parties :

- **de la température ambiante à 1100 °C** : le système (échantillon + outillage graphite) se dilate. L'accident observé à 450 °C provient du passage de la régulation en puissance à la régulation au pyromètre.
- **de 1100 °C à 1200 °C** : la dilatation du système est compensée par le retrait dû au début du frittage de la poudre à 1100 °C.
- **de 1200 °C à 1450 °C** : le retrait de l'échantillon est important ; c'est l'étape intermédiaire du frittage associée à la densification de l'échantillon. La température à laquelle la vitesse de densification est maximale est de 1300 °C d'après la courbe dérivée.
- **de 1450 °C à 1535 °C** : le retrait correspondant à la fin de la densification est compensé par la dilatation de l'échantillon et de l'outillage en graphite; c'est l'étape finale du frittage correspondant à la croissance des grains.
- **de 1535 °C à 1600 °C** : le système (échantillon + outillage graphite) se dilate. Le saut observé sur la courbe de retrait à 1600 °C correspond au relâchement de la pression. L'échantillon est ensuite refroidi.

A partir de la courbe dilatométrique et des données de la littérature, un premier échantillon de référence a été réalisé : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> / 70 MPa // 1490 °C / 20 min / 70 MPa

La température de 1490 °C a été retenue car elle correspond à une température légèrement supérieure à la température de fin de frittage. Le temps de maintien a été fixé arbitrairement à 20 min.

Dans un premier temps, l'influence des paramètres principaux de frittage : la température, la pression et le temps de maintien, sur la microstructure et la densité est étudiée. Le schéma de la figure 107 montre la démarche suivie. La densité est mesurée à l'aide de la méthode d'Archimède. La taille des grains a été évaluée à l'aide du logiciel ImageJ et calculée sur une valeur moyenne de plusieurs grains.

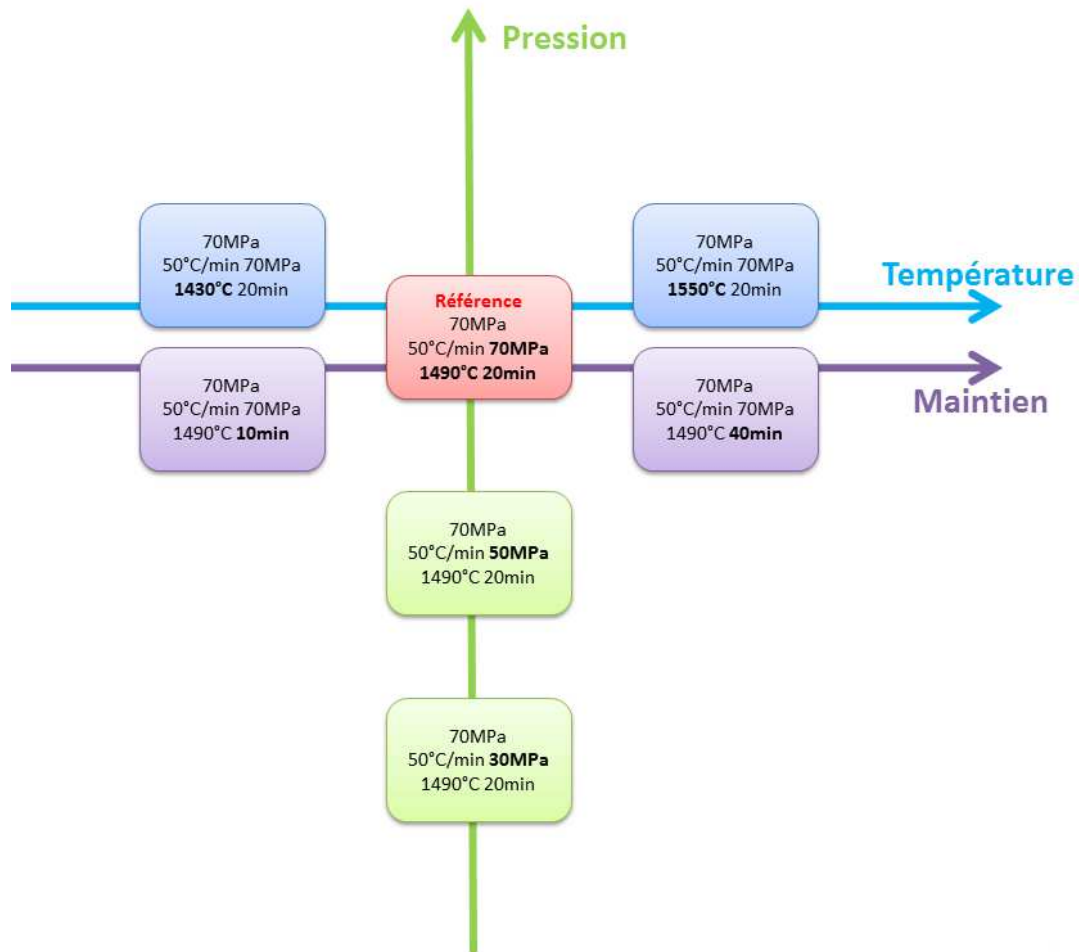


Figure 107 : Démarche suivie pour l'étude de l'influence des principaux paramètres T (température), t (temps de maintien) et P (pression) sur la microstructure et la densité

L'influence de la **température** a été étudiée pour  $T_1 = T_{ref} - 60\text{ °C}$  et  $T_2 = T_{ref} + 60\text{ °C}$ , soit  $T_1 = 1430\text{ °C}$  et  $T_2 = 1550\text{ °C}$ . La température est mesurée à l'aide du pyromètre axial, à 2 mm de l'échantillon grâce à l'utilisation de pistons percés.

L'influence du **temps de maintien** a été étudiée pour  $t_1 = \frac{1}{2} t_{ref}$  et  $t_2 = 2 t_{ref}$ , soit  $t_1 = 10\text{ min}$  et  $t_2 = 40\text{ min}$ .

L'influence de la **pression** a été étudiée pour  $P_1 = 50\text{ MPa}$  et  $P_2 = 70\text{ MPa}$ , avec  $P_1$  et  $P_2$  inférieures à  $P_{ref}$ . La pression a été calculée d'après la charge appliquée en considérant l'utilisation d'un piston plein. Dans cette étude, des pistons percés ont été utilisés, ce qui entraîne une sous-estimation de la pression appliquée. En effet, pour une charge appliquée de 50 kN, la pression correspondante considérée est de 70 MPa alors qu'elle est en réalité de 90 MPa. Dans la suite de cette étude, nous considérerons l'utilisation d'un piston plein pour le calcul de la pression calculée.

## 2. Influence des principaux paramètres SPS sur la microstructure et la densité

### a. Pré-compaction à froid

Pour obtenir une densité finale proche de 100 %, une densité à cru la plus élevée possible est souvent nécessaire. Des essais de compressibilité ont été réalisés à l'aide d'une presse Instron (5500 K9400) dans un moule en acier de diamètre intérieur 12 mm. La pression maximale appliquée est de 150 MPa et la vitesse de compression a été fixée à 1 mm/min. A noter que dans une matrice en graphite, comme celle utilisée pour le frittage SPS, la pression appliquée ne pourra pas dépasser 100 MPa. La courbe de compression du YAG commercial est présentée figure 108.

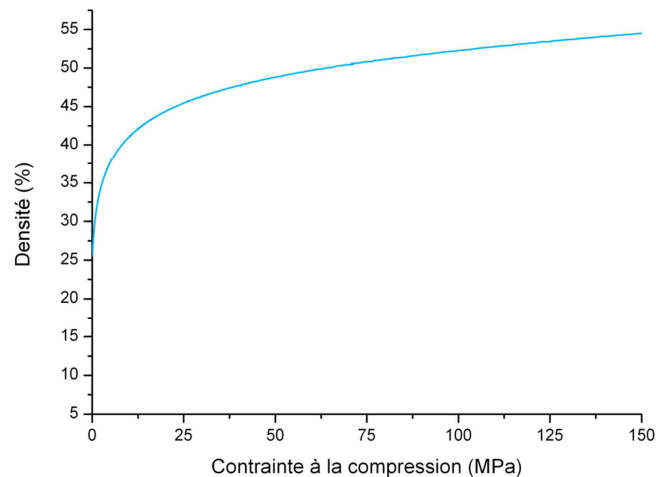


Figure 108 : Courbe de compressibilité de la poudre de YAG commerciale Baikowski

La densité à cru de la poudre commerciale atteint 51,6 % sous une pression de 100 MPa, 50 % sous 70 MPa et 48,4 % sous 50 MPa. Les densités obtenues après pré-compaction à froid étant similaires, l'influence de la pression appliquée sur la microstructure des grains après frittage a été étudiée pour des pressions de 50 MPa et 70 MPa.

Les essais ont été réalisés en utilisant un cycle de frittage identique. La microstructure des échantillons comporte des zones sphériques à fort grossissement de grains (figure 127) où la rupture est de type intergranulaire. Dans le reste de l'échantillon, la rupture est plutôt de type transgranulaire et ne permet pas d'estimer de la taille des grains. Pour l'étude de l'influence des principaux paramètres SPS sur la densité, la taille des grains sera mesurée à l'intérieur des zones à fort grossissement de grains (figure 109). L'origine de ces zones sera développée dans la partie suivante.

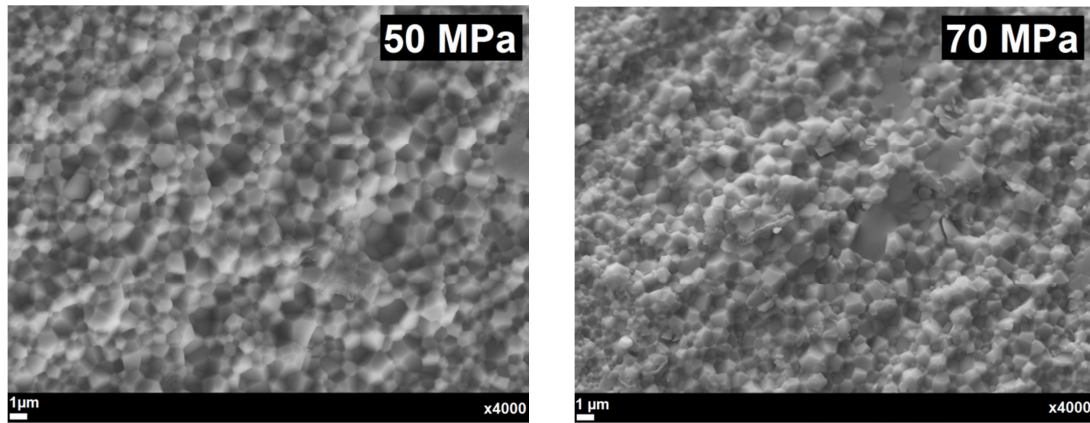


Figure 109 : Images MEB des échantillons frittés avec différentes pression de pré-compaction à froid : 50 MPa et 70 MPa

Les microstructures des échantillons sont similaires avec une taille de grains d'environ 0,8  $\mu\text{m}$  dans le cas d'une pression de 70 MPa et 1,1  $\mu\text{m}$  dans le cas d'une pression de 50 MPa.

La carte de frittage correspondante représentant la densité et la taille des grains est présentée figure 110.

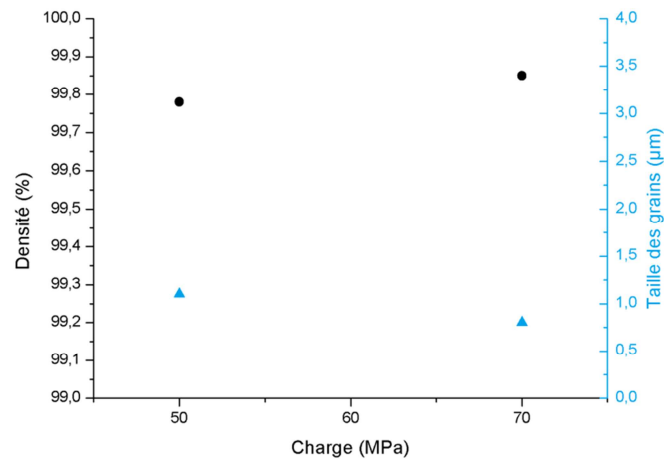


Figure 110 : Influence de la pré-compaction sur la densité et la taille des grains

La pression appliquée ne dépassant pas 70 MPa au cours des essais SPS qui seront réalisés, la pré-compaction à froid de la poudre sera systématiquement réalisée sous une pression de 70 MPa afin d'obtenir un cru le plus dense possible avant l'étape de frittage.

## b. Température

L'influence de la température sur la microstructure et la densité a été étudiée pour 3 températures différentes : 1430 °C, 1490 °C et 1550 °C. Elles ont été choisies en utilisant les données de la courbe dilatométrique figure 106, 1490 °C correspond à une température légèrement supérieure à la fin de densification et les deux autres valeurs entourent cette température de  $\pm 60$  °C (figure 111).

Le cycle de frittage est le suivant : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> / 70 MPa // x / 20 min / 70 MPa.

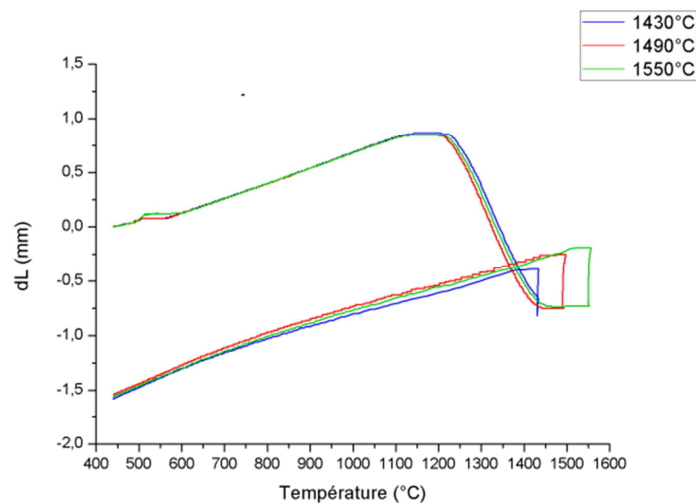


Figure 111 : Courbes de densification d'échantillons frittés à différentes températures 1430 °C, 1490 °C et 1550 °C. Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> / 70 MPa // x / 20 min / 70 MPa

Dans le cas d'un frittage à **1430 °C**, la fin de la densification est atteinte après 2 min de palier ; au-delà de ce temps de maintien, le retrait n'évolue plus. La cinétique de fin de frittage est ralentie car la fin de la densification est réalisée durant le temps de palier et non avec l'augmentation de la température. La densité mesurée après frittage est de  $99,5 \pm 0,5$  %.

Dans le cas d'un frittage à **1490 °C**, la fin de la densification est atteinte dès 1430 °C. L'augmentation de la température suivie du temps de maintien ne modifie pas la densification, le retrait n'évolue plus. La densité mesurée après frittage est de  $99,7 \pm 0,5$  %.

Dans le cas d'un frittage à **1550 °C**, la fin de la densification est atteinte dès 1430 °C. La densité mesurée après frittage est de  $99,9 \pm 0,5$  %.

Les échantillons sont gris d'aspect cœur-couronne c'est-à-dire opaque au centre et translucide en périphérie ; les microstructures sont composées de zones sphériques à fort grossissement de grains avec une rupture intergranulaire (figure 112).



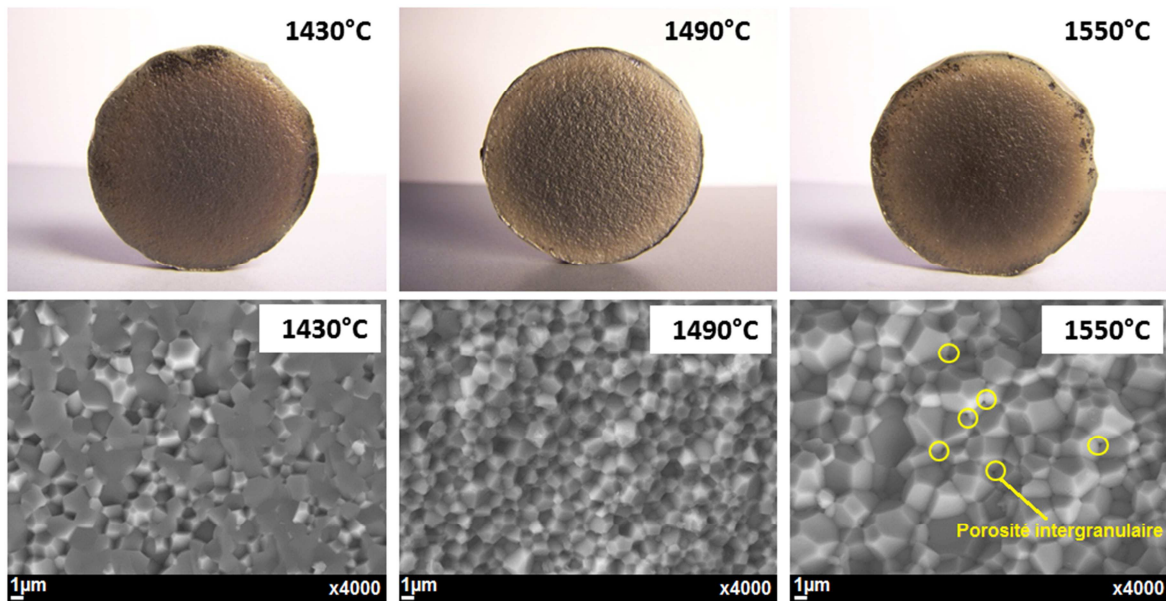


Figure 112 : Aspect visuel et images MEB des échantillons frittés par SPS à différentes températures 1430 °C, 1490 °C, 1550 °C. Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> / 70 MPa // x / 20 min / 70 MPa

La taille de grains augmente rapidement avec la température de frittage ; à 1490 °C, la taille de grains est d'environ 1,6 µm tandis qu'à 1550 °C elle atteint 2,5 µm soit une augmentation de 56 %. De plus, à 1550 °C, de la porosité intergranulaire est observée aux points triples dus à la dédensification de l'échantillon.

La carte de frittage correspondante est présentée figure 113.

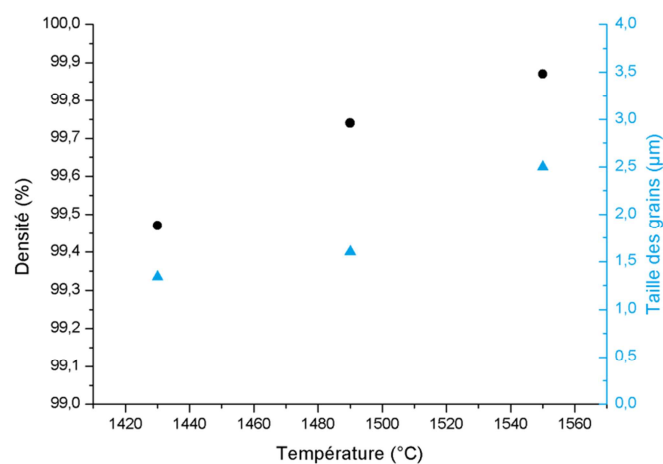


Figure 113 : Influence de la température sur la densité et la taille des grains  
Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> / 70 MPa // x / 20 min / 70 MPa

L'optimisation de la température de frittage a permis de déterminer la température à laquelle la densification est complète et pour laquelle la porosité intergranulaire due à la dédensification de l'échantillon n'a pas encore eu lieu. La température optimale de frittage correspond à une température légèrement supérieure à la température de fin de densification sur la courbe dilatométrique, à savoir 1490 °C, la taille de grains correspondante est de 1,6 µm.

### c. Temps de maintien

L'influence du temps de maintien sur la densité et la microstructure a été étudiée pour 3 durées différentes : 10 min, 20 min et 40 min (figure 114). Le cycle SPS est le suivant : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> / 70 MPa // 1490 °C / x / 70 MPa.

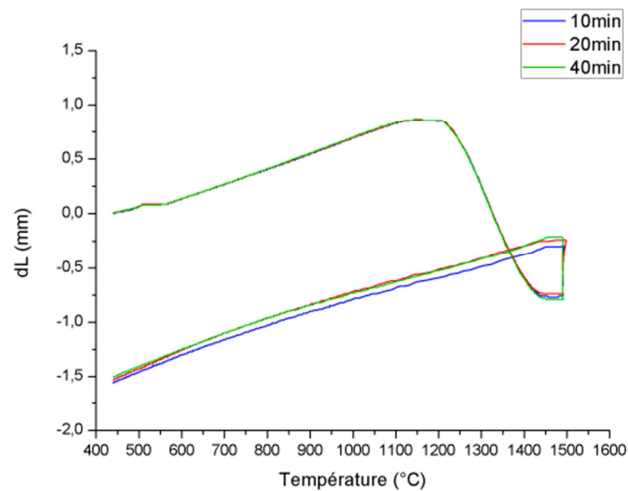


Figure 114 : Courbes de densification d'échantillons frittés avec différents temps de maintien : 10, 20 et 40 min.  
Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> / 70 MPa // 1490 °C / x / 70 MPa

Les courbes de densification se superposent lors de la montée en température et du temps de maintien mettant en évidence la bonne reproductibilité des essais. Les échantillons sont gris et d'aspect cœur-couronne ; les microstructures présentent des zones sphériques à fort grossissement de grains (figure 115).

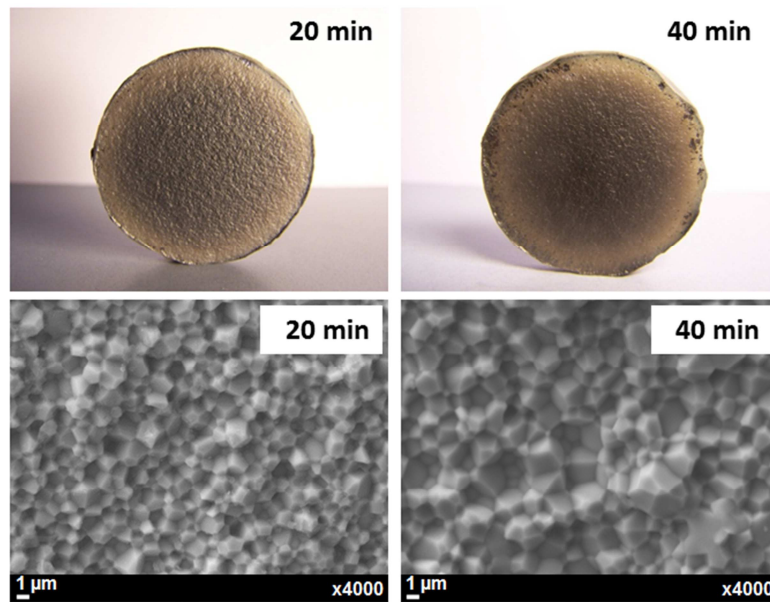


Figure 115 : Aspects visuels et images MEB des échantillons frittés par SPS avec différents temps de maintien : 20 et 40 min. Cycle de frittage : 50 kN // 50 °C.min<sup>-1</sup> / 50 kN // 1490 °C / x / 50 kN

Le temps de maintien à 1490 °C entraîne un grossissement des grains, avec une taille moyenne d'environ 2,2 μm pour 40 min de maintien comparé à 1,6 μm pour 20 min de maintien, soit une augmentation de 38 %. La dédensification n'est pas observée. La carte de frittage correspondante est présentée figure 116.

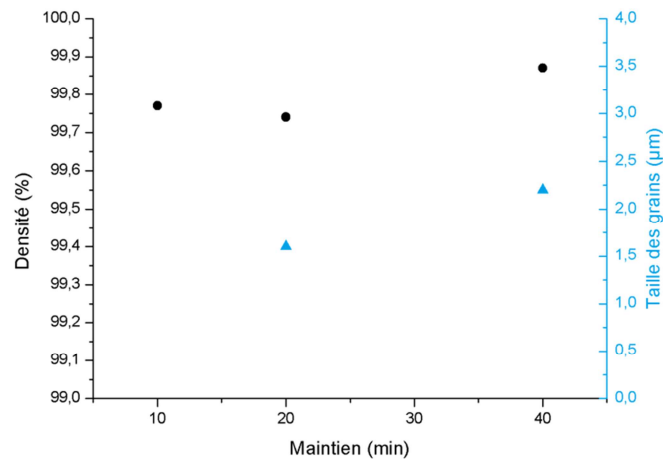


Figure 116 : Influence du temps de maintien sur la densité et la taille des grains  
Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> / 70 MPa // 1490 °C / x / 70 MPa

Même si l'aspect visuel des échantillons n'est pas modifié, une augmentation de la taille des grains est observée avec l'augmentation du temps de maintien. Contrairement à une température trop élevée, l'augmentation du temps de maintien n'entraîne pas de phénomène de dédensification. D'après la littérature, un temps de maintien long et une augmentation de la taille des grains favorisent une meilleure transmission [170].

### d. Pression

L'influence de la pression au cours du cycle de frittage a été étudiée pour 3 valeurs différentes : 30 MPa, 50 MPa et 70 MPa (figure 117).

Le cycle SPS est le suivant : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> / x // 1490 °C / 20 min / x.

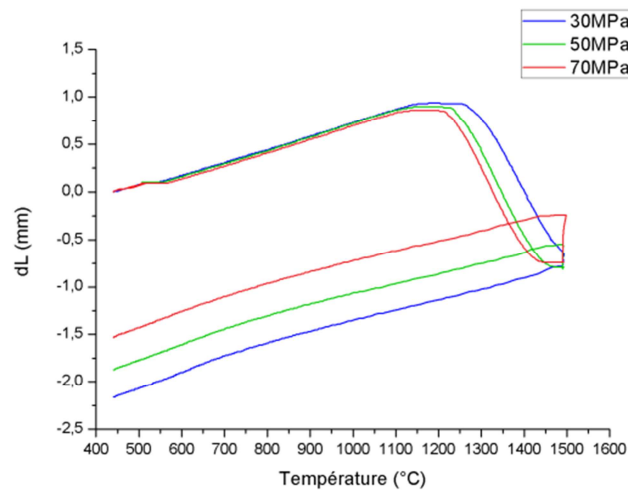


Figure 117 : Courbes de densification d'échantillons frittés sous différentes pressions : 30, 50 et 70 MPa. Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> / x // 1490 °C / 20 min / x

Sous une pression de **30 MPa**, la densification débute à 1210 °C et se termine après 2 min de maintien à 1450 °C. La pression minimale appliquée étant de 30 MPa, la remontée dans la courbe de densification correspondant au relâchement de la pression n'est pas observée.

Sous une pression de **50 MPa**, la densification débute à 1180 °C et se termine après 1 min de maintien à 1450 °C.

Sous une pression de **70 MPa**, la densification débute à 1170 °C et se termine à 1400 °C.

L'application d'une pression uniaxiale plus élevée permet de diminuer les températures de début et de fin de frittage et d'accélérer la cinétique de densification. Une pression plus importante favorise les contacts entre les particules et augmentent ainsi leur réactivité. Cependant, l'augmentation de la pression appliquée peut également limiter la croissance des grains (figure 118).

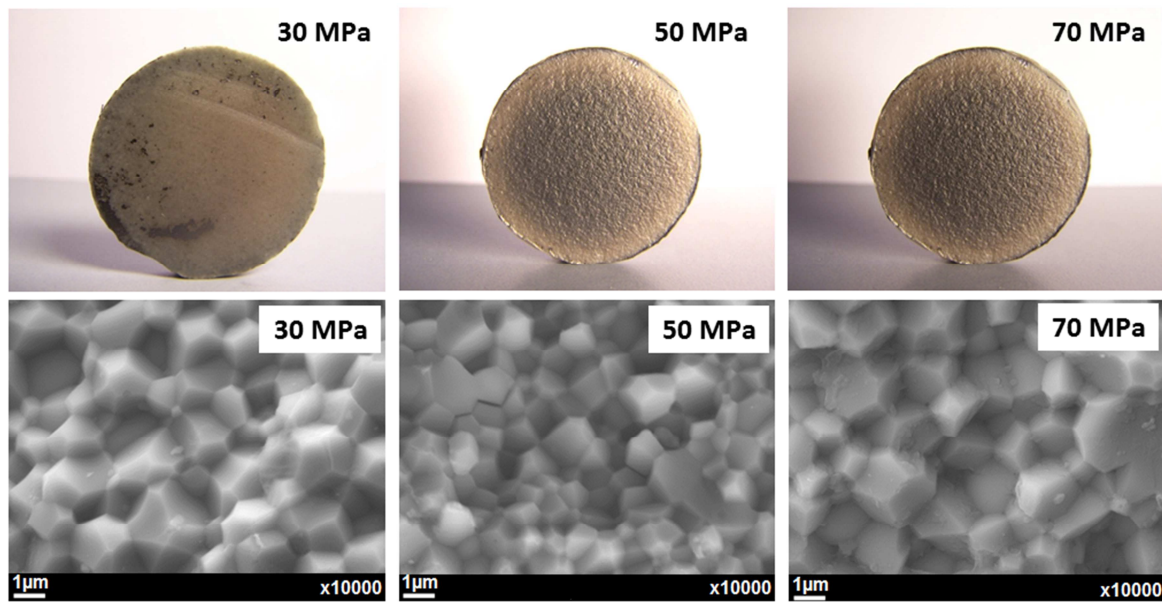


Figure 118 : Aspects visuels et images MEB des échantillons frittés par SPS sous différentes pressions : 30 MPa, 50 MPa, 70 MPa. Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> / x // 1490 °C / 20 min / x

L'aspect visuel des céramiques montre que pour les pressions les plus élevées (50 MPa et 70 MPa), les échantillons sont de type cœur-couronne tandis que lorsque la pression est plus faible (30 MPa), l'échantillon est gris homogène translucide.

La diminution de la pression appliquée au cours du frittage a permis d'obtenir des céramiques ne présentant plus d'aspect cœur-couronne. Cependant, la densité de l'échantillon obtenu avec une pression de 30 MPa est de 99,5 % tandis que les échantillons frittés sous une pression plus importante, 50 MPa et 70 MPa ont une densité plus élevée de 99,8 % et 99,7 % respectivement. La carte de frittage correspondante est présentée figure 119.

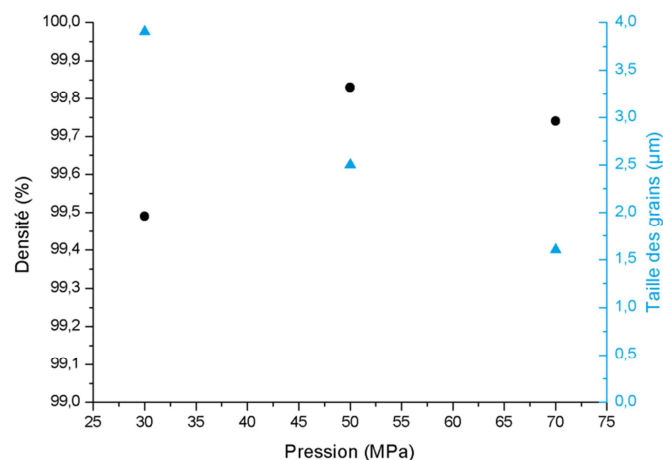


Figure 119 : Influence de la pression sur la densité et la taille des grains  
Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> / x // 1490 °C / 20 min / x

L'application d'une pression plus faible pendant la rampe de montée en température permet de limiter l'effet cœur-couronne. En revanche, l'application d'une pression plus élevée à la température de fin de frittage permet d'atteindre une plus forte densité en limitant une croissance trop rapide des grains au cours du temps de maintien. La charge de 50 MPa est retenue car elle permet d'obtenir une densité élevée tout en permettant la croissance des grains.

L'étude de l'influence des principaux paramètres de frittage à savoir la température, le temps de maintien et la pression, n'ont pas permis d'obtenir des échantillons transparents. La démarche a donc été poursuivie avec l'étude de l'influence de la rampe de montée en température.

### e. Rampe de montée en température

Une nouvelle référence est définie suite à l'optimisation des paramètres principaux de frittage (T, t et P) :

70 MPa // 50 °C/min / 50 MPa // 1490 °C / 20 min / 50 MPa

L'influence de la rampe de montée en température a été étudiée pour 3 configurations différentes : 50 °C/min jusqu'à 1490 °C, 50 °C/min jusqu'à 1100 °C puis 10 °C/min jusqu'à 1490 °C et 50 °C/min jusqu'à 1100 °C puis 5 °C/min<sup>-1</sup> jusqu'à 1490 °C (figure 120). La température de 1100 °C a été retenue car elle correspond au début du frittage dans le cas d'un cycle sous une charge de 50 MPa.

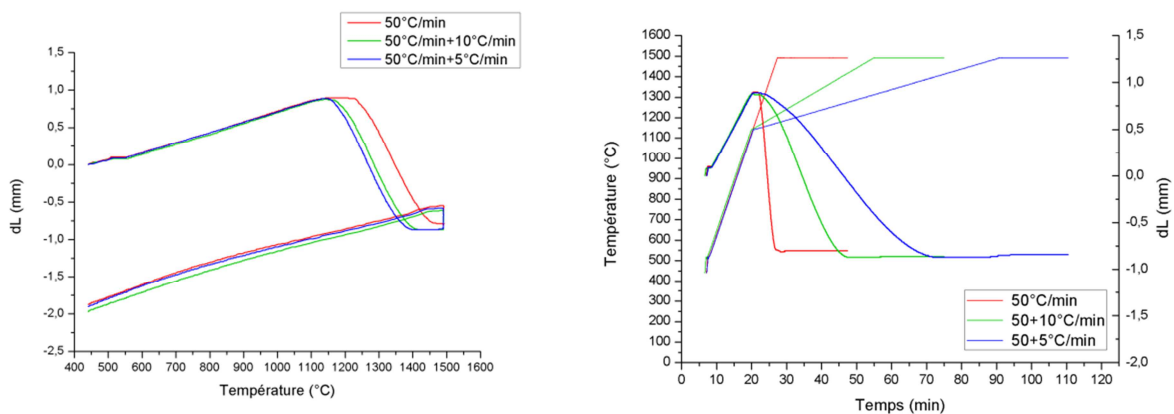


Figure 120 : Courbes de densification d'échantillons frittés avec différentes rampes de montée en température : 50 °C/min, 50 °C/min + 10 °C/min et 50 °C/min + 5 °C/min.  
Cycle de frittage : 70 MPa // x / 50 MPa // 1490 °C / 20 min / 50 MPa

Lorsque la rampe de montée en température est maintenue constante à 50 °C/min jusqu'à la température de frittage de 1490 °C, un palier de densification à 1100 °C est observé puis le frittage débute à 1170 °C. En revanche, lorsque la rampe de montée en température est plus lente à partir de 1100 °C, la densification commence directement.

La température de début de frittage diminue lorsque la rampe de montée en température est en deux étapes, elle est de 1120 °C contre 1180 °C lorsque la rampe est de 50 °C/min tout au long du cycle.

La température de fin de frittage est, quant à elle, abaissée à 1400 °C. La vitesse de montée en température étant ralentie, la cinétique de frittage l'est aussi.

Les échantillons obtenus à partir de cycles composés de deux étapes sont gris translucides, contrairement à l'échantillon obtenu avec une rampe constante de 50 °C/min qui est gris et d'aspect cœur-couronne. Les microstructures correspondantes sont présentées figure 121.

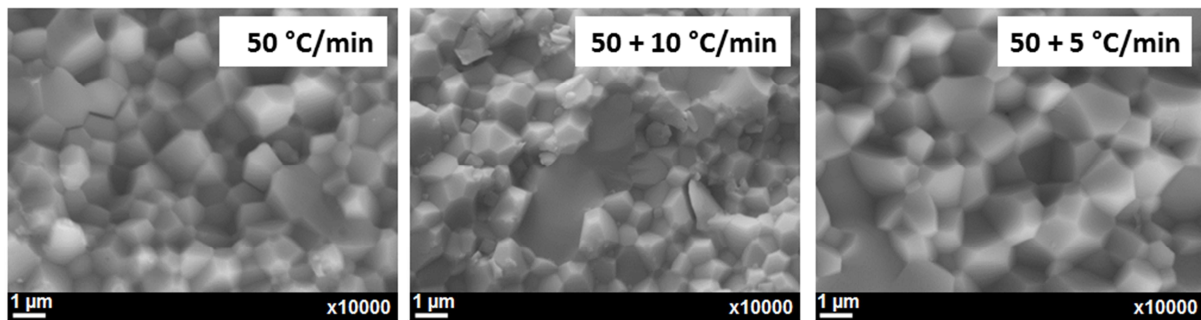


Figure 121 : Images MEB des échantillons frittés par SPS avec différentes rampes de de montée en température : 50 °C/min, 50 °C/min jusqu'à 1100 °C puis 10 °C/min, 50 °C/min jusqu'à 1100 °C puis 5 °C/min  
Cycle de frittage : 70 MPa // x / 50 MPa // 1490 °C / 20 min / 50 MPa

La taille des grains augmente lors de la diminution de la vitesse de montée en température. Elle est de 1,4 μm pour une rampe de 5 °C/min et de 0,9 μm pour une rampe de 10 °C/min, soit une augmentation de 55 %. La taille des grains est plus importante lorsque la rampe de montée en température est ralentie puisque la durée du cycle à haute température (> 1100 °C) est plus longue favorisant ainsi la croissance des grains. La carte de frittage correspondant est présentée figure 122.

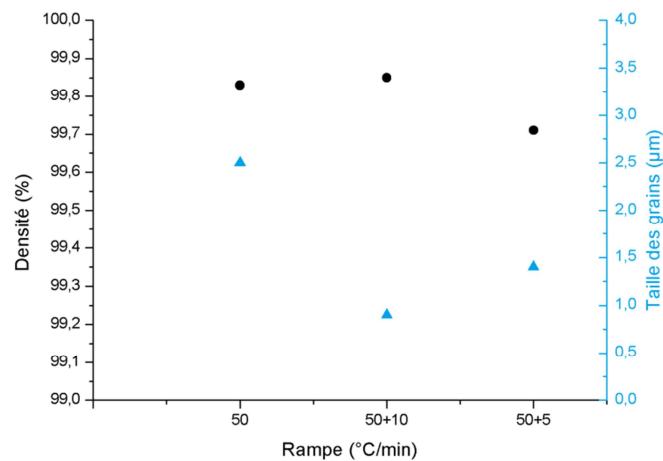


Figure 122 : Influence de la rampe de montée en température sur la densité et la taille des grains  
Cycle de frittage : 70 MPa // x / 50 MPa // 1490 °C / 20 min / 50 MPa

Une rampe de montée en température en deux étapes permet d'obtenir des échantillons gris translucides homogènes tout en conservant une pression élevée de 50 MPa. La couleur grise peut être due à une contamination par le carbone des outillages en graphite et/ou par la formation de lacunes d'oxygène.

Le cycle de frittage permettant l'obtention de céramiques translucides homogènes avec une densité élevée (99,85 %) est donc le suivant :

**70 MPa // 50 °C/min jusque 1100 °C puis 10 °C/min / 50 MPa // 1490 °C / 20 min / 50 MPa**

L'optimisation des paramètres de frittage a permis l'obtention de céramiques de densité élevée. Afin d'atteindre la transparence, trois problèmes majeurs doivent être résolus :

- l'origine de l'aspect cœur-couronne des échantillons pour des pressions  $\geq 50$  MPa,
- l'origine des zones à fort grossissement de grains dans la microstructure,
- la couleur grise des échantillons.



### III. Objectif : atteindre la transparence

#### 1. Aspect cœur-couronne

L'échantillon est gris et présente un **aspect cœur-couronne** : opaque au centre et translucide en périphérie. Cet aspect cœur-couronne peut provenir d'hétérogénéités de microstructure pouvant avoir deux origines :

- un gradient de pression,
- un gradient de température.

##### a. Gradient de pression

L'existence de forces de frottement entre la poudre et les parois de la matrice lors d'une compaction uniaxiale est à l'origine d'un gradient de densité [128]. Ce gradient conduit à une compaction inhomogène de la structure granulaire qui se traduit par une densification différentielle après frittage.

Ce gradient est d'autant plus faible que le rapport  $\frac{\text{hauteur}}{\text{diamètre}}$  est faible (figure 123).

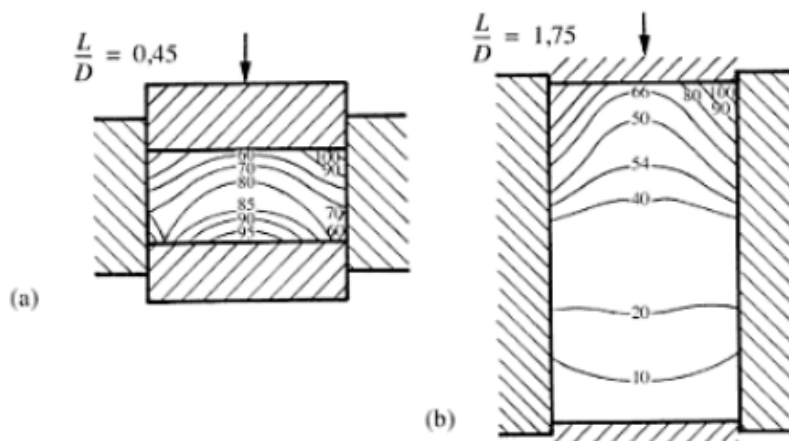


Figure 123 : Gradient de densité lors du pressage uniaxial de poudre céramique en fonction de la hauteur de poudre [77]

Dans cette étude, la hauteur de poudre après pré-compaction à froid sous une pression de 70 MPa et avant frittage est de 6 mm (densité 50 %). La hauteur de poudre étant relativement faible comparée au diamètre de la matrice (30 mm), les effets de bords peuvent être négligés.

En revanche, l'utilisation de pistons percés permettant la visée pyrométrique entraîne la formation d'un gradient de pression au sein de l'échantillon. Une étude de simulation a été réalisée à l'aide du logiciel COMSOL afin de mettre en évidence ce gradient de pression. La densité de la poudre a été fixée à 50 %, elle correspond à la densité de l'échantillon après la pré-compaction à froid de 70 MPa. Les hypothèses de calcul sont basées sur un modèle élastique linéaire en 3D, la température n'a pas été prise en compte. Le module d'Young de la céramique de YAG a été fixé à 308 GPa et le coefficient de Poisson à 0,28. La répartition des contraintes de Von Mises dans l'échantillon ont été comparées dans le cas d'un piston creux et dans le cas d'un piston plein pour des charges appliquées de 35 kN, 50 kN et 70 kN. Les résultats sont présentés en vue 2D axi-symétrie (figure 124).

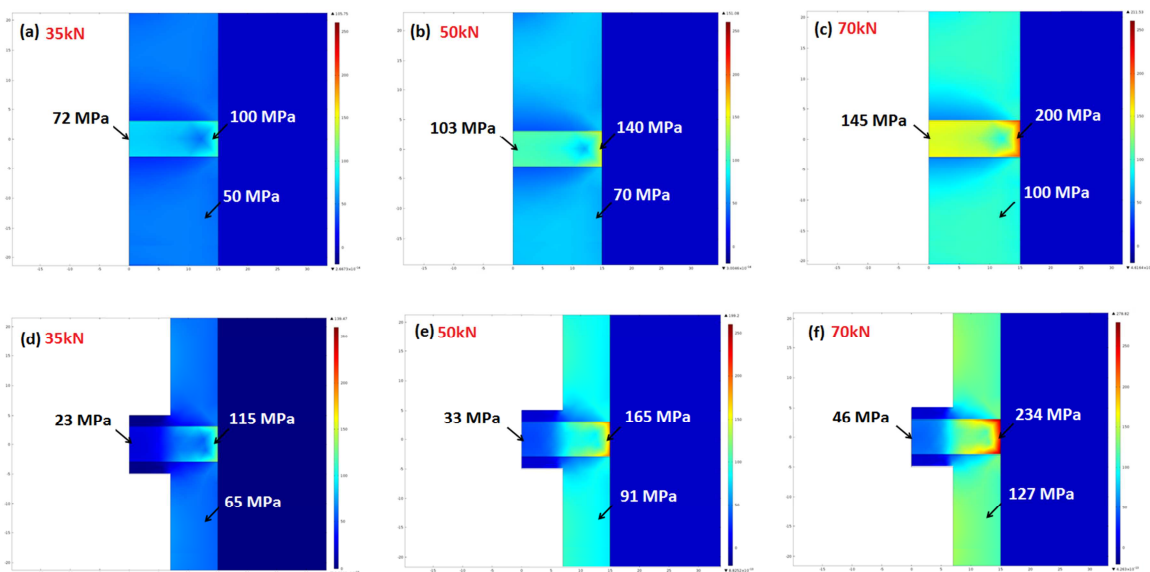


Figure 124 : Calcul numérique, réalisé avec le logiciel COMSOL, des contraintes de Von Mises réparties dans le matériau dans le cas d'une charge appliquée à l'aide d'un piston plein (a-c) et d'un piston percé (d-f). Les calculs ont été réalisés pour différentes charges : 35 kN (a,d), 50 kN (b,e) et 70 kN (c,f)

La simulation met en évidence une accentuation du gradient de contraintes avec l'augmentation de la charge (a, b, c). Ce gradient est d'autant plus marqué lors de l'utilisation de pistons percés (d, e, f). La surface étant plus faible dans le cas d'un piston percé, la pression appliquée sera plus importante que dans le cas d'un piston plein pour une charge équivalente. Par exemple, une charge de 50 kN correspond à une pression de 70 MPa dans le cas d'un piston plein de diamètre 30 mm et à une pression de 91 MPa dans le cas d'un piston percé de diamètre extérieur 30 mm et de diamètre intérieur 14 mm.

La structure cœur-couronne de l'échantillon peut donc être due à l'application d'une pression trop élevée au cours du frittage. En effet, la charge appliquée de 50 kN dans le cas de pistons percés entraîne une différence de 132 MPa au niveau des contraintes de Von Mises entre le centre et le bord de l'échantillon alors qu'elle n'est que de 92 MPa lorsque la charge appliquée est de 35 kN.

## b. Gradient de température

La température a été simulée à l'aide du logiciel ABAQUS afin de déterminer s'il existe un gradient thermique au sein de l'échantillon. Les hypothèses de calcul sont basées sur un modèle thermoélectrique en 3D, l'application d'une charge n'étant pas prise en compte. Les contacts entre les différents éléments sont considérés comme parfaits, seules les pertes par rayonnement des surfaces inférieure et supérieure de la matrice sont considérées ; les pertes par convection ont été négligées car les traitements ont été réalisés sous vide. La simulation numérique ne prend pas en compte la variation des propriétés physiques du YAG en fonction de la température, la variation de la conductivité électrique du YAG n'étant décrite dans la littérature que jusqu'à la température de 300 °C [171, 172].

Le calage des conditions aux limites a été effectué à partir d'un échantillon de référence fritté à 1490 °C pendant 20 min. Le gradient de température pouvant apparaître lors du chauffage à haute température a été étudié pour un échantillon de YAG de diamètre de 30 mm et d'épaisseur 3 mm (figure 125). La température mesurée par le pyromètre axial est de 1490 °C, elle correspond à la température de frittage.

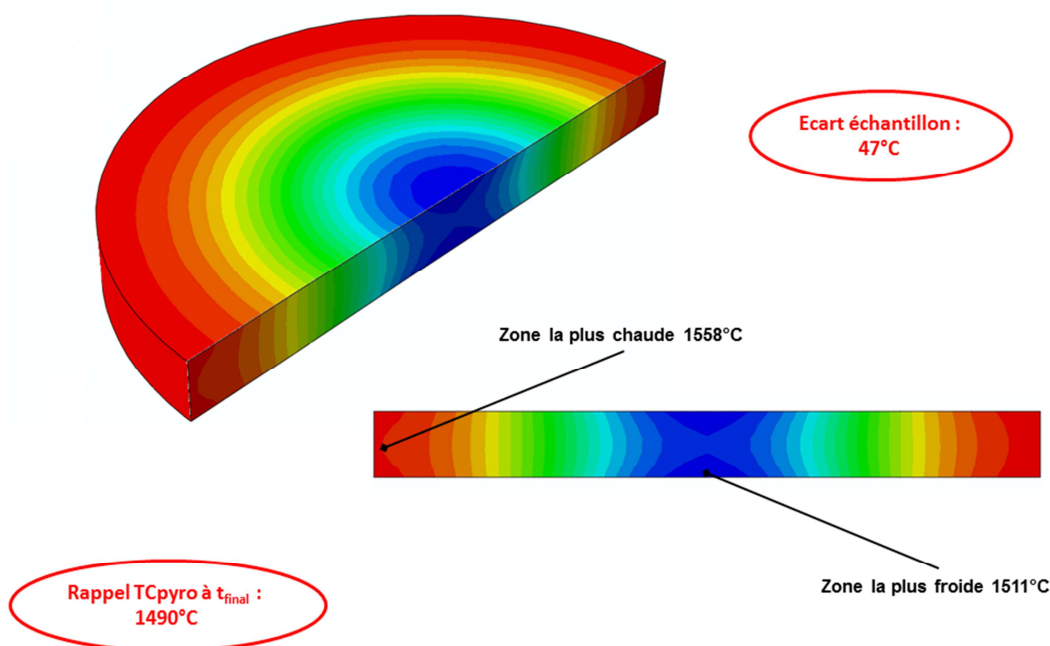


Figure 125 : Simulation du gradient de température dans un échantillon de YAG de diamètre 30 mm et d'épaisseur 3 mm lors du frittage à 1490 °C

D'après la simulation, il apparaît que les bords de l'échantillon atteignent la température de 1558 °C tandis que le cœur de l'échantillon est à 1511 °C, soit un gradient de température de 47 °C. La température mesurée par le pyromètre est inférieure à la température estimée de l'échantillon en raison de la perte de chaleur entre l'échantillon et les pistons.

Les calculs numériques réalisés à l'aide des logiciels COMSOL et ABAQUS mettent en évidence la présence d'un gradient de pression et d'un gradient de température au cours du frittage SPS ; afin de valider ces simulations, les microstructures entre le cœur de l'échantillon et sa périphérie ont donc été observées.

### c. Etude de la microstructure

La présence d'un gradient de pression et/ou d'un gradient de température peut entraîner des différences de microstructure entre le centre et la périphérie de l'échantillon comme l'apparition de porosité ou une modification de la taille des grains. La microstructure a donc été comparée entre le centre et la périphérie de l'échantillon (figure 126).

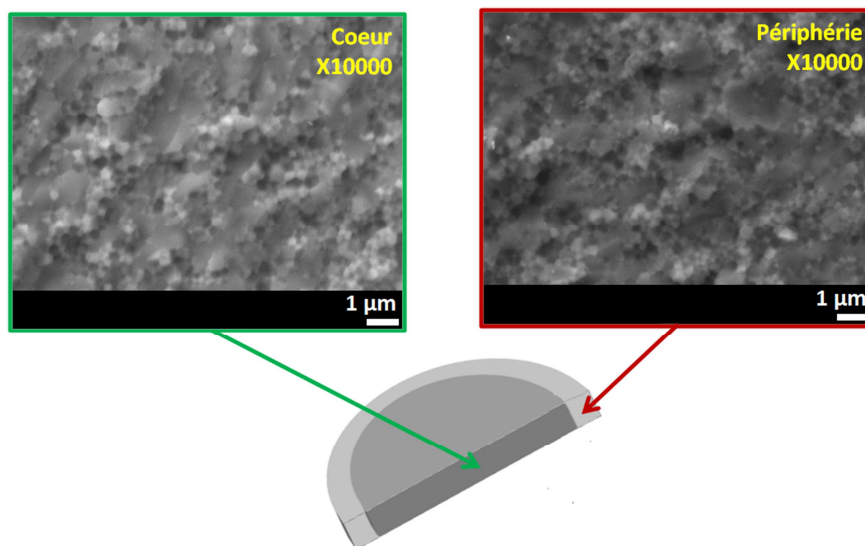


Figure 126 : Images MEB à cœur et en périphérie de l'échantillon de référence  
Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> / 70 MPa // 1490 °C / 20 min / 70 MPa

La rupture est de type transgranulaire à cœur et en périphérie. Les grains sont très fins mais leur taille est difficilement estimable. Les microstructures à cœur et en périphérie de l'échantillon ne présentent pas une différence significative. Les gradients de pression et de température mis en évidence suite aux études de simulation ne semblent pas modifier la microstructure de l'échantillon. L'aspect cœur-couronne disparaît lorsque la pression appliquée est relativement faible (30 MPa) ou lorsque la rampe de montée en température est ralentie à partir de la température de début de frittage, permettant ainsi une densification et une évolution de la microstructure homogènes.

## 2. Présence de zones sphériques à fort grossissement de grains

La microstructure des échantillons présente également des **zones sphériques à fort grossissement de grains** dont l'origine n'est pas déterminée dans la littérature.

Ces zones, où la rupture est de type intergranulaire, ont un diamètre variant entre 50 et 150  $\mu\text{m}$  et sont réparties aléatoirement sur toute l'épaisseur de l'échantillon (figure 127).

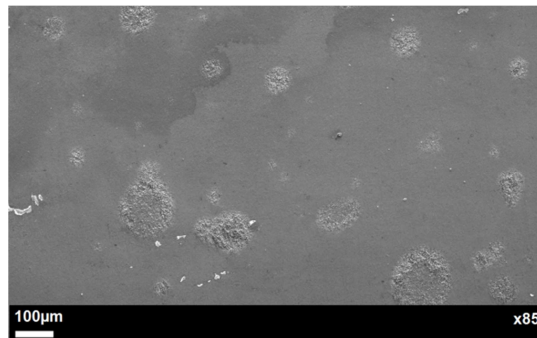


Figure 127 : Images MEB montrant la répartition des zones sphériques à fort grossissement de grains sur la tranche de l'échantillon

La rupture à l'intérieur de ces zones est de type intergranulaire et les grains sont significativement plus gros, environ 1,6  $\mu\text{m}$ , qu'en dehors de ces zones où la rupture est de type transgranulaire (figure 128).

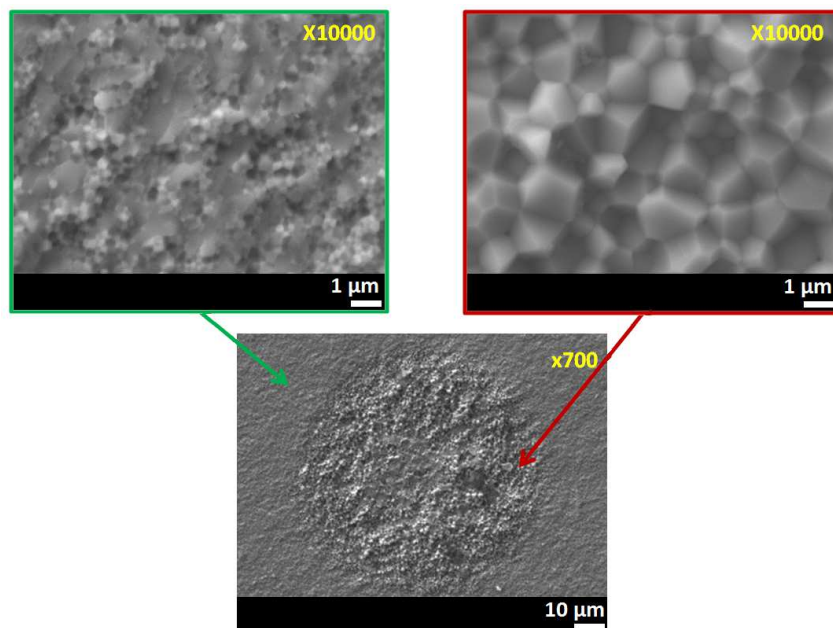


Figure 128 : Images MEB au centre et à l'extérieur des zones à fort grossissement de grains

Deux hypothèses sont envisagées :

- la présence d'agglomérats « durs » entraînant un phénomène de frittage différentiel,
- la présence locale d'impuretés entraînant localement une forte augmentation de la cinétique de croissance des grains.

Un essai de frittage a donc été réalisé avec de la poudre synthétisée dans les mêmes conditions afin de vérifier la présence ou non de ces zones à fort grossissement de grains (figure 129).

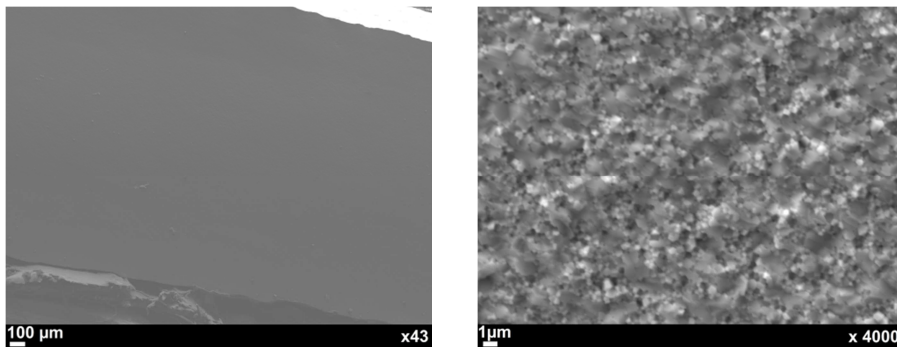


Figure 129 : Images MEB de la poudre synthétisée frittée dans les mêmes conditions

Les images révèlent une microstructure homogène sur l'ensemble de l'échantillon.

La poudre commerciale présente une distribution granulométrique centrée tandis que celle de la poudre synthétisée est plutôt multimodale. L'hypothèse de la présence d'agglomérats entraînant un frittage différentiel est donc rejetée. La présence des zones sphériques dans la poudre commerciale est attribuée à la présence d'une impureté entraînant localement un grossissement exagéré des grains. Cette impureté pourrait être Si (33 ppm) sous forme de  $\text{SiO}_2$ . En effet, d'après la littérature,  $\text{SiO}_2$  forme une phase liquide favorisant le frittage [148, 150]. Sa quantité étant très faible, cette impureté ne peut pas être détectée par analyse EDS.

### 3. Origine de la couleur grise

La **couleur grise** des comprimés peut être attribuée à une éventuelle contamination de la céramique par le carbone présent dans le papyex et les outillages. Il ne faut toutefois pas exclure la présence de lacunes d'oxygène qui conduisent également à cette couleur. L'évolution de l'aspect visuel des céramiques en fonction de la pression et de la température est présentée figure 130.

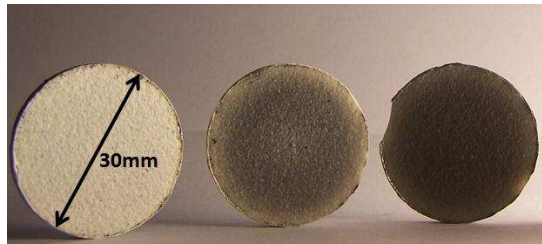


Figure 130 : Evolution de l'aspect visuel des céramiques en fonction des conditions de frittage (charge et température)

50 °C/min - 1370 °C - 10 min – 50 MPa : opaque blanc, **densité 97,51%**

50 °C/min - 1370 °C - 10 min – 70 MPa : cœur-couronne gris-blanc, **densité 99,51%**

50 °C/min - **1490 °C** - 10 min – 70 MPa : gris foncé, **densité 99,77%**

Le premier échantillon a été fritté à 1370 °C sous une pression de 50 MPa, il est de couleur blanche homogène. Lorsque la pression est augmentée à 70 MPa, la couleur grise apparaît. Enfin la couleur grise s'accroît lorsque la température de frittage augmente à 1490 °C.

La couleur grise apparaît à partir d'une certaine température à laquelle plusieurs mécanismes peuvent être activés, comme la diffusion du carbone du papyex dans l'échantillon ou la création de lacunes d'oxygène.

Les observations de la microstructure par MEB ne révélant pas la présence d'inclusions de carbone, des analyses par spectrométrie Raman ont été réalisées afin de détecter le carbone (figure 131).

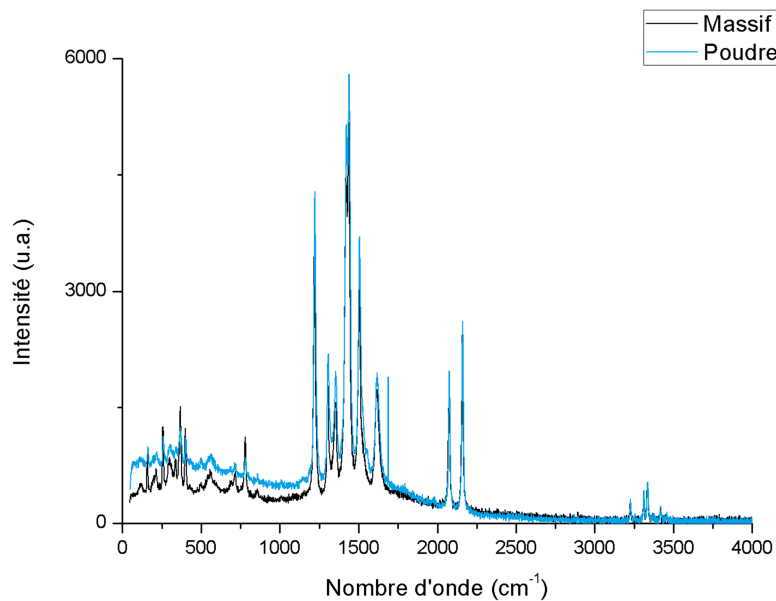


Figure 131 : Spectre Raman d'un échantillon fritté par SPS et présentant une couleur grise comparé au spectre obtenu à partir de poudre commerciale.

Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C/min / 70 MPa // 1490 °C / 20 min / 70 MPa

Le spectre Raman de l'échantillon fritté par SPS de couleur grise est identique au spectre Raman obtenu pour la poudre commerciale. Aucun pic supplémentaire caractéristique du carbone n'est détecté. La couleur grise est donc attribuée préférentiellement aux lacunes d'oxygène.

La présence de lacunes d'oxygène après frittage SPS d'un spinelle  $MgAl_2O_4$  a été mis en évidence par Wang *et al.* [169]. Les céramiques ont été frittées à 1300 °C avec un cycle de pression en deux étapes. Jusqu'à la température de 1250 °C, la pression  $P_{pre}$  appliquée varie entre 5 MPa et 100 MPa (figure 132). A partir de 1250 °C et jusqu'à la fin du temps de maintien à 1300 °C, la pression appliquée est de 100 MPa.

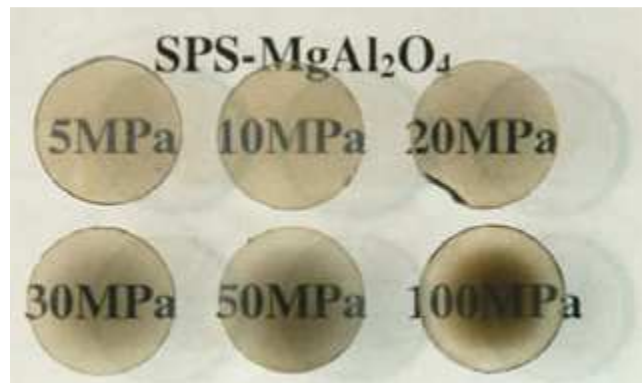


Figure 132 : Céramiques transparentes de  $MgAl_2O_4$  ( $\phi = 12$  mm,  $e = 1,6-2$  mm) frittées à 1300 °C pendant 3 min sous une charge  $P_{pre}$  de 5, 10, 20, 30, 50 et 100 MPa jusqu'à 1250 °C puis 100 MPa [169]

Les échantillons frittés sous une pression  $P_{pre}$  supérieure à 30 MPa présentent un aspect cœur-couronne avec un cœur plus foncé d'environ 8 mm de diamètre. L'échantillon perd son aspect cœur-couronne lorsque la pression  $P_{pre}$  appliquée est inférieure à 30 MPa. L'observation de la microstructure des échantillons frittés à  $P_{pre} = 5$  MPa et  $P_{pre} = 100$  MPa à cœur et en périphérie n'a pas montré de différences significatives. L'analyse par éléments finis a mis en évidence un gradient de température de 30 °C qui n'est pas suffisant pour entraîner une différence de taille de grains entre le cœur et la périphérie de l'échantillon. Cet effet est attribué à une densité de dislocations plus importante lors de l'application d'une charge plus élevée entraînant la formation de lacunes d'oxygène et l'apparition de la couleur grise. La diminution de la pression entraîne la formation d'un solide plus poreux à 1250 °C et limite la densité de dislocations. D'après cette étude, la concentration en lacunes d'oxygène serait plus importante au centre de l'échantillon qu'en périphérie.

La formation de lacunes d'oxygène au cours du frittage entraîne une coloration grise de l'échantillon empêchant l'obtention de la transparence. Un agent de frittage a donc été utilisé afin de palier à cette coloration.



#### 4. Elimination des lacunes d'oxygène

Pour comprendre l'origine de la formation de ces lacunes d'oxygène au sein de la céramique, il convient de rappeler que les expériences de SPS sont menées sous vide et en présence d'outillages (incluant le papyex) en graphite. Ainsi, l'environnement de l'échantillon est plutôt réducteur favorisant ainsi la formation de lacunes d'oxygène. De plus, le carbone contenu dans les outillages peut réagir avec l'oxygène contenu dans l'échantillon pour former du monoxyde de carbone CO ou du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, créant ainsi des lacunes d'oxygène dans la structure du YAG et donnant une couleur grise à l'échantillon. Ainsi, il a été envisagé de réaliser un recuit sous atmosphère oxydante pour réduire la quantité de lacunes d'oxygène dans la céramique [141].

Dans un premier temps, un recuit sous air, 1 h à 800 °C puis à 1100 °C, a été effectué sur un échantillon gris afin d'éliminer les lacunes d'oxygène (figure 133).

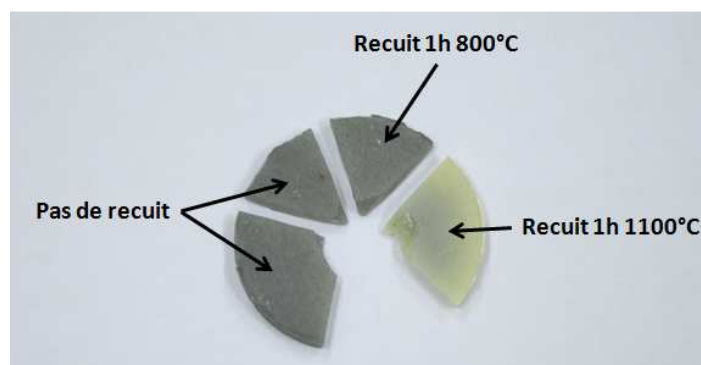


Figure 133 : Echantillon de YAG commercial fritté à 1490 °C pendant 20 min puis recuit sous air à 800 °C pendant 60 min  
Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C/min jusqu'à 1100 °C puis 10 °C/min / 50 MPa // 1490 °C / 20 min / 50 MPa

Un recuit de 1 h à 800 °C n'a pas modifié l'aspect de la céramique tandis que le recuit de 1 h à 1100 °C a permis l'élimination de la couleur grise. L'échantillon obtenu après recuit est opaque et de couleur légèrement jaune. Ainsi, une température « seuil » doit être atteinte pour activer l'élimination de lacunes d'oxygène au sein de la céramique.

Dans un second temps, une aide au frittage, LiF, a été utilisée afin de limiter la réaction entre le carbone contenu dans les échantillons et la céramique ; 0,25 %m de LiF ont été ajoutés à 10 g de YAG commercial puis mélangés à sec dans un mortier. Le taux de LiF a été choisi d'après les travaux de Frage *et al.* [152]. L'échantillon obtenu est translucide de couleur légèrement jaune. Le temps de maintien a donc été augmenté à 60 min et une céramique transparente a ainsi été obtenue (figure 134).

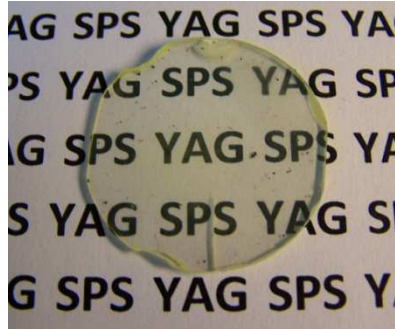


Figure 134 : Echantillon de YAG commercial fritté en présence de 0,25 % LiF ( $\varnothing = 30$  mm,  $e = 3$  mm)  
Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C/min jusqu'à 1100 °C puis 10 °C/min / 50 MPa // 1490 °C / 60 min / 50 MPa

La couleur légèrement jaune est attribuée à une impureté de soufre présente à hauteur de 250 ppm dans la poudre commerciale. La présence de soufre réduit en sulfure  $S^{2-}$  donne une coloration jaune au verre en milieu réducteur [173-175]. La coloration jaune dans des céramiques transparentes a également été montrée par Messing *et al.* [176] après frittage sous vide à 1700-1850 °C de Nd:YAG.

L'échantillon fritté en présence de 0,25 % m de LiF permet d'obtenir des céramiques transparentes, de couleur légèrement jaune, après augmentation du temps de maintien à 60 min. Le cycle SPS est le suivant :

**70 MPa // 50 °C/min jusqu'à 1100 °C puis 10 °C/min / 50 MPa // 1490 °C / 60 min / 50 MPa.**

L'ajout de LiF a donc permis d'obtenir des céramiques transparentes. Cependant, son mode d'action au cours du frittage n'est pas entièrement élucidé et de nombreuses hypothèses divergent dans la littérature [153, 159].

### C. Etude du mode d'action du LiF

#### I. Optimisation du taux de LiF

La présence de LiF en faible quantité, mélangée à la poudre de YAG, permet d'obtenir des céramiques transparentes après frittage SPS. L'influence du taux de LiF a été étudiée pour 5 taux : 0 % m (pas de LiF), 0,1 % m, 0,25 % m, 0,5 % m et 1 % m (figure 135).

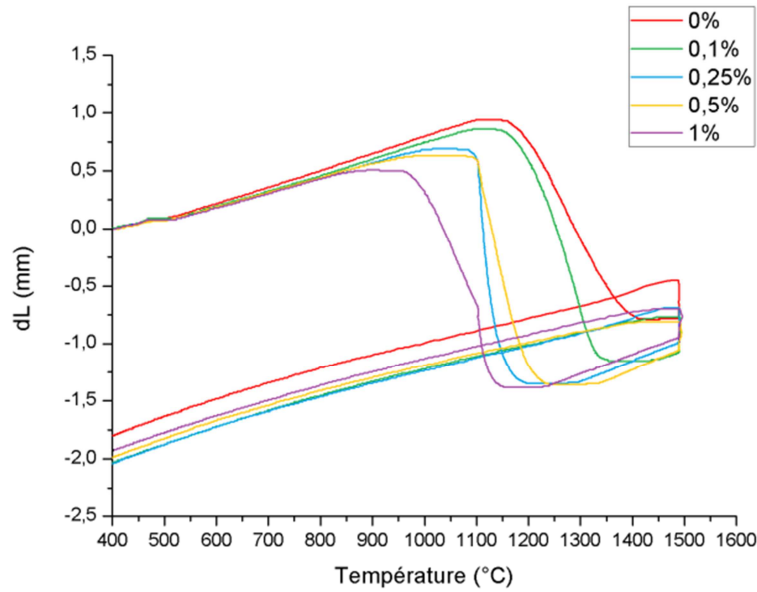


Figure 135 : Courbes de densification d'échantillons de YAG commercial frittés avec différents taux de LiF : 0 %m, 0,1 %m, 0,25 %m, 0,5 %m et 1 %m.  
Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1100 °C puis 10 °C.min<sup>-1</sup> / 50 MPa // 1490 °C / 60 min / 50 MPa

Les courbes de densification présentent non seulement des cinétiques différentes mais également des températures caractéristiques plus basses avec l'ajout de LiF que sans ; la présence de LiF accélère significativement la cinétique de frittage.

La température de frittage permettant d'atteindre la transparence (1490 °C), est bien supérieure à la température de fin de frittage. L'augmentation du temps de maintien à une température de frittage plus basse permettrait certainement d'atteindre également la transparence, un compromis doit donc être fait entre une température plus élevée ou un temps de maintien allongé. Dans cette étude, la température de 1490 °C est conservée, avec un temps de maintien d'une heure.

Les échantillons avec ajout de 0,1 %m, 0,25 %m et 0,5 %m de LiF sont transparents avec une légère couleur jaune. L'échantillon avec 1 %m de LiF est jaune opaque. Le LiF joue un rôle important au cours du frittage et son taux doit être contrôlé au risque de perdre la transparence. La transmission des échantillons a été mesurée à l'aide d'un spectromètre (Varian Cary 5E) jusqu'à la longueur d'onde de 3 μm (figure 136).

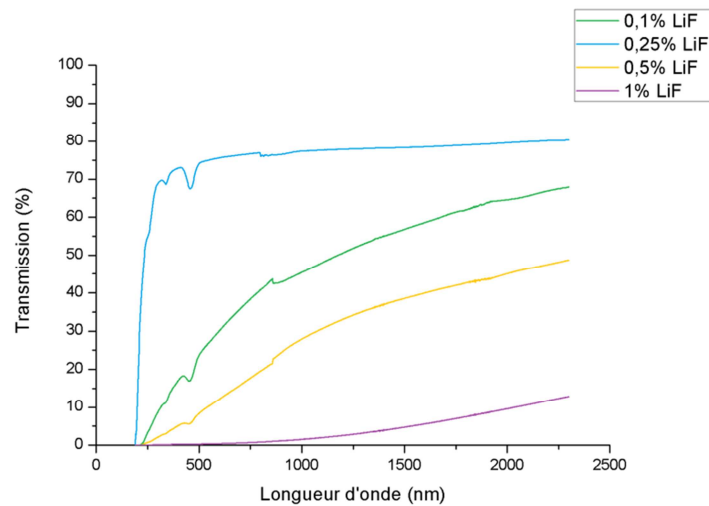


Figure 136 : Transmission des échantillons frittés avec différents taux de LiF : 0,1 %m, 0,25 %m, 0,5 %m et 1 %m. Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1100 °C puis 10 °C.min<sup>-1</sup> / 50 MPa // 1490 °C / 60 min / 50 MPa

Les pics d'absorption observés à 330 et 450 nm sont attribués à l'absorption par les impuretés de soufre. Le décrochage observé à 800 nm correspond au changement de détecteur visible - infrarouge.

L'échantillon présentant le maximum de transmission a été obtenu avec 0,25 %m de LiF. La transmission, 80 % à 400 nm pour une épaisseur d'échantillon de 2,5 mm, est très proche de la transmission théorique d'une céramique transparente de YAG (84 %).

La courbe de densification de l'échantillon fritté avec 1 %m de LiF présente un ralentissement de la cinétique de frittage entre 960 °C et 1100 °C pouvant correspondre à la formation d'une phase secondaire empêchant l'obtention de la transparence. Cependant, l'analyse par DRX des échantillons frittés n'a pas révélé la présence d'une phase secondaire.

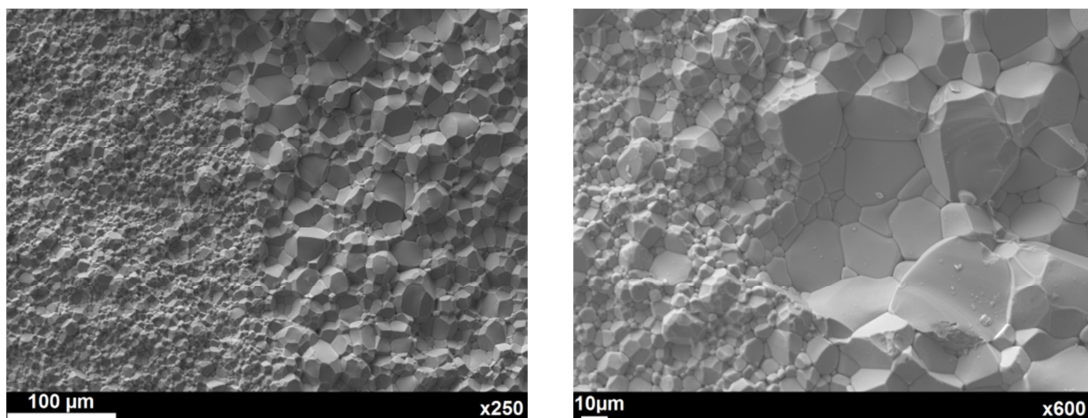


Figure 137 : Images MEB d'un échantillon de YAG commercial fritté en présence de 1 %m de LiF. Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1100 °C puis 10 °C.min<sup>-1</sup> / 50 MPa // 1490 °C / 60 min / 50 MPa

Au niveau de la microstructure (figure 137), deux zones distinctes avec des tailles de grains différentes sont observées. Une première zone, d'épaisseur 0,6 mm, avec une taille de grains d'environ 5  $\mu\text{m}$ . Dans la deuxième zone, d'épaisseur 1,7 mm, la taille des grains est hétérogène et beaucoup plus importante. L'ajout de 1 %m de LiF entraîne localement une croissance exagérée des grains dans l'échantillon conduisant à une plus grande diffusion de la lumière et donc à la perte de la transparence. L'origine de la différence de taille de grains entre les deux zones n'a cependant pas pu être expliquée. Néanmoins, il serait souhaitable d'optimiser le moyen de dispersion de LiF au sein de la poudre de YAG, en particulier, pour des taux plus élevés, pour éviter la formation d'amas.

### II. Influence de l'ajout de LiF sur la microstructure

L'échantillon présentant la meilleure transmission a été obtenu avec l'ajout de 0,25 %m de LiF. La microstructure de cet échantillon a été observée par MEB à 3 grossissements (figure 138).

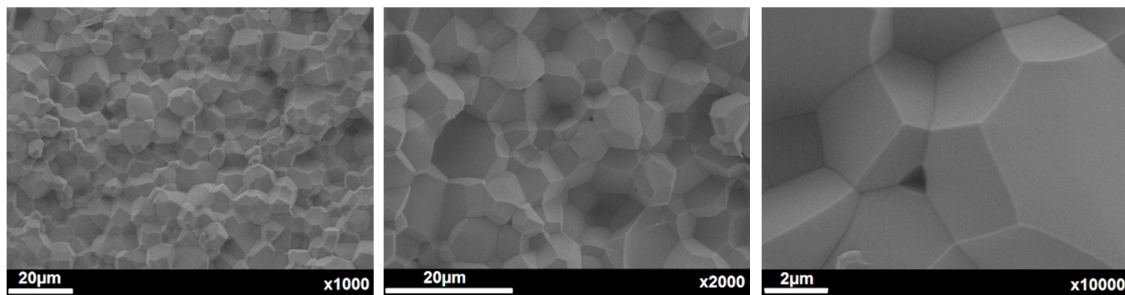


Figure 138 : Images MEB des échantillons de YAG commercial frittés avec ajout de 0,25 %m de LiF.  
Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1100 °C puis 10 °C.min<sup>-1</sup> / 50 MPa // 1490 °C / 60 min / 50 MPa

L'ajout de LiF a entraîné une forte croissance des grains avec une taille moyenne de 5,8  $\mu\text{m}$  après frittage soit une augmentation de 414 % par rapport à une céramique frittée sans LiF. La microstructure est homogène sur l'ensemble de l'échantillon. De la porosité intergranulaire résiduelle présentant une taille de pores légèrement inférieure à 1  $\mu\text{m}$  est également observée mais elle n'est pas attribuée à de la dédensification qui aurait pu être attendue en raison de la température élevée.

La microstructure des échantillons a également été étudiée par MET afin de déterminer si une phase secondaire s'est formée aux joints de grains, voire au cœur des grains de YAG (figure 139).

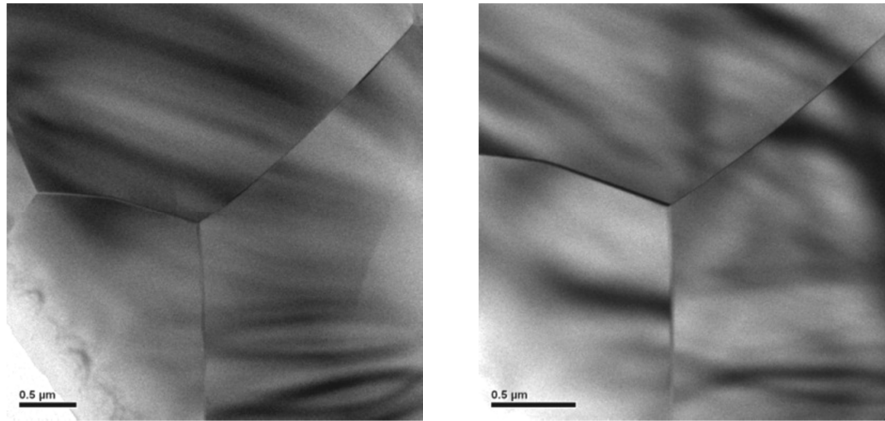


Figure 139 : Images MET d'un point triple d'un échantillon de YAG commercial fritté en présence de 0,25 %m de LiF  
Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1100 °C puis 10 °C.min<sup>-1</sup> / 50 MPa // 1490 °C / 60 min / 50 MPa

Les microstructures observées par MET révèlent des joints de grains propres, sans phases secondaires. Le lithium restant dans l'échantillon est certainement en solution solide dans le réseau du YAG. Une analyse en dispersion d'énergie (EELS) a été réalisée mais le seuil de détection étant de 1 % at., il n'a pas été possible de détecter le lithium introduit en trop faible quantité (0,25 %m).

L'augmentation du temps de maintien, qui conduit à un grossissement de grains, permet d'améliorer la transmission. Un essai a donc été réalisé avec un temps de maintien de 120 min.

Les microstructures de deux échantillons frittés 60 min et 120 min ont été observées par MEB (figure 139).

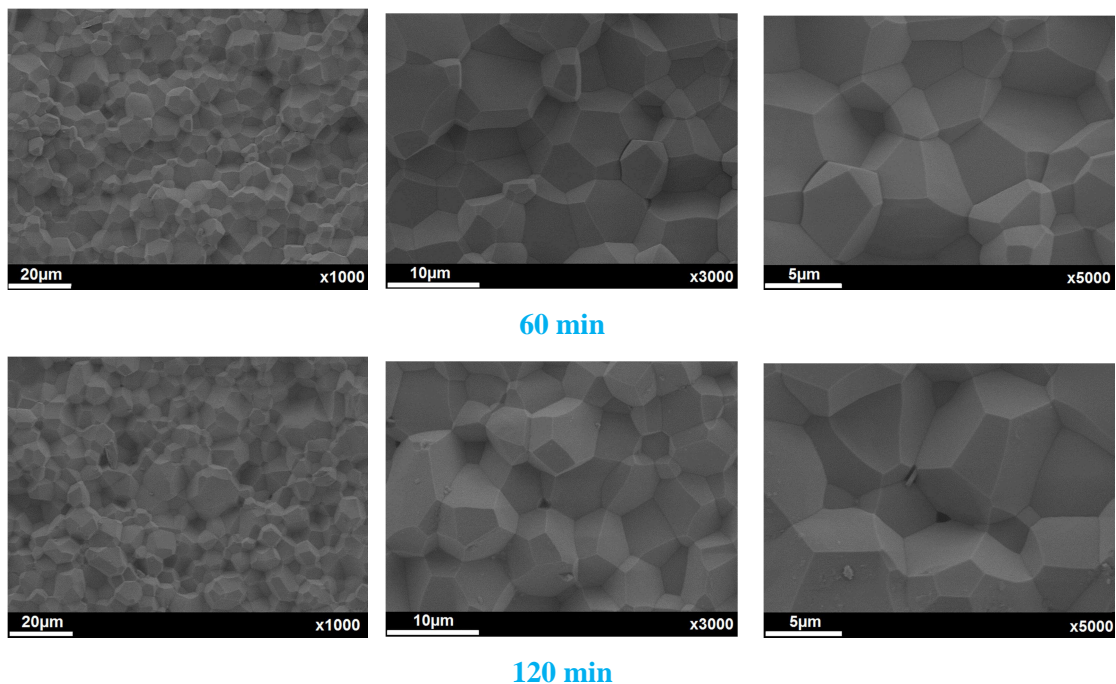


Figure 140 : Images MEB des échantillons frittés avec ajout de 0,25 %m de LiF  
pour différents temps de maintien : 60 min et 120 min  
Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1100 °C puis 10 °C.min<sup>-1</sup> / 50 MPa // 1490 °C / x / 50 MPa

La taille des grains moyenne est de 5,8  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon fritté 60 min et 4,8  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon fritté 120 min. L'augmentation du temps de maintien n'a pas entraîné de grossissement supplémentaire des grains, ni de dédensification. De plus, de la porosité résiduelle est toujours observée

### III. Hypothèses sur le mode d'action de LiF

D'après la littérature, le mode d'action de LiF et son influence sur l'obtention de la transparence ne sont pas entièrement compris. Dans ces travaux de thèse, plusieurs méthodes de caractérisations ont été couplées afin de déterminer plus précisément les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours du frittage SPS de YAG en présence de LiF.

Dans un premier temps, des analyses thermo-gravimétriques (ATG) et thermo-différentielles (ATD) de LiF ont été effectuées sous air reconstitué (20 %  $\text{O}_2$  + 80 %  $\text{N}_2$ ) (figure 140). La rampe de montée en température a été fixée à 10  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à la température maximale de 1500  $^\circ\text{C}$ .

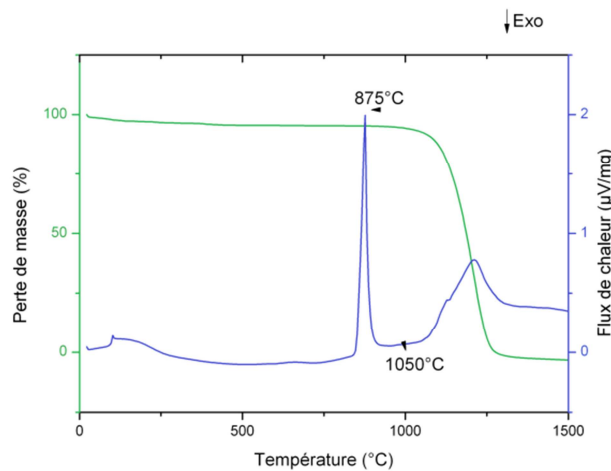


Figure 141 : ATG-ATD sous air reconstitué (20 %  $\text{O}_2$  + 80 %  $\text{N}_2$ ) de LiF

Le premier pic endothermique à 875  $^\circ\text{C}$  est attribué à la fusion du LiF. Le deuxième pic endothermique, commençant à 1050  $^\circ\text{C}$  jusqu'à 1300  $^\circ\text{C}$  correspond à la décomposition et à l'évaporation du LiF qui conduit à une perte de masse totale.

Dans un deuxième temps, la même analyse a été réalisée en présence de YAG (figure 142).

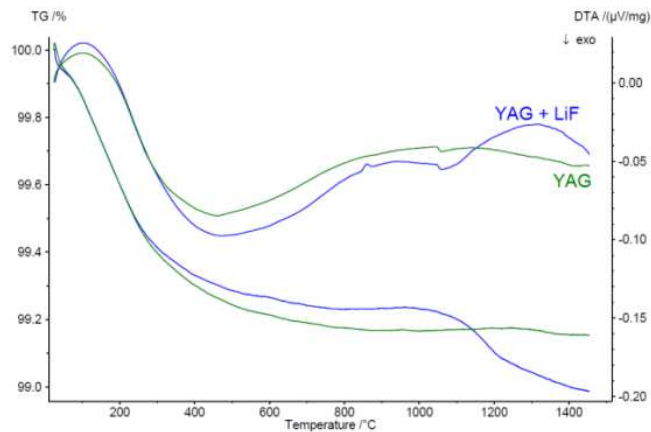


Figure 142 : ATG-ATD sous air reconstitué (20 % O<sub>2</sub> + 80 % N<sub>2</sub>) d'un mélange YAG + LiF

L'analyse ne révèle pas de différences significatives en présence de LiF, il est tout de même à noter le pic de fusion de LiF à 875 °C et sa décomposition à partir de 1050 °C. La différence de perte de masse pour le mélange (YAG + LiF) à partir de 1000 °C correspond à la perte de masse totale du LiF.

Le YAG ne réagirait pas directement avec le LiF. En revanche, d'après Meir *et al.* [177] lorsque le mélange (YAG + LiF) n'est pas sous forme compacte, la pression de vapeur saturante de LiF étant relativement élevée [159], ce dernier s'évapore dès que la température dépasse 1300 °C.

La même analyse a été réalisée sous air reconstitué (figure 143a) puis sous vide (figure 143b) pour le même mélange (YAG + LiF) mais cette fois-ci en présence de carbone (sous forme de papyex) pour reconstituer l'environnement de l'échantillon au cours du frittage SPS.

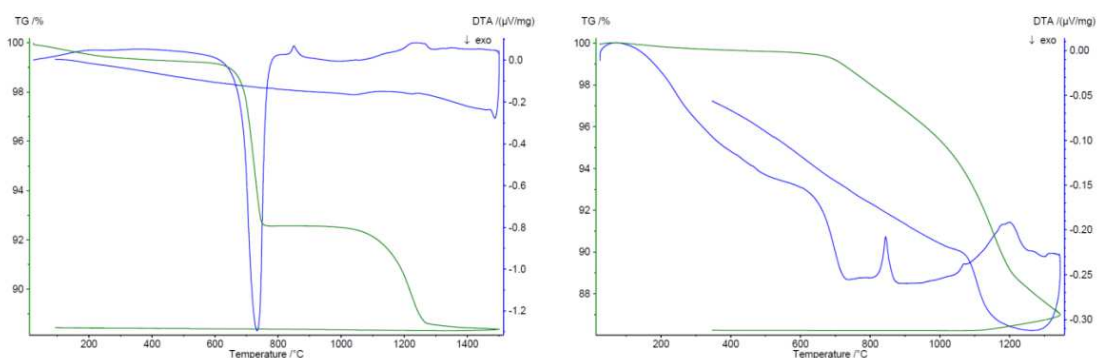


Figure 143 : ATG-ATD sous air reconstitué (20 % O<sub>2</sub> + 80 % N<sub>2</sub>) (a) et sous vide (b) d'un mélange YAG + LiF + C



Dans le cas d'une **analyse sous air**, l'évolution du système peut être décomposée en 3 étapes :

- A 733 °C, le pic exothermique associé à une perte de masse est attribuée à la combustion du carbone sous air et son évaporation sous forme de gaz CO/CO<sub>2</sub>.
- A 853 °C, le pic endothermique est associé à la fusion de LiF. La masse du système reste constante.
- La perte de masse commençant à 1000 °C et se terminant à 1275 °C est attribuée à la décomposition et à l'évaporation de LiF. Elle est associée à un pic endothermique large.

Dans le cas d'un mélange (YAG + LiF + C) sous air, chaque espèce réagit séparément. Tout d'abord, le carbone se dégage sous forme de CO/CO<sub>2</sub> à 733 °C puis le LiF se décompose à partir de 1000 °C. La température de fusion du YAG étant bien supérieure à 1500 °C, ce composé n'évolue pas au cours de l'analyse thermique.

Dans le cas d'une **analyse sous vide**, l'évolution du système est différente. La perte de masse est continue à partir de 700 °C. Le pic de fusion du LiF est toujours à 850 °C mais le départ du carbone sous forme de CO/CO<sub>2</sub> n'est pas observé puisque l'atmosphère sous vide ne contient pas d'oxygène.

Au cours du frittage, on peut donc supposer que le LiF forme une phase liquide à partir de 850 °C, facilitant ainsi le réarrangement et le début de frittage des grains de YAG. La cinétique de densification est accélérée et le grossissement des grains favorisé comme le montrent les courbes de densification (figure 135) ainsi que les images MEB (figure 138).

Des analyses par spectrométrie de masse (Inficon, Transpector 2) ont été menées sur un mélange LiF + papyex à 800 °C afin de mettre en évidence un éventuel dégagement gazeux de CF<sub>4</sub> ou de l'une de ses formes ionisées suivant l'hypothèse proposée par Frage *et al.* [153]. Dans un premier temps, un spectre de référence a été réalisé en vue d'analyser l'atmosphère de la chambre de mesure sous vide (figure 144).

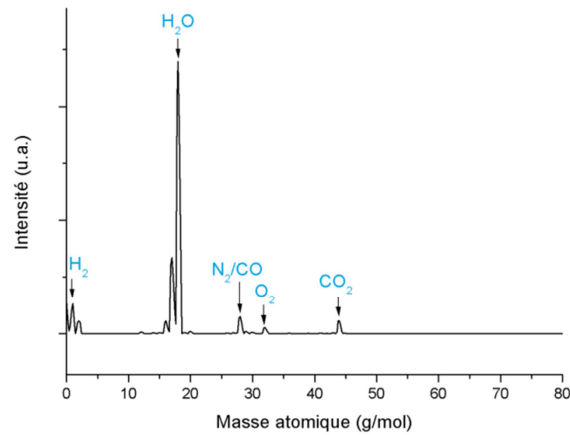


Figure 144 : Spectre de référence à 800 °C de l'atmosphère de la chambre sous vide

Le spectre met en évidence la présence de H<sub>2</sub> (2 g/mol), H<sub>2</sub>O (18 g/mol), N<sub>2</sub> ou CO (28 g/mol), et CO<sub>2</sub> (44 g/mol) lors d'une analyse sous vide.

Dans un deuxième temps, un morceau de papyex recouvert d'une poudre de LiF a ensuite été placé dans le four sous vide à 800 °C, le spectre de masse correspondant est représenté figure 145.

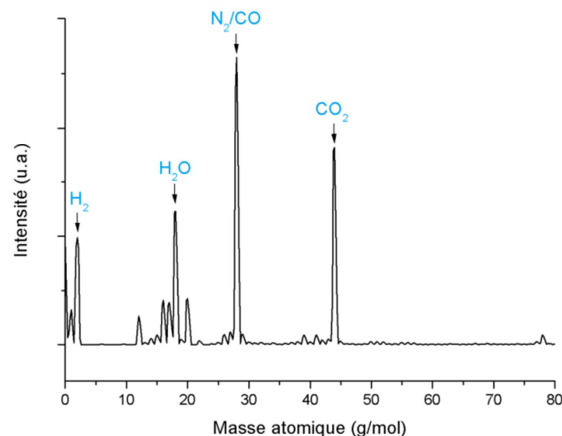


Figure 145 : Spectre de masse à 800 °C sous vide d'un mélange LiF + papyex

Le spectre de masse met en évidence les pics principaux de H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> ou CO, et CO<sub>2</sub> identifiés dans le spectre de référence ainsi qu'une série de pics non identifiés. Afin de déterminer l'origine de ces pics, les spectres de masse du papyex seul (figure 146a) et du gaz de CF<sub>4</sub> (figure 146b) ont également été analysés.

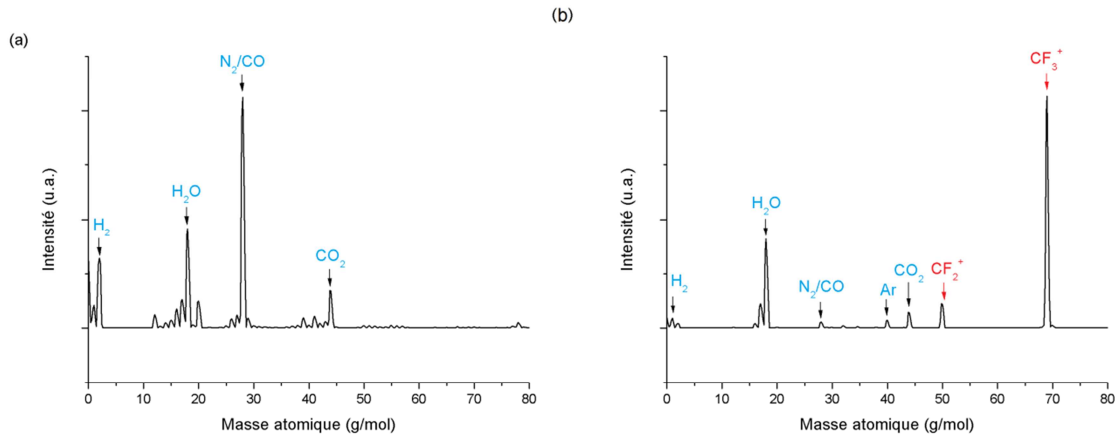


Figure 146 : Spectres de masse sous vide à 800 °C de papyex (a) et du gaz CF<sub>4</sub> (b)

Le spectre du papyex est identique au spectre du système (LiF + papyex), l'ensemble des pics sont donc attribués au papyex. Le spectre du gaz CF<sub>4</sub> met en évidence un premier pic à 50 g/mol correspondant à la forme ionisée CF<sub>2</sub><sup>+</sup> et un deuxième pic à 69 g/mol correspondant à CF<sub>3</sub><sup>+</sup>. Ces deux pics n'étant pas présents dans le spectre du système (LiF + papyex) (figure 144), l'hypothèse d'un dégagement gazeux de type CF<sub>4</sub> lors de la réaction entre le LiF et le papyex au cours du frittage SPS ne sera pas retenue dans la suite de ce travail. Ces observations sont en accord avec les analyses conduites sur les céramiques « grises » au cours desquelles la carbone n'a pas été mis en évidence excluant la formation de CF<sub>4</sub> au cours du frittage comme le supposaient Frage *et al.* [152].

Suite à ces résultats, il convient de reconsidérer le rôle du LiF au cours du frittage SPS. En effet, il est également signalé dans la littérature la possibilité de créer des lacunes d'oxygène [163].

L'ajout de LiF entrainerait la formation de lacunes d'oxygène selon l'équation :



Les lacunes d'oxygène sont ensuite comblées par les atomes de fluor, le lithium restant en site interstitiel. La formation de lacunes d'oxygène permettrait l'accélération la cinétique de densification mais n'expliquerait pas la disparition de la couleur grise et l'obtention de la transparence.

La formation de ces lacunes d'oxygène pourrait rendre le matériau semi-conducteur à haute température. Afin de mettre en évidence un éventuel changement de conductivité électrique du YAG, il a été envisagé d'exploiter les courbes I(t), U(t) voire P(t) obtenues au cours d'un essai SPS. La puissance délivrée a été comparée dans le cas d'un échantillon sans LiF, avec 0,25 %m de LiF et avec 1 %m de LiF (figure 147).

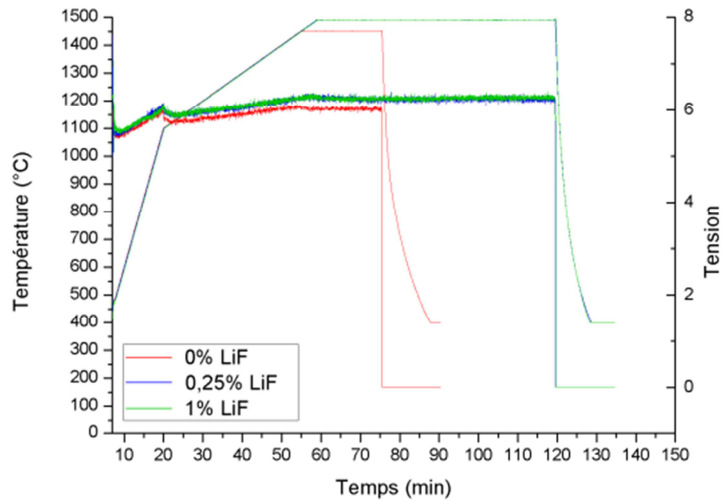


Figure 147 : Evolution de la tension au cours du frittage SPS d'un échantillon de YAG commercial fritté sans ajout de LiF, avec 0,25 %m de LiF et avec 1 %m de LiF

La tension est identique pour les 3 taux de LiF considérés, la chute de tension à 1100 °C correspond au ralentissement de la rampe de montée en température à 10 °C/min. De même, la légère chute de tension à 1450 °C et 1490 °C correspond au début du temps de maintien.

La puissance n'est pas modifiée en présence de LiF. Si l'échantillon devient semi-conducteur en présence de LiF, sa résistance électrique devrait être moins élevée. La variation du courant au cours de ces mêmes essais a également été comparée (figure 147).

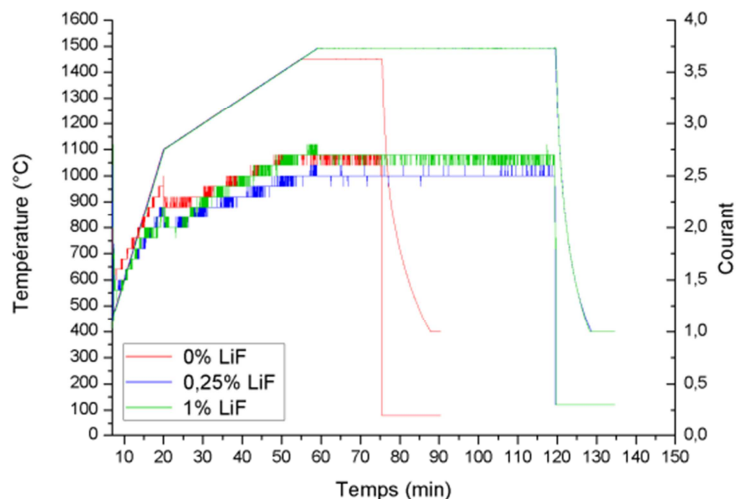


Figure 148 : Evolution du courant au cours du frittage SPS d'un échantillon de YAG commercial fritté sans ajout de LiF, avec 0,25 %m de LiF et avec 1 %m de LiF

La puissance et la tension ne variant pas avec l'ajout de LiF, l'échantillon ne passe pas par un état semi-conducteur.

L'ajout de LiF est essentiel pour obtenir des céramiques transparentes à partir des conditions de frittage définies au paragraphe B.II. Sa présence, même en faible quantité, permet d'accélérer significativement la cinétique de densification et favorise la croissance des grains. Son mode d'action n'est pas entièrement compris mais deux hypothèses pourraient être envisagées :

- La formation d'une phase liquide dès 853 °C, qui faciliterait le réarrangement granulaire et le frittage, suivie de sa décomposition puis de son évaporation au-delà de 1000 °C.
- La formation de lacunes d'oxygène permettant l'accélération de la cinétique de densification pour des températures inférieures à 1000 °C. Les atomes de fluor ( $r_{F^-} = 136$  pm) se placeraient ensuite en remplacement des lacunes d'oxygène ( $r_{O^{2-}} = 140$  pm) tandis que le Li ( $r_{Li^+} = 59$  pm) resterait en site interstitiel en raison de sa petite taille

## D. Application du cycle de frittage à la poudre synthétisée et à la poudre dopée erbium

### I. Comparaison de la poudre commerciale et de la poudre synthétisée

La poudre synthétisée présente une taille de grains plus faible ainsi qu'une surface spécifique plus élevée que la poudre commerciale (tableau 24).

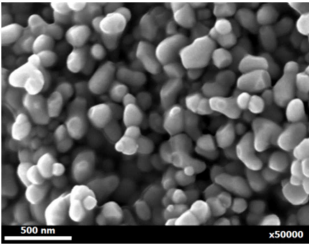
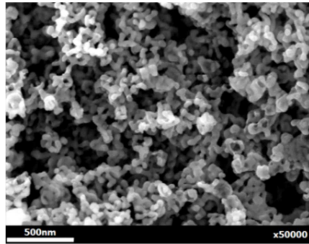
	YAG Baikowski	YAG synthétisé
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	9,4	30
$\varnothing_{BET}$ (nm)	140	43
MEB		
$\varnothing_{MEB}$ (nm)	180	30-50
$\varnothing_{DRX}$ (nm)	95	49

Tableau 24 : Comparaison des caractéristiques microstructurales des poudres de YAG synthétisée et commerciale

Des essais de compressibilité ont été réalisés afin de comparer le comportement sous pression de la poudre commerciale et de la poudre synthétisée (figure 149).

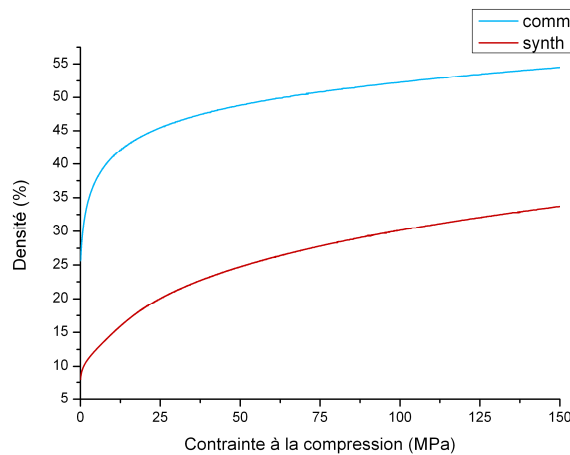


Figure 149 : Courbes de compressibilité YAG commercial et YAG synthétisé

La poudre synthétisée se compacte beaucoup moins facilement que la poudre commerciale atteignant une densité à cru seulement de 33 % sous une pression de 150 MPa contre 53 % pour la poudre commerciale. Lors de la pré-compaction au début du cycle SPS, la pression appliquée est de 70 MPa. Pour la poudre commerciale, cela correspond à une densité à cru de 50 % contre 27 % pour la poudre synthétisée.

Cette différence de densité à cru nécessite l'application d'une pression plus élevée au cours du frittage pour permettre une bonne densification. La pression appliquée pour le frittage de la poudre synthétisée sera donc de 70 MPa, contre 50 MPa pour la poudre commerciale.

## II. Frittage de la poudre de YAG synthétisée

L'étude dilatométrique réalisée au sein de la machine SPS sur les poudres synthétisée et commerciale a permis de comparer le comportement au frittage de ces deux poudres présentant des caractéristiques microstructurales différentes (figure 150). La rampe de montée en température est fixée à 50 °C/min jusqu'à la température maximale de 1600 °C. La pression est fixée à 70 MPa pour les deux poudres pour permettre la comparaison des 2 matériaux. Les courbes de densification de ces deux poudres sont présentées et les températures caractéristiques de frittage sont rassemblées tableau 25.

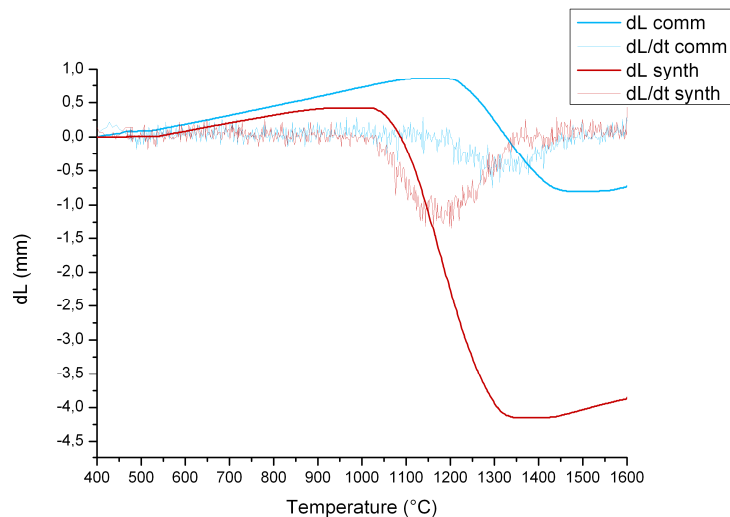


Figure 150 : Courbes de densification des poudres commerciale et synthétisée obtenues au sein de la machine SPS à une température de 1600°C sous une charge de 70 MPa

	T début frittage (°C)	T frittage (°C)	T fin de frittage (°C)	Densité (%)
<b>Commerciale</b>	1200	1290	1450	99.6
<b>Co-précipitation</b>	1015	1180	1370	99.1

Tableau 25 : Températures caractéristiques de frittage des poudres commerciale et synthétisée déduites de l'étude dilatométrique

La poudre synthétisée présente une cinétique de densification plus rapide ainsi que des températures caractéristiques plus faibles (début et fin de frittage) que la poudre commerciale. Ceci peut être expliqué par la taille des particules qui est plus fine (50 nm), donc par une surface spécifique plus élevée (30 m<sup>2</sup>/g) qui favorisent une plus grande réactivité de la poudre synthétisée.

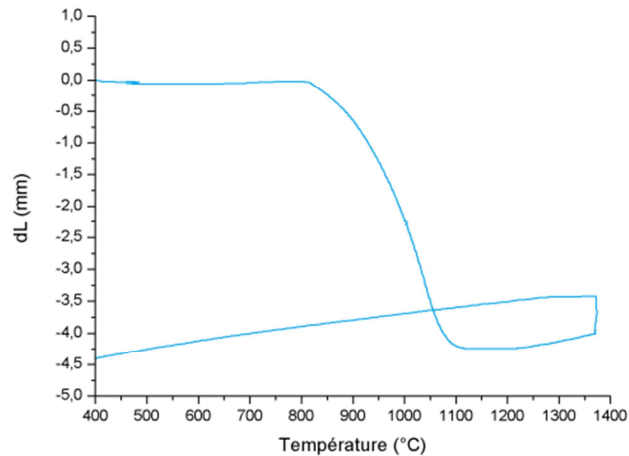
Les densités des échantillons après dilatométrie SPS ont été mesurées par la méthode d'Archimède dans l'éthanol et dans l'eau. La poudre synthétisée présente une densité plus faible (99,1 %) que la poudre commerciale (99,6 %). Comme expliqué au paragraphe B.II.2.b un dépassement de la température de fin de frittage entraîne la dédensification de l'échantillon. La température de fin de frittage de la poudre synthétisée étant plus basse que la poudre commerciale, on peut supposer que l'échantillon s'est plus dédensifié.

Le cycle de frittage déterminé à partir de la poudre commerciale a été transposé à la poudre synthétisée en prenant en compte la diminution des températures de frittage et la différence de comportement au frittage. Pour ce faire la méthodologie définie avec la poudre commerciale a été appliquée à la poudre synthétisée sans multiplier les essais. La compressibilité des poudres étant moins bonne dans le cas de la poudre synthétisée, une charge de 50 kN a été appliquée tout au long du cycle

(figure 151). Comme pour le frittage de la poudre commerciale, 0,25 %m de LiF ont été ajoutés à la poudre.

Le cycle SPS mis en place pour le frittage de la poudre synthétisée est donc le suivant :

70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 800 °C puis 10 °C.min<sup>-1</sup> / 70 MPa // 1370 °C / 60 min / 70 MPa



**Figure 151 : Courbe de densification de l'échantillon de poudre synthétisée**  
Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 800 °C puis 10 °C.min<sup>-1</sup> / 70 MPa // 1370 °C / 60 min / 70 MPa

Le frittage de la poudre synthétisée en présence de LiF commence dès 800 °C, soit 215 °C plus tôt que sans l'utilisation d'ajout de frittage. Cette température est inférieure de 50 °C à la température de fusion du LiF sous vide.

L'aspect visuel de l'échantillon est présenté figure 152.



**Figure 152 : Aspect visuel d'une céramique obtenue à partir de poudre synthétisée**  
Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 800 °C puis 10 °C.min<sup>-1</sup> / 70 MPa // 1370 °C / 60 min / 70 MPa

L'échantillon est transparent avec des zones grises. La microstructure à l'intérieure des zones grises a été étudiée afin d'en déterminer l'origine (figure 153).



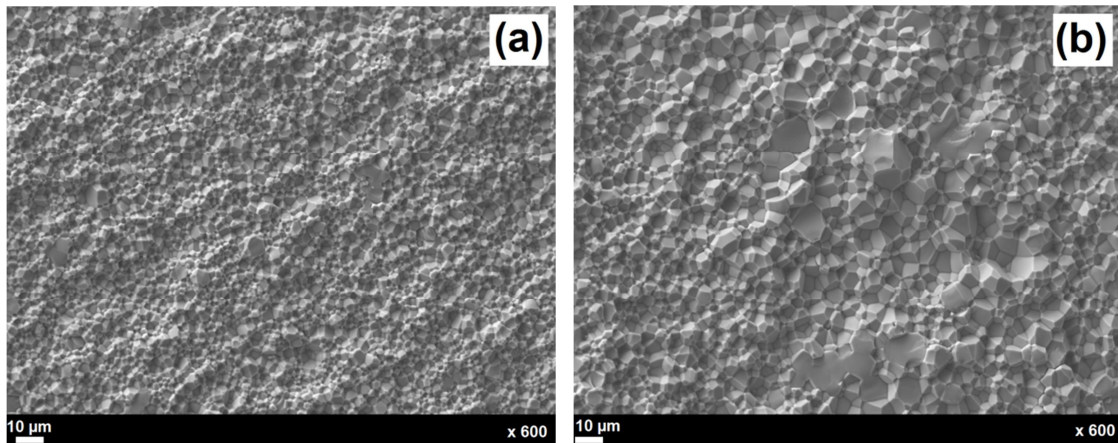


Figure 153 : Images MEB d'une céramique obtenue à partir de la poudre synthétisée dans une zone transparente (a) et dans une zone grise (b)  
Cycle de frittage : 70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 800 °C puis 10 °C.min<sup>-1</sup> / 70 MPa // 1370 °C / 60 min / 70 MPa

La microstructure de la céramique de YAG préparée à partir de poudre synthétisée est homogène avec une taille de grains d'environ 3 μm dans les zones transparentes (figure 153a). Les zones grises correspondent à des zones où la croissance des grains est plus importante (figure 153b) dues à une moins bonne répartition granulométrique de la poudre initiale. La formation d'agglomérats « durs » avant frittage entraîne un phénomène de frittage différentiel et des hétérogénéités de densité au sein de l'échantillon. Ces zones étant denses avant le reste de l'échantillon, le LiF ne réagit pas et la céramique apparaît grise. Là encore, la nécessité d'optimiser les étapes de mise en œuvre de la poudre est mise en évidence afin d'éviter la formation d'agglomérats. Une étude sur la dispersion des poudres avant frittage devra être réalisée afin d'obtenir des céramiques transparentes homogènes à partir de poudre synthétisée.

La transmission des échantillons obtenus a été mesurée et comparée avec un échantillon PR2PAR2 à partir de la poudre commerciale (figure 154).

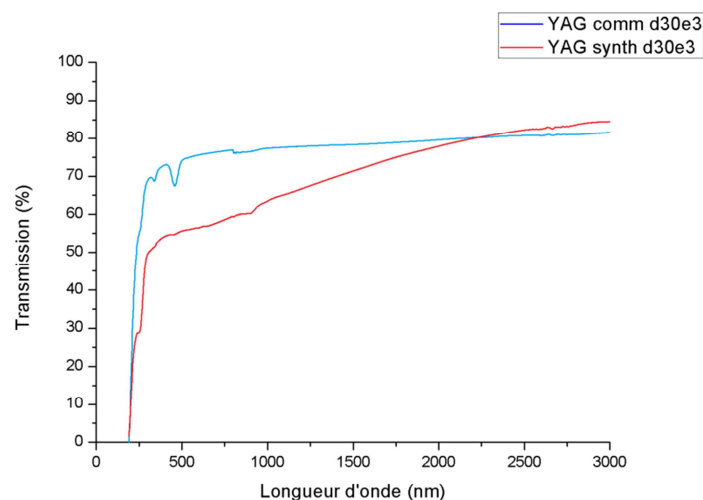


Figure 154 : Transmission de céramiques transparentes obtenues à partir de poudre commerciale et de poudre synthétisée dans les domaines du visible et de l'IR

La transmission mesurée est plus faible dans le cas de la céramique frittée à partir de poudre synthétisée, principalement en raison de la couleur grise présente dans l'échantillon. De plus, la présence de porosité résiduelle fermée due à une taille de particules initiale plus fine peut également entraîner une transmission plus faible dans le domaine du visible. En revanche, la présence de centre coloré à base de  $S^{2-}$  n'est plus observée sur le spectre de la poudre synthétisée montrant l'intérêt de ne pas travailler en milieu sulfate.

### III. Frittage de la poudre Er:YAG commerciale

La transposition du cycle de frittage a permis l'obtention de céramiques transparentes à partir de poudres de YAG commerciale et synthétisée. Ainsi, le même cycle a été appliqué à une poudre de YAG dopé erbium commerciale de la société Baikowski. Il n'a pas été possible de récupérer la composition ainsi que les analyses chimiques auprès du fournisseur comme il avait été fait pour la poudre de YAG non dopée. La transmission de la céramique obtenue (figure 155) est inférieure à celle d'une céramique de YAG commercial.

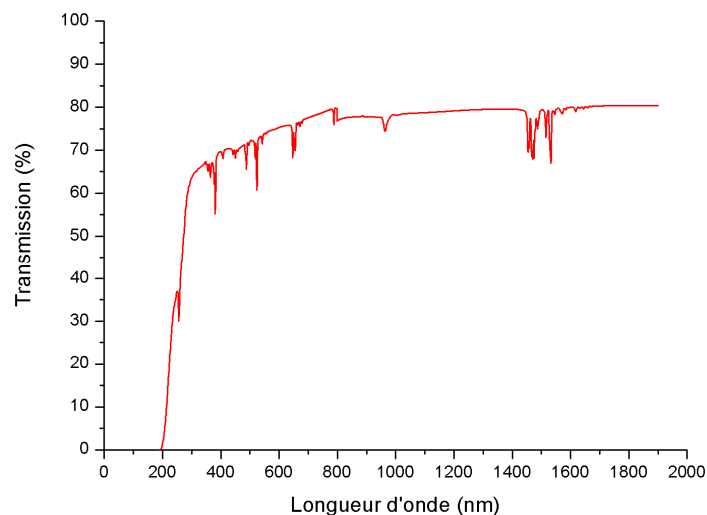


Figure 155 : Transmission d'une céramique transparente obtenue à partir de poudre commerciale Er:YAG

La transmission obtenue est proche de 80 % dans le domaine de l'IR, elle est équivalente à celle obtenue pour le YAG. Les raies caractéristiques d'absorption de l'ion  $Er^{3+}$  sont également mises en évidence sur la courbe de transmission.



Figure 156 : Céramique transparente de Er:YAG, diamètre 30 mm et épaisseur 3 mm

## E. Augmentation des dimensions des céramiques transparentes frittées par SPS

Le but de cette thèse étant de fabriquer des milieux lasers sous forme de barreaux de rayon 3 mm et de longueur 50 mm, une étude de changement d'échelle a été effectuée afin de fritter des échantillons à la fois de diamètres plus importants mais également plus épais, à partir de la poudre commerciale.

### I. Augmentation de l'épaisseur des échantillons

Dans un premier temps, des échantillons avec une épaisseur plus importante, 6 mm, ont été réalisés ; les outils de frittage n'ont pas été modifiés et le cycle utilisé est celui défini précédemment pour le YAG commercial.

La céramique obtenue après frittage est transparente sur les surfaces supérieures et inférieures et translucide à cœur. L'augmentation de la pression à 70 MPa a permis d'obtenir des céramiques translucides et homogènes. Finalement l'augmentation du temps de maintien à 75 min a permis d'obtenir des céramiques transparentes d'épaisseur 6 mm (figure 156).



Figure 157 : Céramique transparente de YAG, diamètre 30 mm et épaisseur 6 mm

L'échantillon est cassé à la sortie du SPS en raison d'un taux de contraintes trop important. Un palier de 10 min à 1000 °C au cours du refroidissement, comme proposé par Lallemand *et al.* [178], permettrait un relâchement de ces contraintes et ainsi éviter la rupture de l'échantillon.

Le cycle SPS permettant d'obtenir des céramiques transparentes de diamètre 30 mm et d'épaisseur 6 mm est donc le suivant :

**70 MPa // 50 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1100 °C puis 10 °C.min<sup>-1</sup> / 70 MPa // 1490 °C / 75 min / 70 MPa**

La transmission d'un échantillon d'épaisseur 6 mm a été comparée à celle d'un échantillon d'épaisseur 3 mm sur une gamme spectrale allant du visible (400 - 800 nm) à l'IR jusqu'à 3 μm (figure 157).

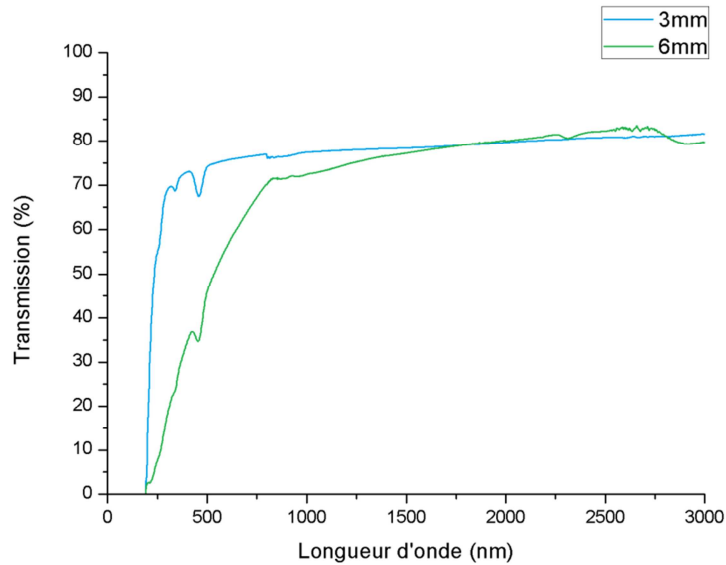


Figure 158 : Transmission des échantillons d'épaisseur 3 mm et 6 mm dans les domaines du visible et de l'IR

Les transmissions sont équivalentes et proches de 80 % dans le domaine de l'IR. En revanche, l'échantillon d'épaisseur 6 mm a une moins bonne transparence dans le visible. La présence de porosité résiduelle de diamètre inférieur à 100 nm est certainement responsable de la perte de transmission dans le domaine du visible.

## II. Augmentation du diamètre des échantillons

Un changement des outils de frittage a dû être effectué pour réaliser des échantillons de 60 mm de diamètre. Une étude de simulation à l'aide du logiciel ABAQUS a permis de dimensionner les outillages SPS (pistons, matrices). Elle a été réalisée pour une matrice en graphite (Carbone Lorraine, référence 2333) de diamètre extérieur 120 mm, de diamètre intérieur 60 mm et de hauteur 110 mm. Les pistons, également en carbone graphite ont un diamètre et une hauteur de 60 mm. Ils sont percés sur un diamètre de 14 mm afin de déterminer la température par le pyromètre axial au plus près de l'échantillon.

Les mêmes conditions de simulation que celles de l'échantillon de diamètre 30 mm ont été utilisées avec le nouvel outillage (figure 158).

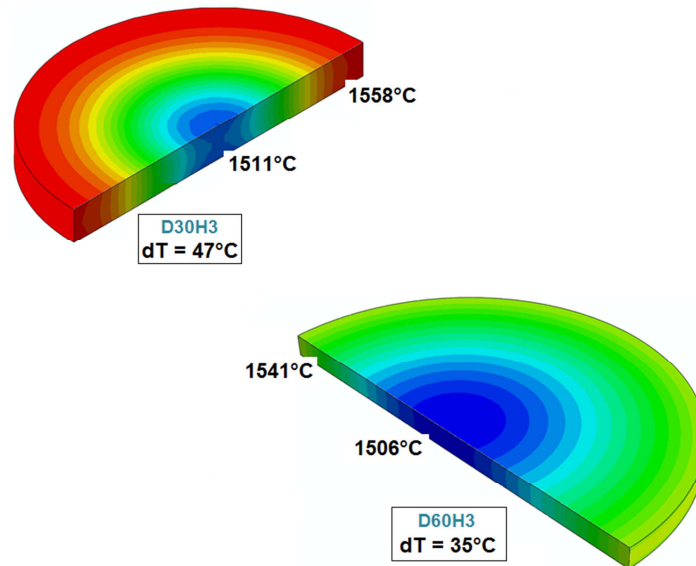


Figure 159 : Comparaison du gradient de température au sein d'échantillons de diamètre 30 mm et de diamètre 60 mm lors du frittage à 1490 °C

La différence de température entre le cœur et les bords de l'échantillon est plus faible (35 °C) pour un échantillon de diamètre 60 mm que pour un échantillon de diamètre 30 mm (47 °C). La distribution de température au sein de l'échantillon est plus homogène lors de l'élaboration d'échantillons de diamètres plus importants.

La température mesurée par le pyromètre (1506 °C) est également plus proche de la température réelle de l'échantillon (1490 °C). En effet, la mesure du pyromètre à travers les pistons percés est moins influencée par les pertes de chaleur sur les bords du piston car le diamètre du trou est plus important.

Le même cycle de frittage qu'un échantillon de diamètre 30 mm a été appliqué et a permis d'obtenir des céramiques transparentes (figure 160).

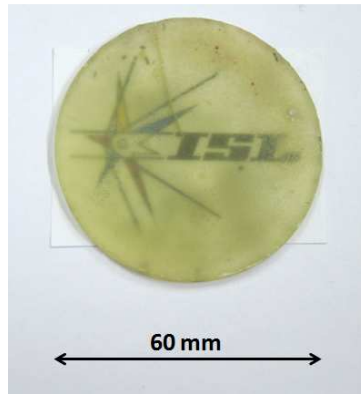


Figure 160 : Céramique transparente de YAG, diamètre 60 mm et épaisseur 3 mm

Le cycle de frittage permettant l'obtention de céramiques transparentes de diamètre 60 mm et d'épaisseur 3 mm est donc le suivant :

**70 MPa // 50 °C/min jusqu'à 1100 °C puis 10 °C/min / 50 MPa // 1490 °C / 60 min / 50 MPa**

L'échantillon sera poli afin de déterminer sa transmission et comparer sa valeur à celle d'un échantillon de diamètre 30 mm fritté dans les mêmes conditions.

La transposition des conditions de frittage SPS pour avoir la transparence a permis la réalisation d'échantillons d'épaisseur plus importante ( $e = 6$  mm pour  $\varnothing = 30$  mm) mais également de diamètres plus grands ( $\varnothing = 60$  mm pour  $e = 3$  mm).

Ainsi, il semble maintenant possible en combinant la simulation (dimensionnement des outillages) et le mode opératoire validé au cours de ce travail d'aller vers la fabrication de céramiques ayant des dimensions plus importantes et s'approchant de celles souhaitées pour les applications laser.

## Conclusion chapitre 3

Le chapitre 3 a permis de définir les conditions de frittage permettant d'obtenir des céramiques transparentes par frittage SPS. Suite à l'étude paramétrique réalisée à partir de poudre de YAG commerciale, des échantillons de densité proche de 100 % mais présentant une couleur grise, due à la présence de lacunes d'oxygène ont été obtenus. L'ajout de 0,25 %m de LiF a finalement permis l'obtention de céramiques transparentes. L'adaptation des conditions de frittage ainsi définies a également permis la densification de céramiques transparentes de YAG synthétisé et d'Er:YAG commercial. La transmission mesurée de nos échantillons a été comparée aux différents travaux de la littérature (tableau 26).


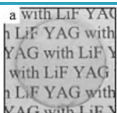





Auteur	Matériau	Cycle thermique	Cycle de charge	Photo	Dimensions	Transmission Visible 600nm IR 1µm
Chaim [142]	YAG (Tal)	100 °C/min 1400 °C 3 min	100 MPa		∅ = 12 mm e = 0,5 mm	-
Suarez [166]	YAG (synthétisé)	50 °C/min 1500 °C 3 min	50 MPa	-	∅ = 20 mm e = 0,8 mm	Visible : 37,9 % IR : 56,2 %
Frage [152]	YAG (Nanocerox)	100 °C/min 1300 °C 120 min	62 MPa		∅ = 20 mm e = 2 mm	Visible : 81,1 % IR : 77,2 %
Spina [141]	YAG (synthétisé)	100 + 8 °C/min 1325 °C 15 min	74 MPa		∅ = 20 mm e = 1,3 mm	Visible : 53,9 % IR : 79,5 %
Marlot	YAG (Baikowski)	50 + 10°C/min 1490 °C 60min	50 MPa		∅ = 30 mm e = 3 mm	Visible : 75,6 % IR : 77,4 %
					∅ = 60 mm e = 3 mm	Visible IR
	YAG (synthétisé)	50 + 10°C/min 1490 °C 75min	70 MPa		∅ = 30 mm e = 6 mm	Visible : 56,2 % IR : 72,4 %
					∅ = 30 mm e = 3 mm	Visible : 56,4 % IR : 63,4 %

Tableau 26 : Tableau comparatif de la transmission des céramiques transparentes de YAG obtenues après frittage SPS d'après la littérature

Si l'on compare les résultats obtenus avec ceux de la littérature, la transmission mesurée est très proche de celle obtenue par Frage *et al.* à partir de poudre commerciale [153] mais pour des échantillons de dimensions supérieures (épaisseur et diamètre) dans ce travail de thèse. L'utilisation d'un ajout de frittage semble indispensable pour atteindre la transparence, mais des analyses complémentaires sont encore à réaliser afin de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours du frittage et le mode d'action du LiF.



# Conclusion générale

---

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

L'objectif de ce travail de thèse était l'élaboration de céramiques polycristallines transparentes Er:YAG (Grenat d'Yttrium et d'Aluminium dopé à l'Erbium) pour milieux laser solides. L'amélioration des performances des lasers de puissance passe aujourd'hui par le développement de nouveaux matériaux pouvant être utilisés en remplacement des monocristaux. Le développement des céramiques transparentes semble être une solution prometteuse en raison de leurs bonnes propriétés thermomécaniques et optiques mais également de leur méthode d'élaboration qui permet de réaliser des matériaux aux formes et dimensions à façon. Ce travail a permis à la fois de mettre au point une méthode permettant de synthétiser de la poudre de YAG pure, mais également de déterminer les conditions de frittage SPS (Spark Plasma Sintering) optimales pour obtenir des céramiques transparentes. Tout au long de ce travail une attention particulière a été portée à la compréhension des mécanismes mis en jeu et l'influence de l'ensemble des paramètres afin de maîtriser au mieux l'élaboration des céramiques transparentes que ce soit au niveau de la synthèse de la poudre que du frittage SPS.

L'étude de la synthèse de poudre par co-précipitation a révélé l'importance du contrôle du pH tout au long du procédé, de la solution initiale d'agent précipitant au temps de maturation, élément déterminant pour l'obtention de YAG sans phases secondaires. Contrairement à ce qui est annoncé dans la littérature, la prise en compte de la décomposition de l'agent précipitant impose la co-précipitation à  $\text{pH} < 7,3$  afin de limiter la dissolution de l'hydroxyde d'aluminium et donc la formation de phases riches en yttrium telles que l'oxyde d'yttrium et le YAM (Yttrium Aluminium de structure Monoclinique). Une fois les conditions de synthèse optimisées, les mécanismes mis en jeu au cours de la calcination ont été étudiés. Le précurseur de YAG formé à l'issue de la réaction de précipitation et composé de groupements hydroxyde, carbonate et ammonium se décompose progressivement jusqu'à la température de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  où la phase YAP (Yttrium Aluminium de structure Perovskite) est formée. A  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la phase YAP réagit avec l'aluminium restant sous forme d'hydroxydes ( $\text{AlOOH}$  et  $\text{AlOHCO}_3$ ) pour finalement former le YAG. Une fois les mécanismes réactionnels compris, le dopage à l'erbiem de la poudre a été réalisé sans modification des paramètres de synthèse établis. Le couplage de différentes méthodes de caractérisation a permis de confirmer la présence d'erbiem en substitution des ions yttrium. Une des perspectives de ce travail pourrait être la détermination du taux de dopage exact en couplant à la fois des analyses spectroscopiques par émission laser et des analyses microstructurales plus fines comme la diffraction de neutrons. De plus, la synthèse mise en place à l'échelle du laboratoire ne permettant de produire qu'une faible quantité de poudre, une étude de changement d'échelle devra être également réalisée.

La densification des poudres, commerciale et synthétisée, a été réalisée par frittage SPS. L'optimisation des paramètres de frittage à partir de poudre commerciale a permis d'obtenir des comprimés de densité proche de 100 % mais présentant une couleur grise due aux lacunes d'oxygène générées lors de l'étape de frittage. L'utilisation d'une aide au frittage, le fluorure de lithium (LiF) a donc été envisagée afin de limiter la présence de ces lacunes après frittage. Comme le mode d'action et les mécanismes mis en jeu lors du frittage en présence de LiF sont encore mal connus dans la littérature, nous avons tenté de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu en couplant plusieurs techniques. L'ajout de LiF, en quantité contrôlée, entraîne une accélération de la cinétique de frittage, une croissance des grains et finalement la réalisation de céramiques transparentes. Les céramiques obtenues à partir de poudre de YAG commerciale présentent une transmission de 80 %, très proche de la valeur théorique de 84 %. La présence d'agglomérats dans la poudre synthétisée a entraîné la formation de zones grises dans l'échantillon après frittage. Ainsi, une étude sur la dispersion des poudres avant frittage devra être réalisée.

Les céramiques transparentes de YAG dopé erbium élaborées dans ces travaux de thèse devront être testées en tant que milieu laser solide afin de vérifier la bonne qualité optique des échantillons et d'envisager la réalisation de matériaux à gradients de dopage pour encore améliorer les performances du laser solide à haute capacité calorifique développé à l'ISL.

# VALORISATION DE MES TRAVAUX DE THÈSE

---

## A. Communications par affiche

« Synthèse de YAG par co-précipitation : étude des mécanismes réactionnels », C.Marlot, E.Barraud, S.Le Gallet, M.Eichhorn, F.Bernard, *Matériaux 2010*, 18-22 octobre 2010, Nantes (France)

« YAG transparent ceramics for laser applications : co-precipitation synthesis and Spark Plasma Sintering », C.Marlot, E.Barraud, S.Le Gallet, M.Eichhorn, F.Bernard, *Euromat*, 12-15 septembre 2011, Montpellier (France)

« Synthesis of Er:YAG nanopowder by the co-precipitation method and Spark Plasma Sintering to transparency », C.Marlot, E.Barraud, S.Le Gallet, M.Eichhorn, F.Bernard, *International Workshop on Spark Plasma Sintering*, 20-21 octobre 2011, Capbreton (France)

« Céramiques transparentes de YAG pour applications laser : synthèse par co-précipitation et frittage SPS », C.Marlot, E.Barraud, S.Le Gallet, M.Eichhorn, F.Bernard, *Journées annuelles du Groupe Français de la Céramique*, 03-05 avril 2012, Mittelwihr (France)

« YAG transparent ceramics for laser applications : co-precipitation synthesis and Spark Plasma Sintering », C.Marlot, E.Barraud, S.Le Gallet, M.Eichhorn, F.Bernard, *ISL PhD days*, 05-06 juillet 2012, Saint-Louis (France)

## B. Communications orales

« Céramiques polycristallines transparentes de YAG : synthèse par co-précipitation et essais de consolidation par frittage SPS », C.Marlot, E.Barraud, S.Le Gallet, M.Eichhorn, F.Bernard, *Journées du Groupe Français de la Céramique*, 21-23 mars 2011, Limoges (France)

« Céramiques polycristallines transparentes de YAG : synthèse par co-précipitation et étude des mécanismes réactionnels », C.Marlot, E.Barraud, S.Le Gallet, M.Eichhorn, F.Bernard, *Journées des écoles doctorales Carnot et Pasteur*, 06 mai 2011, Dijon (France)

« YAG transparent ceramics for laser applications : co-precipitation synthesis and Spark Plasma Sintering », C.Marlot, E.Barraud, S.Le Gallet, M.Eichhorn, F.Bernard, *10th CMCEE (Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental applications)*, 20-23 mai 2012, Dresden (Allemagne)

« Céramiques transparentes de YAG pour applications laser : synthèse par co-précipitation et frittage SPS », C.Marlot, E.Barraud, S.Le Gallet, M.Eichhorn, F.Bernard, *7<sup>ème</sup> Colloque Science et Technologie des Poudres*, 04-06 juillet 2012, Toulouse (France)

« Spark Plasma Sintering of YAG transparent ceramics », C.Marlot, S.Le Gallet, F.Naimi, E.Barraud, M.Eichhorn, F.Bernard, *13th European Inter-Regional Conference on Ceramics*, 12-14septembre 2012, Barcelone (Espagne)

« Er:YAG transparent ceramics for laser applications : co-precipitation synthesis and Spark Plasma Sintering », C.Marlot, E.Barraud, S.Le Gallet, M.Eichhorn, F.Bernard, *Materials Science and Engineering*, 25-27 septembre 2012, Darmstadt (Allemagne)

« YAG transparent ceramics produced by SPS from nanopowders prepared by co-precipitation method », F.Bernard, C.Marlot, E.Barraud, S.Le Gallet, M.Eichhorn, *PACRIM10*, 02-07 juin 2013, San Diego (Etats-Unis)

## C. Articles

« Synthesis of YAG nanopowder by the co-precipitation method : influence of pH and study of the reaction mechanisms », C.Marlot, E.Barraud, S.Le Gallet, M.Eichhorn, F.Bernard, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 191, pp 114-120 (2012)

« Céramiques transparentes de YAG pour applications laser : synthèse par co-précipitation et frittage SPS », C.Marlot, E.Barraud, S.Le Gallet, M.Eichhorn, F.Bernard, *Proceedings 7<sup>ème</sup> Colloque Science et Technologie des Poudres*, 04-06 juillet 2012, Toulouse (France)

« Spark Plasma Sintering of YAG transparent ceramics », C.Marlot, S.Le Gallet, F.Naimi, E.Barraud, M.Eichhorn, F.Bernard, *Proceedings of the 13th European Inter-Regional Conference on Ceramics*, 12-14septembre 2012, Barcelone (Espagne)

## D. Prix

1<sup>er</sup> prix de la Société Française de Chimie – section Bourgogne Franche-Comté pour la présentation orale aux Journées des Ecoles Doctorales Carnot et Pasteur (2011)

1<sup>er</sup> prix de la meilleure affiche aux journées annuelles du Groupe Français de la Céramique (2012)

## REFERENCES

---

- [1] M. Eichhorn, *First investigations on an Er<sup>3+</sup>:YAG SSHCL*, Applied Physics B 93 (2008) 817-822.
- [2] K. Lafortune, R. Hurd, S. Fochs, M. Rotter, P. Pax, R. Combs, S. Olivier, J. Brase, R. Yamamoto, *Technical challenges for the future of high energy lasers*, in: SPIE Photonics West, San Jose, 2007.
- [3] N. Kenar, *Simulation of thermal mechanical and optical behavior of YAG ceramics with increasing Nd<sup>3+</sup> concentration under lasing conditions*, in: The graduate school of natural and applied sciences of Middle East Technical University, 2007.
- [4] J. Lu, M. Prabhu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. Kudryashov, A. Kaminskii, *Potential of ceramic YAG lasers*, Laser Physics 11 (2001) 1053-1057.
- [5] J. Sanghera, K. Woohong, G. Villalobos, B. Shaw, C. Baker, J. Frantz, B. Sadowski, I. Aggarwal, *Ceramic laser materials: past and present*, Optical Materials In press, corrected proof (2012).
- [6] G. Boulon, *Fifty years of advances in solid-state laser materials*, Optical Materials 34 (2011) 499-512.
- [7] G. Messing, *Transparent ceramics for laser gain media - a new paradigm in advanced ceramics*, in: A symposium after 20 years of ceramic research and technology at ETH Zürich, ETH Zürich, 2008.
- [8] R. Coble, *Transparent alumina and method of preparation*, in: vol 3.026.210, US patent, 1962.
- [9] E. Carnall, S. Hatch, W. Parsons, *Optical studies on hot-pressed polycrystalline CaF<sub>2</sub> with clean grain boundaries* Plenum, New York, 1966.
- [10] A. Ikesue, I. Furusato, K. Kamata, *Fabrication of polycrystalline transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method*, Journal of the American Ceramic Society 78 (1995) 225-228.
- [11] J. Lu, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, *High efficiency 2% Nd:YAG ceramic laser* Applied Physics Letters 77 (2000) 3707-3709.
- [12] R. Boulesteix, A. Maitre, J. Baumard, Y. Rabinovitch, F. Reynaud, *Light scattering by pores in transparent Nd:YAG ceramics for lasers: correlations between microstructure and optical properties* Optics Express 18 (2010) 14992-15002.
- [13] A. Bravo, *Elaboration de céramiques transparentes Yb:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour applications laser*, in: Université de Limoges, 2008.
- [14] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, *Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers*, Journal of the American Ceramic Society 78 (1995) 1033-1040.
- [15] A. Ikesue, Y. Aung, T. Yoda, S. Nakayama, T. Kamimura, *Fabrication and laser performance of polycrystal and single crystal Nd:YAG by advanced ceramic processing*, Optical Materials 29 (2007) 1289-1294.
- [16] T. Yanagitani, H. Yagi, M. Ichikawa, *Production of yttrium-aluminum-garnet fine powder*, in: J. Patent JP 10-101333, 1998.
- [17] T. Yanagitani, H. Yagi, Y. Hiro, *Manufacture method of fine powder YAG*, in: J. Patent JP 10-101411, 1998.
- [18] A. Einstein, *Über einen di Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Annalen der Physik 17 (1905) 132-148.
- [19] C. CRSNG/Alcan, *OPUS : Physique 534 : Spéciale optique : le LASER*, 2003.
- [20] D. Dangoisse, D. Hennequin, V. Zehnlé-Dhaoui, *Les Lasers*, Dunod.
- [21] B. Cagnac, J.-P. Faroux, *LASERS Interaction lumière-atomes*, EDP sciences, CNRS Editions.
- [22] Y. Kalisky, *The physics and engineering of solid state lasers*, SPIE Publications, 2006.
- [23] B. Ferrand, *Méthodes d'élaboration de cristaux massifs pour l'optique*, 2003.
- [24] Scientific Materials, <http://www.scientificmaterials.com/>
- [25] Lawrence Livermore National Laboratory, <https://www.llnl.gov/str/September03/Moses.html>
- [26] Konoshima, [http://www.konoshima.co.jp/en/ceramics/ceramain\\_e.html](http://www.konoshima.co.jp/en/ceramics/ceramain_e.html)

- [27] P. Aubry, *Elaboration de céramiques transparentes fluorées activées à l'ytterbium pour application laser*, Ecole doctorale de Physique et Chimie des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2009.
- [28] P. Maestro, A. Lévêque, *Terres rares*, Techniques de l'Ingénieur.
- [29] J. Lu, K. Yagi, K. Takaichi, *110W Ceramic Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>*, Applied Physics B 79 (2004) 25-28.
- [30] A. Ikesue, Y. Aung, *Ceramic Laser Materials*, Nature Photonics 2 (2008) 721-727.
- [31] <http://resource.npl.co.uk/mtdata/alyo.png>
- [32] D. Askeland, P. Phulé, *The science and engineering of materials*, 2003.
- [33] J. Alkbro, *Multiphase oxide ceramics in the alumina-yttria system*, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2002.
- [34] J. Shackelford, *Introduction to materials science for engineers - 4<sup>th</sup> edition*.
- [35] G. Menzer, *Die Kristallstruktur von Granat*, Zeitschrift für Kristallographie 63 (1926) 157-158.
- [36] M. Szachowicz, *Réalisation et études spectroscopiques de guides d'ondes monocristallins de Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et YAlO<sub>3</sub> dopés terres rares pour la conversion de fréquence*, Université Claude Bernard - Lyon I, 2006.
- [37] O. Lopez, J. McKittrick, L. Shea, *Fluorescence properties of polycrystalline Tm<sup>3+</sup>-activated Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Tm<sup>3+</sup>-Li<sup>+</sup> co-activated Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> in the visible and near IR ranges*, Journal of Luminescence 71 (1997) 1-11.
- [38] M. Saladino, E. Caponetti, D. Martino, S. Enzo, G. Ibba, *Effect of the dopant selection (Er, Eu, Nd or Ce) and its quantity on the formation of yttrium aluminum garnet nanopowders*, Optical Materials 31 (2008) 261-267.
- [39] H. Stange, K. Petermann, G. Huber, E. Duczynski, *Continuous wave 1,6μm laser action in Er doped garnets at room temperature*, Applied Physics B 49 (1989) 269.
- [40] S. Payne, L. Chase, L. Smith, W. Kway, W. Krupke, *Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup>*. IEEE J. Quantum Electron. 28 (1992) 2619.
- [41] A. Kaminskii, A. Petrosyan, G. Denisenko, T. Butaeva, V. Fedorov, S. Sarikov, *Spectroscopic properties and 3μm stimulated emission of Er<sup>3+</sup> ions in the Y<sub>3-x</sub>Er<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Lu<sub>3-x</sub>Er<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnet crystal systems*, Phys. stat. sol. (A) 71 (1982) 291.
- [42] S. Pollack, D. Chang, M. Birnbaum, M. Kotka, *Upconversion pumped 2,8-2,9μm lasing of Er<sup>3+</sup> in garnets*, J. Apply. Phys 70 (1991) 7227.
- [43] M. Eichhorn, *Quasi-three-level solid-state lasers in the near and mid infrared based on trivalent rare earth ions*, Applied Physics B 93 (2008) 269-316.
- [44] H. Xu, S. Kröll, *Upconversion dynamics in Er<sup>3+</sup>-doped YAG*, Journal of Luminescence 111 (2005) 191-198.
- [45] M. Camargo, R. Stultz, M. Birnbaum, *Passive Q switching of the Er<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> laser at 1.64 μm* Applied Physics letters 66 (1995) 2940-2941.
- [46] Scientific Materials, <http://www.scientificmaterials.com/products/er-yag.php>
- [47] G. Teikemeier, D. Goldberg, *Skin resurfacing with the erbium:YAG laser*, Dermatologic Surgery 23 (1997) 685-687.
- [48] M. Bertrand, J. Rocca, *Laser Er:YAG et odontologie réparatrice*, EMC-Stomatologie 1 (2005) 104-115.
- [49] J. Wagner, U. Paasch, M. Bodendorf, J. Simon, S. Grunewald, *Treatment of keloids and hypertrophic scars with the triple-mode Er:YAG laser: a pilot study*, Medical Laser Application 26 (2011) 10-15.
- [50] C. Bader, I. Krejci, *Indications and limitations of Er:YAG laser applications in dentistry*, American Journal of Dentistry 19 (2006) 178-186.
- [51] D. Hahn, *Light scattering theory*, <http://expha.com/sean/UF/July2010%20Backup/Academic/Loser%20Biased%20Diagnostics/Rayleigh%20and%20Mie%20Light%20Scattering.pdf>, 2009.
- [52] A. Ikesue, K. Yoshida, *Influence of pore volume on laser performance of Nd:YAG ceramics*, Journal of Material Science 34 (1999) 1189-1195.

- [53] R. Boulesteix, A. Maitre, Y. Rabinovitch, *Les applications actuelles et à venir des céramiques transparentes*, Ceramic Network, 2011.
- [54] R. Boulesteix, A. Maitre, J. Baumard, Y. Rabinovitch, *Quantitative characterization of pores in transparent ceramics by coupling electron microscopy and confocal laser scanning microscopy* Materials Letters 64 (2010) 1854-1857.
- [55] W. Zhang, T. Lu, N. Wei, Y. Wang, B. Ma, F. Li, Z. Lu, *Assessment of light scattering by pores in Nd:YAG transparent ceramics* Journal of alloys and compounds 520 (2012) 36-41.
- [56] G. De With, H.J.A. Van Dijk, *Processing and mechanical properties of polycrystalline  $Y_3Al_5O_{12}$*  Materials Research Bulletin 19 (1984) 1669.
- [57] M.N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering* - second edition, CRC.
- [58] B. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Y. Kagawa, *Light scattering in MgO-doped alumina fabricated by spark plasma sintering* Acta Materialia 58 (2010) 4527-4535.
- [59] D. Bernache-Assolant, *Chimie-Physique du frittage*.
- [60] J.S. Reeds, *Principles of ceramics processing* - second edition, Wiley Interscience.
- [61] R. German, *Sintering Theory and Practice*, Wiley Interscience.
- [62] P. Bowen, C. Carry, *From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides* Powder Technology 128 (2002) 248-255.
- [63] B. Guo, M. Mukundan, H. Yim, *Flame aerosol synthesis of phase-pure monoclinic  $Y_2O_3$  particles via particle size control* Powder Technology 191 (2009) 231-234.
- [64] C. Suryanarayana, B. Prabhu, *Synthesis of Nanostructured Materials by Inert-Gas Condensation Methods*, in: Nanostructured Materials (Second Edition) - Processing, Properties and Applications, William Andrew, Applied Science Publishers, 2007, pp. 47-90.
- [65] C. Won, H. Nersisyan, H. Won, J. Lee, K. Lee, *Efficient solid-state route for the preparation of spherical YAG:Ce phosphor particles* Journal of alloys and compounds 509 (2011) 2621-2626.
- [66] H. Huang, H. Gong, D. Tang, O. Tan, *Synthesis and characterization of yttrium aluminum garnet by high-energy ball milling* Optical Materials 31 (2009) 716-719.
- [67] C. Li, H. Zuo, M. Zhang, J. Han, S. Meng, *Fabrication of transparent YAG ceramics by traditional solid-state-reaction method* Transactions of Nonferrous Metals Society of China 17 (2007) 148-153.
- [68] Y. Wu, J. Li, F. Qiu, Y. Pan, Q. Liu, J. Guo, *Chemical preparation of advanced ceramic materials* Ceramics International 32 (2006) 785-788.
- [69] J. Guo, J. Li, H. Kou, *Chemical preparation of advanced ceramic materials*, in: Elsevier (Ed.) Modern Inorganic Synthetic Chemistry.
- [70] J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde: condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes*, EDP Sciences, CNRS Editions.
- [71] X. Li, W. Wang, Z.-G. Hu, *Preparation of uniformly dispersed YAG ultrafine powders by coprecipitation method with SDS treatment* Powder Metallurgy and Metal Ceramics 48 (2009) 7-8.
- [72] P. Palmero, S. Di Nunzio, L. Montanaro, *YAG wet-chemical synthesis from chlorides and nitrates precursors: effect on phase evolution and powder sinterability* International Journal of Materials and Product Technology 35 (2009) 374-391.
- [73] R. Manalert, M.N. Rahaman, *Sol-gel processing and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders* Journal of Materials Science 31 (1996) 3453-3458.
- [74] T. Hirai, T. Hirano, I. Komazawa, *Preparation of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphor fine particles using an emulsion liquid membrane system* Journal of Materials Chemistry 10 (2000) 2306-2310.
- [75] A. Bensalah, M. Mortier, G. Patriarche, P. Gredin, D. Vivien, *Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth doped  $CaF_2$  nanoparticles* Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 2636-2644.
- [76] M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch, *Low temperature synthesis of nanocrystalline  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) and Ce-doped  $Y_3Al_5O_{12}$  via different sol-gel methods* Journal of Materials Chemistry 9 (1999) 3069-3079.
- [77] J.-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, *Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration*, Presses polytechniques et universitaires romandes.



- [78] J. Li, Y. Pan, J. Ning, L. Huang, J. Guo, *Low temperature sintering of bimodal alumina powder mixtures with nanocrystalline component* Journal of Inorganic Materials 18 (2003) 1191-1198.
- [79] Y. Lv, W. Zhang, H. Liu, Y. Sang, H. Qin, J. Tan, L. Tong, *Synthesis of nano-sized and highly sinterable Nd:YAG powders by the urea homogeneous precipitation method* Powder Technology 217 (2012) 140-147.
- [80] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, *Co-precipitation synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant* Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 2395-2405.
- [81] X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang, H. Cui, *Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent* Optical Materials 25 (2004) 407-412.
- [82] C. Chiang, M. Tsai, C. Hsiao, M. Hon, *Synthesis of YAG:Ce phosphor via different aluminum sources and precipitation processes* Journal of alloys and compounds 416 (2006) 265-269.
- [83] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, *Well sinterable  $Y_3Al_5O_{12}$  powder from carbonate precursor* Journal of Materials Research 15 (2000) 1514-1523.
- [84] D. Zhou, Y. Shi, P. Yun, J. Xie, *Influence of precipitants on morphology and sinterability of  $Nd^{3+}:Lu_2O_3$  nanopowders by a wet chemical processing* Journal of alloys and compounds 479 (2009) 870-874.
- [85] L. Wang, H. Kou, Y. Zeng, J. Li, Y. Pan, X. Sun, J. Guo, *The effect of precipitant concentration on the formation procedure of yttrium aluminum garnet (YAG) phase* Ceramics International (2012).
- [86] X. Li, W. Wang, *Preparation of uniformly dispersed YAG ultrafin powders by co-precipitation method with SDS treatment* Powder Technology 296 (2009) 26-29.
- [87] Y. Zhang, H. Yu, *Synthesis of YAG powders by the co-precipitation method* Ceramics International 35 (2009) 2077-2081.
- [88] W. Liu, W. Zhang, J. Li, H. Kou, D. Zhang, Y. Pan, *Synthesis of Nd:YAG powders leading to transparent ceramics: the effect of MgO dopant.* Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 653-657.
- [89] Y. Sang, L. H, X. Sun, X. Zhang, H. Qin, Y. Lv, D. Huo, D. Liu, J. Wang, R. Boughton, *Formation and calcination temperature-dependent sintering activity of YAG precursor synthesized via reverse titration method* Journal of alloys and compounds 509 (2011) 2407-2413.
- [90] P. Apte, H. Burke, H. Pickup, *Synthesis of yttrium aluminum garnet by reverse strike precipitation* Journal of Materials Research 7 (1991) 706-711.
- [91] H. Wang, L. Gao, K. Niihara, *Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method* Materials Science and Engineering A 288 (2000) 1-4.
- [92] W. Liu, W. Zhang, J. Li, H. Kou, Y. Shen, L. Wang, Y. Shi, D. Zhang, Y. Pan, *Influence of pH values on (Nd+Y):Al molar ratio of Nd:YAG nanopowders and preparation of transparent ceramics* Journal of alloys and compounds 503 (2010) 525-528.
- [93] P. Palmero, C. Esnouf, L. Montanaro, G. Fantozzi, *Influence of the co-precipitation temperature on phase evolution in yttrium-aluminium oxide materials* Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 1565-1573.
- [94] E. Caponetti, S. Enzo, B. Lasio, M. Saladino, *Co-precipitation synthesis of neodymium-doped yttrium aluminium oxides nanopowders: quantitative phase investigation as a function of joint isothermal treatment conditions and neodymium content* Optical Materials 29 (2007) 1240-1243.
- [95] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, *Characterization of yttrium aluminate garnet precursors synthesized via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant* Journal of Materials Research 15 (2000) 2375-2386.
- [96] L. Pan, X. Qin, D. Li, J. Zhang, *Synthesis of monodispersed nanometer-sized YAG powders by a modified coprecipitation method* Journal of rare earths 26 (2008) 674.
- [97] J. Su, Q. Zhang, S. Shao, W. Liu, S. Wan, S. Yin, *Phase transition, structure and luminescence of Eu:YAG nanophosphors by co-precipitation method* Journal of alloys and compounds 470 (2009) 306-310.

- [98] Y. Sang, Y. Lv, H. Qin, X. Zhang, H. Liu, J. Wang, X. Sun, R. Boughton, *Chemical composition evolution of YAG co-precipitate determined by pH during aging period and its effect on precursor properties* *Ceramics International* 38 (2012) 1635-1641.
- [99] J.W.G.A. Vrolijk, J.W.M.M. Willems, R. Metselaar, *Coprecipitation of yttrium and aluminium hydroxide for preparation of yttrium aluminium garnet* *Journal of the European Ceramic Society* 6 (1990) 47-51.
- [100] H. Gong, D.-Y. Tang, H. Huang, *Agglomeration control of Nd:YAG nanoparticles via freeze-drying for transparent Nd:YAG Ceramics* *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009) 812-817.
- [101] M. Zeng, Y. Ma, Y. Wang, C. Pei, *The effect of precipitant on co-precipitation synthesis of yttrium aluminum garnet powders* *Ceramics International* 38 (2012) 6951-6956.
- [102] J. Jeong, S. Park, D. Moon, W. Kim, *Synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powders by precipitation method using various precipitants and preparation of high stability dispersion for backlight unit (BLU)* *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2010) 243-250.
- [103] L. Zhang, H. Xia, W. Qiu, D. Wang, H. Jiang, *Preparation and characterization of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ln (Ln=Eu, Ce) phosphor powders by ultrasonic atomization and co-precipitation process* *Journal of rare earths* 28 (2010) 236.
- [104] X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui, X. Zhang, F. Han, *Preparation of YAG:Nd nano-sized powder by co-precipitation method*, *Materials Science and Engineering A* 379 (2004) 347-350.
- [105] P. Sellapan, V. Jayaram, A. Chokshi, *Synthesis of bulk, dense, nanocrystalline yttrium aluminum garnet from amorphous powders* *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007) 3638-3641.
- [106] G. Xu, X. Zhang, W. He, H. Liu, H. Li, R. Boughton, *Preparation of highly dispersed YAG nano-sized powder by co-precipitation method* *Materials Letters* 60 (2006) 962-965.
- [107] C. Jouenne, *Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux*, 2001.
- [108] Y. Sang, Y. Lv, H. Qin, X. Zhang, H. Liu, J. Wang, X. Sun, R. Boughton, *Chemical composition evolution of YAG co-precipitate determined by pH during aging period and its effect on precursor properties* *Ceramics International* 38 (2012) 1635-1641.
- [109] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, 1974.
- [110] Y. Sang, H. Liu, X. Sun, X. Zhang, H. Qin, Y. Lv, D. Huo, D. Liu, J. Wang, R. Boughton, *Formation and calcination temperature-dependent sintering activity of YAG precursor synthesized via reverse titration method* *Journal of alloys and compounds* 509 (2011) 2407-2413.
- [111] Baikowski, [www.baikowski.com](http://www.baikowski.com)
- [112] Nanocerox, [www.nanocerox.com](http://www.nanocerox.com)
- [113] J. Slater, *Atomic Radii in Crystals* *Journal of Chemical Physics* 41 (1964) 3199-3205.
- [114] F. Chouikh, *La diffraction des rayons X*, [www.memoireonline.com/08/09/2502/La-diffraction-des-rayons-X.html](http://www.memoireonline.com/08/09/2502/La-diffraction-des-rayons-X.html), 2007.
- [115] Y. Chen, P. Lim, S. Lim, Y. Yang, L. Hu, H. Chiang, W. Tse, *Raman scattering investigation of Yb:YAG crystals grown by the Czochralski method* *Journal of Raman Spectroscopy* 34 (2003) 882-885.
- [116] A. Lukowiak, R. Wiglusz, M. Maczka, P. Gluchowski, W. Strek, *IR and Raman spectroscopy study of YAG nanoceramics* *Chemical Physics Letters* 494 (2010) 279-283.
- [117] Y. Iida, A. Towata, T. Tsugoshi, M. Furukawa, *In situ Raman monitoring of low-temperature synthesis of YAG from different starting materials* *Vibrational spectroscopy* 19 (1999) 399-405.
- [118] W. Ryba-Romanowski, P. Solarz, D. Kasproicz, T. Runka, A. Szysiak, R. Stepien, *Solubility of YAG:Nd in borate glass-luminescence and Raman investigation* *Journal of alloys and compounds* 509 (2011) 6280-6284.
- [119] J. Garcia Solé, L. Bausa, D. Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*, Wiley.
- [120] M. Saladino, E. Caponetti, *Co-precipitation synthesis of Nd:YAG nanopowders II : the effect of Nd dopant addition on luminescence properties* *Optical Materials* 32 (2009) 89-93.
- [121] C. Estournes, *Mise en forme de matériaux par frittage flash* *Techniques de l'Ingénieur* (2006).
- [122] S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza, *Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906-2008* *Sci.Technol.Adv.Mater.* 10 (2009) 1-24.

- [123] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. Garay, Z. Munir, *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distribution* Materials Science and Engineering A 394 (2005) 139-148.
- [124] L. Minier, *Influence du frittage "FLASH" sur l'obtention de nanostructures dans des systèmes métalliques et céramiques*, Université de Bourgogne, 2008.
- [125] K. Inoue, *Method of electrically sintering discrete bodies*, US Patent 3 340 052, 1967.
- [126] Substech, [www.substech.com](http://www.substech.com)
- [127] M. Tokita, *Mechanism of Spark Plasma Sintering* Powder Technology Japan 30 (1993) 790-804.
- [128] G. Fantozzi, S. Le Gallet, J. Niepce, *Science & Technologies céramiques*, EDP Sciences.
- [129] O. Guillon, *Mechanisms during FAST 4: Oxide ceramics*, FAST Spring School, Darmstadt, Germany, 2011.
- [130] R. Orrù, R. Licheri, A. Locci, A. Cincotti, G. Cao, *Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering* Materials Science and Engineering R 63 (2009) 127-287.
- [131] M. Demuynek, J. Erauw, O. Van der Biest, F. Delannay, F. Cambier, *Densification of alumina by SPS and HP: a comparative study* Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 1957-1964.
- [132] M.H. Bocanegra-Bernal, *Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics* Journal of Materials Science 39 (2004) 6399-6420.
- [133] Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini, *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method* J.Mater.Sci. 41 (2006) 763-777.
- [134] Z. Munir, D. Quach, M. Ohyanagi, *Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process* Journal of the American Ceramic Society 94 (2011) 1-19.
- [135] A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler, *Transparent compact ceramics : inherent physical issues* Optical Materials 31 (2009) 1144-1150.
- [136] R. Apetz, M.P. Van Bruggen, *Transparent alumina : a light scattering model* Journal of the American Ceramic Society 86 (2003) 480-486.
- [137] K. Morita, B. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, *Spark Plasma Sintering condition for optimization for producing transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel polycrystal* Journal of the American Ceramic Society 92 (2009) 1208-1216.
- [138] R. Chaim, R. Marder-Jaeckel, J. Shen, *Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering* Materials Science and Engineering A 429 (2006) 74-78.
- [139] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren, *Spark Plasma Sintering of Alumina* Journal of the American Ceramic Society 85 (2002) 1921-1927.
- [140] L. An, A. Ito, T. Goto, *Two-step pressure sintering of transparent lutetium oxide by spark plasma sintering* Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 1597-1602.
- [141] G. Spina, G. Bonnefont, P. Palmero, G. Fantozzi, G. Chevalier, L. Montanaro, *Transparent YAG obtained by spark plasma sintering of co-precipitated powder. Influence of dispersion route and sintering parameters on optical and microstructural characteristics* Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 2957-2964.
- [142] R. Chaim, M. Kalina, J. Shen, *Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering* Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 3331-3337.
- [143] U. Anselmi-Tamburini, J. Garay, Z. Munir, A. Tacca, F. Maglia, G. Spinolo, *Spark Plasma Sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part I. Densification studies* Journal of Materials Research 19 (2004) 3255-3262.
- [144] R. Chaim, Z. Shen, *Grain size control by pressure application regime during spark plasma sintering of Nd:YAG nanopowders* Journal of Material Science 43 (2008) 5023-5027.
- [145] C. Wang, X. Wang, Z. Zhao, *Microstructure homogeneity control in spark plasma sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics* Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 231-235.
- [146] S. Grasso, C. Hu, G. Maizza, B. Kim, Y. Sakka, *Effects of pressure application method on transparency of Spark Plasma Sintered Alumina* Journal of the American Ceramic Society 94 (2011) 1405-1409.

- [147] K. Morita, B. Kim, H. Yoshida, H. Zhang, K. Hiraga, Y. Sakka, *Effect of loading schedule on densification of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel during spark plasma sintering (SPS) processing* Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 2303-2309.
- [148] C. Sallé, A. Maitre, J. Baumard, Y. Rabinovitch, C. Bogicevic, F. Karolak, H. Dammak, C. Estournes, *Etude du frittage non-conventionnel de céramiques de type YAG:Nd en présence d'ajout de silice* Matériaux et Techniques 95 (2007) 241-249.
- [149] S. Lee, S. Kochawattana, G. Messing, J. Dumm, G. Quarles, V. Castillo, *Solid-state reactive sintering of transparent polycrystalline Nd:YAG ceramics* Journal of the American Ceramic Society 89 (2006) 1945-1950.
- [150] A. Stevenson, X. Li, M. Martinez, J. Anderson, D. Suchy, E. Kupp, E. Dickey, K. Mueller, G. Messing, *Effect of SiO<sub>2</sub> on densification and microstructure development in Nd:YAG transparent ceramics* Journal of the American Ceramic Society (2010) 1-8.
- [151] X. Sun, L. Wen, Z. Xiu, D. Huo, X. Li, C. Tsai, *Effect of additive on microstructure of transparent YAG ceramics* Journal of rare earths 23 (2005) 288.
- [152] N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Ezersky, M. Dariel, *Densification of transparent yttrium aluminium garnet (YAG) by SPS processing* Journal of the European Ceramic Society (2010).
- [153] N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Kasiyan, A. Rothman, M. Dariel, *Effect of the Spark Plasma Sintering (SPS) parameters and LiF doping on the mechanical properties and the transparency of polycrystalline Nd:YAG Ceramics International* (2012).
- [154] J. Huang, S. Sun, Y. Ko, *Investigation of high alumina spinel: effects of LiF and CaCO<sub>3</sub> addition* Journal of the American Ceramic Society 80 (1997) 1153-1158.
- [155] J. Huang, S. Sun, C. Chen, *Investigation of high alumina-spinel: effects of LiF and CaCO<sub>3</sub> addition (part 2)* Mater.Sci.Eng.A 259 (1999) 1-7.
- [156] G. Villalobos, J. Sanghera, I. Aggarwal, R. Miklos, *Analysis of scattering sites in transparent magnesium aluminate spinel* Ceram.Eng.Sci.Proc. (2005).
- [157] G. Villalobos, J. Sanghera, I. Aggarwal, *Degradation of magnesium aluminum spinel by lithium fluoride sintering aid* Journal of the American Ceramic Society 88 (2005) 1321-1322.
- [158] S. Meir, S. Kalabukhov, N. Froumin, M. Dariel, N. Frage, *Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by SPS processing* Journal of the American Ceramic Society 92 (2009) 358-364.
- [159] K. Rozenburg, I. Reimanis, H. Kleebe, R. Cook, *Chemical interaction between LiF and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel during sintering* Journal of the American Ceramic Society 90 (2007) 2038-2042.
- [160] S.K. Dutta, G.E. Gazza, *Transparent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by hot-pressing* Materials Research Bulletin 4 (1969) 791-796.
- [161] M. Benecke, N. Olson, J. Pask, *Effect of LiF on Hot-Pressing of MgO* Journal of the American Ceramic Society 50 (1967) 365-368.
- [162] R. Marder, R. Chaim, G. Chevallier, C. Estournes, *Effect of 1wt% LiF additive on the densification of nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics by spark plasma sintering* Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 1057-1066.
- [163] N. Frage, M. Dariel, S. Kalabukhov, *Manufacturing transparent yttrium aluminum garnet by Spark Plasma Sintering*, Patent 2010.
- [164] Y. Rabinovitch, C. Bogicevic, F. Karolak, D. Tétard, H. Dammak, *Freeze-dried nanometric neodymium-doped YAG powders for transparent ceramics* Journal of Materials Processing Technology 199 (2008) 314-320.
- [165] W. Zhang, T. Lu, N. Wei, B. Ma, F. Li, Z. Lu, J. Qi, *Effect of annealing on the optical properties of Nd:YAG transparent ceramics* Optical Materials 34 (2011) 685-690.
- [166] M. Suarez, A. Fernandez, J. Menendez, R. Torrecillas, *Production of dispersed nanometer sized YAG powders from alkoxide, nitrate and chloride precursors and spark plasma sintering to transparency* Journal of alloys and compounds 493 (2010) 391-395.

- [167] G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Trombert, L. Bonneau, *Fine-grained transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders* Ceramics International 38 (2012) 131-140.
- [168] N. Frage, S. Cohen, S. Meir, S. Kalabukhov, M. Dariel, *Spark Plasma Sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel* J.Mater.Sci 42 (2007) 3273-3275.
- [169] C. Wang, Z. Zhao, *Transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic produced by spark plasma sintering* Scripta Materialia 61 (2009) 193-196.
- [170] Y. Aman, V. Garnier, E. Djurado, *A screening design approach for the understanding of Spark Plasma Sintering Parameters : a case of translucent polycrystalline undoped alumina* International Journal of Applied Ceramic Technology 7 (2010) 574-586.
- [171] Y. Sato, H. Ishizuki, T. Taira, *A study of a thermal conductivity : a general model for optical materials*, Advanced Solid-State Photonics (ASSP), Nara, Japan, 2008.
- [172] H. Yagi, T. Yanagitani, T. Numazawa, K. Ueda, *The physical properties of transparent Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> elastic modulus at high temperature and thermal conductivity at low temperature* Ceramics International 33 (2007) 711-714.
- [173] M. Chopinet, *Les couleurs du verre (industriel)*, 7e entretiens Physique-Industrie, 2003.
- [174] A. Cannella, *Gemmes, verre coloré, fausses pierres précieuses au Moyen Age*. Le quatrième livre du "Trésorier de philosophie naturelle des pierres précieuses" de Jean d'Outremeuse.
- [175] J. Barton, C. Guillemet, *Le verre - Science et Technologie*.
- [176] G. Messing, S. Lee, S. Kochawattana, J. Dumm, *Sintering of transparent polycrystal Nd:YAG*, 4th International conference on Science, Technology and Application of Sintering, Grenoble, France, 2005.
- [177] S. Meir, *Fabrication of transparent magnesium aluminate spinel by the Spark Plasma Sintering Technique*, M.Sc. Degree, Ben-Gurion University of the Negev - Faculty of Engineering Science, 2008.
- [178] L. Lallemand, G. Fantozzi, V. Garnier, G. Bonnefont, *Transparent polycrystalline alumina obtained by SPS: Green bodies processing effect* Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 2909-2915.