

Maîtrise des propriétés optiques de céramiques transparentes par le contrôle des paramètres physicochimiques des précurseurs et des techniques d'élaboration. Cas du YAG.

Etienne Lachaud

▶ To cite this version:

Etienne Lachaud. Maîtrise des propriétés optiques de céramiques transparentes par le contrôle des paramètres physicochimiques des précurseurs et des techniques d'élaboration. Cas du YAG.. Matériaux. Université de Lyon, 2019. Français. NNT: 2019LYSE1019. tel-02149813

HAL Id: tel-02149813 https://theses.hal.science/tel-02149813

Submitted on 6 Jun2019

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.



N°d'ordre NNT : xxx

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de I'Université Claude Bernard Lyon 1

> Ecole Doctorale 34 Matériaux

Soutenue publiquement le 05/03/2019, par : Etienne Lachaud

Maîtrise des propriétés optiques de céramiques transparentes par le contrôle des paramètres physicochimiques des précurseurs et des techniques d'élaboration. Cas du YAG.

Devant le jury composé de :

rapporteure
rapporteure
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
(invité)
(invité)
(invité)
(invité)

Table des matières

In	trodu	ction	générale et problématique	1
Cł	napitr	e 1 : E	Etude bibliographique	7
1	Phy	/sique	de l'émission de luminescence	8
	1.1	Que	lques mots sur la lumière	8
	1.2	YAG	, et YAG dopés	10
	1.2.1 1.2.2		Désexcitation radiative	11
			Le cas du cérium	14
	1.2	.3	Conception d'une WLED	15
	1.2	.4	Le co-dopage de luminescence.	18
	1.3	Pert	urbations et maîtrise de l'émission de luminescence	19
	1.3	.1	Effets de concentration	19
	1.3	.2	Effet de la température	20
	1.3 le r	.3 éseau	Environnement cristallin de l'activateur (localisation du cérium dans la matrice et cristallin)	dans 21
2	Ela	borati	on d'une céramique polycristalline pour l'éclairage	26
	2.1	Mat	ériaux convertisseurs de lumière	26
	2.1	.1	Poudres luminophores	26
	2.1	.2	Monocristaux, céramiques monocristallines	26
	2.1	.3	Céramiques polycristallines	27
	2.2	Diffé	érentes stratégies d'élaboration d'une céramique optique polycristalline	27
3	Cor	nclusic	on	31
Cł	napitr	e 2 : ľ	Natériaux et méthodes expérimentales	37
1	La j	ooudro	e : Grenat d'Aluminium et d'Yttrium, YAG	38
	1.1	Prés	entation du procédé d'élaboration de la poudre	38
	1.2	Cara	actéristiques générales de la poudre	39
	1.2	.1	Granulométrie et surface spécifique	39
	1.2	.2	Pureté phasique	40
	1.2	.3	Pureté chimique	42
2	Pro	cédés	de mise en forme pour l'élaboration de céramiques optiques	43
	2.1	.1	Atomisation	43
	2.1	.2	Pressage uni-axial	44
	2.1	.3	Pressage isostatique à froid (CIP)	46
	2.1	.4	Conclusions Mise en forme	47

3 Techniques d'élaboration d'une céramique optique			49	
	3.1	Généralités sur le frittage	49	
3.2 Frit		Frittage naturel en phase solide	50	
3.2.1		1 Formation des ponts	51	
	3.2.	2 Elimination de la porosité ouverte et fermée	52	
	3.3	Hot Isostatic Pressing (HIP)	53	
	3.3.	1 Elimination de la porosité fermée	54	
3.3.2		2 Croissance granulaire	54	
	3.4	Polissage	55	
4	Cara	actérisations microstructurales	57	
	4.1	Microscopie Electronique à Balayage	57	
	4.2	Calcul de la taille des grains	58	
	4.3	SEM cathodoluminescence (SEM-CL)	59	
	4.4	Caractérisations par Microscopie Electronique en Transmission (MET)	63	
	4.5	Secondary ion mass spectroscopy (SIMS)	63	
5	Cara	actérisations optiques	64	
	5.1	Définitions	64	
	5.2	TFT et RIT	65	
	5.3	Modélisation de l'influence des phases secondaires	66	
6	Cara	actérisations spectroscopiques	68	
	6.1	Spectroscopie d'absorption et d'excitation/émission	69	
	6.2	Mesure des rendements quantiques	70	
	6.3	Spectroscopie résolue en temps, déclin de luminescence	72	
	6.4	Spectroscopie photo-électronique X (XPS)	73	
	6.5	Absorption des rayons X, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)	73	
7	Con	clusions	75	
С	hapitre	e 3 : Caractérisations avancées des poudres	79	
1	Cara	actérisations morphologiques par microscopie électronique en transmission	80	
	1.1	Observations par STEM in SEM	80	
	1.2	Microscopie en transmission dite conventionnelle (STEM, TEM)	81	
	1.3	Observations à haute résolution par HR-TEM	83	
2	Cara	actérisations physico-chimiques	87	
	2.1	EDX	87	
	2.2	Nano diffraction	91	
3	Tom	nographie électronique	94	
4	Cathodo-luminescence des poudres			

5		Conclusion	
Chapitre 4 : Elaborations et caractérisations microstructurales et spectroscopiques			
1		Optimisation des conditions de fritt	age
	1.1	1 Influence de la chimie et de la	mise en forme sur la frittabilité de la poudre
		1.1.1 Variation du comporteme	nt au frittage 100
		1.1.2 Variations liées à la mise	en forme par atomisation101
	1.2	2 YAG:Ce 1%, de la poudre à la c	éramique polycristalline transparente103
		1.2.1 Suivi du Frittage naturel .	
		1.2.2 Frittage sous contrainte p	ar HIP 105
	1.3		
	1.4	4 Variation du taux de dopant	
	1.5	5 YAG:Gd:Ce	
	1.6	6 YAG/alumine	
2		Influence des conditions d'élaborat	ion sur la microstructure 117
	2.1	2.1 Croissance granulaire	
	2.2	2.2 Recuits sous atmosphères Red	/Ox119
3		Caractérisations spectroscopiques.	
	3.1	8.1 Propriétés de transparence de	la céramique de référence 122
	3.2	3.2 Variation des propriétés optiq	ues dans les céramiques à taille de grain variables
	3.3	3.3 Impact des mécanismes de dif	usion optiques sur l'émission de luminescence
	3.4	B.4 Déclins de luminescence	
4		Conclusions et discussions	
C	nap	apitre 5 : Impact des microstructu	res sur l'efficacité du convertisseur 143
1		Efficacité des matériaux élaborés	
	1.1	1 Rendements quantiques de lu	ninescence
		1.1.1 Impact de la taille de grai	144
		1.1.2 Post-traitement sous atm	osphères
		1.1.3 Céramiques composites Y	AG:Ce Alumine
		1.1.4 Efficacité des autres céra	niques élaborées 149
	1.2	² Quantification Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	
2		Localisation du cérium dans la céra	nique
		2.1.1 Observation STEM EDX	
		2.1.2 Cartographies nano-SIMS	
3		Défauts d'absorption de la matrice	YAG 166
	3.1	Localisation du soufre	
	3.2	3.2 Autres défauts microstructura	169

Con	clusion générale	181
5	Conclusions	177
4	Hétérogénéités spatiale de luminescence	173

Introduction générale et problématique

A l'échelle mondiale, les enjeux de la transition énergétique ont amené les collectivités à revoir les consommations à la baisse. Aujourd'hui, l'UNPE (United Nation Environment Programm) estime que 15% de la consommation mondiale d'électricité est consacrée à l'éclairage. Depuis leur apparition dans les années 90, les diodes électro-luminescentes (DEL, LED) ont conquis une partie importante du marché de l'éclairage. Les LEDs sont des dispositifs optoélectroniques permettant de transformer de l'électricité en lumière et sont utilisées dans diverses applications technologiques, dont l'éclairage. Les dispositifs utilisés pour cette application résultent de la combinaison d'une LED bleue et d'un luminophore, permettant la production d'une lumière dite blanche. Ces LEDs blanches sont reportés sous l'acronyme White-LED (W-LED). Parmi l'ensemble des luminophores, le grenat $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) dopé par des ions cérium (YAG:Ce) est le plus fréquemment utilisé car son émission de luminescence jaune produite sous l'excitation d'une LED bleue permet la production d'une lumière blanche. Les configurations électroniques spécifiques au cérium trivalent, à l'origine des transitions $5d \rightarrow 4f$, permettent une émission intense et spectralement large très favorable pour la conception de dispositifs éclairants.



Principe de fonctionnement général et contributions spectrales caractéristiques d'une W-LED d'après Z. Xia et A. Meijerink [1]; (a) schéma de fonctionnement du couplage d'une LED bleue (InGaN chips) et du phosphore [2], (b) une W-LED, (c) spectre d'émission d'une W-LED, combinant l'émission de la LED bleue et du luminophore, ici YAG:Ce³⁺ [3].

L'union européenne a été un des moteurs de l'essor des W-LEDs, notamment à cause de l'interdiction des ampoules à incandescence en 2012 et des ampoules halogènes en 2018. Le marché actuel des LEDs est poussé par le développement d'applications technologiques pour l'éclairage intelligent, urbain, résidentiel et industriel. A l'échelle mondiale, il représentait en 2014 3 milliards de dollars de chiffre d'affaire, et devrait atteindre 30 milliards de dollars d'ici 2025. L'essor de ces dispositifs s'explique par les mesures législatives en matière de consommation d'énergie et par la réduction progressive des coûts de fabrication.

Les W-LEDs présentent des avantages par rapport aux autres technologies d'éclairage. Premièrement, la durée de vie des produits atteint 40 000 heures contre 800 pour les lampes fluorocompactes. Le produit se montre donc durable et facilement rentabilisable compte tenu du coût d'acquisition relativement élevé. De plus, le matériau présente une efficacité énergétique élevée, jusqu'à 300 lumens par watt (lm/W) pour une diode isolée performante, contre 60 lm/W pour les lampes fluoro-compactes. La flexibilité d'utilisation des LEDs est également un atout. Ces dispositifs permettent en effet une optimisation de la lumière émise en fonction d'une consigne ou des sollicitations, ce qui permet une maitrise de la dépense énergétique tout en apportant un éclairage intelligent. Pour finir, nous pouvons lister d'autres avantages tels qu'une bonne tolérance aux cycles de fonctionnement répétitifs, une fonctionnalité immédiate à l'allumage, une forte compacité, un fonctionnement sous basse tension et une forte adaptabilité lumineuse.

En parallèle de ces avantages, les performances des LEDs présentent également une marge de progression sur quelques domaines. Dans un premier temps, nous pouvons mentionner l'impact négatif des W-LEDs sur l'œil humain, et indirectement sur le cycle du sommeil, également appelé cycle circadien. Ces effets néfastes sont dus à la surexposition de l'œil à la composante bleue, souvent saturée, des LEDs. Ces expositions, notamment dans les configurations d'éclairage direct, entrainent des effets d'éblouissement et de dégradation de la rétine générant des effets sanitaires non désirables particulièrement importants pour les enfants, les populations âgées et les professionnels y étant régulièrement exposés. Malgré les efforts industriels fournis ces dernières années, les LEDs restent assez couteuses à l'achat. De plus, bien qu'elles soient compatibles avec des applications à haute puissance, celles-ci leurs sont défavorables. En effet, les contraintes thermiques générées par ces applications entrainent une surchauffe des dispositifs, ce qui impact le fonctionnement des LEDs à deux échelles. Dans l'immédiat, l'efficacité du matériau chute par le biais de mécanismes qui seront explicités dans ce manuscrit de thèse. D'autre part, la température entraine le vieillissement prématuré des matrices organiques permettant l'encapsulation des luminophores. Enfin, l'émission unidirectionnelle des LED est une contrainte pour la production d'un éclairage diffus.

Comme nous venons de le voir, les W-LEDs présentent des avantages indéniables. Leur efficacité est cependant ternie par des inconvénients sanitaires et des limites technologiques. Afin de développer les performances de cette technologie, plusieurs leviers de recherches sont identifiables.



Principaux axes de recherches pour le développement des dispositifs de conversion pour les W-LED, adapté librement d'après la revue de Z. Xia et Q. Liu [4]

L'entreprise Baikowski produit des luminophores pour l'éclairage à partir d'une expertise développée par la production d'alumine. Cette expertise permet la synthèse et de la maitrise de la composition chimique des poudres élaborées. Parmi ces luminophores, le YAG est un matériau modèle dans la mesure où l'insertion d'ion terres rares trivalents lui confère des propriétés optiques remarquables. Dopé par l'ion cérium trivalent, il est utilisé à grande échelle dans l'industrie de l'éclairage, mais également dans le domaine des scintillateurs (système de détection des rayons X). Dopé par des ions néodyme (Nd³⁺), ytterbium (Yt³⁺), erbium (Er³⁺) etc, c'est le cristal amplificateur qui produit l'émission stimulée des sources lasers à solide.

L'objectif de ces travaux est de poursuivre le développement des connaissances relatives à l'élaboration des matériaux céramiques convertisseurs pour l'éclairage en travaillant sur la structure du matériau hôte, sur l'influence de l'environnement de l'activateur et sur la caractérisation des matériaux élaborés. Les poudres commercialisées par les fabricants subissent des processus des transformations telles que l'encapsulation, la mise en forme en couche mince, ou des densifications par frittage afin d'être insérées au cœur des dispositifs LED. Nous chercherons ici à comprendre l'influence des paramètres d'élaboration et de fabrication sur les propriétés optiques et spectroscopiques d'un YAG:Ce. L'identification et la compréhension les leviers microstructuraux régissant les propriétés d'émission et les rendements du convertisseur permettront d'améliorer l'efficacité globale des W-LEDs élaborées. L'étude réalisée repose sur l'observation des propriétés optiques de céramiques élaborées par des techniques industrielles à partir de poudres commerciales. Si l'objectif principal est bien l'étude du luminophore YAG:Ce, les connaissances acquises pourront être transférées au domaine des scintillateurs mais également au domaine des lasers contenant d'autres dopants.

Ces travaux ont été réalisés au sein de deux laboratoires de l'université de Lyon, à savoir Le laboratoire Matériaux Ingénierie et Science (Mateis), hébergé par l'INSA de Lyon, et l'Institut Lumière Matière, hébergé par l'université Claude Bernard Lyon 1. Le premier laboratoire s'attache à décrire et

comprendre les relations microstructures-propriétés propres aux matériaux fonctionnels. Le second étudie les propriétés spectroscopiques des matériaux luminescents.

Ce manuscrit de thèse s'articule en cinq chapitres. Nous dresserons dans un premier temps un bilan de l'étude bibliographique liés aux matériaux luminescents et à leur élaboration par la stratégie retenue. Compte tenu de l'amplitude des thématiques abordées, dans le domaine de la science des matériaux et de la physico-chimie des matériaux luminescents, nous avons tenu à présenter une étude bibliographie concise. Le deuxième chapitre est consacré à la description des caractéristiques principales de la poudre de YAG:Ce produite par la société Baikowski et des techniques expérimentales utilisées dans ces travaux de thèse. Dans le troisième chapitre, nous tâcherons de décrire les caractéristiques structurelles des poudres utilisées dans le cadre de cette étude. En particulier, nous montrerons que les techniques de caractérisation microscopiques à haute résolution utilisées dans ces travaux permettent d'approfondir les caractérisations structurales déjà acquises par l'entreprise Baikowski. L'élaboration des céramiques YAG:Ce par HIP (Hot Isostatic Pressing) ainsi que leurs propriétés optiques et spectroscopiques seront exposées dans le chapitre 4. Nous pourrons plus spécifiquement observer l'impact des phases diffusantes telles que les porosités ou les phases secondaires comme celles de l'alumine sur les propriétés de transparence. Le chapitre final permettra d'étudier l'efficacité des matériaux luminescents élaborés. Nous observerons plus précisément l'impact de la microstructure et des conditions d'élaboration sur le rendement quantique. La fin de ce dernier chapitre sera consacrée à l'observation d'un ensemble de microstructures élaborées dans le cadre de ces travaux de thèse par un dispositif original couplant la microscopie électronique à balayage et la cathodoluminescence.

[1] Z. Xia and A. Meijerink, "Ce3+-Doped garnet phosphors: Composition modification, luminescence properties and applications," Chem. Soc. Rev., vol. 46, no. 1, pp. 275–299, 2017.

[2] S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, and Q. Y. Zhang, "Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties," Mater. Sci. Eng. R Reports, vol. 71, no. 1, pp. 1–34, 2010.

[3] J. McKittrick and L. E. Shea-Rohwer, "Review: Down conversion materials for solid-state lighting," J. Am. Ceram. Soc., vol. 97, no. 5, pp. 1327–1352, 2014.

[4] Z. Xia and Q. Liu, "Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs," Prog. Mater. Sci., vol. 84, pp. 59–117, 2016.

Dans ce premier chapitre, nous introduirons les différents mécanismes physiques de la luminescence et de l'élaboration des matériaux pour l'optique. Nous préciserons les travaux réalisés au sein de la communauté scientifique pour approfondir la compréhension et le développement des mécanismes et des technologies relatifs aux matériaux luminescents pour l'éclairage. Dans un premier temps, après avoir détaillé les mécanismes spectroscopiques fondamentaux, nous décrirons le large panel de leviers physiques ayant été développés afin de conférer des propriétés spécifiques à un convertisseur optique. Dans une seconde partie, l'élaboration des matériaux pour l'éclairage sera abordée. Parmi la multitude des matériaux et des techniques d'élaboration, nous nous focaliserons sur l'élaboration des céramiques polycristallines dans un contexte industriel.

1 Physique de l'émission de luminescence

1.1 Quelques mots sur la lumière

Qu'est-ce que la couleur ? Les objets soumis à une lumière sont vus par notre œil et interprétés par notre cerveau, la couleur de la surface de ces objets nous apparaît alors. Dans ce système, la couleur dépend de trois entités, la lumière elle-même, l'objet éclairé, et le système recevant l'information, en général, l'œil.

La lumière naturelle a été décomposée par Newton lors de son observation du spectre du domaine visible. La lumière du jour contient donc toutes les couleurs que nous pouvons discerner et certaines que notre œil ne peut détecter, celles qui sont en dehors du domaine de la lumière dite visible s'étendant de 400 à 800nm. Un objet nous apparait selon les couleurs, les longueurs d'ondes, qu'il réfléchit et celles qu'il absorbe. Par exemple, un citron nous apparait jaune parce qu'il renvoie uniquement la partie jaune du spectre. Le reste du spectre est absorbé par le citron. L'intégralité du spectre visible peut être recréée par synthèse additive à partir des trois lumières : bleue, rouge et verte en jouant sur l'intensité de chaque composante. La synthèse soustractive permet ainsi de recréer des couleurs à partir d'autres. L'œil humain, par l'intermédiaire des cônes, utilise les couleurs de manière analogue en réalisant une synthèse additive. La lumière naturelle blanche comme nous la percevons correspond à la synthèse additive du rayonnement solaire visible.



Figure 1: recomposition des couleurs par synthèse additive ou synthèse soustractive d'après Bernard Moine[1].

De la même manière que pour la synthèse additive, la commission internationale de l'éclairage (CIE) a proposé un diagramme de chromaticité associant chaque couleur à des coordonnées. Ce diagramme permet de classer les matériaux en fonction de leurs propriétés d'émission spectrales, qui peuvent être directement reliées à leurs applications d'éclairage potentiel.



Figure 2: diagramme de chromaticité de la CIE

Sur le diagramme de chromaticité ci-dessus, nous pouvons observer une courbe correspondant à la définition spectrale de plusieurs lumières dites banches, avec des nuances de température de couleur. Cette température de couleur permet de comparer le rayonnement produit par un objet à celui produit par le rayonnement thermique d'un corps noir. Comme nous l'observons sur la Figure 3 une température de couleur faible est riche en rouge et une température de couleur élevée est riche en bleu. La classification permet de distinguer différents effets afin de dissocier les applications.



Figure 3: températures de couleurs d'une série de lampes

Un matériau émettant de la lumière après absorption d'énergie est désigné sous le terme de matériau luminescent. Dans cette famille de matériaux, le YAG:Ce que nous étudierons dans cette thèse émet de la lumière suite à son excitation par l'énergie provenant de photon, c'est un matériau photoluminescent.

Le phénomène de luminescence mis en jeu dans le cas de l'ion cérium, appliqué à une WLED, est similaire au phénomène de phosphorescence observable sur des affichages de sécurité comme

présenté sur la Figure 4. La différence réside dans durée des mécanismes de réémission de la lumière. Dans le cas d'une WLED, la lumière est émise quasi-instantanément, la luminescence est non persistante.



Figure 4: signalétiques de sécurité présentant une luminescence persistante.

1.2 YAG, et YAG dopés.

Pour générer de la lumière, une possibilité est que l'élément chimique responsable de la luminescence soit localisé au sein d'un environnement cristallin favorable. Nous pouvons ainsi observer dans la bibliographie plusieurs matériaux utilisés comme hôte pour la réalisation de matériaux luminescents. Parmi l'ensemble très étendu des matériaux inorganiques, le grenat mixte yttrium aluminium (Yttrium Aluminium Garnet, YAG) dont la formule chimique est Y₃Al₅O₁₂ est largement répandu en raison de sa tolérance aux distorsions cristallines, de ses bonnes propriétés mécaniques, de sa conductivité thermique relativement élevée et surtout de son isotropie, propriété d'un matériau à avoir les mêmes propriétés peu importe son orientation. La structure cristalline du YAG se présente sous la forme d'une structure cubique, composée de trois polyèdres d'oxygènes. La localisation des ions métalliques au sein de la structure YAG se fait selon leurs rayons ioniques respectifs. Les ions Y³⁺ occupent des sites dodécaédriques tandis que les ions Al³⁺ se trouvent au centre de sites octaédriques et tétraédriques. Ces différents environnements sont présentés dans la Figure 5, ceux-ci répondent à des contraintes dimensionnelles et électroniques imposées respectivement par leurs rayons ioniques et leurs électronégativités de Pauling de d'O²⁻ (1.40Å ; 3.44Pauling), Y³⁺ (1.28Å ; 1.22Pauling) et Al³⁺ (0.51Å ; 1.61Pauling).



Figure 5: environnement des ions Y^{3+} et Al^{3+} , issus de Pawlak et al [2]

La Figure 6 ci-dessous permet de placer un ion Yttrium dans son contexte cristallographique au sein de la structure grenat à laquelle appartient le YAG. Les atomes d'oxygènes sont partagés entre

les différents cations afin de respecter à la fois la stœchiométrie et l'équilibre électronique. L'assemblage des différents environnements donne lieu au motif cristallin observable sur la Figure 6.



Figure 6: environnement cristallin des ions dans la structure YAG.

La structure commune à tous les grenats, représentée par le groupe d'espace la3d, confèrent au matériau une structure cubique et ses propriétés isotropiques.

Afin que la matrice hôte considérée pour le dopage, ici le YAG, puisse recevoir le dopant, il faut qu'il puisse s'intégrer en substitution à un autre ion au sein de son réseau cristallin. La facilité de la substitution dépend de la différence de rayon ionique entre l'ion substitué et l'ion substituant, c'està-dire de leur différence d'encombrement. Deux ions de dimensions équivalentes pourront se substituer facilement, tandis qu'un ion au rayon ionique largement supérieur à l'ion original y parviendra difficilement. Nous pouvons noter que la substitution de l'yttrium par un atome de dimension différente entraînera une distorsion du réseau cristallin, ce qui modifie l'environnement électronique des ions et donc les propriétés du matériau. Il en est de même lors d'une variation de composition de la matrice. Dans ces travaux, une partie des ions Y³⁺, localisés dans les sites dodécaédriques, sont substitués par des ions luminescents Ce³⁺. La formule chimique du composé est reportée dans l'équation (2). Dans cette formule, *x* représente le taux de substitution Y³⁺ \leftrightarrow Ce³⁺ en %. Pour exprimer facilement le taux de dopage, nous parlerons de matériaux dopés à 1% pour un taux de substitution de 1%, ce qui correspond à 0.15at %.

$$Y_{3(1-x)}Ce_{3x}Al_5O_{12} \tag{1}$$

1.2.1 Désexcitation radiative

Le modèle corpusculaire de la lumière, introduit par Albert Einstein en 1905, permet de calculer l'énergie transportée par un photon suivant la relation de Planck-Einstein (2).

$$E = h.v = \frac{hc}{\lambda}$$

Оù

E= énergie (J) h= constante de Planck (m².kg.s⁻¹) u= fréquence de l'oscillation considérée (s⁻¹) c= vitesse de la lumière (m.s⁻¹) λ = longueur d'onde l'oscillation considérée (m)

(2)

De plus, nous savons que les électrons sont situés autour du noyau atomique à des niveaux énergétiques définis. La configuration de ces niveaux énergétiques est propre à chaque élément chimique dans un état de valence donné. Il est possible de faire passer les électrons à un état excité d'énergie supérieure en leur apportant de l'énergie sous la forme d'un photon d'énergie h.v. Les expérimentations et les modélisations de la mécanique quantique précisent la structure du nuage électronique. Les orbitales atomiques permettent de définir des régions autour de l'atome dans lesquelles un électron d'une couche électronique définie à le plus de probabilité de se trouver

Le phénomène lors duquel de l'énergie provenant de l'extérieur est absorbée par le système est appelé absorption. Le passage d'un niveau électronique à un niveau d'énergie inférieur entraine une libération d'énergie émise sous la forme d'un photon. Ce phénomène est alors appelé émission. La différence d'énergie entre les niveaux électroniques mis en jeu régit l'énergie des photons d'excitation et d'émission selon la loi d'Einstein/Planck énoncée dans la Figure 7. La fréquence de la lumière émise, v, est directement liée à la différence entre l'énergie des deux niveaux électroniques impliqués dans la désexcitation radiative.



Figure 7 : transitions électroniques relatives à l'absorption et à l'émission

Dans la Figure 7, nous avons considéré deux niveaux d'énergie fixe générant une émission monochromatique identique à l'absorption. Ce modèle est juste uniquement si l'on ne tient pas compte des décalages en énergie propres aux orbitales électroniques et aux vibrations moléculaires. Dans le cas de l'ion cérium, le décalage énergétique entre l'absorption et l'émission est due aux transitions énergétiques faisant intervenir les orbitales 4f et 5d, fortement couplées et générant des fortes extensions spatiales à l'échelle du nuage électronique. De plus, nous savons que les ions vibrent autour de leur position d'équilibre, modifiant perpétuellement leur position par rapport à leurs voisins, et changeant ainsi les énergies de liaisons. En considérant cela, les niveaux électroniques réels doivent être représentés par des paraboles décalées en énergie. Le décalage énergétique dû à ces phénomènes, également appelé déplacement de Stokes, est observable sur la Figure 8.



Figure 8 : courbes de configuration électroniques avec l'influence du décalage en énergie et des niveaux vibroniques sur les domaines d'émission et d'absorption.

Chaque niveau énergétique peut être caractérisé par les quantités suivantes :

- son énergie E_i
- sa dégénérescence g_i. Le niveau peut alors être considéré comme un ensemble de sous niveaux g_i de même énergie.
- La durée de vie τ_i du niveau d'énergie E_i. C'est le temps caractéristique du dépeuplement spontané de ce niveau. Ainsi, notons N_i(0) la population électronique du niveau i à t=0,

La population électronique de ce niveau va décroitre selon une exponentielle comme énoncé dans l'équation (3).

$$N_i(t) = N_i(0) \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_i}} \tag{3}$$

Parmi les phénomènes d'émission, nous pouvons distinguer les phénomènes d'émission spontanés ou stimulés. L'émission spontanée correspond à une désexcitation naturelle suivant la décroissance exponentielle exprimée ci-dessus, elle donne lieu à une émission aléatoire, la lumière formée par l'ensemble des photons émis est dite incohérente. L'émission stimulée correspond quant à elle à une émission provoquée. Un photon extérieur au système permet de stimuler la désexcitation d'un atome suivant une transition correspondant à un photon d'énergie similaire au photon incident. Lors de ce phénomène, le photon incident n'est pas absorbé, il a simplement permis de déstabiliser le système pour entrainer la désexcitation. Comme les photons émis sont en phase, l'émission stimulée est dite cohérente. Pour ce qui est des LEDs, l'émission spontanée, naturelle, est le phénomène mis en jeu.

Le temps séparant l'excitation de l'émission est appelé temps de vie. Ce temps de vie peut être de l'ordre de l'instantanéité pour les ions telles que le cérium trivalent (quelques dizaines de nanosecondes) ou de la dixième de seconde pour les ions manganèse bivalents. La luminescence persistante, alors appelée phosphorescence, observée dans le cas des jouets pour enfants ou des panneaux signalétiques sont des exceptions dues la multiplicité des spins, retardant la luminescence par le biais de transitions non radiatives.

1.2.2 Le cas du cérium

Le cérium est un élément appartenant à la famille des lanthanides. Sa configuration électronique est: [Xe] 4f1 5d1 6s2, on peut ici noter une exception à la règle de remplissage des orbitales électroniques, dite règle de Klechkowski. Cet élément présente les états d'oxydation 3+ et 4+. De ces deux états de valence, seuls les ions Ce³⁺, dont la configuration électronique [Xe] 4f1 permet les transitions 5d \rightarrow 4f, sont luminescents. Les différentes transitions énergétiques qui interviennent dans le cas du cérium trivalent sont reportées dans la Figure 9.



Figure 9: diagramme d'énergie de l'ion Ce³⁺ explicitant les différentes transitions d'excitation et de désexcitation radiatives. [3]

Les deux bandes d'absorption, relatives à l'excitation de l'ion cérium, sont propres aux transitions du niveau fondamental vers le niveau excité, divisé en deux sous niveaux. Après des mécanismes de transitions non radiatifs vers le niveau excité de plus basse énergie, l'excitation radiative ramène les ions vers les deux états fondamentaux. Les énergies de ces deux état fondamentaux étant très proches, les contributions liées à ces deux transitions sont également très proches dans le spectre d'émission/excitation reporté par Zhao et al [4] reporté dans la Figure 10. Sur ce spectre, nous observons conjointement les domaines d'excitation et les domaines d'émission. Les auteurs ont décomposé la bande d'émission en deux bandes distinctes propres aux deux désexcitations radiatives vers les deux sous niveaux ${}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$.



Figure 10: spectres d'émission et d'excitation caractéristiques d'une céramique de YAG:Ce d'après Zhao et al [4]. La légende des transitions radiatives contient une erreur, lire « 5d-²F_J » ou encore ²D_{3/2}-²F_J.

Les bandes d'excitation et d'émission du cérium présentent deux particularités. D'une part, du point de vue de l'œil humain, les deux bandes spectrales sont dans le domaine du visible. Le matériau absorbe la lumière à un maximal d'environ 450 nm, soit une lumière bleue, et réémet dans le domaine du vert/orange s'étendant de 480 à 630nm sous forme d'une large bande. D'autre part, nous pouvons observer un recouvrement des domaines d'absorption et d'émission autour de de 490nm. Du point de vue technique, cette configuration implique une forte continuité spectrale de l'émission de luminescence. En effet, bien qu'il soit inhomogène, le spectre s'étend sur une grande partie du domaine du visible. Ces deux particularités physiques de l'émission du cérium dans des matériaux tels que le YAG en fait une exception, et est à l'origine de son utilisation très fréquente dans le domaine de l'éclairage.

1.2.3 Conception d'une WLED

Au sein d'une WLED du type YAG:Ce, c'est la combinaison par synthèse additive de la lumière d'excitation et d'émission qui produit une lumière blanche comme l'illustre le schéma de la Figure 11.



Figure 11 : fonctionnement d'une W-LED dans le cas d'un convertisseur céramique : A, schéma de fonctionnement général ; B, spectre d'émission d'une W-LED, combinant l'émission de la LED bleue et du luminophore, ici YAG:Ce³⁺

Cette approche, également observable dans la bibliographie, permet d'obtenir le spectre et la photo de la Figure 12, obtenus après excitation du YAG:Ce par une LED bleue centrée sur λ =465nm relativement fine et dont le faisceau a été partiellement transmis et diffusé.



Figure 12: spectre d'émission et aspect d'une céramique de YAG:Ce excitée par une LED bleue. [5]

Lors de la propagation du faisceau d'excitation bleu dans le matériau, celui-ci aura d'autant plus de chance d'exciter l'ion cérium que le chemin optique est élevé. Dans ce contexte, nous pouvons

d'ores et déjà souligner l'importance du point de vue de la conception de l'épaisseur et de la diffusivité du matériau élaboré.

L'épaisseur du matériau convertisseur est un paramètre purement géométrique. Il régule, pour un taux de dopage en cérium donné, le taux de conversion (bleu_{absorbé}/bleu_{incident}) de la WLED. Ce paramètre peut donc être utilisé pour modifier les caractéristiques spectrales de la lumière blanche émise. Cette approche a été utilisée par une grande quantité d'auteurs [5]–[9]. La Figure 13, extraite des travaux de Chen et al [6], résume les propos précédents.



Figure 13: effet de l'épaisseur sur l'efficacité lumineuse et les coordonnées chromatiques. A, spectre d'émission et coordonnées chromatiques selon l'épaisseur du convertisseur, céramique de YAG :Ce dopée à 0.3% [9],
B :efficacité lumineuse et coordonnées chromatiques selon le même paramètre pour une céramique vitreuse d'épaisseur variable. [6].

En ce qui concerne la diffusivité cette approche est mise en avant par Y.H. Song et al [10] et Y. Tang et al [11] à travers l'insertion d'alumine dans le matériau. Les auteurs rendent comptent d'une part de l'aspect fortement diffusant des céramiques élaborées et d'autre part, de l'effet sur le CRI et la température de couleur de l'insertion progressive d'alumine dans le matériau. Les effets présentés sur la Figure 15 sont sensiblement équivalents à ceux observés dans la Figure 13 concernant l'épaisseur. L'augmentation du chemin optique, par l'épaisseur ou la diffusivité, modifie le taux de conversion et donc les propriétés optiques de le LED. Un taux de conversion faible favorise les couleurs froides, liés à la transmission de la lumière bleue, et un taux de conversion élevé favorise les températures de couleurs chaudes, propres à une émission du cérium dominante. Les auteurs ont obtenus la meilleure efficacité lumineuse pour un matériau convertisseur contenant 60% d'alumine.



Figure 14: aspect des matrices YAG:Ce/Alumine reportés par Y.Tang et al [11]



Figure 15: effet de l'insertion d'alumine sur l'efficacité lumineuse et les coordonnées chromatiques d'après Y.H. Song et al. [10]

D'un point de vue industriel, la fabrication de composés mixtes YAG/alumine permet de réguler la lumière émise afin de répondre à certaines spécifications, et permet un encombrement dimensionnel moindre par rapport à une variation de l'épaisseur d'une céramique YAG:Ce seule.

1.2.4 Le co-dopage de luminescence.

Comme nous l'avons vu, le spectre de luminescence d'une LED classique se compose de la composante bleue propre à la LED d'excitation et de l'émission de l'ion cérium, dans le vert-jaune. La répartition spectrale est pauvre dans le domaine du rouge. Ce déficit de rouge est à l'origine de l'aspect froid de cette lumière, particulièrement inconfortable pour les applications domestiques. De plus, audelà de l'inconfort, nous pouvons observer l'impact néfaste de ces LEDs sur le cycle de sommeil humain [12], également appelé cycle circadien, ce qui a encouragé des recherches afin d'équilibrer le spectre d'émission des W-LEDs à usage domestique. La réalisation d'un co-dopage de luminescence est fréquemment employé pour compléter et étendre le spectre de luminescence initial. Cette approche consiste à insérer des espèces luminescentes supplémentaires pour bénéficier de leurs propriétés d'émissions spécifiques. L'excitation de ces ions peut être réalisée soit par une excitation spécifique,

qui est très contraignant du point de vue de la mise en œuvre, soit par un transfert d'énergie avec le cérium. La Figure 16 présente les différents mécanismes de transfert d'énergie ainsi que le spectre d'excitation/émission d'une céramique de YAG:Ce:Cr:Pr élaborée par S. Feng et al [13], contenant des dopants Pr³⁺ et Cr³⁺ en plus des ions cérium. Le diagramme d'énergie de la Figure 16A ne mentionne pas le transfert d'énergie potentiel entre le niveau ${}^{2}D_{5/2}$ de lion Ce³⁺ et le niveau ${}^{4}T_{1g}$ de l'ion Cr³⁺.



Figure 16: A, illustration des transferts d'énergie au sein d'une céramique YAG:Ce:Cr:Pr; B, spectre d'excitation/émission d'une céramique YAG:Ce:Cr:Pr [13].

Compte tenu de l'importance de l'amélioration du spectre d'émission des W-LEDs, le codopage a beaucoup été exploré dans la bibliographie [13]–[18]. Dans les domaines académiques et industriels, ce sont les ions Cr³⁺ et Pr³⁺ qui sont les plus fréquemment utilisés, mais nous pouvons également noter l'utilisation de l'europium et du dysprosium. Malgré l'intérêt de cette approche, l'introduction de co-dopants reste très délicate à mettre en œuvre et peut nuire à l'optimisation de l'élaboration des convertisseurs, en particulier pour le cas des matériaux transparents.

1.3 Perturbations et maîtrise de l'émission de luminescence

Les phénomènes d'émission radiatifs de l'ion cérium sont sensibles à plusieurs facteurs physicochimiques, pouvant modifier son activé de luminescence. Dans leurs conditions d'utilisation, les matériaux élaborés peuvent subir diverses contraintes liées à leurs compositions chimiques, à l'environnement ou à leurs champs d'application (température, pression).

1.3.1 Effets de concentration

Le dopage en ions activateur Ce³⁺ peut se faire dans une large gamme de concentrations. La réponse spectroscopique du matériau sera différente en fonction des différents taux de dopage. Dans une certaine gamme de concentration, nous pouvons dire que l'ajout de cérium augmente le taux de conversion du matériau. C'est ce que nous pouvons observer dans les travaux de V. Bachmann *et al.* [19]. Les auteurs mettent en évidence l'influence du taux de dopage sur les spectres d'émission/excitation. La Figure 17 ci-dessous présente les spectres d'excitation et d'émission de YAG:Ce à plusieurs taux de dopage.



Figure 17: influence du taux de dopage sur les propriétés d'excitation et d'émission d'une céramique de YAG:Ce [20].

Sur la Figure 17, nous observons qu'une augmentation de la concentration en Ce³⁺ entraîne un décalage de la bande d'émission associée aux transitions 5d => 4f vers les plus grandes longueurs d'onde. Un élargissement du spectre d'excitation est également identifiable, il peut être dû un une modification importante du réseau cristallin pour les plus forts taux de dopage. Pour les plus grands taux de concentration, ici 3.3%, les auteurs soulignent l'importance du phénomène d'extinction de la luminescence par concentration. Ce phénomène particulier est dû à une trop grande proximité des ions cérium, entrainant mécanisme de transfert d'énergie entre ions cérium voisins aboutissant de proche en proche vers un défaut de réseau, centre piège ou une impureté non radiative. Ce phénomène intervient à divers degrés dès que la concentration dépasse la concentration critique. Cette valeur est peu mentionnée dans la bibliographie, il semble qu'elle dépende des techniques d'élaborations utilisées par les divers auteurs. Dans le cas de nano-poudres, Maselenni et al. [21] observent les effets d'une sur-concentration à partir d'un taux de substitution de 2% alors que Singh et al [22] l'observent dès 1.5%. Dans le cas céramiques, Waetzig et al. [7] mettent en évidence des signes d'extinction de concentration à partir de 0.5%. Pour conclure, nous pouvons dire que le taux de substitution optimal pour un matériau dépend fortement de son état de désordre cristallin. Ainsi, ce taux de substitution sera différent si le matériau se trouve sous la forme de nano poudre de poudre ou bien d'une céramique massive. Nous pouvons donc dès à présent noter l'importance de la morphologie du matériau sur ses propriétés spectroscopiques.

1.3.2 Effet de la température

L'article de Bachmann et al [19] révèle qu'une augmentation du taux de dopant modifie le temps de vie du niveau excité du cérium trivalent. En effet, un transfert d'énergie non radiatif entraine une décroissance de la durée de vie expérimentale τ_{exp} puisque la probabilité d'émission du niveau excité $P = 1/\tau_{exp}$ est la somme des probabilités de transitions radiatives et des probabilités de transferts non radiatifs comme explicité dans l'équation (3).

$$P = \frac{1}{\tau_{exp}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{tr}}$$
 (3)

L'influence de la température sur l'extinction de luminescence peut être évaluée en observant ce paramètre. En effet, lorsque le phénomène d'extinction intervient, les désexcitations non radiatives vont modifier la réponse du matériau et ainsi diminuer les temps de vie apparent du niveau électronique considéré.



Figure 18: évolution du temps de déclin de céramiques de YAG:Ce à différents taux de dopage en fonction de la température [19].

Nous observons également sur la Figure 18 que le temps de vie des échantillons dont le taux de dopage est > à 1% diminue de fortement en fonction de la température, à partir de 400K. L'influence de la température sur les échantillons dont le taux de Ce³⁺ est < à 1 % est beaucoup plus faible. Les observations reportées par ces auteurs montrent que pour ces concentrations en cérium optimisées, le YAG:Ce est peu sensible à l'extinction de température, et que ce matériau est donc compatible avec des applications de haute puissance, générant généralement de fortes contraintes thermiques.

1.3.3 Environnement cristallin de l'activateur (localisation du cérium dans la matrice et dans le réseau cristallin)

1.3.3.1 Etat d'ionisation de l'ion cérium.

Les propriétés de luminescence présentées précédemment correspondent à l'état d'oxydation trivalent du cérium. Cependant, il existe un état d'oxydation tetravalent qui peut apparaitre lors de la synthèse des luminophores. Dans ce contexte, l'état d'oxydation du cérium représente un aspect à maitriser afin d'optimiser la luminescence. Du point de vue de l'élaboration, nous verrons dans la suite de ce chapitre que les différentes techniques génèrent effectivement différents états d'oxydation. L'application de traitement sous atmosphère est fréquemment utilisée pour modifier la luminescence de l'ion cérium. L'influence de l'ion Ce⁴⁺ sur la luminescence de l'ion Ce³⁺ est l'objet de discussions.

En 2015, Bok et al. [23] ont exploré les effets d'un traitement thermique d'oxydation aux températures de 1200, 1350 et 1500°C sur les propriétés d'émission de cathodoluminescence d'une céramique monocristalline de YAG :Ce. Ces traitements thermiques entraînent la conversion d'une partie du Ce³⁺ en Ce⁴⁺ et génère une augmentation l'absorption dans l'UV comme présenté dans la Figure 19.



Figure 19: spectres d'absorption de monocristaux de YAG:Ce recuits à différentes températures [23].

Les auteurs attribuent ces absorptions à la présence d'anti-sites. Bien que non souhaitable pour une application d'éclairage, les auteurs stipulent que cet effet est positif pour l'application scintillation dès lors qu'il diminue la durée de vie du niveau électronique, limite la luminescence longue (« afterglow »), ce qui diminue le temps de réponse du matériau et permet donc de mieux détecter les phénomènes de scintillation.

1.3.3.2 Influence de la structure cristalline

Afin de compléter, dans le domaine spectral du rouge, le spectre de luminescence d'une W-LED classique fonctionnant avec un convertisseur YAG:Ce, des modifications de l'environnement cristallographique du cérium ont été envisagées. En effet, il a été reporté qu'une modification du champ cristallin de la matrice YAG génère des décalages spectraux. Ces variations cristallographiques peuvent être réalisées en substituant une partie des cations par des cations de rayons ioniques différents au sein des sites octa ou tétraédriques. Cette approche est principalement utilisée avec les ions Gd³⁺ (0.95Å) [3], [5], [8], [24], [25] mais également avec d'autres cations dont les rayons ioniques sont supérieurs à celui de l'yttrium (0.89Å) ou de l'aluminium tri ou tétravalent (0.53Å, 0.67Å) [26]– [29], engendrant un décalage de l'émission vers les plus grandes longueurs d'ondes, c'est-à-dire vers le rouge.

Dans les travaux de X.Y. Pan *et al.* [30], les auteurs substituent ainsi jusqu'à 10% atomique d'Y par du Gd. Les décalages spectraux résultants sont reportés dans la Figure 20. La composition contenant un taux de substitution Y⇔ Gd de 10% entraine un décalage spectral d'environ 35nm.



Figure 20: décalages spectraux suite à l'insertion de gadolinium dans le YAG:Ce ; $(Y_{(1-x)}Gd_x)3AI_5O_{12}:Ce_{0.03}$ avec, pour (a), x= 0; (b), x= 0.03; (c), x= 0.06; (d), x= 0.1. [30]

Dans ce même article, les caractérisations phasiques par DRX reportées sur la Figure 21 ont permis de mettre en évidence dans certaines céramiques la phase GdAlO₃, de structure pérovskite.



Figure 21: diffractogrammes d'une série de céramiques de $(Y_{(1-x)}Gd_x)3AI_5O_{12}:Ce_{0.03}$ avec, pour (a), x= 0; (b), x= 0.03; (c), x= 0.06; (d), x= 0.1. Les pics marqués * correspondent à la phase GdAlO_3.[30]

L'apparition de cette phase montre que la globalité du gadolinium n'est pas substituée à l'yttrium au sein de la matrice YAG. Dans ces travaux, les microstructures relatives aux céramiques élaborées ne sont pas présentées.

1.3.3.3 Environnements spécifique aux céramiques polycristallines

La nature polycristalline d'un matériau entraine la présence d'une interface appelée joint de grain entre chaque grain. Ces interfaces sont du point de vue physique, des zones de distorsion à proximité desquelles les réseaux cristallins des grains voisins sont relativement désordonnés. Pour les

espèces chimiques étrangères à la phase cristallographique dominante d'un matériau, les joints de grain représentent une localisation préférentielle puisque qu'elles évitent ainsi de faire des distorsions au sein du cœur (bulk) d'un grain. La répartition microstructurale de l'ion cérium a été observée expérimentalement par W. Zhao *et al.* [4]. Il apparait que la concentration en dopant est plus élevée aux joints de grains que dans le cœur des grains comme présenté dans la Figure 22. Malheureusement, les conditions d'élaboration propre à la céramique étudiée n'ont pas été communiquées.



Figure 22: répartition des ions cérium dans une céramique de YAG, le long d'une ligne de concentration TEM-EDX.

A partir d'observations réalisées sur des monocristaux, V. Chani et al. [31] ont défini la règle suivante à partir d'observations empiriques reportées dans des publications antérieures [32], [33]:

- si le coefficient de ségrégation (K) du dopant est < à 1 les joints de grains sont riches en dopant.
- si K =1, la répartition du dopant est uniforme au sein des joints de grain et des grains.
- si K >1, les grains sont plus riches en dopant que les joints de grain.



Figure 23: A, évolution du coefficient de ségrégation en fonction du rayon ionique, pour trois familles de grenats ; B, Répartition théorique des ions si K<1.

D'après cette étude, il apparaît qu'une répartition homogène du cérium au sein du YAG est problématique, quel que soit le taux de dopage envisagé, puisque le coefficient de ségrégation est très faible comme présenté sur la Figure 23. Cependant, les différentes publications de Chani et al. stipulent que la ségrégation des ions est également dépendante des conditions et des techniques d'élaboration. Cependant, les récents travaux de Wagner et al. [34] ont permis d'observer une répartition homogène des ions cériums au sein d'une céramique de YAG:Ce élaborée par frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS) à partir de nanopoudres (Figure 24). L'interprétation de ces résultats, compte tenu de la résolution spatiale de la microcopie confocale, nous semble discutable.



Figure 24: Caractérisations par microscopie confocale sur une céramique de YAG:Ce dopée à 0.5%, a ; cliché de microscopie confocale, b ; profile d'intensité de la ligne placée sur le cliché.

La mise en évidence de la ségrégation des ions aux joints de grain est également possible par nano-SIMS comme cela est montré sur la Figure 25. Les travaux de Haneda et al. [35], également observables sur la plaquette de présentation de la technique nano-SIMS par l'entreprise CAMECA [36], montrent une forte ségrégation des ions Si au sein d'une céramique polycristalline de YAG élaborée par frittage réactif.



Figure 25: Cartographie par nano-SIMS réalisée par Haneda [36], mettant en évidence la ségrégation de dopants Silicium dans la microstructure d'une céramique de YAG.

2 Elaboration d'une céramique polycristalline pour l'éclairage

Les matériaux convertisseurs se trouvent sous différentes formes selon les spécifications propres aux applications auxquelles ils sont destinés. Les propriétés de ces matériaux peuvent donc, pour une nature chimique initiale identique, varier significativement selon leurs conditions d'élaboration. Dans cette partie, nous décrirons les différentes techniques d'élaboration d'un matériau convertisseur pour l'éclairage, en s'attardant sur les céramiques polycristallines.

2.1 Matériaux convertisseurs de lumière

La palette des matériaux convertisseurs est large. Elle comprend à la fois des poudres luminophores incluses dans des matrices polymères ou vitreuses, des cristaux ou encore des céramiques sous la forme de couches fines, de nano fibres ou bien de massifs. Pour répondre aux diverses sollicitations technologiques imposées par le marché, les grenats, et au sein de ceux-ci, le plus utilisé, le YAG, peuvent se présenter sous une multitude d'aspects.

2.1.1 Poudres luminophores

Dans les applications usuelles, les poudres luminophores permettent de répondre à un large choix d'applications, généralement d'usage principalement domestique. Cette approche est peu couteuse car elle ne suggère pas d'étape de transformation entre la fabrication de la poudre et l'élaboration d'une LED. Ces poudres peuvent être déposées au sein d'un substrat ou bien insérées au sein de matrice polymères ou vitreuses pour permettre de répondre à des contraintes dimensionnelles particulières. Le matériau est généralement combiné à une LED d'émission bleue InGa(N) pour engendrer l'émission d'une lumière blanche. Cependant, l'utilisation de ces produits présente de fortes contraintes d'utilisation, principalement liées à la dégradation en température et au vieillissement des matrices organiques et aux nombreux effets de diffusions optiques. Ces effets optiques ont notamment été révélés par Yamada et al. [37]. Ils impliquent une absence de collimation, des pertes par rétrodiffusion, et des pertes par absorption. Un effort conséquent a été porté sur la diminution de ces effets optiques par l'emploi de poudre de taille submicronique, dites nano-poudres. Les techniques d'élaboration de ces nano-luminophores sont multiples, nous pourrons notamment citer les procédés de : co-précipitation [38], réaction à l'état solide [39], [40], sol-gel [41], [42], « flame spay pyrolysis » [43]–[45] et solvothermal [46]. Dans le cas de cette étude, nous utilisons une nanopoudre commerciale élaborée par Baikowski pour la fabrication d'une céramique massive. La technique d'élaboration relative à cette poudre, voie type alun, est reportée dans le chapitre 2.

2.1.2 Monocristaux, céramiques monocristallines

Les YAGs sont fréquemment présent sous la forme de monocristaux. Ces matériaux sont généralement élaborés par solidification d'un bain de précurseurs fondus. Parmi les différentes techniques de cristallogenèse, la méthode Czochralski est la plus connue. Lorsque les procédés d'élaboration sont pleinement maitrisés, ces cristaux présentent de très bonnes propriétés en termes de densité, de pureté phasique, de pureté chimique et d'homogénéité. Des hétérogénéités peuvent cependant être présentes à l'échelle macroscopique pour des concentrations d'activateurs

particulièrement importantes. Les applications les plus courantes sont relatives aux lasers et aux scintillateurs dopés par des ions terres rares.

2.1.3 Céramiques polycristallines

Les monocristaux sont peu utilisés dans les domaines industriels en raison de leur coût de fabrication élevé, de la difficulté de les produire sur des très grandes dimensions et dans des volumes importants, et de la difficulté de les usiner. Au contraire, la production de céramiques polycristallines est envisageable à des coûts moindres, avec moins de limites de productivité ou de dimensionnement. De plus ces matériaux permettent, par le transfert et le développement des techniques traditionnelles, de pouvoir être mis en forme par l'intermédiaire d'une multitude de techniques telles que le pressage uni-axial, le pressage isostatique, le coulage en bande, les fabrications additives en vue de l'obtention d'un massif prêt à être densifié. Nous devons l'utilisation des céramiques polycristallines massives pour application optiques à Ikesue. En 1995, celui-ci a élaboré les premières céramiques (YAG, YAG:Nd, YAG:Cr ...) par le frittage réactif d'alumine et d'oxyde d'yttrium [47]. Les différents travaux d'Ikesue *et al.* [48]–[51] ont par la suite permis de révéler pleinement le potentiel des céramiques pour le domaine des lasers puis de l'éclairage avec le développement des LEDs. En plus des différents avantages mentionnés précédemment, ces travaux ont révélé la bonne tolérance des céramiques polycristallines

A la suite des travaux de ce pionnier, la communauté scientifique s'est naturellement investie dans l'élaboration de céramiques de plus en plus performantes. Là encore, les techniques d'élaboration et les résultats associés sont très variés. Sans les développer, nous pouvons mentionner le développement des techniques sol-gel pour la production de matériaux à gradients de propriétés [52] ainsi que les essais expérimentaux autour de l'élaboration par Spark Plasma Sintering (SPS) [34], [53].

2.2 Différentes stratégies d'élaboration d'une céramique polycristalline pour l'éclairage.

L'élaboration d'une céramique pour l'éclairage peut être envisagée de plusieurs manières. Le choix de la technique va principalement dépendre des propriétés ciblées et du coût de fabrication. Généralement, l'application visée nécessite une excellente densité relative (>99.9%) du produit final, ce qui pousse une très large majorité de chercheurs à utiliser des additifs de frittage (SiO₂ sous diverses formes et MgO, principalement). De plus, des techniques particulières de mise en forme peuvent être utilisées afin de conférer aux céramiques des dimensionnements et des propriétés spécifiques. De même, la densification peut être réalisée via diverses techniques (frittage conventionnel, frittage sous charge, frittage sous vide, frittage sous pression isostatique de gaz, SPS). Dans la mesure où ces techniques aboutissent, du point de vue microstructural, à des résultats similaires, nous nous intéresserons uniquement, dans cette partie bibliographique, aux deux techniques industrielles permettant les densifications les plus poussées, à savoir le frittage sous vide et le frittage sous pression isostatique de gaz. Ces deux techniques s'appliquent sur une large gamme de matériaux. Les dimensions des matériaux élaborés dépendent seulement des techniques de mise en forme employées et du dimensionnement des fours utilisés.
Chapitre 1 : Etude bibliographique

La majorité des céramiques élaborées le sont par frittage sous vide à des températures pouvant aller jusqu'à 1800°C [8], [22], [54]–[59]. Ces élaborations se basent sur différentes approches. Nous pouvons notamment distinguer les frittages réactifs, au cours desquels les réactifs sont différents des produits, des frittages non réactifs, consistant simplement à la densification d'un matériau par des mécanismes de réarrangement particulaires et granulaires qui seront explicités dans le chapitre 2. Les travaux observés dans la littérature utilisent systématiquement des additifs de frittage, ayant pour but d'améliorer la densification par la réalisation d'un frittage en phase liquide, dont le fonctionnement sera explicité dans le chapitre 2. Kochawattana et al. [60] ont observé que l'impact de ces additifs sur la croissance granulaire est important, généralement, la taille de grain de céramiques élaborées est de l'ordre d'une vingtaine de micromètres. Une structure caractéristique issue des travaux de Yin et al. [61] est reportée dans la Figure 26. Dans une large majorité des travaux portant sur l'élaboration d'une céramique luminescente, la caractérisation spectroscopique se limite à la description des propriétés optiques de ces matériaux.



Figure 26: Microstructure et propriétés optiques d'une céramique de YAG:Nd élaborée par frittage sous vide par Yin et al. [61].

La densification par pression de gaz isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing, HIP) est également présente dans la bibliographie. Elle se limite cependant à un nombre d'articles restreint décrits ci-après. En 1996, Ikesue et Kamata firent un essai de densification d'un YAG:Nd par HIP [62]. Bien qu'imparfait les matériaux présentés dans la Figure 27 permirent aux auteurs de tirer une conclusion très importante : la diffusion optique augmente avec l'augmentation des températures d'élaboration et de la quantité de SiO₂. Cette diffusion optique peut provenir de la ségrégation des pores et de phases secondaires lors de la densification du matériau.



Figure 27: microstructure d'un YAG:Nd obtenu par Ikesue en 1996 [62]

Après les travaux de ces pionniers, Suarez et al. [63] et Rabinovitch [64] améliorèrent les travaux de leurs prédécesseurs. En 2010 le groupe de chercheurs de l'université de PennState, dirigé par Messing [65], [66] a cherché à optimiser les températures d'élaboration ainsi que la nature et le taux d'additif en vue d'améliorer la densification d'un YAG:Nd tout en limitant le grossissement granulaire. Grâce à la maitrise de ces différents paramètres, ils sont parvenus à élaborer une céramique dont l'aspect et les propriétés microstructurales sont reportés sur la Figure 28. A notre connaissance, la finesse granulaire, de l'ordre du micromètre, obtenue par ces auteurs reste inégalée pour une stratégie d'élaboration identique.

Chapitre 1 : Etude bibliographique



1600°C- 0.06%SiO₂



Figure 28: conditions expérimentales et microstructure optimale obtenue par G.H. Lee et al. [66]

Malgré l'ampleur de cette étude, les auteurs n'ont pas observé l'impact de ces variations microstructurales sur les propriétés spectroscopiques des céramiques de YAG:Nd élaborées.

3 Conclusion

Les études bibliographiques réalisées présentent l'état de l'art des connaissances développées par deux communautés scientifiques distinctes. D'un côté, les études du domaine de la spectroscopie ont cherchées à maitriser les mécanismes de luminescence des matériaux afin de générer des propriétés spécifiques. Les spectres d'émission des matériaux luminescents peuvent ainsi être modifiés par divers leviers tels que le co-dopage en activateurs, la modification du réseau cristallin, l'optimisation du taux de dopage ou bien la gestion de chemin optique au sein du matériau convertisseur. D'un autre côté, l'élaboration des céramiques pour l'optique, notamment pour le domaine des lasers, a été l'objet de nombreuses recherches. Celles-ci visent principalement à améliorer les propriétés de transparences des céramiques. Le cahier des charges de ces matériaux pour l'optique impose aux chercheurs de réaliser des densifications poussées généralement obtenues par un frittage en phase liquide, grâce à l'utilisation de composés telles que SiO₂ ou MgO.

Les travaux de ces deux communautés sont cependant rarement regroupés au sein de travaux de recherche synergétiques. Ainsi, l'influence de la variation des paramètres microstructuraux découlant des multitudes de technique d'élaboration des matériaux massifs n'est que peu observée. Dans notre étude, nous observons l'influence des techniques et des paramètres d'élaboration sur les propriétés de luminescence d'une céramique de YAG:Ce élaborées par HIP.

Références bibliographiques du chapitre 1 :

- [1] B. Moine, "Spectrométrie de masse Principe Matériaux luminescents pour l'éclairage et photovoltaïque et le appareillage Par : Matériaux luminescents pour l'éclairage et le photovoltaïque," *Tech. l'ingénieur*, 2014.
- [2] D. a Pawlak, K. Woniak, Z. Frukacz, T. L. Barr, D. Fiorentino, S. Seal, and K. Woz, "Article ESCA Studies of Yttrium Aluminum Garnets ESCA Studies of Yttrium Aluminum Garnets," *Society*, vol. 103, no. 9, pp. 1454–1461, 1999.
- [3] L. Chen, X. Chen, F. Liu, H. Chen, H. Wang, E. Zhao, Y. Jiang, T. S. Chan, C. H. Wang, W. Zhang, Y. Wang, and S. Chen, "Charge deformation and orbital hybridization: Intrinsic mechanisms on tunable chromaticity of Y<inf>3</inf>Al<inf>5</inf>O<inf>12</inf>:Ce³⁺ luminescence by doping Gd³⁺ for warm white LEDs," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. July, pp. 1–17, 2015.
- W. Zhao, S. Anghel, C. Mancini, D. Amans, G. Boulon, T. Epicier, Y. Shi, X. Q. Feng, Y. B. Pan, V. Chani, and A. Yoshikawa, "Ce3+dopant segregation in Y3Al5O12optical ceramics," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 33, no. 5, pp. 684–687, 2011.
- [5] S. Fujita, A. Sakamoto, and S. Tanabe, "Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 14, no. 5, pp. 1387–1391, 2008.
- [6] D. Chen and Y. Chen, "Transparent Ce3+: Y3Al5O12 glass ceramic for organic-resin-free whitelight-emitting diodes," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 9, pp. 15325–15329, 2014.
- [7] K. Waetzig, M. Kunzer, I. Kinski, and I. Introduction, "In fl uence of sample thickness and concentration of Ce dopant on the optical properties of YAG : Ce ceramic phosphors for white LEDs," 2014.
- [8] S. Hu, C. Lu, G. Zhou, X. Liu, and X. Qin, "Transparent YAG : Ce ceramics for WLEDs with high CRI : Ce 3 b concentration and sample thickness effects \$," Ceram. Int., vol. 42, no. 6, pp. 6935– 6941, 2016.
- [9] G. H. Liu, Z. Z. Zhou, Y. Shi, Q. Liu, J. Q. Wan, and Y. B. Pan, "Ce:YAG transparent ceramics for applications of high power LEDs: Thickness effects and high temperature performance," *Mater. Lett.*, vol. 139, pp. 480–482, 2015.
- [10] Y. Hyun, E. Kyung, B. Woo, M. Kwon, E. Young, C. Woo, and D. Ho, "Dyes and Pigments Design of laser-driven high-ef fi ciency Al 2 O 3 / YAG : Ce 3 b ceramic converter for automotive lighting : Fabrication , luminous emittance , and tunable color space," *Dye. Pigment.*, vol. 139, pp. 688–692, 2017.
- Y. Tang, S. Zhou, C. Chen, X. Yi, Y. Feng, and H. Lin, "Composite phase ceramic phosphor of Al 2
 O 3 -Ce : YAG for high efficiency light emitting," vol. 23, no. 14, pp. 17923–17928, 2015.
- [12] A. Johnsson, "Light, circadian and circannual rhythms," Sol. Radiat. Hum. Heal., pp. 57–75, 2008.
- [13] S. Feng, H. Qin, G. Wu, H. Jiang, J. Zhao, Y. Liu, Z. Luo, J. Qiao, and J. Jiang, "Doping for White Light Emitting Diodes Application," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017.
- X. Niu, J. Xu, and Y. Zhang, "The spectroscopic properties of Dy 3 b and Eu 3 b co-doped Y 3 Al 5 O 12 (YAG) phosphors for white LED," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 25, no. 3, pp. 209–214, 2015.
- [15] J. Ueda, A. Meijerink, P. Dorenbos, A. J. J. Bos, and S. Tanabe, "Thermal ionization and thermally activated crossover quenching processes for 5 d -4 f luminescence in Y 3 Al 5 – x Ga x O 12 : Pr 3 +," vol. 014303, pp. 1–8, 2017.

- [16] L. Grigorjeva, D. Millers, K. Smits, A. Sarakovskis, W. Lojkowski, A. Swiderska-sroda, and W. Strek, "The time-resolved luminescence characteristics of Ce and Ce / Pr doped YAG ceramics obtained by high pressure technique," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 34, no. 6, pp. 986–989, 2012.
- [17] X. Yi, S. Zhou, C. Chen, H. Lin, Y. Feng, K. Wang, and Y. Ni, "Fabrication of Ce:YAG, Ce,Cr:YAG and Ce:YAG/Ce,Cr:YAG dual-layered composite phosphor ceramics for the application of white LEDs," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 5, pp. 7043–7047, 2014.
- [18] H. Seong, W. Bin, D. Chin, D. Young, and S. Surk, "Enhancement of red spectral emission intensity of Y 3 Al 5 O 12 : Ce 3 + phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs," vol. 126, pp. 371–377, 2007.
- [19] V. Bachmann, C. Ronda, and A. Meijerink, "Temperature quenching of yellow Ce3+ luminescence in YAG:Ce," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 10, pp. 2077–2084, 2009.
- [20] V. Bachmann, C. Ronda, and A. Meijerink, "Temperature Quenching of Yellow Ce 3 + Luminescence in YAG : Ce," vol. 126, no. 9, pp. 2077–2084, 2009.
- [21] B. Masenelli, O. Mollet, O. Boisron, B. Canut, G. Ledoux, and J. Bluet, "YAG : Ce nanoparticle lightsources," *Nanotechnology*, vol. 24, 2013.
- [22] G. Singh, V. Thomas, V. S. Tiwari, and A. K. Karnal, "Effect of cerium doping on optical and scintillation properties of transparent YAG ceramic," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 12, pp. 9032–9040, 2017.
- [23] J. Bok, P. Horodyský, and V. Krzyžánek, "Effect of oxidation annealing on optical properties of YAG:Ce single crystals," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 46, pp. 591–595, 2015.
- W. Zhao, S. Anghel, C. Mancini, D. Amans, G. Boulon, T. Epicier, Y. Shi, X. Q. Feng, Y. B. Pan, V. Chani, and a. Yoshikawa, "Ce3+ dopant segregation in Y3Al5O12 optical ceramics," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 33, no. 5, pp. 684–687, 2011.
- [25] J. Chen, Z. Deng, Z. Liu, Y. Lin, H. Lan, D. Chen, B. Fei, C. Wang, F. Wang, Q. Hu, and Y. Cao, "Optical enhancement brought by doping Gd^3+ ions into Ce: YAG ceramics for indoor white light-emitting diodes," Opt. Express, vol. 23, no. 7, p. A292, 2015.
- [26] X. Wang, G. Zhou, H. Zhang, H. Li, Z. Zhang, and Z. Sun, "Luminescent properties of yellowish orange Y3Al5-xSixO12-xNx:Ce phosphors and their applications in warm white light-emitting diodes," J. Alloys Compd., vol. 519, pp. 149–155, 2012.
- [27] Y. Shi, Y. Wang, Y. Wen, Z. Zhao, B. Liu, and Z. Yang, "Tunable luminescence Y_3Al_50_12:006Ce^3+, xMn^2+ phosphors with different charge compensators for warm white light emitting diodes," *Opt. Express*, vol. 20, no. 19, p. 21656, 2012.
- Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Zorenko, B. Kuklinski, M. Grinberg, K. Wiśniewski, and P. Bilski, "Luminescent properties of Mn-doped Y3Al5O12 single crystalline films," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 36, no. 10, pp. 1680–1684, 2014.
- [29] Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Zorenko, A. Suchocki, Y. Zhydachevskyy, K. Fabisiak, K. Paprocki, P. Bilski, A. Twardak, and A. Fedorov, "Luminescent properties of Tm3-xLuxAl5O12:Ce single crystalline films," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 69, pp. 444–448, 2017.
- [30] Y. X. Pan, W. Wang, G. K. Liu, S. Skanthakumar, R. A. Rosenberg, X. Z. Guo, and K. K. Li, "Correlation between structure variation and luminescence red shift in YAG : Ce," vol. 488, pp. 638–642, 2009.
- [31] V. I. Chani, G. Boulon, W. Zhao, T. Yanagida, and A. Yoshikawa, "Correlation between segregation of rare earth dopants in melt crystal growth and ceramic processing for optical

applications," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 49, no. 7 PART 1, pp. 0756011–0756016, 2010.

- [32] V. I. Chani, K. Shimamura, S. Endo, and T. Fukuda, "Growth of mixed crystals of the KTiOPO4(KTP) family," *J. Cryst. Growth*, vol. 171, no. 3–4, pp. 472–476, 1997.
- [33] V. I. Chani, A. Yoshikawa, Y. Kuwano, K. Hasegawa, and T. Fukuda, "Growth of Y3Al5O12:Nd fiber crystals by micro-pulling-down technique," *J. Cryst. Growth*, vol. 204, no. 1, pp. 155–162, 1999.
- [34] A. Wagner, B. Ratzker, S. Kalabukhov, M. Sokol, and N. Frage, "Residual porosity and optical properties of spark plasma sintered transparent polycrystalline cerium-doped YAG," *J. Eur. Ceram. Soc.*, no. November, pp. 0–1, 2018.
- [35] H. Haneda, K. Matsumoto, N. Saito, I. Sakaguchi, N. Ohashi, and M. Fujimoto, "Compositional Characterization of Nano-materials and Thin Films with Secondary Ion Mass Spectroscometry," in 2008 2nd IEEE International Nanoelectronics Conference, 2008, pp. 117–121.
- [36] H. Haneda, "Segregation and diffusion in polycrystalline materials (NanoSIMS)." [Online]. Available: https://www.cameca.com/markets/advanced-materials/segregationpolycrystalline-materials-nanosims.
- [37] K. Yamada, I. Yasuo, and K. Ishii, "Evaluation of the light output properties of white massed LEDs light sources and the verification of their heat radiation effects by thermal fluid analysis." 2002.
- [38] D. E. Kuznetsova, G. A. Dosovitskiy, and A. E. Dosovitskiy, "Transparency and microstructure of YAG:Ce phosphor particles," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 66, pp. 547–551, 2017.
- [39] H. J. Song, J. H. Noh, H. S. Roh, J. S. Kim, D. W. Kim, and K. S. Hong, "Preparation and characterization of nano-sized Y3Al5O12:Ce3+phosphor by high-energy milling process," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 4 SUPPL.2, pp. S69–S74, 2013.
- [40] V. Tucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, "Synthesis and characterization of YAG:Ce phosphors for white LEDs," *Opto-electronics Rev.*, vol. 23, no. 4, pp. 239–251, 2015.
- [41] C. jia LIU, R. min YU, Z. wei XU, J. CAI, X. huang YAN, and X. tao LUO, "Crystallization, morphology and luminescent properties of YAG:Ce3+phosphor powder prepared by polyacrylamide gel method," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.*, vol. 17, no. 5, pp. 1093–1099, 2007.
- [42] G. Xia, S. Zhou, J. Zhang, and J. Xu, "Structural and optical properties of YAG:Ce3+phosphors by sol-gel combustion method," *J. Cryst. Growth*, vol. 279, no. 3–4, pp. 357–362, 2005.
- [43] M. Borlaf, R. Kubrin, V. Aseev, A. Y. Petrov, N. Nikonorov, and T. Graule, "Deep submicrometer YAG:Ce phosphor particles with high photoluminescent quantum yield prepared by flame spray synthesis," J. Am. Ceram. Soc., vol. 100, no. 8, pp. 3784–3793, 2017.
- [44] M. Borlaf, M. Frankowska, W. W. Kubiak, and T. Graule, "Strong photoluminescence emission at low dopant amount in YAG:Ce and YAG:Eu phosphors," *Mater. Res. Bull.*, vol. 100, no. January, pp. 413–419, 2018.
- [45] Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, S. Bin Park, and K. Okuyama, "YAG:Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis," *Mater. Res. Bull.*, vol. 35, no. 5, pp. 789–798, 2000.
- [46] G. Dantelle, M. Salaün, R. Bruyère, S. Kodjikian, and A. Ibanez, "Luminescent coatings prepared from optimized YAG:Ce nanoparticles," *Thin Solid Films*, vol. 643, pp. 36–42, 2017.
- [47] A. Ikesue and T. Kinoshita, "Fabrication and optical properties of high-performances polycristalline Nd:YAG ceramics for solid-state Lasers." J. am. ceram. Soc, 1995.
- [48] V. Lupei, A. Lupei, and A. Ikesue, "Transparent polycrystalline ceramic laser materials," vol. 30,

pp. 1781–1786, 2008.

- [49] V. Lupei, a. Lupei, and a. Ikesue, "Single crystal and transparent ceramic Nd-doped oxide laser materials: A comparative spectroscopic investigation," J. Alloys Compd., vol. 380, no. 1–2 SPEC. ISS., pp. 61–70, 2004.
- [50] A. Ikesue and T. Kinoshita, "Fabrication and optical properties of high-performance Polycristalline Nd:YAG ceramis for solid-state lasers." p. 243, 2003.
- [51] A. Ikesue and Y. L. Aung, "Synthesis and performance of advanced ceramic lasers," J. Am. *Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 6, pp. 1936–1944, 2006.
- [52] R. Boulesteix, *Conference: Architectured composite ceramics for laser 2016, March.* 2016.
- [53] E. H. Penilla, Y. Kodera, and J. E. Garay, "Simultaneous synthesis and densification of transparent , photoluminescent polycrystalline YAG by current activated pressure assisted densification (CAPAD)," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 177, no. 14, pp. 1178–1187, 2012.
- [54] V. V Osipov, A. V Ishchenko, V. A. Shitov, R. N. Maksimov, K. E. Lukyashin, V. V Platonov, A. N. Orlov, S. N. Osipov, V. V Yagodin, L. V Viktorov, and B. V Shulgin, "Fabrication, optical and scintillation properties of transparent YAG : Ce ceramics," *Opt. Mater. (Amst).*, pp. 3–7, 2016.
- [55] Y. Li, S. Zhou, H. Lin, X. Hou, W. Li, H. Teng, and T. Jia, "Fabrication of Nd : YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids," *J. Alloys Compd.*, vol. 502, no. 1, pp. 225–230, 2010.
- [56] M. Wilson, M. Exner, Y. Huang, and M. W. Finnis, "Transferable model for the atomistic simulation of Al 2 O 3," vol. 54, no. 22, 1996.
- [57] Z. Lu, T. Lu, N. Wei, W. Zhang, B. Ma, J. Qi, Y. Guan, X. Chen, H. Wu, and Y. Zhao, "Effect of air annealing on the color center in Yb:Y3Al5O12transparent ceramics with MgO as sintering additive," Opt. Mater. (Amst)., vol. 47, pp. 292–296, 2015.
- [58] T. Zhou, L. Zhang, Z. Li, S. Wei, J. Wu, L. Wang, H. Yang, Z. Fu, H. Chen, D. Tang, C. Wong, and Q. Zhang, "Toward vacuum sintering of YAG transparent ceramic using divalent dopant as sintering aids: Investigation of microstructural evolution and optical property," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 3, pp. 3140–3146, 2017.
- [59] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, and Y. Fujimoto, "Properties of transparent Ce : YAG ceramic phosphors for white LED," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 33, no. 5, pp. 688–691, 2011.
- [60] S. Kochawattana, A. Stevenson, S. H. Lee, M. Ramirez, V. Gopalan, J. Dumm, V. K. Castillo, G. J. Quarles, and G. L. Messing, "Sintering and grain growth in SiO2doped Nd:YAG," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 28, no. 7, pp. 1527–1534, 2008.
- [61] R. Yin, J. Li, M. Dong, T. Xie, Y. Fu, W. Luo, L. Ge, H. Kou, Y. Pan, and J. Guo, "Fabrication of Nd: YAG transparent ceramics by non-aqueous gelcasting and vacuum sintering," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 36, no. 10, pp. 2543–2548, 2016.
- [62] A. Ikesue and K. Kamata, "Microstructure and optical properties of hot isostatically pressed Nd:YaG ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, no. 7. pp. 1927–1933, 1996.
- [63] M. Suárez, a. Fernández, J. L. Menéndez, M. Nygren, R. Torrecillas, and Z. Zhao, "Hot isostatic pressing of optically active Nd:YAG powders doped by a colloidal processing route," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 6, pp. 1489–1494, 2010.
- [64] Y. Rabinovitch, C. Bogicevic, and F. Karolak, "Freeze-dried nanometric neodymium-doped YAG powders," vol. 9, pp. 314–320, 2007.

- [65] A. J. Stevenson, X. Li, M. A. Martinez, J. M. Anderson, D. L. Suchy, E. R. Kupp, E. C. Dickey, K. T. Mueller, and G. L. Messing, "Effect of SiO2 on Densification and Microstructure Development in Nd:YAG Transparent Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 94, no. 5, pp. 1380–1387, 2011.
- [66] S. H. Lee, E. R. Kupp, A. J. Stevenson, J. M. Anderson, G. L. Messing, X. Li, E. C. Dickey, J. Q. Dumm, V. K. Simonaitis-Castillo, and G. J. Quarles, "Hot isostatic pressing of transparent nd:Yag ceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 92, no. 7, pp. 1456–1463, 2009.

Chapitre 2 Matériaux et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre nous définirons les matériaux et les méthodes expérimentales utilisés au cours de cette thèse. Dans un premier temps, nous présenterons la technique de synthèse ainsi que les propriétés usuelles de la poudre. Après cela, les techniques relatives à l'élaboration d'une céramique transparente seront détaillées. L'élaboration d'une céramique se déroule à travers deux étapes : la mise en forme et la densification par frittage. Pour finir, les techniques de caractérisations optiques, microscopiques et spectroscopiques seront exposées.

1 Introduction

Dans ce chapitre nous définirons les matériaux et les méthodes expérimentales utilisés au cours de cette thèse. Dans un premier temps, nous présenterons la technique de synthèse ainsi que les propriétés usuelles de la poudre. Après cela, les techniques relatives à l'élaboration d'une céramique transparente seront détaillées. L'élaboration d'une céramique se déroule à travers deux étapes : la mise en forme et la densification par frittage. Pour finir, les techniques de caractérisations optiques, microscopiques et spectroscopiques seront exposées.

2 La poudre : Grenat d'Aluminium et d'Yttrium, YAG:Ce

L'intégralité des travaux réalisés lors de cette thèse utilisent comme matières premières des poudres commerciales fournies par l'entreprise Baikowski. Nous avons vu dans la bibliographie que les propriétés des poudres jouent un rôle prépondérant dans le processus d'élaboration d'une céramique transparente. Dans cette première partie du chapitre, nous allons présenter le procédé d'élaboration de la poudre ainsi que ses propriétés physico-chimiques usuelles.

2.1 Présentation du procédé d'élaboration de la poudre

Le procédé d'élaboration de la poudre de YAG:Ce est spécifique à l'entreprise Baikowski. Cette spécificité lui confère des propriétés lui permettant de se démarquer par rapport aux poudres produites par des entreprises concurrentes ou des laboratoires académiques, quel que soit le procédé de synthèse utilisé. Pour des raisons évidentes de confidentialité, le procédé d'élaboration de la poudre de YAG, pur ou dopé, propre à Baikowski est présenté sans donner de détails techniques. Cette confidentialité ne gêne en rien la compréhension des travaux de thèse.

Lors de l'étude bibliographique, nous avons mentionné que la poudre peut être synthétisée par diverses techniques. Parmi ces diverses méthodes, l'approche « bottom-up » consiste à générer un matériau à partir de précurseurs de plus faible dimension. C'est cette approche qui est utilisée par Baikowski en prenant un soignant particulièrement l'homogénéité des réactifs à l'échelle atomique. La voie de synthèse appliquée par Baikowski utilise l'alun d'ammonium, de formule chimique Al₂(SO₄)₃(NH₄)₂SO₄, 24H₂O, comme composant précurseur pour l'aluminium. La méthode passe par des étapes de traitement thermiques, d'homogénéisation et de désagglomération jusqu'à l'obtention du produit commercial final.

Les travaux de thèse ont utilisé différentes poudres. Afin d'assurer la traçabilité des travaux réalisés, la désignation ainsi que le numéro de lot de fabrication qui leur est propre est reporté dans le Tableau 1 ci-dessous.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

Désignation	Numéro de lot
YAG:Ce 1%	23026-D103W
YAG pur	21354-W
YAG:Ce 0.1%	23505-WL
YAG:Ce 2%	23506-WL
YAG:15%Gd,0.2%Ce	22535-WT
YAG/alumine 85/15	23713-W1T
YAG/alumine 85/15	23899-WL
YAG/alumine 70/30	23713-W2T
YAG/alumine 55/45	23713-W3T
Tableau 1, décignation des noudres utilisées	

Tableau 1: désignation des poudres utilisées

La poudre de YAG ainsi obtenue par cette voie de synthèse est systématiquement analysée par le laboratoire de contrôle du site de production. Les caractérisations réalisées visent à vérifier la bonne correspondance de la granulométrie, de la surface spécifique et des puretés chimique et phasique vis-à-vis de la spécification.

- 2.2 Caractéristiques générales de la poudre
- 2.2.1 Granulométrie et surface spécifique.

La mesure de la distribution de la taille des particules a été faite via un granulomètre laser HORIBA LA 950 V2 Partica. Cette caractérisation s'opère en voie liquide. Après 3 minutes d'agitation et 1,5 minute de désagglomération avec une sonde à ultrason, la suspension a pu être caractérisée par le granulomètre. Une répartition granulométrique type est reportée sur la Figure 1 pour le lot 23026-D103W, et est synthétisée dans le Tableau 2.



Figure 1: granulométrie laser de la poudre de YAG:Ce (23026-D103W) après désagglomération aux ultrasons.

	diamètre (µm)
d ₁₀	0.08
d_{50} (diamètre médian)	0.13
d ₉₀	0.19
d ₁₀₀	0.34

Tableau 2: bilan statistique de la caractérisation granulométrique.

La répartition granulométrique de la Figure 1 présente une répartition monomodale dont la contribution majoritaire s'étend de 80 à 190nm. Le diamètre des particules peut aller jusqu'à 340nm. Nous avons observé cette poudre par microscopie électronique à balayage. La morphologie des particules de poudre est reportée sur la Figure 2. Les particules de YAG:Ce ont une morphologie sphérique, nous pouvons de plus observer la bonne correspondance du diamètre des particules avec les résultats de la granulométrie laser. La surface spécifique de cette poudre est de 9.6m²/g.



Figure 2: Morphologie de la poudre YAG:Ce (23026-D103W) observée par SEM.

2.2.2 Pureté phasique

La caractérisation de la pureté phasique de la poudre a été faite en sortie de production par diffraction des rayons X (DRX) sur un diffractomètre de table Brüker, D2 phaser, fonctionnant à partir de la raie K α du cuivre (λ =1.5418 Å). Cependant, afin d'avoir une plus grande sensibilité de mesure (meilleur rapport signal/bruit), cette caractérisation a été reproduite sur un diffractomètre Brüker D8 Advance, fonctionnant également à partir de la raie K α du cuivre (λ =1.5418 Å). Dans le but de maximiser les possibilités d'observation des phases secondaires, nous avons utilisé un détecteur « 1D » Silicium à piste, dit Lynx Eye. Ce détecteur permet un gain de comptage de 200 par rapport aux détecteurs conventionnels, il est également doté d'un filtre nickel, qui élimine les contributions propres aux raies K β du cuivre.

La considération des phases secondaires potentiellement observables, récapitulées dans le Tableau 3, nous a permis de définir la fenêtre d'observation en 2 Θ de 15 à 90°. Pour plus de lisibilité, les diffractogrammes seront affichés de 20 à 50° (2 Θ).

Phase considérée	Intensité du pic (%)	Position du pic (20)
Al ₂ Y ₄ O ₉ (YAM)	100	29.58
	78	30.60
AlYO ₃ (YAP)	100	34.23
	31	49.02
	29	23.96
α-Al ₂ O ₃	100	35.15
	89	57.49
	66	43.35
Y ₂ O ₃	100	29.15
	38	48.53

Tableau 3: Position des pics principaux relatifs aux phases secondaires potentiellement observables.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

La mesure a été réalisée avec les paramètres d'acquisitions énumérés dans le Tableau 4.

Plage d'acquisition (20)	15-90°
Pas de mesure (2Θ)	0.03°
Temps d'intégration (secondes/point)	8
Durée du programme	5h47
Rotation du support de l'échantillon (tr/min)	30

Tableau 4 : Conditions d'acquisition des spectres DRX réalisés au laboratoire MATEIS.





Le diffractogramme des rayons X reporté sur la Figure 3 met en avant une très bonne cristallinité du matériau. Les pics majoritaires sont propres à la phase YAG. L'observation du diffractogramme nous permet de détecter la présence des phases $Al_2Y_4O_9$ (YAM) et Y_2O_3 . La caractérisation par DRX n'a pas permis de mettre en évidence la présence d'alumine α , dont le pic majoritaire se situerait autour de 2 Θ =35°.

2.2.3 Pureté chimique

La quantification des impuretés chimiques types de la poudre, présentée dans la Figure 4 pour la poudre YAG:Ce 1% (23026-D103W), s'est faite par spectroscopie de masse (ICP). Les espèces chimiques indésirables sont en très faibles quantité.

	Quantité (ppm)
Са	7
Cr	1
Fe	9
К	6
Mg	4
Na	29
Si	27

Figure 4 : Résultat d'analyse élémentaire par ICP pour la poudre de YAG:Ce 1% (23026-D103W).

La voie d'élaboration via des précurseurs sulfureux exposée précédemment engendre une contamination en soufre systématique sur les produits Baikowski. Dans la poudre de YAG:Ce 1% principalement utilisée dans ces travaux de thèse, la quantité de soufre observée est de 300ppm.

3 Procédés de mise en forme pour l'élaboration de céramiques optiques

La mise en forme de la poudre représente l'étape préliminaire, et indispensable, de l'élaboration d'une céramique transparente. Les différents stades de cette mise en forme dépendent fortement des propriétés de la poudre, notamment de sa coulabilité. La mise en forme retenue pour les travaux de thèse se fait en trois étapes. Dans cette partie, les trois étapes de mise en forme seront abordées selon la chronologie dans laquelle elles interviennent dans le processus d'élaboration.

3.1.1 Atomisation

La mise en forme par atomisation consiste à élaborer des granules sphériques constitués d'une multitude de particules de poudres. Elle se réalise à partir d'une poudre mise en suspension et a pour but de réaliser simultanément le séchage et la mise en forme des particules afin d'améliorer ses propriétés de coulabilité et de pressabilité. L'atomisation est donc une étape préliminaire à la mise en forme par pressage. Toutes les poudres utilisées ont été atomisées et obtenues dans des conditions industrielles, ce qui garantit à la fois une meilleure homogénéité et qualité des granules atomisés, ainsi qu'une transférabilité immédiate des résultats obtenus à partir de ces poudres.

Une étape de formulation en voie aqueuse est nécessaire pour préparer l'étape d'atomisation. L'ajout d'additifs organiques permet de conférer à l'ensemble poudre + additifs une certaine plasticité, favorable à la mise en forme par pressage, ainsi qu'une meilleure cohésion des particules au sein du granule final. Les composés organiques sont présents au sein des granules de poudre à une teneur d'environ 3,5% massique. Les granules sont élaborés lors d'une étape de mise en forme par pulvérisation/séchage. L'injection de la suspension à travers une buse d'atomisation permet la pulvérisation de la suspension sous la forme de gouttelettes dont le diamètre varie de 20 à 200µm. Au contact de l'air chaud de la chambre d'atomisation, les gouttelettes pulvérisées vont subir un séchage quasi instantané, laissant place à des granules sphériques composés de particules agglomérées les unes aux autres. La morphologie, et donc la qualité, des granules résultants dépendent fortement du taux de chargement de la suspension ainsi que des paramètres d'atomisation tels que la vitesse d'injection, la température de la chambre de séchage ou encore les caractéristiques de la buse d'atomisation. Après leur séchage dans la chambre d'atomisation, les granules sont récoltés et subissent généralement un tamisage avant d'être conditionnés.

Les images de la Figure 5 présentent des granules de bonne qualité (A) et des granules non conformes (B, C, D). De par la variation de leurs propriétés de pressage, la qualité des granules atomisés définit la facilité avec laquelle ceux-ci peuvent être mis en forme par pressage conventionnel.



Figure 5: Différents types de granules atomisés: A, conforme, B, C, D, non conforme.

3.1.2 Pressage uni-axial

Le pressage uni-axial est un procédé mécanique intervenant à température ambiante. Il vise à donner à un lit de poudre la forme de la matrice utilisée par l'application d'une pression. La forme et la densité du cru obtenu est fonction de la forme de la matrice utilisée, de la pression appliquée, mais également des propriétés de coulabilité de la poudre utilisée. L'application d'un pressage uni-axial augmente la compacité et la cohésion de la poudre, qui devient alors un édifice granulaire cohérent, également appelé dégourdi. L'utilisation d'une poudre granulée permet d'améliorer l'homogénéité et la cohésion, et donc la qualité, du dégourdi lors des différentes étapes de la mise en forme par pressage.

Lors des travaux de thèse, un pressage uni-axial simple effet a été réalisé à l'aide d'une matrice cylindrique d'un diamètre de 20mm fabriquée au sein du laboratoire, et d'une presse uni-axial Zwick-Roell Instron 1195. Une masse de 3g de poudre granulée a été utilisée pour la réalisation des pastilles. L'illustration de la Figure 6 permet de visualiser la chambre de compression d'une matrice simple effet et la répartition des contraintes dans la chambre lors d'un pressage.



Figure 6: Pressage simple effet: A, matrice simple effet de 20mm de diamètre utilisée dans le cadre de l'étude ; B, configuration de la matrice et répartition des contraintes lors du pressage.

Afin de limiter la formation d'arches dans le dégourdi et la présence de gradients de densité, le minimum de contrainte appliquée lors du pressage uni-axial a été choisi pour garantir une tenue mécanique juste suffisante pour sa manipulation lors des étapes suivantes. Le cycle de compression uni-axial suivant a été appliqué sur toutes les poudres de l'étude :

- Pré-charge : 30N, 1mm/min
- Compaction 1710N (54 MPa), 50N/s, maintient de 60 secondes
- Décharge : 15N, 50N/s

De légères variations des courbes de compaction sont observables sur la Figure 7. Ces variations sont dues à l'état de compaction initial, avant pressage dans la matrice. Malgré ces légères variations, le pressage uni-axial appliqué présente une bonne répétabilité.



Figure 7: répétabilité de la compaction par pressage uniaxial.

A la suite de cette seconde étape de mise en forme, la densité de la forme géométrique du dégourdi est d'environ 43%. Compte tenu de la faible cohésion de l'édifice granulaire, sa manipulation doit se faire précautionneusement lors de l'ensachage préliminaire à l'étape de compaction isostatique à froid (CIP).



Figure 8 : aspect du dégourdi de YAG:Ce après le pressage uni-axial.

3.1.3 Pressage isostatique à froid (CIP)

L'étape de mise en forme finale du dégourdi consiste en l'application d'un pressage isostatique à froid. Industriellement, le pressage isostatique permet la réalisation de pièces complexes. Dans notre cas, nous utilisons cette technique afin d'assurer une meilleure répartition des forces de pressage, et ainsi aboutir à une pièce présentant une meilleure homogénéité ainsi qu'une meilleure compacité avant le frittage. Cette étape est également connue sous le nom de CIP, acronyme anglais pour Cold Isostatic Pressing. Le pressage a été réalisé dans une presse isostatique à froid fonctionnant avec de l'huile pressurisée. Afin d'isoler la pièce du bain d'huile, celle-ci est placée sous vide dans un double sachet plastique. Nous avons appliqué le vide successivement dans chacun des sachets d'isolation. L'opération a été réalisée grâce à une ensacheuse sous vide. Pour ne pas générer de gradient de pression lors de cette étape finale de la mise en forme, nous avons veillé à ne pas chevaucher les épaisseurs du sachet au niveau de la zone de contact entre celui-ci et la pièce à densifier. L'échantillon ainsi ensaché est ensuite plongé dans le bain d'huile de la presse isostatique.

La densification par CIP a été réalisée par l'application d'une pression de 200 MPa, avec un temps de maintien de 10 minutes. La presse isostatique utilisée ne permet pas l'application de cycle de pression à des vitesses de montée ou de descente contrôlée. La vitesse de montée est donc maximale, avec un temps de 20 secondes environ et la dépressurisation se fait par l'ouverture manuelle progressive d'une vanne pointeau que nous avons étalée sur quelques minutes.



Figure 9: Dégourdi de YAG:Ce mis sous sachet, après l'étape de pressage isostatique.

3.1.4 Conclusions Mise en forme

Dans cette partie, nous avons pu suivre les différentes étapes de la mise en forme d'un cru céramique au travers des différentes étapes que sont l'atomisation, le pressage uni-axial et le pressage isostatique à froid. Ces étapes, énumérées dans la Figure 10, permettent la réalisation d'un édifice granulaire présentant une forte cohésion. La densité géométrique de celui-ci après le pressage isostatique est de 55%.



Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

Figure 10 : étapes de la mise en forme retenue pour l'élaboration des céramiques de YAG:Ce.

Les paramètres expérimentaux propres aux procédés présentés jouent un rôle majeur dans l'obtention d'un dégourdi dense et homogène, prérequis pour la fabrication d'une céramique transparente. Dans notre étude, les paramètres liés aux procédés de mise en forme ont été optimisés pour la poudre de YAG:Ce 1%, puis ont été appliqués à toutes les poudres utilisées.

4 Techniques d'élaboration d'une céramique optique

Les différentes étapes de la mise en forme ont permis la préparation d'un édifice granulaire cohérent et relativement dense (55%). A ce stade de l'élaboration, bien que le dégourdi soit solide, celui-ci n'a ni les propriétés optiques, ni la dureté d'une céramique. L'étape de frittage permet, par l'action de la température, de passer d'un dégourdi à une céramique. Nous exposerons dans ce chapitre les différentes étapes et mécanismes propres au frittage. Le cahier des charges d'une céramique optique, notamment de par ses propriétés optiques spécifiques, nécessite une densification particulièrement poussée. Dans le cas de cette étude, l'élaboration finale de la céramique s'est opérée en trois étapes. Les additifs organiques nécessitent une étape de déliantage qui est incluse dans la première étape du frittage. Ceux-ci sont donc décomposés et évacués au cours du début de la première étape. La première étape est un frittage sous atmosphère naturelle où seule l'action de la chaleur intervient. La seconde étape consiste en la réalisation d'un frittage sous contrainte isostatique de gaz, répondant sous l'acronyme anglais HIP, pour Hot Isostatic Pressing. Pour certains échantillons, l'effet d'un recuit sous différentes atmosphères a également été exploré. Pour finir, une finition par polissage est appliquée afin de conférer à la pièce ses qualités optiques finales.

4.1 Généralités sur le frittage.

Comme cela vient d'être introduit, le frittage vise à améliorer la cohésion d'un édifice granulaire par l'apport de chaleur. Lors de cette étape, les particules de poudre vont se souder grâce à des mécanismes de déplacement de matière entre les particules, des interfaces se créent entre les particules, et celles-ci deviennent alors des grains composant la céramique massive. D'un point de vue thermodynamique, au cours du frittage le système tend à minimiser son énergie en diminuant les aires de l'interface solide-gaz, au profit d'interfaces solide-solide moins énergétiques. **« Un système massif est plus stable qu'un système dispersé »** [1]. Nous pouvons d'ores et déjà souligner l'importance prépondérante des chemins de diffusion de la matière, qui jouent un rôle très important dans les mécanismes de frittage. La densification de l'édifice granulaire intervenant lors du frittage s'opère en trois étapes : la formation des ponts, l'élimination de la porosité ouverte, et pour finir l'élimination de la porosité fermée. Ces trois étapes sont observables sur le schéma de la Figure 11.



Figure 11: évolution de la densité relative au cours des différentes étapes du frittage[1].

Quatre types de frittages peuvent être distingués selon les mécanismes physico-chimiques de diffusion qu'ils impliquent :

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

- La vitrification est le mécanisme propre aux céramiques traditionnelles. C'est un frittage impliquant plusieurs phases aux températures de fusion différentes. La fusion partielle d'un composé, devenu phase vitreuse, permet de combler les porosités présentes entre les particules d'une phase solide. Une densification complète s'opère alors rapidement sans que d'autres mécanismes de diffusion y aient une place prépondérante. Ce type de frittage n'est généralement pas utilisé pour l'élaboration de céramiques techniques.
- Le frittage en phase solide implique un matériau mono ou polyphasé, mais dans lequel les phases restent solides. La soudure des grains et leur changement de forme est à l'origine de la densification. Les joints de grains des céramiques élaborées par frittage en phase solide ont une pureté qui est fonction de la pureté chimique de la poudre initiale. Selon cette pureté initiale de la poudre, l'épaisseur du joint de grain peut donc varier d'une épaisseur quasi-nulle à quelques nanomètres.
- Le frittage en phase liquide fait intervenir une phase secondaire, quantitativement très largement minoritaire, dont la température de fusion est plus basse que la phase principale. Sa présence a pour but de faciliter le réarrangement granulaire et de former une interface liquide entre ceux-ci. Dans le cas des céramiques techniques, un frittage en phase liquide implique généralement des mécanismes de diffusion spécifiques, qui permettent une densification rapide et efficace, au détriment de la qualité monophasique du matériau et de la pureté de ses joints de grains.
- Le frittage réactif concerne un frittage où les composés initiaux sont différents des composés finaux. C'est donc un frittage pendant lequel s'opère une réaction chimique.

Nous avons pu observer dans la bibliographie que de nombreux auteurs utilisent des additifs de frittage tels que SiO₂ [2]–[7] ou MgO [8]–[11], ou bien encore conjointement SiO₂ et MgO [12], [13], dans le but de promouvoir la densification du YAG via un frittage en phase liquide pour SiO₂ ou un dopage pour MgO. Néanmoins, ce type de frittage dégrade la pureté phasique du matériau élaboré. De plus l'utilisation d'un frittage en phase liquide accroit significativement le grossissement granulaire. Dans notre cas, nous cherchons à préparer différentes microstructures avec des tailles de grain variables, c'est-à-dire gros grains, mais aussi petits grains. Pour cette raison, ce type de frittage ne nous permettra pas d'élaborer des matériaux à petits grains. De plus, du point de vue de l'efficacité de luminescence des matériaux, l'influence de l'ajout d'additifs de frittage au sein d'une céramique reste méconnue. Pour les raisons qui viennent d'être évoquée, seule l'application d'un frittage en phase solide est envisagée. **Aucun additif de frittage n'a été utilisé pour élaborer les matériaux présentés dans cette étude.**

Les différents types de frittages décrits précédemment sont mis en œuvre via différentes technologies. Parmi ces technologies, nous pourrons distinguer deux familles. Le frittage sans contrainte mécanique, naturel, sous air ou dans une atmosphère contrôlée, et le frittage sous charge, lors duquel une pression est appliquée simultanément à l'effet thermique. Les méthodes sélectionnées pour l'élaboration des céramiques de l'étude sont un frittage naturel en phase solide, suivi d'un frittage sous contrainte.

4.2 Frittage naturel en phase solide

Comme cela a été défini précédemment, le frittage en phase solide est opéré dans toutes les élaborations de ces travaux de thèse. En amont du frittage, l'édifice granulaire dispose de la densité relative découlant de la technique de mise en forme appliquée. A partir de cela, le frittage s'opère en trois étapes. Dans un premier temps, la formation de ponts solides entre les particules confère, par soudure, une véritable cohésion à l'édifice granulaire. Viennent ensuite deux étapes de densification. L'évolution du réseau de porosité au sein du matériau permet d'y observer deux étapes distinctes. Initialement, les porosités forment un véritable réseau dans le dégourdi. Les porosités sont interconnectées et communiquent entre elles et avec l'extérieur. La densification se poursuit jusqu'à ce que les porosités ne soient plus communicantes. De porosités ouvertes, les porosités deviennent des porosités fermées, elles sont isolées et ne communiquent plus avec l'extérieur. La densité relative estimée du passage entre porosités ouvertes et porosités fermées est de l'ordre de 95%. Ces étapes ont été illustrées précédemment dans la Figure 11.

4.2.1 Formation des ponts

La première étape du frittage consiste en une soudure des grains entre eux. Il résulte de cette soudure l'apparition de ponts reliant les grains les uns aux autres. Les théories du frittage en phase solide ont été développées par la considération de tores (les tores sont des cous de liaison) entre deux grains comme cela est présenté dans la Figure 12.



Figure 12: représentation schématique d'un pont connectant deux grains de même dimension.

La considération des différents rayons de courbure amène aux gradients de contrainte (loi de Laplace, différence de pression de part et d'autre d'une interface courbe) qui implique des gradients de potentiels chimiques (différentes concentrations de lacunes) à l'origine de la force motrice des mécanismes de diffusion. Lors de cette diffusion, la matière peut avoir deux origines : la surface du grain ou le centre du grain. Pour approfondir, le lecteur pourra étudier les ouvrages de D. Bernache-Assolant [14] , traitant en profondeur des diffusions en phase gazeuse et des diffusions en volume et également de l'ensemble des mécanismes de frittage. Il est admis que les deux types de diffusions évoqués précédemment interviennent lors de la croissance des ponts, ils sont consolidant et non densifiant.

Le flux de matière pénétrant dans le pont lors de sa croissance se fait selon la première loi de Fick. Cette diffusion s'opère si l'on considère la présence d'un gradient de contrainte (gradient de concentration de lacune) entre le pont et le grain.

$$J_i = -\frac{D_i}{RT} grad \ \sigma$$

Avec :

- J_i, densité de flux de matière (mol.m².s⁻¹)
- D_i, Coefficient de diffusion (m².s⁻¹)
- R, constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹)
- T, température (K)
- σ, contrainte

L'équation (1) met en avant la dépendance du flux de diffusion vis-à-vis de la température. L'influence de la température s'observe également sur le coefficient de diffusion D_i , dont la valeur respecte une évolution selon la loi d'Arrhenius présentée dans l'équation (2).

> $D_i = D_{0i} e^{-E_i/_{RT}}$ Avec :

(2)

(1)

- D_i
- D_{0i}, facteur pré exponentiel
- E_i, énergie d'activation du mécanisme de diffusion (eV)

En outre, le flux de diffusion est également dépendant de la taille de grain. En effet, le gradient σ sera d'autant plus important que la distance de transport sera petite, donc que la taille de grain sera petite. De plus, la contrainte elle-même est affectée par la taille de grain, celle-ci augmente lorsque la taille de grain diminue de par les rayons de courbure. La forte influence de la taille des grains sur le procédé de frittage a été exprimée dans la loi de similitude de Herring [15]. Certains ouvrages donnent des exemples très explicites de l'impact de la granulométrie sur les cinétiques de frittage [16] lors de la croissance des ponts.

4.2.2 Elimination de la porosité ouverte et fermée

Lors de la génération des ponts entre les grains, la densité relative de la céramique a évolué, approximativement, de 55% jusqu'à environ 65%, ce qui correspond à un réarrangement des particules entres elles. Les deux étapes suivantes vont consister en une densification plus importante. Les travaux de Coble [17] ont permis de modéliser l'édifice granulaire lors de la densification. Dans l'illustration de la Figure 13, les grains sont modélisés par des octaèdres tronqués, les porosités ouvertes par des cylindres localisés sur les arêtes des octaèdres et les porosités fermées par des sphères positionnées sur les sommets.



Figure 13: Modélisation de l'édifice granulaire lors de l'élimination de la porosité.

L'élimination de la porosité ouverte se fait directement par la croissance des ponts entre les grains. A cet instant, le transport de matière densifiant vient du joint de grain et s'effectue simultanément par diffusion aux joints de grain et par diffusion en volume. Après que la diffusion de matière vers les arêtes a définitivement fermé le réseau de porosité, soit à une densité relative d'environ 95%, l'élimination de la porosité fermée débute. Lors de cette dernière étape, la diffusion en volume et aux joints de grain intervient avec des chemins de diffusion de plus en plus longs ce qui ralentit, voire arrête, la densification.

Dans notre cas le frittage naturel en phase solide n'est que la première étape de la densification de la céramique. L'objectif de cette étape est de fournir une céramique ne présentant plus de porosités ouvertes tout en évitant une croissance granulaire importante. La réalisation d'un second frittage par HIP va permettre une élimination des porosités fermées par l'application d'une contrainte isostatique à haute température.

4.3 Hot Isostatic Pressing (HIP)

Le cahier des charges d'une céramique optique nécessite une densification maximale, ou du moins maitrisée du matériau. Bien que cette opération puisse être, jusqu'à un certain point, réalisée par frittage naturel, le cahier des charges nous a naturellement amené à utiliser le frittage sous contraintes pour l'étape finale de la densification. Un dispositif de Compaction Isostatique à Chaud (CIC) répondant généralement à l'acronyme anglais HIP, a été utilisé. Ce dispositif repose sur l'application, à haute température, d'une pression de gaz isostatique. Généralement, la présence d'une résistance en graphite impose l'utilisation d'un gaz neutre. Dans notre cas, une pression de 180MPa d'argon a été utilisée pour tous les essais. Les montées en température et en pression sont effectuées en un temps de 100 minutes quelles que soient les conditions expérimentales. Dans ces conditions, les vitesses de montée en température s'échelonnent de 15 à 18°C/min suivant la température à atteindre, et la vitesse de pressurisation est de 1,8 MPa/min. Ces paramètres étant volontairement fixés, c'est via la maitrise de la température et du temps de maintien que nous avons pu élaborer une large gamme de matériaux à microstructures variables. Les essais présentés dans les parties expérimentales mettent en jeu des températures allant de 1450 à 1800°C pour des temps de maintien s'échelonnant de 2 à 6h. Dans cette étude, cette étape de HIP a pour but, d'une part, de procéder à la densification complète de la céramique par l'élimination de la porosité fermée, et d'autre part, de générer différentes microstructures à travers la maitrise de la croissance granulaire.

4.3.1 Elimination de la porosité fermée.

Lors du frittage par HIP, les mécanismes de diffusion densifiant s'opèrent par diffusion aux joints de grain et en volume, comme pour le frittage naturel. Cependant, l'application d'une contrainte extérieure par un gaz rajoute une force motrice à la densification. Des équations de vitesse de densification ont été définies par Davies [18]. Lors de la densification, la diminution de la taille d'un pore implique une augmentation de sa pression gazeuse interne mais aussi a une diminution des rayons de courbure (Laplace), ce qui amène à diffuser le gaz piégé vers des pores voisins de plus gros volumes ou bien vers la surface. Les petits pores ont donc tendance à disparaitre au profit des plus grands. Dans le cas idéal, l'ensemble des porosités est évacué vers la surface de l'échantillon.

4.3.2 Croissance granulaire.

Au sein d'un matériau polycristallin, l'interface entre deux grains peut être plane et en équilibre, mais le plus souvent elle n'est pas plane, mais dispose au contraire d'une courbure. La loi de Laplace définit l'existence de contraintes de compression ou de tension selon le coté de l'interface considéré. L'intérieur de la courbure est mis en compression alors que l'extérieur est sous tension. Ce gradient de contraintes mène à une orientation du mécanisme de diffusion. La diffusion de la matière s'opère de l'intérieur de la courbure (en général petit grain) vers l'extérieur de la courbure (gros grain). Dans un matériau dense constitué d'une multitude de grains de dimensions variables, nous aurons donc des zones en compression et des zones en tension, selon les grains situés de part et d'autre d'une interface courbe comme cela est observable sur la Figure 14.



Figure 14: grossissement par déplacement des joints courbes (flèches bleues), la matière diffusant au travers du joint de grain en sens inverse.

Lors du grossissement granulaire, nous pouvons imaginer l'absorption d'un petit grain par un grain voisin plus gros. Nous assistons alors à un déplacement du joint de grain selon le schéma présenté sur la Figure 15. Ce mécanisme est appelé mûrissement de Ostwald



Figure 15: Grossissement granulaire par déplacement du joint de grain.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

La diffusion, atome par atome, au travers du joint de grain amène un grain à grossir au détriment de son proche voisin. Pour cette raison, la nature du joint de grain revêt une importance sur le mécanisme de diffusion. Dans le cas d'un matériau ayant une faible pureté chimique, les impuretés sont ségrégées aux joints de grains et vont agir comme un catalyseur ou un frein à la diffusion selon leur nature chimique. Si l'impureté permet la dissolution des espèces majoritaires, on se retrouvera alors dans une configuration propre au frittage en phase liquide. Au contraire, si les espèces chimiques majoritaires ne sont pas solubles dans le joint de grain, celui-ci va agir comme une barrière de diffusion. Cette dernière approche, également appelée complexion, est utilisée pour générer des céramiques à faible taille de grain. Si l'impureté est présente en quantité suffisante, elle pourra se trouver aux joints de grain sous la forme de micro-précipités, potentiellement observables en microscopie électronique en transmission.

Suite à la densification du matériau par frittage sous contraintes, celui-ci présente une microstructure dense. Afin de lui conférer ses propriétés optiques finales, la céramique va devoir subir un polissage.

4.4 Polissage

L'étape de polissage a pour but de conférer au matériau un état de surface lui permettant d'avoir des propriétés optiques optimales. Au-delà de la nécessité de cette étape en vue de satisfaire au cahier des charges d'une céramique transparente, le polissage permet également de préparer l'échantillon aux caractérisations optiques et microscopiques nécessaires pour cette étude. Concernant la caractérisation des céramiques par microscopie électroniques, la qualité des observations réalisées est largement dépendante de l'état de surface des matériaux observés. Le polissage est donc une étape très importante pour la caractérisation. Nous présentons ici le protocole de polissage employé pour toutes les céramiques élaborées lors de la thèse.

A la suite de l'étape de densification par HIP, l'état de surface de l'échantillon est proche du négatif de l'état de surface du piston utilisé pour le pressage uni-axial. La Figure 16A présente l'aspect d'une céramique à la sortie de l'étape de HIP. L'utilisation d'une polisseuse semi-automatique Presi nécessite la disposition des échantillons sur des plots de polissage en inox. Le collage des échantillons sur les plots s'est fait grâce à une résine thermique « crystal bond ». Le protocole de polissage est reporté dans le Tableau 5.

Polissage disques diamantés SiC	Abrasif (mesh)	Temps de polissage (secondes)	
	120	20	
	220	40	
	Chanfreinage du bord extérieur		
	600	80	
	1200	120	
Polissage suspension diamantée	6µm	180	
	3µm	300	
Polissage vibratoire	Silice colloïdale	16h	

Tableau 5: Décriptif du mode opératoire de polissage.



Figure 16: Aspect d'un échantillon; A, en sortie de HIP; B, après un polissage double face; C, grossissement sur le chanfrein de l'échantillon.

Après l'application de ce protocole de polissage, les échantillons pourront être soumis aux caractérisations microscopiques et optiques. L'épaisseur des échantillons après le protocole de polissage est de environ 1.4mm

5 Caractérisations microstructurales

Après le polissage, les céramiques vont pouvoir subir des observations microscopiques visant à définir les configurations microstructurales qui leurs sont propres. Ces observations sont composées d'une caractérisation classique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB, SEM [Scanning Electron Microscope]) en électrons secondaires (SEM-SE [Secondary Electron]). L'activité de luminescence propre à nos échantillons dopés en activateurs cérium nous permet également l'utilisation du mode cathodoluminescence (SEM-CL). Le cahier des charges de cette observation implique une approche spécifique de la préparation d'échantillon.

5.1 Microscopie Electronique à Balayage

L'observation conventionnelle de la microstructure d'une céramique polycristalline implique généralement une étape de révélation des joints de grain via un recuit. Cette étape génère un léger creusement des joints de grains par diffusion da matière et met ainsi en relief les grains, ce qui facilite la détermination de la taille de grain par les méthodes qui seront détaillées dans la suite de cette partie. La Figure 17 présente l'aspect d'une microstructure de YAG ayant subi un traitement thermique de révélation des joints de grain.



Figure 17 : illustrations de la révélation des joints de grain A ; Stevenson 2011 [7], B ; Spina 2012 [19]

Tant du point de vue de l'interaction électrons matières, que du point de vue optique (interaction photons-matière) la mise en relief des joints de grains va donc modifier le signal en y générant des contrastes qui ne sont pas dus à la chimie du matériau, mais à son état de surface. La technique de révélation des joints de grain est donc incompatible avec les observations réalisées dans le mode MEB-CL puisqu'elle génère un contraste, qui dans notre cas est parasite. La stratégie d'observation consiste ici, même dans le cas des observations SEM seules, à ne pas réaliser de traitement thermique de révélation des joints de grain. Sauf dans quelques cas qui seront spécifiés, l'intégralité des observations réalisées est donc faite sans traitement, sur les céramiques totalement dépourvues de variations topographiques, la rugosité de surface est considérée comme négligeable.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

Le contraste chimique étant nul d'un grain de YAG à un autre, la distinction de ceux-ci se fait uniquement grâce au contraste cristallographique présent lors d'une observation SEM comme celle de la Figure 18. Afin d'améliorer la résolution des observations par microscopie, toutes les caractérisations ont été réalisées à très faible distance de travail, environ 3mm, et à une tension d'accélération de 3kV.



Figure 18 : contrastes cristallographiques au sein d'une céramique YAG n'ayant pas subi de traitement thermique de révélation des joints de grains.

La préparation des échantillons permet de garantir une observation par SEM dépourvue d'artefact. Néanmoins, cette stratégie peut engendrer une erreur de mesure sur la taille des grains, puisque deux grains voisins ayant une orientation cristallographique similaire pourront parfois être difficiles à différentier sur une observation SEM.

5.2 Calcul de la taille des grains.

La détermination de la taille de grain d'un matériau polycristallin est une opération pouvant se faire de diverses manières. En dehors des méthodes de traitement d'images, nous pouvons citer la méthode des aires et la méthode des interceptes. Dans notre cas, nous avons choisi de réaliser cette opération par la méthode des interceptes qui a été présentée dans la bibliographie par G. Bernard-Granger *et al* [20]. Cette méthode statistique vise à déterminer un diamètre moyen apparent des grains observés sur un cliché SEM. L'opération consiste dans un premier temps à déterminer le nombre d'intersections entre une droite de longueur définie et les joints de grains de la microstructure. La reproduction de cette étape jusqu'à un nombre conséquent de grains pris en compte, au moins 300 d'après G. Bernard-granger *et al* [20], permet d'avoir le diamètre apparent du matériau par l'application de la formule reportée dans l'équation (3). D'une façon générale, on peut dire que plus le nombre de grain pris en compte est conséquent, plus l'erreur de mesure est faible.

$$d = \frac{l}{\bar{x}}$$
Avec : (3)
$$d = \text{diamètre apparent } (\mu m)$$

$$\bar{x} = \text{moyenne du nombre de joint de grain par ligne}$$

• l = longueur réelle de la ligne (µm)

Cette première étape permet d'obtenir la taille de grain apparente. La taille de grain réelle peut être calculée en posant l'hypothèse de grains s'apparentant à des sphères parfaites de diamètre D qui sont coupées statistiquement à une certaine hauteur par le plan d'observation. Le calcul réalisé par G. Bernard-granger [20] montre que le rapport entre le diamètre apparent d et le diamètre réel D respecte la formule de l'équation (4).

$$D = \frac{\sqrt{6}}{2}d \approx 1.2d$$
Avec :
(4)

D= diamètre réel (μm)

5.3 SEM cathodoluminescence (SEM-CL)

Outre la caractérisation conventionnelle des microstructures par SEM en électrons secondaires, l'activité de luminescence des échantillons étudiés a également été observée par SEM Cathodoluminescence. Ce mode d'observation spécifique consiste à observer l'émission photonique d'un échantillon soumis à un bombardement électronique. Ce bombardement électronique génère l'arrachement d'électrons dans les couches externes du cérium, ce qui forme des paires électronstrous. La recombinaison radiative des paires électrons trous est à l'origine du phénomène de luminescence observé. Plus précisément, et de manière analogue à la photoluminescence, ce sont les recombinaisons électroniques des couches 5d vers les couches 4f qui sont la source de la luminescence constatée pour l'ion cérium (III). A la différence de l'application industrielle conventionnelle du YAG:Ce, le mécanisme d'émission de lumière n'est donc pas la photoluminescence mais la cathodoluminescence.

Dans le cas des matériaux élaborés dans le cadre de la thèse, l'origine de la cathodoluminescence a dans un premier temps été vérifiée à l'échelle macroscopique au sein d'une enceinte sous vide. L'excitation électronique s'est faite à une tension d'accélération de 10kV, pour une distance canon-cible d'environ 15mm. Le signal obtenu par cette excitation est reporté sur la Figure 19. Le spectre présenté correspond à l'émission issue de l'ion cérium (III), le signal de cathodoluminescence obtenu est donc bien propre à l'ion cérium présent dans le YAG.



Figure 19: vérification du spectre de cathodoluminescence d'un échantillon de YAG:Ce.

De manière conventionnelle, une caractérisation SEM-CL se fait dans un microscope électronique disposant d'un système dédié composé d'un système de détection de photon et d'un miroir spectral. Le système de détection est composé d'un guide de lumière couplé à un photomultiplicateur. Ce dispositif de collection et de conversion des photons, également appelé détecteur Everhardt Tornley, est présenté sur la Figure 20.



Figure 20 : Représentation schématique du détecteur Everhardt Tornley.

Le second élément du dispositif est le miroir spectral. Celui-ci agit comme un réseau de diffraction et permet ainsi d'acquérir le spectre d'émission du matériau observé. Il se localise au sein du microscope au-dessus de l'échantillon. Cependant, la présence du miroir spectral impose une forte contrainte sur la distance de travail effective. Cette configuration est problématique pour l'observation à « haute résolution » des matériaux élaborés. Une observation sur un SEM-CL dédié (Tescan) a été réalisée avec la collaboration du laboratoire INL. La configuration de l'observation ainsi que les résultats qui en sont issus sont reportés sur la Figure 21.



Figure 21 : Caractérisation par un SEM-CL dédié. A ; Configuration de la chambre du microscope, B ; spectre du signal Cathodoluminescence, C ; Cliché SEM-SE, D : cliché SEM-CL associé.

Le spectre de la Figure 21B est similaire à celui de la Figure 19 et est donc bien relatif à l'activité de luminescence du cérium trivalent. En revanche, la résolution du cliché de SEM-SE de la Figure 21C est nettement moindre par rapport au cliché la Figure 18, réalisé dans les conditions optimales définies précédemment (faible distance de travail, environ 3mm, tension d'accélération de 3kV). De plus, le cliché SEM-CL de la

Figure 21D ne permet pas d'observation pertinente de la luminescence. Ces défauts d'observations sont directement liés aux contraintes imposées par la présence du miroir spectral au sein du SEM, pour les raisons évoquées précédemment.

Afin de contourner les contraintes propres à un SEM-CL conventionnel, nous avons choisi de nous affranchir de la présence du miroir spectral. Pour cela, un SEM conventionnel (Zeiss Supra 55) agrémenté d'un détecteur Everhard Thornley a été utilisé. Le respect des conditions d'acquisitions optimales nous a permis d'obtenir une résolution suffisante pour les microstructures propres aux échantillons élaborés. Des exemples de caractérisations pour une poudre et une céramique sont reportés sur la

Figure 22.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales



Figure 22 : Exemple de caractérisations SEM-SE et SEM-CL associées pour : A ; un agglomérat de poudre, B ; une céramique.

Les travaux de Sieber [21] permettent d'appréhender les différents mécanismes intervenants dans la caractérisation SEM-CL. La formule de Grün reportée sur l'équation (5) décrit la relation entre la profondeur de pénétration des électrons avec la tension d'accélération des électrons incidents. La profondeur de pénétration correspond à la profondeur à partir de laquelle l'électron incident n'a plus suffisamment d'énergie pour générer une paire électron-trou, nécessaire au mécanisme de cathodoluminescence. A forte tension d'accélération, la résolution spatiale (en Z) d'une observation MEB diminue. Elle peut ainsi varier de quelques dizaines de nm à 1µm à forte tension d'accélération.

$$Rp(\mu m) = \frac{4.75 \times 10^{-2} \times E_0^{1.75}}{\rho}$$
Avec: (5)

- Rp profondeur de pénétration des e⁻ (μm)
- E₀ (keV)
- ρ masse volumique (g.m⁻³)
Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

Dans le cas du YAG:Ce, à une tension d'accélération de 3kV, la profondeur maximale de pénétration des électrons dans la matière est de 68nm. La résolution spatiale (diamètre du faisceau électronique) des observations dans les conditions expérimentales optimales est de 1nm.

5.4 Caractérisations par Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Des observations ont été réalisées par Microscopie Electronique en Transmission (MET, TEM [Transmission Electron Microscope]) sur les poudres et les céramiques.

La préparation des poudres s'est faite par dilution dans de l'éthanol. Un passage aux ultra-sons a été réalisé afin de réduire au maximum la présence d'agglomérats. Après cela, une goutte de suspension est déposée sur une grille de microscopie en Cu/C puis séchée avant d'être observée. Pour les céramiques, des lames ont été prélevées par scie à fil avant d'être abrasées par un polissage conventionnel puis un polissage concave. Pour finir, un polissage ionique au PIEPS (Precision Ion Polishing System) a été appliqué à faible tension d'accélération.

5.5 Secondary ion mass spectroscopy (SIMS)

Le SIMS est une technique analytique destructive dont le principe de fonctionnement repose sur la caractérisation par spectrométrie de masse des ions secondaires issus d'un bombardement de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires comme présenté sur la Figure 23.



Figure 23 : Interaction entre un faisceau d'ions primaire et la surface d'un échantillon massif.

A la suite du bombardement ionique, une partie de la matière abrasée subie une ionisation. Les ions secondaires, ainsi que les molécules ioniques secondaires issues d'une recombinaison d'ions, issus du bombardement ionique sont acheminés vers un spectromètre de masse par le biais d'une différence de potentiel. La spectrométrie de masse des ions secondaires permet, grâce à leur masse molaire spécifique, de remonter à la nature chimique élémentaire, moléculaire et isotopique des ions ou molécules ioniques observés. L'efficacité d'ionisation de l'élément ciblé est fonction de la nature de l'ion primaire de la tension d'accélération du faisceau incident ainsi que de l'angle d'attaque de ce faisceau. De plus, cette efficacité dépend également de la sensibilité de l'élément considéré au faisceau primaire. Dès lors qu'il permet l'observation à très haute sensibilité (quelques ppm pour certains éléments) le SIMS a été utilisé dans la cadre de la problématique de la thèse afin de localiser les ions Cérium au sein des différentes microstructures élaborées. Grâce à une collaboration avec le Laboratoire d'étude des Matériaux Extraterrestres (LEME), membre du Muséum National d'Histoire

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

Naturelle (MNHN), nous avons utilisé un dispositif nano-SIMS n50 produit par l'entreprise CAMECA. Cet appareil permet une observation spatiale de la composition chimique à la surface d'un échantillon sur des zones de quelques dizaines de μ m².

6 Caractérisations optiques

La caractérisation des propriétés optiques d'une céramique transparente est une étape cruciale dans le développement d'un matériau pour usage optique. Ces mesures permettent d'appréhender les propriétés d'absorbance, de réflexion, et de transmission d'une céramique optique. En amont des propriétés spectroscopiques, ce sont en effet les propriétés optiques qui définissent le domaine d'utilisation de la céramique élaborée. Une céramique présentant un nombre important de centres de diffusion sera inappropriée pour produire un faisceau condensé, et réciproquement, une céramique en étant dépourvue ne sera pas pertinente pour générer une lumière diffuse.

6.1 Définitions

Comme cela vient d'être énoncé, les propriétés optiques rassemblent des notions telles que la réflexion, l'absorption et la transmission. Il convient d'éclairer le lecteur sur les définitions propres aux notions abordées. Nous nous limiterons ici aux interactions optiques se déroulant au sein d'une céramique polycristalline isotrope, telle que le YAG. Pour des céramiques anisotropes, il faudra veiller à considérer le phénomène de biréfringence.

Lorsqu'un faisceau optique rencontre un matériau, une partie de la lumière est alors renvoyée par le phénomène de réflexion. La quantité de lumière réfléchie dépend de l'état de surface du matériau et de son indice de réfraction. La réflexion totale (R_T) se définit comme la somme de la réflexion spéculaire (R_s) et de la réflexion diffuse (R_D). Le protocole de polissage réalisé nous permet de nous affranchir de la contribution liée à l'état de surface du matériau, pour considérer uniquement la réflexion spéculaire. La réflexion spéculaire peut être définie comme une réflexion sans mécanisme de diffusion de surface, l'angle d'incidence est alors identique à l'angle de réflexion (θ_1 sur la Figure 24). Ainsi, pour un matériau considéré ayant des surfaces théoriquement parfaitement planes et dépourvues de phase secondaire diffusante, la réflexion totale (pour les 2 surfaces du matériau) se limite à la réflexion spéculaire, qui peut être déterminée par l'équation (6) avec l'indice de réfraction n du YAG et l'indice de l'air pris égal à 1.

$$R_{T} = R_{s} + R_{d}$$

$$R_{s} = \frac{(n-1)^{2}}{n^{2} + 1}$$
(6)

Au cœur du matériau, l'atténuation de la transparence d'un matériau isotrope est gouvernée par la présence d'impuretés chimiques et phasiques, et de défauts qui vont donner lieu à de l'absorption, et de la diffusion. Les mécanismes d'interactions optiques venant d'être énoncés respectent la loi de conservation présentés dans la Figure 24 et énoncés dans l'équation (7).



Figure 24 : loi ce conservation du flux optique d'après un schéma de Rubat Du Merac et al. [22].

$$I_0 = R_T + A + TFT \tag{7}$$

Du fait de la présence d'espèces diffusantes dans le matériau, deux critères de transmission doivent être distingués : la lumière transmise directement par le matériau (Real In-line Transmission, RIT) et la lumière transmise après avoir été diffusée. Dans ce contexte, la lumière transmise est donc la somme du RIT et de la lumière diffuse, et est notée TFT (Total Forward Transmission). Pour les caractérisations optiques, les deux critères de la transmission optique sont donc le RIT, et le TFT.

6.2 TFT et RIT.

La mesure des deux critères principaux de la transparence est réalisée au sein d'un spectrophotomètre. Dans le cadre de l'étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre Jasco V600. Deux montages distincts permettent d'obtenir les valeurs du RIT et du TFT. Les mesures sont réalisées dans le domaine optique étendu, de 350 à 800nm. Le RIT et le TFT se mesurent par deux montages représentés sur la

Figure 25.





Figure 25 : montages optiques des mesure du RIT et du TFT

Pour la mesure du RIT, l'angle solide de collection est de 0.5°, et permet donc de collecter seulement la lumière transmise sans déviation par l'échantillon. Dans le cas de la mesure du TFT, la présence d'une sphère d'intégration permet de collecter l'intégralité de la lumière transmise par l'échantillon. Afin d'assurer la lisibilité des résultats de caractérisation, les valeurs du TFT et du RIT à la longueur d'onde de 600nm sont rapportées pour une épaisseur théorique de 1mm selon l'équation (8).

$$T_e = T_{max} \left(\frac{T_x}{T_{max}}\right)^{e/x}$$

Avec :

(8)

(9)

- T_e = transmission pour l'épaisseur e (ici 1mm)
- T_{max} = transmission théorique maximale, = 1-R_s=0.84
- T_x = transmission mesurée d'un échantillon d'épaisseur x

Les configurations propres à ces mesures génèrent des pertes par les bords de l'échantillon. Ces pertes sont assimilées à de l'absorption dans les résultats de mesures, comme cela est présenté dans l'encadré de la page 129.

6.3 Modélisation de l'influence des phases secondaires

Au-delà de la perte obligée de transmission optique due à la réflexion spéculaire, les valeurs du RIT et du TFT dépendent très largement du degré de densification et de qualité phasique intrinsèque du matériau. Les études théoriques développées par de nombreux contributeurs [20], [23], [24] permettent de modéliser la diffusion d'une onde électromagnétique par une inclusion. L'exploitation de ces contributions volumiques propre à chaque inclusion nous permet de modéliser l'influence des phases secondaires de diverses natures sur les propriétés optiques.

L'atténuation des propriétés optiques respecte la loi de Beer-Lambert reportée dans l'équation (9).

$$I = I_0 \exp(-\alpha_{ext} e)$$

Avec :

• I=intensité lumineuse observée

1

- I₀=intensité lumineuse incidente
- α_{ext}= coefficient d'atténuation
- e= épaisseur

Dans le cas d'atténuations multiples, dues à la fois à la présence d'alumine et de porosités, l'atténuation pourra alors s'exprimer comme sur l'équation (10).

$$I = I_0 \exp\left(-(\alpha_{porosit\acute{e}s} + \alpha_{alumine})e\right)$$
(10)

Le coefficient d'atténuation des deux types d'hétérogénéités supposées sphériques de notre étude peut être précisé :

PorositésAlumine
$$\alpha_{porosités} = NC_{sca porosités}$$
 $\alpha_{alumine} = NC_{sca alumine}$ ou bienou bien $\alpha_{porosités} = \frac{p_{porosités}}{4/3}\pi r_{porosités}^3} C_{sca porosités}$ $\alpha_{alumine} = \frac{p_{alumine}}{4/3}\pi r_{alumine}^3 C_{sca alumine}$

Avec :

- N= nombre d'inclusions par unité de volume
- C_{sca}= coefficient de diffusion, section efficace d'un pore seul ou d'une particule d'alumine
- r= rayon de l'inclusion
- p = volume global des pores ou alumine

La connaissance des termes définis précédemment peut permettre le calcul d'un RIT modélisé. La détermination du volume et de la distribution de chaque type d'inclusions est faite par exploitation des clichés microstructuraux issus des observations par microscopie électronique. Via une étape de seuillage et de comptage avec une répartition par taille nous avons pu obtenir une distribution expérimentale des rayons, *r_{porosités}* et *r_{alumine}* des inclusions supposées sphériques, ainsi que les fractions volumiques associées de pores et d'alumine. Pour finir, le logiciel libre Mie Plot, développé par Philip Laven, a été utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion moyen C_{sca porosité} pour la distribution des pores et C_{sca alumine} pour la distribution de l'alumine en y associant un rayon moyen. Grâce aux opérations précédentes, nous avons pu déterminer, à partir de l'observation d'une microstructure d'un matériau réel, une valeur modélisée du RIT du matériau étudié que nous avons pu comparer avec la mesure réelle du RIT.

7 Caractérisations spectroscopiques

La caractérisation des matériaux luminescents requiert des montages optiques et spectroscopiques mettant en œuvre une instrumentation spécifique. Dans les travaux réalisés, nous nous intéressons aux propriétés d'absorption et d'émission de lumière, aux temps caractéristiques de déclin de luminescence ainsi qu'aux rendements quantiques de luminescence. Les dispositifs d'acquisition des caractérisations spectroscopiques sont généralement composés des éléments suivants : une source de lumière excitatrice, un système d'analyse spectral, un système de détection et un dispositif de traitement du signal. Chacun de ces éléments peut présenter des singularités notables selon le type, la justesse et la résolution de la caractérisation envisagée.

Les sources de lumières excitatrices sont soit des lampes spectrales ou large bande (Xenon, Tungstène, halogène) ou des LEDs, soit des lasers continus (saphir, titane, argon ...) ou à impulsion (YAG:Nd ...). Sans rentrer dans des précisions ici peu pertinentes, les lampes émettent généralement en bande large. Ces lampes largement polychromatiques sont souvent utilisées en association avec des monochromateurs afin d'exciter, à une longueur d'onde définie, les matériaux luminescents. Les sources laser quant à elles émettent à une longueur d'onde fixe (pouvant potentiellement être doublée ou triplée). On utilise également pour les largeurs de bande fine des lasers à semi-conducteurs couplés à des fibres dopées par des ions terres rares.

L'analyse spectrale est une étape qui consiste à caractériser les rayonnements absorbés ou émis par le matériau. Cette étape repose sur l'utilisation de monochromateurs munis de réseaux diffractant le rayonnement lumineux.

Le système de détection, pour les caractérisations envisagées, repose sur l'utilisation d'un photomultiplicateur ou d'une camera CCD (Charge-Coupled Device). Le principe de fonctionnement d'un photomultiplicateur repose sur la conversion via une photocathode, d'un photon en un photoélectron puis d'une amplification du signal par le biais d'un tube photomultiplicateur. L'efficacité quantique de la photo-conversion dépend de l'énergie du photon incident, sa longueur d'onde définie donc l'énergie du signal en sortie du photomultiplicateur. Une caméra CCD est composée de barrettes de semi-conducteurs de Si. La répartition surfaciques (notion de pixel) et la sensibilité du semi-conducteur définissent la sensibilité et la résolution de la caméra CCD.

Les dispositifs de traitement du signal utilisés sont souvent propres à des logiciels développés au sein des laboratoires ou bien fournis avec les instruments. Cette partie de la chaîne d'acquisition ne sera pas détaillée.

Comme nous venons de le voir, les différents éléments des dispositifs d'acquisitions peuvent présenter de nombreuses singularités. Pour chaque caractérisation, nous préciserons donc les caractéristiques techniques utilisées. Les spectres seront corrigés compte tenu de la réponse spectrale de la chaine d'acquisition.

7.1 Spectroscopie d'absorption et d'excitation/émission

La caractérisation d'absorption se fait au sein d'un spectrophotomètre. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre PerkinElmer Lambda 900. Celui-ci détermine, l'absorbance de l'échantillon dans le domaine spectral souhaité. La mesure est classiquement reportée comme densité optique (DO), notion de photographie similaire à l'absorbance. Les formules génériques de la mesure d'absorbance sont reportées dans l'équation (12) ci-dessous.

$$A = DO = -\log_{10} T$$
Avec : (12)

• T= Transmittance = I/I₀

L'absorbance diffère selon la matrice hôte, les impuretés, la concentration en ions luminescents dans le matériau et le domaine spectral observé. Dans notre problématique, cette mesure nous permet d'identifier les domaines spectraux dans lesquels les ions absorbent un rayonnement incident.

Les spectres d'émission/excitation fonctionnent tout deux sur un principe identique et dans la mesure où ils s'opèrent quasiment dans les mêmes conditions, ils sont souvent associés. Dans notre cas, les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre Edinburgh FS5. L'excitation du matériau est faite par une lampe à bande large filtrée par un monochromateur.

Le spectre d'émission permet d'observer l'évolution spectrale du, ou des, mécanisme de désexcitation radiatif. Lors de cette caractérisation, également appelé Photo Luminescence (PL), la mesure est réalisée à longueur d'onde d'excitation fixe, généralement fixée au maximum d'absorption, et on observe l'évolution spectrale de l'intensité d'émission. Dans le cas d'un YAG:Ce, le maximal théorique de l'excitation se situe à une longueur d'onde d'environ 455nm. Il est pertinent et nécessaire, en amont de l'acquisition d'un spectre d'émission, de réaliser un spectre d'excitation grossier afin de déterminer la valeur expérimentale du maximum d'excitation. Pour la mesure du spectre d'excitation, Photo Luminescence Excitation (PLE), la longueur d'onde du rayonnement excitateur varie grâce au déplacement du monochromateur pendant l'acquisition du spectre. Le système d'analyse est quant à lui fixé généralement à la valeur maximale de l'émission par un second monochromateur ou bien par un filtre interférentiel. Dans le cas d'un co-dopage de luminescence, il faut veiller à fixer une longueur d'onde d'émission afin qu'elle ne corresponde qu'à une seule espèce. Celle-ci peut alors être fixée sur le bord de la bande d'émission de l'ion ciblé.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales



Figure 26 : schéma de principe de l'acquisition des spectres d'émission/excitation.

7.2 Mesure des rendements quantiques

D'un point de vue général, le rendement quantique correspond au rapport entre le nombre de photons émis par rapport au nombre de photons absorbés par les ions luminescents ou les impuretés absorbantes. Cette mesure permet donc d'estimer l'efficacité de conversion des matériaux élaborés, ce qui est particulièrement important dans notre problématique. En effet, comme cela a été abordé dans l'introduction générale, nous cherchons ici à comprendre les mécanismes physico-chimiques régulant les mécanismes de luminescence, dans le but d'optimiser l'efficacité des dispositifs d'émission de lumière.

Cette mesure est réalisée à l'aide d'un dispositif d'excitation à longueur d'onde fixe, dans notre cas, une diode laser émettant à λ =450nm avec une largeur de bande de #2nm et un système de détection composé d'une caméra CCD et d'un logiciel de traitement de données. L'excitation du matériau à caractériser s'opère au sein d'une sphère intégrante dont l'intérieur est recouvert d'un matériau à haut coefficient de réflexion, dans notre cas, du nitrure de bore. La réponse spectrale de la sphère intégrante est prise en compte dans la mesure de rendement dont le principe est reporté dans la Figure 27. Cette mesure se fait en deux temps. Dans un premier temps, on enregistre l'intensité de la lumière excitatrice seule, notée La. Après avoir placé le matériau à caractériser au centre de la sphère intégrante, nous pouvons collecter la lumière issue de l'échantillon excité. Cette lumière peut être scindée en deux catégories : L_b, qui correspond à la lumière appartenant au domaine spectral de l'excitation, qui n'a donc pas été absorbée par l'échantillon, et P_e, qui correspond au domaine propre à la photoluminescence.



Figure 27 : principe de mesure et d'exploitation du rendement quantique

Le rendement quantique de luminescence est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis (P_e) par le nombre de photons absorbés par le dopant et la matrice (P_a) comme explicité dans l'équation (13).

$$\eta = \frac{P_e}{P_a} = \frac{P_e}{L_a - L_b} \tag{13}$$

Les pertes de rendement sont liées à des effets d'extinctions, également appelés quenching. Le quenching peut être dû à plusieurs mécanismes. Dans le cas d'une concentration trop importante locale du Ce³⁺, générant des transferts d'énergie non radiatifs des ions Ce³⁺ entre eux, on parle généralement d'extinction de concentration (concentration quenching). L'absorption potentielle par du Ce⁴⁺ qui n'émet pas ensuite est également une forme d'extinction par absorption non radiative. Pour finir, des désexcitations non radiatives peuvent se produire lorsque le Ce³⁺ absorbe mais se désexcite sans émettre à cause de la présence de niveaux d'énergie intermédiaires apportés par des impuretés proches.

Comme nous venons de le voir, l'efficacité d'un matériau luminescent se caractérise par des mesures de rendement quantique, qui permettent d'observer indifféremment l'ensemble des phénomènes d'extinctions présents lors d'excitation/émission.

7.3 Spectroscopie résolue en temps, déclin de luminescence

Comme nous l'avons vu précédemment, l'excitation d'un ion luminescent de son niveau d'énergie fondamental (E_1) à un niveau énergétique supérieur, l'état excité (E_2), entraine le mécanisme de désexcitation radiatif décrit dans la Figure 28. L'évolution temporelle de ce mécanisme décrit sur la Figure 28B s'observe expérimentalement sur la mesure de déclin de luminescence. Le temps caractéristique de ce déclin est le temps de vie, τ , qui représente la durée moyenne durant laquelle l'ion observé reste dans son état excité.



Figure 28: A ; niveau énergétique en jeu dans le processus d'excitation-émission, B ; équation de déclin de luminescence.

Dans un matériau non parfait, la présence de mécanismes de désexcitation non radiatifs, notamment vers les impuretés chimiques, fait que la désexcitation ne s'accompagne pas toujours de l'émission de photons. Les différents environnements de l'ion considéré peuvent légitimement nous amener à modéliser le déclin de luminescence par une somme d'exponentielles. Les déclins expérimentaux prennent la forme de celui présenté sur la Figure 29. La correspondance entre le déclin théorique et expérimental est faite par l'application d'une fonction « exp decay » sous Origin.



Figure 29 : Correspondance (fit) entre déclin théorique et expérimental.

7.4 Spectroscopie photo-électronique X (XPS)

A La suite du bombardement de la surface d'un matériau par des rayons X, une partie des électrons de cœur des premières couches atomiques est arrachée. Le spectre en énergie de l'émission électronique est caractéristique de la nature chimique du matériau observé. Bien que cette mesure permette d'accéder au niveau de valence électronique des éléments du matériau observé, nous verrons que pour cette étude, la faible profondeur d'interaction (quelques nanomètres) réduit considérablement sa pertinence.

7.5 Absorption des rayons X, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)

La technique XANES repose sur l'absorption des rayons X. L'énergie du faisceau X est suffisante pour engendrer une transition électronique entre des niveaux proches du cœur et les niveaux des couches externes. Les énergies d'absorption propres aux transitions électroniques observées sont caractéristiques de l'état de valence des ions considérés. Cela permet de quantifier à l'échelle macroscopique la répartition entre les différents états de valence de l'ion cérium dans les différents matériaux étudiés au cours de ces travaux. Les quantifications sont réalisées à partir de la correspondance d'un spectre expérimental par rapport aux spectres de références des ions Ce(III) et Ce(IV). Dans notre cas, les références présentées dans la Figure 30 sont issues d'un monocristal de YAG:Ce et d'un acétate de cérium dans le cas du Ce(III) et d'une poudre de CeO₂ dans le cas du Ce (IV). Les spectres de ces références utilisés sont en correspondance avec ceux issus de la bibliographie [25]– [27].



Figure 30 : A, Spectres Xanes propres au Ce(III) et Ce(IV) issus de Takahashi et al [26], B, spectres de référence de l'étude.

Contrairement au XPS, le XANES est une mesure en transmission, elle ne se limite donc pas à la surface du matériau analysé. Les caractérisations ont été réalisées à l'ESRF. Les mesures ont été réalisées en collaboration de Géraldine Dentelle, de l'institut Néel situé à Grenoble.

8 Conclusions

Ce chapitre nous a permis d'introduire les propriétés usuelles de la poudre de travail, les techniques d'élaboration des céramiques ainsi que les techniques physico-chimiques et spectroscopiques utilisées pour la caractérisation des matériaux élaborés. Les poudres produites par Baikowski présentent une taille de particules d'environ 130 nm et une haute pureté chimique et phasique. Les procédés de mise en forme et de frittage sélectionnés permettent de garantir une bonne répétabilité lors de l'élaboration des céramiques transparentes. La stratégie d'élaboration sélectionnée, qui se distingue notamment par une absence d'additif de frittage, un polissage très rigoureux et une absence de traitement thermique de révélation. Pour finir, les méthodes propres aux caractérisations optiques et spectroscopiques ont été définies.

Pour répondre à la problématique de cette thèse, les mesures de rendement quantiques sont particulièrement pertinentes. Après l'élaboration de céramiques transparentes, nous pourrons, en observant les propriétés spectroscopiques venant d'être décrites, définir les environnements microstructuraux les plus favorables aux propriétés spectroscopiques.

Références bibliographiques chapitre 2 :

- [1] D. Bernache-Assollant and J.-P. Bonnet, "Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide," *Tech. l'ingénieur Fondam. en Chim.*, vol. 33, no. 0, p. 20, 2005.
- [2] B. Ma, T. Lu, W. Zhang, N. Wei, Z. Lu, X. Chen, and Y. Shi, "Microstructural sintering evolution and sintering parameters optimization of the silica-doped Nd: YAG ceramics using the co-precipitated raw powder," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 8, pp. 2403–2412, 2015.
- [3] L. Wang, L. Mei, G. He, J. Li, and L. Xu, "Preparation of Ce: YAG glass-ceramics with low SiO2," J. Am. Ceram. Soc., vol. 94, no. 11, pp. 3800–3803, 2011.
- [4] R. Boulesteix, A. Maître, J. F. Baumard, C. Sallé, and Y. Rabinovitch, "Mechanism of the liquidphase sintering for Nd:YAG ceramics," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 31, no. 5, pp. 711–715, 2009.
- [5] S. H. Lee, E. R. Kupp, A. J. Stevenson, J. M. Anderson, G. L. Messing, X. Li, E. C. Dickey, J. Q. Dumm, V. K. Simonaitis-Castillo, and G. J. Quarles, "Hot isostatic pressing of transparent nd:Yag ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 7, pp. 1456–1463, 2009.
- [6] S. Kochawattana, A. Stevenson, S. H. Lee, M. Ramirez, V. Gopalan, J. Dumm, V. K. Castillo, G. J. Quarles, and G. L. Messing, "Sintering and grain growth in SiO2doped Nd:YAG," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 28, no. 7, pp. 1527–1534, 2008.
- [7] A. J. Stevenson, X. Li, M. A. Martinez, J. M. Anderson, D. L. Suchy, E. R. Kupp, E. C. Dickey, K. T. Mueller, and G. L. Messing, "Effect of SiO2 on Densification and Microstructure Development in Nd:YAG Transparent Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 94, no. 5, pp. 1380–1387, 2011.
- [8] Z. Lu, T. Lu, N. Wei, W. Zhang, B. Ma, J. Qi, Y. Guan, X. Chen, H. Wu, and Y. Zhao, "Effect of air annealing on the color center in Yb:Y3Al5O12transparent ceramics with MgO as sintering additive," Opt. Mater. (Amst)., vol. 47, pp. 292–296, 2015.
- [9] T. Zhou, L. Zhang, Z. Li, S. Wei, J. Wu, L. Wang, H. Yang, Z. Fu, H. Chen, D. Tang, C. Wong, and Q. Zhang, "Toward vacuum sintering of YAG transparent ceramic using divalent dopant as sintering aids: Investigation of microstructural evolution and optical property," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 3, pp. 3140–3146, 2017.
- [10] T. Zhou, L. Zhang, S. Wei, L. Wang, H. Yang, Z. Fu, H. Chen, F. A. Selim, and Q. Zhang, "MgO assisted densification of highly transparent YAG ceramics and their microstructural evolution," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 2, pp. 687–693, 2018.
- [11] G. De With and J. E. D. Parren, "Translucent Y3Al5O12 ceramics: Mechanical properties," *Solid State Ionics*, vol. 16, no. C, pp. 87–93, 1985.
- [12] H. Yang, X. Qin, J. Zhang, J. Ma, D. Tang, S. Wang, and Q. Zhang, "The effect of MgO and SiO2codoping on the properties of Nd:YAG transparent ceramic," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 34, no. 6, pp. 940–943, 2012.
- [13] Y. Li, S. Zhou, H. Lin, X. Hou, W. Li, H. Teng, and T. Jia, "Fabrication of Nd : YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids," *J. Alloys Compd.*, vol. 502, no. 1, pp. 225–230, 2010.
- [14] D. B. Assolant, "Chimie-Physique du frittage , Hermes Science Publications." .
- [15] C. Herring, "Diffusional viscosity of a polycristalline ceramic," J. Appl. Phys., vol. 21, pp. 437–445, 1950.
- [16] J. M. Hausonne, B. James L., P. Bowen, and C.-P. Carry, *Traité des matériaux #16, Céramiques et verres*. 2005.

- [17] R. L. Coble, "Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models," J. *Appl. Phys.*, vol. 32, no. 5, pp. 787–792, 1961.
- [18] G. C. Davies and D. R. H. Jones, "Creep of metal-type organic compounds—IV. Application to hot isostatic pressing," *Acta Mater.*, vol. 45, no. 2, pp. 775–789, 1997.
- [19] G. Spina, G. Bonnefont, P. Palmero, G. Fantozzi, J. Chevalier, and 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," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 32, no. 11, pp. 2957–2964, 2012.
- [20] G. Bernard-Granger, C. Guizard, and A. Addad, "Influence of co-doping on the sintering path and on the optical properties of a submicronic alumina material," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 5, pp. 1703–1706, 2008.
- [21] B. Sieber, "Cathodoluminescence Principes physiques et systèmes de détection Principes physiques et systèmes de détection," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2012.
- [22] M. Rubat Du Merac, H. J. Kleebe, M. M. Müller, and I. E. Reimanis, "Fifty years of research and development coming to fruition; Unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl2O4) spinel," J. Am. Ceram. Soc., vol. 96, no. 11, pp. 3341–3365, 2013.
- [23] R. Apetz and M. P. B. Van Bruggen, "Transparent alumina: A light-scattering model," J. Am. Ceram. Soc., vol. 86, no. 3, pp. 480–486, 2003.
- [24] Y. Kodera, C. L. Hardin, and J. E. Garay, "Transmitting, emitting and controlling light: Processing of transparent ceramics using current-activated pressure-assisted densification," *Scr. Mater.*, vol. 69, no. 2, pp. 149–154, 2013.
- [25] F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, and S. W. Chan, "Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy," *Surf. Sci.*, vol. 563, no. 1–3, pp. 74–82, 2004.
- [26] Y. Takahashi, H. Shimizu, A. Usui, H. Kagi, and M. Nomura, "Direct observation of tetravalent cerium in ferromanganese nodules and crusts by X-ray-absorption near-edge structure (XANES)," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 64, no. 17, pp. 2929–2935, 2000.
- [27] E. Janots, F. Bernier, F. Brunet, M. Muñoz, N. Trcera, A. Berger, and M. Lanson, "Ce(III) and Ce(IV) (re)distribution and fractionation in a laterite profile from Madagascar: Insights from in situ XANES spectroscopy at the Ce LIII-edge," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 153, pp. 134– 148, 2015.

Dans ce chapitre, nous cherchons à étendre au maximum les connaissances dont nous disposons sur les poudres commerciales fournies par Baikowski pour les travaux de thèse. Dans la mesure où les propriétés initiales de la poudre peuvent avoir un impact très significatif sur sa réactivité, les caractérisations réalisées dans ce chapitre nous aideront à maîtriser le processus de frittage et les propriétés de luminescence qui en résulteront. Dans un premier temps, nous observerons les caractéristiques morphologiques des poudres par des techniques de microscopie électronique en transmission. Nous verrons que la structure interne des particules observées présente des singularités que les caractérisations conventionnelles ne permettent pas de révéler. Afin d'identifier la nature phasique des hétérogénéités mises en évidence, des caractérisations par diffraction des rayons X seront ensuite réalisées. Les résultats précédents seront vérifiés par tomographie électronique haute résolution. Pour finir, les propriétés de conversion de lumière des poudres seront examinées par des mesures de cathodo-luminescence en transmission. Sauf mention contraire, toutes les caractérisations présentées dans ce chapitre sont relatives à une poudre commerciale de YAG:Ce dopée à 1% élaborée par Baikowski, dont le numéro de lot est 22365-F.

1 Caractérisations morphologiques par microscopie électronique en transmission.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que l'élaboration par la voie alun permet de générer des poudres aux propriétés spécifiques. Afin d'approfondir la connaissance usuelle des poudres de travail, nous avons réalisé des mesures en microscopie électronique en transmission, ce qui a permis d'observer la morphologie et l'homogénéité de la poudre. Pour réaliser ces observations, une faible quantité de poudre a été mise en suspension dans de l'éthanol. Après une dispersion aux ultrasons, une goutte de suspension est déposée sur une grille carbone-cuivre. Cette méthode de préparation est commune à l'ensemble des observations réalisées en microscopie électronique en transmission (STEM in SEM, STEM, TEM, TEM-HR) qui sont décrites par la suite. Chacune de ces techniques présentent des facilités de mise en œuvre et des résolutions qui leur sont propres.

1.1 Observations par STEM in SEM

Dans un premier temps, une visualisation par transmission au sein d'un microscope électronique à balayage (STEM in SEM) est réalisée grâce à un microscope Zeiss Supra 55 hébergé par le Centre Lyonnais de Microscopie (CLyM). Ces observations préliminaires sont reportées sur la Figure 1. Cette figure présente deux clichés issus de la même zone d'observation. La Figure 1A utilise un détecteur d'électrons secondaires, correspondant à une observation SEM conventionnel, donnant une information de surface. La Figure 1B utilise la transmission au sein d'un SEM (STEM in SEM). Dans ce mode d'observation, les électrons traversent l'échantillon, l'information collectée est donc représentative de l'homogénéité de l'ensemble du matériau observé. Des variations de densité peuvent donc potentiellement y être observées.



Figure 1: A; cliché MEB d'un ensemble de particules de poudres dispersées sur une grille de microscopie, B; même zone d'observation observée en STEM in SEM.

Le cliché de la Figure 1A rend compte de la chimie de surface des particules observées, l'information collectée permet d'appréhender la morphologie des particules. Sur la zone observée, nous retrouvons bien taille de particules caractérisées par granulométrie dans le chapitre 2, soit une taille moyenne des particules de 150nm. Le cliché de la Figure 1B, sur lequel l'information est collectée en transmission, permet de distinguer la présence de variations chimiques aux cœurs de certaines particules. La corrélation SEM/STEM in SEM permet d'affirmer que les hétérogénéités observées ne

sont pas dues à des éléments de surface. Ces hétérogénéités sont particulièrement discernables sur les particules les plus isolées, où il n'y a pas de superposition dans le champ d'observation. Sur le cliché de microscopie en transmission, on interprète les variations de contraste entre les différentes zones des particules de poudre comme des variations de densité. Le contraste clair relatif aux hétérogénéités est lié à une densité plus faible dans le matériau observé. A ce stade des caractérisations, nous pouvons simplement affirmer que les inclusions claires sont corrélables à des porosités ou à la présence d'une phase dont le numéro atomique moyen, Z_{inclusion}, est significativement moindre par rapport à celui du YAG.

1.2 Microscopie en transmission dite conventionnelle (STEM, TEM)

A la suite des observations préliminaire venant d'être présentées, la poudre a été caractérisée par Microscopie Electronique en Transmission (TEM) sur un microscope JEOL 2100F. L'utilisation d'un TEM conventionnel permet l'obtention d'image de meilleure résolution par rapport à une observation STEM in SEM. Les clichés TEM de la Figure 2 affinent significativement les observations précédentes.



Figure 2: clichés TEM présentant la structure propre aux particules de YAG:Ce issus du lot 22365-F

Sur les deux clichés TEM des Figure 2A et 2B, une grande quantité d'inclusions sphériques est observable. Nous pouvons noter une nette variation du contraste de certaines hétérogénéités par rapport à d'autres. Sur les deux clichés, des inclusions au contraste sombre sont accolées à des inclusions au contraste clair comme cela est observable sur les Figure 2A'et 2B'. Les inclusions semblent alors doubles ou triples, et perdent leur aspect sphérique, sans que cela ne soit dû à une superposition de plusieurs particules dans le champ d'observation.

Compte tenu de la spécificité de la poudre observée, notamment à cause de la présence du précurseur cérium, nous avons vérifié la répétabilité des observations précédentes sur d'autres poudres de YAG produites par le même procédé de synthèse. Le même type d'observation a donc été réalisé sur une poudre de YAG pur (lot 21641-F) et une poudre de YAG:Ce dopée à 0.1% (lot 22574-F). Les clichés TEM relatifs à ces deux poudres sont observables sur la Figure 3. La morphologie et la structure interne des deux poudres caractérisées sont strictement identiques à celles de la poudre dopée à 1%. De nouveau, nous observons des contrastes clairs et sombres ainsi que des inclusions regroupées par paires ou par triplets. La reproductibilité des observations permet de garantir la reproductibilité de la synthèse de la poudre de YAG par voie alun. Les différentes inclusions constatées sur l'ensemble des poudres observées semblent généralisables à l'ensemble des poudres de YAG issues d'une synthèse par voie alun.



Figure 3: séries de clichés TEM sur les poudres 21642-F, YAG pur et 22574-F, YAG:Ce 0.1%.

La complexité de la structure interne des différentes poudres observées nous a poussé à observer les inclusions à plus haute résolution.

1.3 Observations à haute résolution par HR-TEM

Le mode haute résolution d'un microscope électronique en transmission (HR-TEM) permet l'observation directe de la structure atomique de l'échantillon. Dans notre problématique, ce mode d'observation est particulièrement intéressant pour identifier la structure de la matière dans des zones d'intérêt telles que le volume des inclusions observées précédemment, l'interface entre le corps des particules et les inclusions ainsi que le corps des particules, composés à priori de YAG:Ce.



Figure 4: cliché haute résolution d'une inclusion non cristalline au sein d'une particule de YAG:Ce.

Sur le cliché de la Figure 4, nous observons distinctement l'interface entre une inclusion et le corps d'une particule de YAG:Ce. L'inclusion observée est d'aspect sphérique avec un diamètre d'environ 50nm. L'interface entre l'inclusion et le corps de la particule se présente sous la forme d'écailles. Cette inclusion ne semble pas présenter de structure phasique, elle laisse apparaitre le réseau cristallin en arrière-plan, qui est en cohérence avec l'orientation du réseau du corps de la particule. Une zone d'observation différente est reportée sur la Figure 5. Cette fois ci, l'inclusion observée présente une structure cristalline dont l'orientation est discernable. En raison du chevauchement des différentes couches, il est très délicat de déterminer la nature phasique de cette inclusion, quelle que soit la technique ou la méthode utilisée.



Figure 5: cliché haute résolution d'une inclusion cristalline au sein d'une particule de YAG:Ce.

Dans les travaux de Niu *et al* [1], les auteurs présentent les propriétés morphologiques d'une poudre élaborée par un procédé sol-gel . Les deux particules présentées dans la Figure 6 présente des inclusions au contraste clair. Bien que leurs dimensions soient différentes, l'aspect est similaire à ce que nous avons observé par TEM et HR TEM. Dans leur article, les auteurs ne font pas mention de ces inclusions.



Figure 6: Particules de YAG: 0.06Dy, 0.01Eu observées par HR-TEM par Niu et al [1]

Parallèlement à l'observation des inclusions, les clichés de la Figure 7 mettent en avant le haut degré de cristallinité du corps des particules, même aux abords des surfaces.



Figure 7: clichés haute-résolution présentant la morphologie du cœur et de la surface d'une particule de YAG:Ce.

Ce premier volet des caractérisations avancées nous a permis de définir l'état d'homogénéité des poudres de YAG issues d'une production par la voie alun, propre à Baikowski. Les résultats issus des caractérisations conventionnelles avaient montré une poudre dont la surface est homogène, la microscopie en transmission expose clairement la présence d'inclusions sphériques répondant avec différents types de contrastes, ce qui permet de présager une variation de la nature chimique entre ces inclusions. Des caractérisations complémentaires ont donc logiquement été réalisées afin d'identifier la nature de ces inclusions.

2 Caractérisations physico-chimiques

1. Observations phasiques dans les poudres

La microscopie en transmission nous a permis d'observer la présence d'inclusions au sein des particules de poudres. Conformément aux conclusions précédentes, ces inclusions sont assimilées : soit à des porosités, soit à des phases secondaires dont le numéro atomique moyen, Z_{inclusion}, est significativement moindre par rapport à celui du YAG. En complément des observations morphologiques précédentes, nous avons cherché à caractériser les phases constituant potentiellement les inclusions observées. Dans le cas d'absence de signal de la part de la sonde EDX, l'information collectée permet de mettre en avant la présence de porosités. Les mécanismes physicochimiques à l'origine de la génération de ces phases secondaires restant incompris malgré l'expertise de Baikowski, l'identification de la nature des inclusions observées dans les poudres permettrait d'améliorer la synthèse des poudres de YAG.

2.1 EDX

Dans un premier temps, des analyses par Energie Dispersive des rayons X (EDX) ont été réalisées au MEB et au MET. L'utilisation de la technique de STEM nous permet de corréler facilement les inclusions observées précédemment avec les cartographies élémentaires EDX.



Figure 8: Caractérisation par MEB EDX d'un agglomérat de poudre, A; cliché de surface de la zone observée au MEB, B; cliché STEM -MEB de la zone observée, C; cartographie EDX Al et Y sur cette même zone d'observation.

L'observation simultanée des clichés A et B de la Figure 8 nous permet d'observer la présence d'inclusions au contraste sombre au sein des particules comme cela a été fait précédemment. La cartographie EDX de la Figure 8C, nous permet d'observer la contribution atomique de l'aluminium et de l'yttrium sur cette zone d'observation. Une zone de surconcentration en aluminium est observable. Cette surconcentration en aluminium est corrélée à une sous concentration locale en yttrium et à une zone au contraste plus sombre au STEM. L'inclusion observée au STEM peut donc être mis en relation avec une sur concentration locale en aluminium. La phase chimique à l'origine du contraste est plus riche en Al et plus pauvre en Y que le YAG.



*Figure 9: Diagramme de phase Al*₂O₃-Y₂O₃ *par Fabrichnaya et al* [2].

L'observation du diagramme de phase Al₂O₃-Y₂O₃ de la Figure 9 permet de distinguer les différents scénarios physico-chimiques envisageables pour identifier la phase secondaire observée. Aucun composé autre que l'alumine n'est présent à gauche de la ligne correspondant au composé défini YAG au sein du diagramme binaire Al₂O₃-Y₂O₃. La présence d'un excès local d'aluminium sur l'épaisseur de la particule analysée peut donc être interprété comme la preuve d'une coexistence de la phase YAG avec de l'alumine Al₂O₃. La situation observée ici serait corrélable avec la présence d'une inclusion d'alumine au sein de la particule de YAG.

La Figure 10 présente une caractérisation EDX d'une autre zone d'observation. Sur cet agglomérat observé en STEM, Figure 10A, nous remarquons une série de zones hétérogènes mettant de nouveau en avant la présence d'inclusions. Les zones d'observations désignées par des flèches sont corrélables avec une configuration déficitaire en Al et Y sur les clichés EDX de la Figure 10B. Sur cette zone d'observation, les caractérisations EDX mettent en avant la présence de porosités.



Figure 10: Caractérisation EDX d'une poudre de YAG:Ce, A; cliché STEM, B; cartographie EDX de Al et Y

D'autres observations STEM EDX ont permis l'observation simultanée des deux types d'inclusions (porosité et alumine) précédemment décrites. La ligne de concentration reportée sur la Figure 11C et 7D permet d'observer les variations des rapports chimiques entre une zone assimilée à du YAG et les deux parties d'une inclusion double. La Figure 11A présente la zone caractérisée, une représentation schématique de la particule aux abords de la ligne de concentration est reportée sur la Figure 11B.





La ligne de concentration a été initialisée dans une zone homogène de la particule de YAG, elle traverse ensuite une première inclusion puis une deuxième qui lui est accolée puis retraverse une zone assimilée à du YAG sur le bord de la particule. Trois zones ont été distinguées le long de la ligne de concentration. Le début et la fin de la ligne de concentration correspond aux zones assimilées au YAG seul. La zone 1 correspond à l'inclusion jumelle de gauche et la zone 2 à l'inclusion jumelle de droite. Ces deux zones d'observations se recoupent dans le champ d'observation au niveau de leur interface. La variation du rapport stœchiométrique Y/Al nous renseigne les potentielles évolutions phasiques. L'observation se fait en transmission dans une particule en trois dimensions, on a donc dans les caractérisations EDX l'influence du YAG sur-jacent et sous-jacent (au premier et troisième plan). Toutefois, l'évolution du rapport Y/Al le long de la ligne de concentration varie suffisamment pour nous permettre d'identifier la nature phasique des inclusions observées. Sur Figure 11D, dans la zone 1, la valeur du rapport Y/Al est inférieure à la valeur propre à celui pris dans le domaine assimilé à du YAG, ce qui met en avant la coexistence de la phase YAG avec de l'alumine, comme cela est explicité dans le diagramme binaire de la Figure 9. La valeur du rapport stœchiométrique du domaine 2, hors de la zone d'interface avec le domaine 1, est équivalente à celle prise dans le YAG, ce qui ne donne aucune information sur une potentielle variation phasique. Néanmoins, la réduction du signal EDX observable sur la Figure 11C sur tous les éléments observés, y compris sur l'oxygène, peut être expliquée par un manque de matière local. Le domaine 2 peut donc être corrélé à la présence d'une porosité au sein de la particule.

Cette dernière série de mesure en STEM EDX nous a permis de distinguer trois zones différentes au sein des particules de YAG produites par voie Alun. Nous avons pu observer des zones sur stœchiométriques en aluminium, probablement sous la forme d'**alumine**, mais également des zones déficitaires corrélées à la présence de **porosités**. Ces inclusions sont contenues dans une matrice de YAG qui reste très majoritaire. La présence d'inclusions dans les particules de YAG est systématique. Afin d'identifier clairement la nature phasique des inclusions observées, des caractérisations par nano diffraction ont été réalisées sur les particules de poudres.

2.2 Nano diffraction

Les essais de nano diffraction ont été réalisés sur un TEM (JEOL JEM-2100 LaB6) de l'université de Lyon. Afin d'améliorer les probabilités d'observation de particules amincies, une lame mince a été extraite par FIB à partir d'un composite époxy-poudre de YAG:Ce. Cette technique nous a permis d'obtenir la zone d'observation reportée sur la Figure 12.



Figure 12: Lame FIB comprenant des particules de YAG:Ce dans une matrice époxy.

Malheureusement, aucunes des particules observées sur la lame mince n'a subi d'amincissement. Des essais de diffraction ont été réalisés sur des particules présentant des inclusions. Les contrastes sombres ont été particulièrement observés afin de potentiellement mettre en évidence la présence d'alumine. Deux types de sondes de diffraction ont été utilisés : SAD et NBD. Le diamètre de la zone impactée pour la sonde SAD est de 200nm contre 70 nm pour la sonde NBD. La caractérisation grâce à la sonde SAD nous a permis d'observer les taches de diffraction propres au YAG comme présenté sur la Figure 13.





N ^{os}	$d_{exp}(Å)$	d _{fiche YAG} (Å)	{hkl}
1	8.47	8.49	{110}
2	3.20	3.21	{321}

Figure 13: A; cliché TEM HR, B; cliché de diffraction propre à cette même zone d'observation; indexation du réseau réciproque et correspondance vis-à-vis du réseau du YAG (ICDD 33-0040)

L'indexation des clichés de diffraction a été réalisée par T. Douillard à partir d'une interface (Diff-Wshp) développée par T. Epicier du Centre Lyonnais de Microscopie (CLyM). Dans ce premier cas, sur une zone d'observation dont le diamètre est de 200nm, le réseau réciproque observé est attribuable au YAG comme cela été présenté dans la Figure 13.

L'utilisation de la sonde NBD a permis d'observer les inclusions avec une meilleure résolution spatiale. Les zones d'observation de la Figure 14 se focalisent sur l'observation d'une inclusion au contraste sombre avec un diamètre de sonde de 70nm.



Figure 14: A; cliché TEM HR d'une particule de YAG, B; cliché de diffraction associé à l'observation d'une inclusion au contraste sombre, C; indexation du réseau réciproque et correspondance vis-à-vis du réseau du YAG (ICDD 33-0040)

Le résultat de l'indexation fait de nouveau correspondre la zone d'observation au YAG. L'observation a été renouvelée plusieurs fois mais l'interprétation des résultats pointe systématiquement vers les plans cristallographiques du YAG. Durant les explorations par micro diffraction TEM, nous n'avons donc pas été en mesure d'observer d'autres phases que le YAG, malgré la présence systématique d'inclusions au contraste clair et sombre. Cela peut être expliqué par une épaisseur trop importante des particules observées et un défaut d'orientation des inclusions (sous réserve que celles-ci soient cristallines) que le tilt du microscope utilisé n'a pas permis de contourner. L'absence de cliché de diffraction attribuable aux inclusions ciblées ne permet pas de définir de façon catégorique l'état de ces inclusions. Nous ne sommes pas en mesure d'affirmer si les inclusions ont une structure amorphe, ou bien cristalline. Les observations ont permis d'affirmer que les inclusions au contraste sombre ne sont pas en épitaxie avec le YAG.

3 Tomographie électronique

La tomographie électronique repose sur une corrélation réciproque d'une série de clichés STEM pris à des angles d'observation variables. Les observations ont été réalisées sur un MET Titan hébergé par l'IRCE Lyon. Une série de 150 clichés STEM avec une variation d'angle de 2° a été utilisée pour reconstituer une image 3D. Cette caractérisation sur les poudres Baikowski permet de visualiser en trois dimensions la structure des poudres de YAG:Ce. Compte tenu de la difficulté opérationnelle des observations, les caractérisations ont été réalisées uniquement sur la poudre principale 21365-F. Pour améliorer la lisibilité des résultats, les inclusions ont été mises en relief via le logiciel « 3D slicer ».



Figure 15: A; cliché STEM du groupe de particules de YAG:Ce sélectionné pour l'observation, B; reconstitution 3D de la surface du groupe de particules, C; reconstitution 3D des gradients de densité au sein du groupe de particules, D; grossissement sur deux types d'inclusions de densité différente, E; grossissement sur une inclusion double composée de deux inclusions de densité différentes accolées l'une à l'autre.

Sur les clichés A, B et C de la Figure 15, l'orientation du groupe de particules a été conservée afin de préserver une bonne lisibilité. Sur les clichés de tomographie présentant la structure interne des particules (Figure 15C, D, E), les inclusions les moins denses ont été affichées en gris clair alors que les inclusions plus denses sont reportées en rouge. Cette définition des variations locales de densité a été faite grâce à l'observation des variations de contraste sur les clichés STEM initiaux. La comparaison des clichés A et C montre que certaines inclusions discernables en STEM ne le sont pas en tomographie, ce qui provient d'une légère perte de résolution lors de la reconstitution 3D du groupe de particules. De manière analogue, les ponts liant les particules entre elles sont un artéfact provenant de la résolution de la technique et de la reconstitution 3D. Les observations permettent de confirmer que les hétérogénéités observées ne sont pas dues à des défauts de surface. Conformément aux caractérisations par STEM in SEM, MET et MET-EDX, nous pouvons discerner différents types d'hétérogénéités de densité différentes au sein des particules de YAG:Ce. Le groupe de quatre particules sélectionnées (figure 11D et E) est représentatif, nous y observons la présence d'inclusions de faible densité isolées, d'inclusions plus denses également isolées, Figure 15D, et la présence d'inclusion double comme sur la Figure 15E. L'intégralité des résultats précédents est donc confirmée par les résultats obtenus par tomographie électronique. La morphologie des inclusions les moins denses est plutôt à tendance sphérique alors qu'elle peut aussi être un peu anguleuse pour les inclusions plus denses.

4 Cathodo-luminescence des poudres

Après avoir caractérisé en profondeur la structure interne des particules de YAG:Ce, nous nous intéresserons à l'influence des hétérogénéités observées sur les propriétés de luminescence des poudres. Grace au jumelage de la technique de STEM in SEM et du mode cathodo-luminescence, l'activité de luminescence propre à chaque grain de YAG peut être examinée en transmission au sein d'un MEB.



Figure 16: A; cliché STEM in SEM d'un agglomérat de poudre, B; cliché STEM in SEM CL du même agglomérat.

Les clichés A et B de la Figure 16 correspondent à un agglomérat observé respectivement en STEM in SEM et en STEM in SEM CL. Quelques zones au contraste différent sont observables sur des particules du cliché de la Figure 16A. Sur le cliché de la Figure 16B, on retrouve ces zones associées à des défauts non luminescents. Sur ce même cliché un ensemble de défauts non luminescents sont observables, sans que ces défauts soient tous corrélables à des hétérogénéités sur le cliché de MEB STEM. La différence de résolution et de sensibilité entre les modes d'observations propres aux deux clichés est à l'origine de ces variations expérimentales. La caractérisation par STEM CL nous permet d'affirmer que les inclusions ont une influence sur les propriétés de luminescence des poudres. En considérant l'absence de possibilité d'accueil du cérium qu'offre une porosité ou une inclusion d'alumine, nous pouvons logiquement affirmer que l'activité de luminescence propre à ces inclusions est nulle. Les résultats de cette dernière partie portant sur la cathodo-luminescence des poudres de YAG:Ce sont en accord avec les autres caractérisations (STEM, STEM EDX, TEM) développées dans ce chapitre. En dehors de la présence des inclusions, la luminescence des poudres observées est très homogène.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons significativement élargi les connaissances dont nous disposions sur les poudres issues de la voie alun, propre à Baikowski. Contrairement à ce que montraient les caractérisations conventionnelles développées dans le chapitre 2, la microscopie électronique en transmission nous permet d'affirmer que la structure interne des poudres est inhomogène, et ce malgré une structure externe ne présentant pas de défauts. Dans un premier temps, des inclusions ont été mises en évidence par des techniques de microscopie en transmission. Les caractérisations par EDX tendent à montrer que les inclusions peuvent être alternativement riches ou dépourvues d'aluminium, ce qui nous pousse à suspecter la présence d'alumine et de porosités au sein des particules. Les résultats obtenus par tomographie électronique confirment la présence de deux types d'inclusions dont la densité est différente. Malheureusement, la nature phasique des inclusions n'a pas pu être définie catégoriquement par les mesures de nano diffraction. Pour finir l'activité de luminescence de la poudre a été caractérisée à l'échelle des particules. Les variations du signal de cathodo-luminescence sur ces clichés confirme la présence d'inclusions, ce qui complète les résultats précédents et permet d'affirmer que ces inclusions observées ne contiennent pas de cérium luminescent. Malgré la mise en évidence de ces défauts à l'échelle nanométrique dans le matériau, les clichés MET haute résolution nous permettent de confirmer l'excellente qualité cristallographique du YAG, qui reste très majoritaire au sein des particules observées. En outre, nous avons constaté dans la bibliographie des défauts d'aspects similaires à ceux observés dans notre étude. Nous pouvons donc judicieusement nous questionner sur l'homogénéité structurelle des nano-poudres produites par d'autres procédés.

La mise en évidence d'hétérogénéités au sein des particules issues de la production industrielle propre à Baikowski permet de dire que des améliorations du procédé de synthèse sont envisageables. Les étapes de synthèse de cette poudre sont actuellement examinées afin d'identifier les modifications du processus d'élaboration des poudres susceptibles d'améliorer d'homogénéité et la qualité des poudres de YAG.

Références bibliographiques du chapitre 3 :

- [1] X. Niu, J. Xu, and Y. Zhang, "The spectroscopic properties of Dy³⁺ and Eu³⁺ co-doped Y₃Al₅O₁₂ (YAG) phosphors for white LED," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 25, no. 3, pp. 209–214, 2015.
- [2] O. Fabrichnaya, H. J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, and A. Navrotsky, "The assessment of thermodynamic parameters in the Al₂O₃-Y₂O₃ system and phase relations in the Y-Al-O system," *Scand. J. Metall.*, vol. 30, no. 3, pp. 175–183, 2001.

Chapitre 4 *Elaborations et caractérisations microstructurales et spectroscopiques*

L'élaboration d'une céramique transparente nécessite une parfaite maîtrise de l'ensemble des étapes d'élaboration définies dans le chapitre 2. Nous avons pu observer dans le chapitre précédent les propriétés physico-chimiques et structurales très spécifiques de la poudre de YAG:Ce utilisée. En amont de l'élaboration, la frittabilité de la poudre peut être estimée par l'observation de son comportement lors des mesures de dilatomètrie. Les variations de comportement d'une poudre à l'autre nous amènent à considérer des conditions optimales de frittage différentes. L'étape de frittage naturel doit particulièrement être adaptée à chaque poudre, afin de produire une microstructure propice à une densification lors du frittage sous contrainte. Une céramique de YAG:Ce 1%, élaborée à partir de la poudre ayant pour numéro de lot 23026-D103W, a été définie comme référence par rapport aux autres compositions. De plus, cette céramique est utilisée comme point de départ des variations microstructurales. Dans la fin de ce chapitre seront présentées les propriétés optiques et spectroscopiques de cette céramique de référence, et des différents matériaux élaborés à partir de celle-ci. Cette étude nous permet de mettre en évidence des hétérogénéités microstructurales ayant des impacts significatifs sur les propriétés d'absorption et d'émission de luminescence.
1 Optimisation des conditions de frittage

1.1 Influence de la chimie et de la mise en forme sur la frittabilité de la poudre

1.1.1 Variation du comportement au frittage

Le comportement au frittage des différentes poudres fournies par Baikowski a été observé par des mesures de dilatomètrie. Ces mesures nous permettent de suivre l'évolution du retrait et de la vitesse de densification lors du frittage, et ainsi de définir précisément les températures idéales lors du frittage naturel. Les évolutions de la vitesse de densification et de retrait pour trois différentes poudres atomisées (YAG pur, YAG:Ce 1%, YAG:Ce 2%) ont été reportées sur la Figure 1. Nous constatons une variation significative de la frittabilité des matériaux élaborés. La vitesse de densification maximale de la poudre de YAG:Ce 1% intervient à 1475°C et est largement supérieure aux deux autres poudres caractérisées. De plus, le retrait maximal de cette même poudre dans les mêmes conditions d'essai est supérieur d'environ 1.7% par rapport au YAG pur et d'environ 0.9% par rapport au YAG:Ce dopé à 2%. Ces variations de frittabilité peuvent êtres dues aux différences chimiques entre les poudres, mais également à des considérations liées à l'élaboration telles que la présence d'hétérogénéités microstructurales majeures, ou bien à des comportements différents lors de la mise en forme par atomisation, générant des variations de la pressabilité.



Figure 1 : dilatomètrie des poudres YAG:Ce 1%, YAG pur et YAG:Ce 2%

1.1.2 Variations liées à la mise en forme par atomisation

Suite aux variations de frittabilité venant d'être constatées, nous avons pu mettre en évidence des irrégularités liées à la mise en forme par atomisation. Des irrégularités ont initialement été constatées sur des poudres issues d'une mise en forme par un atomiseur de laboratoire de la marque Büchi, permettant la réalisation de petites quantités de poudres. Les granules produits par ce dispositif ne sont pas conformes au cahier des charges développés dans le chapitre 2. Les granules de la Figure 2B ont un diamètre moindre, par rapport aux granules issus de l'atomiseur conventionnel (Figure 2A) et ont des morphologies irrégulières.



Figure 2 : A ; granules de YAG:Ce 1% issues d'une atomisation industrielle , B ; granules issues d'une atomisation sur un dispositif de laboratoire Büchi.

Des irrégularités ont également pu être observées sur des poudres atomisées au sein du dispositif industriel, dans des conditions similaires. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 3, les conditions optimales pour la poudre de YAG:Ce 1% ne le sont pas pour des poudres ayant une autre composition chimique, comme par exemple une poudre de YAG:Ce 2%. Ces observations mettent en avant des conditions d'atomisation défavorables aux propriétés de pressabilité.



Figure 3: A ; granules de YAG:Ce 1 % issues d'une atomisation industrielle (LAB S1), B ;YAG:Ce 2% atomisés dans des conditions similaires.

Enfin, l'atomisation d'un mélange de poudre d'alumine et de YAG:Ce 1%, a mis en évidence un manque d'homogénéité de la suspension mère d'atomisation. Grâce aux observations SEM-CL de la Figure 4, nous pouvons observer une variation significative de la composition chimique des granules élaborés. Sur les deux clichés présentés, nous pouvons remarquer que certains granules sont presque totalement dépourvus d'alumine alors que d'autres présentent une répartition homogène de particules d'alumine et de YAG:Ce.



Figure 4 : clichés SEM-CL de granules issus d'un mélange de poudre d'alumine et de YAG:Ce 1%

Les variations liées à la mise en forme de la poudre qui viennent d'être soulevées entraînent des variations significatives de la densification des céramiques élaborées (cf Figure 1), ce qui aura évidemment un impact sur leurs propriétés optiques finales. Suivant les variations observées, chaque type de poudre nécessite un protocole d'élaboration optimisé spécifique (paramètres d'atomisation, température de frittage etc). Ce résultat nous a permis de fiabiliser l'élaboration des granules YAG:Ce 1% dans le cadre du projet. Dans des perspectives industrielles pour l'élaboration de lots de faibles quantités ou de compositions spécifiques, des études d'optimisation particulières seraient à mener pour fiabiliser l'ensemble de la production.

1.2 YAG:Ce 1%, de la poudre à la céramique polycristalline transparente.

Les différentes étapes retenues pour l'élaboration d'une céramique transparentes ont été décrites dans le chapitre 2. Dans cette partie, nous présenterons le suivi des propriétés microstructurales de la poudre de YAG:Ce 1% lors des différentes étapes de la densification à travers le frittage naturel et le frittage sous contrainte.

1.2.1 Suivi du Frittage naturel

Afin de vérifier expérimentalement la bonne frittabilité de la poudre de YAG:Ce dopée à 1%, nous avons appliqué plusieurs températures de frittage naturel. Les cycles thermiques comprennent d'abord une montée lente jusqu'à 600°C, afin de pratiquer un déliantage visant à évacuer progressivement les composants organiques introduits en amont du processus d'atomisation. Le cycle thermique appliqué est reporté dans la Figure 5. Celui-ci est composé de l'étape de déliantage, avec une montée en température de 1°C/min jusqu'à un palier de 1 heure à 600°C, puis d'une rampe de frittage, consistant classiquement en une montée en température de 5°C/ min suivi d'un palier de 5 heures à la température maximale. La température de frittage est définie comme la température maximale atteinte lors de cette étape. La descente en température est constituée d'une rampe de -20°C/min afin de limiter les effets de trempe.



Figure 5 : cycle thermique du frittage naturel.

Le frittage naturel a été réalisé aux températures de consignes de 1400, 1425, 1450, 1475 et 1500°C compte tenu du résultat de la dilatométrie. Le graphique de la Figure 6 présente l'évolution de la densité relative des céramiques élaborées en fonction de la température réelle du four déterminée à partir de la courbe de calibration du four. Le graphique de la Figure 6 présente une évolution croissante de la densité relative en fonction de la température de frittage, pour atteindre 99%. Comme mentionné précédemment, la réalisation des étapes suivantes de l'élaboration de céramique transparente nécessite l'obtention d'une céramique intermédiaire présentant uniquement des porosités fermées à l'issue du frittage naturel. Il est admis que cette configuration est obtenue à partir d'une densité relative d'environ 95%. En effet, les mesures de densité par la méthode d'Archimède ont montré des valeurs stables pendant la mesure uniquement pour les 3 plus hautes températures de frittage. Pour le YAG:Ce dopé à 1%, la densité supérieure à 95% est atteinte lors d'une température de consigne de 1450°C, correspondant à une température réelle du four de 1456°C.



Figure 6 : Evolution de la densité relative en fonction de la température de frittage naturel.

Ce traitement thermique initial permet d'aboutir à la microstructure présentée dans la Figure 7. Nous observons sur le cliché SEM une microstructure constituées de porosités inter-granulaires dont

la taille varie de quelques dizaines de nanomètres à 1 micromètre. Par ailleurs, nous pouvons remarquer la présence de quelques petites porosités localisées au centre de grain de céramique. La présence de ces porosités pourrait être imputable aux porosités intra-particulaires observées dans les caractérisations avancées présentées dans le chapitre 3. A ce stade du frittage, la diffusion n'a pas été assez poussée pour permettre l'élimination de ces porosités intra-granulaires. A l'échelle macroscopique, le matériau a subi un retrait dimensionnel significatif, relatif à l'évolution de sa densité relative de 55 à 96%, sans que ses propriétés optiques aient évoluées.



Figure 7 : microstructure intermédiaire d'une céramique de YAG:Ce 1% après un frittage naturel à 1450°C.

L'étape de frittage naturel présentée ci-dessus nous permet d'aboutir à une céramique dense à 96%. Afin de lui conférer une microstructure favorable aux propriétés optiques ciblées, un second traitement thermique, par frittage sous contrainte par HIP, est appliqué en vue de sa densification finale.

1.2.2 Frittage sous contrainte par HIP

La densification finale des céramiques est réalisée par un frittage sous pression isostatique de gaz, également appelé HIP. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2, nous avons fixé la pression de gaz à une valeur de 180MPa pour tous les essais. La température et le temps de palier ont été optimisés pour obtenir de céramiques transparentes. Nous décrivons ici les conditions de frittage HIP ayant permis une densification suffisante vis à vis du cahier des charges, avec une croissance granulaire minimale.



Figure 8 :

L'application d'une température de 1500°C, à une pression d'Argon de 180MPa, pendant un temps de maintien de 4 heures (l'ensemble est reporté dans la Figure 8) nous a permis l'obtention de pièces céramiques présentant de bonnes propriétés de transparence qui seront caractérisées dans la partie 3 de ce chapitre. Cette céramique est définie comme céramique de référence par rapport aux futurs traitements thermiques de croissance granulaire et par rapport aux élaborations à partir d'autres poudres. Près de trente céramiques de ce type ont été élaborées pour être soumises aux différents traitements appliqués lors de la suite de cette étude. La bonne répétabilité de cette production a été observée par la mesure des propriétés de transparence (TFT et RIT).

1.3 La céramique de référence

A l'issue de l'application successive du frittage naturel à 1450°C et du frittage sous contrainte isostatique à 1500°C sous 180MPa d'argon nous avons obtenu la céramique de référence. L'aspect et la microstructure de cette céramique de référence après double polissage sont présentés sur la Figure 9.



Figure 9 : aspect et microstructure de la céramique de référence.

Le cliché SEM de la microstructure permet de valider la densification par HIP. La taille de grain de cette céramique est de 0.39µm. Nous remarquons sur les clichés des microstructures que la dispersion expérimentale de la taille de grain est large. L'exploitation des clichés SEM nous permet de l'estimer à ±0.11µm. Nous pouvons constater la présence résiduelle de porosités inter granulaires. De plus, sur ce cliché SEM, deux grains noirs sont observables. Les observations par SEM-EDX reportées sur la Figure 10 nous permettent de déterminer la nature phasique de ces inclusions.



Figure 10 : Caractérisation SEM-EDX localisées : A, sur une inclusion noire ; B, et sur la matrice de de YAG.

Les pointés EDX visant la matrice de YAG donnent des stœchiométries très proches de celle du YAG, tandis que celui ciblant l'inclusion présente un rapport Al/O de 0.55, soit un rapport proche de celui de l'alumine. Cette mesure nous permet d'identifier l'inclusion noire comme étant de l'alumine Al₂O₃, et de confirmer la nature chimique de la matrice. La présence d'alumine au sein de la céramique peut être due au regroupement, au cours du frittage, des inclusions d'alumines observées précédemment dans les poudres, ou bien possiblement à une contamination liée à l'atmosphère du lieu de production ou encore à des débris de médias de broyage venant de l'étape d'attrition. Ces inclusions sont présentes de manière homogène dans le matériau comme nous pouvons l'observer sur la Figure 11A.



Figure 11 : clichés SEM d'une céramique de référence, dispersion homogène : A, des inclusions d'alumine ; B, des porosités.

Grâce à l'exploitation avec le logiciel Image J, nous avons pu estimer la contribution volumique ainsi que la répartition en taille de ces inclusions ainsi que des porosités. Le contraste de couleur étant identique pour l'alumine et les porosités, nous avons fixé une taille seuil de 0.2µm pour dissocier les deux contributions. Dans le matériau, l'alumine est présente à hauteur de 0.16% volumique, avec une taille moyenne des particules de #0.6µm. Les porosités représentent 0.02% volumique et leur taille moyenne est de 0.105µm. Les répartitions statistiques propres à l'alumine et aux porosités sont reportés dans la Figure 12.



Figure 12 : Répartition statistique de l'alumine et des porosités au sein de la céramique de référence.

A l'issue des étapes du frittage, la céramique de référence présente donc une microstructure très bien densifiée, au sein de laquelle quelques porosités résiduelles subsistent néanmoins. Des inclusions d'alumine sont observables dans le matériau.

1.4 Variation du taux de dopant

En parallèle des explorations réalisées sur le YAG:Ce dopé à 1%, des études ont été menées sur du YAG pur, ainsi que sur des YAG:Ce dopés à 0.1 et 2%. Les poudres propres à ces compositions ont également été synthétisées selon le procédé présenté précédemment (voie alun). Les céramiques ont ensuite été obtenues selon les mêmes conditions que celles définies pour la céramique de référence (atomisation et frittage).

Les différentes étapes de l'élaboration de ces céramiques sont reportées dans la Figure 13. Comme nous l'observons, seule la céramique de YAG:Ce 0.1% présente une légère transparence. La taille de grain de cette céramique est de l'ordre de 0.5µm. Les céramiques de YAG pur et de YAG:Ce 2% sont opaques. L'opacité des céramiques peut être facilement expliquée par le fort taux de porosités résiduelles présent après le frittage comme nous l'observons sur les clichés SEM de la Figure 13. La densification incomplète peut être corrélée à une mise en forme défaillante lors de l'étape d'atomisation donnant ensuite cette mauvaise friabilité. Les granules des poudres de YAG pur et de YAG:Ce2% sont non conformes à cause de leurs aspects respectifs en beignet et en agglomérat. L'absence de transparence des céramiques de YAG pur et de YAG:Ce 2% est donc dû à un défaut des granules obtenus par atomisation. A contrario, les granules de YAG:Ce 0.1% sont conformes et ont permis d'obtenir une certaine transparence à la suite du protocole d'élaboration.



Figure 13: YAG pur, YAG:Ce 0.1% et YAG:Ce 2% aux différentes étapes de l'élaboration :clichés SEM des granules atomisés et des microsctructures finales, aspect macroscopique des céramiques obtenues.

1.5 YAG:Gd:Ce

Comme nous l'avons vu dans la bibliographie, l'insertion de gadolinium au sein du réseau du YAG permet d'obtenir des propriétés spectroscopiques spécifiques qu'il est intéressant d'observer dans le cadre de notre problématique. La poudre est issue d'une production industrielle de Baikowski et les céramiques ont été obtenues à partir des conditions définies pour la céramique de référence.



Figure 14 : YAG:Gd:Ce aux différentes étapes de l'élaboration : clichés SEM-SE et SEM-CL des granules atomisées et de la microstructure finale, aspect macroscopique de la céramique obtenue.

La Figure 14 permet d'observer le matériau lorsqu'il se trouve sous la forme de granules d'atomisation et d'une céramique dense. Le cliché SEM met en avant l'efficacité du protocole de densification. Cependant, bien qu'aucune porosité inter-granulaire ne soit observable, nous pouvons remarquer la présence de porosités intra-granulaires, résultant, de manière analogue à la poudre de YAG:Ce 1%, de la présence de porosités intra-particulaires que le frittage appliqué n'a pas permis d'éliminer (il est important de rappeler que les conditions de frittage appliquées ont été choisies pour être justes suffisantes afin d'obtenir une densification maximale sans croissance granulaire excessive). La taille de grain de cette céramique est de 0.43µm. La présence des porosités intra-particulaires au sein des poudres de YAG:Gd:Ce a été vérifiée par TEM. Un cliché représentatif de la morphologie et de

la structure des particules de cette poudre est reporté sur la Figure 15. Ce cliché met en avant la très grande similitude de la structure interne des poudres de YAG:Gd:Ce par rapport aux poudres de YAG:Ce. Nous observons la présence de deux sortes d'inclusions répondant sous différents contrastes. L'expertise développée grâce aux observations réalisées dans le chapitre 3 nous permet d'identifier ces deux types d'inclusions comme des pores et une phase secondaire de nature inconnue à ce stade.



Figure 15 : cliché TEM d'un agglomérat de particules de YAG:Gd:Ce.

En outre, nous remarquons que les clichés de cathodoluminescence de la Figure 14 mettent en évidence des particules ainsi que des grains de matériaux dans lesquels l'activité de luminescence est particulièrement importante. Ces particules ainsi que ces grains ne présentent pas de contraste notable sur les observations en SEM-SE. L'observation du spectre de cathodoluminescence reporté sur la Figure 16 nous permet d'identifier l'origine de ces contrastes de luminescence. Le spectre de cathodoluminescence du YAG:Gd:Ce se démarque de celui propre au YAG:Ce, pour lequel seul l'activité du cérium est observable. Deux domaines d'émissions ont été dissociés : le domaine 1 est propre au YAG:Ce et le domaine 2 présente une activité de luminescence localisée dans le domaine du proche UV. Cette lumière émise provient de l'émission conjointe du gadolinium trivalent Gd³⁺ vers 310 nm (⁶P_J \rightarrow ⁸S_{7/2}) et du cérium trivalent Ce³⁺ (5d \rightarrow 4f) au sein d'une phase pérovskite de formule GdAlO₃ dans laquelle une partie du gadolinium est substituée par du cérium [1], [2].



Figure 16 : cliché SEM-CL de la céramique de YAG:Gd:Ce et spectre de cathodoluminescence de cette même céramique sous une excitation de 10kV.

D'après ces observations dans la céramique élaborée dite YAG:Gd:Ce, deux zones d'émission sont discernables. La première zone d'émission est propre au YAG:Ce qui forme une large majorité phasique, et la seconde est relative à la phase secondaire dont les propriétés de luminescence sont remarquables à la fois sur les spectres de cathodoluminescence conventionnelle et SEM-CL. Le gadolinium est luminescent dans une matrice non dopée. Le diffractogramme reporté sur la Figure 17 confirme la présence de la phase GdAlO₃ au sein du matériau. Le GdAlO₃ également appelé GAP, est une phase pérovskite utilisée dans le domaine des scintillateurs. Ce composé a été le sujet de travaux visant principalement l'amélioration des propriétés de scintillation des GAP:Ce [3]–[7].



Figure 17: Diffractogramme de la céramique de YAG:Gd:Ce

L'exploitation des clichés de microscopie permet d'estimer la contribution volumique de cette phase pérovskite. Elle représente 3.6% du volume du matériau, et la dimension moyenne des particules est de 0.64µm avec une faible dispersion, comme nous l'observons sur le cliché de la Figure 16. A l'échelle macroscopique, la céramique YAG:Gd:Ce présente une translucidité. Les travaux de Catunda *et al.* [8] donnent l'indice de réfraction du GAP à 2.0. Compte tenu de la différence entre les indices de réfraction du YAG (n=1.8) et du GAP, et en considérant également la propriété d'anisotropie du cristal de GAP, cette phase contribue au manque de transparence de la céramique de YAG:Gd:Ce. Au regard des caractérisations par SEM-SE, SEM-CL et DRX, nous pouvons dire que la composition ciblée n'est pas atteinte, puisque les ions gadolinium ne se trouvent pas dans le réseau cristallographique du YAG, mais sont ségrégés au sein d'une phase secondaire GdAlO₃. L'observation comparative du pic de diffraction principal par rapport au pic d'une YAG:Ce dopé à 1% permet tout de même de déceler un décalage des angles de diffraction, relatif à des distorsions cristallines. Ces distorsions confirment qu'une partie du gadolinium est localisé dans le grenat. Conformément à la loi de Bragg, le décalage de -0.2° constaté est relatif à une expansion du réseau cristallin.



Figure 18 : Diffractogrammes EDX de la céramique YAG:Ce et de la céramique YAG:Gd:Ce. Observation du pic principal.

L'application des conditions de frittage de la céramique de référence nous a permis d'obtenir une densification quasi parfaite, malgré la présence de porosités intra-granulaires dont l'origine est attribuable à la structure des particules de poudre avant le frittage.

1.6 YAG/alumine

L'élaboration des céramiques composites YAG:Ce/Alumine s'est faite dans un premier temps à partir de trois poudres dont les rapports volumiques sont de 85/15, 70/30 et 55/45. Suite aux caractérisations réalisées sur ces poudres et sur les céramiques résultantes, une seconde production de la poudre YAG:Ce/Alumine 85/15 a été réalisée. Les différentes compositions ont été élaborées à partir du mélange d'une poudre commerciale de YAG:Ce 1% et d'une poudre d'alumine α également commerciale. La morphologie et la dimension (diamètre de #150nm) des particules de ces deux poudres sont sensiblement équivalentes. Les poudres ont été mélangées au sein d'un broyeur par voie liquide puis atomisées dans des conditions industrielles.

La Figure 19 montre les propriétés microstructurales de cette composition aux stades cruciaux de l'élaboration, identiques à la céramique de référence. Les clichés de SEM-CL mettent en évidence une composition hétérogène pour les trois compositions. Dans certains granules, l'alumine (non luminescente, donc noire sur les clichés) est répartie de façon homogène tandis que dans d'autres, on en observe pas ou très peu. De même certains granules semblent plus luminescents que d'autres. La structure hétérogène de ces granules est liée à un défaut d'homogénéité de la suspension mère avant l'atomisation. Nous retrouvons logiquement cette hétérogénéité phasique au sein des microstructures résultantes après frittage de ces granules. En dehors de ces défauts liés à l'atomisation, la microstructure présente, comme pour la céramique de référence obtenue dans les mêmes conditions, des porosités inter et intra-granulaires de faible dimension (#50nm). Les matériaux obtenus ont un aspect jaunâtre non transparent mais légèrement translucide. L'opacité des céramiques est directement imputable à sa composition bi-phasique, générant des mécanismes de diffusion optique. Les propriétés optiques macroscopiques des céramiques ne semblent pas évoluer avec l'augmentation du taux d'alumine.



Figure 19: Les trois compositions de YAG:Ce/alumine aux différentes étapes de l'élaboration :clichés SEM-CL des granules atomisées et cliché SEM-SE de la microsctrucutre finale, aspect macroscopique des céramiques finales.

Suite à l'observation des hétérogénéités sur les granules atomisés et les céramiques en étant issus, une seconde production a été réalisée sur la composition YAG:Ce/alumine 85/15 en modifiant les paramètres de broyage par voie liquide. Les observations concernant ce lot sont reportées dans la Figure 20.



Figure 20: seconde production de YAG:Ce/Alumine 85/15 :clichés SEM-CL des granules atomisées et cliché SEM-SE de la microsctructure finale, aspect macroscopique de la céramique.

Finalement, après modification des paramètres de broyage par voir liquide, les poudres granulées ainsi que la céramique obtenue à partir de celle-ci présente une répartition homogène de l'alumine en son sein. La microstructure, bien que présentant de petits défauts sur la zone d'observation du cliché SEM-SE de la Figure 20, est dense. Comme pour les essais précédents, les porosités résiduelles sont dues aux porosités intra particulaires des poudres ainsi qu'aux conditions de frittage et de densification juste suffisantes.

2 Influence des conditions d'élaboration sur la microstructure

L'optimisation des conditions de frittage de la céramique YAG:Ce 1% nous a permis de définir une céramique de référence. A partir de cette céramique, dont les propriétés structurales ont été observées précédemment, nous avons réalisé différents traitements thermiques afin d'une part, de faire varier la taille de grain à partir de sa taille initiale, et d'autre part, d'observer l'influence de traitements thermiques sous atmosphère oxydante ou réductrice. Dans cette partie, nous présenterons les conditions expérimentales et les propriétés microstructurales des céramiques obtenues lors des différents traitements thermiques appliqués. Les propriétés optiques et spectroscopiques de ces céramiques seront ensuite étudiées dans la suite de ce chapitre.

2.1 Croissance granulaire

Un des enjeux majeurs de la thèse est de comprendre l'impact des variations microstructurales d'une céramique YAG:Ce sur ses propriétés de luminescence. La taille de grain d'une céramique polycristalline telle que nous l'étudions ici est un paramètre très important à observer. Industriellement, les différentes techniques de mise en forme ainsi que les différents types de traitement thermiques utilisés pour l'obtention d'une céramique massive, ou même en couche mince, vont générer un large éventail de microstructures. Expérimentalement, nous avons choisi, à partir de la céramique de référence définie précédemment dans ce chapitre, d'élaborer des céramiques à microstructure variable. Les différentes microstructures ont été obtenues par l'application de différentes conditions de températures lors de traitements thermiques par HIP. C'est donc la maîtrise des paramètres d'élaboration qui nous a permis la fabrication de céramiques à taille de grain variable.

Comme cela vient d'être introduit, les céramiques à taille de grains variable sont obtenues à partir de la céramique de référence dont l'aspect macroscopique et la microstructure ont été présentés dans la Figure 9. Le traitement thermique de croissance granulaire a été réalisé en faisant subir à ces céramiques un second traitement thermique par HIP, également appelé post-HIP, avec incrémentation successive de la température d'essai. Les conditions expérimentales des traitements thermiques de croissance granulaire a traitements thermiques de croissance granulaire sont reportées dans Tableau 1.

Nom des échantillo	S Conditions post-HIP
Référenc	e -
1550	1550°C – 180MPa – 4h
1600	1600°C – 180MPa – 4h
1620	1620°C – 180MPa – 4h
1650	1650°C – 180MPa – 4h
1700	1700°C – 180MPa – 4h
1800	1800°C – 180MPa – 4h

Tableau 1 : conditions expérimentales post-HIP pour les traitements thermiques de croissance granulaire.

L'application des conditions expérimentales de post-HIP définies dans le Tableau 1 nous a permis d'obtenir les microstructures à tailles de grains variables reportées dans la Figure 21.



Figure 21 : clichés SEM-SE des microstructures des céramiques issues des traitements thermiques de croissance granulaire.

La microstructure de l'échantillon 1700 met en évidence des porosités, dont le diamètre moyen est estimé à 0.500µm. Les tailles de grains des céramiques élaborées ont été classiquement déterminées par la méthode des interceptes. Le Tableau 2 nous permet d'observer la taille de grain ainsi que l'aspect macroscopique des céramiques en fonction de leurs conditions d'élaboration. Comme pour la céramique de référence, la dispersion expérimentale de la taille de grain est importante, de ±0.20µm pour la céramique de référence à 1.40µm pour la céramique traitée à 1800°C.

Nom des échantillons	Conditions post-HIP	Taille de grain (µm)	Aspect macroscopique
Référence	1500°C – 180MPa – 4h	0.39 ±0.20	
1550	1550°C – 180MPa – 4h	0.43 ±0.22	
1600	1600°C – 180MPa – 4h	0.70 ±0.26	
1650	1650°C – 180MPa – 4h	1.10 ±0.4	
1700	1700°C – 180MPa – 4h	2.60 ±0.85	
1800	1800°C – 180MPa – 4h	6.25 ± 1.4	

Tableau 2 : conditions expérimentales, tailles de grains et aspect macroscopique des céramiques issues de traitements thermiques de croissance granulaire.



Figure 22: graphique de l'évolution de la taille de grain en fonction de la température du traitement post HIP.

L'exploitation des clichés de SEM-SE nous a permis d'obtenir la taille de grains des différentes céramiques élaborées. A la température maximale de traitement post HIP, 1800°C, la taille de grain est de 6.25µm. Cette taille de grain est inférieure aux résultats issus d'une large majorité des références présentes dans la littérature concernant l'élaboration de YAG:Ce toutes techniques d'élaboration confondues [9]–[15]. Selon l'application des traitements post-HIP, les échantillons subissent des modifications de leurs aspects macroscopiques plus ou moins marquées. Initialement jaune transparent, une décoloration progressive vers l'orange/marron est observable. L'échantillon 1700 est fortement diffusant, sa transparence est quasi nulle. Dans la partie de ce chapitre portant sur les caractérisations optiques, nous nous intéresserons à l'origine de ce défaut de transparence. La machine HIP utilisée ne nous a pas permis d'explorer les températures, et les tailles de grains résultantes, au-delà de 1800°C. L'évolution de la taille de grain en fonction de la température de traitement post HIP est reportée sur la Figure 22.

L'application des traitements de croissance granulaire post-HIP nous a permis d'élaborer des échantillons dont la taille de grains varie en fonction de la température de HIP de 390 nm à 6.25 µm. L'écart entre nos tailles de grains et celles de la littérature plus importantes est directement lié aux propriétés de la poudre initiale, et notamment l'absence d'additifs de frittage.

2.2 Recuits sous atmosphères Red/Ox

En parallèle des recuits de croissance granulaires nous avons également observé l'effet de traitements thermiques de recuit sous atmosphère oxydante ou réductrice. Dans la mesure ou l'activité de luminescence du Cérium est fonction de son état de valence, l'étude des mécanismes de réduction ou d'oxydation, et de leurs effets sur les propriétés spectroscopiques de la céramique est à prendre en compte. Des traitements ont été réalisés à des températures de 800, 1000, 1200 et 1400°C. Comme précédemment, ces traitements thermiques ont été réalisés à partir de la céramique de référence. Les traitements d'oxydation ont eu lieu sous atmosphère naturelle dans le même four que pour l'étape de frittage naturel. Les traitements de réduction ont été réalisés par Baikowski dans un four avec une atmosphère de H_2/N_2 respectant un rapport de 5/95.

Chapitre 4 : Elaborations e	t caractérisations	microstructurales	et spectroscopiques
-----------------------------	--------------------	-------------------	---------------------

Nom des échantillons	Condition de recuit	Taille de grain (μm)	Aspect macroscopique
Référence	non recuit	0.39 ±0.20	
Ox800	800°C, 4h, air	0.62 ±0.22	
Ox1000	1000°C, 4h, air	0.69 ±26	
Ox1200	1200°C, 4h, air	0.65 ±25	
Ox1400	1400°C, 4h, air	0.76 ±0.31	
Red800	800°C, 4h, H₂/N₂	0.60 ±0.24	(D)
Red1000	1000°C, 4h, H ₂ /N ₂	0.63 ±0.24	
Red1200	1200°C, 4h, H ₂ /N ₂	0.67 ±0.25	
Red1400	1400°C, 4h, H ₂ /N ₂	0.76 ±0.32	

Tableau 3 : conditions expérimentales, tailles de grains et aspect macroscopique des céramiques issues de traitements thermiques de recuit.

Les microstructures des échantillons oxydés et réduits sont reportées respectivement dans la Figure 23 et la Figure 24. L'évolution microstructurale en fonction de la température de traitement est équivalente pour les deux types de recuits. La taille de grain initiale évolue très peu lors des traitements thermiques de recuit à 800, 1000 et 1200°C. Pour les échantillons traités à 1400°C (Red1400 et Ox1400), la température de recuit devenant proche de la température de frittage de l'échantillon de référence initial, une évolution microstructurale est observée. Sur les clichés SEM des échantillons Ox1400 et Red1400, nous observons une présence plus importante des porosités. L'exploitation de ces clichés sous Image J nous a permis d'estimer la fraction volumique de ces porosités à 0.28% volumique avec une taille moyenne de 268nm pour l'échantillon Ox1400 et 0.21% volumique, avec une taille moyenne de 256nm pour l'échantillon Red1400.





Figure 24 : clichés SEM des échantillons réduits.

3 Caractérisations spectroscopiques

Nous venons de caractériser du point de vue microstructural l'ensemble des céramiques élaborées. Alors que certaines céramiques présentent visuellement une bonne transparence, d'autre sont seulement translucides. A travers les caractérisations optiques et spectroscopiques, nous pourrons quantifier les propriétés de transparence, liées aux phénomènes de diffusion ou d'absorption, et observer son influence sur les spectres d'émission.

3.1 Propriétés de transparence de la céramique de référence

Les propriétés optiques de la céramique de référence sont reportées dans la Figure 25. Le TFT de cette céramique à 600nm est de 75.1% tandis que son RIT est de 55.5%. Suite à la mesure de la réflexion diffuse, nous pouvons en déduire l'absorption du matériau comme étant la partie de la lumière ni transmise, ni réfléchie.



Figure 25 : Propriétés optiques de la céramique de référence.

La chute de transmission centrée autour de 450nm est propre à l'absorption correspondant à une des deux transitions $4f \rightarrow 5d$ de l'ion Ce^{3+} dans le domaine du visible. Sur les courbes de transmission, nous observerons un palier dans le domaine d'absorption du cérium. Dans ce domaine, le détecteur enregistre à la fois la lumière d'intérêt à la longueur d'onde balayée mais aussi les photons issus de l'émission par l'ion Ce^{3+} ayant été excité sous cette radiation. La valeur constante du TFT et du RIT entre 420 et 500nm est donc due à une saturation de l'absorption, générant une émission saturée observée par le détecteur.

L'utilisation d'un spectrophotomètre à double monochromateur permettrait de s'affranchir de cet effet particulièrement néfaste dans les matériaux dopés cérium. Ce type d'instrumentation à été utilisé pour obtenir le spectre de transmission issu des travaux de Lukyashin et al. [16] reporté dans

la Figure 26. L'appareil permet de s'affranchir de la contribution de la lumière d'émission. Dans notre cas, toutes les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre Jasco V600, à simple monochromateur.



Figure 26 : spectre de transmission d'une céramique de YAG :Ce réalisée avec un spectrophotomètre à double monochromateur, UV-2450 (Shimadzu, Japan) (200–900 nm) [16].

Lors des caractérisations microstructurales, nous avons identifié deux types d'inclusions au sein du matériau : les porosités et les phases secondaires. Ces deux populations d'inclusions ont une démographie différente. Dans tous les cas, la quantité et la répartition de taille de la phase secondaire, alumine provenant des défauts phasiques identifiés dans les poudres ou bien de l'attrition des médias de broyages, sont constantes au sein de l'ensemble des céramiques dopées à 1%. Les porosités ont elles aussi une quantité volumique constante après les étapes de densification, puisqu'elles sont piégées dans le matériau. Cependant, les variations microstructurales impliquent des mouvements de matière, amenant les porosités à se regrouper pour coalescer. La dimension des porosités est alors variable et dépend des conditions d'élaboration, c'est-à-dire des températures de traitement sous atmosphère HIP ou bien lors des traitements de recuit.

A partir de l'exploitation des clichés microstructuraux, nous avons pu déterminer la contribution volumique et la taille de chaque type d'inclusions. De plus, en utilisant le logiciel Mie plot, nous pouvons estimer, l'atténuation de la transmission en ligne, RIT, par ces inclusions. L'effet respectif des porosités et de l'alumine est reporté dans la Figure 27. La dimension des porosités étant variable, nous avons reporté l'effet en fonction du diamètre des porosités à 450 et 600nm. L'effet de l'alumine a été reporté à des longueurs d'onde allant de 400 à 1000nm pour des diamètres d'inclusions centrés sur 600nm, en considérant différentes contributions volumiques de cette phase secondaire.



Atténuation du RIT en fonction de la longueur d'onde pour différentes tailles de pores





Fraction volumique d'alumine de 0.1 à0.3%, sans porosités (d=100%) Atténuation du RIT en fonction de la longueur d'onde pour différents taux de porosités



Figure 27 ; effet des porosités et de l'alumine sur la transmission en ligne.

Les deux types d'inclusions diffusantes contribuent à l'atténuation des propriétés de transmission en ligne. Sur le RIT mesuré, nous observons donc l'impact conjoint des porosités et de l'alumine. Les influences théoriques déterminées selon la théorie de Mie s'appliquent selon une formule respectant la loi de Beer Lambert définie dans l'équation (1).

$$I = I_0 \exp(-\alpha_{ext}h)$$

où :
$$\alpha_{ext} = \alpha_{poro} + \alpha_{alu} = N_{poro}C_{dif/poro} + N_{alu}C_{dif/alu}$$

Avec :

- α= coefficient d'atténuation
- N= nombre de pores par unité de volume (m⁻³)
- C_{dif}= section efficace de diffusion

La Figure 28A représente un spectre d'absorption réalisé sur une lame fine d'épaisseur 100µm pour pallier à la grande section efficace absorption du Ce³⁺. L'absorption de la matrice YAG seule, considérée par l'observation de la ligne de base de la courbe, est particulièrement importante dans le domaine de l'UV. Sur la Figure 28B, représente le spectre l'absorption construit à partir des spectres de transmission totale (TFT) et de réflexion diffuse et spéculaire. Le pic d'absorption centré à environ 450 nm est largement saturé pour les raisons évoquées précédemment. L'absorption importante dans le proche UV est confirmée. Au sein du domaine d'absorption du cérium, l'influence de la matrice seule peut être estimée simplement par interpolation entre 380 et 550 nm. En dehors de ce domaine l'erreur due à la contribution de la bande gaussienne d'absorption (centrée à 457 nm et de largeur 120nm) est de l'ordre de 1 %.



Figure 28 : spectres d'absorptions de la céramique de référence (les gammes de longueurs d'ondes sont différentes). A ; lame mince de #100μm d'épaisseur, B ; céramique de 2mm d'épaisseur.

(1)

3.2 Variation des propriétés optiques dans les céramiques à taille de grain variables

Pour les différentes céramiques à taille de grain variable, nous avons déjà pu observer des variations significatives de leurs aspects macroscopiques, laissant entrevoir des variations de propriétés optiques. Dans cette partie, nous allons observer quantitativement les différentes propriétés de ces céramiques.

La Figure 29 reporte l'ensemble des propriétés optiques mesurées. Les caractéristiques macroscopiques de l'échantillon 1700 mettaient en évidence une forte diffusivité, que l'on peut mieux quantifier sur ces spectres : à 600nm, seule 7% de la lumière est transmise directement, environ 85% de la transmission totale est diffuse (T_{dif} = 43%, RIT=7%).





Figure 29: ensemble des propriétés optiques mesurées des céramiques issues des différents traitements thermiques de croissance granulaire.

La Figure 30 reporte les valeurs du TFT et du RIT à 600nm. Nous pouvons observer une décroissance des propriétés optiques. Les valeurs mesurées pour la céramique 1700 se distinguent des autres échantillons. Nous pouvons corréler ces propriétés spécifiques à ses particularités microstructurales montrant des pores ayant une taille différente.



Figure 30: TFT et RIT des céramiques de YAG:Ce en fonction de leur taille de grain à 600nm.

Compte tenu de l'impact drastique de la présence de porosités sur les propriétés optiques, l'influence de la taille de pores à densité constante et pour une longueur d'onde donnée est reportée sur la Figure 31 sur laquelle les cinq tailles de pores sont désormais pointées. L'observation microstructurale nous a permis d'évaluer la taille des pores inclus dans les céramiques élaborées, à l'exception des céramiques 1620 et 1650 en raison de la répartition statistique trop étendue du diamètre des porosités. En raison de la quantité de porosités observées, notamment pour les

échantillons aux tailles de grains les plus importantes, l'erreur de mesure est importante. Le diamètre des porosités observées varie de 0.1 µm pour la céramique de référence à 1µm pour la céramique dont la taille de grain dépasse les 6µm. D'un point de vue théorique, l'augmentation de la taille de pore va de pair avec l'incrémentation de la taille de grain. En effet, la croissance granulaire et le balayage des joints de grains impliqué génère un regroupement des porosités, elles diminuent donc en nombre mais leur volume individuel augmente du fait de leur coalescence.



Figure 31: atténuation des propriétés optiques en fonction de la taille de grain, pour une céramique de YAG dense à 99.98%, à 600nm. Cumul de la modélisation de l'influence des porosités (courbe) et valeurs expérimentales du RIT pour une taille de pore donnée.

Taille de pore (μm)	

Tableau 4: taille de pores des céramiques issues des traitements de croissance granulaire.

Nous pouvons constater que la taille spécifique des porosités de l'échantillon 1700 se situe dans une zone critique, qui présente le plus d'impact sur l'atténuation des propriétés optiques. D'un point de vue théorique, le TFT n'est pas impacté par les mécanismes de diffusion optique. Cependant, l'encadré ci-dessous définit des conditions expérimentales générant des pertes impactant le résultat de mesure. Ces pertes sont particulièrement importantes pour les échantillons diffusants.

Les conditions expérimentales du spectrophotomètre génèrent des pertes, notamment sur les bords de l'échantillon. En effet une partie de la lumière diffuse s'échappe sur les bords et n'est comptabilisée ni dans la réflexion ni dans la transmission et est donc assimilée à de l'absorption. Ces pertes sont d'autant plus importantes que l'échantillon est diffusant. Elles peuvent atteindre jusqu'à 10%, qui n'est ni comptabilisé dans la transmission ni dans réflexion, et donc assimilée à de l'absorption.



Les spectres d'absorption déduits à partir de l'exploitation des courbes de TFT et de réflexion totale, sont reportés dans la Figure 32. L'absorption de la matrice étant un des facteurs influençant la valeur de l'efficacité quantique du système, la composante propre de l'absorption de la matrice YAG seule a été interpolée comme précédemment dans le domaine correspondant à la bande d'absorption principale du cérium. La Figure 33 rassemble les spectres d'absorption des matrices des céramiques de YAG:Ce 1% élaborées à différentes températures.



Figure 32: Propriétés d'absorption des céramiques à taille de grain variable.



Figure 33 : courbes d'absorption des matrices YAG des céramiques élaborées.

Sur les échantillons 1620, 1650 1700 et 1800, une bande d'absorption spécifique est observable sur la courbe primaire et sur l'interpolation. Celle-ci est centrée vers 520nm. Cette bande d'absorption présente des caractéristiques spectrales similaires à celles observées sur le spectre de transmission décrit par Goldstein et al. [17] reporté dans la Figure 34. Les auteurs attribuent cette bande d'absorption à une transition propre à l'yttrium bivalent. Cet Y²⁺ résulterait d'une réduction du YAG dans des atmosphères pauvres en oxygène, ce qui dans notre cas, est cohérent avec une élaboration par HIP.



Figure 34 : spectre de transmission issu des travaux de Goldstein et al. [17]. 1; YAG incolore élaboré par HIP, 2; YAG coloré élaboré par HIP.



Figure 35 : Absorption à 450 et 600 nm des céramiques à taille de grain variable.

Sur le graphique de la Figure 35, les propriétés spécifiques de la céramique élaborée à 1700°C dont la taille de grain est de 2.7µm, se distingue de nouveau en ce qui concerne l'absorption à 600 nm mais dans une moindre mesure à 450 nm avec le reste des échantillons. La valeur de l'absorption mesurée est majorée par les conditions expérimentales comme nous l'avons explicité précédemment.

Dans cette partie nous avons montré l'influence de la taille de grain sur les propriétés optiques. Il apparait que la transmission décroit quasi linéairement lors de l'augmentation de la température de frittage. Malgré les propriétés isotropiques du matériau considéré, nous pouvons dire que les céramiques à taille de grain les plus faibles sont les plus favorables aux propriétés de transparence. Ce résultat ne provient pas directement de la taille de grain du matériau, mais de la dimension des porosités qu'il contient. Dans ce contexte, la diffusivité d'une céramique luminescente modifie donc significativement les propriétés de transmission, mais quelles sont ses influences sur ses propriétés d'émission de lumière ?

3.3 Impact des mécanismes de diffusion optiques sur l'émission de luminescence

Le spectre d'émission de la Figure 36 est obtenu après une excitation au maximum d'absorption, à 452nm pour la céramique de référence. Le spectre d'excitation est enregistré en fixant le système de détection sur le maximum de l'émission, i.e. 570nm, et en balayant la longueur d'onde d'excitation. En l'absence de transferts d'énergie vers la matrice ou des impuretés autre que le Ce³⁺, le spectre d'excitation doit être similaire au spectre d'absorption. Le spectre d'excitation est saturé du fait de la dimension de l'échantillon, de la concentration et de la grande section efficace d'absorption. Sur la figure, nous pouvons remarquer le recouvrement partiel entre 460 et 560 nm des deux spectres, ce qui est la cause du phénomène de réabsorption, lors duquel un photon issu de la désexcitation radiative 5d \rightarrow 4f va permettre de nouveau générer une transition 4f \rightarrow 5d. Nous verrons par la suite que ce mécanisme de réabsorption revêt un caractère important dans notre problématique.



Figure 36 : Spectre d'émission/excitation de la céramique de référence.



Figure 37 : schémas explicatifs du phénomène de réabsorption observé sur les échantillons diffusants, générant un artéfact de mesure sur les spectres d'émission selon la configuration géométrique appliquée.

La Figure 38 reporte l'évolution des spectres d'émission normalisés des céramiques à taille de grain variables. Le maximum d'émission des céramiques est constant et localisé à 532nm, sauf pour la céramique élaborée à 1700°C, pour laquelle l'ensemble de la bande d'émission est décalé d'environ 10nm vers les grandes longueurs d'ondes. Si, dans un premier temps, nous pouvons interpréter ce résultat comme une modification des propriétés d'émission, à cause par exemple de la modification du champ cristallin, le processus de réabsorption explique en fait le décalage enregistré quelle que soit les précautions prises pour le réglage optique de la mesure. Ce phénomène de réabsorption sera d'autant plus important que l'échantillon sera diffusant comme cela est présenté dans la Figure 37. Nous observons que les mécanismes de diffusion modifient significativement le chemin optique du faisceau incident au sein de la céramique caractérisée. La probabilité de réabsorption d'une partie de la lumière émise est d'autant plus importante que le chemin optique dans la céramique est élevé.



Figure 38: Propriétés d'émission des céramiques de YAG:Ce 1% à taille de grain variables. La légende est reportée en fonction des températures de post HIP.

La Figure 39 illustre cette observation pour les céramiques diffusantes de YAG:Gd:Ce et les composés mixtes YAG/alumine, ainsi que les deux céramiques recuites à 1400°C sous atmosphère réductrices ou oxydantes.


YAG:Ce recuits à 1400°C



Figure 39 : Propriétés d'émission spécifiques des échantillons diffusants par rapport à la céramique de référence.

Nous pouvons conclure que les céramiques diffusantes présentent un décalage spectral de la bande d'émission, mais que l'origine de ce décalage est d'origine géométrique et non pas spectroscopique. Nous observons d'autre part que le spectre d'émission de la céramique de YAG:Gd:Ce ne présente pas un décalage spectral significatif, autre que celui due à la réabsorption. Ce spectre d'émission met en avant une luminescence propre au cérium trivalent sans que l'effet d'une matrice YAG codopée en gadolinium soit observable.

En dehors de ces décalages spectraux dus à un effet géométrique, aucun des spectres observés ne présente de spécificités. Dans l'intégralité des autres cas, et pour tous les matériaux élaborés, le spectre d'émission de luminescence est rigoureusement similaire à celui du Ce³⁺ comme nous l'observons pour la céramique de référence.

3.4 Déclins de luminescence

L'étude du déclin de luminescence sur les céramiques élaborées nous permet d'observer l'évolution temporelle du mécanisme de désexcitation radiatif. Les déclins propres aux céramiques issues de la croissance granulaire sont reportés sur la Figure 40



Figure 40 : déclins de luminescence des céramiques YAG :Ce 1% à taille de grain variables.

La Figure 41 et la Figure 42 reportent l'observation des déclins de luminescence pour les céramiques composites YAG:Ce/alumine et pour les céramiques YAG:Ce dopées à 0.1 et 2%.



Figure 41 : Déclins de luminescence des céramiques composites YAG:Ce/alumine en comparaison à la céramique de référence.



Figure 42 : Déclins de luminescence des céramiques YAG:Ce 0.1 et 2% en comparaison à la céramique de référence.

Les écarts de temps de déclin constatés sont faibles et peu significatifs. Cette observation nous permet d'affirmer que l'émission de l'ion cérium est stable à plusieurs points de vue. Du point de vue cristallographique, la forme similaire du déclin de luminescence traduit la similitude des environnements cristallins. D'autre part, l'observation des temps de déclin équivalent pour les différents matériaux élaborés nous permet d'estimer qu'aucun processus non radiatif additionnel n'est présent. Cela montrerait à l'échelle macroscopique la faible probabilité d'agglomérations des ions Ce³⁺, d'un changement d'état d'oxydation ou de l'interaction avec des centres « extincteurs de luminescence » qui auraient pu être générés lors des traitements thermiques.

4 Conclusions et discussions

Les caractérisations microstructurales optiques et spectroscopiques développées dans ce chapitre nous permettent de saisir les spécificités des matériaux élaborés. L'étude des paramètres de frittabilité de la poudre de YAG:Ce dopée à 1% nous a permis de maîtriser pleinement l'élaboration d'une céramique que nous avons définie comme une référence. Celle-ci présente une taille de grain de 390nm et des propriétés optiques compatibles avec le cahier des charges d'une céramique pour l'éclairage. La présence de mécanismes de diffusion optique semble inhérente au matériau, puisqu'ils sont dus à des hétérogénéités, des pores et des grains d'alumine, déjà observés au sein des poudres comme cela a été développé dans le chapitre 3. L'élaboration des céramiques à partir des autres poudres a été compromise non pas par leurs compositions chimiques ou phasiques spécifiques (différents taux de dopages, Céramiques co-doppées YAG:Gd:Ce, mélange YAG:Ce alumine) mais à cause d'un défaut de mise en forme par atomisation. La morphologie des granules d'atomisation revêt un caractère primordial pour l'élaboration d'une céramique transparente puisqu'elle conditionne la densification de la pièce à fritter.

L'étude des propriétés optiques nous a permis d'observer différents critères. Ceux-ci sont généralement synthétisés au sein du terme « transparence ». Cependant, il s'avère que la description exhaustive des propriétés optiques, notamment pour le domaine de l'éclairage qui englobe un grand nombre d'applications aux spécifications diverses, doit tenir compte des caractéristiques telles que la diffusivité, les effets de rétrodiffusion, estimées par la mesure de la réflexion diffuse, et de l'absorption optique. Dans notre étude, les matériaux élaborés disposent de configurations microstructurales propres : certains présentent des porosités dont la dimension génère une diffusion optique particulièrement importante, tandis que d'autres hébergent des phases secondaires engendrant également de la diffusion. La description exhaustive de ces matériaux et de leurs propriétés optiques nous permet une compréhension des mécanismes régulant leurs propriétés optiques. La quantification de l'atténuation des propriétés optiques par les mécanismes de diffusion a pu être estimée par l'application des modélisations découlant de la théorie de Mie. Ces estimations quantitatives sont soumises une forte propagation d'incertitudes (microscopie, exploitation des clichés de microscopie, mesures au spectrophotomètre, manipulations dans le logiciel etc...). Cependant, elles pourront être judicieusement utilisées pour définir une cible microstructurale, par exemple une céramique de YAG:Ce avec x% d'alumine de 150nm de diamètre moyen, afin de générer un effet optique défini.

L'influence de ces mécanismes optiques a également pu être observée sur les propriétés spectroscopiques. Dans le cas d'une céramique diffusante, comme c'est le cas pour la majorité des matériaux du domaine de l'éclairage, la diffusion optique génère une modification du spectre de luminescence apparent par un effet géométrique dû à la superposition partielle du domaine d'émission et d'excitation important pour l'ion cérium (III). Cette modification du spectre d'émission apparent peut modifier significativement le CRI et la température de couleur du matériau même pour de faible épaisseur.

L'approche technologique consistant à modifier le spectre d'émission par un co-dopage avec des ions gadolinium a été étudiée. Cette technique vise théoriquement à substituer une partie des ions Y³⁺ par des ions Gd³⁺ et est largement répandue dans la littérature et dans la sphère industrielle. Cependant, les caractérisations réalisées lors de ces travaux de thèse nous permettent, grâce au couplage de cathodoluminescence et de la microscopie à balayage, d'observer un mélange YAG:Ce et de phase GdAlO₃:Ce, ce qui ne correspond pas à la microstructure ciblée. Ces observations sont

Chapitre 4 : Elaborations et caractérisations microstructurales et spectroscopiques

confirmées par des diffractogrammes X. Le spectre d'émission résultant d'une excitation conventionnelle à 450nm montre un décalage spectral vers le rouge comme attendu dans le grenat mixte YGdAG dopés Ce³⁺. Cependant, ce décalage semble moins dû à une modification de l'environnement cristallin de l'activateur qu'au mécanisme de réabsorption, de par le caractère diffusant de cette céramique.

Références bibliographiques du chapitre 4 :

- [1] E. M. Shishonok, S. V. Leonchik, J. W. Steeds, and D. Wolverson, "Strong ultraviolet luminescence from cerium- and gadolinium-doped cubic boron nitride," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, no. 8, pp. 1602–1607, 2007.
- [2] J. W. M. Verweij, M. T. Cohen-adad, D. Bouttet, H. Lautesse, B. Moine, C. Prdrini, L. De Physicochimie, M. Luminescents, U. Claude, and B. Lyon, "Luminescence properties of Gd Al O3 :Ce powders . Dependence on reduction conditions," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 239, no. June, pp. 51– 55, 1995.
- [3] E. Van Der Kolk, P. Dorenbos, J. T. M. De Haas, and C. W. E. Van Eijk, "Thermally stimulated electron delocalization and luminescence quenching of Ce impurities in GdAlO 3," *Phys. Rev. B* - *Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 71, no. 4, pp. 4–8, 2005.
- [4] M. Nikl, K. Nitsch, E. Mihokova, N. Solovieva, J. A. Mares, P. Fabeni, G. P. Pazzi, M. Martini, A. Vedda, and S. Baccaro, "Efficient radioluminescence of the Ce3+-doped Na-Gd phosphate glasses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 14, pp. 2159–2161, 2000.
- [5] C. Michail, N. Kalyvas, I. Valais, S. David, I. Seferis, A. Toutountzis, A. Karabotsos, P. Liaparinos,
 G. Fountos, and I. Kandarakis, "On the response of GdAlO3:Ce powder scintillators," *J. Lumin.*, vol. 144, pp. 45–52, 2013.
- [6] S. A. Smirnova, L. I. Kazakova, A. A. Fyodorov, and M. V. Korzhik, "Fast and heavy GdAlO3: Ce scintillators," *J. Lumin.*, vol. 60–61, no. C, pp. 956–959, 1994.
- [7] J. A. Mares, C. Pedrini, B. Moine, K. Blazek, and J. Kvapil, "Optical studies of Ce3+ -doped gadolinium aluminium perovskite single crystals," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 206, no. 1–4, pp. 9– 14, 1993.
- [8] T. Catunda, J. P. Andreeta, and J. C. Castro, "Differential Interferometric-Technique for the Measurement of the Nonlinear Index of Refraction of Ruby and Gdaio3-Cr-3+," *Appl. Opt.*, vol. 25, no. 14, pp. 2391–2395, 1986.
- [9] J. Chen, Z. Deng, Z. Liu, Y. Lin, H. Lan, D. Chen, B. Fei, C. Wang, F. Wang, Q. Hu, and Y. Cao, "Optical enhancement brought by doping Gd^3+ ions into Ce: YAG ceramics for indoor white light-emitting diodes," Opt. Express, vol. 23, no. 7, p. A292, 2015.
- [10] A. Ikesue and K. Kamata, "Microstructure and optical properties of hot isostatically pressed Nd:YaG ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, no. 7. pp. 1927–1933, 1996.
- [11] M. Suárez, a. Fernández, J. L. Menéndez, M. Nygren, R. Torrecillas, and Z. Zhao, "Hot isostatic pressing of optically active Nd:YAG powders doped by a colloidal processing route," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 6, pp. 1489–1494, 2010.
- [12] R. Boulesteix, A. Maître, L. Chrétien, Y. Rabinovitch, and C. Sallé, "Microstructural evolution during vacuum sintering of yttrium aluminum garnet transparent ceramics: Toward the origin of residual porosity affecting the transparency," J. Am. Ceram. Soc., vol. 96, no. 6, pp. 1724– 1731, 2013.
- [13] Y. Rabinovitch, C. Bogicevic, and F. Karolak, "Freeze-dried nanometric neodymium-doped YAG powders," vol. 9, pp. 314–320, 2007.
- [14] S. H. Lee, E. R. Kupp, A. J. Stevenson, J. M. Anderson, G. L. Messing, X. Li, E. C. Dickey, J. Q. Dumm, V. K. Simonaitis-Castillo, and G. J. Quarles, "Hot isostatic pressing of transparent nd:Yag ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 7, pp. 1456–1463, 2009.

Chapitre 4 : Elaborations et caractérisations microstructurales et spectroscopiques

- [15] A. J. Stevenson, X. Li, M. A. Martinez, J. M. Anderson, D. L. Suchy, E. R. Kupp, E. C. Dickey, K. T. Mueller, and G. L. Messing, "Effect of SiO2 on Densification and Microstructure Development in Nd:YAG Transparent Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 94, no. 5, pp. 1380–1387, 2011.
- K. E. Lukyashin, V. A. Shitov, A. I. Medvedev, A. V. Ishchenko, V. S. Shevelev, B. V. Shulgin, and L. R. Basyrova, "Ce:YAG ceramics: The influence of the synthesis technology features on the luminescent and the optical properties," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 347, no. 1, 2018.
- [17] A. Goldstein, A. I. Shames, A. J. Stevenson, Z. Cohen, and M. Vulfson, "Parasitic light absorption processes in transparent polycrystalline MgAl2O4and YAG," J. Am. Ceram. Soc., vol. 96, no. 11, pp. 3523–3529, 2013.

Les matériaux élaborés ont vocation à déterminer et comprendre les leviers microstructuraux permettant de modifier les propriétés d'émission d'une céramique luminescente. Nous avons pu observer dans la problématique générale le développement des WLED, notamment pour des applications de puissance. Au sein de ces dispositifs optiques, le rendement des matériaux représente un enjeu important puisqu'il régule directement la puissance externe développée à énergie fournie identique.

Dans ce dernier chapitre, les matériaux élaborés seront caractérisés afin de déterminer leur rendement quantique propre. Nous observerons l'influence des paramètres d'élaboration sur l'efficacité des céramiques élaborées. En complément, les caractérisations microscopiques et spectroscopiques vont nous permettre de déterminer l'origine des variations de rendement quantique. Pour finir, nous présenterons quelques observations obtenues par l'utilisation de la technique de cathodoluminescence au sein d'un microscope électronique à balayage. Cette technique, bien que peu conventionnelle pour l'étude des céramiques luminescentes, a été largement utilisée dans ces travaux de thèse et nous a permis l'observation de configurations microstructurales spécifiques aux matériaux luminescents.

1 Efficacité des matériaux élaborés.

Les propriétés optiques et spectroscopiques des matériaux élaborés ont été analysées dans le chapitre 3. L'élaboration et la caractérisation de céramiques optiques, sont largement décrites dans la littérature. De même, un grand nombre de références visent à comprendre et à caractériser les propriétés spectroscopiques d'une céramique, sans approfondir l'influence des techniques et des conditions d'élaboration. Dans cette partie, nous tâcherons de caractériser l'efficacité de conversion de luminescence des céramiques élaborées lors de ces travaux de thèse. Nous pourrons y observer l'influence des différentes microstructures sur l'efficacité de luminescence des céramiques YAG:Ce.

1.1 Rendements quantiques de luminescence

L'aspect le plus important à explorer est l'influence des configurations microstructurales, et notamment la taille de grain, sur l'efficacité du convertisseur dans le système optique. Le banc de mesure présenté dans le chapitre 2 a été utilisé pour déterminer le rendement quantique des céramiques élaborées. Compte tenu des variations expérimentales liées au banc de mesures (nous avons été contraints d'utiliser plusieurs caméras CCD différentes), les résultats de mesures ont été normalisés à partir de la mesure d'un monocristal de YAG:Ce. L'écart type de la mesure a été déterminé en cumulant l'incertitude expérimentale et l'incertitude de mesure sur une série de 10 échantillons élaborés dans les mêmes conditions. Sur ces mesures, l'incertitude est estimée à ±3%.

Le rendement de la poudre commerciale brute a aussi été déterminé afin de connaître l'impact des traitements de mise en forme et de densification sur l'efficacité du convertisseur. Le rendement quantique de la poudre de YAG:Ce dopée à 1% est de 53.7%.

1.1.1 Impact de la taille de grain

La première série de mesures, présentée dans la Figure 1, permet d'observer l'influence de la taille de grain sur l'efficacité de conversion pour différentes céramiques (référence + différents post traitement HIP). Parmi l'ensemble des critères microstructuraux (densité, taille de pore, taille de grain, épaisseur de joints de grain etc.), la taille de grain nous a semblé être le plus représentatif du degré d'avancement du frittage. L'évolution du rendement quantique en fonction de la taille de grain est globalement décroissante.



Figure 1 : évolution du rendement quantique d'une céramique de YAG:Ce élaborée par HIP en fonction de la taille de grain.

Les céramiques dont la taille de grain est inférieure à 1 μ m ont un rendement quantique relatif situé entre 65 et 75%. De l'ordre de 60% entre 1 et 2 μ m, puis la céramique avec la taille de grain la plus élevée (6 μ m) présente le rendement quantique le plus faible, de l'ordre de 25%. Sur ces mesures expérimentales, le rendement quantique maximal est atteint pour une taille de grain de 0.7 μ m.

Ces premières caractérisations relatives à l'efficacité des céramiques mettent en évidence la forte dépendance entre les configurations microstructurales, évaluées ici par la taille de grain, et l'efficacité d'une céramique YAG:Ce.

1.1.2 Post-traitement sous atmosphères

Les effets des traitements thermiques sur le rendement quantique sont montrés sur la Figure 2 pour la céramique de référence et différents traitements en conditions oxydantes ou réductrices.



Figure 2 : évolution du rendement quantique en fonction du traitement de recuit.

Ces mesures mettent en avant les effets bénéfiques de ces traitements sur l'efficacité de conversion. Les traitements sous atmosphère oxydante ou réductrice aux températures de 800, 1000 et 1200 ont des effets sensiblement équivalents. Au contraire, les traitements à 1400°C ont des effets différents. La réduction à cette température poursuit l'amélioration du rendement tandis que le traitement d'oxydation ne semble pas avoir d'effet supplémentaire par rapport au traitement à 1200°C.Comme cela a été décrit précédemment, ces traitements thermiques sont réalisés à partir de la céramique de référence élaborée par HIP. Cette technique d'élaboration se faisant sous une pression isostatique (200 MPa) d'argon, le contexte initial de cette élaboration est réducteur. Il en serait de même si nous avions choisi une élaboration par frittage sous vide, comme cela est fréquemment lu dans la bibliographie.

Afin de déterminer la sensibilité de notre matériau, nous avons réalisé un essai de thermogravimétrie sous atmosphère oxydante. La Figure 3 présente les courbes d'ATG et de DSC réalisées sur la céramique de référence. La courbe de variation de masse situe l'amorce de la prise de masse relative à une oxydation à partir d'environ 1400°C. L'aspect des céramiques ayant subi la caractérisation par thermogravimétrie est tout à fait identique à celles issus des post traitements sous atmosphère oxydante ou réductrice à une température équivalente.



Figure 3 : A, courbe thermogravimétrique et calorimétrique de la céramique de référence sous atmosphère oxydante ; B, Aspect des céramiques avant et après la mesure d'ATD/DSC.

Compte tenu des résultats de la thermogravimétrie, l'influence des traitements de recuit jusqu'à 1400°C peut difficilement être attribuée à des mécanismes d'oxydation. Les traitements d'oxydation sont classiquement appliqués dans la bibliographie [1] afin de combler les lacunes en oxygènes dues aux atmosphères de frittage réductrices (aussi bien pour le frittage sous vide que pour les densifications par HIP). Cependant, nous observons dans notre étude un effet similaire, sauf à 1400°C, des traitements sous atmosphère réductrice et oxydante. En dehors des mécanismes d'oxydations ou de réductions, ces traitements thermiques peuvent permettre une relaxation des contraintes suite à la densification par HIP. Cette approche est utilisée dans le domaine métallurgique afin d'éliminer des défauts microstructuraux (lacune, dislocations) et donc d'améliorer les propriétés mécaniques des matériaux. Dans notre cas, il s'avère que ces deux types de traitements de recuits ont montré leur efficacité au regard de l'amélioration des rendements quantiques du matériau convertisseur.

Comme nous l'avons observé dans le chapitre 4, ces traitements thermiques entrainent une modification de la microstructure. La taille de grain de la céramique de référence est 0.39µm et celle des céramiques traitées à 1400°C sous atmosphère oxydante ou réductrice est de 0.76µm. Les résultats de mesures de rendement sur les échantillons ayant été recuits, particulièrement sous atmosphère réductrice, confirment une valeur maximum du rendement quantique du matériau pour une taille de grain de l'ordre de 0.7µm comme observé sur la figure 1.

L'efficacité des céramiques élaborées présente des variations significatives selon les paramètres d'élaboration appliqués : Le rendement propre à la poudre est initialement faible, environ 50%, le procédé de d'élaboration de la céramique de référence permet d'obtenir un matériau dont le rendement quantique est de 63%. A partir de cette céramique de référence, nous notons un bénéfice potentiel de la croissance granulaire jusqu'à une taille de grain de 0.7µm, puis une chute importante du rendement quantique au-delà de cette taille charnière. La première partie de ces résultats est vérifiée par les mesures réalisées sur les échantillons recuits sous atmosphère réductrice. Dans leur ensemble, les traitements thermiques de recuits ont montré une efficacité attribuable aux mécanismes de relaxation de contrainte, et potentiellement aux variations de taille de grain. Les mesures d'analyse thermo gravimétrique confirment l'oxydation du matériau à partir de 1400°C.

1.1.3 Céramiques composites YAG:Ce Alumine

Dans l'étude bibliographique, nous avons relevé l'influence de l'ajout d'alumine sur l'efficacité lumineuse des dispositifs luminescents [2], [3]. L'efficacité lumineuse, exprimée en lumen/Watt, d'un matériau ne peut directement être reliée au rendement quantique du convertisseur, elle traduit l'efficacité énergétique de l'ensemble d'une LED, néanmoins, ces deux caractéristiques sont très proches. Nous avons reporté sur la Figure 4 le rendement quantique de nos céramiques composites, en dissociant la composition dont la répartition de l'alumine est homogène et celles dont la répartition est inhomogène.



Figure 4 : rendements quantiques de la céramique de référence et des céramiques composites YAG:Ce alumine.

Les deux compositions les plus riches en alumine présentent des rendements significativement supérieurs à la céramique de référence. Les auteurs ayant travaillé sur les céramiques composites YAG:Ce/alumine ont constaté une amélioration de l'efficacité lumineuse corrélable à une augmentation du rendement quantique. Néanmoins, ces auteurs attribuent l'évolution de l'efficacité lumineuse aux effets diffusants de l'alumine. Cependant, si l'insertion d'alumine peut en effet impacter l'efficacité lumineuse, du fait de l'augmentation du taux de conversion par la modification du chemin optique du faisceau incident dans le matériau, la valeur du rendement quantique tel que nous le

déterminons n'est pas affecté par ce paramètre puisqu'il prend en compte à la fois le domaine d'excitation et le domaine d'émission. La taille de grain des céramiques caractérisées dans la Figure 4 est d'environ 350nm, ce qui est équivalent à la taille de grain de la céramique de référence. De plus compte tenu de leurs fortes diffusivité, il est délicat de connaitre les propriétés d'absorption de ces matériaux. Un effet de contrainte, développé dans la partie 3.2 de ce chapitre, peut-être à l'origine de l'amélioration des rendements quantiques constatés.

1.1.4 Efficacité des autres céramiques élaborées

Parmi les autres céramiques ayant été élaborées, seules les céramiques de YAG:Ce 0.1% et de YAG:Gd:Ce présentent des propriétés optiques suffisantes pour permettre d'être comparées avec la céramiques de référence. Comme cela est présenté dans la Figure 5, le rendement de la céramique YAG:Gd:Ce est de 85.1%, et celui de la céramique YAG:Ce dopée à 0.1% est de 90.0%.



Bien que les mesures de déclins de luminescence ne mettent pas en avant l'influence du taux de dopage sur le temps de déclin, nous pouvons suspecter les faibles taux de dopages en cérium pour ces deux matériaux d'être à l'origine des rendements quantiques élevés. De plus, dans le cas du YAG:Gd:Ce, l'influence de la phase GdAlO₃:Ce sur le rendement quantique est méconnue. La taille de grain de ces deux matériaux est équivalente à celle de la céramique de référence.

1.2 Quantification Ce³⁺/Ce⁴⁺

Les mesures de rendement quantique venant d'être présentées mettent en évidence une influence notable des conditions d'élaborations sur l'efficacité de conversion d'une céramique. Du point de vue spectroscopique, ces variations d'efficacité peuvent avoir diverses origines. En effet, comme nous l'avons rappelé dans la bibliographie, la luminescence des ions cérium est fortement dépendante de son état de valence. Dans cette partie, nous présenterons les caractérisations spectroscopiques sous haute énergie XPS et XANES permettant d'observer les variations liées à l'environnement de l'ion cérium au sein des différentes céramiques élaborées.

2.2.1 XPS

Une première série de mesures par spectroscopie de photoluminescence sous rayonnement X (X-ray Photoluminescence Spectroscopy, XPS) a été réalisée sur les échantillons élaborés. La quantification du taux Ce³⁺/Ce⁴⁺ est généralement obtenue par déconvolution des bandes d'énergies du spectre dans le cas de spectre présentant un bon rapport signal sur bruit et bien résolu. Cette opération est très délicate à réaliser pour les faibles teneurs en ion Cérium et compte tenu de la superposition de plusieurs bandes propres au cérium trivalent et tétravalent. Nous pouvons noter qu'une grande quantité d'auteurs [4]–[7] réalisent une déconvolution des bandes d'énergies en sous estimant le nombre de gaussiennes et en les attribuant faussement. Dans notre cas, nous avons envisagé une semi-quantification par l'observation de l'influence relative d'une bande isolée (U''')

autour de 917eV, propre au Ce⁴⁺ comme cela est reporté dans la bibliographie par Zhang et al. [8] et présenté dans la Figure 6. Les spectres présentés en illustration figure 6 sont issus de mesures réalisées sur des nano-poudres de YAG:Ce [9] et de CeO₂ [10].



Figure 6 : Superposition des domaines énergétiques relatifs aux liaisons du cérium trivalent et tétravalent, seule la bande U''' du Ce4+ est isolée [9], [10] .



Le spectre de la Figure 7 a été réalisé à partir de la céramique de référence.

Figure 7 : Spectre expérimental de la céramique de référence. Tous les spectres expérimentaux réalisés sont similaires.

Tous les spectres réalisés sont similaires et, compte tenu de la forte contribution de la bande U''', suggèrent tous une forte présence du cérium tétravalent dans les microstructures. Ces résultats surprenants sont dus à la faible profondeur de pénétration et d'interaction, de l'ordre de 10Å, du faisceau de rayons incident dans le matériau. Cela correspond à environ une maille cristalline dans le cas du YAG:Ce. Dans le cadre de notre étude, les résultats obtenus ne sont pas pertinents, dès lors qu'ils correspondent à la surface du matériau. Cette zone microstructurale comporte des défauts (lacunes, distorsions cristallines, dislocations dues au polissage etc) non représentatifs de l'ensemble du matériau.

2.2.2 XANES

Suite à ces observations non concluantes en XPS, l'état de valence du cérium a pu être caractérisé par absorption des rayons X (XANES) sur un dispositif de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Le rayonnement synchrotron permet une mesure en transmission à travers l'échantillon, qui est donc représentative à l'échelle globale du matériau. L'analyse quantitative entre le Ce³⁺ et le Ce⁴⁺ est faite par ajustement d'une combinaison linéaire de deux spectres expérimentaux obtenus à partir de matériaux de référence et caractéristiques de l'état de valence du cérium : l'oxyde de cérium CeO₂ représentatif du cérium tétravalent Ce⁴⁺ et un monocristal YAG:Ce représentatif du cérium trivalent Ce³⁺. La courbe de réponse du cérium trivalent a été vérifiée par l'observation d'un acétate de Cérium. Les matériaux sélectionnés ainsi que leurs réponses expérimentales sont tout à fait similaires à celles observables dans la bibliographie [[8], [11]–[13]] comme cela est présenté dans la Figure 8.



Figure 8 : Spectres XANES issus des matériaux de référence définis pour la quantification du Ce(III) et Ce (IV). A, spectres expérimentaux; B, les spectres expérimentaux et les spectres issus des travaux de Takahashi et al. [13].

Les spectres expérimentaux de la Figure 8 offre une excellente correspondance par rapport aux spectres reportés dans la bibliographie. Sur le spectre du CeO₂, nous pouvons observer un dédoublement des deux bandes d'absorption, ce qui traduit une meilleure résolution en énergie du banc de mesure utilisé à l'ERSF. Nous pouvons voir sur la Figure 9 que l'exactitude de l'ajustement entre les deux spectres de référence tolère une erreur qui se répercute sur le résultat de la quantification. Cette erreur provient probablement de la pondération équitable entre le domaine d'énergétique des pics d'absorption et le domaine du fond continu. Une amélioration des exploitations est envisagée par une modification des bornes du domaine de « fit ». Pour des composition proche d'une saturation en Ce³⁺, l'erreur de mesure est estimée à un minimum à ±2%, tandis pour les compositions contenant une quantité équivalente de Ce³⁺ et de Ce⁴⁺ l'incertitude de mesure est plus grande, de l'ordre de 5%, cela ne concernera qu'un seul échantillon.



Figure 9: Exemple de correspondance entre deux spectres d'absorption XANES et les fit en rouge. A ; pour une quantification Ce³⁺/Ce⁴⁺ proche de 100% de Ce3+, B ; pour une quantité équivalente Ce³⁺/Ce⁴⁺.

La Figure 10 nous permet d'observer les courbes d'absorption des X relatives aux différents stades de l'élaboration. La gamme des échantillons analysés débute de la poudre initiale à la céramique traitée à plus grande température, en prenant quatre échantillons intermédiaires. En raison des contraintes liées à l'utilisation des bancs de mesures de l'ESRF, nous n'avons pas pu caractériser l'intégralité des céramiques élaborées. En parallèle de la quantification numérique, les pics relatifs aux différents états de valence sont suffisamment dissociables pour permettre d'apprécier approximativement la composition de l'échantillon étudié.



Figure 10 : Spectres XANES des céramiques aux différents stades de l'élaboration.



 Tableau 1 : aspect et quantification par XANES d'une poudre de YAG:Ce dopée à 1% et de céramiques élaborées à partir de cette poudre.

Les échantillons observés dans la Tableau 1 correspondent à différents stades de l'élaboration. Parmi ces échantillons, la poudre présente le plus faible taux Ce³⁺/Ce⁴⁺: 60/40. Pour les autres céramiques le taux de cérium trivalent est supérieur à 85% et augmente avec les températures de traitement. L'évolution du résultat de quantification en fonction de la température d'élaboration est reportée dans la Figure 11. Concernant la température d'élaboration de la poudre, nous avons volontairement fixé une large incertitude pour préserver la confidentialité du processus d'élaboration.



*Figure 11 : taux de Ce*³⁺ *en fonction de la température d'élaboration.*

Au stade initial, la poudre présente une quantité quasiment équivalente de Ce³⁺ et de Ce⁴⁺, une grande quantité de cérium est en dehors des sites trivalents préférentiels ou dans des environnements oxydés. Cependant, dès l'application de modifications structurales, ici le passage d'une poudre à un massif cohérent, lors du frittage, le taux de cérium trivalent augmente sensiblement pour atteindre 100% à partir de 1650°C. L'évolution de la quantification sur ces céramiques met en avant une modification importante de l'environnement cristallographique, et donc électronique, du cérium lors d'un processus d'élaboration. Les traitements d'élaboration appliqués modifient l'environnement du cérium pour le faire correspondre à l'environnement trivalent ciblé dans la matrice YAG. Les variations microstructurales apportées lors du frittage correspondent à une modification des surfaces spécifiques du matériau. La réduction du nombre d'interfaces libres peut être à l'origine de l'augmentation du taux Ce³⁺/Ce⁴⁺. En effet, lorsqu'il se trouve sous la forme d'une poudre, le matériau dispose d'une densité très faible, et par conséquence d'une surface spécifique élevée (9.6m²/g) qui semble favorable au Ce⁴⁺. Les étapes de mise en forme et le frittage sous pression aboutissent à une céramique dense à #99.98%.

Les expérimentations XANES ont également été réalisées sur les céramiques recuites à 1400°C sous atmosphère oxydante et réductrice. Ces expérimentations sont reportées sur la Figure 12 et rassemblées dans le Tableau 2.



Figure 12 : spectres XANES des céramiques recuites à 1400°C sous atmosphère oxydante ou réductrice par rapport au spectre de la céramique de référence.



Tableau 2: aspect et quantification par XANES des céramiques recuites à 1400°C par rapport à la céramique de référence

Ces mesures montrent la faible sensibilité de l'environnement électronique du cérium aux mécanismes d'oxydation ou de réduction. Pour les températures de traitement inférieures à 1400°C, les variations de rendement quantique sont donc uniquement dues aux modifications microstructurales développées dans le chapitre 4.

En ce qui concerne les céramiques YAG:Gd:Ce et YAG:Ce 0.1%, élaborées par HIP à 1500°C, les résultats présentés dans la Figure 13 montrent encore une fois l'influence de la densification sur l'environnement électronique de l'ion cérium. Ces matériaux présentent un taux Ce³⁺/Ce⁴⁺ proche de 100%.





Tableau 3 : aspect et quantification XANES des céramiques de YAG:Gd:Ce et YAG:Ce/Alumine 85/15.

Nous pouvons tirer deux grandes conclusions des résultats de quantification du taux Ce³⁺/Ce⁴⁺ au sein des matériaux élaborés. Dans un premier temps, nous avons pu observer une forte quantité de cérium tétravalent au sein de la poudre. Comme cela a été discuté, cette quantité peut être due aux forts taux de surface, plus propice à un désordre cristallin. Dans un second temps, nous relevons que les différents traitements de densification stabilisent l'environnement électronique de l'activateur. En effet, toutes les céramiques élaborées par HIP présentent un taux Ce³⁺/Ce⁴⁺ supérieur à 90%. Pour faire suite à ces observations, nous nous sommes intéressés à la localisation du cérium au sein de la matrice YAG selon les différentes conditions microstructurales.

2 Localisation du cérium dans la céramique.

Les études bibliographiques ont mis en évidence des ségrégations potentielles de différents activateurs au sein de cristaux ou de céramiques. D'après les travaux de Zhao et al. [14] une ségrégation d'une partie des ions cérium aux abords des joints de grains à été observée. Ces observations sont étayées par les études de V.I. Chani et al. [15], qui ont mis en évidence une ségrégation de différents activateurs en fonction de leurs rayons ioniques. Dans le cas du cérium au sein d'une matrice YAG, ces études ont montré que le coefficient de ségrégation est largement inférieur à 1, et donc que les ions vont avoir tendance à être localisés préférentiellement aux joints de grains sans considération du taux de dopage. Dans cette partie, nous observerons par STEM EDX et nano-SIMS la répartition de l'ion cérium au sein des différentes céramiques élaborées.

2.1.1 Observation STEM EDX.

Une série d'observations en microscopie à transmission a été réalisée sur les céramiques de YAG:Ce dopées à 1%. Compte tenu de la finesse microstructurale, ces observations ont été obtenues par TEM et ont donc nécessité l'élaboration de lames minces présentant des zones d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres. Seules les céramiques élaborées à 1500, 1650,1700 et 1800°C ont été caractérisées.

La Figure 14 reporte les observations relatives à la céramique de référence, élaborée à 1500°C. La zone d'observation sélectionnée comprend de légères variations d'épaisseur dues au polissage par bombardement ionique. Néanmoins, certaines zones sont suffisamment homogènes pour permettre une observation pertinente. Le pas de mesure des lignes de concentration a été défini pour correspondre à la résolution spatiale du pointé en STEM-EDX (Energy dispersive X-Ray Spectroscopy), soit environ 5 nm. Une première ligne de concentration est reportée sur la Figure 14. La quantification atomique observée pour l'yttrium, l'aluminium et l'oxygène est proche de celle du YAG, c'est-à-dire 60 - 25 -15 at% théorique et en moyenne 58-30-12 at% pour l'expérimental. De plus, la quantification met en avant un pic de concentration en cérium au joint de grains. La quantification du cérium dans les grains se montre très proche de la cible stœchiométrique pour un taux de substitution de 1%, soit un pourcentage atomique théorique de 0.15%. Les observations quantitatives de l'ion cérium à partir de spectres EDX, reportés dans cette partie, souffrent d'une incertitude de 0.05 at% en absolu.



Figure 14: Ligne de concentration par STEM-EDX sur l'échantillon YAG:Ce HIP à 1500°C

Les mesures de la Figure 14 ont été répétées sur diverses zones d'observation au travers des joints de grain de la lame mince élaborée à partir de la céramique de référence. Les observations réalisées (figure 15) ne montrent pas systématiquement la présence de ségrégations aux joints de grain.



Figure 15 : Ligne de concentration par STEM-EDX sur l'échantillon YAG:Ce HIP à 1500°C

La caractérisation réalisée sur les céramiques traitées à plus haute température montre des résultats différents. En effets, pour les lignes de concentrations réalisées sur les lames minces préparées à partir des YAGs élaborés par HIP à 1650, 1700 et 1800°C, reportés sur la Figure 16, la Figure 17 et la Figure 18 ne montrent aucun pic de concentration significatif aux joints de grains.



Figure 16 : Ligne de concentration par STEM-EDX sur l'échantillon YAG:Ce HIP à 1650°C



Figure 17 : Lignes de concentration par STEM-EDX sur l'échantillon YAG:Ce HIP à 1700°C

1µm

Line Data 37



Figure 18 : Ligne de concentration par STEM-EDX sur l'échantillon YAG:Ce HIP à 1800 °C.

Les deux dernières lignes de concentration présentées ont été réalisées dans des conditions critiques impliquant une réduction du matériau lors des observations. Ainsi, la quantification de l'oxygène c'est faite par stœchiométrie afin de limiter l'erreur de quantification en at% des autres éléments observés. Nous remarquons un écart important des quantifications par rapport aux contributions stœchiométriques théoriques du YAG:Ce.

Ces caractérisations mettent en avant de légères modifications de la localisation du cérium lors des différents traitements thermiques réalisés. Les ségrégations observées sur l'échantillon élaboré à 1500°C n'ont pas été constatées sur les autres échantillons. De plus, les deux pics de concentrations en cérium (Figure 14 et Figure 15) mettent en avant une concentration environ deux fois plus importante aux joints de grain que dans le (bulk) grain. Compte tenu de la répartition volumique disproportionnée entre le bulk et les joints de grains (#98% pour un joint de grain de 2nm d'épaisseur), les ségrégations constatées sont négligeables à l'échelle du matériau.

Les caractérisations par STEM-EDX ne nous ont pas permis d'observer les importantes ségrégations observées par Zhao et al [16], [17] .

2.1.2 Cartographies nano-SIMS

La spectroscopie de masse à haute résolution spatiale (nano-SIMS [Spectrométrie de masse des ions secondaires]) permet de faire une analyse élémentaire d'un matériau soumis à un bombardement d'ion primaire. La sensibilité de cette technique de caractérisation est dépendante de la nature du faisceau d'ion primaire, ainsi que des quantités et des rendements d'ionisation des espèces chimiques à observer. Compte tenu des configurations opératoires exigeantes (0.15 at% de Cérium au sein d'une microstructure submicronique), nous avons cherché à optimiser les conditions opératoires pour maximiser la réponse de l'expérimentation en jouant sur les différents facteurs opératoires, à savoir : la tension d'accélération du faisceau incident, le temps de pose pour chaque balayage de surface et la nature des ions ou des molécules ioniques à observer. Ces contraintes nous ont imposé un nombre limité d'analyses, exigeant une sélection parmi l'ensemble des échantillons élaborés. Les différents échantillons retenus pour cette caractérisation ainsi que leurs microstructures caractéristiques sont reportés dans la Figure 19.



Figure 19 : échantillons et microstructures des échantillons retenus pour les caractérisations par nano-SIMS.

Le dispositif utilisé nous permet de définir simultanément deux fenêtres d'observation sur le spectrophotomètre de masse. Nous observerons ici la localisation des molécules ioniques AIO⁺ et CeO⁺. Les zones caractérisées par nano-SIMS ont pu être retrouvées et observées par microscopie conventionnelle (SEM et SEM-CL). Les préparations d'échantillon spécifique au nano-SIMS dégradent significativement la surface des échantillons, ce qui ne nous permet pas d'avoir des images SEM de bonne résolution, notamment en mode électrons secondaires. Cependant, les clichés en mode cathodoluminescence (SEM-CL) permettent d'observer les microstructures caractéristiques de nos céramiques, et les corréler aux zones cartographiées en nano-SIMS.

La Figure 20, la Figure 21 et la Figure 22 reportent les observations réalisées sur les céramiques de YAG:Ce dopées à 1%, élaborées respectivement à 1650, 1700 et 1800°C. Les observations ciblent les molécules ioniques AlO⁺ et CeO⁺. Le rendement d'ionisation étant également fonction de la matrice hôte, nous pouvons distinguer les grains d'alumine de la matrice YAG sur la fenêtre ciblant les molécules ioniques AlO⁺.



Figure 20 : zone d'observations relatives à l'échantillon de YAG:Ce élaboré à 1650°C, caractérisation par microscopie électronique et de nano-SIMS.



Figure 21 : zone d'observations par relatives à l'échantillon de YAG:Ce élaboré à 1700°C, caractérisation par microscopie électronique et de nano-SIMS.



Figure 22 : zone d'observations relatives à l'échantillon de YAG:Ce élaboré à 1800°C, caractérisation par microscopie électronique et de nano-SIMS.

Ces caractérisations nano-SIMS réalisées sur les céramiques à tailles de grain variables ne permettent pas d'observer des ségrégations des ions cérium à cause de sa faible quantité et de son rendement d'ionisation faible. Le signal obtenu est quantitativement très faible. Cependant les grains d'alumine, observables à la fois sur les clichés de SEM-SE, SEM-CL et sur le signal SIMS aluminium-oxygène, correspondent bien à des zones déficitaires en cérium, ce qui confirme la justesse spatiale du signal assigné aux molécules ioniques Ce-O⁺. Les caractérisations réalisées sur la céramiques composite YAG:Ce/alumine, reportées sur la Figure 23, permettent de mieux discerner les zones dépourvues de cérium. Dans les conditions opératoires définies, la résolution spatiale de la technique se montre insuffisante pour permettre l'observation de contrastes chimiques aux abords de joints de grain dans les microstructures les plus fines.



Figure 23 : zone d'observations relatives à l'échantillon de YAG:Ce/alumine 85/15 élaboré à 1500°C, caractérisation par microscopie électronique et de nano-SIMS.

Dans cette partie, nous avons utilisé des techniques de microscopie, puis de spectroscopie de masse, à résolution spatiale afin de déterminer l'homogénéité de la répartition spatiale des ions cérium au sein de la matrice YAG. Contrairement à ce que suggère l'étude bibliographique, une large majorité des échantillons présentent une répartition homogène du cérium. Seule la céramique de référence, élaborée à 1500°C, a présenté, lors des caractérisations par SEM-EDX, de petites ségrégations du cérium à certains joints de grains. Ces résultats sont contraires aux observations expérimentales reportées par Zhao et al [16], [17].

Les mesures de rendement sur les céramiques à taille de grain variable ont montré l'impact important des configurations microstructurales sur l'efficacité de conversion de l'activateur. Le taux Ce^{3+}/Ce^{4+} supérieur à 90% en Ce^{3+} ainsi que la bonne répartition du cérium dans la matrice montrent que les absorptions non radiatives, à l'origine des chutes de rendement quantique ne proviennent pas d'un défaut lié à l'activateur.

3 Défauts d'absorption de la matrice YAG

Les caractérisations optiques du chapitre 4 ont mis en évidence une absorption croissante de la matrice YAG lors des traitements thermiques générant une croissance granulaire. Nous pouvons observer dans la Figure 24 la relation de cette absorption des échantillons et leurs rendements quantiques respectifs en fonction de la taille de grain.



Figure 24 : corrélation entre l'absorption et le rendement quantique (%) des céramiques à taille de grain variable.

Les expérimentations réalisées par les différentes techniques de caractérisations (microscopie et nano SIMS) permettent de mettre au jour différentes hétérogénéités microstructurales générant des absorptions défavorables à la luminescence du matériau.

3.1 Localisation du soufre

Les défauts d'absorption constatés peuvent avoir différentes origines chimiques. Le principal défaut chimique mis en évidence dans les caractérisations initiales concerne la présence de soufre, à une teneur de 200ppm. A ce stade des caractérisations, il est difficile d'estimer la localisation du soufre au sein de notre céramique de YAG:Ce. Vu le rayon ionique élevé du soufre (1.84Å), celui-ci est peu enclin à être localisé au sein des grains sous la forme d'anion interstitiel.

La Figure 25 reporte un ensemble de caractérisations microstructurales réalisées sur une céramique de YAG:Ce élaborée à 1700°C. Sur La cartographie SIMS ciblant le soufre, nous observons une réparation ordonnée de cet élément. Cette cartographie met en avant une ségrégation du soufre aux joints de grains et aux points triples, permettant ainsi d'observer distinctement la structure granulaire du matériau.



Figure 25 : zone d'observations relatives à l'échantillon de YAG:Ce élaboré à 1700°C, caractérisation par microscopie électronique et nano-SIMS.

Ces observations ont été reproduites sur une céramique à plus grande taille de grain, élaborée à 1800°C. Les caractérisations correspondantes sont reportées dans la Figure 26. De nouveau, nous observons une cartographie nano-SIMS cohérente d'un point de vue microstructural avec les clichés réalisés en cathodoluminescence.



Figure 26 : zone d'observations relatives à l'échantillon de YAG:Ce élaboré à 1800°C, caractérisation par microscopie électronique et nano-SIMS.

Les caractérisations venant d'être développées mettent en avant la ségrégation du soufre aux joints de grains et au niveau des points triples. La résolution spatiale n'est pas suffisante pour envisager observer ce type de ségrégation sur les microstructures les plus fines. Les caractérisations sur le soufre n'ont donc été réalisées que sur les échantillons présentés ci-dessus.

Les poudres, toutes formulations confondues (alumines, spinelles, YAGs etc..), élaborées par Baikowski sont toutes élaborées à partir de l'alun d'ammonium, de formule chimique Al₂(SO₄)₃(NH₄)₂SO₄, 24H₂O. Malgré les techniques de purification développées par Baikowski, l'utilisation de ce précurseur génère une contamination chimique en soufre, c'est d'ailleurs une signature chimique des productions de l'entreprise. Cependant, l'impact de cette contamination chimique sur les propriétés optiques des matériaux élaborés à partir de cette poudre reste méconnue. Dans leurs travaux, Goldstein et al. [18] observent l'influence du soufre sur les propriétés de transparence d'un spinelle de magnésium produit à partir des poudres Baikowski, contenant entre 400 et 600ppm de soufre. Le spectre de transmission du spinelle élaboré est reporté sur la courbe 2 de la Figure 27, en comparaison au spectre de réflexion d'une poudre sur la courbe 1. On remarque que l'absorption de soufre S8 correspond bien à des zones d'absorption du spinelle.

Le soufre observé provient des précurseurs utilisés pour la synthèse de la poudre, ceux-ci génèrent une contamination résiduelle dans le produit fini.



Figure 27 : (1) courbe de réflexion d'une poudre de soufre compactée, (2)courbe de transmission d'un spinelle de magnésium contenant entre 400 et 600 ppm de soufre, élaboré par HIP.[18]

Dans le cas des céramiques élaborées dans ces travaux, compte tenu de la bande d'absorption du cérium (entre 440 et 460nm), il est difficile de distinguer les domaines d'absorption potentiels propres aux différents composés sulfureux. De plus, les poudres utilisées dans cette étude contiennent deux fois moins de soufre que le spinelle étudié par Goldstein et al. [16]. Dans ce contexte, l'influence quantitative du soufre sur les propriétés d'absorption est délicate à déterminer. En formulant l'hypothèse de trouver au sein de notre matériau des groupements S₈, nous pouvons envisager son impact négatif sur le rendement quantique. En effet, les bandes d'absorption de la molécule S₈ sont localisées dans le même domaine spectral que l'excitation de l'ion cérium (200 \rightarrow 500nm). L'absorption par le soufre génère donc des absorptions non radiatives diminuant le rendement quantique. Expérimentalement, nous observons une agglomération du soufre aux joints de grain, et particulièrement aux joints triples, ceci étant de plus en plus marquée lors de la croissance granulaire car le nombre de joint de grain diminuant la concentration en soufre y augmentera. Il se peut donc que ce soit l'impact croissant des groupements S₈ qui génère une absorption croissante, impactant de plus en plus les valeurs de rendement quantique en fonction de la taille de grain.

3.2 Autres défauts microstructuraux

En parallèle des observations pas nano-SIMS, les observations conventionnelles en microscopie électroniques à balayage, appuyées par l'observation spatiale de la cathodoluminescence, ont permis l'observation de défauts ponctuels mais néanmoins importants au sein des microstructures. Ces défauts ont été détectés grâce à leur contraste notable en cathodoluminescence, mais ils sont parfois très difficiles à localiser en mode électrons secondaires.

Sur la figure 28, nous observons deux clichés relatifs à la même zone d'observation d'un échantillon de référence, l'un en mode électrons secondaires, l'autre en mode cathodoluminescence. Le cliché en électron secondaires met en avant une zone de démixtion au sein de laquelle la phase YAG n'est pas conservée. Cette sphère, si l'on considère le défaut dans un volume, présente des grains de pérovskite de formule YAIO₃ (YAP) au contraste clair, et des grains d'alumine Al₂O₃, au contraste sombre et identique à celui des grains d'alumine dispersés dans le matériau. La démixtion du YAG se produit en suivant la formule énoncée dans l'équation (1). La présence du YAP est confirmée par DRX.


Figure 28 : zone de démixtion observée sur la céramique YAG:Ce de référence (1500°C)

$$Y_3Al_5O_{12} \to 3.YAlO_3 + Al_2O_3$$
 (1)

Cette démixtion peut intervenir au sein du matériau par l'intermédiaire d'un fondant, potentiellement du silicium ou du magnésium, présent très localement dans la structure. La nature exacte de ce fondant est très délicate à déterminer. Cela pourrait être réalisé par microscopie en transmission, ce qui impliquerait l'élaboration d'une lame mince dans la zone de ce défaut, en ciblant l'amincissement au niveau de celui-ci.

Sur l'observation de cathodoluminescence de la Figure 28, le défaut apparait clairement non luminescent sous le faisceau d'électron, ce qui traduit un environnement non favorable à la luminescence des ions cérium ou une absence locale de cérium. L'observation d'un défaut équivalent mais de plus grande dimension au sein d'une céramique élaborée à 1600°C (Figure 29) nous permet de penser que la taille des zones de démixtion augmente avec l'élévation de la température de frittage. Ces observations sont reproduites à une plus grande échelle sur la Figure 29. Sur la périphérie de la zone de démixtion, nous observons distinctement un effet de bord avec une ségrégation d'une partie des grains d'alumine. De nouveau, la luminescence du défaut est nulle, ce qui traduit un environnement non favorable à la luminescence du cérium. De plus, le YAG à proximité du défaut souffre d'un déficit de luminescence. Ce déficit peut être dû à une ségrégation des ions cérium à la périphérie de la zone de démixtion, générant des phénomènes d'extinction de concentration (la concentration en ion est localement trop importante, générant des transferts non radiatifs). Le défaut de luminescence peut également provenir d'une mise sous contrainte du YAG, due à une variation de volume de la zone suite à la démixtion La densité du YAG (4.55) étant moindre par rapport à la densité moyenne des produits de l'équation (1) (4.99), une contrainte de tension fait suite à la démixtion du YAG.

En outre, ces zones de démixtion peuvent être à l'origine des absorbions dues à l'yttrium bivalent, dont nous avons vu l'effet dans le chapitre 4. Le domaine spectral de l'absorption propre à Y^{2+} en corrélation avec les travaux de Goldstein et al. [18].

Chapitre 5 : Impact des microstructures sur l'efficacité de l'activateur



Figure 29 : large zone de démixtion observée sur une céramique de YAG:Ce élaborée par HIP à 1600°C.

Les observations propres aux céramiques composites YAG:Ce/alumine, reportés sur la Figure 30 mettent également en avant des effets de contrainte. Comme nous l'avons observé précédemment, certaines zones du matériau sont totalement dépourvues d'alumine. Ces zones sont corrélées à une activité de luminescence moindre par rapport aux zones où l'alumine est répartie de manière homogène. Cette contrainte associée à la présence d'alumine peut également provenir de la différence de coefficient de dilatation entre le YAG (6,9.10⁻⁶ K⁻¹) et l'alumine (7,1.10⁻⁶K⁻¹), pouvant générer cette fois ci une contrainte de compression dans le matériau. Au regard de l'activité de luminescence dans ces zones de compression, il apparait que l'ajout d'alumine, par l'effet potentiel sur le champ cristallin du YAG:Ce à proximité, est bénéfique à l'activité de luminescence du matériau. Ces effets très spécifiques peuvent être à l'origine du gain en efficacité constaté sur les mesures de rendement quantique.



Figure 30: échantillon YAG:Ce/alumine 70/30, effet de l'ajout d'alumine sur la répartition spatiale de l'activité de luminescence.

4 Hétérogénéités spatiale de luminescence

Dans cette dernière partie, nous présentons une série de clichés relatifs à l'utilisation de la technique de cathodoluminescence sur les matériaux élaborés dans le cadre de la thèse. Bien que ces observations ne soient pas forcement directement reliées aux interprétations, elles permettent de distinguer des environnements microstructuraux spécifiques au regard de leurs propriétés de luminescence. Les clichés suivants vont par paire (observation en électrons secondaires et en cathodoluminescence), et sont relatifs aux mêmes zones d'observations. Généralement, les particules d'alumine disséminées dans la microstructure permettent de se repérer en son sein.



Figure 31: Clichés SEM-SE et SEM-CL sur une céramique élaborée par HIP à 1500°C



Figure 32 : Clichés SEM-SE et SEM-CL sur une céramique élaborée par HIP à 1600°C

Les clichés de la Figure 31 et de la Figure 32 présentent des microstructures déjà exposées dans ces travaux. L'activité de cathodoluminescence permet de distinguer la structure granulaire du matériau. Globalement, au sein de la matrice YAG, les abords des joints de grains présentent une activité de luminescence moindre par rapport aux grains. Sur la Figure 32, nous observons cependant des zones de contraste de luminescence qui sont difficilement corrélables à des variations physicochimiques (chimie de surface, orientation des cristaux) sur le cliché en électron secondaire, ce qui met en avant des variations locales et très fines de l'environnement électronique de l'activateur.



Figure 33 : Clichés SEM-SE et SEM-CL sur une céramique élaborée par HIP à 1650°C

Pour la température d'élaboration de 1650°C, la microstructure résultante est composée de grains dont la taille moyenne est de 2.7µm, compte tenu de la dispersion expérimentale, le diamètre apparent des grains observables sur la Figure 33 est parfois submicronique, parfois micronique. Sur le cliché de luminescence, il apparait que globalement, les grains de taille micronique ont une activité de cathodoluminescence moindre par rapport aux grains de plus petite dimension. De plus, certains grains ont une répartition spatiale de la luminescence en leur sein respectant une configuration « cœur-coquille ». Un gradient d'activité de luminescence est observable entre le cœur et les abords du joint de grain. Ces configurations peuvent être dues à des états des contraintes mécaniques modifiant localement la luminescence du fait de la perturbation du champ cristallin.



Figure 34 : Clichés SEM-SE et SEM-CL sur une céramique élaborée par HIP à 1700°C

Les caractérisations microscopiques de la Figure 34 proviennent de l'observation d'une céramique de YAG:Ce élaborées par HIP à 1700°C. La spécificité de ces observations réside, encore une fois, dans la répartition de l'activité de luminescence. Les joints de grains demeurent non luminescents, mais les abords des joints de grains présentent régulièrement un aspect également non luminescent. Nous observons de plus au cœur de certains grains une activité de luminescence plus importante (contraste blanc). Ces caractéristiques sont également observables dans une moindre mesure sur les céramiques élaborées à 1800°C, reportés dans la Figure 35. Les différentes répartitions de la luminescence observées selon les températures de traitement HIP, peuvent là aussi faire penser à différente relaxation d'état de contrainte entre les grains qui dépendent des orientations des grains et de leur grossissement.



Figure 35 : Clichés SEM-SE et SEM-CL sur une céramique élaborée par HIP à 1800°C. Les deux images sont un petit peu décalées, l'étoile placée permet de se localiser dans la microstructure.

Une grande quantité de configurations spatiales spécifiques de la luminescence ont été observés. Même s'il ne semble pas opportun de reporter toutes ces observations, quelques clichés particulièrement remarquables sont présentés dans la suite. Pour une céramique recuite sous atmosphère oxydante à haute température (1600°C), la microstructure observable sur la Figure 36 présente de forts contrastes de luminescence, avec de fortes extinctions aux abords des joints de grains. La zone d'observation cible une zone de démixtion, difficilement discernable sur le cliché de cathodoluminescence compte tenu des nombreux mécanismes d'extinctions présents dans la microstructure.



Figure 36 : Clichés SEM-SE et SEM-CL sur une céramique élaborée par HIP à 1500°C, puis recuite sous atmosphère oxydante à 1600°C

La Figure 37 montre la microstructure d'une céramique de YAG:Ce élaborée par Spark Plasma Sintering (SPS). Nous avons pu observer la présence de larges zones d'extinction de luminescence présentes sous la forme de sphères dans le volume du matériau. Le diamètre de ces sphères va de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres. Ces défauts ne sont pas associés à des défauts microstructuraux particuliers sur les observations en mode électrons secondaires. Une publication en cours de soumission [19] nous a permis de corréler ces défauts de luminescence à une contamination en carbone inhérente au procédé SPS.



Figure 37: Clichés SEM-SE et SEM-CL sur une céramique de YAG:Ce élaborée par SPS à 1400°C.

Les caractérisations par cathodoluminescence réalisées dans ces travaux respectent les mêmes contraintes d'utilisations que la microscopie électronique conventionnelle, ce qui permet de travailler sur une large gamme de matériaux. Dans ce contexte, nous pouvons observer des poudres, des matériaux solides, isolants, organiques etc.

Les clichés de la Figure 38 présentent l'observation d'un éclat de broyage en alumine au sein d'un lit de poudre de YAG:Ce.



Figure 38 : Clichés SEM-SE et SEM-CL sur une poudre de YAG:Ce dopée à 1%, le contraste et SEM-CL est propre à une hétérogénéité non luminescente, probablement un éclat de média de broyage en alumine.

5 Conclusions

Ce chapitre nous permet d'éclaircir les points clefs relatifs à la problématique énoncée. Dans un premier temps, nous avons mis en évidence la corrélation entre les conditions d'élaboration, engendrant différentes configurations microstructurales, et l'efficacité de luminescence des différentes céramiques élaborées. Les mesures ont montré l'impact très significatif des conditions de frittage. L'efficacité de conversion est d'autant plus importante que la taille de grain de la céramique est réduite. Une taille de grain optimale, dans notre cas autour de 0.75µm est discernable. Cependant le nombre d'essai limité ne nous donne pas suffisamment de recul pour être catégorique sur ce point. En parallèle, l'application de traitements de recuit à des températures inférieures à la température de frittage permet, probablement par des mécanismes de relaxation de contrainte, de favoriser d'avantage la luminescence du matériau. L'ajout d'une phase diffusante a également permis d'augmenter le rendement de la céramique de référence. En outre, la caractérisation des céramiques de YAG:Gd:Ce (0.2% de cérium) et de YAG:Ce dopé à 0.1% montrent des rendements quantiques élevés, proches de celui d'un monocristal.

Les caractérisations par XANES mettent en avant l'influence du procédé d'élaboration sur l'environnement électronique de l'activateur, dans notre cas le cérium. Les mesures réalisées montrent l'importance des interfaces libres au sein du matériau. La morphologie de la poudre initiale comporte en effet une grande quantité de surfaces. Compte tenu des distorsions cristallines relatives à cette morphologie, à ce nombre important d'interfaces, une partie non négligeable du cérium est tétravalent, donc non luminescent. Les mesures XPS, analysant la surface, nous ont également permis d'observer l'influence des distorsions de surface sur l'état de valence du cérium. Cependant, le frittage de ces poudres transforme profondément et avantageusement le matériau, et l'environnement cristallin et électronique de l'activateur. Pour les céramiques caractérisées, entre 90 et 100% du cérium est trivalent, et est donc efficace du point de vue de la luminescence.

La répartition de l'ion cérium au sein de la microstructure régule l'activité de luminescence, notamment à cause de l'impact néfaste des extinctions de concentration. Bien que certains travaux [16] de la bibliographie reportent une ségrégation du cérium dans le YAG, nous n'avons pas été en mesure de confirmer ces observations. Pour la très large majorité des zones d'observations TEM et nano-SIMS la répartition des ions cérium semble parfaitement homogène au sein des structures granulaires, pour un taux de dopage de 1%. Les variations constatées dans la bibliographie pourraient provenir de la voie de synthèse de la poudre et de la technique de frittage utilisée. Une majorité de travaux se base en effet sur un frittage réactif afin de fabriquer la céramique. Pour cette approche de la synthèse, l'insertion du cérium en son sein nécessite des mobilités chimiques très importantes. Il nous semble que l'utilisation de nano-poudres de YAG:Ce, quel que soit ensuite le procédé de densification, est plus favorable à l'obtention d'un produit chimiquement homogène. Dans le cas des poudres utilisées dans le cadre de cette étude, la synthèse en voie liquide propre à la voie alun permet la croissance individuelle de chaque particule de poudre (bottom-up). Nous avons observé dans le chapitre 2 que cette voie de synthèse aboutie à des particules présentant une forte cristallinité bien que nous y avons observé des défauts.

Les variations d'efficacité constatées selon les conditions de frittage de nos échantillons semblent corrélées à des absorptions spécifiques des céramiques. Les caractérisations microstructurales développées dans ce chapitre mettent en avant diverses hétérogénéités microstructurales pouvant être à l'origine d'absorptions non radiatives. Dans un premier temps, les caractérisations par nano-SIMS nous ont permis d'observer la ségrégation du soufre aux joints de

grains, d'autant plus importante que la température de frittage et donc le grossissement de grain associé sont élevés. Il nous est difficile d'attribuer catégoriquement les absorptions observées aux absorptions des groupements S₆ ou S₈ reportés dans la bibliographie. Cependant, nous remarquons que l'influence du soufre n'est pas nulle au regard de la transparence, et qu'elle revêt une importance dans le domaine spectral de l'excitation de l'ion cérium. Dans ce contexte, nous pouvons corréler la ségrégation progressive de soufre aux joints de grains avec une décroissance du rendement quantique lors de la croissance granulaire. En parallèle, nous avons observé des zones de démixtion, la structure YAG est localement dissoute au profit d'une phase YAP et d'alumine. La dimension de ces zones de démixtion est d'autant plus importante que les conditions de frittage sont poussées. Ces hétérogénéités phasiques pourraient être la source d'absorptions dues à l'yttrium bivalent. Enfin, l'observation par SEM-CL des microstructures propres aux céramiques composites YAG:Ce-Alumine pointe l'impact de l'état de contrainte des grains sur l'activité de luminescence du cérium.

Pour finir nous avons présenté l'intérêt de la microscopie électronique couplée à un dispositif de cathodoluminescence. Cette technique est peu conventionnelle, et l'appareillage utilisé revêt des spécificités. Tout au long des travaux de thèse, nous avons utilisé cette technique afin de mettre à jour la répartition microstructurale de la luminescence au sein d'une large variété de matériaux. L'expertise développée ici est extrêmement pertinente pour les problématiques relatives à la caractérisation des matériaux luminescents.

Références bilbliographiques du chapitre 5:

- [1] J. Bok, P. Horodyský, and V. Krzyžánek, "Effect of oxidation annealing on optical properties of YAG:Ce single crystals," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 46, pp. 591–595, 2015.
- [2] H. J. Song, J. H. Noh, H. S. Roh, J. S. Kim, D. W. Kim, and K. S. Hong, "Preparation and characterization of nano-sized Y3Al5O12:Ce3+phosphor by high-energy milling process," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 4 SUPPL.2, pp. S69–S74, 2013.
- [3] Y. Tang, S. Zhou, C. Chen, X. Yi, Y. Feng, and H. Lin, "Composite phase ceramic phosphor of Al 2 O 3 -Ce : YAG for high efficiency light emitting," vol. 23, no. 14, pp. 17923–17928, 2015.
- [4] L. Wang, L. Zhuang, H. Xin, Y. Huang, and D. Wang, "Semi-Quantitative Estimation of Ce 3 + / Ce 4 + Ratio in YAG : Ce 3 + Phosphor under Different Sintering Atmosphere," no. January, pp. 12– 18, 2015.
- [5] C. Ma, F. Tang, J. Chen, R. Ma, X. Yuan, Z. Wen, J. Long, J. Li, M. Du, J. Zhang, and Y. Cao, "Spectral, energy resolution properties and green-yellow LEDs applications of transparent Ce3+:Lu3Al5O12 ceramics," J. Eur. Ceram. Soc., 2016.
- [6] P. Wang, D. J. Wang, J. Song, Z. Y. Mao, and Q. F. Lu, "Incorporation of Si-O induced valence state variation of cerium ion and phase evolution in YAG:Ce phosphors for white light emitting diodes," J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 23, no. 9, pp. 1764–1769, 2012.
- [7] X. He, X. Liu, R. Li, B. Yang, K. Yu, M. Zeng, and R. Yu, "Effects of local structure of Ce3+ ions on luminescent properties of Y3Al5O12:Ce nanoparticles," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. November 2015, p. 22238, 2016.
- [8] F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, and S. W. Chan, "Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy," *Surf. Sci.*, vol. 563, no. 1–3, pp. 74–82, 2004.
- [9] Y. Polyak and Z. Bastl, "XPS and factor analysis study of initial stages of cerium oxide growth on polycrystalline tungsten," *Surf. Interface Anal.*, vol. 47, no. 6, pp. 663–671, 2015.
- [10] K. M. Kumar, M. Mahendhiran, M. C. Diaz, N. Hernandez-Como, A. Hernandez-Eligio, G. Torres-Torres, S. Godavarthi, and L. M. Gomez, "Green synthesis of Ce3+rich CeO2nanoparticles and its antimicrobial studies," *Mater. Lett.*, vol. 214, pp. 15–19, 2018.
- [11] Y. Wu, G. Ren, D. Ding, F. Yang, and S. Pan, "Study on the cerium oxidation state in a Lu0.8Sc0.2BO3host," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 44, pp. 17805–17809, 2011.
- [12] E. Janots, F. Bernier, F. Brunet, M. Muñoz, N. Trcera, A. Berger, and M. Lanson, "Ce(III) and Ce(IV) (re)distribution and fractionation in a laterite profile from Madagascar: Insights from in situ XANES spectroscopy at the Ce LIII-edge," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 153, pp. 134– 148, 2015.
- [13] Y. Takahashi, H. Shimizu, A. Usui, H. Kagi, and M. Nomura, "Direct observation of tetravalent cerium in ferromanganese nodules and crusts by X-ray-absorption near-edge structure (XANES)," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 64, no. 17, pp. 2929–2935, 2000.
- W. Zhao, S. Anghel, C. Mancini, D. Amans, G. Boulon, T. Epicier, Y. Shi, X. Q. Feng, Y. B. Pan, V. Chani, and a. Yoshikawa, "Ce3+ dopant segregation in Y3Al5O12 optical ceramics," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 33, no. 5, pp. 684–687, 2011.
- [15] V. I. Chani, G. Boulon, W. Zhao, T. Yanagida, and A. Yoshikawa, "Correlation between segregation of rare earth dopants in melt crystal growth and ceramic processing for optical applications," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 7 PART 1, pp. 0756011–0756016, 2010.

- [16] W. Zhao, C. Mancini, D. Amans, G. Boulon, T. Epicier, Y. Min, H. Yagi, T. Yanagitani, T. Yanagida, and A. Yoshikawa, "Evidence of the inhomogeneous Ce3+ distribution across grain boundaries in transparent polycrystalline Ce3+-Doped (Gd,Y) 3Al5O12 garnet optical ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 2 Part 1, pp. 1–6, 2010.
- [17] W. Zhao, S. Anghel, C. Mancini, D. Amans, G. Boulon, T. Epicier, Y. Shi, X. Q. Feng, Y. B. Pan, V. Chani, and A. Yoshikawa, "Ce3+dopant segregation in Y3Al5O12optical ceramics," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 33, no. 5, pp. 684–687, 2011.
- [18] A. Goldstein, A. I. Shames, A. J. Stevenson, Z. Cohen, and M. Vulfson, "Parasitic light absorption processes in transparent polycrystalline MgAl2O4and YAG," J. Am. Ceram. Soc., vol. 96, no. 11, pp. 3523–3529, 2013.
- [19] H. Hussein, V. Garnier, G. Fantozzi, E. Lachaud, and S. Tadier, "Mechanism of carbon pollution in transparent MgAl2O4 and Y3Al5O12 ceramics sintered by spark plasma sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*

Conclusion générale

Les travaux réalisés ont permis d'étendre les connaissances liées aux propriétés des matériaux céramiques convertisseurs. Nous avons, à partir d'une poudre commerciale de YAG:Ce dopée à 1%, cherché à déterminer l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés optiques et spectroscopiques de ce matériau. Plus spécifiquement, nous avons exploré les différents leviers microstructuraux permettant de modifier les propriétés d'émission et d'améliorer les rendements du convertisseur. L'intérêt de ces travaux réside dans la mise en évidence de l'influence des propriétés microstructurales spécifiques d'une céramique sur son efficacité de conversion. Afin de réduire au maximum l'influence d'éléments extérieurs et de répondre le plus pertinemment possible aux enjeux techniques, les matériaux ont été élaborés sans additifs avec des techniques industrielles.

Les caractérisations à haute résolution nous ont permis de préciser la structure et la composition des poudres produites par Baikowski. Les pores et les inclusions que nous avons observés ne sont pas propres aux poudres produites par la voie alun. Les différentes étapes de mise en forme et de densification du matériau amènent une modification de ses propriétés optiques. Nous avons pu observer l'influence des phases diffusantes sur l'interaction lumière-matière : les propriétés de transparence d'une céramique peuvent être estimées du point de vue théorique en fonction de la nature, du nombre et de la taille des centres diffusants (phases secondaires et porosités). Cette expertise nous permet de déterminer une microstructure cible correspondant à un cahier des charges donné. Nous avons également pu observer l'influence de la diffusion optique sur les propriétés purement spectroscopiques.

La maitrise des conditions d'élaboration nous a permis de fabriquer une série de céramiques à taille de grain variable. Les microstructures les plus fines ont des tailles de grain en deçà des tailles de grain usuellement observables dans la littérature. La mesure du rendement quantique sur cette série de céramiques met en avant l'influence des conditions de frittage sur l'efficacité des matériaux. Il apparait en effet que les traitements thermiques favorisant des croissances granulaires entraînent une décroissance de l'efficacité du matériau élaboré. Sur les matériaux étudiés dans ces travaux, ces chutes de rendement sont dues au regroupement et à la genèse de défauts absorbants.

La répartition de l'activateur au sein d'un matériau polycristallin a été l'objet de caractérisations microstructurales avancées. L'utilisation conjointe de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie de masse à haute résolution (nano-SIMS) s'est montrée particulièrement pertinente et efficace. Nous avons observé une répartition homogène de l'ion cérium au sein des microstructures pour la quasi-totalité des matériaux élaborés. Nous pouvons souligner l'importance des techniques et des conditions d'élaboration (synthèse de poudre, mise en forme et densification) sur la répartition de l'activateur au sein du matériau. De plus, les mesures XANES montrent que la poudre contient une quantité équivalente de Ce³⁺ et de Ce⁴⁺ alors que dans les matériaux massifs, la quasi-intégralité des ions cérium sont trivalents et contribuent ainsi à la luminescence du matériau.

L'approche consistant à modifier la luminescence en jouant sur la force du champ cristallin a été explorée en utilisant la technique la plus commune : l'insertion de gadolinium dans la structure du YAG. Les résultats issus de la caractérisation de ces céramiques permettent de préciser la structure des céramiques YAG:Gd:Ce élaborées lors de ces travaux. Bien que les caractérisations par DRX confirment qu'une partie des ions gadolinium est bien en substitution dans le grenat, l'observation des microstructures grâce à la microscopie électronique à balayage couplée à de la cathodoluminescence a permis de révéler la présence d'une phase GdAlO₃:Ce en quantité non négligeable. Cette phase

secondaire affecte à la fois les propriétés de transparence et de luminescence du matériau. Nous n'avons pas observé une influence significative de ce dopage de structure sur le spectre d'émission de la céramique sous une excitation par une LED bleue.

Le rendement quantique de la céramique YAG:Gd:Ce dopée à 0.2% en cérium ainsi que celui de la céramique YAG:Ce dopée à 0.1% et des céramiques composites YAG:Ce/alumine montrent des rendements quantiques de luminescence particulièrement élevés, proche d'un monocristal. Pour la céramique composite YAG:Ce /alumine, il est possible qu'un état de contrainte particulier, prenant son origine dans les différences de densité et de coefficient de dilatation des deux phases, soit à l'origine des effets spectroscopiques particuliers observés sur les observations spatiales de la cathodoluminescence.

Les aboutissements de ces travaux peuvent partiellement être transférés aux études précédentes publiées dans la littérature. Suite aux observations que nous avons réalisées, nous encourageons les équipes de recherche travaillant sur l'élaboration de céramiques dopées, et particulièrement le YAG sans distinction entre les applications ciblées (WLED, lasers, scintillateurs), à caractériser du point de vue de l'efficacité de luminescence les matériaux élaborés. Les mesures de rendements quantiques et d'efficacités peuvent permettre de mettre en évidences les effets bénéfiques ou néfastes des différentes approches envisageables pour de l'élaboration de matériaux convertisseurs. Nous soulignons que les travaux que nous avons réalisés se basent sur des poudres commerciales issues d'une voie de synthèse présentant des spécificités. De plus, nous n'avons pas été en mesure d'observer à grande échelle la répétabilité des caractérisations réalisées. La robustesse des méthodes employées nous permet cependant d'avoir confiance dans les résultats obtenus. Les spécificités du dispositif couplant la microscopie électronique à balayage et la cathodoluminescence nous ont permis l'observation de la répartition spatiale de l'activité de luminescence au sein d'une céramique. Ces caractérisations se sont révélées originales et tout à fait adaptées à la problématique abordée.

En complément des avancées réalisées, différents axes de recherches complémentaires sont envisageables. Premièrement, il nous semble important de vérifier l'influence de la taille de grain des céramiques pour d'autres techniques de mise en forme et d'élaboration. L'influence de l'ajout d'additifs de frittage sur les propriétés spectroscopiques demeure peu explorée ou n'est pas mise en avant. Ensuite, les conclusions de ces travaux concernant l'influence du soufre peuvent être précisées par des caractérisations complémentaires. Les progrès techniques relatifs à la résolution spatiale du dispositif nano SIMS peuvent permettre de préciser la nature chimique des joints grains, où se localise l'immense majorité des défauts au sein d'une céramique polycristalline. L'origine des rendements quantiques élevés, observés pour les céramiques composites et YAG:Gd:Ce, peut également faire l'objet d'études spécifiques.

Résumé

Ces travaux ciblent l'étude de la relation entre la microstructure et les propriétés optiques découlant d'une céramique de YAG:Ce. Les propriétés microstructurales d'une céramique luminescente définissent sa capacité à transmettre et émettre la lumière. En considérant l'ensemble des étapes d'élaboration, de la mise en forme de la poudre jusqu'à la densification maximale du matériau final, nous cherchons à déterminer les facteurs régissant l'activité de luminescence. Les céramiques ont été élaborées à partir de poudres commerciales produites par l'entreprise Baikowski. Les caractérisations réalisées sur les particules de poudres ont mis en évidences de défauts internes à l'échelle nanométrique. Une mise en forme par atomisation, pressage uni-axial et pressage isostatique a précédé une densification par pressage isostatique à chaud (HIP). Afin de conservé une bonne finesse granulaire, nous n'avons pas utilisé d'additif de frittage. La maitrise des conditions d'élaborations nous a permis de réaliser des céramiques à microstructures variables. Certaines de ces céramiques présentent de bonnes propriétés de transparence. Les caractérisations optiques confirment l'influence des facteurs expérimentaux considérés. Nous notons l'impact significatif de la quantité et de la dimension des phases diffusantes sur les propriétés optiques du matériau à travers les mécanismes de diffusion optique. De plus, ces phases diffusantes affectent le spectre d'émission du matériau. Un rendement de luminescence maximal a été observé pour une taille de grain sub-micronique. La corrélation des caractérisations optiques et microscopiques mettent en évidence l'influence de l'absorption non radiative sur l'efficacité globale. Grace à la technique de cathodoluminescence couplé à la microscopie électronique à balayage, nous avons observé la répartition spatiale de la luminescence ou sein de l'ensemble des matériaux élaborés.

Abstract

This work aims to study the relationship between microstructure and optical properties of a Ce:YAG ceramic. The microstructural properties of a luminescent ceramic define its capacity to transmit and emit light. Considering the integrally of the elaboration process, from powder shaping to maximal densification, our goal is to identify the factors ruling the luminescence activity. Ceramics were elaborated from Baikowski's commercial powders. The characterizations on powders particules put in evidence internal defects at the nano scale. The shaping steps (granulation, pressing and isostatic pressing) were followed by densification through hot isostatic pressing (HIP). In order to keep a thin microstructure, we did not used any sintering additives. The mastering of elaboration allowed us to fabricate ceramics with different microstructures. Some of those ceramics present good transparency. Optical characterizations confirm the influence of the investigated parameters. We note the significant impact of both quantity and dimension of secondary phases on optical properties through scattering processes. Thus, scattering affects the emission spectra of the material. A maximal luminescence yield has been observed for a submicronic grain size. Linking optical and microscopic observations, we put in evidence the influence of un-radiative absorption mechanisms on efficiency. Thanks to cathodo-luminescence scanning electron microscopy, we observed the spatial repartition of luminescence on the full range of the elaborated materials.