



HAL
open science

Développement de céramiques transparentes de type niobates dopées aux terres rares : vers de nouvelles sources LASER infrarouges

Simon Guéné-Girard

► **To cite this version:**

Simon Guéné-Girard. Développement de céramiques transparentes de type niobates dopées aux terres rares : vers de nouvelles sources LASER infrarouges. Matériaux. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0031 . tel-03767532

HAL Id: tel-03767532

<https://theses.hal.science/tel-03767532>

Submitted on 2 Sep 2022

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Simon GUENÉ--GIRARD

**DÉVELOPPEMENT DE CERAMIQUES TRANSPARENTES
DE TYPE NIOBATES DOPÉES AUX TERRES RARES :
VERS DE NOUVELLES SOURCES LASER INFRAROUGES**

Sous la direction de : Véronique JUBERA et Jean-Marc HEINTZ
Co-encadrement : Rémy BOULESTEIX et Alexandre MAITRE

Soutenue le 29/01/2021

Membres du jury :

M. BOULESTEIX, Rémy	Maitre de conférences - IRCER, Limoges	Examineur
Mme. DANTELLE Géraldine	Chargé de recherche - Institut Néel, Grenoble	Rapportrice
M. FRETTEL Emmanuel	Ingénieur de recherche - Alpha-RLH, Talence	Examineur
M. HEINTZ Jean-Marc	Professeur des universités - ICMCB, Pessac	Examineur
Mme. JUBERA Véronique	Professeure des universités - ICMCB, Pessac	Examinatrice
M. MAGLIONE Mario	Directeur de recherche - ICMCB, Pessac	Président
M. MAITRE Alexandre	Professeur des universités - IRCER, Limoges	Examineur
Mme. MERDRIGNAC-CONANEC Odile	Maitre de conférences - ISCR, Rennes	Rapportrice

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Mario Maglione, directeur de l'ICMCB, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire où j'ai pu réaliser la plus grande partie de mes travaux de thèse. Je tiens également à le remercier d'avoir présider ma soutenance.

Je remercie également tous les membres du jury : Géraldine Dantelle et Odile Merdrignac-Conanec pour avoir rapporté mon manuscrit et pour avoir soulevé d'intéressantes questions pendant la discussion. Merci également à Emmanuel Fretel pour les échanges intéressants. Je tiens ensuite à remercier particulièrement Alexandre Maître et Rémy Boulesteix pour nos discussions lors de la soutenance, pour vos conseils experts sur mes résultats et surtout pour m'avoir permis de travailler quelques semaines à l'IRCER, de m'avoir permis d'utiliser les équipements et en particulier le HIP qui m'a permis de remplir l'objectif final de ma thèse.

Ensuite je tiens à dire un grand merci à mes directeurs de thèse, Véronique Jubera et Jean-Marc Heintz. Avant de commencer ma thèse, on m'avait parlé de trois critères pour choisir : le sujet, les directeurs et le labo. Ces trois critères ont parfaitement été remplis grâce à vous. Je me suis senti bien encadré et très autonome en même temps. Merci d'avoir été là pour répondre à toutes mes questions et pour m'avoir formé, encouragé et fait confiance durant ces trois ans dont je garderais un très bon souvenir.

Je remercie également, à l'ICMCB, tous les personnels, des services communs, des différents groupes et de Placamat qui m'ont permis d'obtenir les résultats présents dans ce manuscrit. En particulier Éric Lebraud pour les DRX, Nicolas Penin pour l'ICP, Matthieu Duttine pour la RPE, Sébastien Fourcade pour le CIP, U-Chan Chung pour le SPS, Sandrine Quilleteau à l'accueil... A l'IRCER, je tiens à remercier Lucas Viers pour m'avoir permis d'utiliser les équipements, pour avoir fait des manip pour moi et pour nos nombreux échanges qui nous ont permis de profiter efficacement de l'expertise de nos deux labos. Enfin je tiens à remercier Baptiste Giroire et ses responsables à l'institut Pprime pour les mesures d'indices express, Marc Dussauze à l'ISM pour l'utilisation et la formation (par une doctorante exceptionnelle!) du Raman et Jérôme Roger au LCTS pour les calculs thermos et pour ses conseils. Merci également aux stagiaires que j'ai pu avoir le plaisir d'encadrer durant ces trois ans et qui m'ont beaucoup aidé, Brandon, Ema et Eva.

Merci à tout le groupe 3, pour les nombreuses pauses cafés, gâteaux... (une institution, mais c'était plus pareil sans la juge Béa!). Merci à Clément pour avoir été un super co-bureau et co-joggeur pendant presque 3 ans (merci aussi à Lionel pour toutes les discussions de jogging toujours intéressantes), Inès pour tous nos échanges, Florian, Théo, Julia, Réda, Etienne et Anthony pour tout ce qui fait la vie du labo et qui ont permis que ses nombreuses heures de vie passées au labo soit pratiquement toujours

agréables! Enfin, un merci particulier à Alex, qui m'a formé et aidé sur de nombreuses manips, avec qui j'ai appris beaucoup, sur tout. Merci d'avoir été présent, on a fait des belles manips!

Je tiens également à remercier tous les professeurs qui m'ont enseigné et parfois supporté tout au long de mes études, du lycée (Mr Kanhou!) jusqu'au master à l'université de Bordeaux, en passant par l'université de Nantes et l'IUT du Mans, merci de m'avoir transmis votre passion de la physique et de la chimie.

Je finis ces remerciements par les personnes qui ont énormément contribué à la réussite de ma thèse. Tout d'abord ma famille, en particulier mes parents pour m'avoir soutenu tout au long de mon (long!) parcours, pour toujours avoir été là, merci à ma sœur d'être là et d'être elle. Et ceux qui sont devenus ma deuxième famille, mes amis, ceux de Belcier évidemment, Ben et Camille, et Lara pour être devenue, au fil des années, en master puis en thèse, une véritable amie, j'espère pouvoir continuer longtemps à partager ma vie avec la tienne, entre tradition et modernité, toujours. Ceux qui comptent beaucoup depuis le master, Laura, Olivier, Tim, Inaki, David, Hélène, merci pour ce milliard de bières et autres moments partagés. Ceux de l'ICMCB et d'autres labos qui sont passés rapidement de collègues à amis, Baptiste, Thomas, Anthony, Béatrice, Nicolas, Fan, Cyril, Thomas, Romain, Elise, Amaury, merci aussi pour ce deuxième milliard de bières partagé et ces repas au caes, Tiphaine, pour ces moments de bonheur et pour ton soutien indéfectible. Ceux du Sherlock, Denis, Romain, Agathe, Laura, Manon, Anaïs, pour tous ces quizz gagnés et ces soirées de l'espace. Ceux qui sont là depuis le début, Arnaud, Camille, Yolène, Damien, Killian, Cédric, Antoine, Quentin, Loris, Valentin, Sylvain. Merci à tous et à bientôt, pour quelques bières, évidemment.

Table des matières

Introduction générale	0
1 Analyse bibliographique	3
1.1 Les lasers infrarouges	5
1.2 Intérêts des céramiques par rapport aux monocristaux	8
1.3 Élaboration de céramiques transparentes	10
1.4 Les céramiques transparentes à base d'oxyde pour émission laser	23
1.5 Structure de la matrice et voies de synthèse	26
1.6 Conclusion partielle	39
2 Synthèse de la phase Y_3NbO_7	41
2.1 Voie solide	43
2.2 Voies liquides	44
2.3 Caractérisations structurales de la poudre Y_3NbO_7 et reproductibilité de la synthèse	61
2.4 Mise en forme de la poudre	65
2.5 Étude du dopage à l'holmium	70
2.6 Conclusion partielle	77
3 Choix de la technique de frittage et effets des pollutions	79
3.1 Comportement thermique	81
3.2 Étude comparative des frittages naturels	89
3.3 Frittage par Spark Plasma Sintering	100
3.4 Conclusion partielle	114

4 Frittage de céramiques transparentes	115
4.1 Frittage HIP en deux étapes	117
4.2 Frittage sous vide	132
4.3 Conclusion partielle	136
Conclusion générale	137
Annexes	141
A1 Techniques de caractérisations	141
A2 Appareils de frittage et de mise en forme	148
A3 Paramètres de l'étude de broyage	150
A4 Résultats complémentaires au paragraphe 3.3.3	151
Références bibliographiques	173

Introduction générale

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire se situent dans le contexte du développement de nouvelles sources de puissance dans l'infrarouge. Celles-ci et notamment les sources lasers sont nécessaires dans nombre d'applications présentant un enjeu sociétal. Les télécommunications via les fibres optiques, le médical pour l'imagerie ou la chirurgie, la défense pour la visée ou la contre-mesure, font partie des domaines d'applications des lasers infrarouges, tout comme le pompage de semi-conducteurs ou de dispositifs optiques permettant de générer de nouvelles longueurs d'onde. Afin d'obtenir des sources puissantes pouvant atteindre le térawatt, tout en alliant une compacité des dispositifs, des matériaux à gain massifs sont nécessaires. Dans ce but, les monocristaux sont traditionnellement utilisés. Cependant depuis les années 1990, l'obtention de la première céramique transparente de Nd :YAG fournissant un rayonnement LASER de qualité identique à celle d'un monocristal [1] a ouvert la voie à une nouvelle classe de matériaux à gain [2, 3, 4]. Les céramiques présentent des avantages en termes de temps et de coût de production, de résistance mécanique et thermique mais aussi vis-à-vis des taux de dopage atteignables tout en conservant l'homogénéité du matériau. Il est aussi possible de créer des géométries complexes et de moduler les gradients de compositions au sein d'une même pièce [5, 6]. Cependant, afin de remplir les conditions de transparence requises pour une application en optique, des efforts de développement sont nécessaires. En effet, l'élimination des centres diffusants nécessite l'utilisation d'une poudre pure, de morphologie adéquate puis une mise en forme par compaction et un frittage en une ou plusieurs étapes afin de densifier totalement le matériau et permettre l'élimination des porosités.

Au-delà des critères de qualité liés à la mise en forme, le choix de la composition chimique est aussi primordial. Les composés cubiques sont généralement sélectionnés pour obtenir des céramiques transparentes (YAG [7, 8], Y_2O_3 [9, 10, 11], Lu_2O_3 [12, 13]) afin d'éviter les phénomènes de diffusion issus de l'anisotropie de l'indice de réfraction dans les composés non cubiques. Récemment l'élaboration d'une céramique transparente de Lu_3NbO_7 a été publiée [14, 15]. Le matériau a été mis en forme par frittage réactif en SPS (Spark Plasma Sintering) mais aucun dopage n'a été réalisé. Lors de travaux menés précédemment au sein de l'ICMCB, le groupe Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes et Fluorures s'est intéressé à un composé isostructural de composition chimique Y_3NbO_7 [16]. Au-delà du coût de synthèse très avantageux vis-à-vis du composé à base de lutécium, ce composé présente des propriétés de luminescence intéressantes lorsqu'il est dopé avec des ions terres rares émetteurs : un élargissement important des bandes d'émission et d'absorption dû à sa structure cristalline désordonnée est observé. Cette caractéristique pourrait être favorable dans le cadre de la production de rayonnement LASER, que ce soit pour favoriser l'étape de pompage optique ou encore pour travailler sur l'accordabilité de la

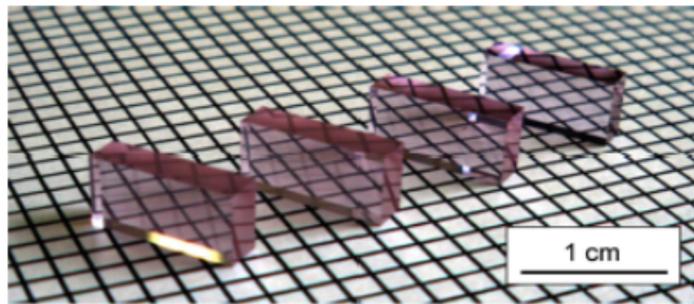
longueur d'onde LASER. Par ailleurs, de nombreux lanthanides présentent des transitions radiatives dans l'infrarouge [17]. L'objectif ici est de générer une émission à 2 microns. C'est donc l'ion Ho^{3+} qui a été sélectionné dans le cadre de cette étude.

Ce travail de doctorat fait partie d'un projet financé par la Région Nouvelle Aquitaine (programme MIS-TRAL 2017-1R50311-00013494, porteur : Pr E. Cormier, Université de Bordeaux) et s'intègre dans les thématiques portées par le cluster d'excellence LAPHIA (co-financement IDEX de Bordeaux, programme LAPHIA ANR-10-IDEX-03-02). Ces projets rassemblent trois laboratoires : l'ICMCB et le CELIA à l'Université de Bordeaux ainsi que l'IRCER à l'université de Limoges. Chacun de ces laboratoires apportent leur expertise dans le domaine de la synthèse d'oxydes, la spectroscopie, la production de céramiques et la physique des lasers. L'ICMCB s'est intéressé au composé $\text{Ho}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$ et l'équipe de l'IRCER (L. Viers, R. Boulesteix, A. Maitre) aux composés $\text{Ho}:\text{YAG}$ et $\text{Ho}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ dont la maturité en termes de production est plus avancée. L'équipe du CELIA (E. Cormier, J.C. Delagnes, G. Dalla-barba) a développé des systèmes optiques permettant d'obtenir des rayonnements LASER à partir des céramiques produites dans le cadre du projet.

Les travaux effectués durant cette thèse sont présentés en 4 chapitres. Tout d'abord, le premier chapitre d'analyse bibliographique fait un état de l'art des techniques de frittage pour la production de céramiques transparentes et des différents composés et dopants permettant l'obtention de rayonnement LASER. Les différentes méthodes de synthèse de niobates d'yttrium y sont aussi reportées. Le chapitre 2 se concentre sur les méthodes de synthèse de Y_3NbO_7 qui ont été développées pour obtenir une poudre pure et de morphologie adéquate au frittage. Les voies de synthèse par coprécipitation et une étude des précurseurs et des solutions précipitantes y sont décrites. Les ions Eu^{3+} , présentant des propriétés de sonde structurale au sein du réseau cristallin, sont introduits en substitution de l' Y^{3+} afin de caractériser par mesure optique la pureté des phases obtenues. Le dopage par des ions Ho^{3+} est ensuite effectué afin d'étudier leur bonne intégration dans la phase Y_3NbO_7 . Les propriétés spectroscopiques de ce lanthanide sont détaillées dans les domaines du visible, de l'infrarouge et du moyen infrarouge. Ensuite le chapitre 3 présente les premiers essais de frittage sous air ce qui permet de montrer la frittabilité de la poudre au regard de sa composition. Le traitement par SPS (Spark Plasma Sintering) des poudres et les limitations de cette technique sont ensuite exposés dans ce chapitre. Pour finir, le chapitre 4 porte sur deux techniques ayant permis l'obtention de céramiques transparentes. Des traitements HIP (Hot Isostatic Pressing) sont utilisés et les effets du cycle de pré-frittage et de la température de traitement HIP sont étudiés. Enfin, le développement au laboratoire d'un système de four sous vide ayant permis de produire une céramique translucide est présenté.

Chapitre 1

Analyse bibliographique



1.1 Les lasers infrarouges

Le fonctionnement d'un LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) repose sur le phénomène de l'émission stimulée, décrit par A. Einstein en 1916. En effet, la relaxation radiative d'un ion ayant absorbé une énergie d'excitation peut se faire de façon spontanée ou stimulée. Dans le cas de l'émission spontanée, un photon est absorbé par un atome qui passe d'un état de basse énergie vers un état de plus haute énergie. Après un temps, qui correspond à la durée de vie du niveau excité, l'atome relaxe de lui-même par l'émission d'un photon dans une direction aléatoire et avec une longueur d'onde égale à la différence des deux niveaux. Dans le cas de l'émission stimulée, la désexcitation d'un atome d'un état excité vers un niveau de plus basse énergie est provoquée par un photon incident (Fig. 1.1a). Le photon émis sera alors identique au photon incident ; les deux photons se dirigeront dans la même direction et auront la même longueur d'onde (cohérence spatiale et temporelle). L'effet LASER

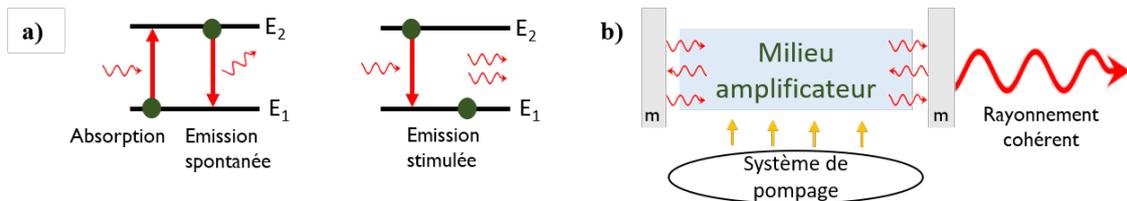


FIGURE 1.1: a) Schémas de principe des phénomènes d'absorption, d'émission spontanée et d'émission stimulée et b) schéma de principe d'un laser.

repose également sur le principe d'inversion de population rendue possible par les travaux de F. Bitter, J. Brossel et A. Kastler en 1949 [18]. A l'état d'équilibre, les lois de distribution de Boltzmann montrent que ce sont les états de plus basse énergie qui sont les plus peuplés. Sous l'effet d'un flux de photons un atome aura donc plus de probabilité d'absorber le rayonnement puis de se désexciter par émission spontanée. Pour obtenir un rayonnement de photons cohérents issus d'émission stimulée, il faut alors procéder à une inversion de population, c'est-à-dire obtenir une population plus importante sur le niveau excité que fondamental. Cette étape se fait par « pompage » (excitation), d'un matériau ; différentes méthodes sont possibles (électrique, chimique, optique). Lorsque ce matériau est placé dans une cavité optique, entre deux miroirs, puis pompé pour inverser la population des niveaux, des ions luminescents se désexcitent et ainsi stimulent la désexcitation en cascade des autres ions du matériau. Les photons vont être réfléchis sur les miroirs, retraverser le matériau à gain et ainsi amplifier le signal. Un des miroirs utilisés est semi-transparent, lorsque l'amplification est supérieure aux pertes provenant de la cavité, des émissions spontanées *etc.*, le seuil de puissance est atteint et le rayonnement LASER va pouvoir traverser ce miroir (Fig. 1.1b). Les propriétés de ce rayonnement dépendent d'un certain nombre de paramètres, géométrie de la cavité, méthode et puissance de pompage, mode de déclenchement... Dans cette étude,

nous nous intéresserons uniquement aux matériaux amplificateurs.

Le premier rayonnement amplifié issu du phénomène d'émission stimulée a été obtenu en 1953, par C. Townes, J.P. Gordon et H. Zeiger, grâce à un dispositif à l'ammoniaque [19]. Ce rayonnement micro-onde a été appelé MASER (Micro-wave Amplification by Stimulated Emission of Radiation). C'est en 1960 que T. Maiman obtient la première émission LASER à partir d'un cristal d' $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ($\lambda=694\text{ nm}$) [20]. Cinq ans après, la première application industrielle voit le jour avec l'usinage de diamant grâce au laser à rubis développé par Maiman. Ensuite, rapidement utilisée par l'aciérie, cette technologie devient indispensable pour l'industrie dans les années 80. Les lasers sont maintenant utilisés dans une multitude d'applications, grâce aux nombreuses longueurs d'onde et puissances disponibles. Plus la puissance, la précision et la couverture en fréquences sont importantes plus le nombre d'applications possibles augmente. Pour preuve, le marché des dispositifs lasers représentait un million de dollars en 1963 et six milliards de dollars en 2010, 50 ans après son invention.

Les lasers sont utilisés dans des domaines très variés. D'abord dans l'industrie, pour les découpes et les soudures de pièces métalliques par exemple. Ce sont les lasers CO_2 ($\lambda=10\text{ }\mu\text{m}$) et Nd :YAG ($\lambda=1064\text{ nm}$) pulsés qui sont majoritairement utilisés. Ils génèrent des puissances allant jusqu'à quelques kW et des pulses très courts descendant à la femtoseconde. Ils permettent le dépôt d'une densité d'énergie très élevée (de l'ordre du MW/cm^2), permettant de souder des pièces de grandes dimensions [21, 22]. Plus récemment et à des puissances réduites, ces lasers sont utilisés dans le micro-usinage de pièces pour les hautes technologies, l'asservissement et la précision assurant l'usinage (découpe, perçage, gravure) d'objets de l'ordre du micromètre [23].

Le domaine de la fabrication additive (plus communément appelée impression 3D) en fort développement depuis les années 2000, exploite les lasers, notamment infrarouges, pour les procédés SLS (Selective Laser Sintering) ou SLM (Selective Laser Melting). Ces procédés permettent la fabrication d'objets 3D en alliages variés ou en céramiques à partir d'un lit de poudre. L'énergie nécessaire au frittage ou à la fusion est amenée par un rayonnement LASER émis par exemple par un laser ytterbium fibré ($\lambda=1030\text{ nm}$), un laser CO_2 ($\lambda=10,6\text{ }\mu\text{m}$) ou un laser Nd :YAG ($\lambda=1064\text{ nm}$), à des puissances de quelques dizaines à quelques centaines de watts [24, 25].

Les lasers sont également employés en télécommunication, en tant que porteurs d'informations, à travers les fibres optiques par exemple. L'information, généralement un signal électronique, est convertie en signal lumineux puis se propage dans la fibre. Ce signal est émis par DEL (Diode Électro-Luminescente) ou par LASER, monomode ou multimode afin de transporter plus d'informations [26]. Les longueurs d'onde classiques de la télécommunication sont situées dans le proche infrarouge, à 850 et 1500 nm, longueurs d'onde correspondant au minimum d'atténuation des fibres de silice. Le LIDAR, d'abord contraction de laser et

de radar, puis acronyme de Light Detection And Ranging, est dédié aux observations géographiques ou météorologiques. Ce dispositif a notamment été employé à partir de 1971, pour cartographier la lune suite à la mission Apollo 15 [27]. Les rayonnements LASER sont largement utilisés dans le domaine militaire, en télécommunication, en détection et visée, mais également en contre-mesure [28] ou en tant qu'arme de destruction grâce aux lasers à puissances élevées. Par le biais de l'entreprise Lockheed Martin entre autres, l'armée américaine s'est équipée de lasers embarqués sur véhicules terrestres, maritimes ou aériens. Ces lasers de plusieurs dizaines de kilowatts, permettent d'abattre en vol des missiles ou des drones par exemple, mais également des embarcations ou des véhicules légers.

La première exploitation à visée médicale du laser à rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$, $\lambda=694 \text{ nm}$) a eu lieu en 1961 pour une chirurgie de la rétine [29]. De nos jours, les lasers sont utilisés dans de nombreuses opérations de chirurgie, de neurochirurgie ou d'oncologie afin d'imager ou de découper des tissus.

Ces dernières applications réclament des longueurs d'onde d'émission dans l'infrarouge. Le proche infrarouge est déjà couvert par des matériaux à gain (cristaux ou fibres), dopés Yb^{3+} , Nd^{3+} ou Er^{3+} . Ces sources sont disponibles commercialement et génèrent des longueurs d'onde de 980 nm à 1500 nm [30, 31]. Au-delà, et notamment dans les fenêtres atmosphériques situées entre 3 et 5 μm et entre 8 et 14 μm , le nombre de milieux amplificateurs disponibles est réduit. Une stratégie est possible, l'élaboration de matériaux à gains dopés aux lanthanides tels que l'erbium, le thulium, l'ytterbium ou l'holmium [32, 33] en tant que pompe de semi-conducteurs tel que $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ qui émettent entre 3 et 5 μm [34]. Ce type de laser ouvre le champ des longueurs d'onde accessibles et permet de nouvelles analyses spectroscopiques [35]. Ces deux stratégies impliquent certaines exigences du point de vue des matériaux, par exemple l'élimination des éventuels groupes hydroxyles ou des pollutions et défauts présents au sein du matériau qui mèneraient à une large diminution voire à une extinction de l'émission.

Le développement de matériaux à gain générant des émissions dans l'infrarouge présente donc un intérêt certain, économique et scientifique, pour les domaines de l'industrie, de la défense, de l'environnement et de l'analyse spectroscopique en général. L'élargissement des longueurs d'onde disponibles dans le moyen infrarouge passe alors par l'élaboration de nouveaux matériaux massifs ayant les caractéristiques requises pour être utilisés en tant que milieux amplificateurs. La transparence, la pureté, la stabilité thermique, la conductivité thermique, la capacité d'insertion du dopant *etc.*, sont autant de critères qu'il faut étudier. Les verres ainsi que les céramiques présentent certaines caractéristiques complémentaires : la transparence ou la possibilité d'insertion de terres rares pour le verre par exemple, le haut taux de cristallinité, la résistance thermique et mécanique pour les céramiques. Les avancées technologiques et scientifiques de ces 20 dernières années en matière de frittages, ont permis d'obtenir des céramiques transparentes. Ces matériaux présentent la possibilité de mise en forme de pièces complexes et un gain de temps lié à la

rapidité de mise en forme par rapport aux techniques de croissances cristallines. Ainsi, dans les années 90, Ikesue *et al.* [1] ont obtenu une céramique transparente de Nd :YAG permettant l'émission d'un rayonnement LASER, ouvrant la voie à une nouvelle classe de matériaux amplificateurs.

1.2 Intérêts des céramiques par rapport aux monocristaux

La fabrication de monocristaux artificiels s'est développée au travers de méthodes de synthèses telles que la méthode Verneuil décrite en 1904 qui permet encore aujourd'hui la production de rubis ou de saphir via un procédé de fusion à la flamme [36]. En 1916, Jan Czochralski publie la méthode de tirage éponyme qui deviendra la plus couramment utilisée [37]. Ces progrès ont rendu possible la production et l'utilisation industrielle des monocristaux dans le domaine de l'électronique par exemple. A partir des années 1950 et de la découverte du transistor dans les laboratoires Bell aux USA, la production de monocristaux de germanium par exemple, est lancée. En 1952, la technique de zone flottante permet la cristallogénèse de monocristaux de silicium ultra purs qui contribueront à l'essor de l'électronique et de l'informatique. Les dispositifs lasers nécessitant également l'utilisation de monocristaux ont pu pleinement profiter de cet essor. Le premier laser solide évoqué plus haut était constitué de rubis artificiel (alumine dopée chrome obtenue par croissance Verneuil). Dès l'année suivante, de nouveaux milieux amplificateurs tels que les matrices CaWO_4 , CaF_2 , SrMoO_4 , dopées néodyme, samarium ou dysprosium ont vu le jour dans les laboratoires Bell [38]. Enfin en 1964, le premier rayonnement laser dans un cristal de Nd :YAG (Yttrium Aluminium Garnet dopé néodyme) est obtenu [39]. A la fin des années 1980, on recensait plus de 320 matériaux lasers [17].

Cependant d'un point de vue industriel, la production de milieu à gain pour laser à base de monocristaux par les méthodes de croissances traditionnelles souffre de temps de production longs, de l'ordre de quelques millimètres par jour [36] et d'un manque de versatilité chimique dû aux températures de fusion parfois très élevées des composés. Les possibilités de mise en forme sont, de plus, très limitées. Pour pallier ces inconvénients et grâce à l'amélioration des techniques de frittage, la communauté scientifique s'est intéressée à la densification de milieux pulvérulents. Les céramiques transparentes ont fait leur apparition, dès les années 1960 avec une alumine transparente [40]. La première émission LASER provenait d'une céramique de CaF_2 : Dy^{2+} , en condition cryogénique développée par Hatch *et al.* [41] en 1964. En 1973, Greskovich [42] produit une céramique de NDY (1 %mol Nd_2O_3 , 10 %mol ThO_2 , 89 %mol Y_2O_3) grâce à laquelle il obtient un rayonnement LASER. Cependant, les efficacités LASER étaient faibles, de l'ordre de 0.1% [43]. Il faudra attendre le début des années 1990 avec Ikesue *et al.* pour obtenir une émission LASER satisfaisante à partir d'une céramique de YAG :Nd transparente [1]. La poudre de départ est obtenue par

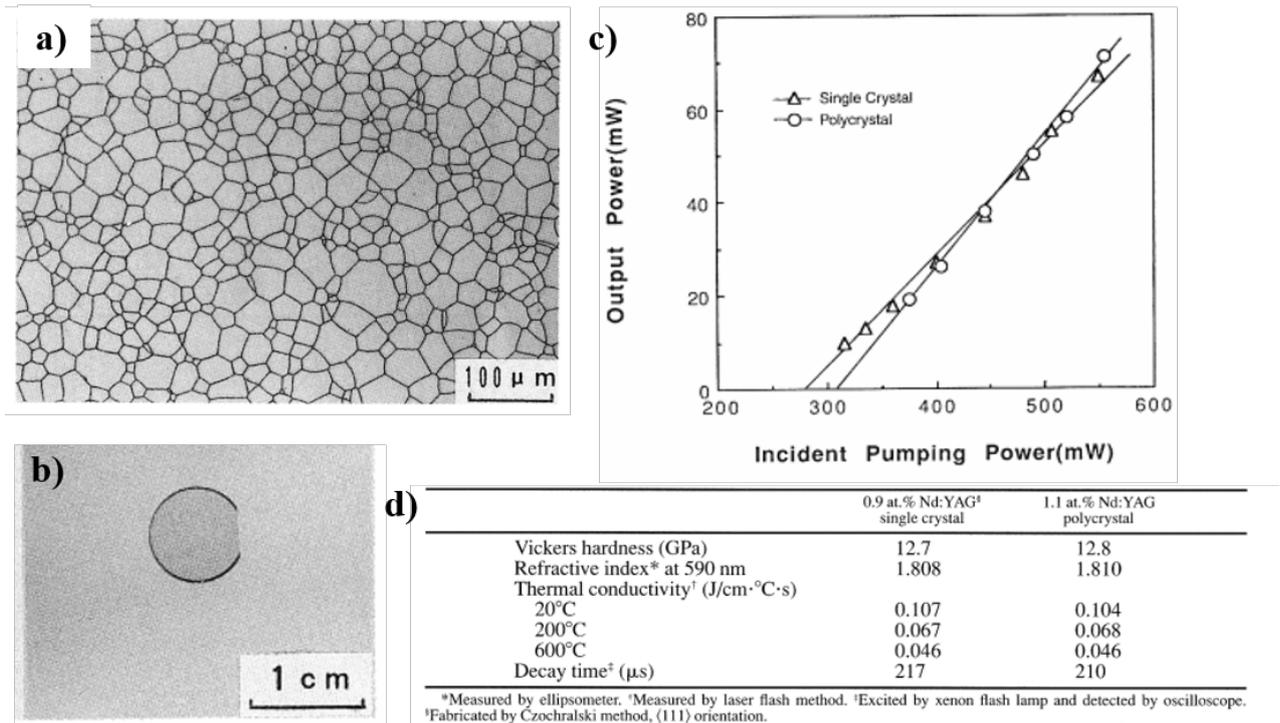


FIGURE 1.2: a) Surface de 1.1 %at Nd :YAG après attaque thermique, b) céramique transparente polie, c) puissance de sortie en fonction de la puissance de pompe d'un monocristal de 0.9 %at Nd :YAG et d'une céramique de 1.1 %at Nd :YAG excité par une diode à 808 nm. d) Comparaison des propriétés physiques du monocristal et de la céramique [1].

broyage des oxydes d'yttrium, d'aluminium et de néodyme (1.1 %at). Après séchage par atomisation, la poudre est frittée sous vide. Une densité relative pratiquement égale à la densité théorique est obtenue pour des températures de traitement supérieures ou égales à 1700 °C et une transmission supérieure à 85% est atteinte à partir de deux heures de frittage. Les caractéristiques de cette céramique ont été comparées à celles d'un monocristal commercial de YAG :Nd (0.9 %at) obtenu par la méthode de Czochralski. Les propriétés telles que la dureté ou la conductivité thermique du matériau sont quasiment identiques (Fig. 1.2a). Il est également montré que les spectres de fluorescence des deux matériaux sont semblables, ainsi que leur transmittance, de 85%. Excitée par une pompe à 808 nm la céramique présente un seuil de pompage (309 mW) légèrement supérieur à celui du monocristal (280 mW). La puissance de sortie délivrée par le polycristal est légèrement inférieure au monocristal pour des faibles puissances de pompe puis supérieure pour des puissances plus élevées, l'efficacité obtenue est de 28% (Fig. 1.2c). A partir de cette date, les céramiques transparentes deviennent un matériau d'intérêt pour l'amplification LASER. En effet, cette classe de matériaux, en fonction du choix de la matrice, possède les caractéristiques requises : grande résistance mécanique (dureté, traction...), stabilité chimique et thermique et désormais transparence. Additionnées à cela, on compte également plusieurs possibilités spécifiques non négligeables : la production de nouvelles matrices [44, 2, 45, 46], la mise en forme de pièces complexes, et la possibilité

d'intégrer de fortes concentrations d'ions dopants, voire d'obtenir des gradients de concentration [6, 47]. En effet, les frittages rapides permettent de limiter la diffusion des espèces et de conserver de façon homogène les concentrations cibles dont les valeurs ne sont alors limitées que par la largeur du domaine de solution solide de la matrice. Ces différentes possibilités, notamment l'augmentation du taux d'ions dopants et les grandes tailles de pièces, ont permis l'augmentation de la puissance des lasers solides : alors que celles-ci atteignaient 0,1 kW à la fin des années 1990 avec l'utilisation de monocristaux, des valeurs de 10^5 kW ont été enregistrées 10 ans après grâce à l'utilisation des céramiques transparentes (Fig. 1.3)[44].

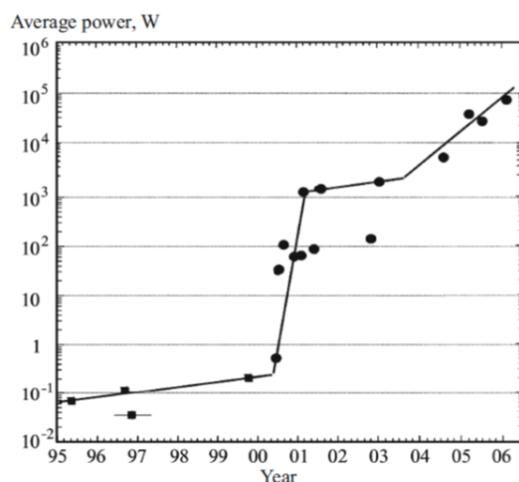


FIGURE 1.3: Augmentation de la puissance des lasers solides avant 2000 (monocristaux uniquement) et après 2000 (avec la contribution des céramiques transparentes)[44].

1.3 Élaboration de céramiques transparentes

1.3.1 Conditions de transparence

La transparence est définie comme la capacité d'un matériau à laisser passer un rayonnement sur un large domaine de longueurs d'onde [45]. La transparence est caractérisée par la transmittance, soit le rapport entre l'intensité lumineuse incidente et celle en sortie du matériau. La transmittance maximale théorique d'un matériau transparent est dépendante de la réflexion spéculaire; elle est fonction de l'indice du matériau selon la relation :

$$T_{max} = \frac{2n}{n^2 + 1} \quad (1)$$

Elle ne peut donc pas être égale à 100%. Pour obtenir cette transmittance maximale théorique, les photons traversant le matériau ne doivent pas rencontrer de centres diffusants. Afin d'obtenir une céramique transparente, il convient donc d'en éliminer un maximum. Le facteur ayant le plus d'impact sur la trans-

parence est la porosité, à savoir, le rapport entre le volume de pores et le volume total du matériau. En effet, les frontières entre la matière et les pores sont autant d'interfaces entre deux milieux d'indices optiques différents ; des phénomènes de diffusion vont donc intervenir. Le frittage du matériau pulvérulent jusqu'à une densification proche de sa valeur théorique ($>99.9\%$) implique une élimination de la porosité. Il a été montré par Boulesteix *et al.* qu'une fraction volumique de pores inférieure à $10^{-5}\%$ doit être atteinte pour obtenir une transmission suffisante et ainsi atteindre une efficacité LASER proche de celle du monocristal, dans le cas du Nd :YAG (Fig. 1.4)[48].

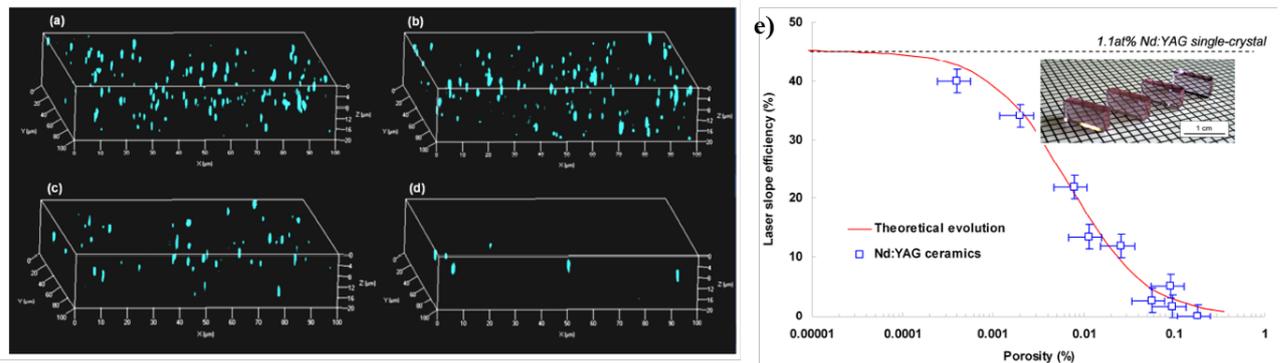


FIGURE 1.4: a) Représentation 3D de la porosité résiduelle d'une céramique de Nd :YAG à 2 %at. par observation en microscopie électronique couplée à la microscopie confocale. Comparaison de la porosité résiduelle pour différents temps de frittage sous vide a) 1 h, b) 2 h, c) 5 h, d) 10 h e) Évolution théorique et valeur expérimentale de l'efficacité laser en fonction du pourcentage de porosité [48].

La fraction volumique de pores a été mesurée en couplant la microscopie électronique à la microscopie confocale afin d'effectuer une cartographie en 3D d'un échantillon obtenu par frittage sous vide [49]. Le pourcentage de porosité résiduelle était alors fonction du temps de frittage dans ces conditions. L'efficacité LASER de la céramique dépend par conséquent de la porosité et sa variation est en accord avec le modèle théorique développé par Apetz *et al.* [50] qui prend en compte la diffusion de Mie générée par les pores. L'obtention d'une transparence suffisante pour une application LASER est donc majoritairement liée à la réduction de la porosité et à la réduction du volume des pores. En effet, il n'y a pas de diffusion si la dimension des objets est inférieure à la longueur d'onde incidente.

D'autres centres diffusants peuvent être présents dans les céramiques : les joints de grains peuvent être des zones de ségrégation des ions dopants [51] ou des phases secondaires. Les différences d'indices de réfraction mènent dans ce cas à une diminution de l'intensité transmise due à la diffusion induite. Un soin particulier doit être apporté à la pureté de la poudre, au choix et à l'élimination des additifs afin de minimiser les pollutions résiduelles. La présence d'inclusions, de dislocations ou encore la rugosité de surface entraînent également une diminution de la transmission. Pour une application LASER, il est donc indispensable d'apporter une attention particulière à toutes les étapes de production d'une céramique

afin d'optimiser son efficacité. La structure cristalline du matériau est également un critère important. En effet, le choix de matériaux isotropes permet de limiter les pertes en transmission dues aux réfractions intervenant aux joints de grains. Les pertes sont amplifiées dans un matériau anisotrope en raison des orientations multiples des grains pouvant posséder des variations d'indices en fonction des axes optiques.

1.3.2 Techniques de frittage

Le frittage est, par définition, « le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur » (et par extension de la pression, du courant...)[52]. Il est observable d'une part, par une diminution de la surface spécifique et d'autre part, par la diminution des dimensions du compact (retrait dimensionnel). Le frittage se traduit donc en général par une densification, réduction du volume de la pièce avec conservation de la masse, liée à l'élimination des pores. La densification se fait en plusieurs étapes. Lors du traitement thermique, un phénomène de dilatation a d'abord lieu, suivi par le départ du frittage associé à un début de retrait (Fig. 1.5b). Des ponts se créent entre les grains (Fig. 1.5c), puis on assiste à un grossissement de ces derniers menant à l'élimination des porosités ouvertes. Les porosités fermées disparaissent ensuite, généralement par diffusion aux joints de grains. Guidés par les lois de la thermodynamique, la densification et le grossissement granulaire (par murissement d'Oswald) correspondent à la réduction de l'énergie superficielle par la diminution des interfaces solide-gaz puis solide-solide (Fig. 1.5d). Le moteur cinétique, quant à lui, provient de la pression résidant au sein des particules solides générant des forces de compression à la surface des grains et des forces de tension au niveau des ponts (Fig. 1.5d). Ces forces sont caractéristiques des rayons de courbure impliqués, donc de la dimension des particules.

Afin d'obtenir une pièce frittée à une densification maximale, par la réduction et l'élimination de la plus grande quantité possible de pores, une large gamme de procédés a été développée durant le siècle dernier. Les céramiques transparentes suivent le même schéma de production que les céramiques classiques (Fig. 1.6). Ainsi, après la synthèse des oxydes viennent des étapes de préparation de la poudre (broyage, attrition...) afin de contrôler sa morphologie, puis des étapes de mise en forme (coulage, pressage...) afin de créer une pièce prête à fritter. Ces étapes ne seront pas évoquées dans ce chapitre. Vient alors l'étape de frittage dont une partie des techniques sera présentée ensuite. Les pièces finales subissent finalement des étapes d'usinage et de préparation de surface.

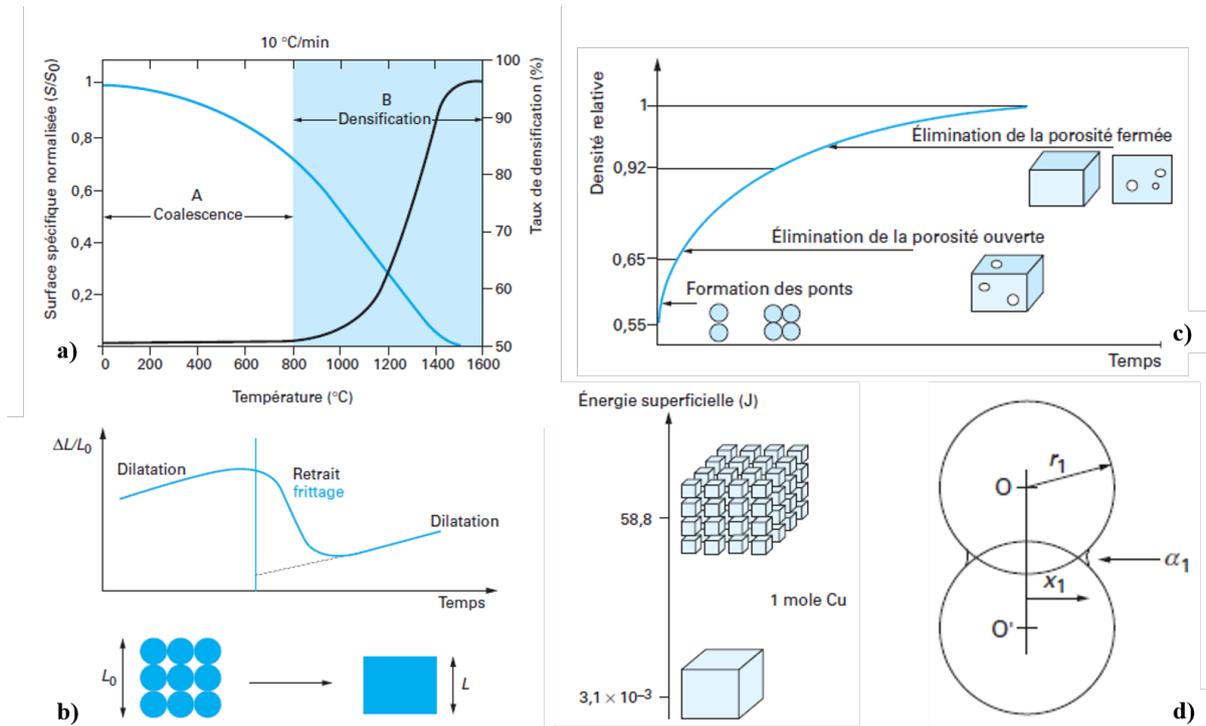


FIGURE 1.5: a) Surface spécifique et densité d'un échantillon de LaPO_4 en fonction de la température b) Retrait en fonction de la température c) Densité relative en fonction des étapes de densification d) Énergie superficielle et géométrie d'un pont entre particules lors du frittage [52].

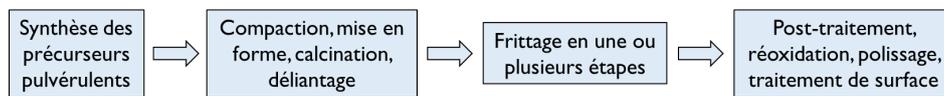


FIGURE 1.6: Schéma général de production de céramique.

1.3.2.1 Frittage sous air

Le frittage sous air ou frittage naturel consiste uniquement à porter à température élevée un cru (pièce mise en forme mais pas encore frittée), sans application de pression. Il existe peu de céramiques transparentes obtenues ainsi. En effet, la disparition totale de la porosité demande l'utilisation de conditions plus drastiques. On peut tout de même citer l'élaboration de céramiques transparentes d'oxynitride d'aluminium (AlON) ou de MgAlON [53, 54, 55, 56]. Les poudres de MgAlON sont compactées par pressage uniaxial ou pressage isostatique à froid puis les crus sont frittés sous N_2 à des températures autour de 1900 °C et des temps de palier pouvant aller jusqu'à 24 h [53]. Ces céramiques atteignent des transmittances de 80% (Fig. 1.7b).

Obtenir des céramiques transparentes aux propriétés diélectriques ou piézoélectriques est aussi possible par frittage naturel. Par exemple, des céramiques de niobates $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, dopées Bi, Li ou SrTiO_3 ,

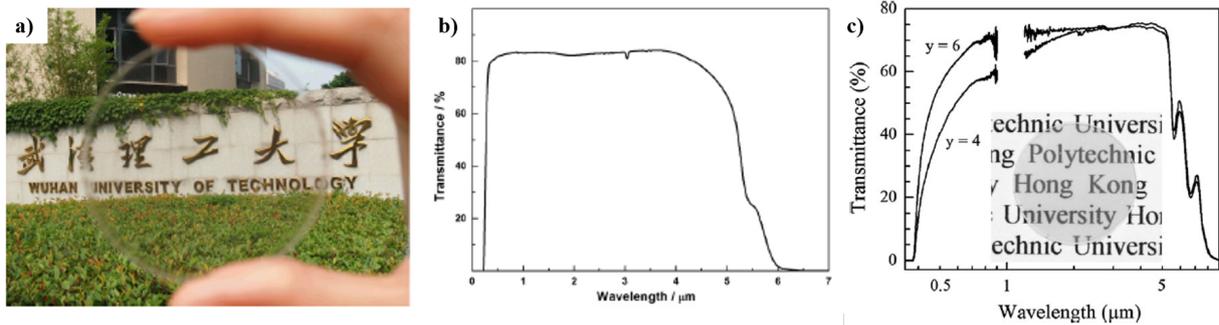


FIGURE 1.7: a) Photographie et b) spectre de transmittance d'une céramique de $Mg_{0.27}Al_{2.58}O_{3.73}N_{0.27}$ de 2 mm obtenue par frittage naturel [53] et c) de $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_xNb_{1-x}Bi_xO_3$ [57].

frittées à 1100 °C, atteignent 80% de transmittance dans l'infrarouge (Fig. 1.7c)[57].

Cette technique permet la densification totale et l'obtention de la transparence pour des matériaux très spécifiques et reste insuffisante pour la plupart des oxydes métalliques.

1.3.2.2 Pressage à chaud

Le pressage à chaud (ou Hot Pressing, HP) consiste à appliquer une pression uniaxiale lors du traitement thermique de frittage. La pression joue un rôle dans le réarrangement des particules à basse température puis, pendant le frittage à plus haute température, permet une limitation de la croissance granulaire et donc une conservation de la densification par diffusion aux joints de grains. Par ce biais, dès les années 1970, des céramiques de PZLT ($(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$) ont été obtenues par HP [58].

Le frittage HP a été largement utilisé ensuite pour la production de spinelle $MgAl_2O_4$ transparente pour fenêtres infrarouges ou armures vitrées [59, 60]. L'utilisation de cette technique a permis de réduire la température de frittage de ce matériau de 1600 °C à 1400 °C sous une pression de 70 MPa [59]. A des pressions encore plus élevées, 2 à 5 GPa, il est possible d'abaisser la température de frittage jusqu'à 500 °C ou 700 °C, on parle alors de « basse température haute pression » (LTHP) [45]. Cette méthode a également été appliquée pour obtenir des céramiques de YAG [61]; une température de 450 °C est alors suffisante pour obtenir la transparence avec l'application d'une pression de 5 GPa (Fig. 1.8a). D'autres céramiques ont également été produites par HP : des oxydes d'yttrium [62, 63, 64] et des oxydes ferroélectriques [58, 65] à des pressions moindres de 40 à 100 MPa mais pour des températures supérieures de 1000 °C à 1600 °C (Fig. 1.8b, c et d).

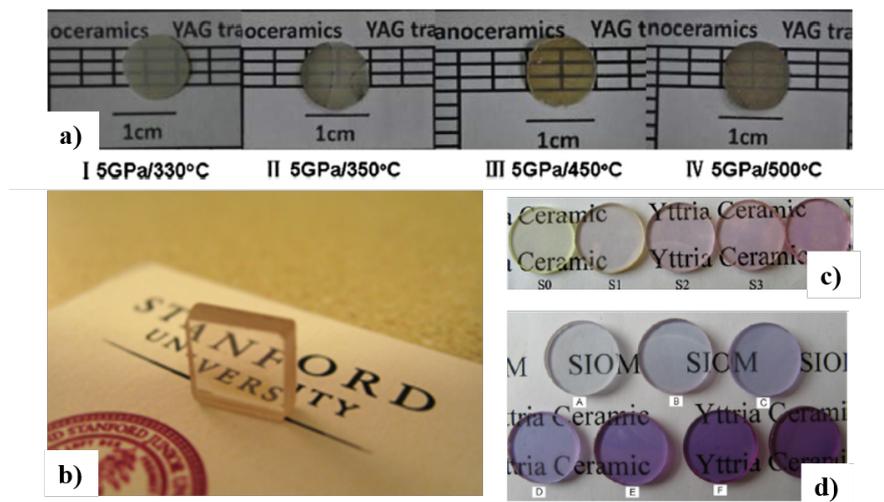


FIGURE 1.8: a) Céramique de YAG produite en LTHP [61] b) Céramique de Y_2O_3 dopée Eu [62], c) Tm, Er, Yb [64], d) Nd [63].

1.3.2.3 Frittage sous vide

Lors des dernières étapes d'un frittage sous atmosphère, les gaz se retrouvent piégés dans les dernières porosités fermées. Ainsi l'élimination de ces porosités doit se faire par diffusion des espèces gazeuses à travers le solide, et dépend donc de la solubilité des différents gaz dans celui-ci. Le frittage sous vide permet de s'affranchir de ces gaz environnementaux, ce qui permet une élimination plus efficace des dernières porosités [66].

L'inconvénient de cette technique par rapport à celles sous atmosphère, réside dans le fait que seul le rayonnement des éléments chauffants participe à la montée en température de l'échantillon, il n'y a pas de transport de chaleur par conduction, ni convection. L'augmentation de la température au sein de l'échantillon se fait ensuite par conduction dans le volume. Des gradients de température importants peuvent alors être présents et mener à des gradients de densité. Cependant, la pièce à fritter n'étant pas placée dans un moule, des géométries plus complexes peuvent être envisagées, comme c'est déjà le cas pour les métaux [67].

L'environnement des fours sous vide est généralement réducteur, la pression d' O_2 étant très faible et surtout car les éléments chauffants et autres éléments matériels présents à l'intérieur du four sont généralement en carbone et ainsi créent une atmosphère réductrice. Même dans les fours à éléments chauffants en tungstène ou en molybdène, une étape de réoxydation peut se révéler indispensable. Cette étape permet de supprimer les lacunes d'oxygène créées, défauts ponctuels à l'origine d'une coloration du matériau

pouvant nuire à la transparence. Elle permet aussi de relâcher les contraintes créées au sein du matériau lors du frittage. Cette étape peut être cruciale. La croissance granulaire n'étant pas souhaitable en général, la réoxydation se fait à plus basse température que le frittage.

TABLE 1.1: Caractéristiques de frittage de céramiques transparentes de différents grenats.

Références	Frittage			Réoxydation	
	Température	Temps	Valeur de vide	Température	Temps
<i>YAG</i>					
Appiagyei <i>et al.</i> [68]	1800 °C	16 h	7 x10 ⁻³ Pa		
Zhang <i>et al.</i> [69]	1780 °C	20 h	1 x10 ⁻³ Pa	1450 °C	20 h
Gong <i>et al.</i> [70]	1750 °C	5 h	1 x10 ⁻³ Pa		
Qin <i>et al.</i> [71]	1780 °C	12 h	1 x10 ⁻³ Pa	1450 °C	10 h
Gong <i>et al.</i> [72]	1760 °C	6 h	1 x10 ⁻³ Pa	1550 °C	10 h
Serantoni <i>et al.</i> [73]	1735 °C	16 h	1 x10 ⁻⁴ Pa	1300 °C	30 min
Yagi <i>et al.</i> [74]	1700 °C	10 h		1700 °C	5 h
Li <i>et al.</i> [6]	1720 °C	50 h		1450 °C	20 h
Yang <i>et al.</i> [75]	1780 °C	8 h	1 x10 ⁻³ Pa	1400 °C	15 h
Lee <i>et al.</i> [76]	1850 °C	16 h	7 x10 ⁻³ Pa	1400 °C	2 h
Ramirez <i>et al.</i> [77]	1750 °C	10 h	1 x10 ⁻³ Pa		
<i>LuAG</i>					
Liu <i>et al.</i> [78]	1850 °C	10 h		1450 °C	20 h
Ma <i>et al.</i> [79]	1750 °C	20 h	7 x10 ⁻³ Pa	1450 °C	10 h
Xu <i>et al.</i> [80]	1750 °C	10 h	1 x10 ⁻³ Pa	1450 °C	20 h
Yang <i>et al.</i> [75]	1830 °C	8 h	1 x10 ⁻³ Pa	1400 °C	15 h
Ma <i>et al.</i> [81]	1850 °C	20 h	1 x10 ⁻³ Pa	1400 °C	10 h
Basyrova <i>et al.</i> [82]	1780 °C	20 h	1 x10 ⁻³ Pa	1300 °C	5 h
<i>GAGG</i>					
Mori <i>et al.</i> [83]	1650 °C	20 h			

Le frittage sous vide est la technique la plus largement utilisée pour l'élaboration de céramiques transparentes : on trouve un très grand nombre de références dans la littérature notamment pour les céramiques de YAG [74, 68, 69, 84, 70, 72, 71, 73, 6, 75, 76, 77] et autres grenats : LuAG (lutetium aluminium garnet) [75, 78, 81, 83, 80, 85, 82], GAGG (gadolinium aluminium gallium garnet) [83]. Ces compositions donnant sous forme de monocristaux des efficacités LASER intéressantes, elles ont rapidement été étudiées pour explorer la voie céramique.

Le tableau 1.1 rassemble quelques caractéristiques de frittage des différents grenats. Ces oxydes sont frittés à des températures très élevées, parfois à la limite technologique des appareillages disponibles. Les temps de frittage sont parfois longs. Ils varient de 5 h à 50 h. Le choix des températures et des temps de frittage dépend de la qualité et de la morphologie de la poudre et de l'élaboration du cru (pressage uniaxial, pressage isostatique à froid...).

D'autres matériaux tels que des sesquioxydes sont également frittés par cette technique : Y₂O₃ [11, 10, 9, 86, 87, 88, 89], Sc₂O₃ [90, 91, 92, 93, 94, 95], Lu₂O₃ [12]... On trouve aussi des composés à matrice pyrochlore tels que Y₂Hf₂O₇ [96] et LaGdZr₂O₇ [97]. Les différentes caractéristiques de frittage sont

TABLE 1.2: Caractéristiques de frittage de céramiques transparentes de différents sesquioxydes et pyrochlores.

Références	Frittage			Réoxydation	
	Température	Temps	Valeur de vide	Température	Temps
Y_2O_3					
Zhu <i>et al.</i> [86]	1800 °C	16 h	1 x10 ⁻³ Pa	1400 °C	4 h
Huang <i>et al.</i> [87]	1700 °C	4 h	5 x10 ⁻³ Pa	1500 °C	20 h
Saito <i>et al.</i> [88]	1700 °C	2 h	1 x10 ⁻³ Pa	1500 °C	2 h
Mann <i>et al.</i> [89]	1750 °C	10 h	1 x10 ⁻³ Pa		
Huo <i>et al.</i> [9]	1700 °C	5 h	5 x10 ⁻³ Pa		
Li <i>et al.</i> [10]	1850 °C	25 h			
Wen <i>et al.</i> [11]	1700 °C	4 h	1 x10 ⁻³ Pa	1500 °C	2 h
Deshmukh <i>et al.</i> [?]]	1750 °C	5 h			
Sc_2O_3					
Dai <i>et al.</i> [90]	1825 °C	10 h	5 x10 ⁻⁴ Pa	1450 °C	10 h
Li <i>et al.</i> [91]	1700 °C	4 h	1 x10 ⁻³ Pa		
Liu <i>et al.</i> [92]	1800 °C	10 h	5 x10 ⁻⁴ Pa	1550 °C	5 h
Dai <i>et al.</i> [93]	1800 °C	10 h	5 x10 ⁻³ Pa	1550 °C	5 h
Jiang <i>et al.</i> [94]	1840 °C			1450 °C	20 h
Lu <i>et al.</i> [95]	1700 °C	20 h	5 x10 ⁻³ Pa	1450 °C	10 h
Lu_2O_3 : Lu <i>et al.</i> [12]	1700 °C	5 h			
$Y_2Hf_2O_7$: Zhou <i>et al.</i> [96]	1900 °C	12 h	2 x10 ⁻³ Pa		
$LaGdZr_2O_7$: Wang <i>et al.</i> [97]	1850 °C	6 h	10 ⁻³ - 10 ⁻⁴ Pa	1500 °C	5 h

là encore rassemblées dans le tableau 1.2. Le frittage étant dépendant de la nature de la phase, de la morphologie de la poudre et de l'élaboration du cru, un large panel de paramètres est référencé. Les températures de palier varient de 1700 °C à 1900 °C, pour des temps de palier allant de 2 h à 25 h. La figure 1.9 présente des céramiques transparentes, obtenues sous vide, de différents matériaux. La mesure de la transmittance en fonction de la longueur d'onde permet de caractériser la transparence. Les échantillons de YAG et LuAG atteignent près de 80% de la transmittance théorique (Fig. 1.9a) et 60% pour la structure $Y_2Hf_2O_7$ (Fig. 1.9b). Sur la figure 1.9c est présenté un exemple de géométrie complexe avec une structure laminaire alternée de YAG dopé Nd et non dopé.

1.3.2.4 Pressage isostatique à chaud

Comme le HP, le pressage isostatique à chaud (ou Hot Isostatic Pressing, HIP), combine l'effet de la température et de la pression pour obtenir la densification du cru. Dans le cas du HIP, la pression est appliquée dans toutes les directions par le biais d'un fluide, gaz ou liquide, porté sous pression en partie par la montée en température. Des pompes hautes pressions supplémentaires permettent également d'atteindre les pressions désirées. L'application isostatique de la pression permet de remédier aux possibles inhomogénéités de densité dans le volume de la pastille. Les échantillons peuvent être placés tels quels dans l'appareil ou encapsulés au préalable dans du verre. Cette technique limite les pollutions et réductions possibles dues aux éléments chauffants et à l'enceinte généralement en graphite [98].

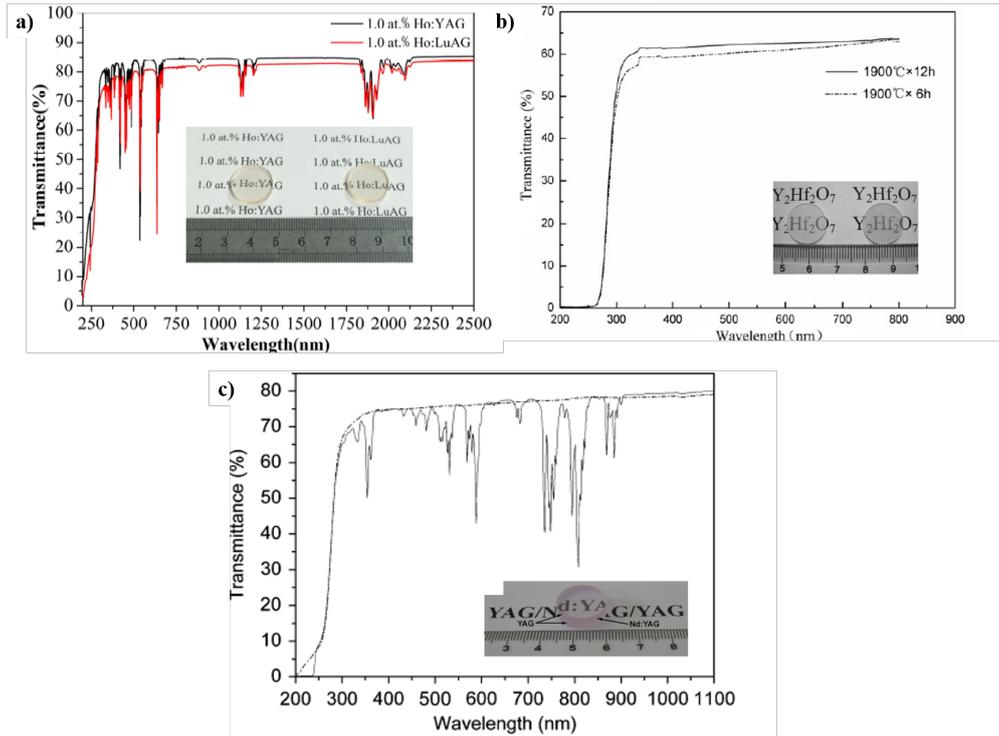


FIGURE 1.9: Photographie de céramiques transparentes produites en frittage sous vide accompagnées de leur spectre de transmittance a) Ho : YAG, LuAG [75], b) Y₂Hf₂O₇ [96], c) Structure laminaire de YAG : Nd et YAG non dopé [6].

Le frittage HIP nécessite une étape de pré-frittage, sous air ou sous vide par exemple. En effet, une densification suffisante doit être atteinte (entre 92 et 97% en fonction de la taille des grains), afin qu'il ne reste plus que de la porosité fermée. Si l'échantillon n'est pas assez pré-densifié le fluide va s'infiltrer dans les porosités ouvertes et éliminer la force motrice de densification apportée par la pression [99]. Inversement, si l'échantillon est trop densifié, s'il ne reste plus que de la porosité intragranulaire, la densification sera largement ralentie car l'élimination des porosités dépendra là encore de la diffusion des espèces gazeuses à travers le matériau. Cependant, s'il ne reste que de la porosité fermée intergranulaire, la densification va pouvoir avoir lieu, par diffusion aux joints de grains, et même être favorisée vis-à-vis de la croissance granulaire qui elle est freinée par la pression [8].

La publication de Seeley *et al.* [99] montre bien l'importance de la microstructure obtenue lors du pré-frittage. La figure 1.10a montre le pré-frittage sous vide d'une céramique de Lu₂O₃ et les différents types de porosité résultant : ouverte à 1575 °C, fermée et intergranulaire à 1625 et 1675 °C et fermée et intragranulaire à 1750 °C. Dans le premier et le dernier cas, le traitement HIP ne permet pas d'obtenir une densification totale. Les porosités ouvertes, remplies de gaz, ne sont pas été éliminées et il n'y a quasiment pas d'effet sur les porosités intragranulaires. Une densité de plus de 99,9% est cependant atteinte pour les céramiques ayant la microstructure adéquate après le pré-frittage.

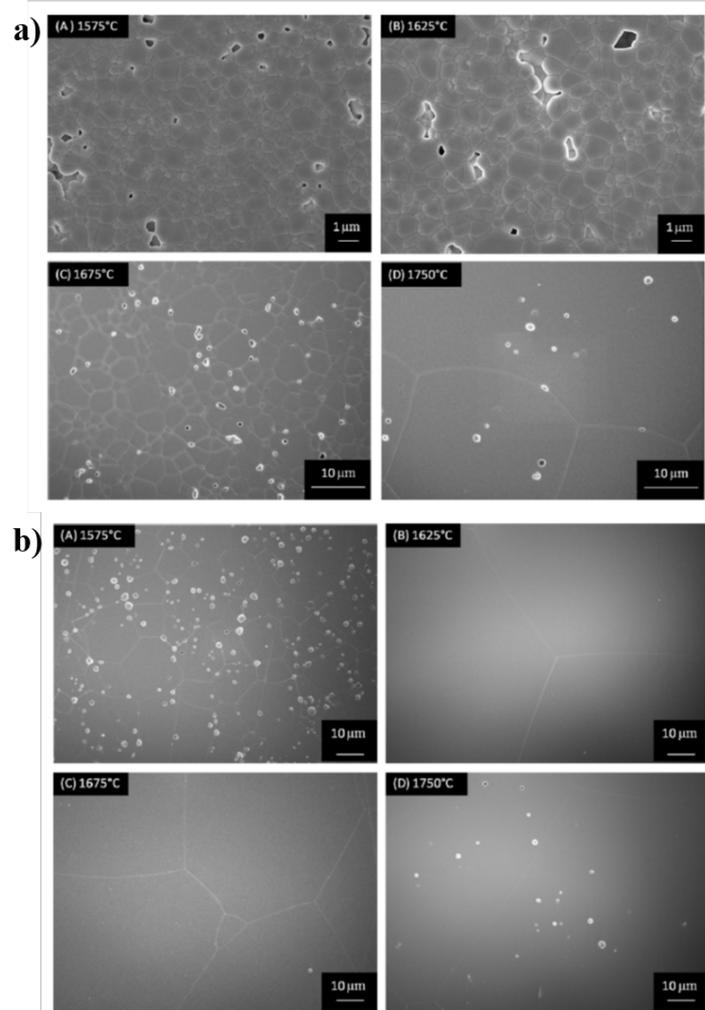


FIGURE 1.10: Micrographie en microscopie électronique à balayage (MEB) de a) céramiques pré-frittées sous vide à différentes températures et b) ces céramiques après un traitement HIP à 1850 °C [99].

Il a également été montré l'avantage en termes de temps de frittage, d'utiliser le traitement HIP plutôt qu'un traitement sous vide [8]. On voit sur la figure 1.11 qu'une densification totale est obtenue à partir de 3 h en HIP, contrairement au frittage sous vide et ceci est associé à la limitation de la croissance granulaire observée en HIP.

On peut également citer Tsukuma *et al.* [100] qui ont validé la possibilité d'obtenir de la zircone yttrée à 8 %mol transparente grâce à un frittage en deux étapes. Ils ont montré l'importance de la température de pré-frittage effectué ici sous air. Une température de pré-frittage trop élevée (1500 °C et plus) mène à l'apparition de pores intragranulaires (Fig. 1.12c et d), qui ne sont ensuite pas éliminés par le traitement HIP. Une température plus basse permet une croissance limitée des grains, les pores restent alors situés aux joints de grains (Fig. 1.12a) et sont ensuite éliminés par HIP (Fig. 1.12f).

D'autres matériaux transparents ont été obtenus grâce au frittage en deux étapes, avec le HIP. Les

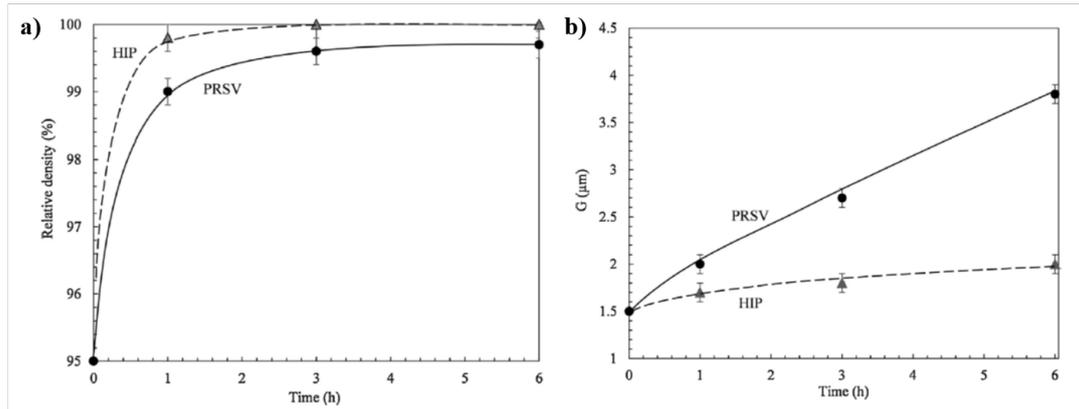


FIGURE 1.11: a) Vitesse de densification de céramique de Nd :YAG à 1650 °C sous traitement HIP ou PRSV (pressureless reaction–sintering under vacuum) b) Vitesse de croissance granulaire de céramique de Nd :YAG à 1650 °C sous traitement HIP ou PRSV [8].

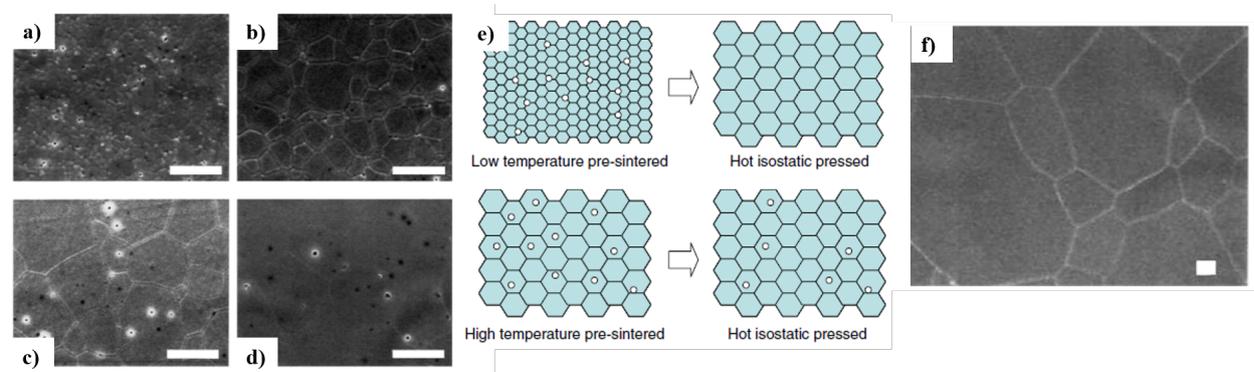


FIGURE 1.12: a), b), c) et d) Microstructure de céramiques de ZrO₂ : 8 %mol Y₂O₃ pré-frittées à 1350, 1400, 1500 et 1650 °C, e) Modèle de l'élimination de la porosité extra-granulaire par HIP, f) Microstructure de céramique pré-frittée à 1350 °C et frittée en HIP à 1650 °C [100].

pressions utilisées varient de 50 à 200 MPa et les températures de pré-frittage et de HIP sont adaptées en fonction du matériau. On peut recenser la fabrication de céramiques transparentes de Y₂O₃, de MgAl₂O₄, de Al₂O₃, Sc₂O₃ et de Lu₂O₃ obtenues par cette voie [101, 102, 98, 103, 104, 105, 99].

1.3.2.5 Frittage assisté/activé par courant électrique

Le frittage assisté/activé par courant électrique est une technique permettant le frittage de poudres ou de crus placés dans un moule ensuite portés en température et sur lequel une pression peut être appliquée. La différence avec les techniques de frittage rencontrées précédemment, résulte du passage d'un courant électrique à travers le moule et/ou la poudre qui conduit par effet Joule à l'augmentation de température. Si le matériau est isolant, il sera majoritairement chauffé par la matrice graphite par conduction. Pour un échantillon conducteur le courant le traversera et produira également un effet Joule. Les distributions de températures au sein de la chambre SPS sont alors très variables d'un matériau à l'autre. En effet, elles

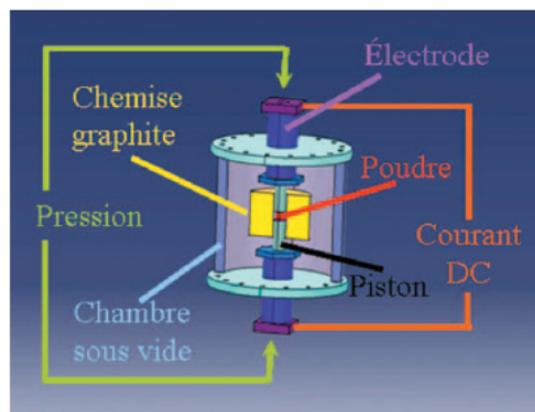


FIGURE 1.13: Schéma d'un dispositif de frittage assisté/activé par courant électrique [106].

dépendent des propriétés électriques du matériau et donc des distributions des lignes de courant (Fig. 1.14a et c), cela mène donc à des distributions de température (Fig. 1.14b et d). Des inhomogénéités dans les matériaux finaux peuvent alors apparaître.

L'atmosphère peut être choisie, mais généralement le dispositif est sous vide secondaire. Cela permet de préserver les éléments en carbone de l'appareil (Fig. 1.13). Les systèmes mis en place pour cette classe de frittage peuvent être très variés et les paramètres de frittage sont alors dépendants de l'appareillage et du matériau à fritter. C'est pourquoi, on trouve dans la littérature une soixantaine de noms de procédé : field assisted densification, plasma activated/assisted sintering, pulse current sintering, resistance sintering...[107]. Le terme « frittage assisté/activé par courant électrique » est le terme général regroupant tous les systèmes sous une même classe. Le terme le plus utilisé dans la littérature est « Spark Plasma Sintering » (SPS).

L'idée de l'utilisation d'un champ électrique pour provoquer le frittage remonte aux années 1930-1940 [109, 110], mais c'est en 1966 que la technique SPS à proprement parler, est brevetée par Inoue [111, 112]. L'idée d'Inoue était alors de générer un plasma entre les particules du matériau à fritter grâce à l'application de décharges électriques. Il espérait ainsi améliorer le frittage de différents matériaux. Ce fut le cas et depuis un nombre important de matériaux ont été produits (Fig. 1.15). On compte plus de 10 000 publications comportant le mot clé SPS depuis les années 1980.

Le terme SPS pourrait cependant être erroné vis-à-vis de la génération de plasma. Mais certains auteurs comme Omori et Nygren *et al.* ont apporté la preuve de la génération de plasma [113, 114]. Au début du cycle de frittage des arcs ou des décharges plasma seraient responsables d'un « nettoyage » des molécules adsorbées à la surface des particules. La surface alors « nettoyée et activée » permettrait une augmentation de la réactivité des particules et une augmentation de la diffusion aux joints de grains, facilitant la densification. La morphologie de certains matériaux frittés en SPS serait révélatrice d'intenses

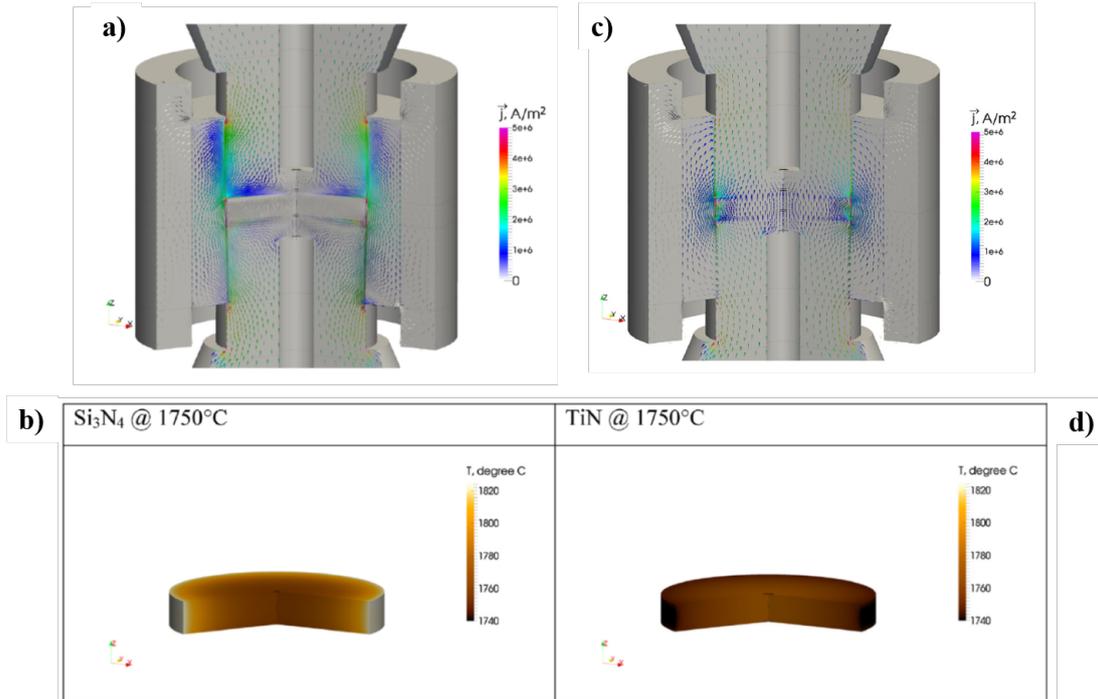


FIGURE 1.14: Distribution de densité de courant et de température pour a) et b) un matériau isolant et c) et d) un matériau conducteur [108].

décharges électriques [113]. Le manque de démonstration de la présence de décharges plasma vient de la difficulté à mettre en place des caractérisations in situ. On peut cependant noter les travaux de Yanagisawa *et al.* [115], qui ont développé un système permettant d'observer in situ le frittage de particules de cuivre. Des étincelles ont parfois pu être observées. Cependant leur présence ou non n'avait pas d'influence sur la création de cou de frittage entre les particules. La génération de plasma ne semble donc pas être la cause de l'efficacité du frittage SPS. D'autres articles réfutent la présence de décharges, comme Hulbert *et al.* [116] qui ont présentés des résultats sur plusieurs matériaux déclarant qu'aucun arc ou plasma n'avait été détecté par spectroscopie d'émission atomique et par analyse rigoureuse de la tension. Cependant les températures de frittage étaient relativement faibles (650 °C au maximum). Pour Munir *et al.* [117], la génération de plasma n'a pas été démontrée de manière irréfutable. Une de leur proposition pour expliquer l'efficacité du frittage en SPS est que le courant fait varier la concentration de défauts ou augmente la mobilité des défauts ce qui permet une augmentation des transports de matière. D'autres réfutent jusqu'à l'intérêt même du frittage assisté par courant pour des matériaux non-conducteurs [118]. Dobedoe *et al.* [119] quant à eux montrent que l'efficacité du SPS ne serait due qu'à une sous-estimation de la température atteinte par l'échantillon. A partir de matériaux modèles et de la modélisation du profil de température dans le moule et dans l'échantillon, ils estiment que la température au sein de l'échantillon atteint 1600°C, pour une température de consigne de 1400°C déterminée à partir d'une mesure au pyromètre. Ils en concluent qu'aucun autre phénomène n'intervient.

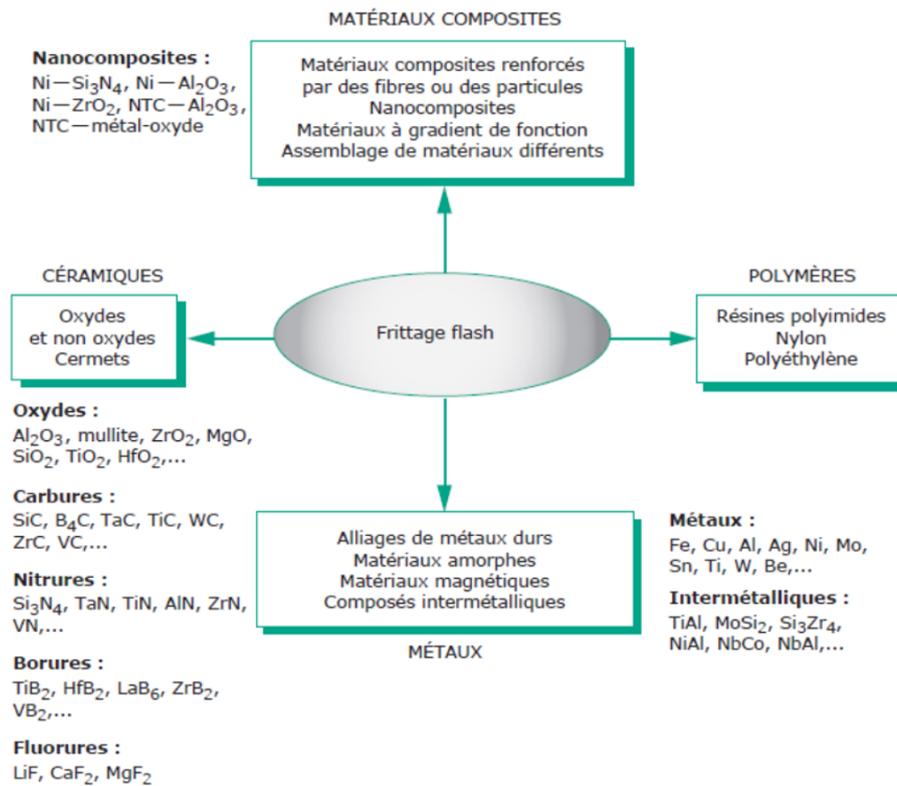


FIGURE 1.15: Exemples de matériaux mis en forme par frittage flash [106].

En conclusion le frittage SPS est dépendant de nombreux paramètres qu'il est très difficile de décorrélérer et qui sont propres aux équipements et aux matériaux étudiés. L'étude fondamentale du frittage SPS présente donc toujours un fort intérêt. Malgré le manque de connaissances théoriques sur cette technique, son utilisation est largement rapportée dans la littérature pour la production de céramiques transparentes. En effet, les rampes de montée en température extrêmement rapides permettent une limitation efficace de la croissance granulaire et une densification rapide. On peut citer des céramiques transparentes de : ZnS [120], Mg₂Al₂O₄ [121], ZnAl₂O₄ [122, 123], Lu₂Hf₂O₇ [124], Al₂O₃ [125], Y₂O₃ [126, 127], YAG [128, 129, 130], Lu₂O₃ [131, 132, 133], LuAG [134], Lu₃NbO₇ [14], produites par frittage assisté/activé par courant.

1.4 Les céramiques transparentes à base d'oxyde pour émission laser

Les céramiques peuvent donc être rendues transparentes par différentes techniques de préparation des poudres et de frittage. Comme déjà évoqué, il faut doper ces céramiques afin d'obtenir des milieux amplificateurs LASER. En effet, ce sont les ions activateurs qui vont absorber l'énergie de la pompe

et le seuil de l'inversion de population atteint, être à l'origine de l'émission stimulée. Ces dopants sont généralement introduits lors de la synthèse des composés ou lors des étapes de broyage des poudres. Parmi les ions activateurs, on trouve surtout des lanthanides trivalents qui présentent des propriétés optiques intéressantes, grâce à leur configuration électronique $4f^n 5s^2 5p^6$ (de $n = 1$ pour Ce^{3+} à $n = 13$ pour Yb^{3+}). La couche $4f$ bénéficie de l'écrantage des couches $5s$ et $5p$ pleines; le champ cristallin a alors un impact faible sur les électrons se trouvant dans cette couche. Il y a donc peu de variations d'énergie des niveaux électroniques et les couplages avec les phonons du réseau sont également réduits, limitant les transitions non radiatives [135]. Les lanthanides présentent donc des transitions électroniques intéressantes en absorption et en émission. Dans la revue de D. Vivien [17] en 1986, sur les 320 matériaux lasers recensés, essentiellement des cristaux et quelques verres, 290 d'entre eux étaient dopés par des terres rares, pour le reste il s'agissait d'éléments de transition parmi lesquels on peut citer : le chrome, qui a donné lieu au premier laser solide ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$), ou encore le titane ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$) [136]. On

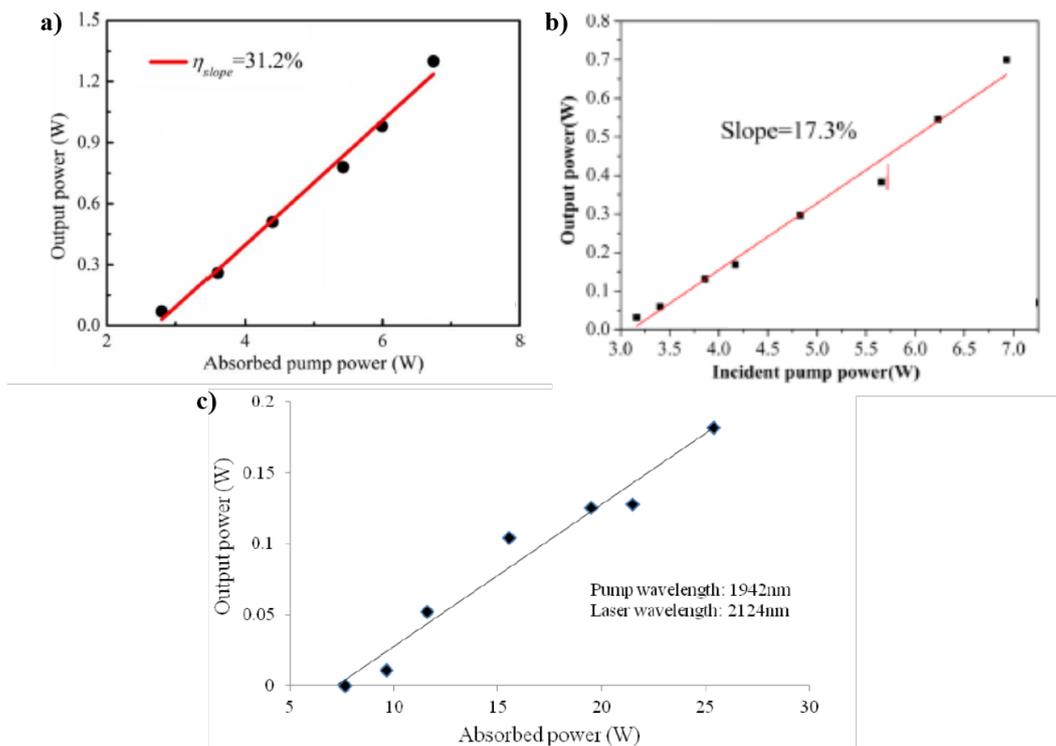


FIGURE 1.16: Représentation de la puissance de sortie en fonction de la puissance absorbée de la pompe, longueur d'onde d'émission et efficacité de céramiques dopées Ho : a) Y_2O_3 [137], b) LuAG [75], c) Lu_2O_3 [13].

peut également citer les lasers à centres colorés (électrons piégés dans une lacune généralement) et les lasers à semi-conducteurs. Nous nous intéresserons ici aux ions activateurs lanthanides. L'ion le plus largement utilisé est le néodyme (143 sur les 290 lasers dopés terres rares évoqués plus haut [17]). Un certain nombre de facteurs ont fait de ce lanthanide le plus utilisé dans le domaine du laser solide. Sa

configuration électronique $4f^3$, offre 4 transitions radiatives, dont la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ présentant une efficacité importante et un domaine d'absorption dans le visible et l'infrarouge, ce qui correspond au domaine d'émission des sources xénon utilisées pour le pompage. Les lasers néodymes permettent alors d'obtenir une émission à $1.06 \mu\text{m}$. Le deuxième lanthanide le plus utilisé en 1986 est l'holmium (56 sur 290 [17]) qui présente notamment les transitions ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7$ et ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ permettant des émissions autour de $2 \mu\text{m}$. Comme évoqué précédemment, ces longueurs d'onde se révèlent intéressantes avec l'augmentation des puissances de sortie, d'où le développement de céramiques transparentes pour l'amplification. Depuis les années 1990, les lasers à l'ytterbium sont parmi les plus utilisés [138]. Enfin, l'erbium, le praséodyme et le thulium sont aussi utilisés dans certains lasers solides.

La démonstration de la possibilité d'obtenir un rayonnement LASER à partir de céramique a été faite dans les années 1960 [41]. L'efficacité a ensuite augmenté jusqu'à atteindre celle des monocristaux en 1995 [1]. Ces résultats encourageants ont alors entraîné des développements importants autour des compositions de type YAG :Nd, avec l'augmentation de la qualité globale de ces céramiques (pureté des produits de départ, élimination des centres diffusants, production de pièces de plus en plus grandes). Ces améliorations ont permis l'augmentation progressive des puissances de sortie, jusqu'à atteindre 100 kW en 2009 [139], ouvrant la voie à d'autres dopants, d'autres matrices et d'autres architectures. Parmi les autres dopants, on peut citer l'erbium avec une émission à 1645 nm et une efficacité de 53%, le thulium à 2016 nm et 65% d'efficacité et l'ytterbium, à 1030 nm et 63% d'efficacité [2]. On trouve de nombreux exemples de YAG dopé Ho, pompés à 1907 nm par un laser Tm fibré. Les émissions LASER obtenues sont situées aux alentours de 2090 nm et montrent des efficacités de 30 à 60% [75, 140, 141, 142]. D'autres matrices ont été utilisées pour accueillir l'ion holmium tel que l'oxyde d'yttrium, le grenat d'aluminium et de lutécium (LuAG) et l'oxyde de lutécium. Les longueurs d'onde d'émission et les efficacités de ces matériaux sont rassemblées sur la figure 1.16.

Les différences au niveau des efficacités et des seuils d'émission sont caractéristiques de la qualité de la transparence, de la pureté de la céramique et du laser de pompe mais également de la matrice. Les différences de champ cristallin des matrices vont donner lieu à une légère modification des niveaux d'énergie et donc des absorptions et des émissions. Des différences de l'ordre de la dizaine de nanomètres sur la longueur d'onde d'émission sont visibles. Le choix de la matrice est donc une étape importante dans le développement de laser solide et nous illustrerons dans la partie suivante l'intérêt des phases niobates pour cette application.

1.5 Structure de la matrice et voies de synthèse

1.5.1 Les niobates de terres rares : RE_3NbO_7

Les composés niobates ont largement été étudiés. Notamment les niobates de terres rares (TR), dès les années 1960, période à laquelle l'étude de leurs structures a débuté [143]. Ces composés présentent un intérêt certain grâce notamment à leurs propriétés magnétiques [144, 145, 146] ou diélectriques [147]. Les composés Y_3NbO_7 et Gd_3NbO_7 sont également utilisés en tant que photocatalyseur [148, 149]. Des propriétés de conduction électrique et ionique sont également relevées pour des niobates d'yttrium combinés à des ions Ca, Mg ou Zr [150, 151, 152]. Les propriétés de luminescence des ions europium, holmium et erbium dans des phases niobates ont également été reportées [153, 154, 155].

La structure cristalline de ces composés dépend de la taille de l'ion trivalent. Les niobates de lanthanides de taille les plus importantes (La, Ce, Pr, Nd) cristallisent dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Pnma . Le groupe d'espace est C222_1 pour les ions Sm, Eu, Gd, Tb, de tailles intermédiaires. Enfin les ions les plus petits (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y) présentent une structure fluorine de groupe d'espace Fm-3m [146, 156]. Ce système cubique faces centrées est constitué de trois cations lanthanides et d'un cation niobium par maille. Ils sont répartis de manière statistique (75% TR et 25% Nb) sur les sites 4a de la maille élémentaire. Les 7 anions O^{2-} sont eux distribués sur les 8 sites 8c. Une lacune d'oxygène par maille est présente et occupe statistiquement les sites 8c. Cette structure est donc appelée fluorine lacunaire ou déficitaire en oxygène.

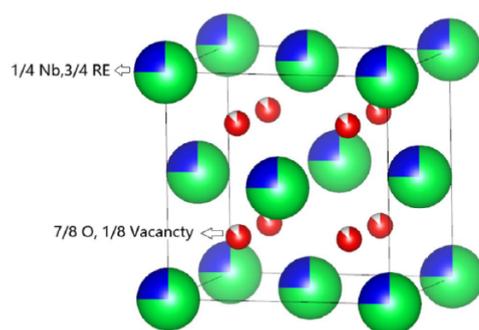


FIGURE 1.17: Structure cristalline d'un niobate de terres rares (TR= Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) [157].

Un certain nombre d'auteurs évoquent la possibilité d'un arrangement très local des lacunes d'oxygène. Il existerait des domaines de faibles tailles présentant les caractéristiques des structures pyrochlores (Fd-3m) qui sont formées d'arrangement des différents cations, anions et lacunes (superstructure équivalente à 8 mailles fluorines). Alors que la diffraction des rayons X n'a pas une sensibilité suffisante permettant l'observation de domaines de l'ordre de la centaine d'Å, il est possible d'avoir une preuve de l'existence de cet ordre par spectroscopie Raman ou par diffraction des électrons. En effet, pour une structure fluorine

idéale, on s'attend à un seul mode F_{2g} actif en Raman [158]. Cependant, sur la figure 1.18, plus d'une bande Raman est mesurée. Cela pourrait donc s'expliquer par des arrangements locaux des lacunes de la même façon que dans la structure pyrochlore [159]. Cette structure présente six modes actifs en Raman ($A_g + E_g + 4F_{2g}$) [160]. Ce sont donc ces vibrations qui s'ajoutent.

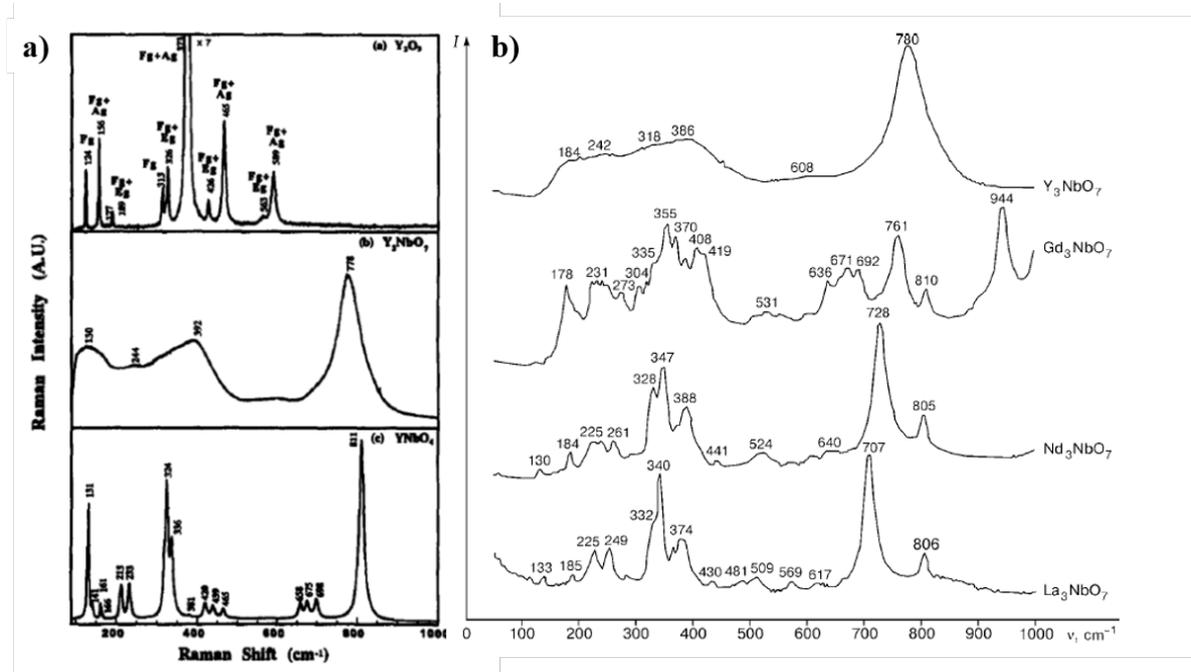


FIGURE 1.18: Spectre Raman de différents niobates de terres rares a) Yashima *et al.* [158] et b) Koyazina *et al.* [159].

Une sur-structure est également visible en diffraction des électrons sur toutes les phases de RE_3NbO_7 de type fluorine. En effet, en plus des taches de diffraction attendues, on observe des taches diffuses, en forme de cercle ou de double tache (Fig. 1.19a et b). Ces taches apparaissent aux positions attendues pour une phase pyrochlore. Là encore ce phénomène est attribué selon plusieurs auteurs à une périodicité à courte distance des lacunes d'oxygène [161, 162, 163]. Garcia-Martin *et al.* ont proposé un arrangement des lacunes selon un type pyrochlore avec une organisation en zigzag le long de la direction [110] (Fig. 1.19c)[163].

Au sein du laboratoire ICMCB, la phase Y_3NbO_7 a été particulièrement étudiée [164, 165, 155]. Le dopage à l'ion europium trivalent a été utilisé pour ses propriétés de sonde structurale optique, en substitution de l'yttrium. En effet, les niveaux énergétiques de cet ion sont hautement sensibles à l'environnement cristallin, notamment la transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Ainsi, les spectres de luminescence présenteront des variations en fonction de la phase dans laquelle l'ion est inséré. On trouvera par exemple des transitions fines pour les phases « ordonnées » $YNbO_4$ ou Y_2O_3 . Alors que pour la phase « désordonnée » Y_3NbO_7 les spectres présenteront de larges bandes d'émission (Fig. 1.20a). En effet, la répartition

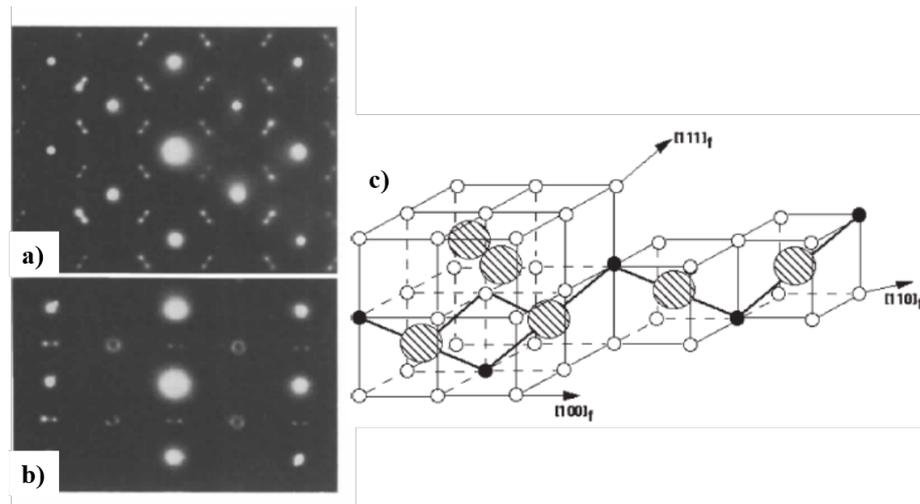


FIGURE 1.19: Motif de diffraction de $(Y_2O_3)_{1-x}(Nb_2O_5)_x$, $x = 0.27$ a) selon $[1-10]$ et b) selon $[11-2]$ [161] et c) proposition d'organisation des lacunes représentées par les cercles noirs [163].

aléatoire des cations et de la lacune d'oxygène dans la maille, crée de nombreux environnements possibles pour les ions luminescents et donc un élargissement des bandes d'émission [165]. Le taux de niobium pouvant présenter une variation autour de la composition idéale de 25% mol, l'environnement de l'euprimum va également être impacté par ces variations. Il est alors possible d'observer cette variation du taux en fonction de la position du maximum de la bande ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (Fig. 1.20b). Cet élargissement présente un

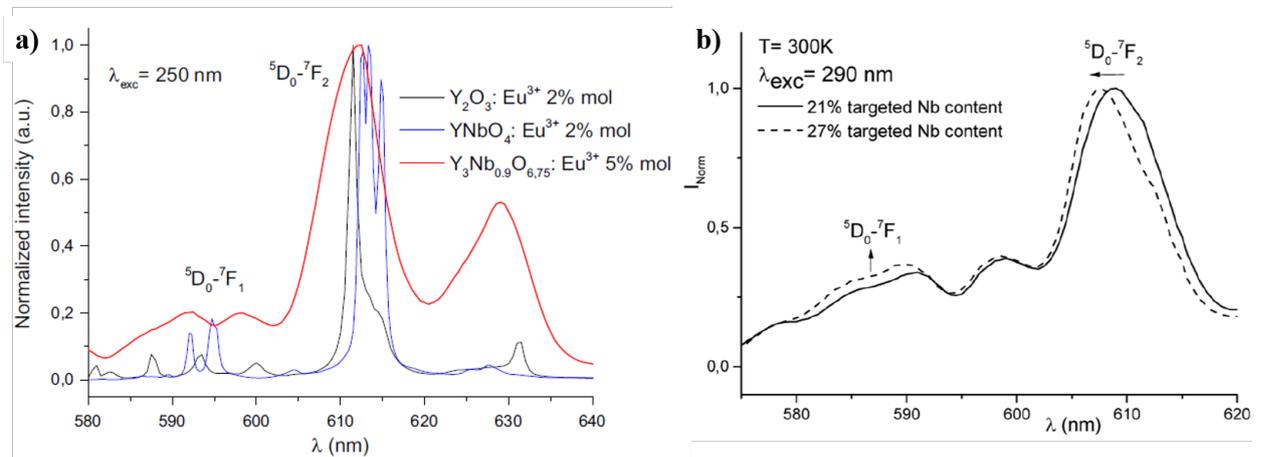


FIGURE 1.20: Spectres de photoluminescence de l'ion Eu^{3+} a) inséré dans différentes phases de niobates, b) dans deux échantillons de Y_3NbO_7 présentant des taux de Nb différents [165, 155].

intérêt pour l'amplification LASER, ce qui justifie l'étude des phases de type fluorine RE_3NbO_7 . Une augmentation de la plage de longueurs d'onde d'absorption est possible ce qui réduit les contraintes liées à la compatibilité des longueurs d'onde de pompe disponibles. L'absorption d'une plus grande partie de la puissance de la pompe mènera éventuellement à des émissions radiatives plus puissantes. Cet intérêt se recoupe avec l'objectif d'atteindre des puissances élevées grâce aux propriétés des céramiques trans-

parentes comme évoqué précédemment. Le deuxième avantage de cet élargissement est l'augmentation de l'accordabilité. Une large bande d'émission du matériau permettra de moduler la longueur d'onde de l'émission LASER par le choix des optiques (cavité, miroir de sortie) et de la pompe. Enfin, un pompage sur un plus grand domaine d'énergie permet d'obtenir un plus grand « stock d'électrons » dans l'état excité, une inversion de population plus importante, permettant la génération continue de pulses plus courts donc le développement de laser à impulsion courte.

Les niobates de terres rares présentent donc un intérêt dans le cadre du développement de nouvelles céramiques transparentes pour application laser ; cela nous a alors conduit à nous intéresser notamment à la phase Y_3NbO_7 , à l'étude de son diagramme de phase et aux différentes voies de synthèses rapportées dans la littérature.

1.5.2 Diagramme de phase Y_2O_3 - Nb_2O_5

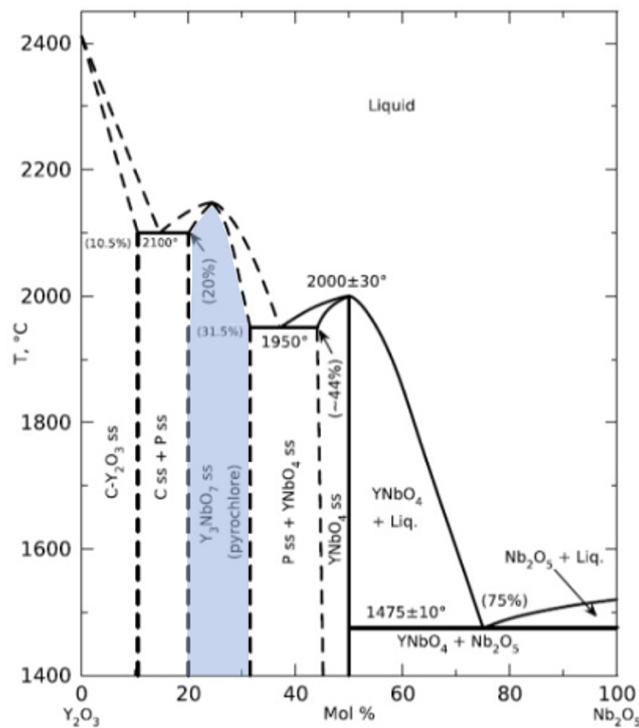


FIGURE 1.21: Diagramme d'équilibre de phase du système Y_2O_3 - Nb_2O_5 . [166]

Le diagramme d'équilibre de phase d' Y_2O_3 - Nb_2O_5 est présenté ci-dessus. Il a été proposé en 1969 par Bondar *et al.* [166], c'est à ce jour le seul diagramme expérimental complet disponible (Fig. 1.21). La composition théorique de Y_3NbO_7 est donc de 25 %mol de Nb vis-à-vis du taux cationique total. Ce composé cristallise dans un système fluorine (ou pyrochlore comme évoqué précédemment) et possède un domaine d'existence de quelques pour cent au regard du taux cationique. Les limites de ce domaine sont

mal définies et diffèrent selon les publications. Le diagramme de la figure 1.22, tiré d'une publication de Lee *et al.* [167], montre l'estimation de la limite gauche et droite d'existence de la phase comparée aux travaux de Bondar *et al.* [166] et de Barker [168]. Miida *et al.* [161] ont mené une recherche sur tout le domaine de solution solide qui s'étend selon eux de 19 à 29 %mol de Nb. Les diffractogrammes de la figure 1.23 présentent les pics de diffraction de la phase fluorine uniquement, entre 21 et 27 %mol de Nb. Les pics supplémentaires à 19 %mol sont attribués à la phase Y_2O_3 et les pics à 29 %mol à la phase $YNbO_4$. La variation du taux de niobium provoque sur le composé une variation du paramètre de maille. Le paramètre a varie de façon linéaire de 5,265 Å pour les taux les plus faibles de niobium à 5,245 Å pour les taux les plus élevés [167, 168, 161].

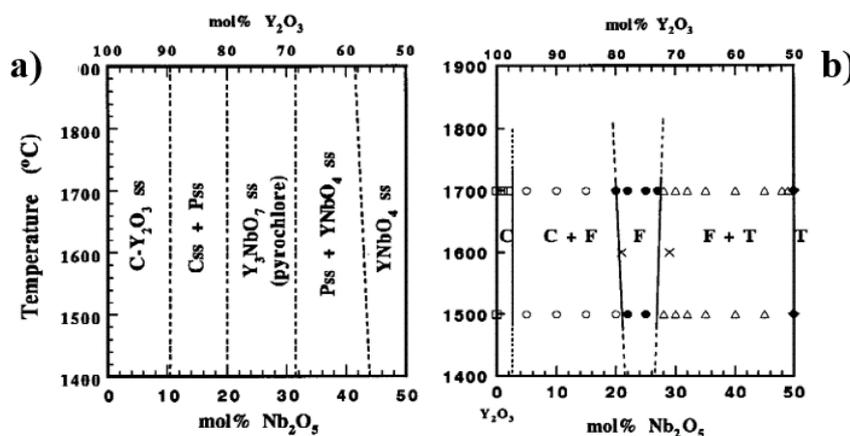


FIGURE 1.22: Extrait des diagrammes d'équilibre de phase selon a) Bondar *et al.* [166] et b) Barker (×) [168] et Lee *et al.* (○, ●, Δ)[167].

Le tableau 1.3 rassemble les différentes valeurs de limite du domaine. La phase de composition Y_3NbO_7 peut donc être obtenue en se plaçant à 25 %mol de Nb et en portant une attention particulière à respecter ce rapport afin d'éviter les mélanges de phase de type Y_2O_3 et $YNbO_4$. Une pollution par la phase monoclinique est la plus pénalisante car elle est anisotrope. La publication la plus récente s'intéressant à ce diagramme date de plus de 20 ans et les limites exactes sont encore mal définies, il conviendra donc d'être critique vis-à-vis de ces informations.

TABLE 1.3: Valeurs des limites d'existence de la phase selon la littérature.

Auteurs	Limites (%mol de Nb)
Bondar <i>et al.</i> (1969) [166]	$20 < x < 31$ (1400 °C)
Barker (1984) [168]	$21 < x < 28$ (1600 °C)
Miida <i>et al.</i> (1997) [161]	$21 < x < 27$ (1600 °C)
Lee <i>et al.</i> (1998) [167]	$20.1 < x < 27.7$ (1700 °C); $21.1 < x < 27.0$ (1500 °C)

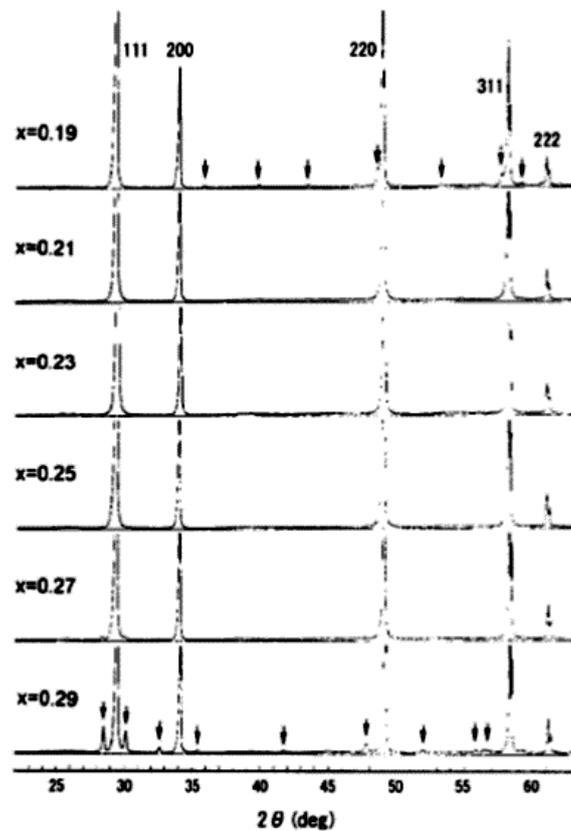


FIGURE 1.23: Diffractogrammes des rayons X de $(Y_2O_3)_{(1-x)}(Nb_2O_5)_x$ pour $x = 0.19$ à 0.29 [161].

1.5.3 Voies de synthèse

1.5.3.1 Voie solide

L'oxyde d'yttrium et l'oxyde de niobium sont des matériaux réfractaires. Leurs températures de fusion sont respectivement de 2425 °C et 1512 °C. La température de fusion congruente du composé Y_3NbO_7 est estimée à 2160 °C [169]. La synthèse de la phase fluorine par voie solide demande alors une durée importante de traitement et des températures très élevées.

Dans l'étude de Miida *et al.* [161], l'oxyde d'yttrium et l'oxyde de niobium ont été utilisés comme précurseurs. Un broyage a été effectué dans le méthanol. Après séchage la poudre a été pressée à 200 MPa. Les pastilles ont été frittées durant un jour à 1600 °C. Une phase pure est obtenue selon les diffractogrammes (Fig. 1.23).

Barker [168] a également utilisé des précurseurs oxydes, après broyage et calcination à 1000 °C, la poudre est pressée et les pastilles sont frittées sous air à 1600 °C pendant une semaine. Les diffractogrammes des rayons X ne sont pas présentés ; on ne peut donc pas conclure quant à la pureté de la phase. Il en est de même pour Yamamura *et al.* [150] : les oxydes sont d'abord broyés dans l'éthanol (jusqu'à 16 h), ensuite

les poudres sont calcinées, 14 h au total, pressées et frittées à 1600 °C jusqu'à 20 h. Le diffractogramme semble montrer que la poudre n'est constituée que de la phase Y_3NbO_7 . Lee *et al.* [167] ont également utilisé les précurseurs oxydes, broyés, pressés et calcinés 24 h à 1300 °C, puis broyés et pressés à nouveau et un dernier traitement de 4 h à 1700 °C a été effectué. Le diffractogramme des rayons X montre les pics de diffraction de la phase fluorine ainsi que des pics supplémentaires diffus. Lee *et al.* [167] attribuent ces pics à des ordres locaux ou à des modulations de la structure.

La synthèse par voie solide demande des temps de broyage, de calcination et de frittage extrêmement longs et des températures de frittage élevées. On s'intéressera donc aux possibilités de synthèse en solution des niobates d'yttrium.

1.5.3.2 Voie liquide

Synthèses de niobates d'yttrium

Les précurseurs d'yttrium sont nombreux, sous forme d'oxyde, de carbonates, d'acétates, de nitrates, d'alcoxydes, de chlorures, ouvrant de nombreuses possibilités de synthèse. Le niobium cependant offre peu de précurseurs. L'oxyde de niobium se dissout uniquement dans l'acide fluorhydrique. Il existe également quelques alcoxydes de niobium. Le précurseur le plus utilisé est le chlorure de niobium, qui se dissout dans les alcools ou dans l'acide chlorhydrique concentré. Le chlorure de niobium est extrêmement sensible à l'eau et forme rapidement l'oxyde de niobium ou l'acide niobique ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$) dont la structure et le comportement restent mal connus.

On trouve dans la littérature la synthèse de niobates par voie hydrothermale par exemple. Hirano *et al.* [170] ont synthétisé des nanoparticules de $YNbO_4$ à partir de YCl_3 en solution aqueuse et de $NbCl_5$ dans l'éthanol. Ces deux solutions ont été mélangées et le pH a été rendu légèrement basique par ajout d'ammoniaque. La solution a été placée dans un autoclave chauffé à différentes températures pendant 5 h. La phase monoclinique $YNbO_4$ est atteinte dès 180 °C comme on le voit sur le diffractogramme de la figure 1.24. La synthèse hydrothermale permet de réduire facilement le temps et la température de synthèse mais n'est pas adaptée à la production de quantités suffisantes de poudre pour l'obtention de céramiques optiques.

Des particules de Y_3NbO_7 ont également été produites par synthèse hydrothermale par Zhao *et al.* [149], à partir de précurseurs nitrate d'yttrium et oxyde de niobium, dissous dans HF. Les précurseurs sont mélangés à une solution d'acide citrique et le pH est ajusté à l'aide d'ammoniaque. Un temps de 17 h à 200 °C a été nécessaire pour obtenir une cristallisation de la phase cubique.

Cette voie de synthèse présente plusieurs inconvénients. D'abord, l'utilisation d'acide fluorhydrique présente des dangers non négligeables. Ensuite, l'utilisation de composés carbonés augmente le risque de

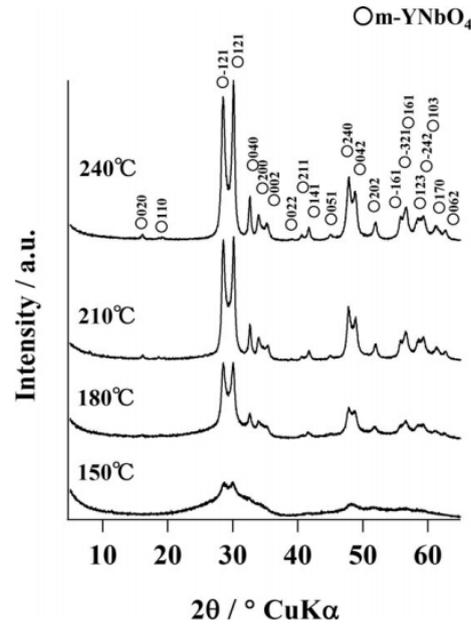


FIGURE 1.24: Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues par Hirano *et al.* [170] à différentes températures de traitement hydrothermal.

pollution, ce qui peut réduire la transparence finale des céramiques. De plus, cette voie de synthèse mène à des nanofils de niobate (Fig. 1.25b). Cette morphologie n'est pas favorable pour le frittage car elle ne conduit pas à de fortes densités à cru en raison de sa mauvaise aptitude à la compaction.

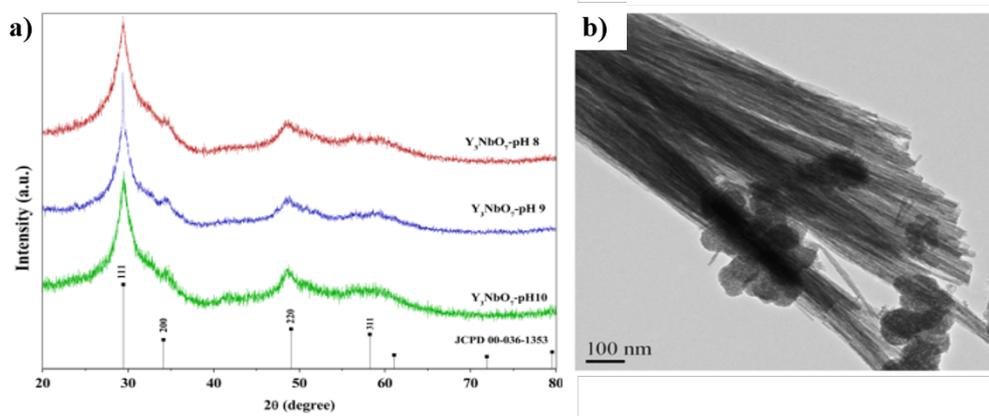


FIGURE 1.25: a) Diffractogrammes des rayons X des particules obtenues par synthèse hydrothermale à différents pH par Zhao *et al.*, b) micrographie MEB de ces particules. [149]

Une série de niobate de terres rares a été obtenue par traitement glyothermal par Kominami *et al.* [171]. Un mélange d'acétylacétonate d'yttrium et d'éthoxyde de niobium dans le butylène glycol a été placé dans un autoclave porté à 300 °C pendant 2 h. Une calcination du précipité à 500 °C permet d'obtenir la phase recherchée. Cependant le manque de caractérisations présentées ne permet pas de conclure quant à la pureté du matériau. De plus, l'utilisation de précurseurs carbonés engendre le risque qu'une quantité

non négligeable de carbone ne soit pas dégradée pendant la calcination et reste piégée dans la phase, menant alors à une diminution des performances optiques.

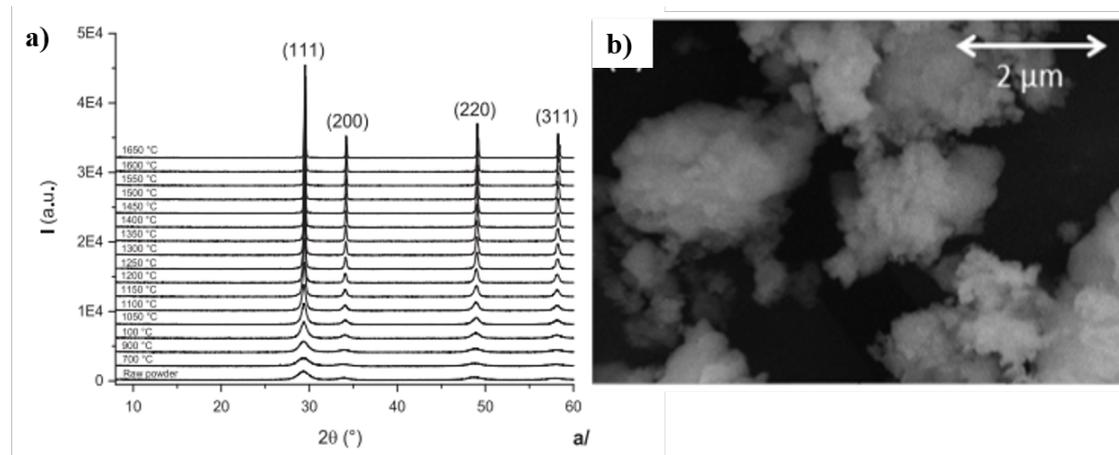


FIGURE 1.26: a) Diffractogrammes des rayons X de poudre de Y_3NbO_7 calcinée à différentes températures b) micrographie MEB de la poudre. [165]

La voie Pechini a également été étudiée. En effet, cette méthode de synthèse est une méthode de choix pour l'obtention d'oxyde polycationique. Okubo *et al.* [172] a présenté en 1997 un protocole de synthèse de Y_3NbO_7 par voie Pechini modifiée. Des précurseurs chlorure de niobium et carbonate d'yttrium ont été utilisés et dissous dans le méthanol. L'acide citrique a été introduit en tant qu'agent chélatant et l'éthylène glycol en tant qu'agent polymérisant. La solution a été chauffée à 130 °C et une résine a été obtenue. La calcination de celle-ci a mené à une poudre d'oxyde cristallisé à partir de 700 °C. Liu *et al.* [173] ont utilisé cette méthode pour produire des nanoparticules de $YNbO_4$ à base de précurseurs nitrate d'yttrium. Kim *et al.* [165] ont également utilisé ces précurseurs pour obtenir une poudre bien cristallisée de Y_3NbO_7 , comme le montre le diffractogramme de la figure 1.26, avec une structure fluorine bien définie à partir de 1100°C. La matrice est ici dopée à l'euporium afin d'effectuer des études structurales en photoluminescence. Ce dopant étant proche en taille et ayant le même degré d'oxydation que l'yttrium, il n'a pas d'impact sur la structure cristalline. Malgré les avantages que comporte cette voie, les poudres obtenues sont constituées de grains élémentaires d'une centaine de nanomètres, très agrégés entre eux. Cette morphologie ne permet pas un arrangement optimal de la poudre lors de la compaction à froid et donc ne permet a priori pas l'obtention, à l'issue du frittage, d'une densité importante et suffisante pour la transparence. De plus, l'utilisation de quantités importantes de composés carbonés (solvant, polymère et agent chélatant), intimement liés aux cations lors de l'étape de dissolution et de polymérisation, est un inconvénient majeur pour obtenir l'oxyde pur. Des résidus carbonés peuvent être piégés dans les grains après calcination et vont, lors du frittage créer des porosités lors de leur élimination sous forme de CO_2 à haute température. S'il ne sont pas éliminés à la fin du traitement, ils vont nuire à la transparence de la

céramique. Il en est de même avec les méthodes de synthèse développées pour la production de LiNbO_3 et KNbO_3 (des niobates connus pour leur propriétés de génération de seconde harmonique) qui utilisent des précurseurs alcoxydes, des acides sulfurés ou fluorés [174, 175]. Les voies de synthèse hydrothermale de ces composés peuvent aussi mener à des morphologies de type nanofils [176]. Ces voies de synthèses ne seront donc pas étudiées.

Il est alors intéressant de se tourner vers d'autres méthodes telles que la coprécipitation. Cette voie permet l'obtention de particules plus fines, ne nécessitant pas forcément la présence d'espèces carbonées. Elle est aussi versatile et plus reproductible que la voie Pechini.

Synthèse de YAG par coprécipitation

La coprécipitation n'est pas rapportée dans la littérature pour la synthèse de niobate mais le développement de cette voie de synthèse pourrait apporter des solutions en termes de pureté et de morphologie. La synthèse de YAG par coprécipitation est quant à elle largement rapportée, l'étude de la littérature sur le sujet permettra de connaître les précurseurs d'yttrium et les bases utilisées ainsi que les autres paramètres influant sur la pureté et la morphologie.

La coprécipitation est très largement utilisée pour la synthèse de précurseur de Nd :YAG ou d'oxyde d'yttrium pour l'élaboration de céramiques transparentes comme le prouve le nombre important de publications rapportant cette méthode de synthèse : [177] [178] [179] [180] [181] [182] [183] [184] [185]. Les précurseurs les plus employés sont les nitrates et les chlorures d'yttrium, d'aluminium et de néodyme. La technique de précipitation inverse est généralement utilisée (addition des sels acides dans le pied de cuve, basique). En effet, la précipitation directe (ajout de base à la solution acide), mène à l'apparition de plusieurs phases. Cela s'explique par la différence de solubilité et la différence de pH de précipitation des différents cations. Lors de l'ajout de la base, l'aluminium va précipiter à un pH plus bas que celui de l'yttrium [183]. De l'oxyde d'aluminium peut alors être formé dans le précipité. La solution aqueuse de nitrates ou de chlorures a donc été ajoutée à une solution précipitante basique au goutte-à-goutte afin de maintenir l'homogénéité au niveau de la stœchiométrie et de la taille des particules. Selon Palmero *et al.* [177], l'utilisation de précurseurs nitrates ou chlorures n'a pas d'impact sur la cristallisation de la phase YAG (Fig. 1.27). Une densification totale est atteignable plus rapidement avec les poudres produites à base de nitrates (Fig. 1.29a). Cependant, les céramiques obtenues sont opaques avec les nitrates et translucides avec les chlorures. Palmero *et al.* [177] imputent cela à une pollution de la poudre dans le cas des nitrates. Pour ce qui est de la microstructure des céramiques obtenues, des grains légèrement plus grands et moins homogènes en taille sont obtenus pour les échantillons issus des poudres à base de chlorures, 400 nm, contre 300 nm pour les nitrates [177].

montre des particules de quelques centaines de nanomètres constituant des agrégats relativement denses de particules nanométriques. Pour la poudre issue de la précipitation dans l'AHC (Fig. 1.28b), les particules de taille nanométrique sont rassemblées en agrégats moins importants et moins denses que pour la précipitation dans l'ammoniaque. Le fort état d'agglomération pour la synthèse dans l'ammoniaque s'explique par la présence de liaisons hydrogènes fortes, entre les particules d'hydroxydes et les molécules d'eau, qui provoquent des forces de capillarité importantes durant le séchage. Avec l'AHC, la formation de ponts hydroxydes est largement réduite et les carbonates de surface permettent la désagglomération des particules par le biais de forces stériques [178].

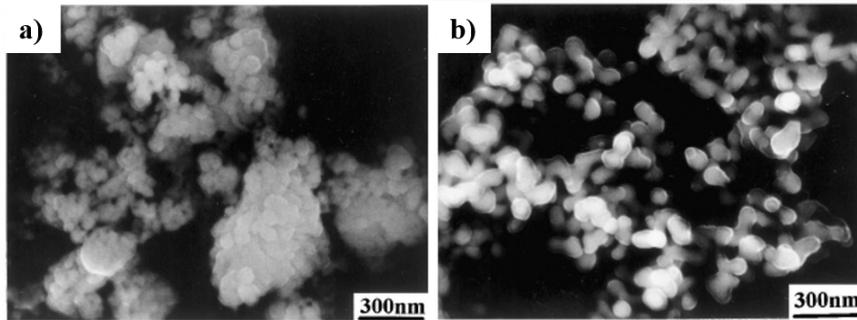


FIGURE 1.28: Micrographies MEB de poudres de YAG calcinées à 1000 °C issues de précurseurs nitrates et d'une base a) ammoniacale et b) AHC [178].

Le frittage de la poudre produite avec l'AHC, qui présente une dispersion en taille de particule réduite, mène à des densifications plus élevées, de l'ordre de 30% de densification supplémentaire [178]. Le taux de porosité est quasiment nul, contrairement à la céramique frittée à partir de la synthèse à l'ammoniaque (Fig. 1.29 b et c). Ces résultats sont confirmés par Palmero *et al.* [177].

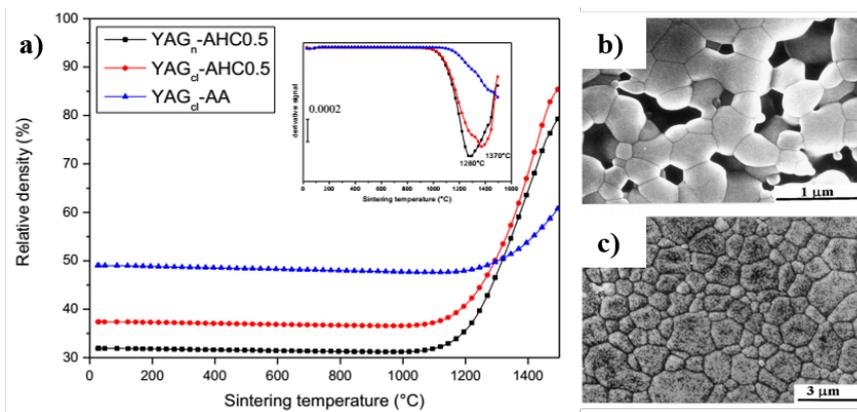


FIGURE 1.29: a) Densité relative en fonction de la température de frittage pour des poudres issues de précurseurs nitrates et base AHC (YAG_n-AHC0.5), de précurseurs chlorures et base AHC (YAG_{Cl}-AHC0.5) et de précurseurs chlorures et base ammoniacale (YAG_{Cl}-AA) [177]. Microscopie électronique de céramiques issues de poudres de YAG préparées avec des précurseurs nitrates b) l'ammoniaque ou c) l'AHC comme milieu précipitant [178].

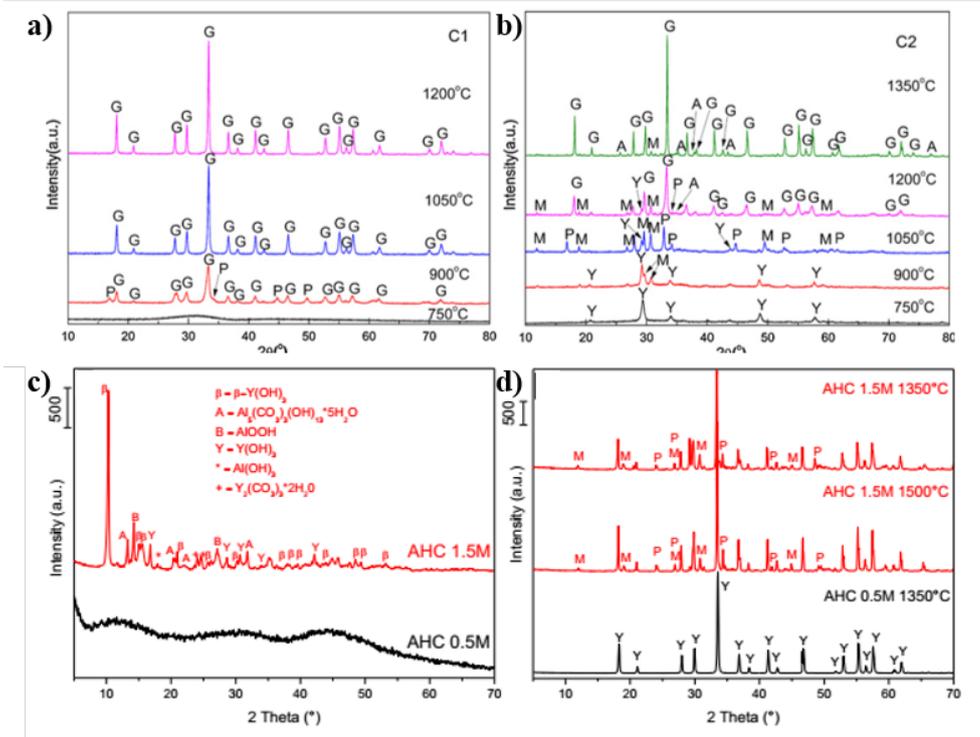


FIGURE 1.30: Diffractogrammes de poudre de YAG précipité à différentes concentrations de AHC a) 0.5 mol/L b) 1.5 mol/L et calcinée à différentes températures [184], et de deux échantillons synthésés avec 1.5 ou 0.5 mol/L, c) poudres brutes et d) calcinées à différentes températures [177].

La concentration en précipitant et en précurseurs d'oxydes métalliques a également un effet sur la cristallisation de la phase YAG. Par exemple, Palmero *et al.* et Wang *et al.* ont montré qu'une concentration trop élevée du précipitant hydrogénocarbonate d'ammonium entraînait la formation de phases secondaires (Fig. 1.30)[177, 184].

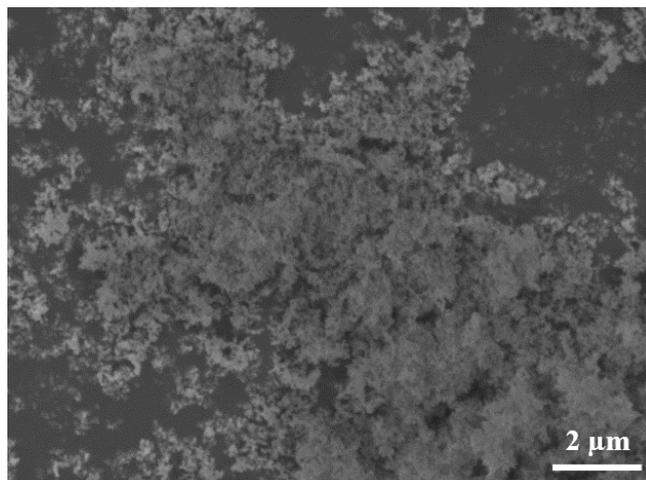
Un nombre important de paramètres est alors à étudier lorsque l'on s'intéresse à la synthèse par copréci- pitation d'oxyde multicationique (base, pH, précurseurs, vitesse d'ajout, température de calcination...). Concernant la synthèse de Y_3NbO_7 , le niobium étant peu comparable à l'aluminium, d'autres mécanismes rentrent en jeu. Les sources divergent quant aux composés formés par le niobium +V pendant la pré- cipitation. Le pentaoxyde de niobium $Nb(OH)_5$, une série d'hydroxychlorures ($NbOH_3Cl_2$ par exemple) [187], ou encore l'acide niobique $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ [188] sont évoqués. Cette voie est cependant prometteuse en terme de morphologie et n'utilise potentiellement pas de produits organiques limitant les pollutions au carbone parfois rencontrées [16].

1.6 Conclusion partielle

Dans cette partie, il a été montré l'intérêt des lasers infrarouges de puissance pour diverses applications et les avantages de produire les milieux actifs de ces dispositifs sous forme de céramique transparente plutôt que de monocristal. Certains matériaux sont déjà disponibles sous la forme de céramiques transparentes. Nous nous intéresserons dans cette étude à un nouveau composé présentant des propriétés optiques intéressantes lorsqu'il est dopé avec des ions terres rares : la phase Y_3NbO_7 . Les dopages à l'euporium et à l'holmium seront notamment étudiés. Dans un premier temps, une voie de synthèse sera développée sur la base des études déjà menées et présentées précédemment. Le but étant d'obtenir des poudres remplissant les caractéristiques nécessaires à l'obtention de taux de densification élevés. Différentes techniques de frittage présentées dans cette partie ont fait leurs preuves pour la production de céramiques transparentes. Certaines de ces techniques seront mises en œuvre dans le cadre de cette étude en vue de produire les premières céramiques transparentes de $Y_3NbO_7 :Ho$.

Chapitre 2

Synthèse de la phase Y_3NbO_7



Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, plusieurs méthodes permettent de synthétiser la phase Y_3NbO_7 . Nous allons, dans cette partie, présenter deux méthodes (voie solide et voie hydrothermale) qui ont été mises en œuvre avant de développer la nouvelle voie de synthèse par coprécipitation optimisée par la suite. L'objectif étant de produire une poudre monophasique, des caractérisations structurales sont ensuite menées plus précisément. La méthode de synthèse doit également mener à une morphologie de poudre adaptée au frittage, c'est à dire des particules idéalement sphériques et de l'ordre de la centaine de nanomètre. L'état d'agglomération est aussi optimisée par broyage avant de mettre en forme la poudre. La voie de synthèse doit également permettre de produire des quantités suffisantes de poudre pour de nombreux essais de frittage. Ce chapitre résume une partie des expériences effectuées afin de remplir ces objectifs. Dans un deuxième temps, le protocole est adapté pour permettre l'introduction des ions dopants et une étude spectroscopique est menée. Les détails des différentes méthodes de caractérisations utilisées dans la suite sont présentés en annexe A1.

2.1 Voie solide

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la synthèse de la phase Y_3NbO_7 était possible par voie solide. L'avantage de cette technique est qu'elle n'utilise pas d'autres précurseurs que les oxydes et une grande pureté de la poudre finale est donc possible. Cependant des traitements longs et à températures élevées sont nécessaires : traitement de plusieurs dizaines d'heure à des températures de 1600 à 1700 °C. Cette méthode reste compétitive par rapport à la synthèse de monocristaux, du point de vue du temps de production et de la consommation d'énergie. Cependant, l'utilisation de températures élevées va provoquer le frittage prématuré des poudres (agrégation). Étant donné la dureté de cette phase, il sera ensuite peu aisé de rompre les agrégats de grains déjà formés et les morphologies de grains ainsi obtenues seront défavorables à l'obtention d'une forte densification (grains déjà facettés, non sphériques). Nous avons tout de même mené un premier test en essayant de réduire le temps de traitement et la température de réaction par rapport à la littérature [168, 161].

Des oxydes purs de Y_2O_3 et Nb_2O_5 ont donc été pesés en quantités stœchiométriques et broyés au broyeur planétaire dans l'éthanol pendant 3 h à 200 tours par minute (tpm), afin d'obtenir un mélange homogène et intime des deux réactifs pour optimiser leur réactivité. La poudre a ensuite été traitée 10 h à 900 °C puis rebroyée au mortier et retraitée 10 h à 1100 °C. Les diffractogrammes des poudres obtenues sont présentés sur la figure 2.1.

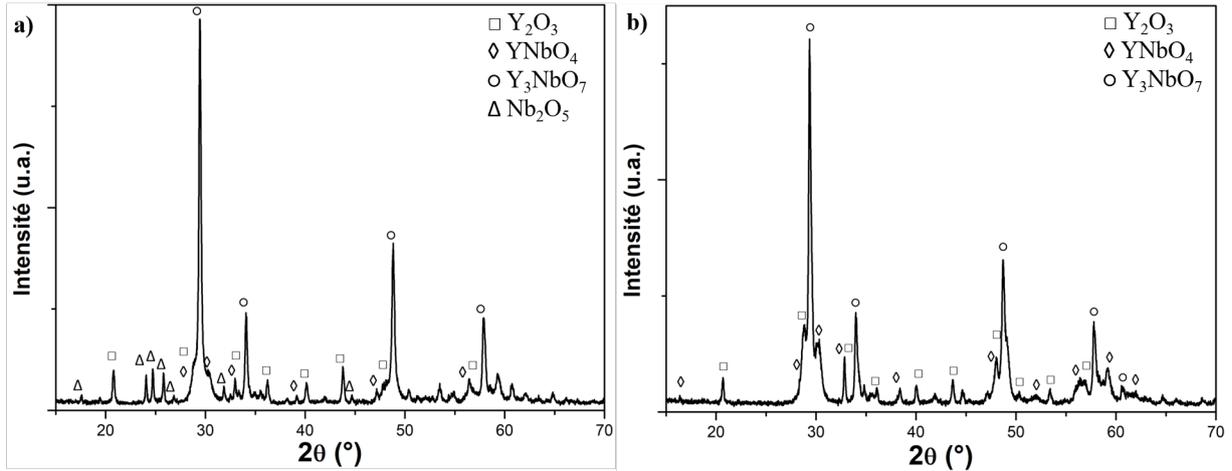
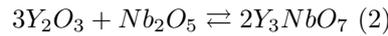
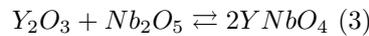


FIGURE 2.1: Diffractogrammes des poudres traitées a) 10 h à 900 °C et b) 10 h à 1100 °C. Référence ICDD-PDF : Y_2O_3 : 00-041-1105, $YNbO_4$: 00-023-1486, Y_3NbO_7 : 00-036-1353, Nb_2O_5 : 00-037-1468.

Ces diffractogrammes montrent qu'il y a bien eu réaction entre les oxydes selon l'équation :



Cependant après un traitement de 900 °C, les phases Y_2O_3 et Nb_2O_5 sont encore présentes; la réaction n'est donc pas complète. De plus, la phase $YNbO_4$ commence à apparaître, en accord avec la réaction suivante :



Après un traitement à 1100 °C, l'oxyde de niobium restant a été totalement consommé mais pour former essentiellement la phase $YNbO_4$. La présence simultanée de ces deux phases Y_3NbO_7 et $YNbO_4$ lors de la synthèse peut s'expliquer par la distribution des grains des oxydes élémentaires qui selon les endroits favorise la réaction (2) ou (3). De plus, les deux niobates présentent des stabilités thermodynamiques proches (*cf.* paragraphe 3.2.2), ce qui conforte la présence de $YNbO_4$ à température élevée (1100 °C). Il faudrait donc des températures plus élevées ou des durées de traitement très longues pour obtenir la phase Y_3NbO_7 correspondant à la stœchiométrie visée.

Bien que simple à mettre en œuvre, cette voie de synthèse ne mène pas à une poudre adéquate pour l'application de frittage désirée. Elle a donc été abandonnée.

2.2 Voies liquides

Les synthèses en voie liquide présentent des avantages, notamment en termes de contrôle de la morphologie et de réduction de la consommation d'énergie (synthèses dites « basse température »). Les travaux de

thèse précédents ont montré la possibilité d'obtenir la phase Y_3NbO_7 par voie Pechini [16]. Cependant l'utilisation de quantités importantes de produits organiques (méthanol, acide citrique et éthylène glycol) rendait l'élimination de tous les produits carbonés difficiles, ce qui polluait les céramiques finales. Les cycles de frittage SPS utilisés dans cette étude n'étaient alors pas satisfaisants : en plus d'une couleur résiduelle parfois observée, les traitements de réoxydation conduisaient parfois à l'éclatement des pastilles en raison de l'élimination sous forme de CO_2 des traces de carbone piégées au sein de la céramique. Deux autres voies ont donc été étudiées, une voie hydrothermale déjà décrite [149] et une voie par coprécipitation largement utilisée pour la production de poudre pour céramiques transparentes de YAG, notamment [177, 178, 182, 183].

2.2.1 Synthèse hydrothermale

Deux publications rapportent la synthèse de niobate de terre rare par voie hydrothermale [170, 149]. Afin de ne pas utiliser d'acide fluorhydrique pour dissoudre les oxydes d'yttrium et de niobium [149], nous nous sommes inspirés de la publication de Hirano *et al.* [170] décrivant la synthèse de $YNbO_4$. Nous avons adapté la stœchiométrie des précurseurs chlorures, YCl_3 et $NbCl_5$ qui ont été dissous dans l'acide chlorhydrique. La dissolution de $NbCl_5$ dans l'éthanol n'a pas été mise en œuvre pour ne pas introduire de produits carbonés dans le milieu réactionnel. Afin de provoquer la précipitation des cations, une base a été utilisée. En effet, le diagramme de Pourbaix de l'yttrium montre une zone de précipitation autour de $pH = 8$ (Fig. 2.2.a). Afin de s'assurer de la précipitation totale des ions, la solution a été portée à $pH=10$ par ajout d'une solution d'ammoniaque. Pour ce qui est du niobium, les publications les plus anciennes n'annoncent aucune zone de solubilité, cependant des études plus récentes ont montré l'existence de niobates dissous en milieu acide ou basique (Fig. 2.2 b et c). Cela a été confirmé par la dissolution totale du précurseur $NbCl_5$ dans l'acide chlorhydrique. La coprécipitation simultanée dans une zone de pH commune des deux cations semble difficile à mettre en œuvre. Cependant nous espérons tout de même une réaction des cations et une précipitation grâce aux conditions hydrothermales.

L'ensemble des réactifs ont été versés dans une bombe Parr. Lors de l'ajout de la solution basique, un précipité blanc est apparu. Il peut être formé d'oxyde de niobium. En effet, le chlorure de niobium étant extrêmement hygroscopique, l'apport d'eau par la solution d'ammoniaque pourrait faire précipiter une partie du niobium, indépendamment du pH . Ce précipité pourrait également être formé d'hydroxyde d'yttrium comme prévu par le diagramme de Pourbaix. Aucune analyse structurale du précipité n'a été faite à ce stade de la synthèse. La bombe a ensuite été introduite dans une étuve pendant 5 jours à 200 °C. La solution a ensuite été récupérée, centrifugée et séchée. La poudre obtenue a été calcinée à 900 °C pendant 10 h.

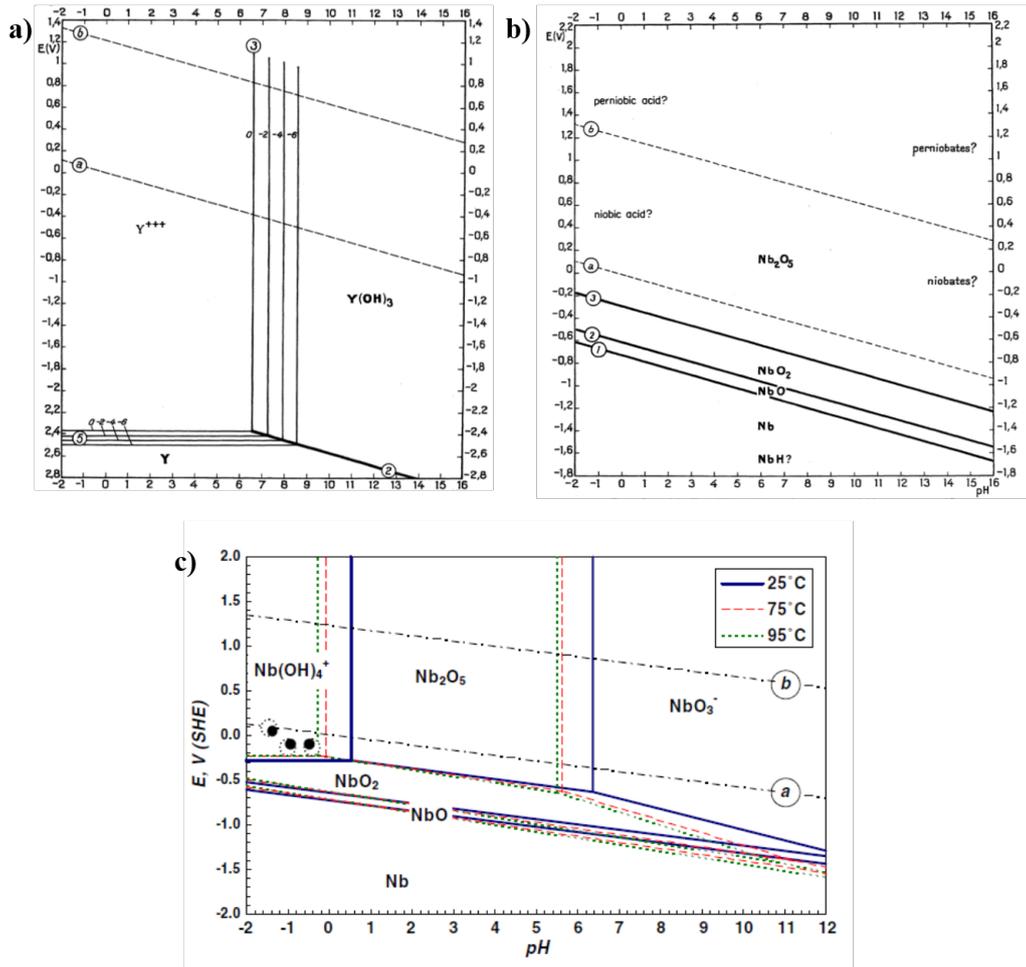


FIGURE 2.2: Diagrammes de Pourbaix des systèmes a) yttrium [189] et niobium b) [189] et c) [190] dans l'eau.

Le diffractogramme de la poudre obtenue est présenté sur la figure 2.3. Il apparaît que la phase très majoritairement présente est un oxyde de niobium, ayant cristallisé sous la forme quadratique (T- Nb_2O_5 ICDD-PDF : 00-032-0711). L'oxyde de niobium présente de nombreuses phases allotropiques, des auteurs en dénombreraient jusqu'à 10 [191]. Les plus communément rencontrées sont les phases H- Nb_2O_5 (pseudo-hexagonale) et O- Nb_2O_5 (orthorhombique) et surtout la phase la plus stable retrouvée en tant que réactif commercial : M- Nb_2O_5 (monoclinique, ICDD-PDF : 00-037-1468). Il n'y a donc pas eu de réaction entre les ions yttrium et niobium. Les ions yttrium sont vraisemblablement restés en solution et ont été éliminés lors de la centrifugation : les conditions de pression et de température au sein de l'autoclave ont vraisemblablement causé une variation du pH ne permettant pas la précipitation de l'yttrium sous la forme d'hydroxyde. Ces mêmes conditions de pression et de température ont cependant permis l'obtention d'une phase « exotique » de l'oxyde de niobium. Ces phases telles que H, N, TT- Nb_2O_5 , sont en effet rencontrées pour des voies de synthèses particulières (electrospinning, utilisation d'agent chélatant...) [192, 193, 194]. Les particules produites présentent potentiellement une morphologie intéressante, malheureusement des

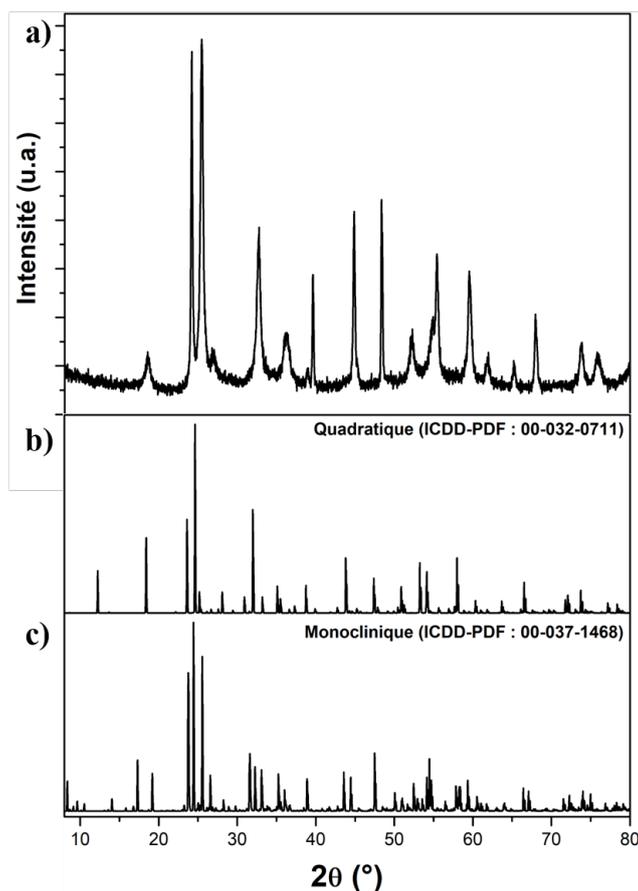


FIGURE 2.3: a) Diffractogramme de la poudre calcinée issue de la synthèse hydrothermale et diffractogrammes de référence de Nb_2O_5 de structure b) quadratique et c) monoclinique.

analyses en microscopie n'ont pas pu être effectuées.

Cette technique ne nous a donc pas permis d'obtenir la phase désirée. En effet, comme évoqué dans le chapitre 1, la précipitation des ions niobium est mal connue et paraît difficilement contrôlable. Pour obtenir la stœchiométrie désirée, il faudra provoquer et contrôler cette précipitation en même temps que celle des ions yttrium afin d'augmenter la réactivité et la formation de la phase attendue. C'est pourquoi nous nous sommes dirigés vers la synthèse par coprécipitation.

2.2.2 Synthèse par coprécipitation

2.2.2.1 Premiers essais de coprécipitation

Cette première partie résume rapidement un certain nombre d'essais-erreurs ayant permis le développement du protocole définitif de synthèse. Elle reprend les résultats intéressants de plusieurs essais.

Dans un premier temps, une solution de nitrate d'yttrium dopé aux ions Eu^{3+} (1 %mol) à 2 mol/L a été préparée en dissolvant les oxydes dans 20 mL d'acide nitrique. Les propriétés de sonde structurale

de l'europium ont été présentées dans le premier chapitre. C'est pourquoi nous l'avons utilisé ici afin de sonder les différentes phases en présence dans les poudres par l'analyse de leur photoluminescence, avec une plus grande précision que ce que donne la diffraction des rayons X.

Le précurseur de niobium (chlorure de niobium, $NbCl_5$), a été dissous dans de l'acide chlorhydrique à 37 %massique (%m). Les deux solutions ont ensuite été mélangées et placées dans une burette pour permettre l'ajout de la solution de précurseurs au goutte-à-goutte dans une solution basique d'ammoniaque. En fonction des différents tests, la solution se troublait dès l'étape de mélange, parfois dans la burette. Ce manque de reproductibilité provenait des variations apportées au niveau des concentrations en niobium ou en yttrium, des volumes impliqués ou d'autres paramètres. Malgré ces variations, pour toutes les synthèses mises en œuvre, la solution de précurseurs d'yttrium et de niobium a donc été ajoutée à un pied de cuve basique. Comme évoqué précédemment, le diagramme de Pourbaix de l'yttrium montre une zone de précipitation aux alentours de $pH = 8$. Afin de s'assurer de la précipitation totale des ions, un pH de 9 a été obtenu et maintenu par ajout d'une solution d'ammoniaque à 2 mol/L tout au long de l'ajout des précurseurs. Un précipité blanc se forme lorsque la solution de précurseurs entre en contact avec la base.

Une fois la coprécipitation terminée, c'est-à-dire après l'écoulement de toute la solution de précurseurs, la solution a été laissée sous agitation pendant 7 jours afin d'optimiser l'homogénéisation des cations au sein du bécher. La solution a ensuite été centrifugée et lavée à l'eau trois fois, chaque cycle de centrifugation étant de 15 min à 7000 tpm, afin d'extraire le précipité. Celui-ci a ensuite été séché et broyé dans un mortier. La poudre obtenue a alors été calcinée 5 h à 900 °C.

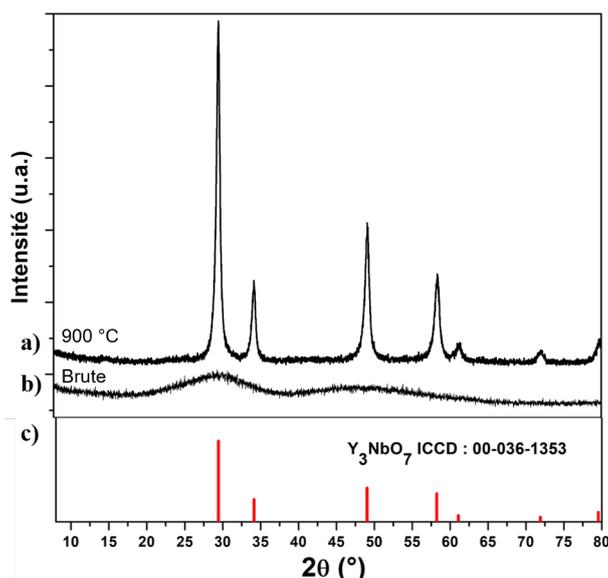


FIGURE 2.4: Diffractogrammes a) de la poudre calcinée, b) du précipité sec et c) de référence de Y_3NbO_7 .

Le diffractogramme des rayons X présenté sur la figure 2.4 montre que le précipité obtenu avant calcination est amorphe. Le traitement thermique permet la cristallisation de la poudre en Y_3NbO_7 cubique. Lors de la coprécipitation, les ions niobium ou yttrium ne sont donc pas restés en solution. Le mécanisme suivant peut être proposé : dans un premier temps, les ions yttrium précipitent sous la forme $Y(OH)_3$ comme illustré par le diagramme de Pourbaix (Fig. 2.2). Les ions niobium quant à eux pourraient être, selon le diagramme de Pourbaix le plus récent [190], sous une forme d'ion metaniobate NbO_3^- . Ces ions réagiraient alors avec les particules d'hydroxyde d'yttrium. Un hydroxyde d'yttrium et de niobium amorphe serait alors formé (Fig. 2.4b). Une seconde hypothèse serait l'adsorption des ions metaniobates en surface des particules de $Y(OH)_3$ ou même l'imprégnation au cœur des particules (d'où l'utilité du temps de maturation) qui après traitement thermique conduirait à la formation du niobate d'yttrium. Afin de préciser les mécanismes de réaction, des études en spectroscopie, infrarouge ou Raman, des intermédiaires de réaction pourraient être menées.

La diffraction des rayons X n'est sensible aux phases secondaires qu'à partir de un pour cent. Pour une utilisation de cette poudre dans l'objectif d'obtenir des céramiques transparentes, une technique plus sensible est nécessaire afin d'écartier la présence de toutes autres phases. C'est pourquoi, comme évoqué précédemment, nous avons utilisé la photoluminescence de l'euporium. Les phases secondaires qui peuvent être rencontrées dans ce système sont Y_2O_3 et $YNbO_4$. D'une part, l'euporium va pouvoir s'insérer de manière similaire dans ces phases et dans la phase niobate cubique (par substitution de l'yttrium grâce à leurs rayons très proches) et d'autre part, ces phases indésirables ont une distribution spectrale facilement discriminante de celle de la phase fluorine (Fig. 2.5b). Ainsi lorsque ces phases seront présentes dans la poudre, même en faible quantité, leur signal sera bien visible en photoluminescence. Ces deux composés ont donc été synthétisés pour comparaison. La phase $YNbO_4$ dopée à 1 %mol d' Eu^{3+} a également été obtenue par coprécipitation, en adaptant la stœchiométrie et a été calcinée à 1300 °C pour obtenir la phase pure. L'oxyde d'yttrium dopé à 1 %mol d'euporium a lui été synthétisé, à partir de la solution de nitrates utilisée précédemment, séchée sur bain de sable puis broyée et calcinée à 1100 °C. Les spectres de photoluminescence des différentes poudres sont donnés sur les figures 2.5a et b.

Les niveaux d'énergie de l'euporium étant légèrement décalés d'une phase à l'autre, en raison de la différence de champ cristallin, le choix de la longueur d'onde d'excitation permettra d'exciter de manière préférentielle chacune des phases. Les phases indésirables, oxyde d'yttrium et niobate d'yttrium $YNbO_4$, ont un maximum d'absorption de la bande de transfert de charge centrée à la même longueur d'onde, à 250 nm (Fig. 2.5a). L'excitation à cette longueur d'onde permettra donc de révéler la présence ou non de ces phases dans la poudre. Une excitation à 290 nm permettra la mise en valeur de la phase Y_3NbO_7 . L'excitation autour de 400 nm sera parfois utilisée afin de révéler toutes les phases en présence.

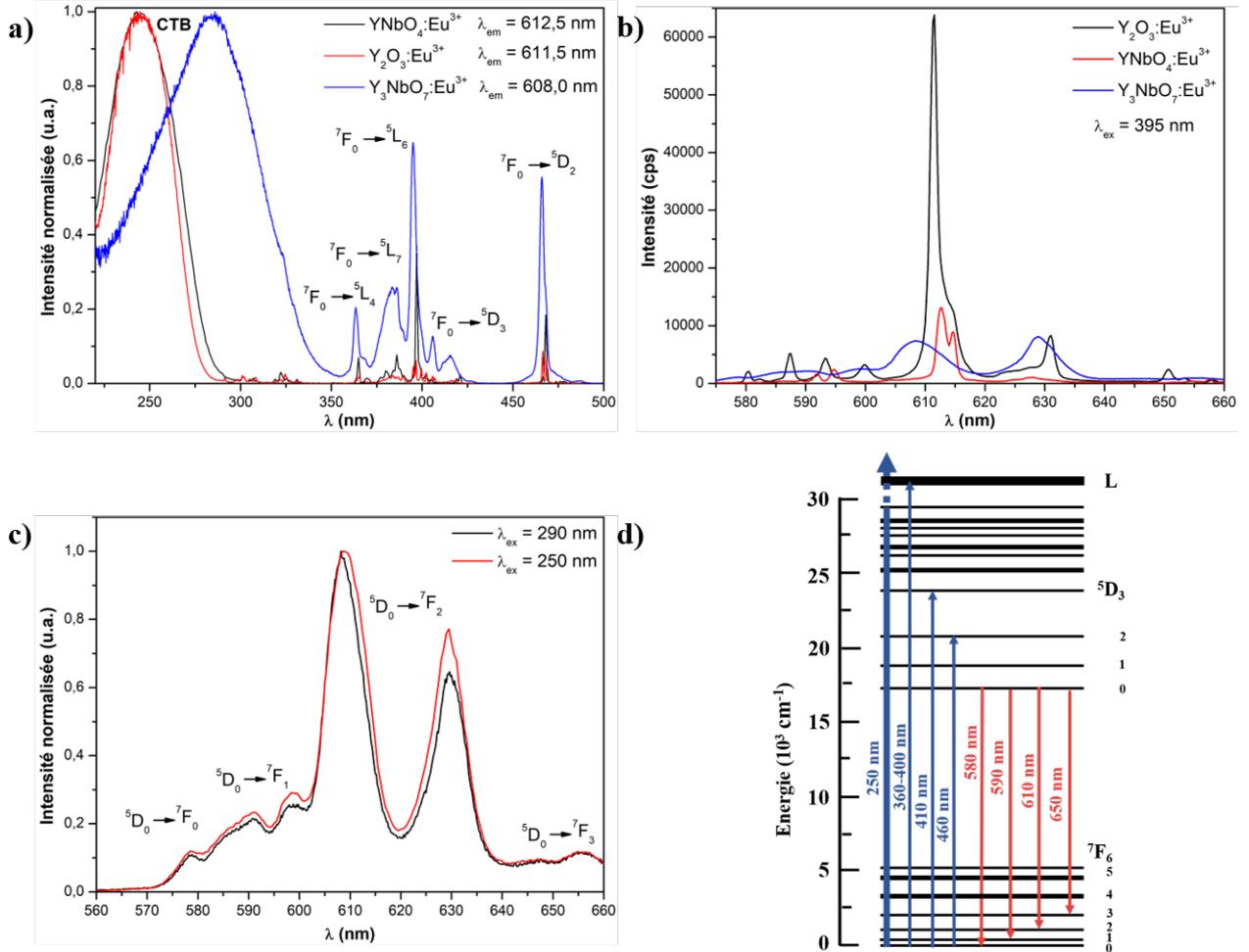


FIGURE 2.5: Spectres de photoluminescence a) de l'excitation et b) de l'émission de $Y_3NbO_7:Eu^{3+}$, $YNbO_4:Eu^{3+}$ et $Y_2O_3:Eu^{3+}$, c) émission de la poudre synthétisée et d) diagramme d'énergie de l'euprémium.

La figure 2.5b montre justement les spectres d'émission des différentes phases excités à 395 nm, c'est-à-dire dans la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Il est intéressant de noter que l'intensité d'émission des phases indésirables est plus importante que celle de la phase Y_3NbO_7 , leurs efficacités sont plus importantes. Les acquisitions ont été faites à conditions expérimentales identiques (excitation, fentes) et granulométrie de poudre comparable. Ainsi, lorsque les phases indésirables seront présentes dans la poudre, leur signal sera facilement visible. L'euprémium émet en particulier dans le rouge. C'est pourquoi nous nous intéressons aux bandes d'émission autour de 610 nm qui correspondent aux désexcitations du niveau 5D_0 vers les niveaux 5F_2 . Comme évoqué dans le chapitre précédent, nous pouvons noter l'élargissement des bandes d'émission de la phase fluorine « désordonnée » par rapport à la phase monoclinique $YNbO_4$ et à l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 . Cet élargissement est dû à une distribution d'environnements proches en énergie pour l'euprémium. Sur la figure 2.5c, le spectre d'émission de la poudre calcinée est présenté. Seul le signal de la phase niobate cubique est visible, notamment pour l'excitation à 250 nm qui correspond à l'excitation

des phases indésirables. La poudre est donc bien monophasique. On notera un maximum d'émission dû aux transitions dipolaires électrique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~ 610 nm) comparativement aux transitions dipolaires magnétiques ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Ceci pointe l'absence de centre d'inversion sur le site des ions Eu^{3+} . Nous avons ainsi obtenu une phase pure. Cependant le temps de maturation est long. Nous avons donc essayé de jouer sur trois paramètres : la durée du murissement, la température du murissement et le traitement hydrothermal du milieu réactionnel.

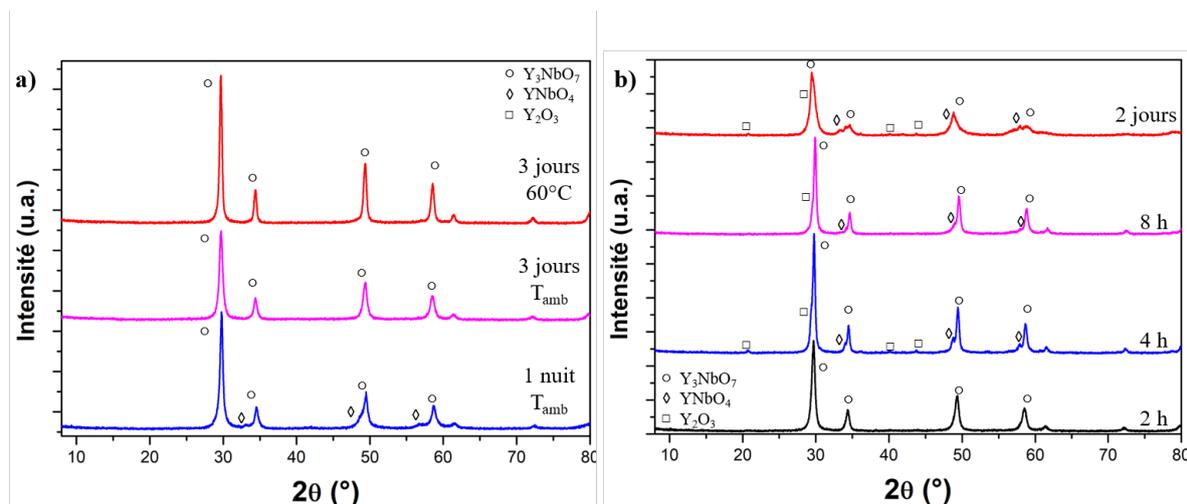


FIGURE 2.6: Diffractogrammes des poudres calcinées après a) maturation dans différentes conditions et b) par traitement hydrothermal du milieu réactionnel.

A la fin de la précipitation, la solution a donc été séparée en trois et laissée sous agitation une nuit, 3 jours à température ambiante et 3 jours sur une plaque chauffante à 60°C . Après centrifugation les différents précipités ont été séchés, broyés et calcinés à 900°C pendant 5 h. Sur les diffractogrammes (Fig. 2.6a), il apparaît qu'un murissement d'une nuit ne permet pas d'obtenir une phase pure, ce qui est confirmé par le signal de la phase YNbO_4 à 612 nm en photoluminescence (Fig. 2.7a), beaucoup plus important que celui de Y_3NbO_7 . Le murissement à 60°C , qui aurait pu permettre une accélération de la diffusion des espèces et donc de l'homogénéisation des cations, donne une poudre d' Y_3NbO_7 apparemment pure en DRX. Toutefois le signal de la phase YNbO_4 est bien présent en photoluminescence (Fig. 2.7a), ce qui signifie que la poudre n'est pas pure. Finalement, un murissement de la solution sous agitation à température ambiante pendant trois jours a permis d'obtenir une poudre monophasique comme le montre la DRX et la photoluminescence (Fig. 2.6a et 2.7a).

Pour ce qui est du traitement hydrothermal, la solution initiale contenant le précipité a été répartie dans 4 autoclaves puis mis dans une étuve à 200°C . Les autoclaves ont été retirés de l'étuve après 2 h, 4 h, 8 h, et 48 h. La solution a été centrifugée et le précipité a subi le même traitement que pour les synthèses précédentes : séchage puis calcination à 900°C pendant 5 h. Les diffractogrammes des poudres obtenues

montrent l'apparition des phases secondaires pour les traitements supérieurs à 2 h (Fig. 2.6b). La poudre traitée 2 h semble pure, cependant en photoluminescence le signal de la phase Y_2O_3 apparaît à 611 nm, aux cotés du signal de la phase Y_3NbO_7 à 608 nm (Fig. 2.7b). Pour un traitement de 8 h, seul le signal de la phase $YNbO_4$ à 612 et 614 nm est visible, son intensité rendant difficile la détection de la réponse optique des deux phases cubiques.

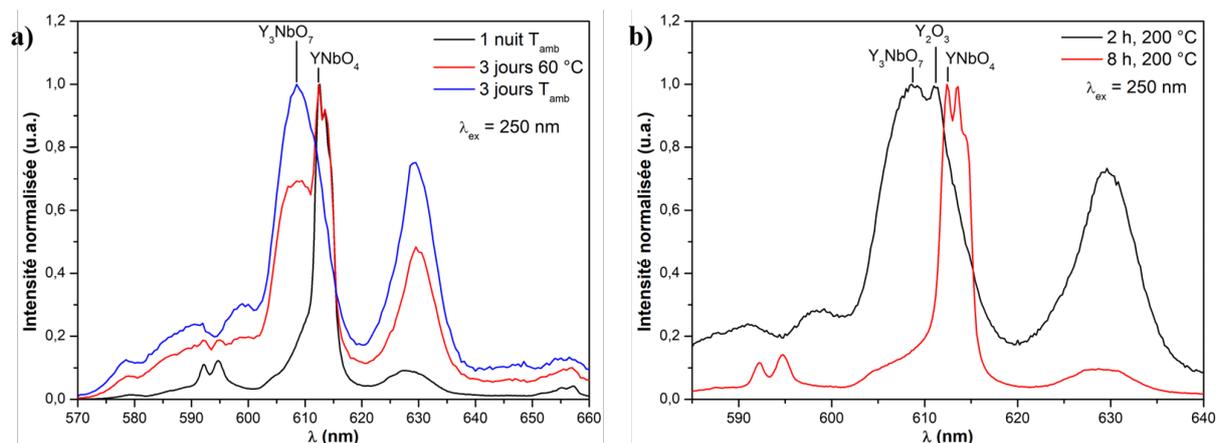


FIGURE 2.7: Spectres de photoluminescence des poudres calcinées après a) maturation dans différentes conditions et b) traitement hydrothermal.

Les essais de post-traitements hydrothermaux sont peu concluants même si une poudre quasiment pure a été obtenue avec 2 h de traitement. La production de quantités importantes de poudre par cette technique est difficilement envisageable en considérant le faible volume des autoclaves disponibles. Un murissement de trois jours à température ambiante est donc le meilleur compromis. Cette étape allonge le temps de synthèse, cependant la pureté de la phase est un critère primordial pour une application en optique. En comparaison de la synthèse par voie solide, la faible dépense énergétique associée est toutefois un avantage.

Ces différents essais ont également permis l'adaptation des solutions de précurseurs. La quantité minimale de HCl nécessaire à la dissolution de $NbCl_5$ a été déterminée empiriquement au fil de ces essais, afin de limiter l'apport d'ion chlorure à la synthèse. En effet, ces ions pourraient constituer des pollutions par la suite. La concentration en ion Nb^{5+} retenue a finalement été de 0,4 mol/L. Pour les ions yttrium et europium, nous nous sommes tournés vers une poudre commerciale de nitrates de terres rares. Cela permet la réduction de la quantité d'acide nitrique utilisée qui rendait instable la solution de précurseurs lors du mélange avec la solution de niobium. Les nitrates de terres rares se dissolvent très bien dans l'eau et des puretés de 99,99% sont disponibles, tout comme les chlorures de terres rares, leur utilisation sera aussi étudiée. Une fois les concentrations adaptées et un certain nombre d'autres paramètres expérimentaux fixés, un protocole précis et reproductible a été mis en place. Il a pour but de comparer différents précurseurs (nitrates et chlorures) et différentes bases (ammoniacale et hydrogénocarbonate d'ammonium) afin

de déterminer le meilleur résultat en termes de pureté de phase, de morphologie des particules et donc de frittabilité.

2.2.2.2 Étude des précurseurs

Nous allons décrire ici le protocole de synthèse utilisé pour produire toutes les poudres présentées et utilisées pour les étapes de frittage par la suite. Un soin particulier est apporté à la propreté du matériel et à la pureté des réactifs utilisés : précurseurs cationiques de pureté égale ou supérieure à 99,9%, eau bidistillée et éthanol absolu.

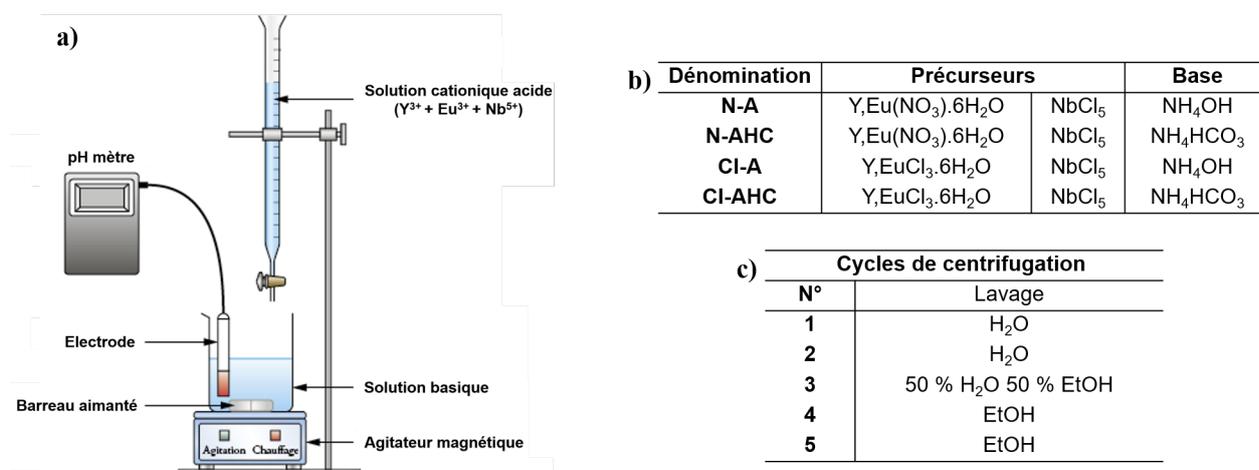


FIGURE 2.8: a) Schéma du montage de coprécipitation b) cycles de centrifugation et c) désignation des différentes synthèses.

Une solution de niobium a été préparée en dissolvant une masse donnée de chlorure de niobium, préalablement pesée en boîte à gants, dans un bécher d'acide chlorhydrique aqueux à 37 %m sous agitation afin d'obtenir une concentration de 0,4 mol/L en Nb⁵⁺ (classiquement une masse de 5,403 g de NbCl₅ dans 50 mL de HCl_{aq}). L'ajout du chlorure de niobium doit se faire très rapidement. En effet, ce composé s'oxyde instantanément à l'air et l'oxyde de niobium ainsi formé est difficile à dissoudre. Dans un autre bécher sous agitation, les précurseurs de terres rares (chlorures ou nitrates) ont été dissous dans de l'eau afin d'obtenir une concentration de 1,2 mol/L (18,0196 g de YCl₃.6H₂O et 0,2028 g de EuCl₃.6H₂O ou 16,830 g de Y(NO₃)₃ dopé à 1 %mol d'Eu³⁺, dans 50 mL d'eau distillée). Les chlorures de terres rares sont théoriquement hexahydrates mais ceci n'a pas été vérifié. Les ions luminescents (europium ou holmium par la suite) viennent en substitution de l'yttrium. Dans cette étape d'optimisation du protocole, un dopage à 1 %mol d'Eu³⁺ est utilisé. Après dissolution totale des espèces, les deux solutions ont été mélangées, en versant la solution acide de niobium dans la solution aqueuse de terres rares toujours sous agitation. La solution cationique a ensuite été placée dans une burette. On a effectué ici une précipitation « inverse » (acide dans base), afin d'obtenir une meilleure homogénéité de la taille des particules [182].

En amont, un pied de cuve basique a été préparé et deux milieux basiques ont été testés. Le premier consistait en une solution d'ammoniaque à $pH = 9$. Dans l'autre cas, une solution d'hydrogénocarbonate d'ammonium a été préparée afin d'obtenir la précipitation de tous les cations et la neutralisation des ions chlorures (par production de chlorure d'ammonium), avec un excès de 20% molaire. Le pH de cette solution de départ est d'environ 8.

Le schéma du montage est présenté sur la figure 2.8a. La solution de précurseurs a été ajoutée au goutte-à-goutte à ce pied de cuve sous agitation de manière régulière afin d'assurer l'homogénéité de la taille des particules. Le pied de cuve s'est troublé et un précipité blanc s'est formé. Dans le cas de la synthèse avec la base ammoniacale, le pH est maintenu à 9 par ajout d'une solution d'ammoniaque à 4 mol/L. Une fois toute la solution de précurseurs écoulee, la solution de précipité a été laissée sous agitation pendant trois jours. L'utilisation des différentes bases et précurseurs donne donc lieu à 4 synthèses, dont la dénomination est présentée sur la figure 2.8b.

Après trois jours, les solutions ont été centrifugées et lavées; le cycle de lavage est présenté sur la figure 2.8c. Entre chaque centrifugation (7000 tpm, 15 min), le surnageant a été jeté et le récipient de centrifugation a été rempli par le solvant suivant. Le précipité a été re-dispersé et passé 15 min aux ultrasons afin d'optimiser l'élimination des ions chlorures, nitrates, *etc.* A partir du cycle 3, l'éthanol a été utilisé pour éviter l'agglomération des particules lors du séchage. En effet, dans le cas d'une poudre lavée uniquement à l'eau, lors du séchage des ponts hydrogènes ont tendance à se former, ce qui provoque une agrégation plus forte de la poudre [195]. Après le dernier cycle de centrifugation, le précipité a été récupéré et séché à l'étuve. Il a ensuite été broyé au mortier puis calciné à différentes températures pendant une heure.

2.2.2.3 Base ammoniacale

Cette partie présente les résultats des caractérisations sur les poudres N-A et Cl-A produites par précipitation dans l'ammoniaque. Sur la figure 2.9a, le diffractogramme de la poudre brute, avant calcination, montre que celle-ci est amorphe. Deux pics situés autour de 30° semblent se dessiner; ils appartiennent à la phase $YNbO_4$. Le pic fin à 10° est attribué à une phase mal définie contenant de l'yttrium et du chlore, produit résiduel de la précipitation. La poudre est ensuite calcinée à trois températures différentes. La poudre N-A cristallise en Y_3NbO_7 après calcination à 900 et 1100 °C. Cependant à 1400 °C, l'apparition de phase $YNbO_4$ peut être remarquée. Les mesures de luminescence de l'euporium (Fig. 2.10a) montrent que cette phase est en fait présente dès 900 °C, en quantité trop faible pour être détectée par DRX. Pour rappel, le maximum du pic de la phase cubique est situé à 608 nm et celui de la phase monoclinique à 612 nm (*cf.* Fig. 2.5a). Pour les poudres calcinées à températures plus élevées, la proportion de phase

YNbO_4 augmente, jusqu'à être visible en DRX à 1400 °C. La présence de cette phase indésirable peut être due à un mélange moins intime des cations dans la solution de précurseurs à cause de la réaction possible entre les ions chlorures et nitrates. En effet lors du mélange des deux solutions de cations dans le cas de la synthèse N-A, nous avons remarqué que la solution se troublait ; une précipitation prématurée a donc lieu et le rapport cationique (3 pour 1) n'est plus respecté.

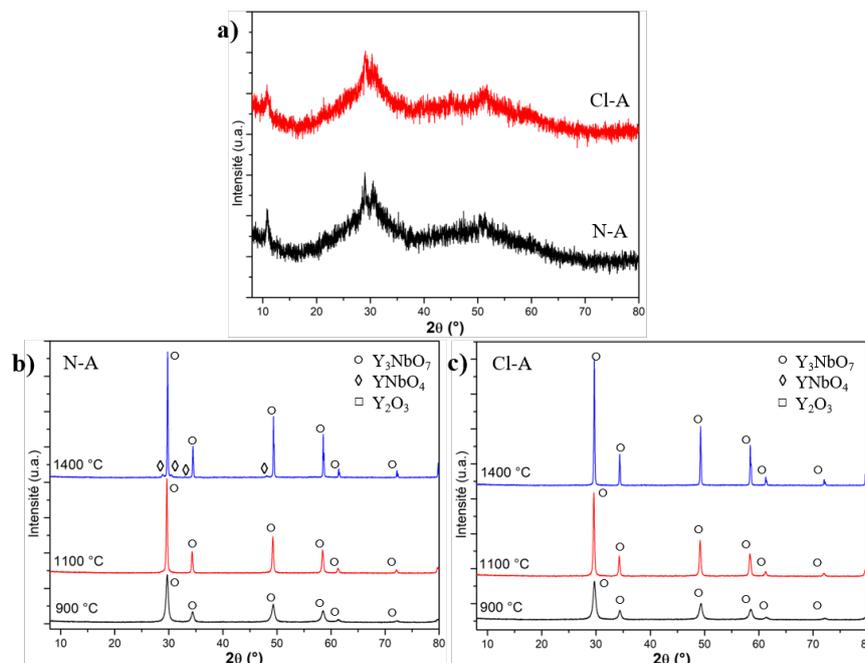


FIGURE 2.9: Diffractogrammes a) des poudres brutes b) de la poudre N-A et c) de la poudre CI-A calcinées à différentes températures.

Pour la synthèse à partir de précurseurs chlorures, la phase cubique Y_3NbO_7 est obtenue et semble stable jusqu'à 1400 °C. Sur le spectre de photoluminescence (Fig. 2.10b), seul le signal de cette phase est détecté pour tout le domaine de températures. La transition optique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ présente deux composantes, à 608 nm et 629 nm. L'intensité de la raie à 629 nm augmente avec la température contrairement à la raie à 608 nm. Cette raie est de nature vibronique, car couplée aux vibrations du réseau. Cela sera montré dans le paragraphe 2.3. L'augmentation de son intensité montre donc une augmentation de la cristallinité. La taille des cristallites constituant la phase principale a été mesurée par la méthode de Debye-Scherrer. Quels que soient les précurseurs, la taille évolue respectivement de 15 nm, à 30 nm puis à 45 nm aux trois températures.

Les micrographies présentées sur la figure 2.11, permettent d'étudier la morphologie des poudres. Les poudres calcinées à 900 °C sont constituées d'agglomérats de l'ordre de la dizaine de micromètres, sans qu'il soit possible de distinguer des particules bien définies. Après une calcination à 1100 °C, la taille des agglomérats est de l'ordre du micromètre ou moins pour la synthèse N-A et de 2 μm pour la synthèse

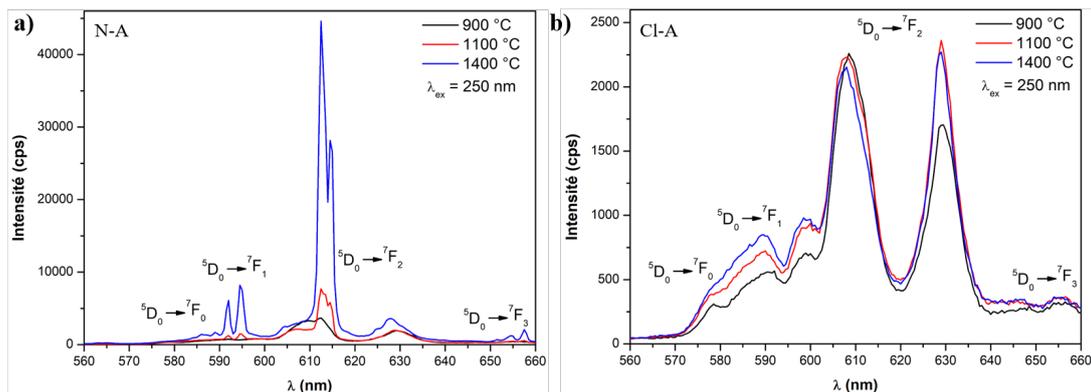


FIGURE 2.10: Spectre de photoluminescence des poudres a) N-A et b) Cl-A calcinées à différentes températures.

Cl-A. Ces agglomérats sont peu denses et constitués de particules bien définies. La taille des particules est difficilement mesurable à ce grossissement mais elle se situe entre 50 et 100 nm. La différence par rapport à la taille des cristallites mesurée en DRX vient probablement d'une couche d'hydroxyde amorphe en surface des particules.

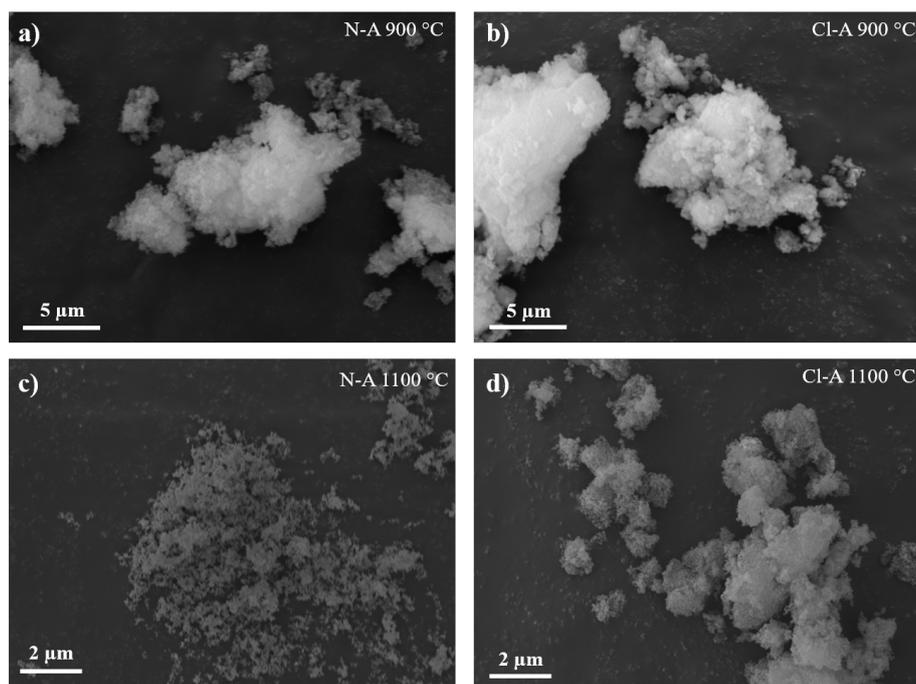


FIGURE 2.11: Micrographies au microscope électronique à balayage (MEB) des poudres N-A a) 900 °C et b) 1100 °C et Cl-A c) 900 °C et d) 1100 °C.

2.2.2.4 Base hydrogénocarbonate d'ammonium

Les poudres N-AHC et Cl-AHC ont été produites par précipitation dans l'hydrogénocarbonate d'ammonium ou bicarbonate d'ammonium, nommé AHC dans la littérature. Cette base est utilisée notamment

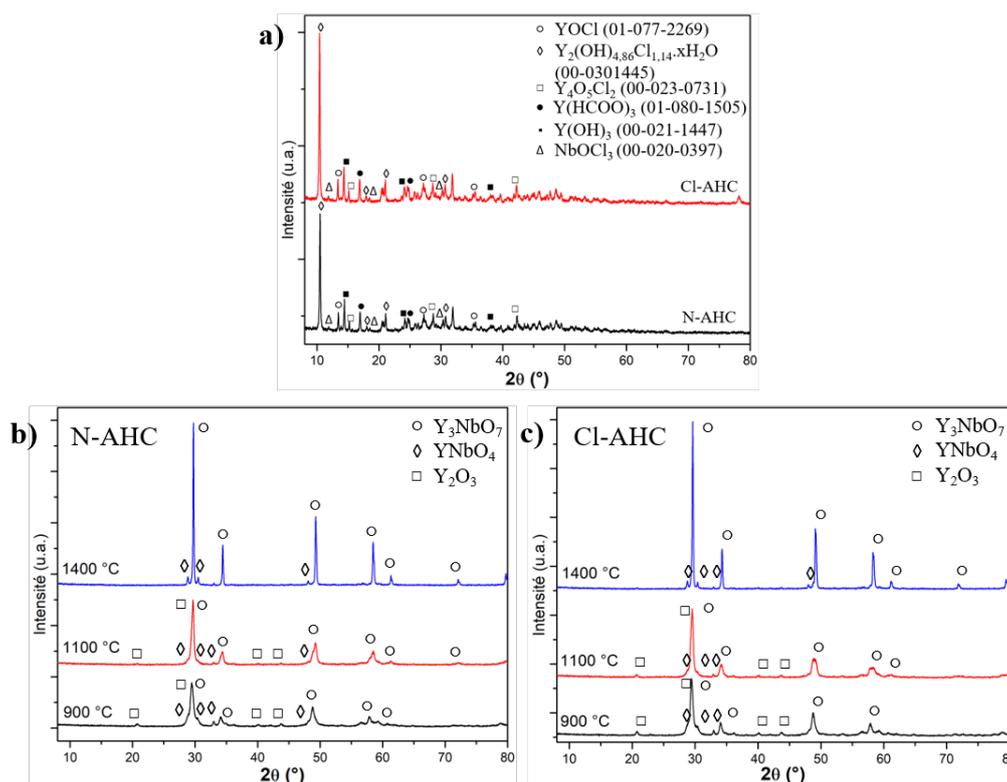


FIGURE 2.12: Diffractogrammes a) des poudres brutes b) de la poudre N-AHC et c) de la poudre Cl-AHC calcinées à différentes températures.

pour la synthèse de YAG par coprécipitation [177, 182]. Après la précipitation, des carbonates restent en surface des particules précipitées. Lors de la calcination, ces produits organiques sont éliminés sans favoriser la création de ponts hydroxydes, contrairement au cas de l'utilisation d'ammoniaque. Des poudres moins agrégées sont alors obtenues ce qui conduit à des céramiques présentant moins de porosités résiduelles [177].

Les diffractogrammes des poudres brutes (Fig. 2.12a) montrent un certain nombre de phases cristallisées, notamment des phases oxychlorures d'yttrium et de niobium. Cela indique que les cations réagissent préférentiellement avec les ions chlorures provenant de l'acide chlorhydrique, plutôt qu'avec la base pour former des hydroxydes. Ces phases déjà formées vont freiner l'homogénéisation des précipités et la réaction des cations yttrium et niobium lors de la calcination.

Trois phases cristallisent lors de la calcination, la phase cubique Y_3NbO_7 et les deux phases parasites Y_2O_3 et YNbO_4 (Fig. 2.12 b et c). Cela est probablement dû au fait que de nombreuses phases sont déjà cristallisées avant la calcination. Par exemple, les phases oxychlorures d'yttrium vont se dégrader pour former Y_2O_3 . De plus, la présence de carbonates en surface des particules précipitées de $\text{Y}(\text{OH})_3$ freine la diffusion du niobium à l'intérieur de celles-ci. Cela conduit à une mauvaise répartition des cations au sein du précipité et donc à la formation de phases secondaires. Pour les températures de calcination plus

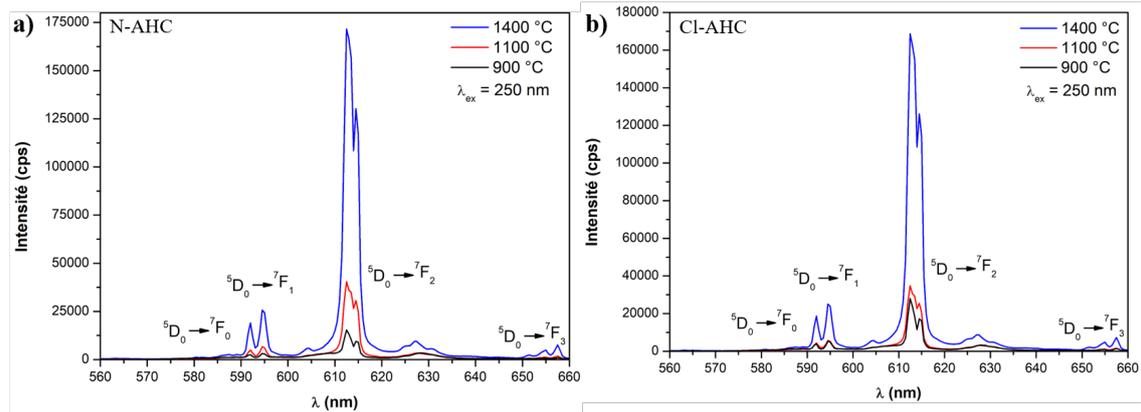


FIGURE 2.13: Spectre de photoluminescence des poudres a) N-AHC et b) Cl-AHC calcinées à différentes températures.

élevées, la phase Y_2O_3 disparaît, au profit de la phase $YNbO_4$. Cela peut s'expliquer par la réaction des ions yttrium avec des ions niobium n'ayant pas encore réagi et/ou par la réaction entre la phase Y_2O_3 et la phase Y_3NbO_7 pour former la phase $YNbO_4$. La présence des phases secondaires est bien évidemment visible en photoluminescence (Fig. 2.13). Seul le signal de la phase $YNbO_4$ est visible par excitation à 250 nm (*cf.* Fig. 2.5). L'intensité du signal augmente avec la température de calcination montrant l'amélioration de la cristallinité de l'échantillon.

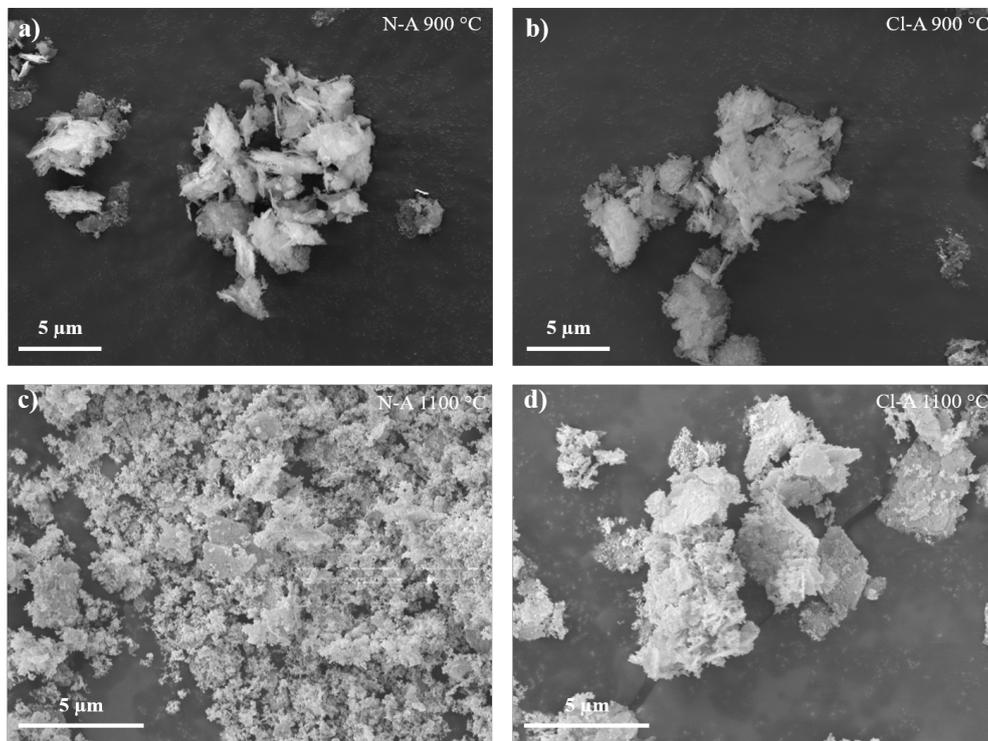


FIGURE 2.14: Micrographies MEB des poudres N-AHC a) 900 °C et b) 1100 °C et Cl-AHC c) 900 °C et d) 1100 °C.

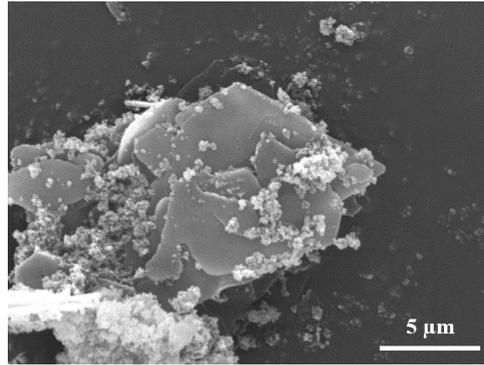


FIGURE 2.15: Micrographie MEB de poudre brute N-AHC.

La taille des cristallites constituant la phase principale a été mesurée par la méthode de Debye-Scherrer. Pour les deux précurseurs, la taille augmente de 15 à 20 puis à 45 nm avec les températures de calcination. Les précurseurs et les bases n'ont donc pas d'impact sur la cristallinité des particules de la phase Y_3NbO_7 , seule la température a un effet.

Sur les micrographies MEB (Fig. 2.14), la poudre calcinée à 900 °C et 1100 °C apparaît constituée d'agglomérats en forme de flocons ou d'écailles. Cette morphologie provient de l'utilisation du carbonate d'ammonium. En effet, ces morphologies sont mentionnées dans la littérature, lors de la synthèse par précipitation de YAG [184] ou de Y_2O_3 [196]. Ces écailles, présentes dans la poudre brute (Fig. 2.15), semblent être des résidus de carbonates dans lesquels des particules amorphes sont présentes. Puis lors de la calcination, les carbonates sont éliminés, mais les particules conservent une forme de plaquettes, se rapprochent et se lient gardant ainsi l'organisation en écailles.

2.2.2.5 Choix de la synthèse

Une seule voie de synthèse a été choisie afin de produire la poudre pour les essais de frittage. Cette poudre doit présenter une morphologie permettant d'atteindre des densités élevées après frittage, condition nécessaire pour obtenir la transparence. Cependant, la pureté et la stabilité de la phase sont également des critères primordiaux. La synthèse avec l'AHC permet d'obtenir une morphologie en écailles, qui n'est pas rédhibitoire selon la littérature puisque des céramiques transparentes ont été obtenues avec des poudres précipitées par cette base. Cependant, nous choisirons ici la synthèse avec l'ammoniaque, qui permet l'obtention de particules sphériques généralement plus adaptées pour obtenir des taux de densification élevés. La difficulté que présente l'obtention de poudre désagrégée, soulevée dans la littérature avec cette base [177], semble écartée étant donné la faible agglomération apparente des poudres obtenues grâce aux lavages à l'éthanol. Pour ce qui est de la pureté de la phase, les précurseurs chlorures permettent l'obtention d'une phase cubique sans la moindre phase secondaire, c'est donc la synthèse Cl-A qui a été

retenue.

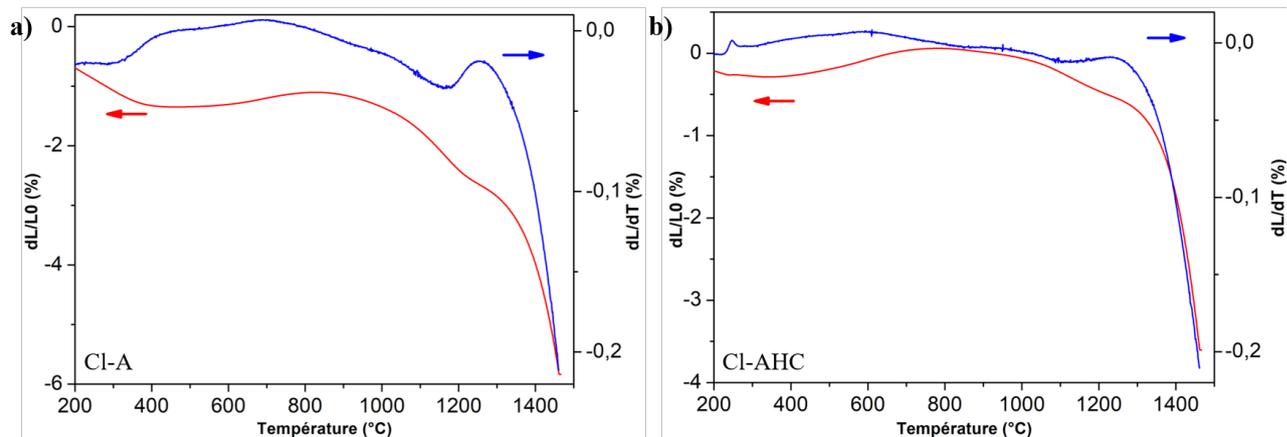


FIGURE 2.16: Courbes dilatométriques des poudres a) Cl-A et b) Cl-AHC.

Afin d'évaluer la frittabilité des poudres, des mesures dilatométriques ont été effectuées sur des pastilles de poudres Cl-A et Cl-AHC calcinées à 900 °C. Les courbes dilatométriques (Fig. 2.16) montrent différents retraits avant même l'étape de densification. En fait, des pertes de masse de 30% pour la poudre Cl-A et de 15% pour la Cl-AHC ont été mesurées. Cela montre qu'une calcination de 900 °C n'est pas suffisante pour éliminer tous les résidus de synthèse. Le début du frittage à proprement dit se situe vers 1200 °C pour la poudre Cl-A et à environ 1250 °C pour Cl-AHC. La température de calcination doit donc être augmentée tout en restant inférieure à la température de début de frittage. Le maximum de la vitesse de frittage n'est pas visible, en raison des limitations de l'appareil utilisé. A la température maximum de 1460 °C, un retrait de 5,8% est observé pour Cl-A et de 3,6% pour Cl-AHC. La perte de masse plus importante pour la poudre Cl-A est aussi à prendre en compte dans les valeurs de retrait des pastilles, mais la morphologie sphérique de la poudre semble faciliter celui-ci.

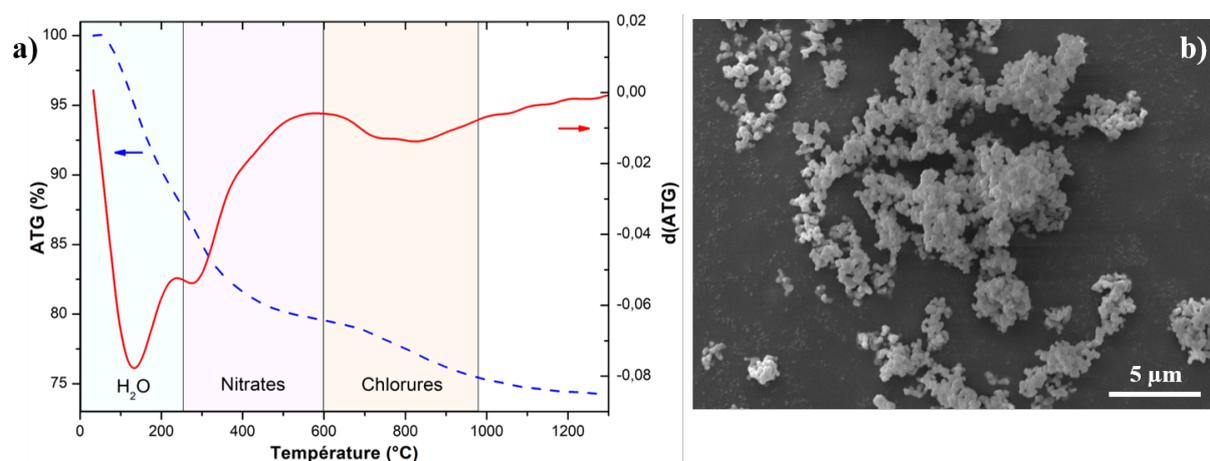


FIGURE 2.17: a) Courbe d'analyse thermogravimétrique de la poudre Cl-A et b) micrographie MEB de la poudre Cl-A calcinée à 1400 °C.

L'analyse thermogravimétrique de la poudre Cl-A (Fig. 2.17a) montre les différentes étapes d'élimination des espèces, lors de la calcination. Il y a d'abord une étape de déshydratation puis vient la dégradation des nitrates provenant des résidus d'ammoniaque entre 250 et 600 °C et enfin l'élimination des chlorures et oxychlorures. Cette élimination semble continuer après 1000 °C. Les courbes dilatométriques ayant montré un début de frittage aux alentours de 1200 °C, la température de calcination est finalement fixée à 1100 °C. Cela permettra d'éliminer la quasi totalité des résidus de synthèse sans amorcer l'étape de frittage. En effet, la figure 2.17b montre bien que des cols de frittage apparaissent entre les particules après traitement thermique à 1400 °C. Cette morphologie ne permet pas un bon arrangement des particules entre elles lors de la mise en forme de la poudre; on ne peut donc pas atteindre des densités en cru élevées avec une poudre traitée à 1400 °C.

Un rendement de synthèse a été calculé à partir de la masse calcinée finalement obtenue et de la masse théorique (calculée à partir du nombre de moles de précurseurs), il est de 68%. Ce rendement est plutôt faible, ce qui signifie qu'une partie des ions reste en solution et ne précipite pas. Ils sont alors éliminés lors de la centrifugation. Une petite partie des produits est aussi vraisemblablement perdue lors des différentes manipulations permettant la récupération du précipité et sa calcination.

Les paramètres de synthèse et de calcination de la poudre resteront inchangés pour toutes les poudres utilisées dans la suite de ce manuscrit. Dans la partie suivante, nous présentons des essais de reproductibilité de la synthèse et les caractérisations structurales des poudres obtenues. Ensuite, la mise en forme de la poudre a été considérée pour pouvoir procéder au frittage.

2.3 Caractérisations structurales de la poudre Y_3NbO_7 et reproductibilité de la synthèse

Des affinements de type Le Bail ont été réalisés sur plusieurs poudres synthétisées en suivant le même protocole, afin d'éprouver la reproductibilité de la synthèse. Deux d'entre eux sont présentés sur la figure 2.18. La taille des cristallites mesurées est comprise entre 30 et 50 nm pour toutes les synthèses, avec un écart équivalent à l'incertitude. Cela montre la reproductibilité de la synthèse vis-à-vis de la taille des particules élémentaires.

Les différentes poudres cristallisent sous la même structure fluorine de groupe d'espace $Fm-3m$; cependant de faibles évolutions sur les paramètres de maille a peuvent être relevées. Il a été montré par ailleurs que le paramètre de maille diminuait avec l'augmentation du taux de niobium [167, 161, 168]. L'équation d'une droite représentant la variation du paramètre de maille en fonction du taux de niobium a été déterminée à

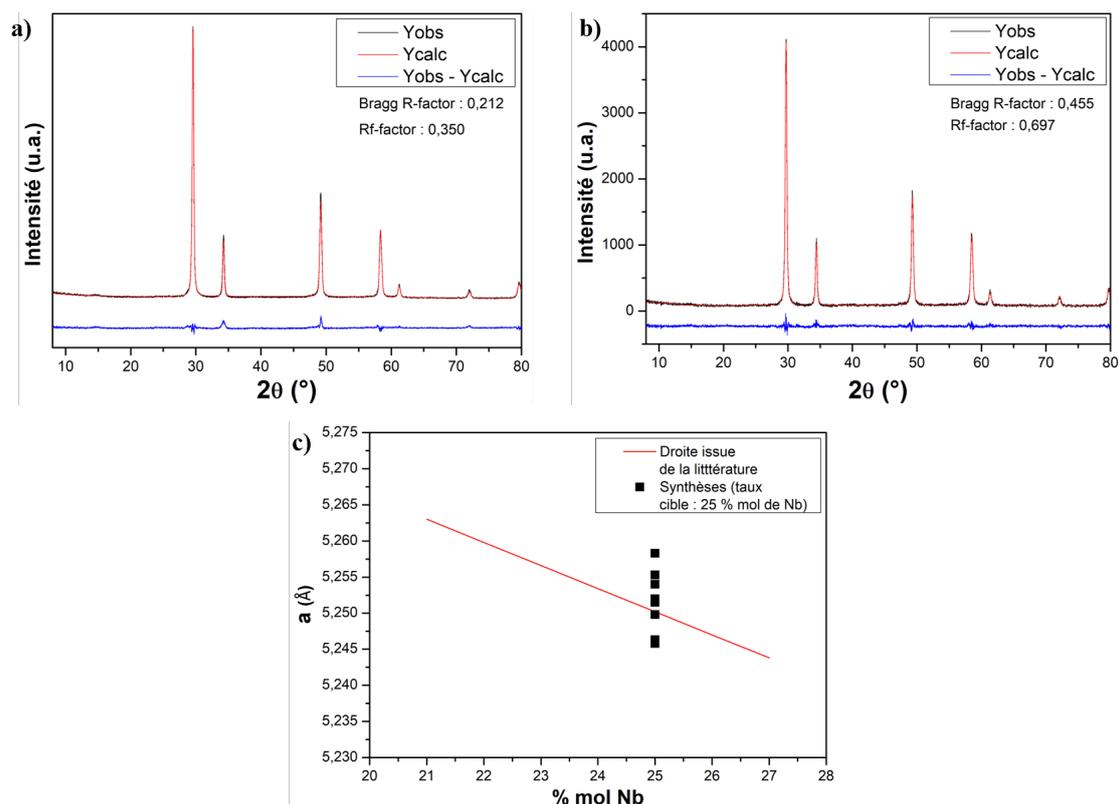


FIGURE 2.18: a) et b) Affinement Le Bail de diffractogrammes de différentes poudres synthétisées et c) variation du paramètre de maille en fonction du taux théorique de niobium.

partir des publications de Barker *et al.* [168] et Miida *et al.* [161], en rouge sur la figure 2.18c. Les valeurs indiquées dans ces publications relativement anciennes doivent être appréciées en considérant la mauvaise qualité des diffractogrammes et les synthèses par voie solide ne permettant pas d'assurer une phase pure. Les carrés noirs (Fig. 2.18c) représentent les différentes poudres synthétisées, avec pour taux cible de niobium 25 %mol et dont les paramètres de maille ont été affinés. Les déviations par rapport à la valeur théorique du paramètre de maille sont vraisemblablement dues aux écarts aux rapports cationiques théoriques. Cette déviation est due aux incertitudes de pesée, notamment du chlorure d'yttrium ($YCl_3 \cdot 6H_2O$), dont l'état d'hydratation peut varier ($YCl_3 \cdot xH_2O$). Les poudres étant toujours monophasiques, cela ne posera pas de problème pour les prochaines étapes et cela montre la robustesse de la synthèse. Il faudra cependant veiller à ne pas mélanger des lots de poudres lors des frittages. En effet, une légère variation de l'indice de réfraction pourrait accompagner la variation du paramètre de maille. Une pastille devra donc être constituée d'une seule poudre à la fois. Environ 20 g de poudre sont produits par synthèse ce qui permet de mener une étude de frittage de plusieurs pastilles appartenant au même lot de poudre (avec entre 300 et 500 mg de poudre par pastille).

Les spectres d'émission de trois poudres dopées par des ions Eu^{3+} et issues de trois synthèses différentes sont présentés sur la figure 2.19. La répartition spectrale et les rapports d'intensité sont identiques pour

toutes les poudres, ce qui valide la reproductibilité de la synthèse, la réponse optique des ions Eu^{3+} étant extrêmement sensible à l'environnement cationique. Un faible décalage de la position du maximum peut aussi être attribué aux légères variations du taux de niobium ; cependant ces variations sont faibles par rapport à ce qui a été montré par Kim *et al.* [165]. Cela montre également que les variations du taux de niobium sont plus faibles que ce que les variations des paramètres de maille calculés peuvent laisser penser.

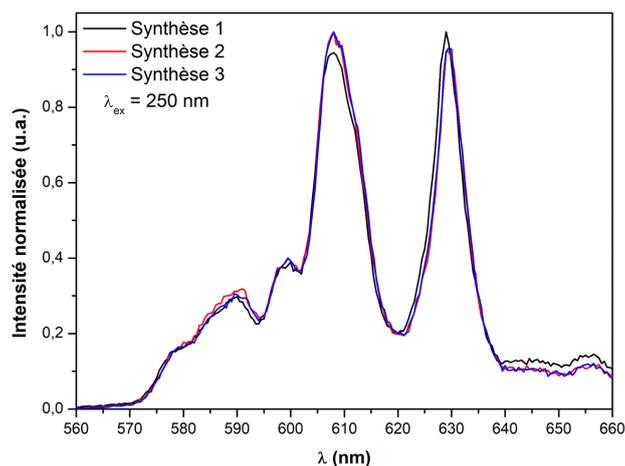


FIGURE 2.19: Spectres de photoluminescence de poudres issues de différentes synthèses

La spectroscopie micro-Raman a également été utilisée pour étudier les poudres synthétisées (en collaboration avec M. Dussauze et J. Courtois, ISM Bordeaux). Une longueur d'onde de 785 nm a été sélectionnée afin de ne pas collecter le signal de luminescence des ions Eu^{3+} ou Ho^{3+} . Des bandes larges sont observables (Fig.2.20a), contrairement aux raies fines du composé $YNbO_4$ (Fig. 2.20c). Cela est dû, comme pour la photoluminescence, à une distribution statistique des lacunes d'oxygène autour des cations. Pour une structure fluorine, une seule raie F_{2g} est attendue, correspondant au mode d'étirement des octaèdres de NbO_6 [160, 158], elle est observée à 780 cm^{-1} (ν_1). Trois autres bandes sont également présentes à 130 (ν_4), 230 (ν_3) et 370 cm^{-1} (ν_2). Ces vibrations seraient dues à l'existence présumée d'un arrangement local des lacunes d'oxygène, menant à une sur-structure pyrochlore, comme mentionné dans le chapitre 1. Ceci est également évoqué par Kovyazina [159] qui retrouve le même type de vibrations. Ces domaines pyrochlores seraient très peu étendus et donc indétectables en DRX qui donne une réponse moyenne du matériau alors que la spectroscopie Raman sonde de très faibles volumes.

La figure 2.20a présente la réponse en spectroscopie Raman de trois poudres calcinées à 900, 1100 et 1400 °C. L'augmentation de la température de calcination provoque un affinement et une meilleure définition des raies, ce qui montre bien l'amélioration de cristallinité des poudres et l'augmentation de la présence de domaines pyrochlores. Sur les spectres de photoluminescence présentés sur la figure 2.10, une augmentation de l'intensité de la raie à 629 nm était observée avec la température. Sur la figure 2.20b,

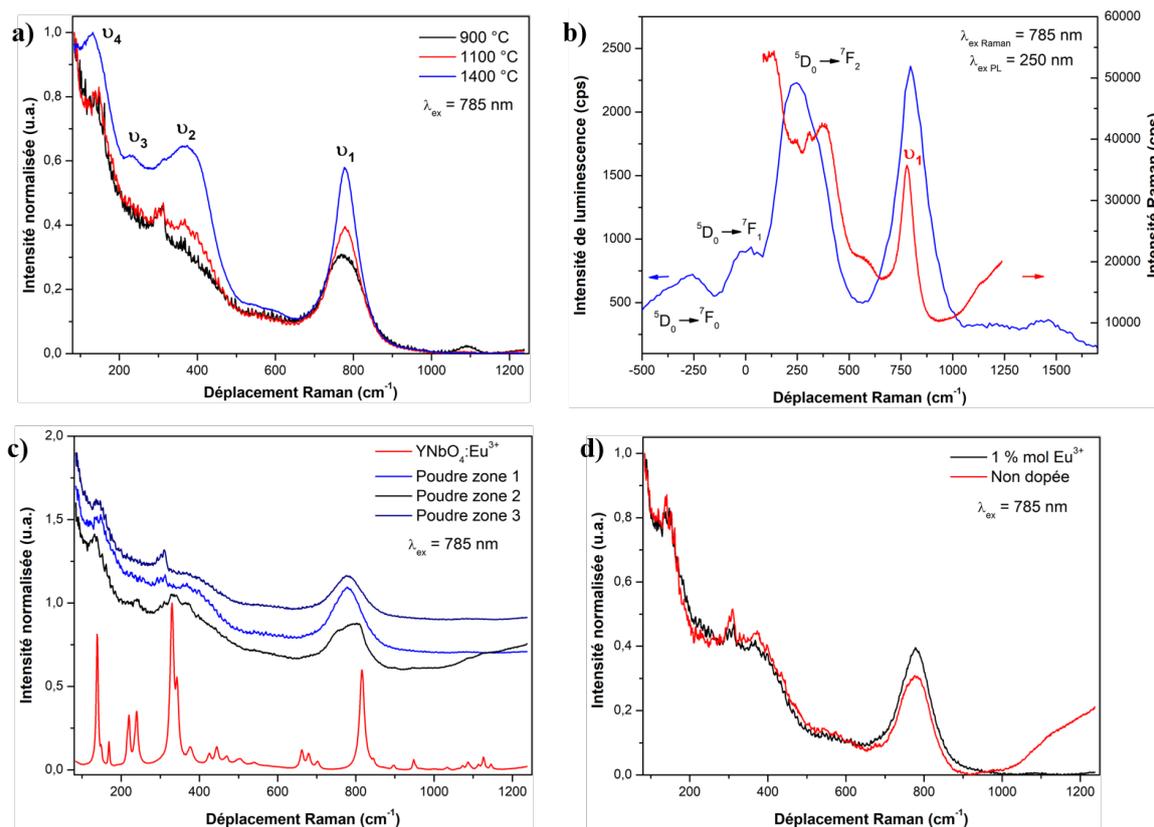


FIGURE 2.20: Spectres Raman de Y_3NbO_7 : a) poudres calcinées à différentes températures, b) superposée au spectre de luminescence (transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ramenée à 0), c) poudre unique sondée dans plusieurs zones et d) poudre dopée et non dopée.

où le spectre de photoluminescence a été tracé en énergie (cm^{-1}) et où le zéro a été placé par rapport à l'énergie du niveau ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. La vibration ν_1 se superpose à la transition observée initialement à 629 nm . Cette dernière correspond donc à un couplage de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ à la vibration ν_1 . Elle est donc de nature vibronique, c'est-à-dire liée aux vibrations du réseau. Cela a été montré par Marquestaut *et al.* au sein du borate $Li_6YB_3O_9$ [197]. Ainsi plus la cristallinité augmente, plus l'intensité de l'émission à 629 nm augmente.

Des spectres ont été effectués à différents endroits de la poudre, pour tester l'homogénéité de celle-ci (Fig. 2.20c). Le spectre correspondant à la zone 3 présente des raies supplémentaires et un épaulement sur la raie principale à 780 cm^{-1} . Leurs positions correspondent à celles des vibrations de la phase $YNbO_4$. Les décalages par rapport à la phase fluorine, notamment de la vibration ν_1 , sont dus à l'environnement tétraédrique des cations dans la phase $YNbO_4$. Il apparaît donc que certains grains de la poudre sont constitués de la phase niobate monoclinique. Ce composé défini peut, apparaître à l'état d'impureté comme évoqué précédemment. C'est le cas pour le lot de poudre utilisé pour les caractérisations micro-Raman, cependant la quantité d'impureté est extrêmement faible. Enfin, les spectres sur la figure 2.20d montrent une poudre Y_3NbO_7 dopée ou non aux ions Eu^{3+} . Les spectres sont identiques ce qui montre que

l'insertion de dopant ne modifie pas la structure, conformément à ce qui est attendu pour la substitution des ions Y^{3+} par les ions Eu^{3+} en coordinence 8 ($r_{Y^{3+}} = 1,015 \text{ \AA}$, $r_{Eu^{3+}} = 1,07 \text{ \AA}$ [198]).

2.4 Mise en forme de la poudre

Une fois la poudre calcinée, différents traitements peuvent être appliqués afin d'en améliorer la frittabilité : des traitements chimiques de la surface des particules ou des traitements physiques tels que le broyage. En effet, une étape de broyage permet de casser les agrégats et agglomérats afin d'obtenir une poudre plus fine et présentant un potentiel de densification plus élevé par l'amélioration de la compacité en cru. Différents paramètres peuvent être optimisés : le choix de la technique (attrition, broyage planétaire...), la taille, le nombre et le matériau des billes, les paramètres vitesses et temps, les liquides utilisés, les rapports massiques ou volumiques...

Dans notre cas, la technique à disposition était le broyage planétaire. Des jarres et des billes en agate ont été utilisées, afin d'éviter les pollutions par des cations métalliques, tels que Zr, Al... Pour cette étude, le lot de billes était fixé à 7 billes de 10 mm et 14 de 5 mm, soit une masse de 13 g, utilisé sur les conseils du fournisseur, pour des jarres de 45 mL. Les paramètres étudiés ont été : le rapport masse de poudre/masse de billes (en gardant fixe la masse de bille à 13 g), la vitesse et le temps de broyage et la quantité de liquide (la concentration massique en poudre). L'éthanol a été choisi comme milieu de broyage, pour les mêmes raisons que précédemment. Un broyage à sec est également possible mais ne permet pas l'obtention d'une poudre homogène, notamment pour de faibles quantités.

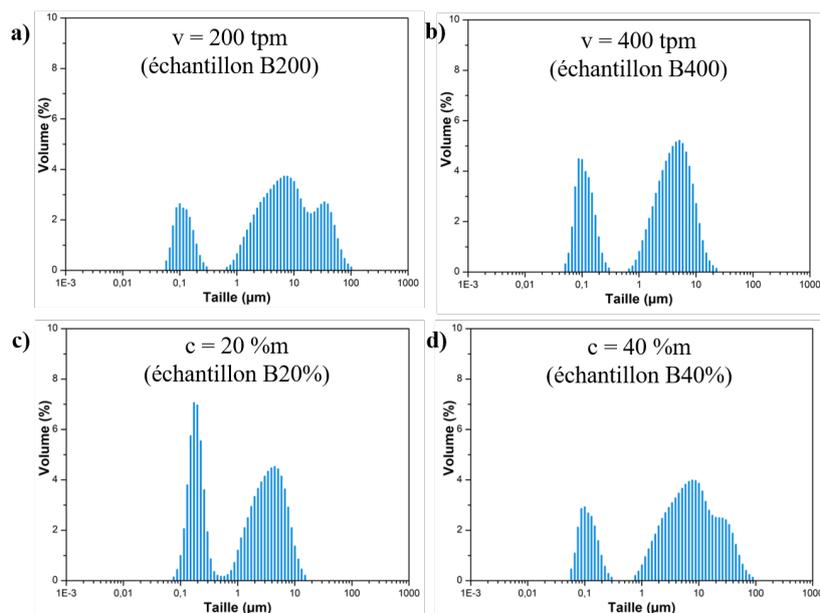


FIGURE 2.21: Granulométrie des poudres broyées, a) et b) à différentes vitesses et c) et d) avec différents volume de solvant.

Une étude paramétrique a donc été menée. Pour chaque paramètre, trois ou quatre valeurs ont été testées, en fixant les autres paramètres. Tous les essais sont rassemblés en annexe A3. Les différentes poudres obtenues ont été analysées par granulométrie laser. Il a ensuite été déterminé un jeu de paramètres permettant d'obtenir les tailles d'agglomérats les plus faibles et les répartitions en taille les plus resserrées, dans le but d'obtenir ensuite des pastilles homogènes avec une densité en cru élevée. Seuls les résultats de granulométrie les plus significatifs sont présentés ici.

La figure 2.21 présente des exemples de variations de la granulométrie des poudres sous forme d'histogramme. La population de plus faible taille correspond aux particules élémentaires, ou à de petits agrégats de particules. La population de plus grande taille correspond aux agglomérats et c'est cette population qui doit être réduite. Afin d'analyser les résultats, le diamètre médian de ces distributions (D50) est aussi donné, c'est-à-dire que 50% des particules ont un diamètre inférieur ou égal à cette valeur. Ainsi, une augmentation de la vitesse de rotation (toutes choses égales par ailleurs) permet une réduction de la taille des agglomérats. Le D50 passe de 5,3 μm à 2,5 μm . Pour ce qui est du volume de liquide utilisé, une concentration massique de 20 %m de poudre dans l'éthanol donne de meilleurs résultats (D50 = 1,6 μm) qu'une concentration de 40% (D50 = 4,9 μm). Un volume plus faible (correspondant à une concentration massique de 10%) donne également de moins bons résultats (D50 = 3,6 μm). Il semble donc qu'un volume trop important ou trop faible de liquide ne permet pas une dispersion homogène de la poudre dans la jarre et mène donc à des tailles d'agglomérats plus dispersées. Pour un temps de broyage long, des phénomènes de ré-agrégation peuvent se produire. Ce n'est pas le cas ici. Les valeurs de D50 restent stables autour de 2,5 μm , au-delà de 2 h de broyage et jusqu'à 10 h.

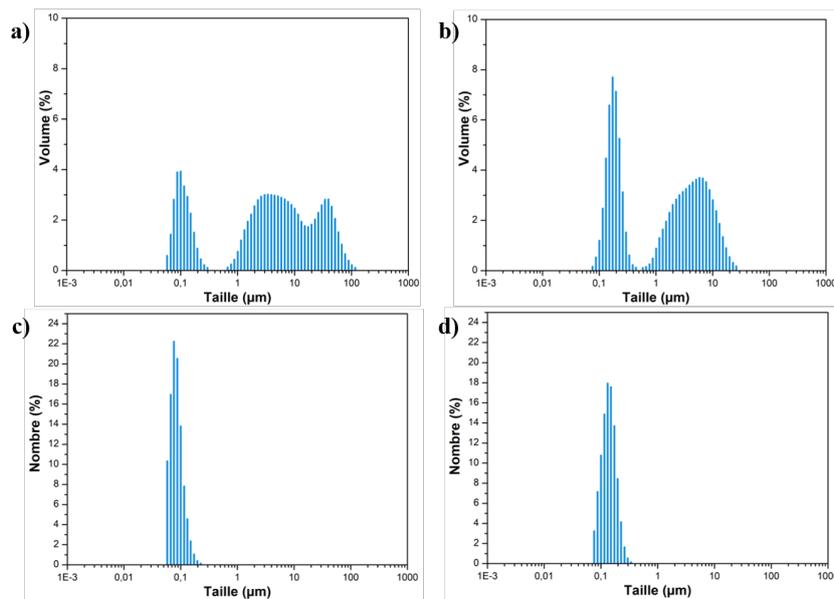


FIGURE 2.22: Granulométrie en volume et en nombre des poudres a) brute et b) broyée avec les paramètres finaux (B2/13) et des poudres c) brute et d) broyée avec les paramètres finaux.

Les résultats obtenus pour les paramètres de broyage suivants : 2 g de poudre pour 13 g de bille, environ 10 mL d'éthanol absolu, pour un broyage à 400 tpm pendant 2 h sont illustrés sur la figure 2.22. Les analyses granulométriques montre bien la disparition des agglomérats les plus gros ($> 20 \mu\text{m}$) et une réduction de la dispersité en taille. La taille des grains élémentaires et des petits agrégats, identifiable sur les distributions en nombre, reste la même. En effet, ces particules d'oxyde ou ces agrégats ont une dureté trop élevée pour être brisés. Leur répartition en taille est resserrée autour de 100 nm. Le D50 est de 4,3 μm pour un rapport de masse de 2/13, ce qui est proche de celui trouvé pour un rapport 1/13 (3,5 μm). Ces paramètres de broyage (B2/13) ont été retenus, ils permettent de broyer des quantités raisonnables de poudre. Les paramètres sont encore améliorables en étudiant de plus larges domaines de valeurs et devront être ré-étudiés dans l'éventualité d'un changement d'échelle, avec des broyages dans de plus grosses jarres.

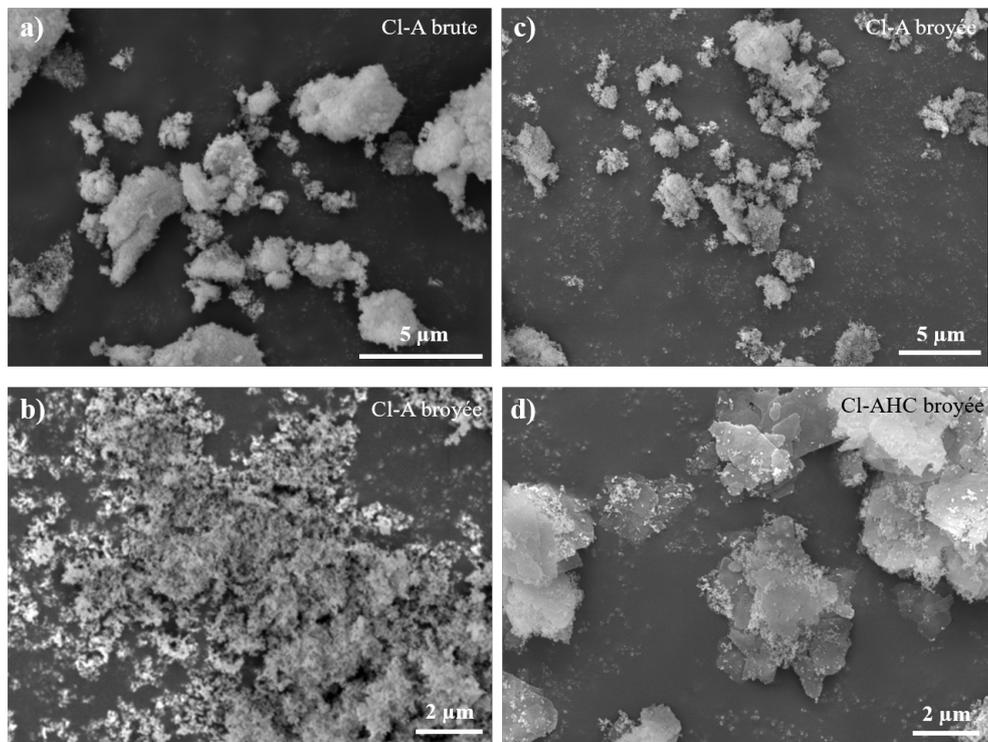


FIGURE 2.23: Micrographies de la poudre Cl-A a) brute b) et c) broyée à différentes échelles et d) de la poudre Cl-AHC broyée.

Les observations en microscopie électronique à balayage (Fig. 2.23) de la poudre Cl-A calcinée montrent une réduction nette de la taille des agglomérats après broyage. La figure 2.23c met en évidence les particules élémentaires dont la taille est bien de l'ordre de la centaine de nanomètres. La mesure de la surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET), donne une valeur de 17,1 m^2/g .

La taille des particules peut être calculée à partir de cette mesure, selon la formule suivante :

$$d_{BET} = \frac{k}{\rho \times SS} \quad (4)$$

Avec $k = 6$ en faisant l'approximation de particules sphériques et $\rho = 5,436 \text{ g/cm}^3$ (masse volumique théorique de Y_3NbO_7). Cela donne un diamètre de 68 nm, ce qui est cohérent avec les autres caractérisations.

Un cycle de broyage a été effectué, à titre de comparaison, sur la poudre Cl-AHC. Les paramètres de broyage ne sont certainement pas optimaux pour cette poudre, mais il apparaît clairement sur la figure 2.23d que les plaquettes ou écailles la constituant, ne disparaissent pas suite à ce traitement. Des cycles plus longs ou plus rapides permettraient éventuellement d'obtenir une morphologie de grain plus adéquate mais la présence d'autres phases ne nous a pas conduit à retenir cette poudre pour l'étude de frittage.

Après le broyage, la poudre est tamisée à 100 μm pour retirer les éventuels larges agglomérats restants. Les étapes de broyage et de tamisage mènent à une perte de masse d'environ 5% de la poudre, ce qui donne finalement un rendement total, calculé entre les précurseurs initiaux et la poudre finale, de 65%. La poudre est ensuite pressée sous forme de pastilles, en utilisant un pressage uniaxial à froid. C'est un moyen simple d'obtention de cru et suffisant pour les premiers tests de frittage. Dans une éventuelle poursuite de ces travaux, des mises en forme à froid plus élaborées telles que le coulage en barbotine pourraient être envisagées afin d'améliorer la densité et l'homogénéité des crus. Une pression trop élevée (300 MPa) menant à un délitage des pastilles, une pression optimale de 100 MPa a été utilisée. Les pastilles présentent une compacité à cru de 50% en moyenne.

Une nouvelle mesure de dilatométrie a été effectuée jusqu'à 1700 °C, sur une pastille issue de la poudre tamisée (collaboration avec l'IRCER de Limoges). Une courbe de retrait très classique est observée (Fig. 2.24) avec un début de frittage autour de 1250 °C et un retrait linéaire maximal de 19,5% à 1700 °C. La vitesse de frittage est maximum à 1650 °C. Un accident est observé sur la courbe dérivée entre 1500 °C et 1600 °C, dont l'étude plus approfondie sera présentée dans la prochaine partie.

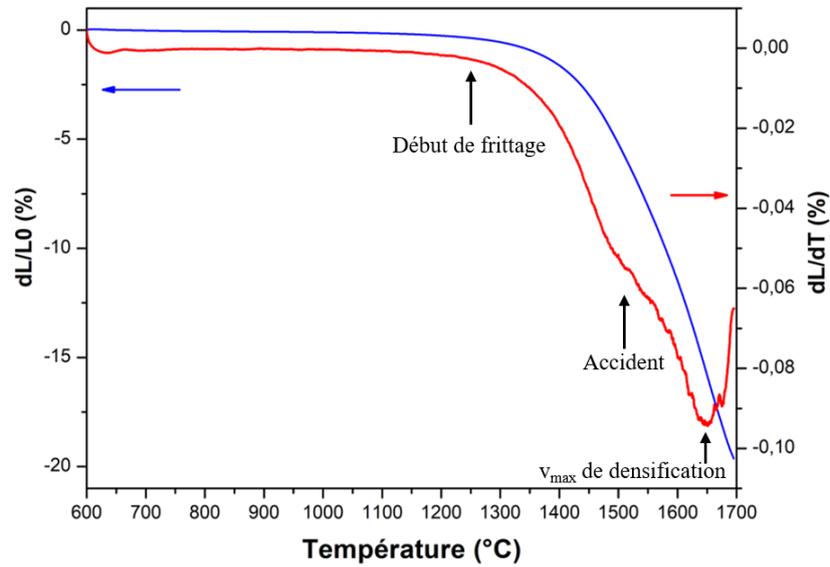


FIGURE 2.24: Courbe dilatométrique de la poudre Cl-A broyée. Retrait linéaire en bleu et vitesse de retrait en rouge (courbe dérivée du retrait par rapport au temps).

Conclusion intermédiaire

Une voie de synthèse de Y_3NbO_7 par co-précipitation a été développée avec succès. La poudre obtenue est monophasique et de morphologie adéquate pour le frittage. L'optimisation de la morphologie par broyage planétaire a été réalisée et l'analyse dilatométrique a permis d'évaluer la température de frittage de la poudre ainsi préparée. Dans l'objectif d'une utilisation des céramiques Y_3NbO_7 pour l'optique dans l'infrarouge, une étude du dopage de cette poudre à l'holmium va maintenant être présentée.

2.5 Étude du dopage à l'holmium

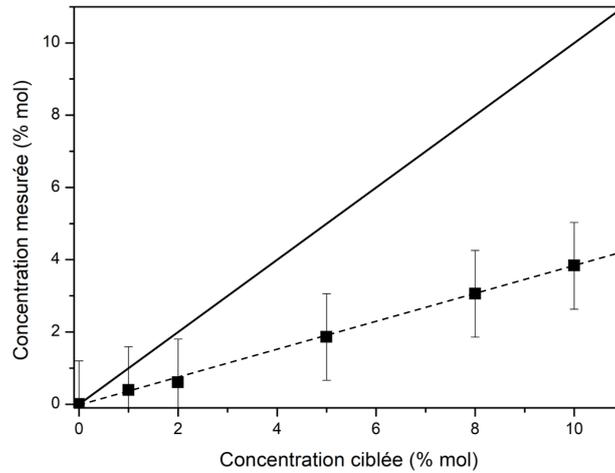


FIGURE 2.25: Concentrations en Ho mesurées par ICP par rapport à la concentration cible.

Comme il a été dit dans le premier chapitre, l'holmium est un lanthanide déjà très utilisé dans les applications laser [17]. C'est le onzième lanthanide. Il est utilisé en tant qu'ion émetteur dans les lasers infrarouges pour le médical notamment [199]. Des émissions lasers ont déjà été produites à partir de céramiques transparentes de $Y_2O_3 : Ho$ ou de $CaF_2 : Ho$ [137, 200]. L'ion Ho^{3+} a une configuration électronique $[Xe] 4f^{10}$. Il possède des transitions dans le visible, le proche et le moyen infrarouge. La transition $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ émet un photon autour de $2 \mu m$, c'est donc celle-ci qui est utilisée dans le cadre d'une application laser infrarouge. Nous avons donc procédé à l'étude du dopage de la phase Y_3NbO_7 par des ions Ho^{3+} .

Une série de synthèses à différentes concentrations molaires de dopant a été réalisée afin de déterminer la concentration permettant l'obtention de l'intensité de luminescence maximale. En effet, à partir d'une certaine concentration, un effet d'extinction de l'émission (quenching) peut avoir lieu. Les ions luminescents se retrouvent à des distances suffisamment faibles dans la matrice pour qu'un transfert résonnant et non radiatif ait lieu entre les ions. Il y a donc une baisse de l'intensité de luminescence. De même que pour l'euprimum, l'holmium va substituer l'yttrium dans la matrice. Aucune modification de la matrice n'est attendue car l'holmium et l'yttrium ont des rayons ioniques quasiment identiques en coordinence 8 ($r_{Y^{3+}} = 1,019 \text{ \AA}$, $r_{Ho^{3+}} = 1,015 \text{ \AA}$ [198]).

La gamme de composés suivante a donc été synthétisée grâce au protocole développé plus haut : 0, 1, 2, 5, 8 et 10 %mol en holmium. Dans un premier temps, des mesures de spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) ont été effectuées afin de vérifier la quantité réelle d'ions dopants intégrés dans la matrice. La figure 2.25 présente les concentrations en holmium mesurées en fonction des concentrations ciblées. Les

concentrations réelles en holmium sont en moyenne 60% en dessous des concentrations ciblées. Durant la synthèse, il y a donc compétition entre la précipitation des ions yttrium et holmium et finalement seulement 40% des ions holmium sont intégrés à la matrice. L'autre partie reste en solution et est éliminée lors des lavages.

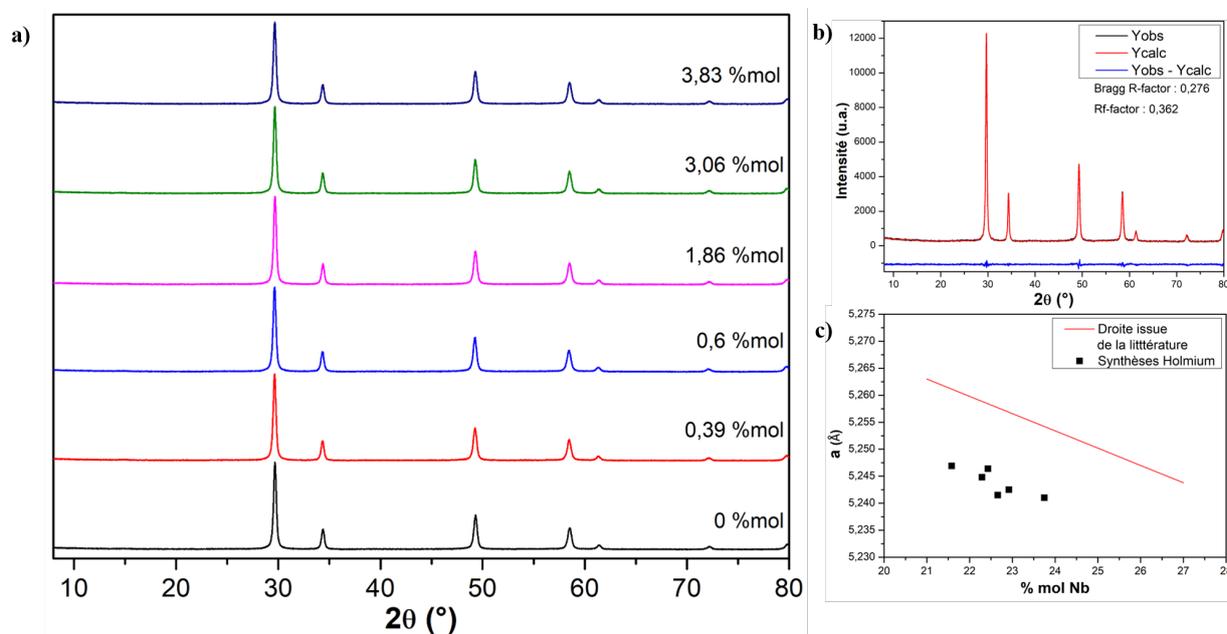


FIGURE 2.26: a) Diffractogrammes des poudres dopées à l'holmium en fonction du pourcentage atomique de Ho, b) affinement du diffractogramme de la poudre dopée à 2 %mol et c) évolution du paramètre de maille a en fonction de la fraction de Nb mesurée expérimentalement.

Les diffractogrammes des poudres dopées aux ions Ho^{3+} et calcinées à 1100 °C sont présentés sur la figure 2.26. Pour toutes les concentrations, nous pouvons remarquer la bonne cristallisation des poudres dans la phase fluorine. Il n'y a pas de variation visible en DRX, même pour les taux de dopage les plus élevés, en raison des rayons ioniques proches de l'yttrium et de l'holmium. De légers décalages sur la position des pics sont visibles vraisemblablement dus à de légères différences de paramètre de maille. En effet, l'analyse ICP-OES des poudres montre que le rapport cationique $[\text{Nb}]/[\text{Y}+\text{Ho}+\text{Nb}]$ varie, ce qui implique une modification du paramètre de maille (*cf.* paragraphe 2.3). En revanche, un décalage est observé par rapport aux valeurs reportées dans la littérature [168, 161] et aux valeurs affinées pour les synthèses dopées aux ions Eu^{3+} (Fig. 2.26c). Il est logique que le paramètre de maille a soit en moyenne plus élevé pour les poudres dopées aux ions Eu^{3+} car leur rayon ionique est de 1,066 Å, supérieur au rayon des ions Ho^{3+} . On peut donc faire l'hypothèse que les paramètres de mailles a ont été surestimés dans les publications de Barker *et al.* [168] et Miida *et al.* [161].

Des analyses Raman ont été menées sur les poudres contenant différentes concentrations en holmium (Fig. 2.27). La raie F_{2g} à 780 cm^{-1} , correspondant à la phase fluorine est bien identifiée. Il n'y a pas de

décalage des pics ou des vibrations supplémentaires avec l'augmentation de la concentration en holmium. La structure est donc bien conservée. Les autres raies entre 150 et 400 cm^{-1} relatives à l'arrangement pyrochlore sont mal définies ici, comme précédemment pour une poudre calcinée à 1100 °C (*cf.* Fig. 2.20).

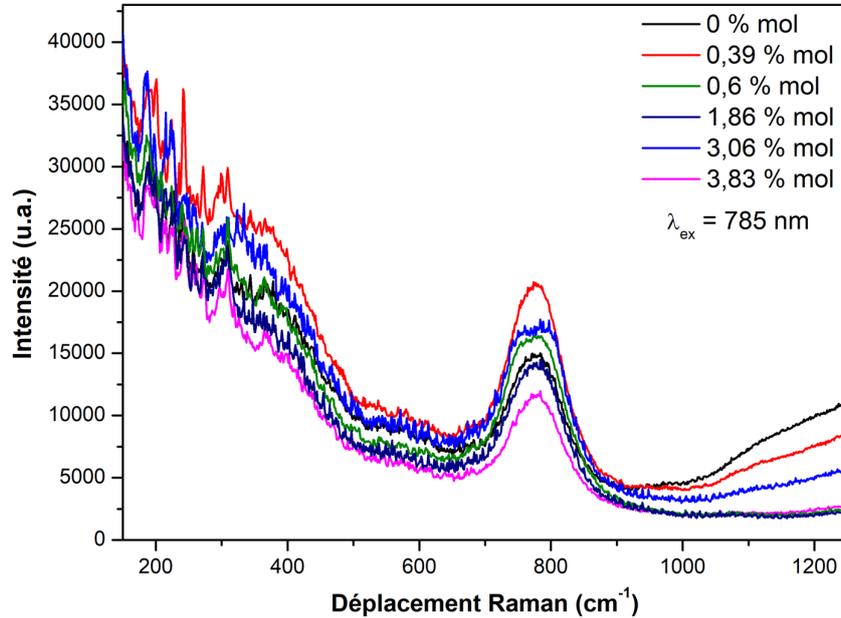


FIGURE 2.27: Spectres Raman des poudres dopées holmium.

Les propriétés de luminescence de la phase niobate dopée holmium ont ensuite été étudiées. Le spectre d'excitation a été mesuré à 552 nm qui correspond au maximum d'émission dans le visible (Fig. 2.28a). La bande de transfert de charge O-Nb est visible en dessous de 300 nm . La transition ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$ 5F_1 à 450 nm est la plus intense. Son excitation sera réalisée au moyen d'une diode laser de 70 mW (maximum) émettant à 450 nm . Cette méthode permet l'excitation du matériau avec une puissance suffisante pour révéler un maximum de niveaux émetteurs et ce sur l'ensemble des domaines du visible et de l'infrarouge. Cette longueur d'onde d'excitation permet l'absorption d'un photon par un ion dans l'état fondamental 5I_8 vers ses niveaux excités 5G_6 et 5F_1 (Fig. 2.29b). Il s'en suit des désexcitations non radiatives vers les niveaux 5S_2 5F_4 , à partir de ces niveaux de nombreuses transitions radiatives ont lieu. Dans le visible (Fig. 2.28a), avec des émissions dans le vert autour de 550 nm (5S_2 ${}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$), le rouge autour de 670 nm (${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$) et une émission dans le rouge profond autour de 760 nm (${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_7$). Dans le proche infrarouge des désexcitations vers le niveau 5I_6 (1025 nm) et du niveau 5I_6 vers 5I_8 ($1,2\text{ }\mu\text{m}$) sont observées. Enfin dans le moyen infrarouge, la transition ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ est détectée autour de $2\text{ }\mu\text{m}$. C'est cette transition qui nous intéresse dans l'optique d'une application LASER dans l'infrarouge. Dans le visible et le proche infrarouge, l'intensité d'émission intégrée en fonction de la concentration augmente de $0,39$ à $0,6\text{ \% mol}$, où elle est maximale puis diminue (Fig. 2.29b). Il y a donc bien un effet d'extinction avec la concentration. Dans le proche infrarouge, un autre phénomène est observé. L'intensité de la transition 5S_2 ${}^5F_4 \rightarrow {}^5I_6$

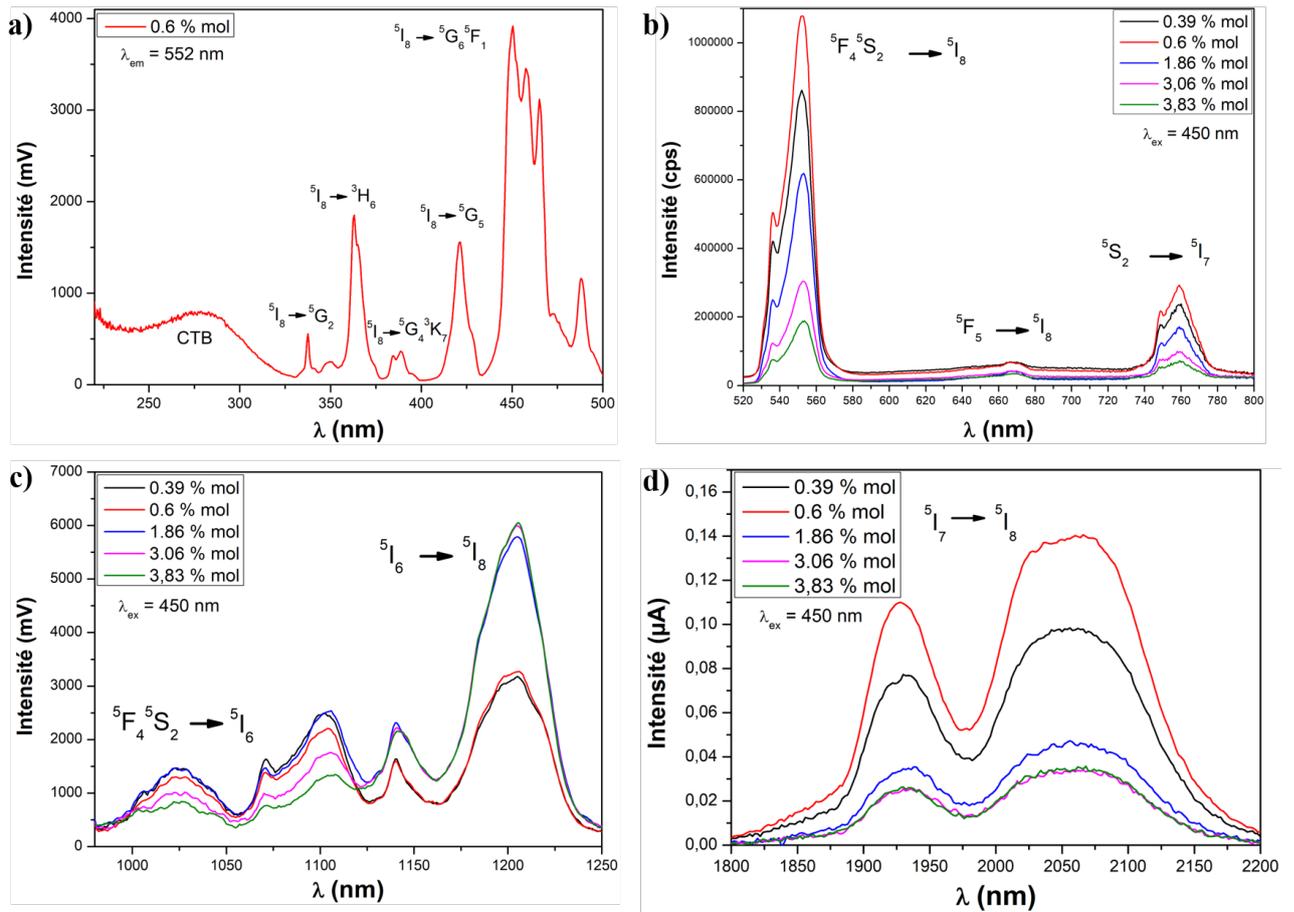


FIGURE 2.28: a) Spectre d'excitation et b),c) et d) spectres d'émission des poudres dopées à différentes concentrations d'holmium à différentes gammes de longueurs d'onde.

est maximale pour les concentrations les plus élevées. Cela montre que dans la phase fluorine dopée holmium des phénomènes de relaxation croisées (CR : cross-relaxation) ont lieu. C'est-à-dire qu'au delà d'une certaine concentration en ions dopants, des transferts d'énergie entre ions voisins ont lieu si leurs niveaux sont résonnants [136]. Ici la relaxation ${}^5S_2 {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_6$ est résonnante avec la transition ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$. Les transitions radiatives associées autour de 1 μm diminuent au profit du peuplement du niveau 5I_6 dont l'émission vers le niveau fondamental est renforcée comme illustrée sur la figure 2.29a. Le dopage par des ions holmium de la phase YNbO_4 a également été étudié au sein du laboratoire et il a été montré que pour cette phase monoclinique, l'intensité d'émission intégrée augmente pour toutes les gammes de longueurs d'onde. Les phénomènes de relaxation croisée sont donc totalement dépendants de la matrice dans laquelle l'ion dopant est inséré. Étant donné que c'est l'émission à 2 μm qui est importante pour l'application laser, c'est la concentration de 0,6 %mol qui sera retenue pour les frittages afin d'optimiser l'intensité de luminescence.

Sur la figure 2.30 est présentée la comparaison des spectres d'émission de l'holmium dans la matrice Y_3NbO_7 et YAG autour de 2 μm . Dans les mêmes conditions d'acquisition, le YAG (céramique broyée)

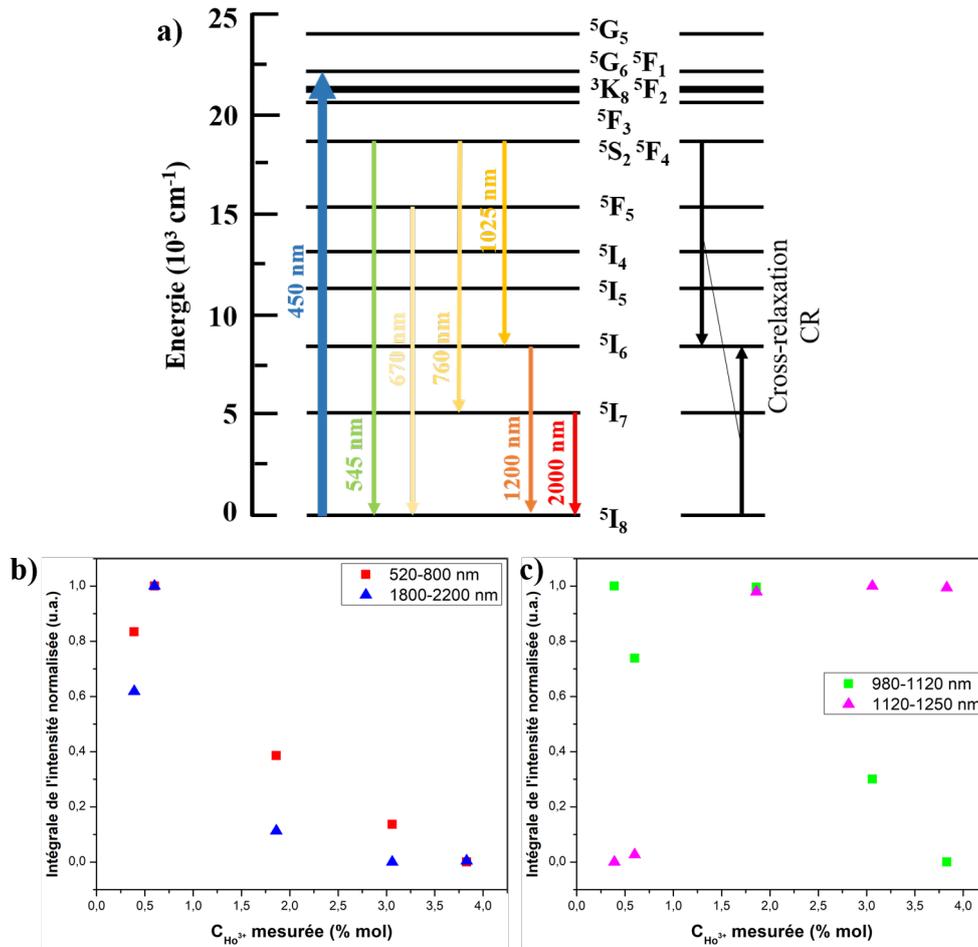


FIGURE 2.29: a) Diagramme d'énergie de l'holmium et b) intégrales des intensités.

présente des raies d'émission fines, celle-ci sont bien résolues, cela est dû à la phase elle-même mais aussi au fait que les mesures ont été effectuées sur une poudre de céramique broyée. La phase niobate quant à elle présente de larges bandes et c'est là tout l'intérêt de la phase Y_3NbO_7 . En effet, cet élargissement est aussi attendu en absorption ce qui favorise une plus forte interaction avec la source de pompage. Cet élargissement en émission permet également d'avoir une plus grande accordabilité de la longueur d'onde de sortie, ainsi que des impulsions plus courtes [201]. En effet, la relation suivante lie la durée d'impulsion à la largeur de l'émission : $\Delta\lambda\Delta t \geq \text{constante}$ [201]. Pour comparer ces bandes d'émission entre deux matériaux, nous avons calculé la largeur effective de bande d'émission telle que [202] :

$$\Delta\lambda_{eff} = \int \frac{I(\lambda)d\lambda}{I_{max}} \quad (5)$$

La largeur effective de la phase niobate est de 189 nm contre 88 nm pour le YAG, soit plus de deux fois supérieure. Ce paramètre sera présenté de manière comparable, pour deux céramiques, plus loin dans ce manuscrit.

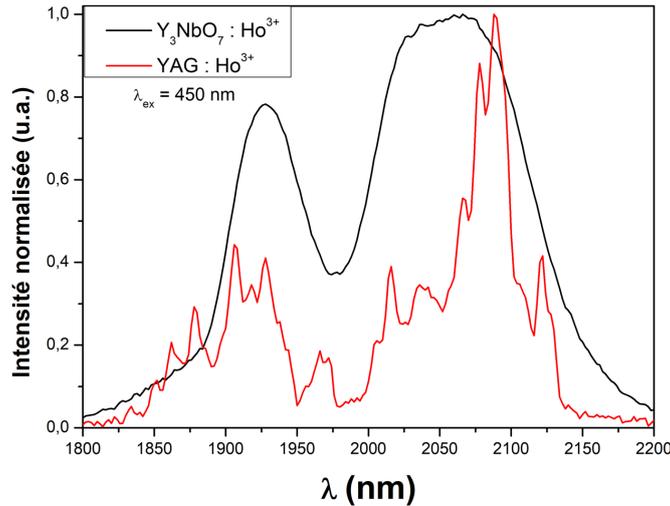


FIGURE 2.30: Comparaison des spectres d'émission de l'holmium dans la matrice YAG (céramique broyée) et Y₃NbO₇ (poudre).

La durée de vie d'émission dans le visible (à 550 nm) a été mesurée, pour une excitation à 445 nm. Les courbes de déclin sont présentées sur la figure 2.31. Ces courbes ont été simulées par une combinaison de deux fonctions exponentielles. Les deux temps caractéristiques sont d'environ 3 μs et de 10 μs. Ces temps sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans la littérature pour l'holmium dans le YAG et le YAP (Yttrium Aluminium Perovskite) [199]. Les temps trouvés pour la poudre contenant 0,6 %mol d'Ho³⁺ sont différents des autres, probablement à cause d'une erreur d'acquisition. La nécessité d'utiliser deux temps caractéristiques différents pour simuler le déclin est probablement due aux différents environnements possibles dans la structure fluorine ou aux transferts d'énergie liés au phénomène de relaxation croisée. Ces premiers résultats donnent une idée des durées de vie de la transition ${}^5S_2{}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ mais devront être répétés pour confirmation en raison de la faible qualité d'acquisition présentée. Dans l'optique des calculs de simulations LASER, il sera nécessaire de mesurer la durée de vie de la transition ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ autour de 2 μm pour une excitation directe dans le niveau 5I_7 .

Dans les matériaux dopés à l'holmium, des phénomènes d'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) [203], plus communément appelés up-conversion (ou encore conversion ascendante de photon), peuvent être observés [204, 205, 206]. Ce phénomène correspond à l'absorption simultanée de deux photons de basse énergie permettant l'excitation sur un niveau de plus haute énergie et donc l'émission d'un photon par désexcitation radiative d'énergie plus importante que ceux de la source excitatrice. Ainsi, une excitation dans l'infrarouge peut permettre, par exemple, une émission dans le visible. Nous avons dans notre cas utilisé une diode émettant à 975 nm pour exciter la poudre dopée à 0,6 %mol. Le spectre de luminescence dans le visible est présenté sur la figure 2.32. Une émission dans le visible confirme le phénomène d'up-conversion. Ce phénomène se déroule en plusieurs étapes (Fig. 2.32b). Un photon est

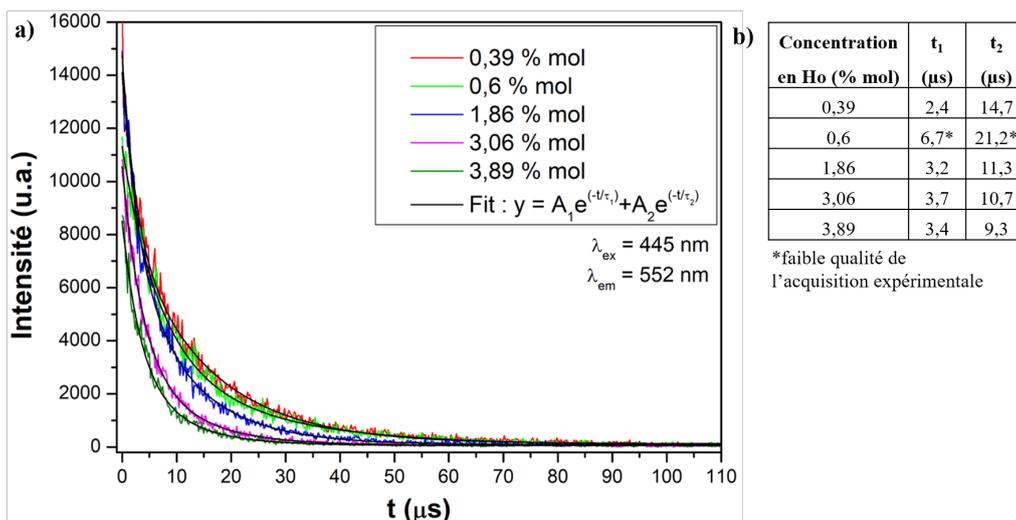


FIGURE 2.31: a) Courbes de déclin pour les différentes concentrations en Ho^{3+} et b) temps caractéristiques

d'abord absorbé par les ions Ho^{3+} dans l'état fondamental (GSA, ground state absorption) vers le niveau 5I_6 . Cette transition est assistée par des phonons, la longueur d'onde n'étant pas résonnante ici, une désexcitation non radiative vers le niveau 5I_6 a lieu. Ensuite, un second photon est absorbé par le niveau 5I_6 vers le niveau 5F_4 , phénomène d'absorption d'état excité (ESA, excited state absorption). Il s'ensuit une désexcitation radiative depuis les niveaux $^5S_2^5F_4$ et 5F_5 . Nous remarquons ici que sous excitation infrarouge, l'émission dans le rouge (660 nm) a une intensité plus importante que l'émission dans le bleu (550 nm), contrairement à ce qui est observé pour une excitation à 445 nm. Une relaxation croisée rentre en jeu ici encore, entre les transitions $^5F_4 \rightarrow ^5F_5$ et $^5I_5 \rightarrow ^5F_5$, ce qui favorise le peuplement du niveau 5F_5 , d'où l'augmentation de l'intensité d'émission depuis ce niveau. Les intégrales de l'intensité des bandes dans le bleu et dans le rouge ont été tracées en fonction de la puissance incidente de la source excitatrice (Fig. 2.32c). L'intensité d'émission doit suivre une loi quadratique [203]. Cependant, ici l'intensité dans le vert est très faible et semble suivre en première approximation une loi linéaire et l'intensité dans le rouge suit une fonction d'exposant 1,29. Cela est probablement dû aux relaxations croisées, le modèle quadratique ne s'applique plus dans ce cas.

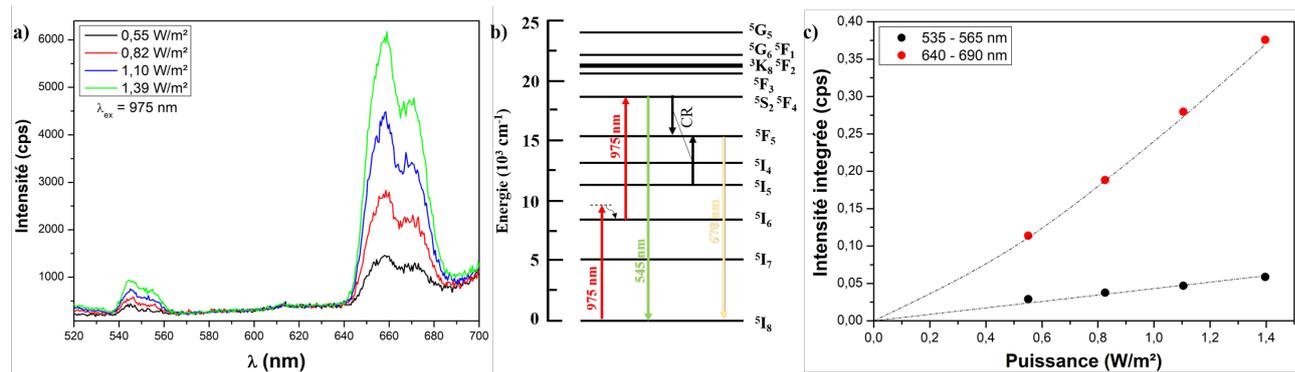


FIGURE 2.32: a) Spectres de luminescence dans le visible pour différentes puissances de pompe, b) diagramme d'énergie de l'holmium et c) intensité intégrée en fonction de la puissance de la diode.

Conclusion intermédiaire

L'étude spectroscopique de la phase fluorine dopée aux ions Ho^{3+} a permis une meilleure connaissance des niveaux d'énergies de l'ion Ho^{3+} ainsi qu'une meilleure connaissance des phénomènes d'up-conversion et de relaxations croisées pouvant intervenir dans cette phase. Ces informations sur le matériau sont nécessaires en vue de l'application LASER. La concentration de 0,6 %mol permettant l'émission maximale à 2 μm a été déterminée et sera retenue pour les essais de frittage.

2.6 Conclusion partielle

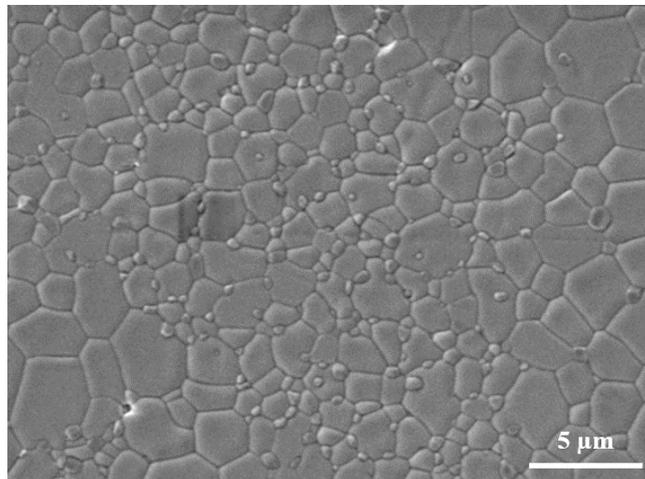
Ce chapitre avait pour but la mise en place d'une voie de synthèse répondant aux critères nécessaires pour l'obtention d'une céramique transparente : une poudre parfaitement monophasique et de morphologie adaptée au frittage, c'est-à-dire de préférence sphérique et désagglomérée. Un protocole de synthèse par coprécipitation a donc été développé. Des précurseurs chlorures de niobium et de terres rares ont été choisis. La précipitation a lieu dans une base ammoniacale à $\text{pH} = 9$. Le précipité récupéré après trois jours de maturation et calciné, cristallise selon la phase fluorine Y_3NbO_7 . Cela a été mis en évidence par DRX, photoluminescence, grâce au dopage aux ions Eu^{3+} et par spectroscopie Raman. Le critère de pureté est donc rempli. De plus, la synthèse montre une bonne reproductibilité. La morphologie de la poudre a ensuite été optimisée par broyage planétaire. Un plan d'expérience a été établi afin de tester différentes combinaisons de paramètres. Finalement, la poudre ainsi préparée est constituée de nanoparticules de 100 nm environ et d'agglomérats de moins de 10 μm . Un essai de dilatométrie a montré sa frittabilité avec un retrait de 20% et une vitesse maximum de frittage située à 1650 $^\circ\text{C}$ sous air. Cette étude a été publiée dans le journal *Ceramic International* (Elsevier) sous le titre « Liquid phase synthesis and sintering of Y_3NbO_7 » [207].

L'étude du dopage à l'holmium a été menée afin de tirer partie des transitions dans l'infrarouge de cet ion lanthanide. Les différentes transitions, du visible au moyen infrarouge, ont été attribuées et les durées de vie ont été mesurées dans le visible. Il a également été montré la possibilité d'obtenir une émission par « up-conversion ». L'intensité maximale à $2 \mu\text{m}$ est obtenue pour une concentration en ions Ho^{3+} de 0,6 %mol. Cette concentration sera retenue par la suite. Le dopage à l'euprium continuera d'être utilisé afin d'identifier les phénomènes de décomposition de phases ou de pollution dans les céramiques produites.

La poudre remplissant les critères demandés et l'étude des dopants terres rares ayant été effectuée, nous pouvons passer à la prochaine étape de production d'une céramique : le frittage.

Chapitre 3

Choix de la technique de frittage et effets des pollutions



Afin d'avoir un premier aperçu du comportement au frittage des poudres de Y_3NbO_7 synthétisées, un frittage naturel ou libre, c'est-à-dire sous air, sans pression, a été réalisé. Cela permet d'évaluer la capacité à densifier de ces poudres par la méthode de frittage la plus simple à mettre en œuvre, avant de se diriger vers d'autres techniques, telles que le frittage en deux étapes, technique utilisée pour le YAG par exemple [8]. Ce travail a également permis d'optimiser l'étape de pré-frittage sous air, préalable au frittage par HIP (Hot Isostatic Pressing). Le frittage naturel permet également de contrôler l'homogénéité des pastilles et de détecter d'éventuelles dégradations des phases ou ségrégations d'espèces. Dans la deuxième partie de ce chapitre, des tests de frittage assisté par courant électrique seront présentés. Ils ont été menés afin de comprendre les résultats obtenus lors de l'étude antérieure réalisée à l'ICMCB par K.Y. Kim [16], pour laquelle des pastilles hétérogènes, composées de deux fluorures $Y_3Nb_{1-x}O_{7-y}$ et de la phase monoclinique $YNbO_4$ avaient été observées.

3.1 Comportement thermique

3.1.1 Frittage naturel

3.1.1.1 Caractérisations par microscopies électroniques

Afin d'étudier le frittage de Y_3NbO_7 , un lot de pastilles, pressées uniaxialement à froid, a été fritté à différentes températures de palier pendant 6 h et pendant différents temps de palier à 1600 °C. La température maximale possible sur l'équipement disponible est de 1650 °C ; l'enceinte du four est sous air. La montée en température s'est faite à 10 °C/min et le retour à l'ambiante s'est fait de façon naturelle. Après frittage, la densité des pastilles a été mesurée par la méthode d'Archimède, en suivant la norme de détermination de la masse volumique (*cf.* annexe A1). Afin d'observer leurs microstructures, les pastilles ont été polies et une révélation thermique a été effectuée par un traitement thermique à 1400 °C pendant 1 h. Pour les pastilles frittées aux plus basses températures, la microstructure a été observée sur une fracture car le matériau est trop friable pour être poli.

La figure 3.1 présente la microstructure de quatre pastilles frittées à différentes températures. A 1500 °C, des cols de frittage déjà bien formés entre les grains sont visibles et les grains ont commencé à croître. A 1550 °C, la pastille est densifiée de façon conséquente et le matériau est très homogène. Les porosités sont encore nombreuses et de nature intergranulaire. La taille de grains est de l'ordre du micromètre et les joints de grains sont bien définis. A 1575 °C, la densité apparente a encore augmenté. Des porosités intragranulaires sont maintenant présentes. Des grains de taille plus petite que la moyenne, avec un aspect moins facetté, plus sphérique sont également visibles. Ces précipités sont situés parfois entre les grains et

parfois à l'intérieur des grains. A 1600 °C, la densification est proche de 100% et les porosités semblent essentiellement intergranulaires. La surface de la pastille est constituée de zones avec des grains de taille importante dit « normaux » et d'autres où les grains sont plus petits et où les précipités sphériques sont très présents.

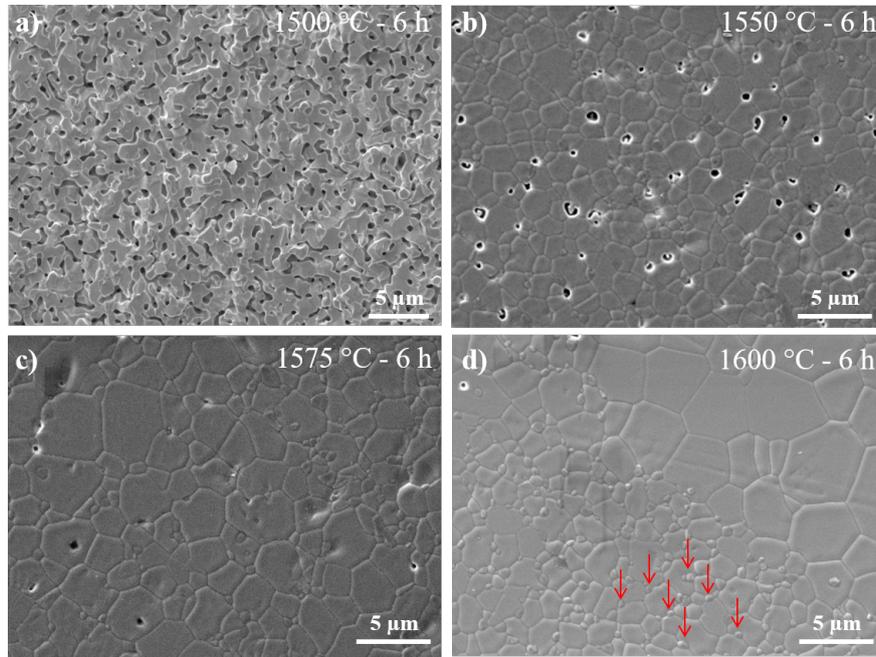


FIGURE 3.1: Micrographies MEB des surfaces révélées des pastilles frittées à a) 1500 °C b) 1550 °C c) 1575 °C d) 1600 °C pendant 6 h.

Afin de déterminer la nature et l'origine de la présence de ces précipités, des analyses EDS ont été réalisées. La figure 3.2 présente la surface d'une céramique frittée à 1650 °C. Pour cette température les grains sphériques sont de tailles plus importantes, donc plus facilement identifiables et analysables (Fig. 3.2a). La figure 3.2b présente la cartographie EDS correspondante à la microstructure visible sur la figure 3.2a. Celle-ci met en évidence que la plupart des petits grains présentent une concentration en silicium importante. Le spectre correspondant à un précipité est présenté sur la figure 3.2c. La résolution de cette première cartographie étant assez pauvre, de nouvelles analyses ont été menées sur un microscope électronique à transmission (MET).

L'échantillon a d'abord été aminci par Precision Ion Polishing System (PIPS, cf. l'annexe A1). Le résultat de l'analyse EDS est présenté sur la figure 3.3. La partie gris clair correspond à un trou causé par la préparation de l'échantillon. En dessous, en gris plus foncé, se trouve un précipité situé entre deux grains s'étendant à droite et à gauche et séparé par un joint de grain visible en bas de la micrographie. L'aspect du précipité est différent de celui des grains de la phase fluorine, en raison de la réaction différente des deux phases à l'amincissement. La cartographie EDS montre que le précipité est constitué des cations yttrium

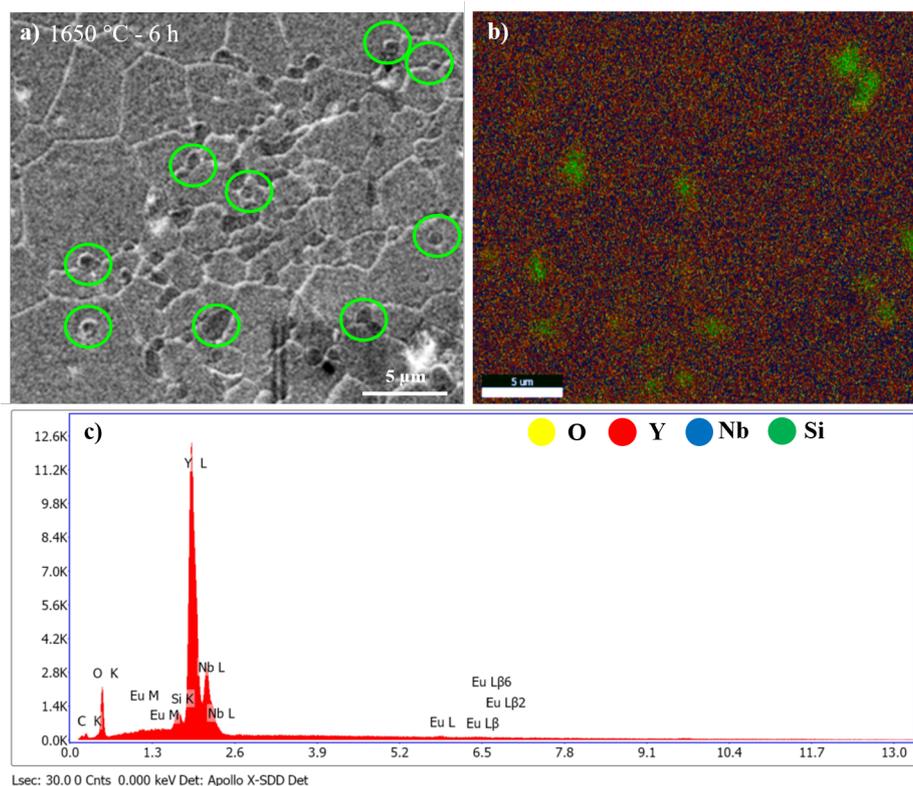


FIGURE 3.2: a) Micrographie MEB de la surface révélée thermiquement d'une pastille frittée à 1650 °C pendant 6 h b) cartographie EDS correspondante et c) spectre EDS correspondant.

et silicium. La répartition des cations niobium et yttrium est homogène dans l'ensemble de l'échantillon, y compris dans le joint de grain. Le signal du silicium est également visible sur le reste de la cartographie. Cependant, il provient vraisemblablement d'un fond continu dû au détecteur utilisé, lui-même en silicium.

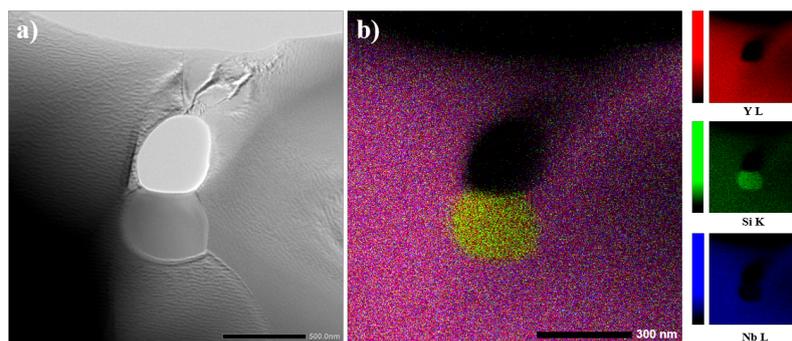


FIGURE 3.3: a) Micrographie MET d'une pastille frittée à 1650 °C pendant 6 h b) cartographie EDS correspondante.

Une analyse en nano-sonde Auger a également été menée. Un profil en ligne a été réalisé au travers d'un précipité (Fig. 3.4). Le signal du silicium est présent uniquement dans le précipité, ce qui confirme que le silicium observé en EDS en dehors du précipité était bien attribuable au fond continu. Ici aussi, il ne semble pas y avoir de niobium au sein des précipités. Cependant la résolution ne permet pas une analyse

quantitative. Compte tenu du diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, seules deux phases sont susceptibles de se former : Y_2SiO_7 et Y_2SiO_5 [208]. Afin d'identifier la phase en question, la diffraction des électrons a été utilisée.

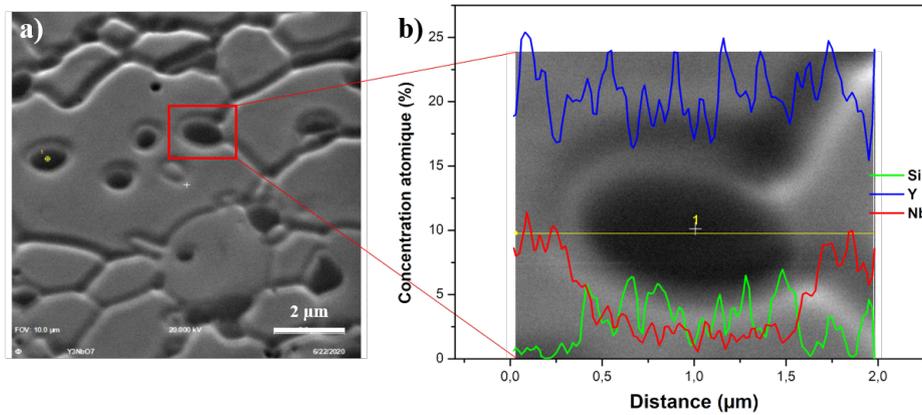


FIGURE 3.4: a) Micrographie d'une pastille frittée à 1650 °C et b) profil en ligne des concentrations atomiques des cations.

3.1.1.2 Caractérisations par diffraction des électrons

Des clichés de diffraction ont d'abord été effectués sur un grain de Y_3NbO_7 , au niveau de la pointe visible sur l'image MET (Fig. 3.5a). Sur les clichés réalisés à différentes orientations ([112], [114] et [110]), les taches de diffraction principales, les plus intenses, correspondent à la phase cubique fluorine attendue. Des taches plus diffuses en forme d'anneau ou de double point sont également visibles. Ces taches sont révélatrices d'une modulation de la structure, qui serait proche d'une phase pyrochlore [161, 163, 209]. Selon Garcia-Martin *et al.*, dans ce matériau, un arrangement de type pyrochlore des lacunes d'oxygène est possible, par paires autour d'un cation [209]. De plus, selon Miida *et al.*, cet arrangement aurait lieu sur de très courtes distances, de l'ordre de deux mailles et les lacunes des mailles voisines seraient également ordonnées mais décalées, en antiphase, ce qui permettrait de réduire la tension sur la structure [161]. Ainsi, seules des techniques telles que la diffraction des électrons et la spectroscopie Raman, sondant la matière à de faibles échelles, révèlent cet arrangement. Ces mesures confirment l'hypothèse de vibrations correspondant aux domaines pyrochlores, visibles sur les spectres Raman dans le chapitre précédent. Ces observations sont cohérentes avec celles reportées par K.Y. Kim *et al.* [155]. Sur la figure 3.5b, les plans atomiques du matériau sont observables, ce qui montre la qualité de cristallisation de celui-ci.

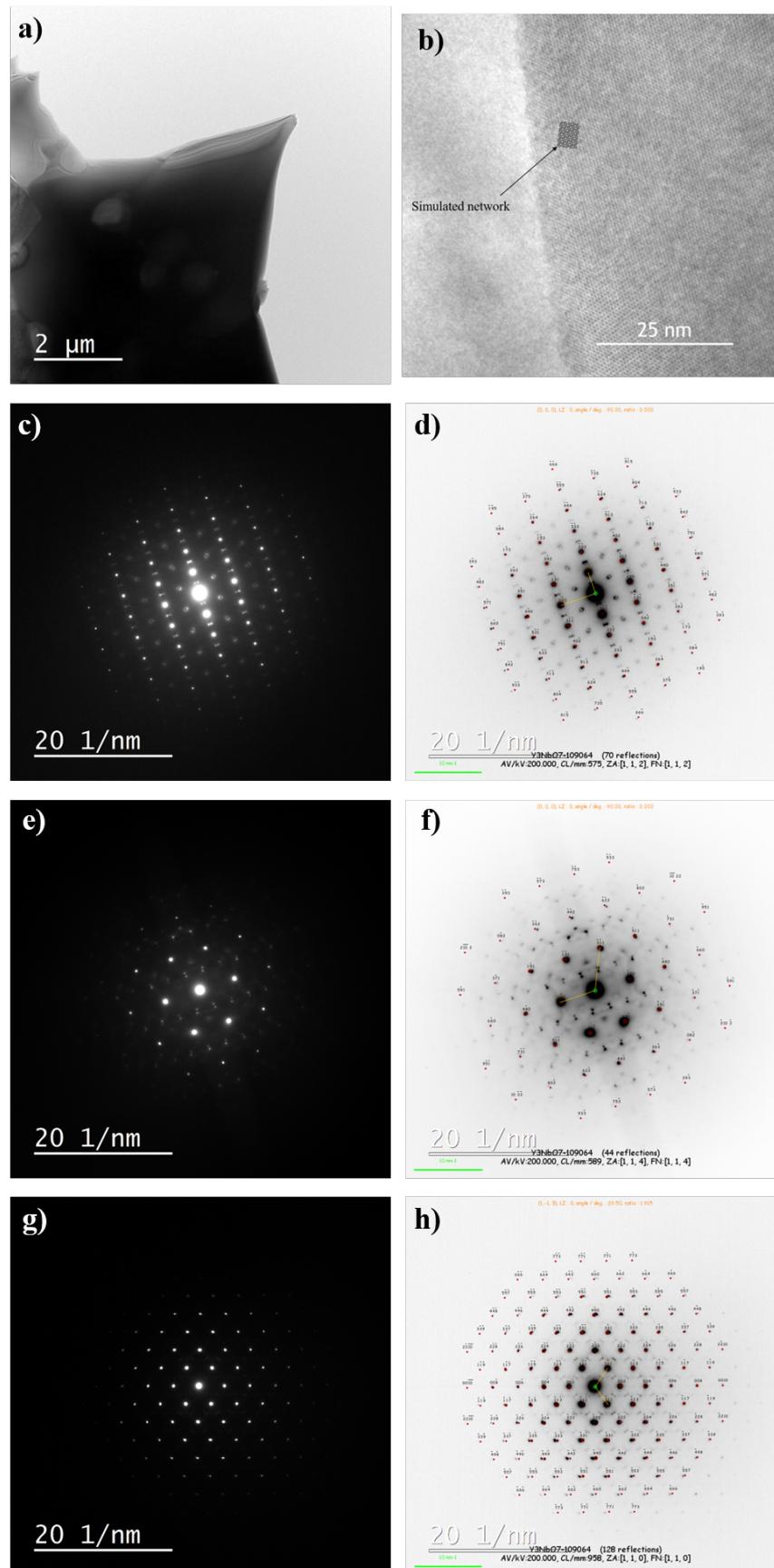


FIGURE 3.5: a) Micrographies de MET de la zone ayant permis les clichés de diffraction b) micrographie MET d'un grain et le réseau théorique simulé et cliché de diffraction des électrons et exploitations correspondantes selon les directions c), d) [112], e), f) [114] et g), h) [110].

Des clichés de diffraction ont ensuite été réalisés sur un précipité. Cette particule est visible sur la figure 3.6a et b, sa morphologie sphérique et son aspect différent du reste de la zone sondée sont reconnaissables. L'exploitation des taches de diffraction montre que la phase cristalline monoclinique (I 1 2/a 1) correspondante est le silicate Y_2SiO_5 .

Ces analyses révèlent que le frittage naturel effectué à partir des poudres synthétisées selon le protocole décrit au chapitre précédent entraîne la formation de précipités de type Y_2SiO_5 . L'origine de la pollution sera décrite au paragraphe 3.1.1.4.

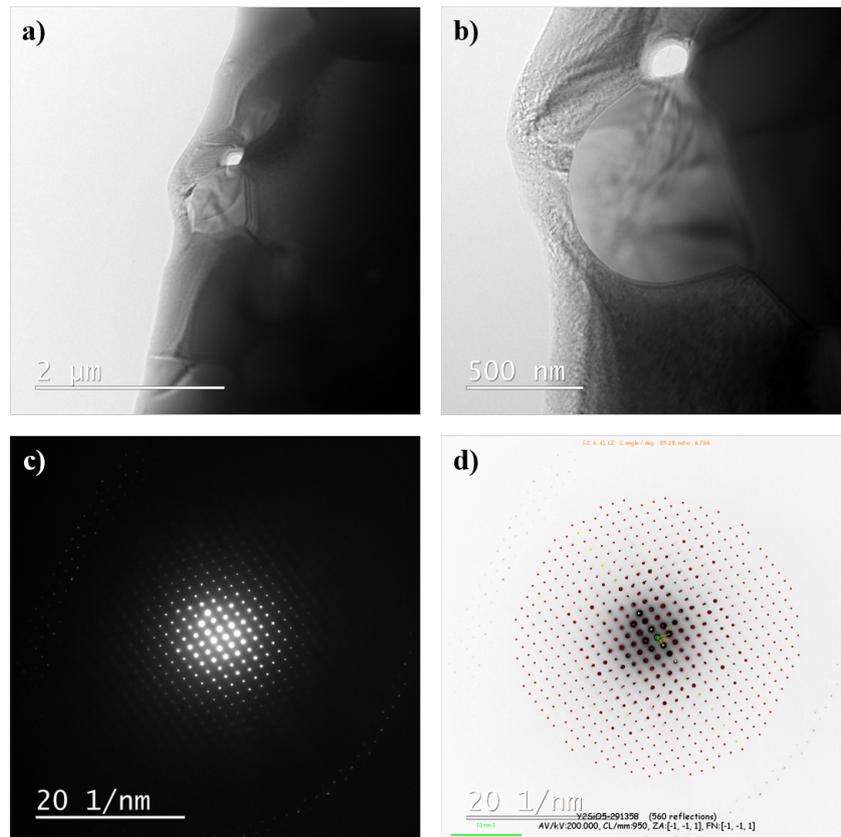


FIGURE 3.6: a) et b) Micrographies d'un précipité de silicate ayant permis les clichés de diffraction et c) et d) clichés de diffraction des électrons et exploitations correspondantes selon la direction $[-1 -1 1]$.

3.1.1.3 Caractérisations par micro-luminescence

Afin de confirmer que la phase formée est bien le silicate d'yttrium Y_2SiO_5 , ce composé a été synthétisé et dopé par des ions Eu^{3+} , dans le but de comparer son signal de luminescence avec celui provenant des précipités dans les céramiques. Afin de mesurer le signal de luminescence à une telle échelle, la micro-luminescence est utilisée. Le silicate a été obtenu par voie sol-gel inspirée de la publication de Cannas *et al.* [210]. Les précurseurs utilisés étaient des nitrates d'yttrium et d'euporium et du tetraethylorthosilicate (TEOS). Le dopage Eu^{3+} est réalisé à hauteur de 1 %mol, en substitution de Y^{3+} . Les

précurseurs ont été dissous en quantité stoechiométrique dans l'éthanol absolu. La solution a été agitée puis chauffée à 50 °C jusqu'à obtention d'un gel. Le gel a ensuite été calciné à 1300 °C pendant une heure. Le diffractogramme (Fig. 3.7.) montre que la phase obtenue est bien celle recherchée.

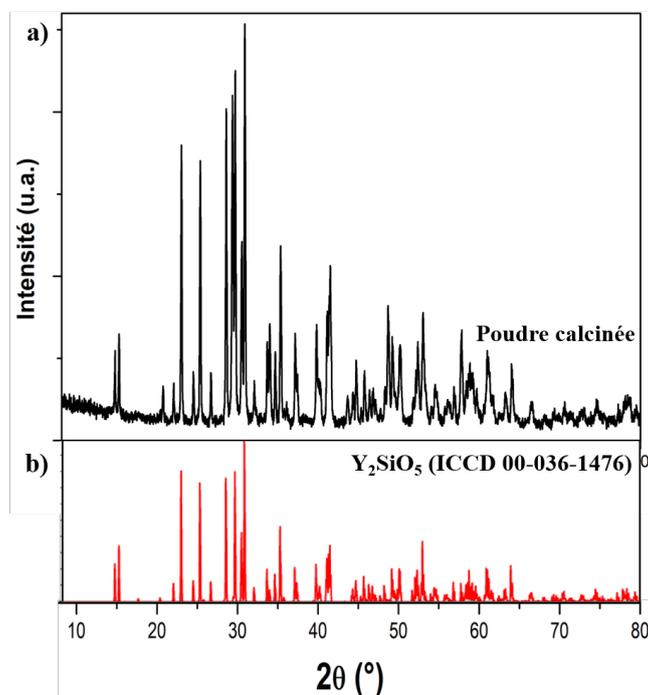


FIGURE 3.7: a) Diffractogramme de la poudre obtenue b) Référence de Y₂SiO₅ (ICCD 00-036-1476).

Des analyses de micro-luminescence ont ensuite été réalisées sur les céramiques. Cette technique permet d'obtenir le signal de luminescence d'un matériau à l'échelle du micromètre (*cf.* l'annexe A1). Ainsi il est possible de discriminer le signal de luminescence des grains de celui des précipités au sein des céramiques, grâce aux propriétés de luminescence de l'Eu³⁺. La figure 3.8b illustre le spectre obtenu par excitation d'un grain « normal » d'une céramique frittée 6 h à 1650 °C. La distribution spectrale est celle de la phase Y₃NbO₇. Un spectre d'émission a ensuite été mesuré au niveau d'un précipité de silicate (Fig. 3.8a). Le spectre obtenu est une combinaison des spectres d'émission de l'Eu³⁺ dans la phase Y₃NbO₇ et dans la phase Y₂SiO₅ dont le spectre de la poudre précédemment synthétisé est présenté en pointillé en tant que référence. Cela valide définitivement le fait que les précipités sont constitués de la phase silicate Y₂SiO₅. Le spectre de la phase niobate est également visible en raison de la surface de la zone sondée qui est de l'ordre du μm² alors que les précipités sont de l'ordre de 500 nm de diamètre.

Grâce à la micro-luminescence, il est également possible d'obtenir des cartographies 2D du matériau. Pour cela, l'intensité d'émission a été mesurée à 608 nm, valeur correspondant au maximum d'émission de la phase Y₃NbO₇ et à 618 nm, longueur d'onde correspondant à un pic de la phase Y₂SiO₅ bien séparé des bandes du niobate, pour différentes positions (x,y). La cartographie est ensuite présentée en nuance

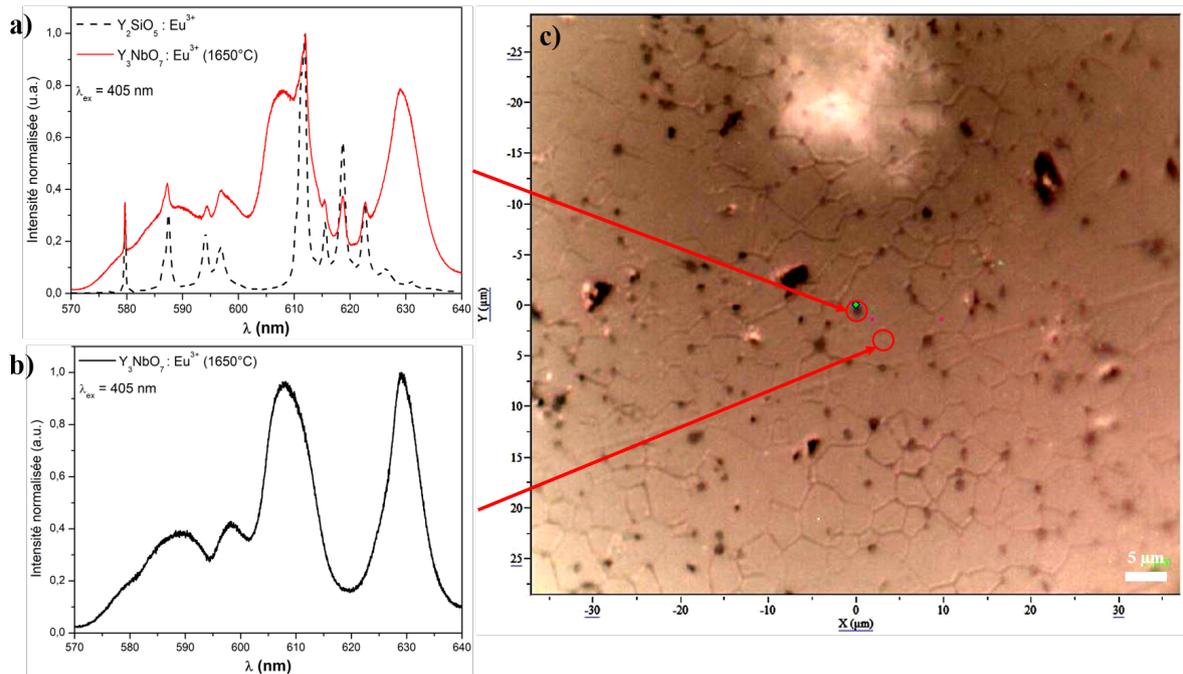


FIGURE 3.8: Spectre de luminescence a) d'un précipité et b) d'un grain et c) image de microscopie optique d'une céramique frittée à 1650°C pendant 6 h.

de couleur, de bleu, faible intensité, à jaune, forte intensité. Sur la figure 3.9b la cartographie de la phase fluorine est présentée. Celle-ci est bien présente sur toute la zone. Une porosité est également détectée en bleu foncé et correspond à une porosité visible sur l'image optique (Fig. 3.9c). La cartographie de la phase silicate reportée sur la figure 3.9a, apparaît sur la partie de l'image correspondant à la zone tachetée sur l'image optique, zone qui présente de nombreux précipités. Les cartographies des deux phases sont complémentaires : là où l'intensité de l'une est plus forte, celle de l'autre est plus faible. La micro-luminescence permet donc d'obtenir rapidement et précisément la répartition des différentes phases présentes, à la surface des céramiques.

3.1.1.4 Origine de la présence des ions silicium

Afin d'éliminer la pollution au silicium à l'origine de la formation de Y_2SiO_5 , nous devons trouver sa provenance. Des analyses d'ICP-OES ont été menées sur certains produits de départ utilisés lors de la synthèse. Les précurseurs pulvérulents de terres rares et de niobium n'ont pas été testés car leur pureté était de 99,9% ou supérieure. Dans l'eau bi-distillée utilisée tout au long de la synthèse la concentration en Si était de 90 ± 40 ppm, dans l'acide chlorhydrique utilisé pour dissoudre le chlorure de niobium la concentration était de 990 ± 70 ppm et enfin dans l'ammoniaque à 2 mol/L utilisé pour préparer le pied de cuve et pour maintenir le pH, de 18000 ± 100 ppm. L'apport de silicium provient donc majoritairement de la solution d'ammoniaque et en moindre proportion de l'acide chlorhydrique. Malgré les lavages successifs

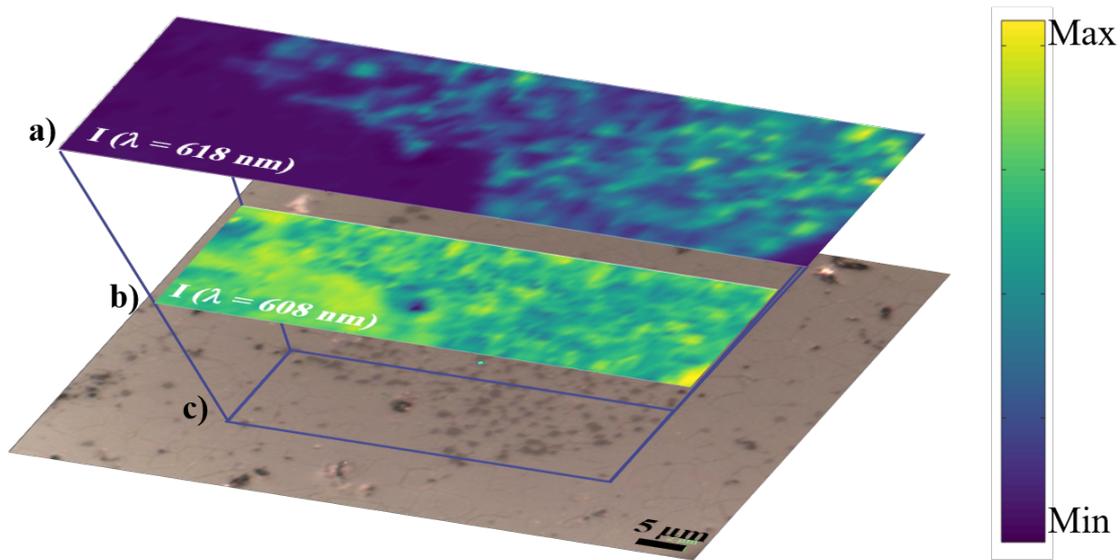


FIGURE 3.9: Cartographie de l'intensité correspondant à l'intensité à a) 618 nm (Y_2SiO_5) et b) 608 nm (Y_3NbO_7) et c) image de microscopie optique correspondante d'une céramique frittée 24 h à 1600 °C.

de la poudre, une partie du silicium s'insère donc dans le précipité ; le silicium diffuse ensuite dans la phase Y_3NbO_7 lors de la calcination. Afin de mesurer la quantité de silice présente dans les poudres, celles-ci ont été dissoutes dans de l'acide sulfurique à chaud. Ce sont finalement 1500 ppm de Si en moyenne (entre 1100 et 1900 en fonction des synthèses) qui se retrouvent dans la poudre calcinée et donc dans les céramiques. Le silicium présent dans l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique provenait vraisemblablement d'une dissolution partielle des parois des récipients en verre (probablement en borosilicate), car les taux de silicium annoncés par les fabricants (grade de pureté : analytique) sont très inférieurs à ceux mesurés en ICP-OES.

3.2 Étude comparative des frittages naturels

3.2.1 Nouvelle synthèse

Pour s'affranchir de la présence du silicium, de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque dans des contenants en plastique ont été utilisés. Les analyses ICP-OES montrent une concentration de Si inférieure aux limites de détection (200 ppm). La verrerie classique a également été remplacée par de la verrerie en plastique ou en téflon afin d'éviter la contamination par le Si par dissolution partielle des parois. Ces nouveaux produits et ces nouvelles précautions mènent à des poudres dont la concentration mesurée en Si est inférieure ou égale aux limites de détection (200 ppm).

Afin de s'assurer que cette nouvelle poudre ne présente pas de différence structurale avec la poudre

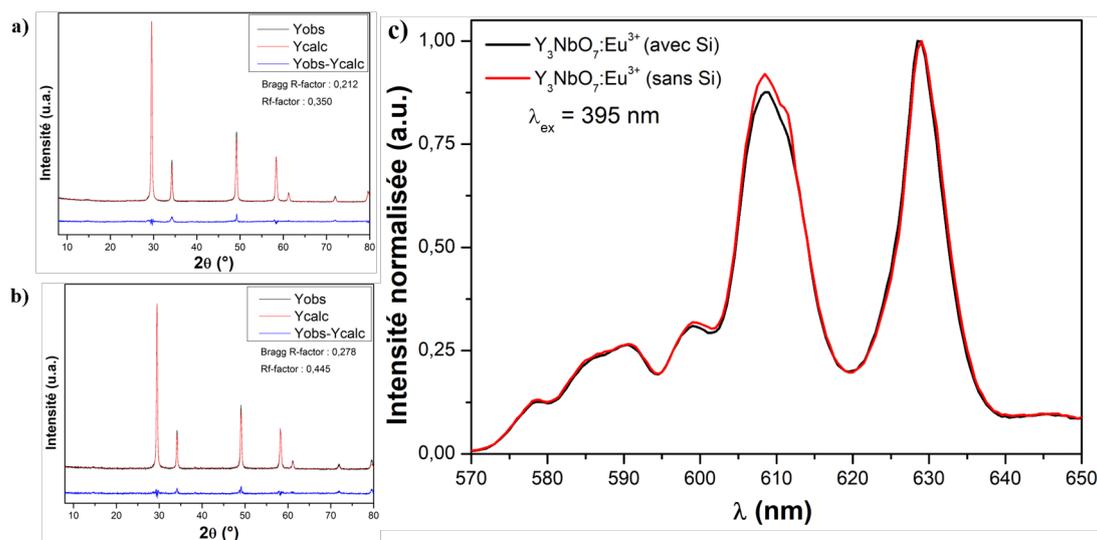


FIGURE 3.10: Affinements Leball des diffractogrammes de poudre a) avec et b) sans silicium, c) photoluminescence de ces poudres.

polluée par le silicium, leurs diffractogrammes ont été enregistrés et comparés (Fig. 3.10a et b). Les deux poudres cristallisent selon la structure fluorine attendue sans phase secondaire; ceci est confirmé par photoluminescence, où seul le signal de la phase Y_3NbO_7 est visible (Fig. 3.10c). La taille de cristallite calculée par affinement Leball est de 50 nm pour les deux poudres. De plus, les micrographies MEB (Fig. 3.11), montrent que la morphologie des deux poudres est identique. L'absence de silicium n'a donc aucun impact sur la structure ou la morphologie de la poudre à l'issue de la synthèse. Ainsi nous allons pouvoir étudier l'influence du silicium seul sur le frittage de Y_3NbO_7 .

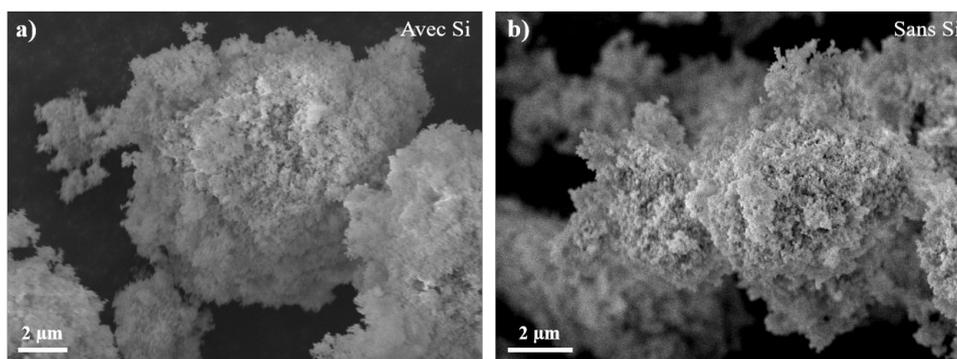


FIGURE 3.11: Micrographies MEB de poudres calcinées a) avec Si b) Sans Si.

Tout d'abord, des frittages à 1600 °C pendant 12 h et 24 h ont été effectués sur la poudre « pure ». Les pastilles ont ensuite été préparées comme précédemment, par polissage et révélation thermique, afin de caractériser la microstructure et vérifier la pureté de la phase. Un spectre de photoluminescence global de la pastille est présenté sur la figure 3.12a et seul le signal de Y_3NbO_7 est observable. Sur la micrographie MEB correspondante (Fig. 3.12b) aucun précipité aux joints de grains ou dans les grains n'est visible et

les grains sont de tailles homogènes. Une cartographie de micro-luminescence a été réalisée sur la pastille

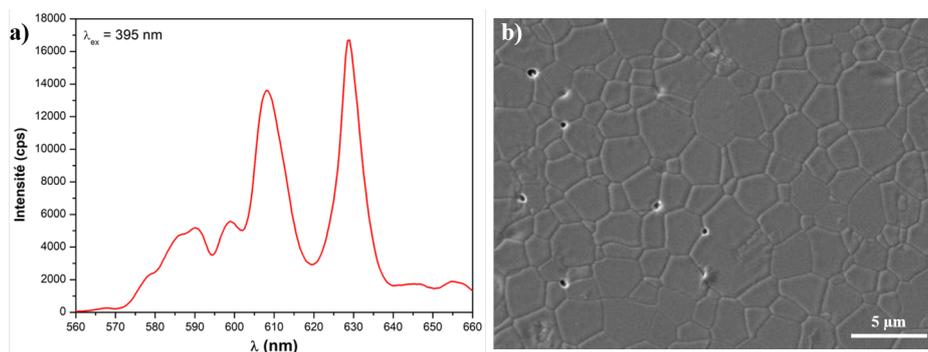


FIGURE 3.12: a) Spectre de photoluminescence et b) micrographie MEB d'une pastille frittée à 1600 °C pendant 12 h.

frittée pendant 24 h (Fig. 3.13). Comme précédemment, les nuances de couleurs correspondent à l'intensité à 608 nm (Y_3NbO_7) et à 618 nm (Y_2SiO_5), pour différentes positions (x,y) dans la zone précisée (Fig. 3.13c). Sur la cartographie à 618 nm (Fig. 3.13a), les seules variations d'intensité relevées correspondent à la topographie de la surface, c'est-à-dire aux joints de grains et aux porosités. La cartographie à 608 nm est identique en tout point, ce qui signifie qu'il n'y a pas de présence de la phase silicate. Il a également été vérifié qu'aucune autre phase ($YNbO_4$ ou Y_2O_3) n'était présente. La nouvelle poudre permet donc d'obtenir des pastilles Y_3NbO_7 pures, ce qui est un critère primordial pour l'obtention de céramique transparente. En effet, au-delà d'une densification totale, la présence de précipité d'une autre phase et donc d'indice de réfraction différent de la phase niobate serait une source de diffusion et nuirait fortement à la transmission de la céramique.

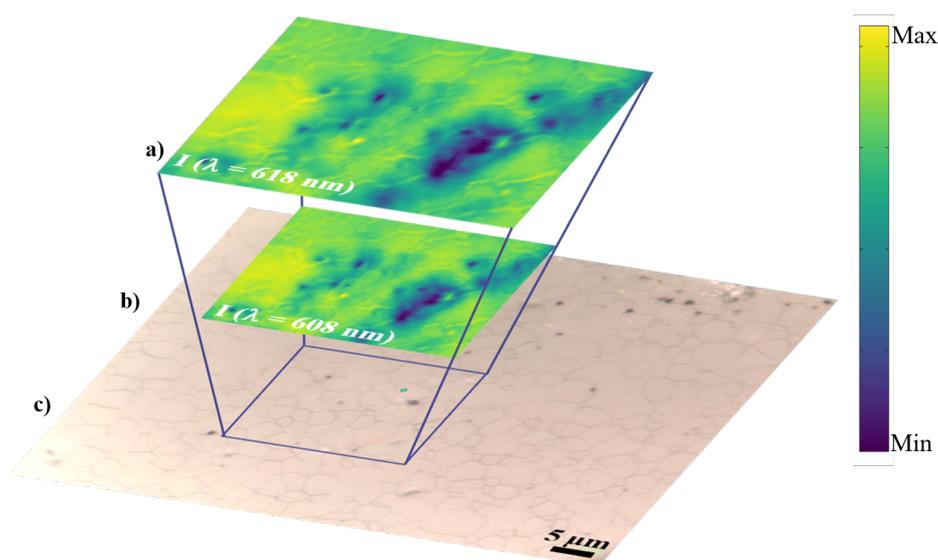


FIGURE 3.13: Cartographie de l'intensité correspondant à l'intensité à a) 618 nm (Y_2SiO_5) et b) 608 nm (Y_3NbO_7) et c) image de microscopie optique correspondante d'une céramique frittée 24 h à 1600 °C.

3.2.2 Mécanisme d'apparition de la phase silicate

Afin d'identifier le mécanisme d'apparition de la phase Y_2SiO_5 et d'interpréter l'effet de la présence du silicium et donc de la silice sur le frittage de Y_3NbO_7 , des calculs thermodynamiques ont été menés sur le système $Y_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2$, en collaboration avec le Dr. J. Roger au LCTS. Ces calculs ont été effectués sur le logiciel ThermoCalc avec la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) et la base de données utilisée était TCOX8 (Metal Oxide Solutions Database).

Tout d'abord, le diagramme de phase $Nb_2O_5-Y_2O_3$ a été calculé (Fig. 3.14). Il apparaît que les phases niobates d'yttrium ne sont pas des composés définis mais présentent des domaines d'existence dont la largeur en composition augmente avec la température. Ainsi à 1400 °C, les limites du domaine de Y_3NbO_7 vont de 0,242 à 0,280 en fraction molaire de niobium et de 0,228 à 0,298 à 1600 °C. Cela explique probablement la facilité avec laquelle la phase Y_3NbO_7 est obtenue, même en s'éloignant légèrement de la composition stœchiométrique, pour des vitesses de refroidissement relativement rapides. Pour confirmer cela, il pourrait être intéressant de faire une synthèse avec une fraction en niobium éloignée de la stœchiométrie et d'utiliser des rampes de descente en température lentes afin d'observer s'il y a bien décomposition.

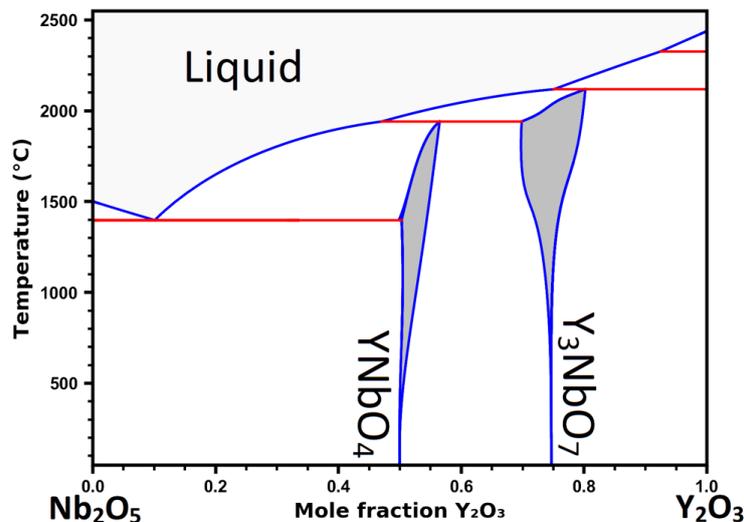


FIGURE 3.14: Diagramme de phase calculé du système $Nb_2O_5-Y_2O_3$.

Des sections isothermes du système $Y_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2$ ont ensuite été calculées (Fig. 3.15). Pour la coupe à $T=30$ °C, aucun composé ternaire n'existe au sein de ce diagramme. Pour $T=1400$ °C, qui correspond au début du frittage, il n'y a toujours pas de composé ternaire mais un domaine monophasé liquide apparaît pour les compositions riches en Nb_2O_5 . Enfin, pour $T=1600$ °C qui correspond au maximum de la vitesse de densification et à la température utilisée pour l'étude de frittage isotherme, la coupe isotherme montre la présence de domaines triphasés et biphasés et surtout celle d'un domaine monophasé liquide important autour de Nb_2O_5 . L'occurrence d'une phase liquide au cours du frittage est donc une

hypothèse plus que vraisemblable lorsque SiO_2 est présent dans le système. Le diagramme isopléthique $\text{Y}_3\text{NbO}_7\text{-SiO}_2$ (Fig. 3.16a) confirme que des phases liquides peuvent se former entre 1400 et 1700 °C. Le calcul des proportions de phases à $T=1600$ °C, présenté sur la figure 3.16b, indique que la phase liquide apparait pour des compositions molaires en SiO_2 comprises entre 0,324 et 1. A noter que cette phase liquide n'est jamais directement en équilibre avec Y_3NbO_7 .

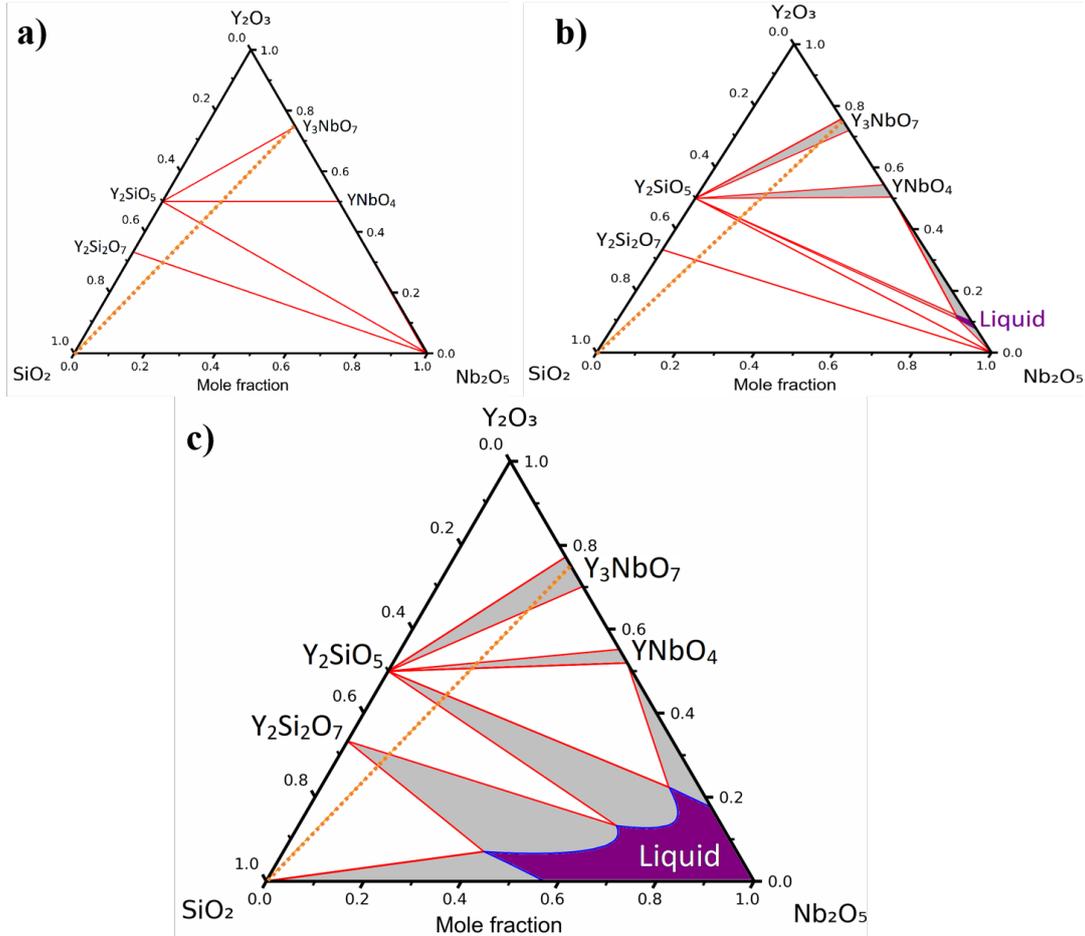


FIGURE 3.15: Diagrammes de phase calculés du système $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ à 30, 1400 et 1600 °C.

A partir de ces calculs thermodynamiques et des résultats expérimentaux, nous pouvons proposer un mécanisme d'apparition des précipités de Y_2SiO_5 . Lors du traitement thermique, le silicium va migrer vers les joints de grains lorsque sa limite de solubilité dans la phase est atteinte. Ce seuil de solubilité est estimé autour de 1200 ppm, valeur relativement faible mais en accord avec la valence différente (Si^{4+}) par rapport aux autres cations du composé (dopage aliovalent). Cette migration est suivie d'une ségrégation qui mène à la formation de l'oxyde thermodynamiquement stable dans ces conditions *i.e.* SiO_2 (frittage sous air). Des nano-précipités de silice apparaissent alors entre les grains de la phase Y_3NbO_7 . La réaction entre les nano-précipités et le composé majoritaire est alors décrite le long de l'isoplèthe $\text{Y}_3\text{NbO}_7\text{-SiO}_2$ (Fig. 3.16b).

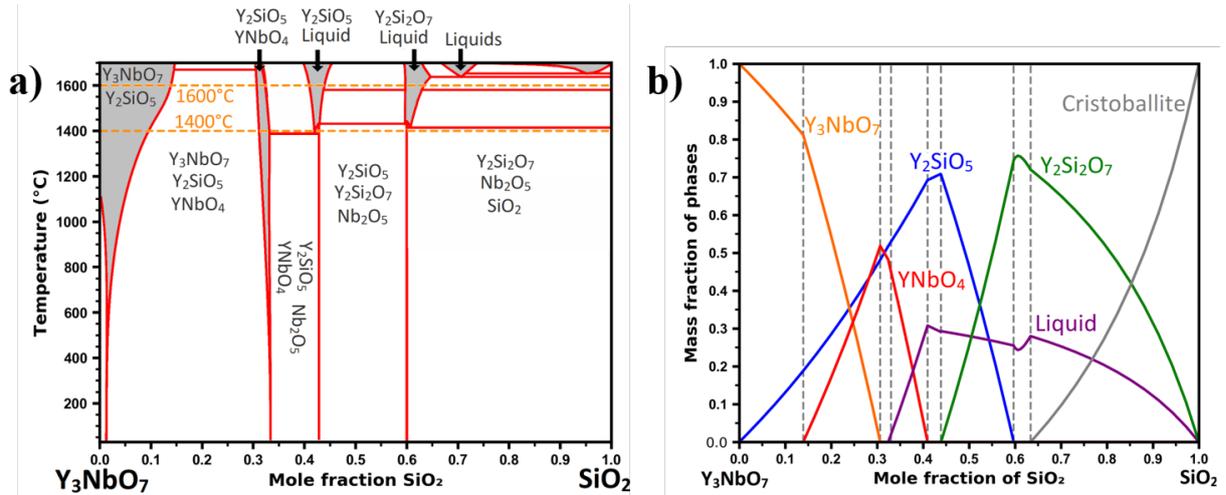


FIGURE 3.16: a) Diagramme isopléthique de Y_3NbO_7 - SiO_2 de 30 à 1700 °C et b) proportions des phases présentes le long de l'isoplèthe Y_3NbO_7 - SiO_2 à 1600 °C.

L'évolution chimique peut alors être suivie sur la figure 3.16b et sur la figure 3.17 qui donne les valeurs de l'énergie de Gibbs des différentes phases en fonction de la composition. Le point de départ correspond à un nano-précipité de SiO_2 ($x_{SiO_2}=1$), au contact d'un grain d' Y_3NbO_7 . Au niveau de cette interface, la réaction entre la cristoballite et Y_3NbO_7 se traduit par la formation du silicate $Y_2Si_2O_7$ et d'une phase liquide de composition $(Nb_2O_5)_x(Y_2O_3)_y(SiO_2)_z$ avec $x+y+z=1$, dont les enthalpies libres sont inférieures à celle de SiO_2 . Par la suite, au fur et à mesure que le système s'appauvrit en silice (déplacement vers la gauche sur les figures 3.16b et 3.17), la phase disilicate se décompose pour donner une phase liquide de composition différente et le silicate Y_2SiO_5 . Puis, un mélange ternaire se forme avec l'apparition du solide $YNbO_4$ et une fois la phase liquide entièrement consommée, le mélange final est composé de $Y_3NbO_7+Y_2SiO_5$. La présence de la phase liquide lors de la formation de Y_2SiO_5 expliquerait la morphologie sphérique observée pour les précipités sur les micrographies MEB et TEM (Fig. 3.3a et 3.6b).

A noter que la phase $YNbO_4$ présente la plus faible enthalpie libre du système considéré, très proche de celle de Y_3NbO_7 . Cela peut expliquer le fait que cette impureté puisse se retrouver dans certains des échantillons frittés. De plus, la figure 3.16a montre que le domaine biphasé [$Y_3NbO_7+Y_2SiO_5$] relativement large en composition à 1600°C (jusqu'à $(x_{SiO_2} \simeq 0,14)$), se réduit en composition lorsque la température décroît. Cela signifie que lors de la descente en température, si la composition locale en SiO_2 est supérieure à la valeur moyenne mesurée en ICP ($x_{SiO_2} \simeq 1,5.10^{-3}$), alors le mélange ternaire $Y_3NbO_7+Y_2SiO_5+YNbO_4$ devient thermodynamiquement favorisé. La phase $YNbO_4$ a effectivement été mise en évidence en micro-luminescence dans des céramiques issues d'un lot de poudre différent.

Les observations expérimentales obtenues sur les pastilles Y_3NbO_7 contenant initialement du silicium et frittées sont donc tout à fait en accord avec cette approche thermodynamique. Ces céramiques sont constituées de grains Y_3NbO_7 "purs" et de précipités Y_2SiO_5 dont la morphologie a été conditionnée par une croissance en présence d'une phase liquide. Dans certains cas, des impuretés de type $YNbO_4$ peuvent également être observées.

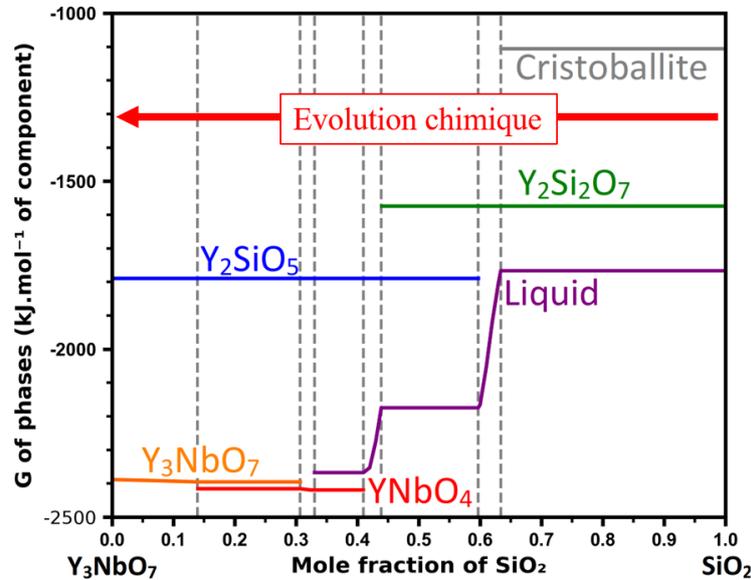


FIGURE 3.17: Énergie de Gibbs des phases le long de l'isoplethe Y_3NbO_7 - SiO_2 à 1600 °C.

3.2.3 Impact du silicium sur le frittage de la poudre

L'ajout d'un additif, tel que le silicium est utilisé pour améliorer la densification de plusieurs oxydes, tout comme l'ajout de magnésium et de calcium [211]. Par exemple le silicium est employé pour obtenir une densification totale et un contrôle de la croissance granulaire pour la production de céramiques transparentes de YAG [84]. Le silicium dissous dans la matrice crée des défauts ponctuels et des distorsions structurales en raison à la fois de sa charge différente (dopage aliovalent) et de son rayon atomique plus faible que les autres cations. De plus, à température élevée, l'apparition d'une phase liquide dans le diagramme ternaire est possible. Ainsi, la présence de silicium peut favoriser la diffusion atomique et par suite la densification et la croissance granulaire.

Dans le cas présent, la présence de silicium dans la poudre de départ est fortuite et non contrôlée car issue d'une contamination. Nous avons cependant étudié les conséquences de la présence de ce dopant sur le comportement en frittage en étudiant deux poudres, avec Si (Y_3NbO_7 -Si) et sans Si (Y_3NbO_7). L'utilisation de taux intermédiaires pourrait éventuellement, s'ils sont bien contrôlés, permettre une amélioration de la densification de la phase Y_3NbO_7 .

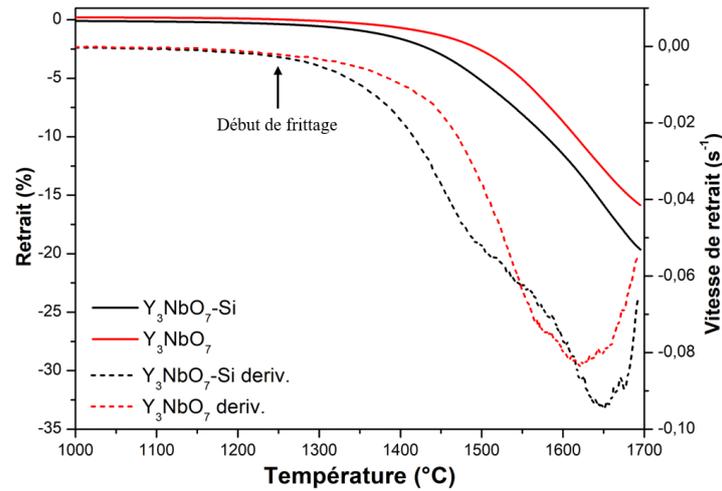


FIGURE 3.18: Courbes de retrait dilatométrique de pastilles avec et sans Si.

La courbe dilatométrique présentée figure 3.18, montre que la densification commence entre 1200 et 1250 °C. Pour la poudre contenant du silicium, la vitesse de retrait est supérieure à celle du niobate pur jusqu'à 1500-1550 °C, vraisemblablement en raison de l'augmentation de mobilité atomique apportée par le silicium. Il y a ensuite une ré-accelération du retrait entre 1550 et 1600 °C qui correspond à l'apparition de la phase liquide en quantité importante. Le transport de matière est alors accru et donc la densification de la poudre. Cela correspond bien aux microstructures observées sur la figure 3.1. Pour la phase pure, la vitesse maximale de retrait est située vers 1600 °C. Les retraits finaux sont respectivement de 19 et 15% pour la phase polluée et pure. La présence de silicium a donc bien un effet sur la densification.

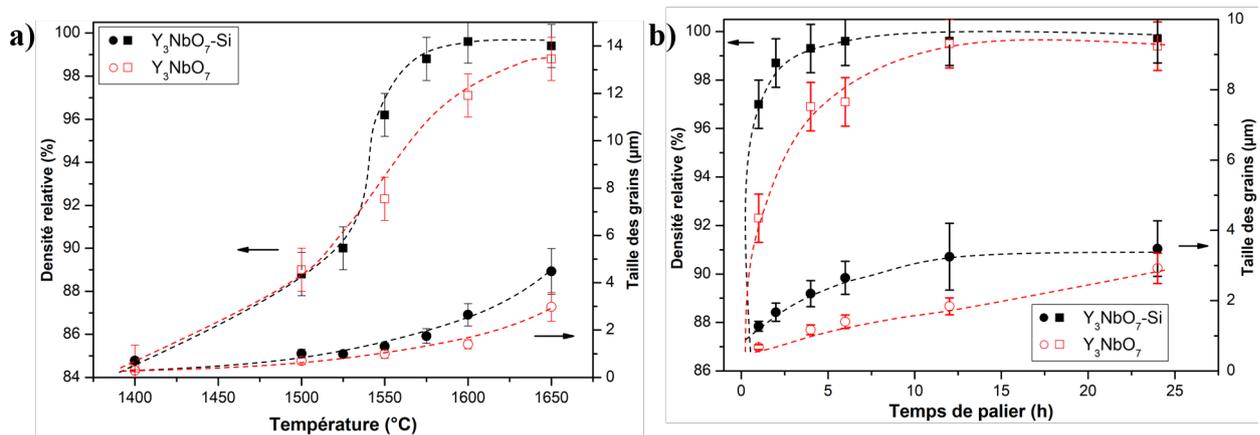


FIGURE 3.19: Densité relative* et taille de grains des céramiques en fonction de a) la température de frittage pour un palier de 6 h et b) du temps de palier à une température de 1600 °C (■, □ densité relative, noir Y_3NbO_7-Si , rouge Y_3NbO_7 , ●, ○ taille de grain, noir Y_3NbO_7-Si , rouge Y_3NbO_7 , les lignes pointillées sont une aide visuelle). *calcul réalisé avec l'hypothèse d'un composé monophasé (densité de la phase Y_3NbO_7 mesurée par pycnométrie, $5,39 \text{ g.cm}^{-3}$).

La figure 3.19 rassemble les valeurs de densité et de taille des grains obtenues lors du frittage de ces deux poudres. Le premier point important à noter est qu'une densité de plus de 99% est atteignable à 1600 °C

pour les poudres dopées au silicium et à 1650 °C pour les poudres « pures ». Ce résultat encourageant suggère qu'il est possible d'obtenir des céramiques Y_3NbO_7 complètement denses et donc possiblement transparentes.

Pour ce qui est de l'évolution de la densité en fonction de la température (Fig. 3.19a), les deux échantillons présentent le même comportement jusqu'à environ 1525 °C. Ensuite, une accélération de la densification est observée pour Y_3NbO_7 -Si, attribuable à l'apparition de la phase liquide en quantité suffisante (voir paragraphe 3.2.2). La densité des pastilles Y_3NbO_7 sans silicium augmente moins rapidement en fonction de la température mais la densité finale est très proche de la précédente. Du point de vue de la croissance granulaire, l'évolution est sensiblement la même pour les deux échantillons jusqu'à 1575 °C puis la taille moyenne des grains devient significativement plus grande pour Y_3NbO_7 -Si, lorsque la densité relative des pastilles dépasse 98%. Le phénomène de croissance granulaire prend le pas sur la densification (caractéristique du stade 3 du frittage).

Pour l'étude isotherme effectuée à 1600 °C (Fig. 3.19b), la densification est aussi plus rapide pour la poudre contenant du silicium : une densité relative de 99% est atteinte au bout de 6 h, alors que pour la poudre « pure », la même densité est atteinte au bout de 12 h. La croissance granulaire isotherme des céramiques de Y_3NbO_7 -Si est plus forte que celle de Y_3NbO_7 . Toutefois, pour cette dernière, une accélération peut être relevée une fois que les échantillons ont atteint une densité relative de 99% (après 12 h de palier). Pour les deux types de céramiques la taille finale des grains atteint 3-4 μm au bout de 24 h de frittage.

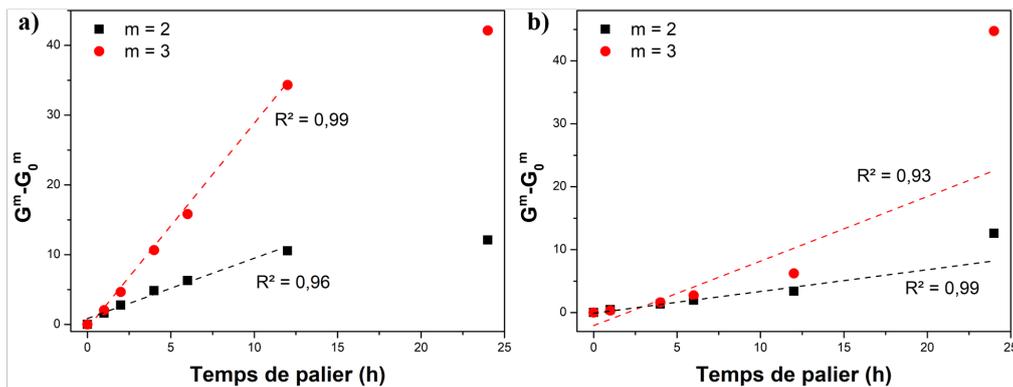


FIGURE 3.20: Mécanisme de croissance granulaire a) Y_3NbO_7 -Si, b) Y_3NbO_7 , droite en pointillé : affinement linéaire.

En conditions isothermes, la croissance granulaire peut être modélisée en fonction du temps par une expression de la forme :

$$\bar{G}^m - \bar{G}_0^m = Kt \quad (6)$$

avec \bar{G} la taille moyenne de grains au temps t et \bar{G}_0 la taille initiale de grains, K une constante et l'exposant m reflétant le mécanisme prépondérant qui contrôle la croissance granulaire (modèle de Brook [211]). Ce phénomène dépend de la mobilité des joints de grains qui elle-même dépend de la nature de la phase, du coefficient de diffusion impliqué, de la largeur des joints de grains, de la présence d'impuretés... Ces propriétés sont, en fait, incluses dans la constante K .

Pour déterminer la valeur de m et donc la nature du mécanisme prépondérant de la croissance granulaire, l'expression (1) est testée pour différentes valeurs de m jusqu'à obtenir une évolution linéaire en fonction du temps. Le traitement des valeurs expérimentales des tailles moyennes des grains pour les exposants $m=2$ et $m=3$ est représenté sur les figures 3.20a et b. Ainsi dans le cas des céramiques contenant du silicium (Fig. 3.20a), une évolution parfaitement linéaire est obtenue jusqu'à $t=12$ h avec un exposant $m=3$. Cela correspond à un mécanisme de croissance de grains d'une phase contenant des impuretés [211], ce qui est tout à fait en accord avec la présence de silicium. Après 12 h de palier, l'évolution n'est plus linéaire, ce qui est caractéristique d'un ralentissement de la croissance, celui-ci pourrait être attribué à la formation de grains de Y_2SiO_5 de taille suffisante pour ancrer les joints de grains et diminuer leur mobilité. Pour les céramiques pures (Fig. 3.20b), un exposant $m=2$ est trouvé ce qui est en accord avec l'évolution d'un système pur où la croissance granulaire est contrôlée par les joints de grains [211].

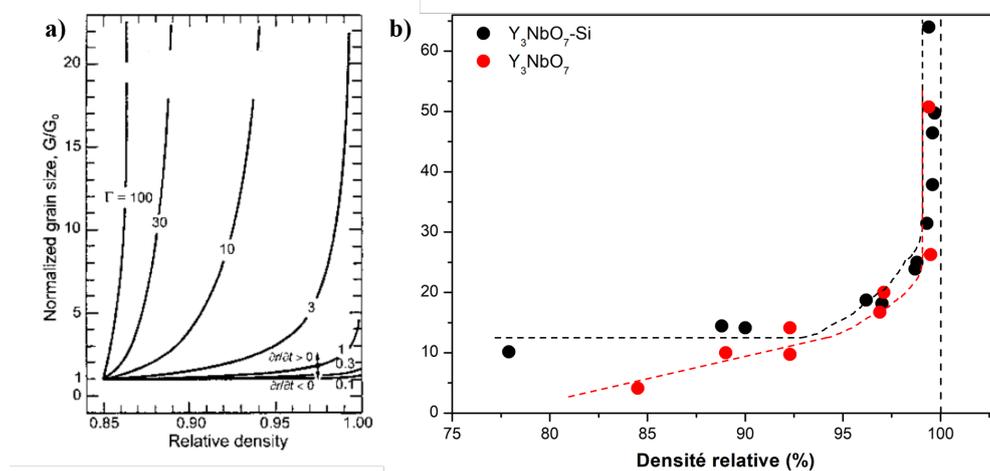


FIGURE 3.21: Cartes de frittage a) pour différentes valeurs de Γ (mécanismes de densification et de croissance connus [66]) et b) des deux poudres Y_3NbO_7-Si et Y_3NbO_7 (les lignes pointillées sont une aide visuelle).

Il est également d'usage de présenter les données de frittage sous forme de carte de frittage, c'est-à-dire le rapport \bar{G}/G_0 en fonction de la densité relative. Cela permet de résumer sur une seule figure l'ensemble des couples (densité, taille des grains). La forme de la courbe dépend du paramètre Γ , qui est le rapport

du grossissement des grains sur le taux de densification (modèle de Yan, Cannon et Chowdry [66]) :

$$\Gamma = - \frac{(r/G)(dG/dt)}{(dr/dt)_G} \quad (7)$$

avec G la taille moyenne des grains et r le rayon moyen des pores. Il est possible de résoudre cette équation lorsque les mécanismes et les grandeurs caractéristiques de la densification et du grossissement sont connus. En première approximation, si les valeurs du paramètre Γ sont faibles : la densification prévaut sur la croissance granulaire et une densification totale est possible. C'est le contraire pour les fortes valeurs de Γ [66].

La figure. 3.21b, montre la carte de frittage des deux poudres étudiées. Les trajectoires sont différentes pour les densités relatives inférieures à 97%. La forme de la courbe relative à Y_3NbO_7 -Si tend à prouver que la densification est favorisée par rapport à la croissance granulaire (faible valeur de Γ) comparativement à Y_3NbO_7 pur (valeur de Γ plus élevée). Cette analyse, essentiellement qualitative par manque de données sur la diffusion dans Y_3NbO_7 , semble indiquer que le silicium pourrait effectivement jouer un rôle d'activateur de frittage en favorisant la densification tout en limitant la croissance granulaire.

Conclusion intermédiaire

Les essais de frittage naturel que nous avons réalisés, nous ont permis non seulement de valider la qualité de la poudre synthétisée mais aussi de réaliser une pré-étude sur l'ajout de Si en tant qu'additif de frittage. Ici, le taux était trop élevé et provoque la formation de précipités de Y_2SiO_5 dont le mécanisme de formation a été identifié grâce aux calculs thermodynamiques. Le silicium peut cependant avoir un effet positif sur le frittage, en favorisant la densification à faible température. Afin de profiter des effets positifs de la silice, un ajout contrôlé, lors du broyage des poudres sous forme de TEOS, par exemple, serait une piste à envisager, lorsqu'une technique de frittage aura été sélectionnée, afin d'optimiser la densification. L'étude du frittage naturel de la poudre pure nous servira également pour l'étape de pré-frittage qui sera utilisée lors des traitements HIP présentés dans le chapitre 4.

3.3 Frittage par Spark Plasma Sintering

Le frittage naturel a permis de densifier les céramiques de Y_3NbO_7 jusqu'à plus de 99,5%. Cependant l'élimination totale des dernières porosités nécessite l'utilisation de conditions de frittage plus drastiques. Le frittage assisté par courant ou frittage par Spark Plasma Sintering (SPS), est une technique permettant la densification totale d'un compact et l'obtention de céramiques transparentes [125, 132, 130, 121]. Comme cela a été présenté précédemment, la pression appliquée pendant le frittage ainsi que le passage du courant pouvant augmenter la réactivité des particules entre elles, permet une densification rapide et efficace des céramiques. Nous avons donc repris les travaux entamés par K.Y. Kim à l'ICMCB [16]. Cette étude a été menée en collaboration avec U.C. Chung (service collectif de l'ICMCB).

3.3.1 Étude de la réoxydation

La phase Y_3NbO_7 est susceptible d'être réduite, en raison de l'existence de nombreux degrés d'oxydation possibles pour le niobium. Lors d'un frittage SPS, la pastille est placée sous vide dans un moule en graphite, ce qui correspond à un environnement réducteur (le graphite réagit avec l'oxygène pour former CO et CO_2). Les premiers frittages réalisés par SPS nous ont conduit à étudier le cycle de réoxydation nécessaire à restaurer la phase. Les premières pastilles produites pendant cette étude l'ont été à partir de la poudre polluée au silicium; c'est pourquoi nous ne présenterons ici que la mise en place du cycle de réoxydation et non les aspects frittage.

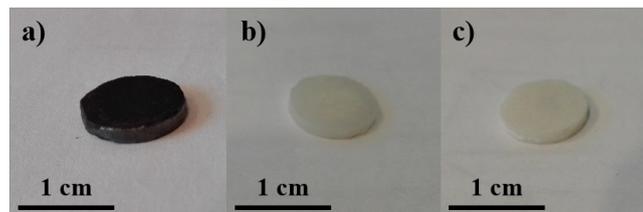


FIGURE 3.22: Pastille frittée par SPS : a) après frittage, b) après le premier cycle de réoxydation, c) après le deuxième cycle de réoxydation.

Le cycle de traitement utilisé était le suivant : la rampe de montée en température était de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, jusqu'à $1300\text{ }^\circ\text{C}$, la température est maintenue pendant 10 min. La rampe de descente en température est de $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Une pression de 100 MPa est appliquée à partir de $800\text{ }^\circ\text{C}$. La pastille après frittage apparaît fortement réduite (noire), comme cela est observable sur la figure 3.22a. Un premier cycle de réoxydation a été considéré, avec une rampe de montée en température de $5\text{ }^\circ/\text{min}$ jusqu'à $900\text{ }^\circ\text{C}$ et un palier de 2 h, sous flux d' O_2 . Après ce cycle, la pastille a retrouvé la couleur blanche de la phase Y_3NbO_7 (Fig. 3.22b).

Afin de vérifier si la réoxydation est totale, une mesure de photoluminescence a été réalisée. La figure 3.23 montre la présence d'un pic ne correspondant pas à la phase fluorine à 621 nm. Ce pic n'est pas attribuable au silicate d'yttrium ni à aucune autre phase connue. Dans l'hypothèse où ce pic serait dû à une phase réduite encore présente dans la céramique, un deuxième cycle de réoxydation a été effectué. Cette fois, une température de 1100 °C est appliquée pendant 2 h. Le spectre correspondant à la pastille ré-oxydée deux fois est présenté en rouge sur la figure 3.23. Le pic à 621 nm a disparu et la répartition spectrale est conforme à celle attendue pour Y_3NbO_7 . Des expérimentations supplémentaires pourraient être menées, en faisant varier la température de réoxydation et en comparant l'intensité du pic à 621 nm, pour tenter de déterminer la nature de cette phase réduite.

En terme de densification, une densité relative de 97% a été atteinte, pour une température de seulement 1300 °C pendant 10 min. L'efficacité du frittage SPS par rapport au frittage naturel apparait nettement puisqu'une telle densité nécessite en frittage naturel une température d'au moins 1550 °C pendant 6 h (pour la poudre contenant du Si).

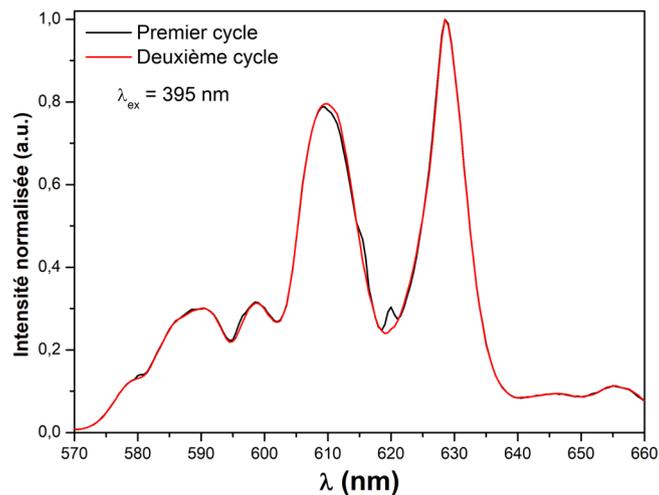


FIGURE 3.23: Spectres de photoluminescence de la pastille après différents cycles de réoxydation.

Des mesures de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) ont été effectuées afin de confirmer la disparition des espèces réduites (collaboration avec M. Duttine, ICMCB). En effet, un signal RPE est caractéristique de la relaxation d'un électron non apparié. Or le niobium est théoriquement au degré d'oxydation +V dans la phase Y_3NbO_7 , sa configuration électronique est $[Kr] 4d^0$; il n'a donc pas d'électron célibataire. Lorsque le niobium est réduit au degré d'oxydation +IV, sa configuration électronique est : $[Kr] 4d^1$ avec un électron célibataire susceptible de fournir un signal RPE. De même, l'euporium +III de configuration $[Xe] 4f^6$ peut être réduit en europium +II de configuration $[Xe] 4f^7$. Cet ion donne d'ailleurs un signal intense et il sera donc visible même pour de faibles concentrations. L'yttrium quant à lui n'est pas susceptible de se réduire et n'a pas de réponse en RPE.

Sur les spectres à température ambiante (Fig. 3.24a), il n'est pas possible d'observer les ions Nb^{4+} ou Eu^{2+} , car les temps de relaxation sont trop rapides. La poudre initiale de Y_3NbO_7 ne présente aucun signal. Toutefois, une première bande aux bas champs magnétiques est visible pour les pastilles traitées en SPS à T_{amb} , cette bande se décale vers la gauche à 4 K, ce qui est représentatif d'une interaction ferromagnétique provenant d'une impureté sûrement apportée par la mise en forme. Une bande est également visible à 330 mT sur la pastille réduite, elle provient également d'un comportement ferroélectrique, probablement un couplage entre des cations Nb^{4+} , ce pic n'étant pas visible sur les poudres initiales et ré-oxydées.

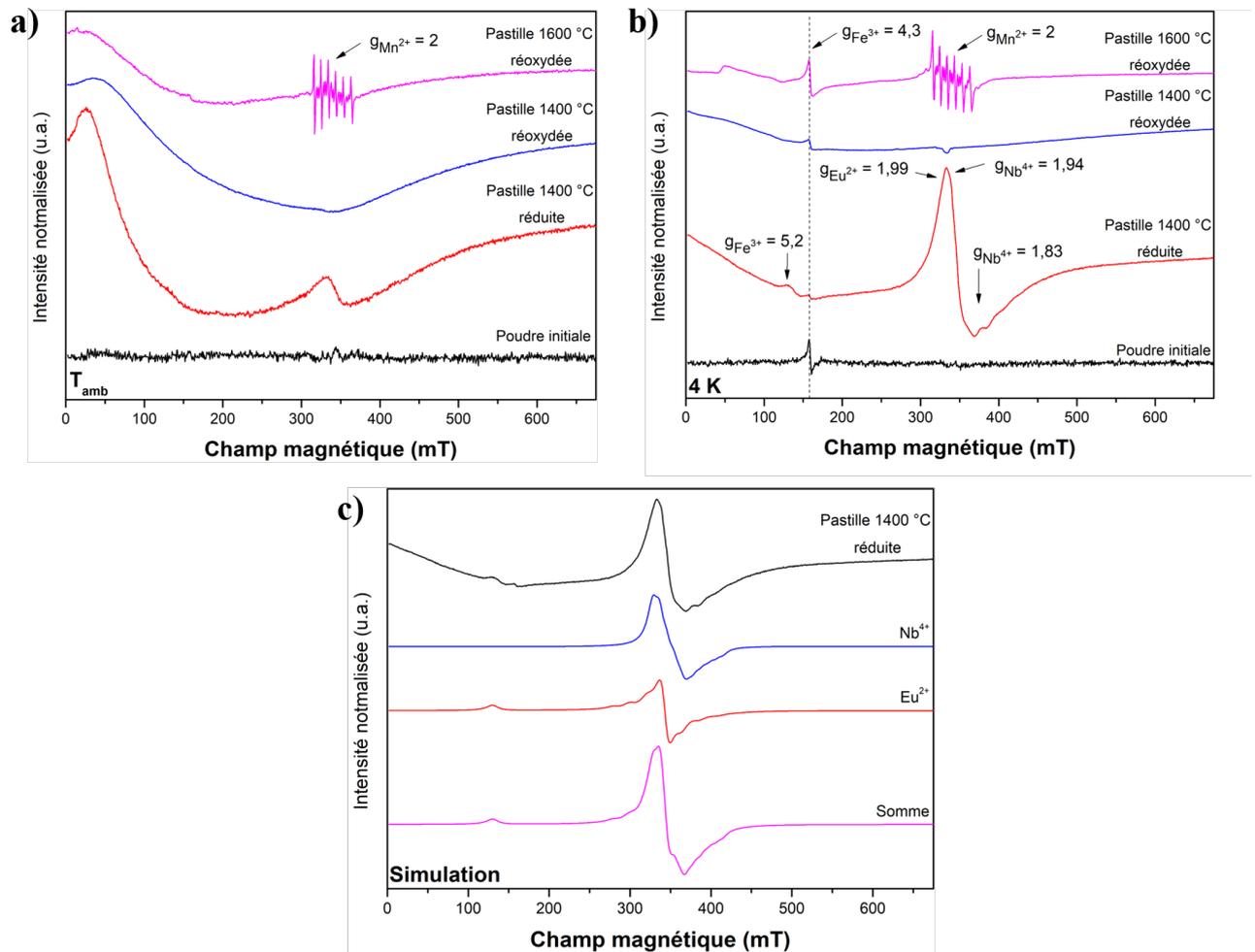


FIGURE 3.24: Spectres RPE de poudres de Y_3NbO_7 initiale et de pastilles broyées après frittage SPS, a) à 293 K, b) à 4 K et c) spectre simulé.

A 4 K, le signal de résonance classique du fer III à $g = 4,3$ apparaît pour tous les échantillons. Ce cation est très facilement détectable. Ce signal est donc obtenu même si cette impureté est présente en extrêmement faible quantité. Il pourrait provenir des réactifs de départ ou du matériel de chimie utilisé. Sur la poudre ré-oxydée à 1400 °C, un pic de faible intensité est présent à 330 mT, il est dû à l'appareillage.

La pastille réduite fournit un signal intense résultant de plusieurs contributions : celle des ions Eu^{2+} à $g=1,99$ [212] et celle des ions Nb^{4+} à $g=1,83$ et $g=1,94$ [213, 214]. Un signal à $g=5,2$ est également détecté et provient des ions Eu^{2+} [212]. Le spectre de la phase réduite a été simulé et est présenté figure 3.24c. Le spectre somme est similaire au spectre de la poudre. Les ions europium et niobium réduits sont donc bien responsables de ce signal. Le spectre de la pastille traitée à 1400 °C en SPS puis ré-oxydée (à 900 °C puis à 1100 °C) ne montre aucun signe de la présence d'espèces réduites. Le signal d'une pastille, ayant été frittée à 1600 °C en SPS et ré-oxydée en un seul cycle de 2 h à 1100 °C , a également été mesuré afin de s'assurer que le cycle de réoxydation était suffisant pour ré-oxyder totalement une pastille traitée à plus haute température et donc potentiellement plus réduite. Le signal visible sur le spectre de cette pastille à $g=2$ (visible également à température ambiante) provient d'une pollution au manganèse, qui fournit un signal de 6 raies caractéristiques [215]. Encore une fois cette impureté est en extrêmement faible quantité et provient du frittage à 1600 °C ou de la mise en place de la mesure de RPE. Les bandes des ions Eu^{2+} et Nb^{4+} ne sont pas détectées ou leurs signaux sont faibles par rapport au signal du Mn^{2+} . Dans ce cas, ces ions réduits seraient présents en très faible quantité. Le cycle de réoxydation de 2 h à 1100 °C est donc suffisant pour éliminer toutes les espèces réduites après un traitement SPS à 1600 °C . Ce cycle sera donc utilisé pour toutes les pastilles par la suite. Malgré un environnement très réducteur en SPS, la réoxydation du composé Y_3NbO_7 est facilement obtenue. Ceci est un avantage certain car les ions tels que Nb^{4+} sont des centres d'absorption qui nuiraient aux propriétés optiques du matériau final. Cette capacité est certainement liée aux propriétés de conduction ionique de la phase Y_3NbO_7 [167].

3.3.2 Effet du courant sur la composition des pastilles frittées

De nombreux tests de frittage SPS ont été menés lors de ce travail en faisant varier les paramètres : temps de palier, température, rampe de température et pression appliquée, mais nous ne présenterons dans cette partie que deux essais illustrant les inconvénients liés à cette technique de frittage dans le cas du niobate étudié. La poudre qui a été utilisée était pure (non polluée par le silicium).

Le premier essai correspond à un cycle classique, utilisé dans l'étude précédente [16]. La rampe de montée en température est de 5 °C/min ; elle est volontairement lente par rapport aux capacités de la technique, pour éviter la décomposition de la phase [16]. Le palier à 1600 °C qui a été choisi correspond au maximum de la vitesse de densification de Y_3NbO_7 , comme cela a été identifié sur les courbes dilatométriques. Le palier est de 20 min et la rampe de descente en température est de 50 °C/min et une pression de 100 MPa est appliquée tout au long du frittage.

Après le test de frittage, la pastille est très fragile et se brise facilement, ce qui est caractéristique de la présence de contraintes importantes dans le matériau. La pastille a ensuite été ré-oxydée. Celle-ci a été

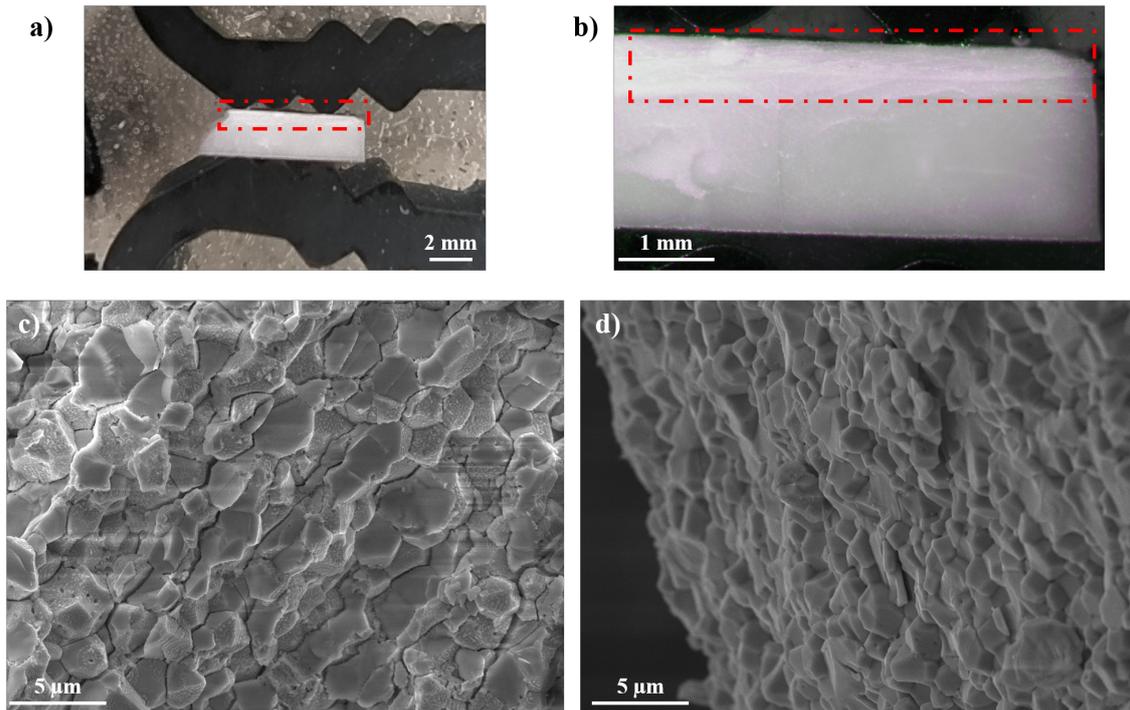


FIGURE 3.25: a) et b) Micrographies optiques de la pastille frittée à 1600 °C pendant 20 min et micrographies MEB de la fracture de cette pastille c) partie supérieure, d) partie inférieure.

enrobée et polie sur la tranche pour être analysée. Il apparaît alors sur la surface supérieure de l'échantillon une couche de couleur et d'aspect différent du reste de la pastille (Fig. 3.25 a et b). L'analyse en MEB d'une fracture de la pastille permet de montrer que cette couche supérieure présente effectivement une microstructure différente du reste de l'échantillon. La partie supérieure (Fig. 3.25c) présente de larges lignes de fractures tandis que la partie inférieure (Fig. 3.25d) ne montre pas ces fissures et présente une taille de grains sensiblement plus faible.

Les échantillons étant de faible dimension la micro-luminescence des ions Eu^{3+} a été utilisée pour identifier les phases en présence (Fig. 3.26a). Alors que la partie basse de la pastille est constituée uniquement de Y_3NbO_7 , la partie supérieure est également composée des phases Y_2O_3 et YNbO_4 , identifiées par la présence de pics supplémentaires entre 610 et 616 nm (Fig. 3.26).

Ces phénomènes peuvent être attribués au champ électrique associé au chauffage SPS et provoquant des gradients de température et des accumulations de charges en haut de la pastille, comme évoqué au premier chapitre. Ces gradients de températures et de charges pourraient entraîner des variations de réactivité entre les phases et des variations de la mobilité des espèces. De plus, la phase Y_3NbO_7 est connue pour être un conducteur ionique [167], ainsi des hétérogénéités de compositions au sein de la pastille pourraient être induites par le courant électrique du SPS.

Lors de ce cycle SPS, il y a donc eu une décomposition de Y_3NbO_7 . Sur la figure 3.26b est tracé le

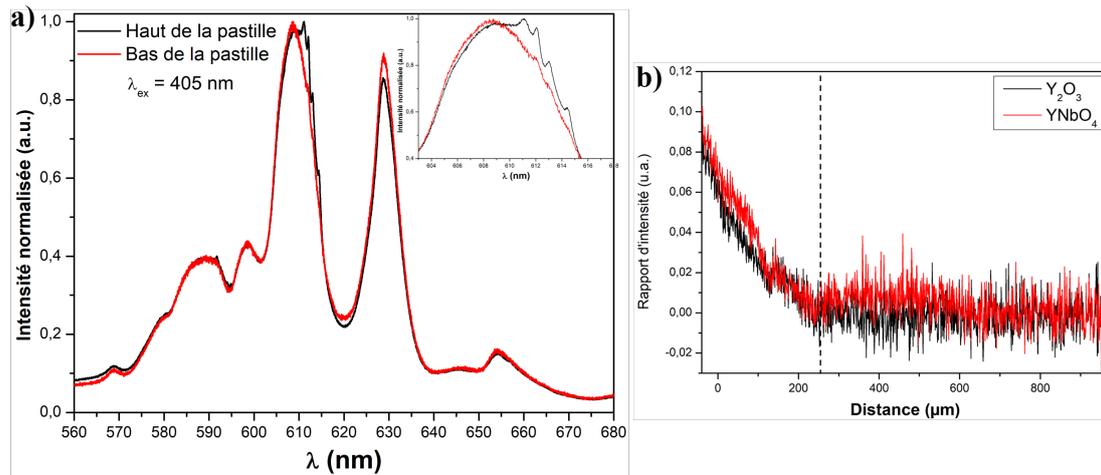


FIGURE 3.26: a) Spectres de photoluminescence de la partie supérieure et de la partie inférieure de la pastille frittée à 1600 °C pendant 20 min et b) rapport d'intensité des pics à 611,5 et 612,5 nm sur l'intensité à 609 nm le long de l'épaisseur de la pastille.

rapport de l'intensité du maximum des pics des phases Y_2O_3 et $YNbO_4$ tel que (les intensités ayant été normalisées) :

$R_{Y_2O_3} = \frac{(I_{Y_2O_3} - I_{Y_3NbO_7})_{611,1}}{(I_{Y_3NbO_7})_{609}}$ et $R_{YNbO_4} = \frac{(I_{YNbO_4} - I_{Y_3NbO_7})_{612}}{(I_{Y_3NbO_7})_{609}}$ et qui caractérise leur présence au sein de la pastille.

Une décroissance nette de ce rapport est observée jusqu'à une profondeur de 250 μm qui est caractéristique de la zone où la décomposition de Y_3NbO_7 a pris place. Cette décomposition explique l'aspect fracturé de la partie supérieure de la pastille. En effet, la formation des phases $YNbO_4$ et Y_2O_3 , présentant des volumes de maille supérieurs (292,9 et 1191 Å³ respectivement) à celui de la phase Y_3NbO_7 (144,3 Å³), provoque la fissuration de la céramique lorsque celle-ci est dense.

Afin de mieux observer ce phénomène, un essai a été effectué en augmentant le temps de palier à 1600 °C jusqu'à 60 min. La zone de décomposition est toujours observable à proximité de la surface supérieure de la pastille (Fig. 3.27a). La pastille est très fragile et des fissures sont visibles dans le cœur. Cependant des zones semblent translucides. Au MEB, la partie supérieure présente là encore de nombreuses fissures et quelques porosités alors que la partie basse semble totalement densifiée. La photoluminescence montre cette fois-ci la présence de la phase $YNbO_4$ mais pas de Y_2O_3 (Fig. 3.28a). Une variation du rapport d'intensité des raies $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est observée comme précédemment. La variation du rapport d'intensité de la phase $YNbO_4$ est calculée de la même façon que pour la pastille précédente. Elle montre une zone de décomposition d'environ 300 μm d'épaisseur (Fig. 3.28b). L'augmentation du temps de palier provoque donc bien l'augmentation de la zone de décomposition de la phase Y_3NbO_7 en partant du haut de la pastille.

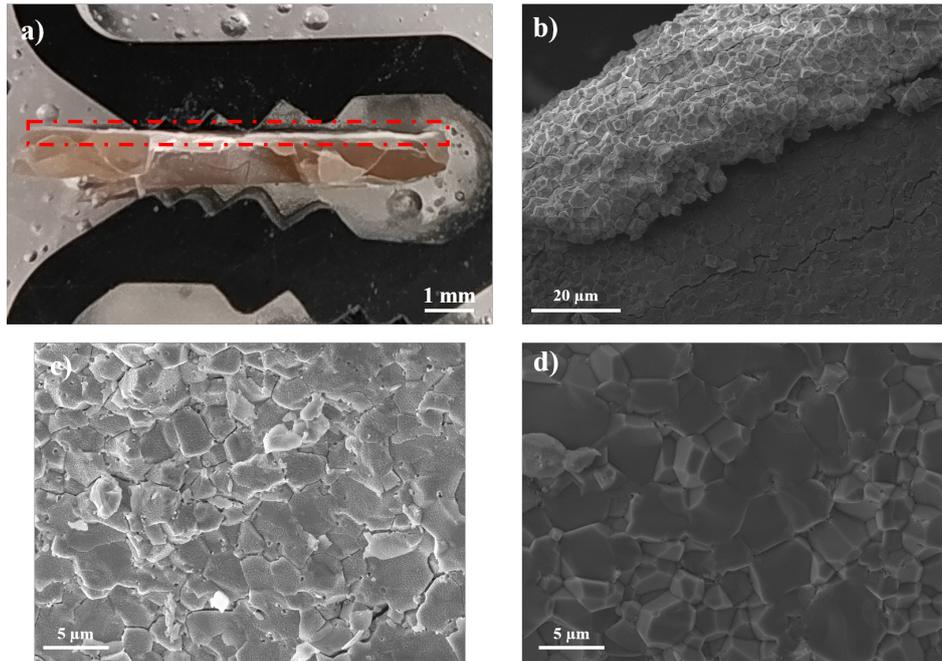


FIGURE 3.27: a) et b) Micrographies optiques de la pastille frittée à 1600 °C pendant 60 min et micrographies MEB de la fracture de cette pastille c) partie supérieure, d) partie inférieure.

La décomposition semble suivre le sens d'application du courant électrique. A température équivalente, le temps de palier et donc l'impact du courant apparaît comme un facteur cinétique conditionnant la composition finale de la pastille. Malgré une densification quasi totale dans les zones inférieures de la pastille pour un temps de palier relativement court (1 h contre 6 en frittage sous air), la technique de frittage SPS ne semble donc pas adapté pour la phase Y_3NbO_7 .

La décomposition étant vraisemblablement liée à des migrations ioniques induites par le courant, nous avons cherché à mieux comprendre le comportement du système $Y_2O_3-Nb_2O_5$ soumis à un frittage SPS.

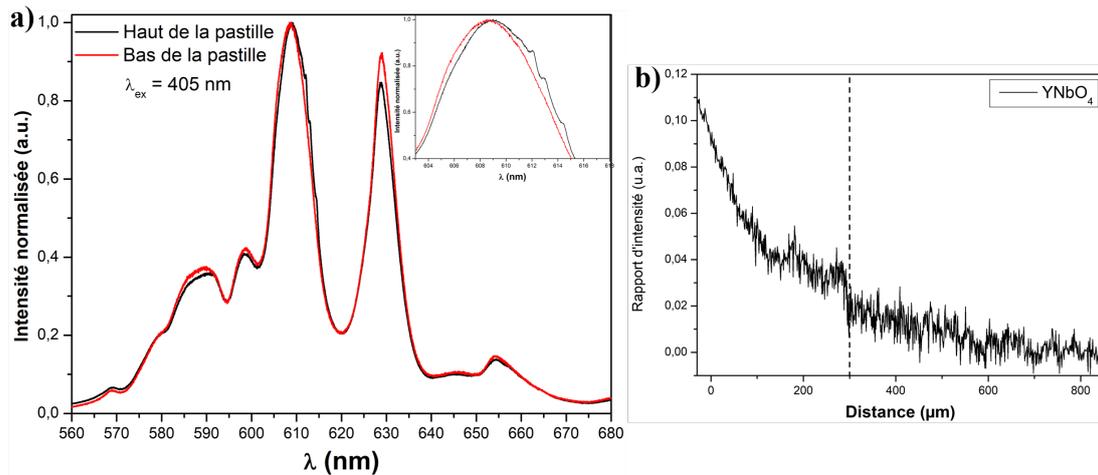


FIGURE 3.28: a) Spectres de photoluminescence de la partie supérieure et de la partie inférieure de la pastille frittée à 1600 °C et pendant 60 min et b) intensité du pics à 612,5 nm le long de l'épaisseur de la pastille.

3.3.3 Étude de l'effet du frittage assisté par courant sur le système $Y_2O_3-Nb_2O_5$

Pour étudier plus en détail l'effet du traitement SPS sur le système $Y_2O_3-Nb_2O_5$ des architectures de pastille particulières ont été considérées. Un comprimé d'une phase ($Y_2O_3 :Eu$ 1 %mol ou $YNbO_4 :Eu$ 1 %mol ou $Y_3NbO_7 :Eu$ 1%mol ou Nb_2O_5) de 5 mm de diamètre a été pressé uniaxialement à froid à 100 MPa puis a été encapsulé dans une poudre d'une autre phase dans le moule SPS, afin de créer une architecture « sandwich » de type multi-couches (Fig. 3.29). Un même cycle a été appliqué à toutes les pastilles afin d'observer les différences de réactivité entre les phases en fonction du sens du courant grâce à l'observation des interfaces. Les pastilles sandwich ont été portées à 1100 °C à 100 °C/min puis à 1400 °C à 50 °C/min puis maintenues à cette température pendant 30 min. Une température maximale de 1400 °C est utilisée car l'oxyde de niobium fond à 1500 °C. Le courant a ensuite été coupé pour laisser la température redescendre naturellement. Une pression de 100 MPa est appliquée durant tout le traitement.

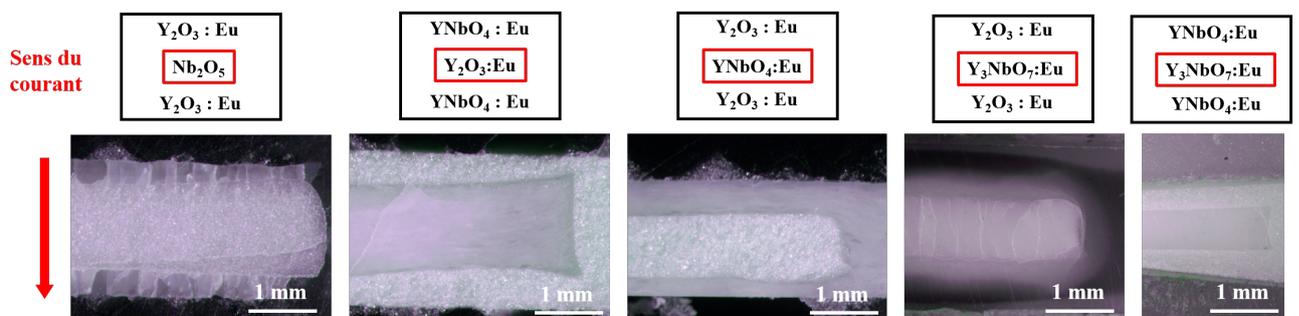


FIGURE 3.29: Schémas et photographies en microscopie optique des pastilles sandwich.

Les poudres Y_2O_3 , $YNbO_4$ et Y_3NbO_7 ont été dopées à 1 %mol d' Eu^{3+} (par substitution de l'yttrium) afin de suivre par luminescence les répartitions spectrales de l'euporium dans les différentes phases, les spectres des phases individuelles sont présentés sur la figure 3.30. Les spectres concernant les céramiques sandwich ont été mesurés par micro-luminescence tout au long de la pastille avec un pas de 3 μm et de manière plus précise autour des interfaces avec un pas de 500 nm. Les longueurs d'onde choisies pour caractériser les différentes phases dépendaient des échantillons et sont présentées dans le tableau 3.1.

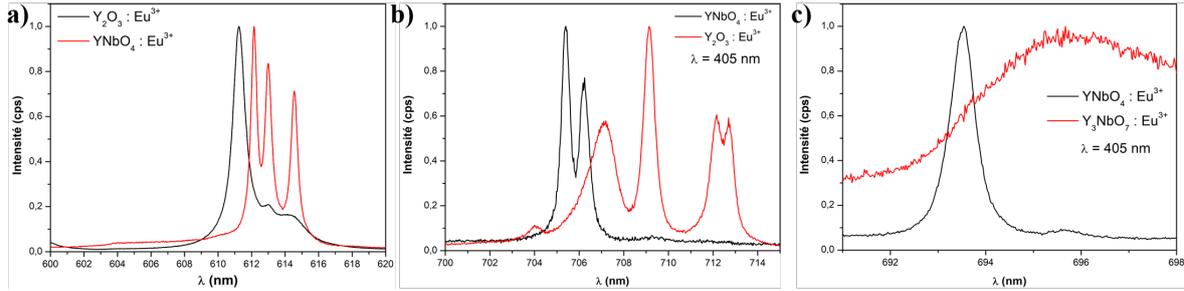


FIGURE 3.30: Spectres de photoluminescence utilisés a) pour la pastille $Y_2O_3/Nb_2O_5/Y_2O_3$, b) $YNbO_4/Y_2O_3/YNbO_4$ et c) $YNbO_4/Y_3NbO_7/YNbO_4$ pour suivre l'intensité des phases.

TABLE 3.1: Longueurs d'onde utilisées en micro-luminescence pour suivre l'intensité des différentes phases.

Phases	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
$Y_2O_3/Nb_2O_5/Y_2O_3$	611	612,5
$YNbO_4/Y_2O_3/YNbO_4$	705	712
$Y_2O_3/YNbO_4/Y_2O_3$	611	612,5
$Y_2O_3/Y_3NbO_7/Y_2O_3$	693	696
$YNbO_4/Y_3NbO_7/YNbO_4$	609	612,5

Les résultats de micro-luminescence de la pastille $Y_2O_3/Nb_2O_5/Y_2O_3$ sont présentés sur la figure 3.31. Le signal des ions Eu^{3+} dans la phase $YNbO_4$ est visible sur tout le cœur de la pastille, ce qui montre que les ions yttrium et euporium ont diffusé dans toute l'épaisseur du cœur et ont réagi avec les ions niobium. La formation de Y_3NbO_7 n'est pas exclue mais son signal étant beaucoup plus faible à taux d'ions Eu^{3+} équivalent, il serait masqué par $YNbO_4$ s'il existait. Ensuite, aux niveaux des interfaces, il est important de remarquer que la zone de réaction et de mélange des deux phases est plus étendue en haut qu'en bas. Ceci pourrait illustrer une réactivité plus importante sur la partie supérieure de la pastille en raison d'une mobilité ionique favorisée par la présence de courant et par une température plus élevée, les deux phénomènes étant intimement liés.

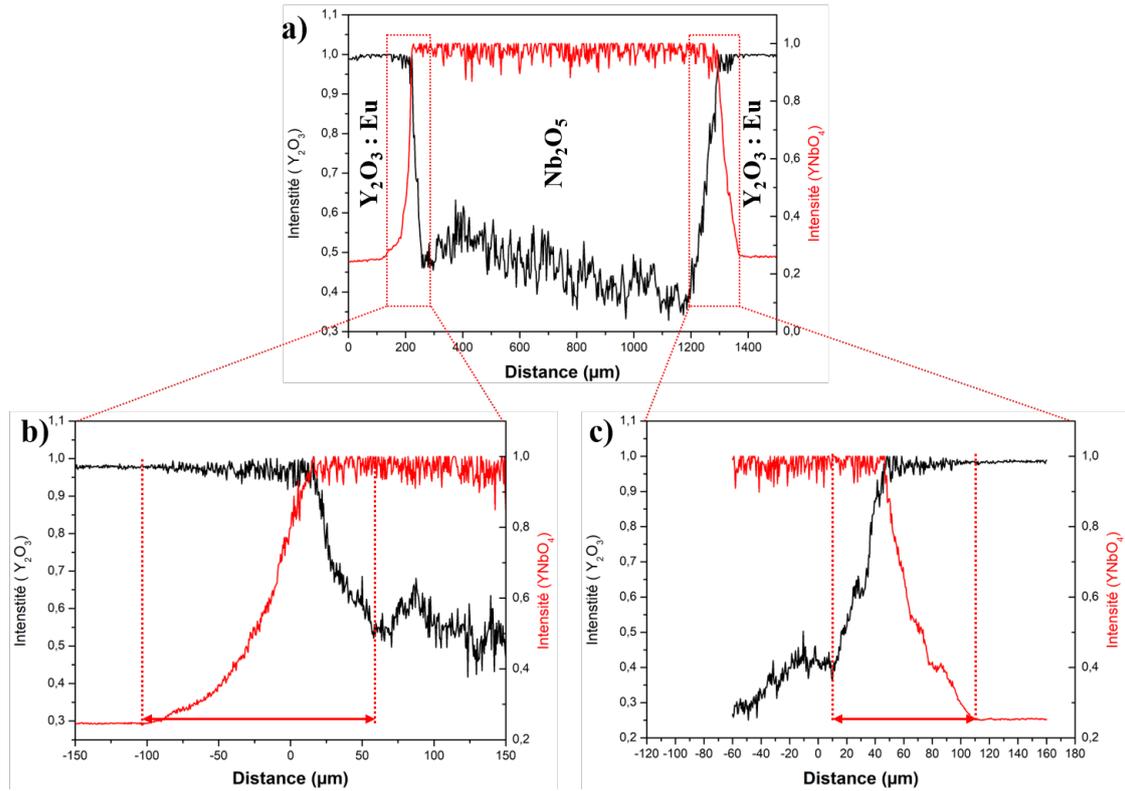


FIGURE 3.31: Intensités des raies correspondant aux phases Y_2O_3 et $YNbO_4$, a) sur toute l'épaisseur de la pastille $Y_2O_3/Nb_2O_5/Y_2O_3$ et b) et c) au niveau des interfaces supérieure et inférieure.

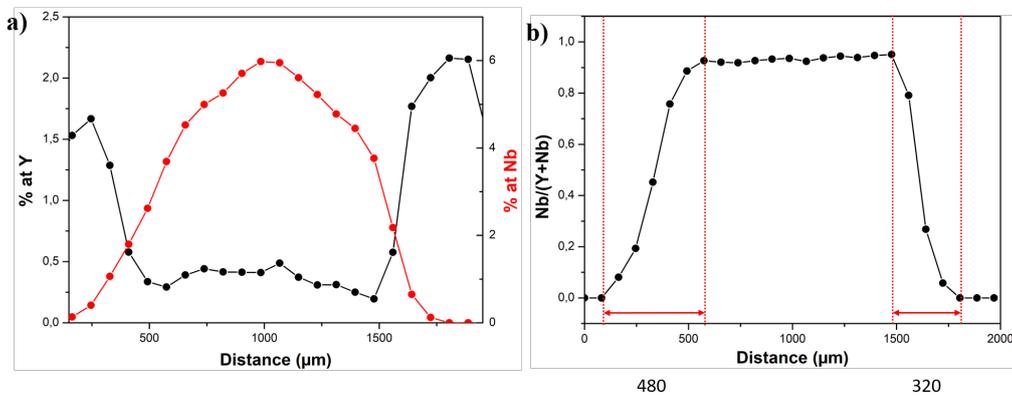


FIGURE 3.32: a) Pourcentages atomiques d'yttrium et de niobium et b) taux de niobium le long d'une section de la pastille $Y_2O_3/Nb_2O_5/Y_2O_3$ (le haut de la pastille est à gauche, le bas à droite).

Des analyses XPS ont aussi été effectuées afin d'observer la répartition des cations le long de l'épaisseur des pastilles. Cette technique est seulement semi-quantitative et devrait être complétée par une analyse par micro-sonde de Castaing. La diffusion de l'yttrium à travers toute la pastille est bien confirmée par cette mesure (Fig. 3.32a). Le rapport cationique ($Nb/Nb+Y$) a été tracé sur la figure 3.32b. Au cœur de la pastille, ce rapport est proche de 1 car la quantité d'yttrium et donc de phase $YNbO_4$ est faible.

Cependant cette présentation permet de montrer que la zone de réaction aux interfaces est plus étendue en haut de la pastille. Les valeurs des largeurs d'interfaces sont cependant faussées par la résolution latérale de la technique et les recouvrements points par points des acquisitions. Les valeurs sont donc données uniquement à titre de comparaison avec celles obtenues en micro-luminescence.

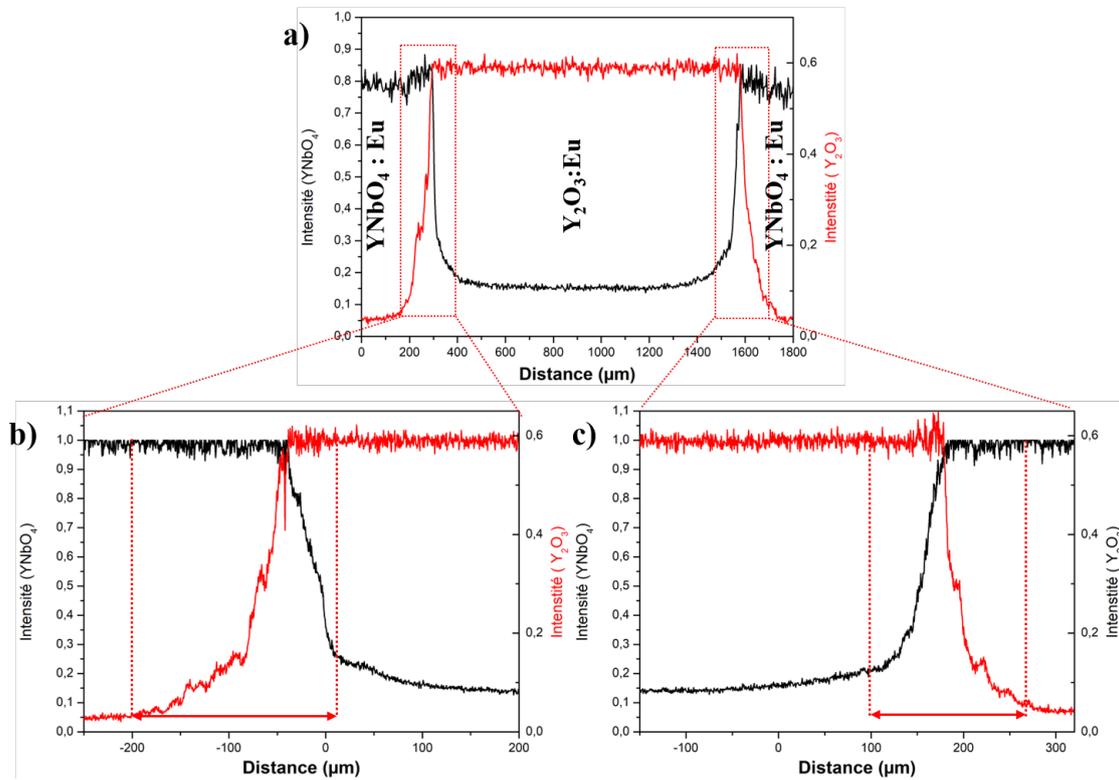


FIGURE 3.33: Intensités des raies correspondant aux phases YNbO_4 et Y_2O_3 , a) sur toute l'épaisseur de la pastille $\text{YNbO}_4/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YNbO}_4$ et b) et c) au niveau des interfaces supérieure et inférieure.

Les résultats de micro-luminescence de la pastille $\text{YNbO}_4/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YNbO}_4$ sont présentés sur la figure 3.33. Ici la diffusion du Nb n'est pas observée dans le cœur de l'échantillon, car seul le signal de la phase Y_2O_3 est visible (le fait que le signal ne soit pas à 0 vient du fait que les bandes de Y_2O_3 et YNbO_4 se recouvrent et forment donc une ligne de base). La phase YNbO_4 est une phase très stable. Cependant, aux interfaces, un mélange des deux signaux est visible, qui correspond probablement à un mélange des deux phases. Pour cette pastille, la zone d'interface est plus large en haut qu'en bas. Cela pourrait correspondre à l'effet d'une température plus élevée dans la partie supérieure de l'échantillon, menant à une zone d'inter-diffusion plus étendue, sans qu'il y ait eu réaction en raison de la stabilité des phases.

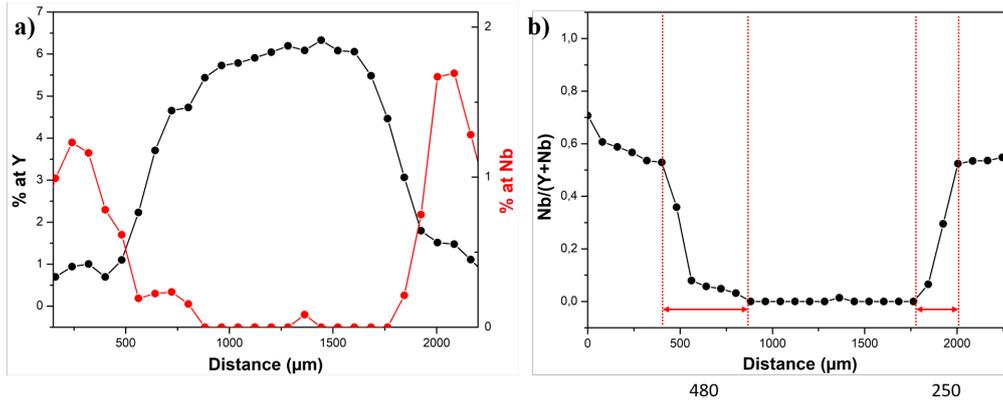


FIGURE 3.34: a) Pourcentages atomiques d'yttrium et de niobium et b) taux de niobium le long d'une section de la pastille $\text{YNbO}_4/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YNbO}_4$ (le haut de la pastille est à gauche, le bas à droite).

Comme pour l'échantillon précédent, une analyse XPS a été menée. Les zones supérieures et inférieures de la pastille présentent un rapport cationique d'environ 50%, ce qui correspond bien à la phase YNbO_4 . La variation du taux de niobium le long de l'épaisseur de la pastille permet de montrer qu'il y a bien une zone de transition au niveau des interfaces et que l'interface la plus large est située en haut.

Enfin, pour la pastille $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YNbO}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$, l'étendue des zones interfaciales apparaît identique, le signal des deux phases est mélangé et il n'y a pas eu de réaction comme pour la pastille précédente.

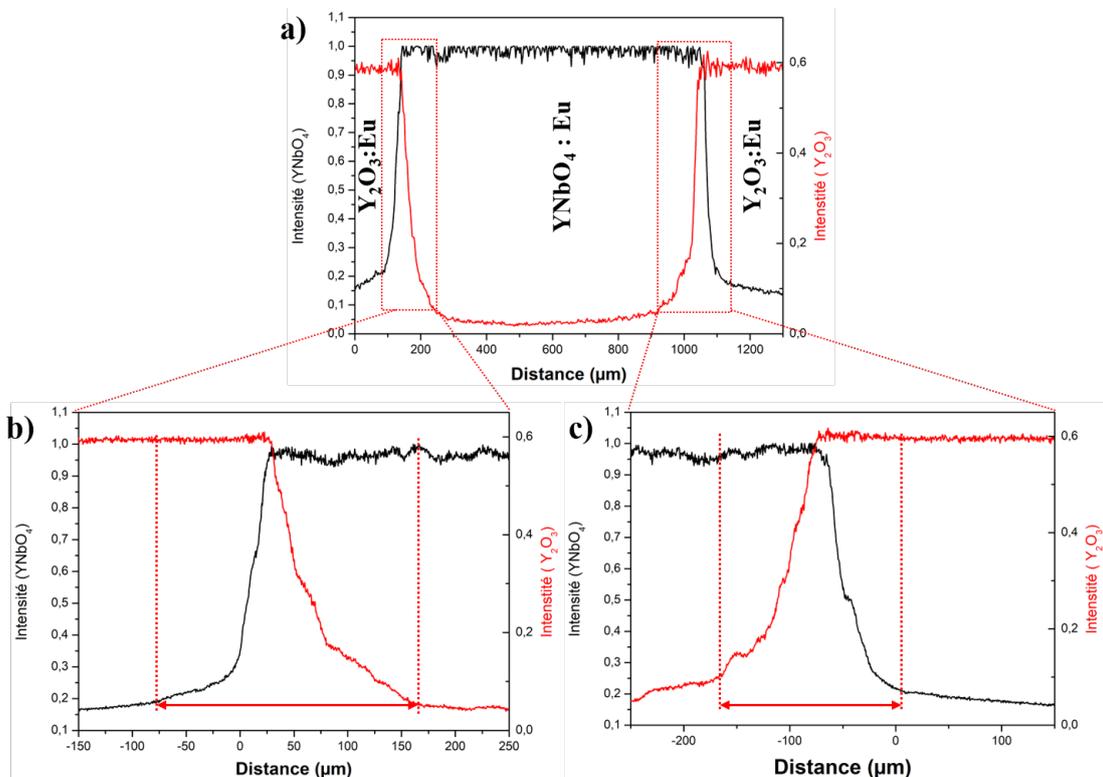


FIGURE 3.35: Intensités des raies correspondant aux phases Y_2O_3 et YNbO_4 , a) sur toute l'épaisseur de la pastille $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YNbO}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ et b) et c) au niveau des interfaces supérieure et inférieure.

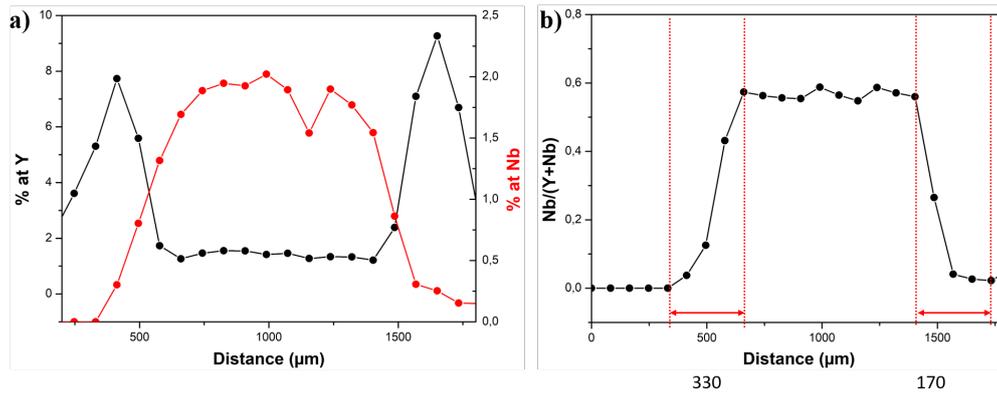


FIGURE 3.36: a) Pourcentages atomiques d'yttrium et de niobium et b) taux de niobium le long d'une section de la pastille $Y_2O_3/YNbO_4/Y_2O_3$ (le haut de la pastille est à gauche, le bas à droite).

Les analyses XPS, donnent au centre de la pastille un rapport cationique de Nb d'environ 50% correspondant à $YNbO_4$. Les zones de transition de 0 à 50% de Nb sont de largeur équivalente des deux cotés.

Les résultats de micro-luminescence de deux autres pastilles « sandwich » ($Y_2O_3/Y_3NbO_7/Y_2O_3$ et $YNbO_4/Y_3NbO_7/YNbO_4$) sont présentés en annexe A4. Les largeurs des zones interfaciales ont également été mesurées. Le tableau 3.2 rassemble toutes les largeurs estimées des interfaces des différentes pastilles avec les deux techniques utilisées. Malgré des écarts importants entre les résultats trouvés en micro-luminescence et en XPS (en raison de la mauvaise résolution latérale), ils suivent la même tendance. Il y a bien selon les échantillons, des différences de largeurs de zones interfaciales, qui peuvent être associées au sens du courant. Ceci va dans le même sens que ce qui a été observé pour les pastilles de Y_3NbO_7 (paragraphe 3.3.2).

TABLE 3.2: Largeurs des interfaces des différentes pastilles multi-couches.

Y_2O_3	$YNbO_4$	Y_2O_3	Y_2O_3	$YNbO_4$
150 μm	250 μm	210 μm	350 μm	160 μm
Nb_2O_5	Y_2O_3	$YNbO_4$	Y_3NbO_7	Y_3NbO_7
100 μm	170 μm	200 μm	270 μm	150 μm
Y_2O_3	$YNbO_4$	Y_2O_3	Y_2O_3	$YNbO_4$

Cependant, il est difficile de déterminer précisément les raisons de ces phénomènes. Une des causes déjà évoquée serait une température plus élevée sur la partie supérieure. Toutefois, pour la pastille $Y_2O_3/YNbO_4/Y_2O_3$ le phénomène n'intervient pas. Cela pourrait être dû au fait que la partie Y_2O_3 , en haut, est plus épaisse que pour les autres pastilles (Fig. 3.29). Dans le cas de la pastille $YNbO_4/Y_3NbO_7/YNbO_4$, le phénomène n'est pas visible non plus. Il se pourrait que la phase $YNbO_4$, étant très stable, ne réagisse

pas. Enfin une autre hypothèse implique la présence de Nb +IV stabilisé par l'atmosphère réductrice et qui aurait un coefficient de diffusion plus important que le Nb +V. Cela implique seulement les phases Y_3NbO_7 et Nb_2O_5 . Ainsi dans la partie supérieure de la pastille, à température plus élevée, le taux de niobium réduit serait plus important et la mobilité augmentée. Cela est cohérent pour les pastilles $Y_2O_3/Nb_2O_5/Y_2O_3$ et $Y_2O_3/Y_3NbO_7/Y_2O_3$. Les autres pastilles impliquent la phase $YNbO_4$ dans laquelle le niobium est peu susceptible de se réduire.

L'hypothèse que nous proposons ici est celle selon laquelle, dans le cas d'un matériau non conducteur, l'accumulation de charge au niveau du haut de l'échantillon mène à une augmentation de la température et donc de la mobilité des espèces par rapport à la partie basse, l'intensité du phénomène étant à moduler avec la stabilité des phases impliquées. Une hétérogénéité de compositions selon l'axe vertical de la pastille est observée. Une étude similaire pourrait être menée sur le rayon de la pastille. En effet des gradients de température importants existent entre les parois du moule et le centre de la pastille [108], susceptibles de provoquer des hétérogénéités de composition radiale.

Cette étude est préliminaire et des caractérisations plus adaptées comme la microsonde de Castaing ou la spectroscopie nano-Auger avec un pas plus fin d'analyse ou une mesure réellement quantitative pourraient permettre d'approfondir la compréhension des phénomènes observés. D'autres combinaisons de phases et l'étude de l'effet de différents paramètres de frittage SPS tels que les températures et courants, les temps de palier et les rampes de montée en température seraient également à considérer. Nous avons cependant montré l'intérêt d'utiliser les phases niobates et une architecture multi-couches pour observer des variations de réactivité et de diffusion d'espèces, probablement liées à l'existence des gradients de température au sein d'un échantillon traité en SPS.

3.4 Conclusion partielle

Ce chapitre avait pour but d'explorer deux techniques de frittage. Le frittage naturel a d'abord été utilisé pour montrer la possibilité de densifier efficacement la poudre synthétisée au premier chapitre. Des densités relatives de plus de 99% ont été atteintes, montrant la possibilité d'obtenir des céramiques transparentes. Durant ces essais une pollution au silicium a été mise en évidence au travers de la présence de précipités visibles en MEB et en micro-luminescence. La nature de ces précipités a été déterminée comme étant le silicate d'yttrium Y_2SiO_5 . Des caractérisations supplémentaires et une étude thermodynamique expliquant l'apparition de ces précipités ont été menées. Cette étude va être soumise pour publication sous le titre : Thermodynamic and experimental approach of the effect of Si on the sintering of Y_3NbO_7 .

La poudre de Y_3NbO_7 a ensuite été frittée par frittage SPS. Il a été confirmé qu'une décomposition de la phase avait lieu sous l'effet du traitement SPS. Une courte étude sur la réactivité des phases niobates a été menée avec le frittage de pastilles à architecture sandwich composées de différentes phases. Elle a démontré que la réactivité entre les phases mises en contact était plus importante sur le haut des pastilles, vraisemblablement soumis à une température plus élevée localement. Des migrations ioniques ont également lieu au sein des pastilles. Ces différents phénomènes mènent à d'importantes hétérogénéités dans les matériaux finaux. La technique SPS n'est donc pas adaptée au frittage de la phase Y_3NbO_7 et ce en raison à la fois du caractère de conducteur ionique du composé mais aussi de la forte réductibilité des ions niobium.

Dans le prochain chapitre nous allons donc nous intéresser à deux autres techniques de frittage, largement utilisées pour la production de céramiques transparentes, le frittage HIP (Hot Isostatic Pressing) et le frittage sous vide. En effet, même si un effet réducteur reste possible le mode de chauffage n'implique pas de circulation de courant.

Chapitre 4

Frittage de céramiques transparentes



Dans cette partie, deux techniques de frittage et de mise en forme ayant permis la production de céramiques transparentes vont être présentées. Tout d'abord, le frittage par pression isostatique à chaud, ou Hot Isostatic Pressing (HIP) est décrit ; c'est un processus en deux temps avec une étape de pré-frittage sous air. En effet, comme évoqué dans le premier chapitre, le pré-frittage est une étape primordiale pour un traitement HIP. Une microstructure adéquate avec une porosité fermée et de nature extra-granulaire doit être obtenue pour que l'effet de la pression soit efficace. L'étape de pré-frittage sous air repose sur les observations et les conditions expérimentales décrites dans le chapitre précédent. Les céramiques transparentes ont ensuite été caractérisées, par des mesures de transmission, de luminescence et de microstructure. Dans une deuxième partie, un traitement de frittage sous vide est présenté. Cette technique a été mise en place au sein du laboratoire ICMCB au cours de ce travail de doctorat. Les différentes étapes allant des choix technologiques au montage réalisé sont décrites.

4.1 Frittage HIP en deux étapes

4.1.1 Premiers essais

4.1.1.1 Mise en forme et pré-frittage

La poudre utilisée est une poudre de Y_3NbO_7 dopée aux ions Ho^{3+} (0,6 %mol) préparée dans des conditions identiques à celle décrites à la fin du chapitre 2. Afin d'obtenir la microstructure souhaitée pour un traitement HIP efficace, des traitements de pré-frittage sous air ont été effectués. Comme évoqué au paragraphe 1.3.2, en général une densification comprise entre 92% et 97% doit être atteinte, le critère principal étant l'élimination des porosités ouvertes interconnectées. En effet, l'application d'une pression isostatique de gaz sur un matériau dans lequel le gaz peut pénétrer ne génère pas de densification [99, 8]. Les caractérisations faites à l'issue des traitements de pré-frittage ont également permis de vérifier que les ions Ho^{3+} ne modifiaient pas le comportement en frittage de la poudre de niobate. Les densités et les microstructures sont identiques à celles des poudres dopées aux ions Eu^{3+} , décrites dans le chapitre précédent. Sur la figure 4.1 sont présentées les microstructures de deux céramiques $Y_3NbO_7 :Ho$ frittées à 1600 °C pendant 4 h et 6 h. Au bout de 6 h, la céramique apparaît très dense, avec seulement quelques porosités intragranulaires et des tailles de grains de l'ordre de plusieurs micromètres. Un temps de palier de 4 h permet de conserver une porosité fermée intergranulaire et des grains de l'ordre du micromètre, pour une densité relative de 95%. Cette durée de palier semble donc plus favorable pour effectuer un frittage HIP. Cette céramique a donc été choisie pour un premier test de traitement HIP.

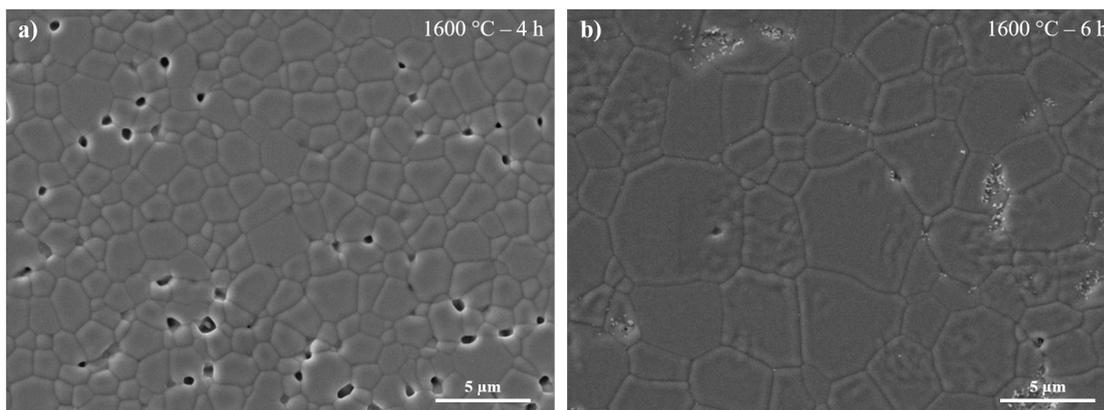


FIGURE 4.1: Micrographies MEB de céramiques Y_3NbO_7 dopées aux ions Ho^{3+} et frittées à $1600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant a) 4 h et b) 6 h.

4.1.1.2 Frittage HIP

Tous les traitements HIP ont été effectués en collaboration avec l'IRCER. Les paramètres expérimentaux fixés pour ce premier essai étaient de $1720\text{ }^\circ\text{C}$ pour la température de palier avec une durée de 1 h et une pression appliquée de 190 MPa. Après frittage HIP, la pastille apparaît fortement réduite (Fig. 4.2a), en partie par l'argon utilisé pour appliquer la pression, qui présente un effet réducteur dans ces conditions mais essentiellement par le CO et CO_2 produits par le résistor. Un cycle de réoxydation de 2 h à $1100\text{ }^\circ\text{C}$, identique à celui utilisé pour les traitements SPS, a ensuite été appliqué à la pastille (Fig. 4.2b). Celle-ci présente alors deux zones d'aspects différents : une zone blanche liée à une forte diffusion de la lumière et une zone translucide jaune, conséquence de l'absorption visible des ions Ho^{3+} . Les spectres de photoluminescence de l'holmium mesurés en micro-luminescence dans les deux zones montrent une réponse identique. La phase $Y_3NbO_7 : Ho$ n'a donc pas été décomposée, la répartition spectrale des ions Ho^{3+} étant celle attendue (*cf.* paragraphe 2.5). Les micrographies MEB révèlent des différences de mi-

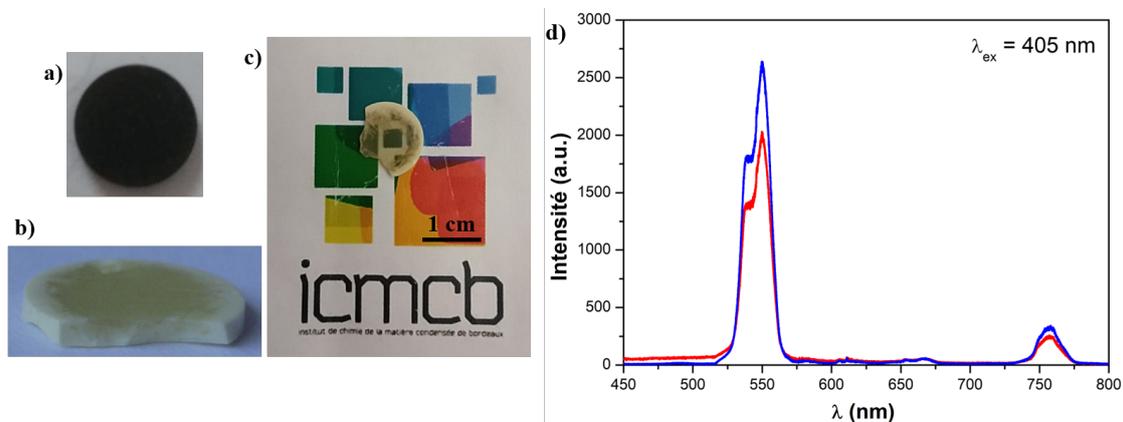


FIGURE 4.2: Photos de la pastille frittée $Y_3NbO_7 : Ho$ a) après le traitement HIP, b) après réoxydation, c) après polissage et d) spectre de luminescence visible d'une zone opaque et d'une zone transparente.

crostructure entre ces deux zones (Fig. 4.3). La partie translucide est totalement densifiée alors que la zone blanche apparait peu densifiée. Cette dernière présente une porosité importante, vraisemblablement ouverte. Le taux d'élimination des porosités ouvertes dans cette zone par le frittage naturel étant insuffisant, le frittage HIP n'a pas eu l'effet escompté. La figure 4.2c, montre que les zones peu densifiées sont situées sur le pourtour et sur le bas de pastille; cela pourrait être attribué au pressage uniaxial du cru non uniforme, qui conduirait à de plus faibles compacités le long des parois des moules de pressage [216, 217]. Ainsi, lors du pré-frittage ces zones n'atteignent pas une densité suffisante. Cependant, ce test montre clairement la possibilité d'obtenir une céramique transparente et donc l'intérêt d'un traitement HIP postérieur à une pré-densification des crus par frittage naturel. Toutefois, l'obtention d'une pièce frittée transparente nécessite une mise en forme du cru la plus homogène possible afin d'obtenir, lors du pré-frittage, une densification suffisante (entre 92% et 97%) dans l'intégralité du volume de la pastille.

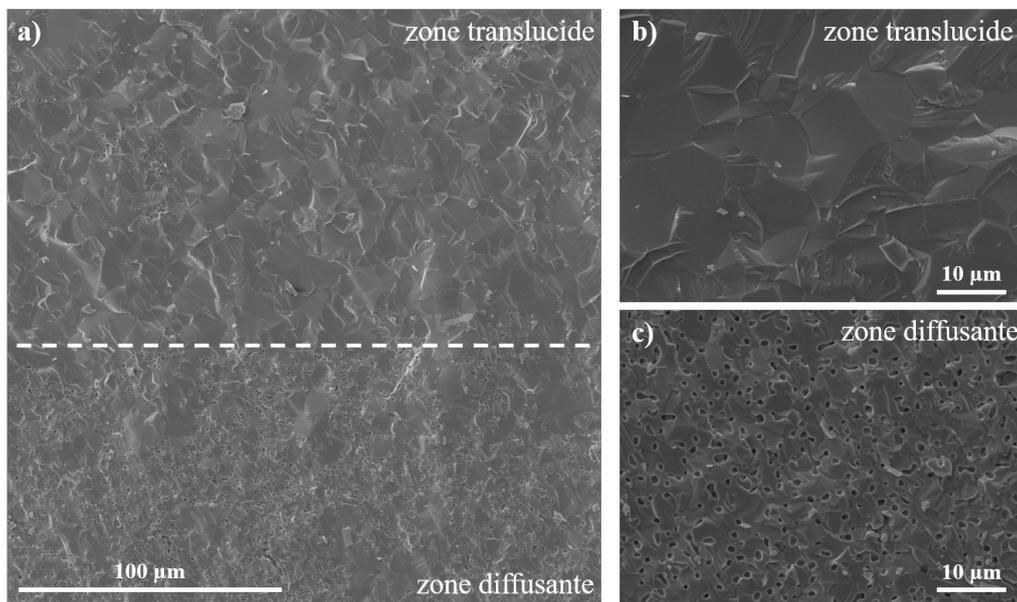


FIGURE 4.3: Micrographie MEB de fracture de la céramique a) en plan large, b) dans la zone translucide et c) dans la zone diffusante.

4.1.2 Étude du frittage HIP

4.1.2.1 Pressage isostatique à froid

Afin d'obtenir un cru compacté de façon homogène, le pressage isostatique à froid (Cold Isostatic Pressing, CIP) a été utilisé (collaboration avec S. Fourcade, ICMCB). La poudre est d'abord compactée par pressage uniaxial à 50 MPa, pression nécessaire pour obtenir et manipuler une pastille mais suffisamment faible pour que le traitement par CIP soit efficace. Les pastilles sont ensuite mises dans des sachets plastiques scellés sous vide. Ceux-ci sont soumis à une pression de 150 MPa dans l'eau. La pression est maintenue

pendant 5 min. A la sortie du traitement, certaines pastilles sont brisées. Les paramètres de compactage de la poudre et la qualité du vide seraient à étudier afin de pouvoir récupérer toutes les pastilles intactes. Il serait également intéressant de considérer l'effet de la pression et des temps de pressage afin d'optimiser au maximum la densité en cru.

4.1.2.2 Présentation des échantillons

Afin d'optimiser chaque cycle HIP, des lots de pastilles ont été traités simultanément. Trois frittages ont été mis en œuvre, à trois températures différentes, 1600 °C, 1650 °C et 1700 °C, avec un temps de palier de 1 h et une pression appliquée de 190 MPa, comme pour le premier essai. Pour chacun des traitements il y avait 6 pastilles, correspondant à deux lots de 3 pastilles, l'un dopé aux ions Ho^{3+} et l'autre Eu^{3+} . Les trois pastilles de chaque lot avaient été pré-frittées à trois temps de palier différents, 2 h, 4 h et 6 h, à 1600 °C, afin d'étudier l'importance du temps de pré-frittage. Un tableau récapitulatif est présenté ci-dessous (Tableau 4.1).

TABLE 4.1: Tableau récapitulatif des échantillons traités en HIP.

Températures du traitement HIP	Dopant	Mise en forme	Cycles de pré-frittage
1600 °C	Eu^{3+}	CIP	1600 °C - 2 h
			1600 °C - 4 h
			1600 °C - 6 h
		Pressage uniaxial	1600 °C - 4 h
	Ho^{3+}	CIP	1600 °C - 2 h
			1600 °C - 4 h
			1600 °C - 6 h
		Pressage uniaxial	1600 °C - 4 h
1650 °C	Eu^{3+}	CIP	1600 °C - 2 h
			1600 °C - 4 h
			1600 °C - 6 h
		Pressage uniaxial	1600 °C - 4 h
	Ho^{3+}	CIP	1600 °C - 2 h
			1600 °C - 4 h
			1600 °C - 6 h
		Pressage uniaxial	1600 °C - 4 h
1700 °C	Eu^{3+}	CIP	1600 °C - 2 h
			1600 °C - 4 h
			1600 °C - 6 h
		Pressage uniaxial	1600 °C - 4 h
	Ho^{3+}	CIP	1600 °C - 2 h
			1600 °C - 4 h
			1600 °C - 6 h
		Pressage uniaxial	1600 °C - 4 h

A la sortie du traitement, les pastilles apparaissent totalement réduites (Fig. 4.4). Un cycle de 2 h à 1100 °C sous flux d' O_2 a été réalisé pour permettre la réoxydation des échantillons. Il faudrait effectuer des mesures de RPE afin de s'assurer de la réoxydation totale des pastilles, ce qui n'a pas pu être fait



FIGURE 4.4: Photographie des pastilles réduites.

dans ce cas. Les pastilles $Y_3NbO_7 :Ho$ réoxydées et polies sont présentées sur la figure 4.5. Toutes les pastilles obtenues présentent une transparence apparente, les objets placés derrière sont distinctement visibles.

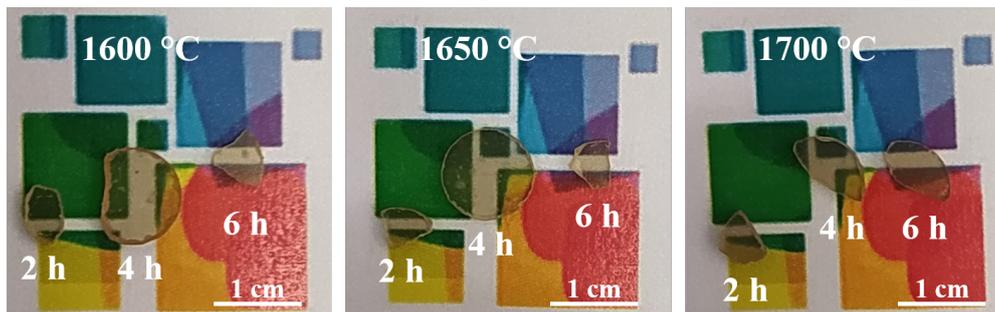


FIGURE 4.5: Photographies des pastilles ré-oxydées, préparées par CIP et dopées au ions Ho^{3+} .

Dans chaque lot de frittage, des pastilles compactées uniquement par pressage uniaxial étaient également présentes, afin de vérifier si les hétérogénéités présentes lors du premier essai étaient liées à cette étape. Une photo de trois de ces pastilles est présentée sur la figure 4.6a. Les hétérogénéités observées lors du premier test ne sont pas présentes. Toutefois, certaines de ces pastilles se sont brisées lors de la réoxydation, ce qui est révélateur de fortes tensions et hétérogénéités dans le matériau. Parmi ces échantillons, une des pastilles est intacte et translucide, cela confirme le manque de reproductibilité associé au pressage uniaxial et la nécessité de travailler sur cette étape dans le futur. L'état d'agrégation de la poudre semble également varier selon les lots. Par exemple, la pastille présentée en b sur la figure 4.6, a été préparée en CIP mais elle présente des zones fortement diffusantes visibles à l'œil nu. Ces zones sont probablement issues d'agrégats résiduels dans la poudre initiale, et qui conduisent à une mauvaise compaction ensuite. Le contrôle de l'état d'agglomération de la poudre à l'issue de la synthèse est primordial et devra être mené dans le futur afin d'assurer la reproductibilité des étapes de mise en forme.

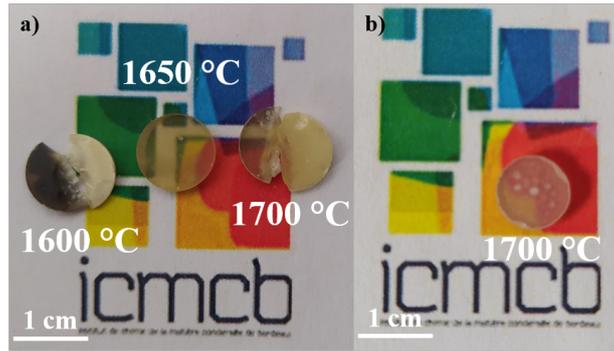


FIGURE 4.6: Photographies de pastilles a) non préparées en CIP et b) préparées en CIP mais présentant des défauts.

4.1.2.3 Caractérisations microstructurales

La densité des pastilles n'a pas pu être mesurée en raison de leur taille trop faible, ce qui ne permet pas d'avoir une précision suffisante pour les mesures par poussée d'Archimède. Toutefois, la microstructure des pastilles transparentes a été observée par MEB après polissage et révélation thermique.

La figure 4.7a illustre la pastille pré-frittée à 1600 °C pendant 2 h, des porosités ouvertes sont présentes ainsi que des arrachements dus au polissage. Le traitement HIP n'a donc pas été efficace dans ces zones. Les pastilles du même lot, pré-frittées pendant 4 h et 6 h, ont été densifiées de manière similaire et ne présentent quasiment plus de porosités. Les porosités ouvertes ont été éliminées par un pré-frittage suffisamment long et le traitement HIP a pu être efficace sur l'ensemble du matériau. La taille moyenne des grains est de 3,2 μm pour ce lot. Les pastilles frittées en HIP à des températures supérieures à 1600 °C (Fig. 4.7 d et e) présentent une densification proche de 100%. Des porosités résiduelles intragranulaires sont visibles. Ces porosités sont de tailles supérieures à celle présentes pour le frittage HIP à 1600 °C. La taille moyenne de grains est respectivement de 5,6 et 9,3 μm à 1650 et 1700 °C.

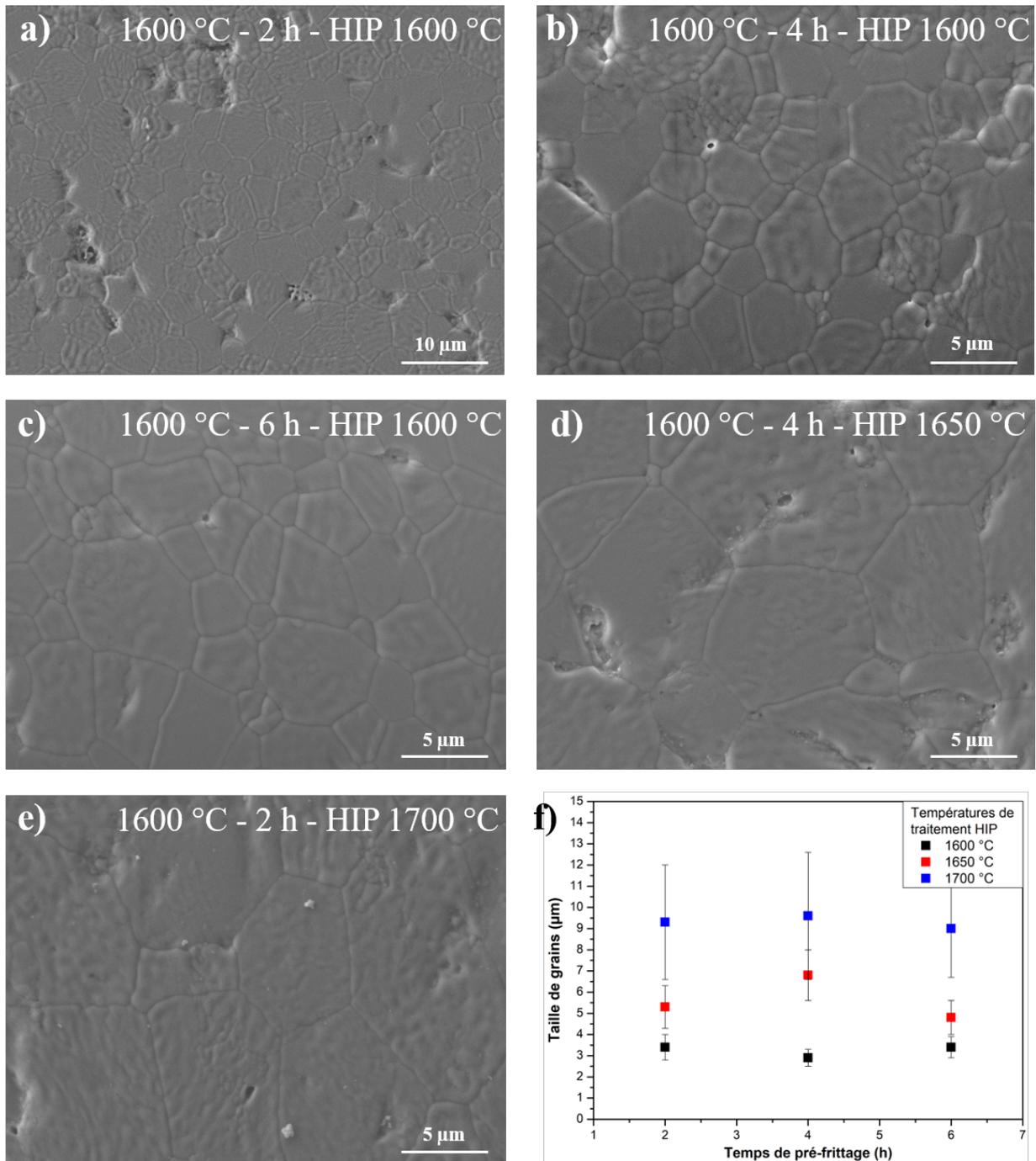


FIGURE 4.7: a) à e) Micrographies MEB de différentes céramiques pré-frittées à 1600 °C et à différents temps de palier et frittées en HIP à différentes températures et f) tailles moyennes des grains dans ces céramiques.

4.1.2.4 Mesure de l'indice de réfraction

L'obtention d'objets transparents a permis de mesurer l'indice de réfraction de la phase Y_3NbO_7 pour la première fois. L'indice a été obtenu suite à des mesures faites par ellipsométrie, en collaboration avec B. Giroire, T. Girardeau et F. Paumier de l'institut Pprime à Poitiers. Une mesure d'ellipsométrie consiste à envoyer un rayonnement polarisé à différents angles d'incidence sur la surface d'un échantillon. L'ellipsométrie mesure la quantité ρ :

$$\rho = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (8)$$

avec Δ la différence de phase entre le rayonnement incident et le rayonnement réfléchi et Ψ la diminution de l'intensité du champ (Fig. 4.8a)[218].

Une onde polarisée peut être décrite par projection sur les plans orthogonaux p et s comme l'addition de deux ondes planes orthogonales tel que : $\widetilde{E}_x + \widetilde{E}_y = E_{x0}e^{i\delta x} + E_{y0}e^{i\delta y}$ (2) avec x selon le plan p et y selon le plan s. La matrice de Jones permet de décrire le changement de polarisation d'une onde lors de son interaction avec la matière :

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix}_r = \begin{bmatrix} j_{xx} & j_{xy} \\ j_{yx} & j_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix}_i \quad (9)$$

Dans le cas d'un matériau isotrope, l'ellipsométrie mesure le rapport de deux nombres complexe $\frac{\widetilde{r}_p}{\widetilde{r}_s}$ (coefficients de Fresnel) de cette matrice :

$$\begin{bmatrix} E_p \\ E_s \end{bmatrix}_r = \widetilde{r}_s \begin{bmatrix} \frac{\widetilde{r}_p}{\widetilde{r}_s} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{xi} \\ E_{yi} \end{bmatrix}_i \quad (10)$$

L'équation d'ellipsométrie (1) devient donc : $\rho = \tan\Psi e^{i\Delta} = \frac{\widetilde{r}_p}{\widetilde{r}_s} = \frac{r_p}{r_s} e^{i(\delta_p - \delta_s)}$, donc $\tan\Psi = \frac{r_p}{r_s}$ et $\Delta = \delta_p - \delta_s$.

Les équations de Fresnel (5) permettent ensuite de calculer l'indice de réfraction complexe du matériau :

$$\widetilde{r}_s = \frac{\widetilde{n}_i \cos\theta_i - \widetilde{n}_t \cos\theta_t}{\widetilde{n}_i \cos\theta_i + \widetilde{n}_t \cos\theta_t} \quad \text{et} \quad \widetilde{r}_p = \frac{\widetilde{n}_t \cos\theta_i - \widetilde{n}_i \cos\theta_t}{\widetilde{n}_t \cos\theta_i + \widetilde{n}_i \cos\theta_t} \quad (11)$$

L'analyse des données expérimentales utilise le modèle théorique de l'oscillateur général qui permet de prendre en compte la présence d'absorbeur optique dans le domaine de longueurs d'onde considéré. L'affinement se fait par régression sur les valeurs de Δ et Ψ . La réponse du modèle est générée et comparée à la mesure jusqu'à l'obtention d'une erreur quadratique moyenne minimale. La fonction diélectrique du

matériau ($\varepsilon_1, \varepsilon_2$) puis l'indice ($\tilde{n} = n - ik = \sqrt{\varepsilon_1 - i\varepsilon_2}$ (12)) sont extraits de ce modèle (Fig. 4.8b).

Les traitements des données ont été effectués par les chercheurs de l'institut Pprime. La méthode permet de déterminer la valeur de l'indice de réfraction sur l'ensemble de la plage de mesure (300 nm à 8 μm). On obtient finalement pour une céramique dopée aux ions Eu^{3+} un indice de $2,01 \pm 0,01$ à 2 μm et $1,99 \pm 0,01$ à 8 μm pour une céramique dopée aux ions Ho^{3+} . Ces données sont conditionnées à la qualité de la céramique et à la qualité du polissage.

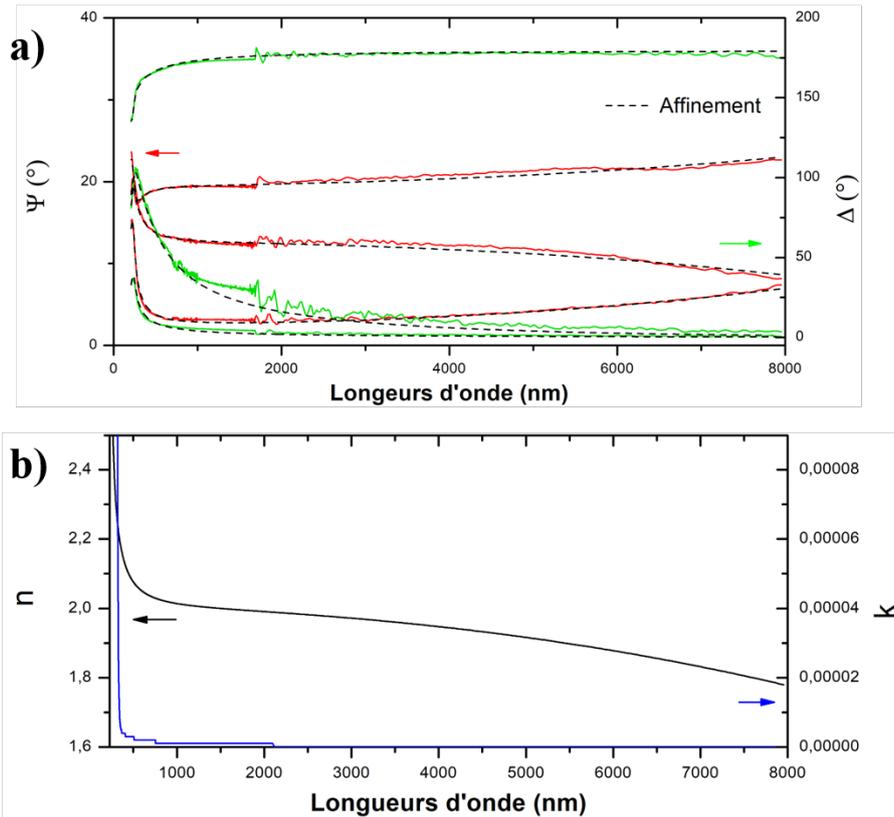


FIGURE 4.8: Dispersion de l'indice de réfraction n et du coefficient d'atténuation k de la phase $\text{Y}_3\text{NbO}_7:\text{Ho}^{3+}$.

4.1.2.5 Mesure de transmission

Les spectres de transmission des pastilles dopées aux ions Ho^{3+} et polies sur les deux faces sont présentés sur la figure 4.9. Comme évoqué au chapitre 1, la transmission maximale dépend de la réflexion spéculaire du matériau et donc de l'indice de réfraction de la phase, tel que :

$$T_{max}(\lambda) = \frac{2n(\lambda)}{(n(\lambda)^2 + 1)} \quad (1)$$

Cette transmission théorique maximale a donc été calculée à partir des mesures expérimentales d'indices de réfraction et reportée sur la figure 4.9

La phase Y_3NbO_7 présente une large fenêtre de transmission. Le seuil de transmission dans l'UV est à 310 nm. Ce seuil correspond au gap optique du composé lié au transfert électronique Nb-O [219, 220]. Il est aussi modulé ici par le front de diffusion lié aux défauts des céramiques. Le seuil de transmission dans l'infrarouge est situé autour de 8 μm , ce qui correspond à la fréquence de coupure due aux énergies de phonons. Les bandes d'absorption détectées autour de 2 μm , 1,2 μm et dans le domaine de visible, sont conformes aux longueurs d'onde d'absorption des ions Ho^{3+} telles que décrites dans le chapitre 2. Aucune absorption additionnelle n'est détectée.

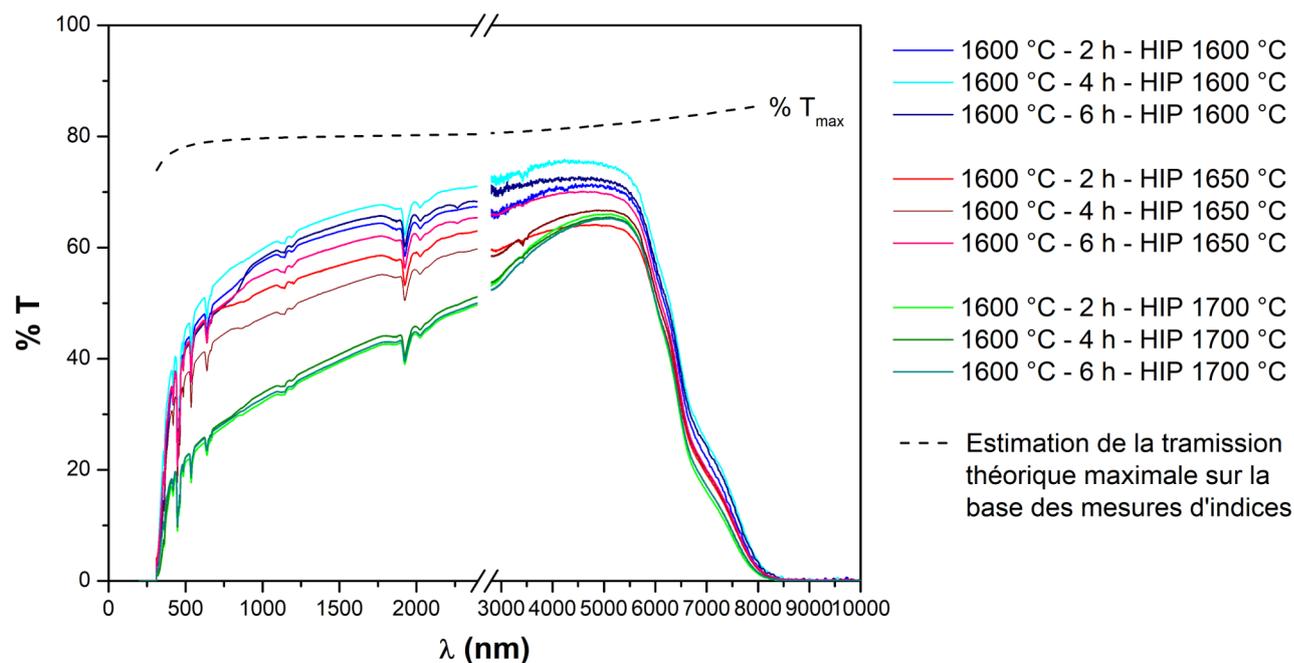


FIGURE 4.9: Spectres de transmission des pastilles frittées en HIP.

Pour les longueurs d'onde voisines de 2 μm , la transmission maximale obtenue est de 69%, pour la pastille pré-frittée pendant 4 h et traitée à 1600 $^{\circ}\text{C}$ en HIP. Cela correspond à 86% de la transmission théorique maximale qui est de 80% à 2 μm . Le lot de pastilles frittées à 1600 $^{\circ}\text{C}$ présente globalement les meilleures transmissions autour de 65% autour de 2 μm . Les lots frittés à des températures supérieures ont des valeurs de transmission plus faibles, situées entre 50 et 60% pour le lot fritté à 1650 $^{\circ}\text{C}$ et autour de 45% pour le lot fritté à 1700 $^{\circ}\text{C}$.

Ces observations sont en accord avec les caractérisations microstructurales effectuées plus haut. En effet, la qualité de transmission des céramiques diminue avec l'augmentation de la taille des grains et des pores, c'est-à-dire avec l'augmentation de la température de frittage HIP. Les phénomènes de diffusion augmentent donc avec la température. Le temps de palier de pré-frittage semble influencer en moindre mesure. Pour les lots frittés à 1600 $^{\circ}\text{C}$ et 1700 $^{\circ}\text{C}$, les échantillons pré-frittés pendant 2 h présentent les transmissions les plus faibles de leur lot respectif, en raison de leurs densifications insuffisantes à l'issue

du pré-frittage. Cependant les écarts sont faibles et ces observations ne sont pas valables pour le lot fritté à 1650 °C. Les variations de transmission et de tailles de grains au sein d'un même lot de pré-frittage sont sûrement imputables à un manque de reproductibilité des compactations et donc des densification à l'issue du pré-frittage.

4.1.2.6 Caractérisations par micro-luminescence

Le dopage d'une matrice par d'autres ions, pour apporter des propriétés de luminescence par exemple, peut provoquer un phénomène de ségrégation. Ce phénomène a été notamment illustré par Zhao *et al.* [51, 221] avec la ségrégation d'ions Nd^{3+} ou Ce^{3+} aux joints de grains. Cette mauvaise homogénéisation de la concentration en dopant peut nuire aux propriétés optiques.

Des mesures de micro-luminescence ont été effectuées sur une pastille dopée aux ions Eu^{3+} et traitée à 1700 °C en HIP, afin d'observer d'éventuelles décompositions ou des ségrégations d'ions luminescents. La figure 4.10a montre un spectre global d'une pastille frittée en HIP ; seuls les pics relatifs à la phase Y_3NbO_7 sont présents. Aucune décomposition n'étant détectée, ce frittage HIP apparaît donc propice à l'obtention d'un taux élevé de transmission.

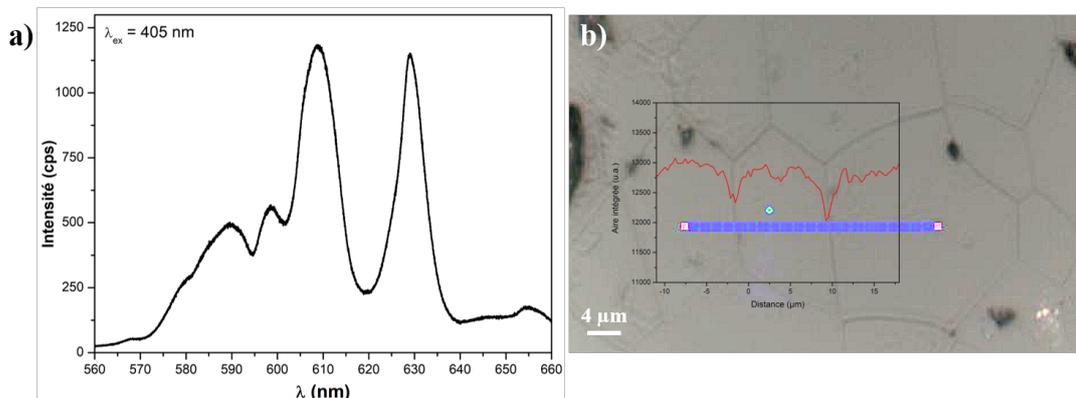


FIGURE 4.10: a) Spectre de luminescence de la pastille pré-frittée à 1600 °C, 4h et frittée à 1700 °C en HIP et b) superposition de l'intégrale de l'intensité sur l'image optique correspondante.

La luminescence de la pastille a été mesurée sur une ligne traversant plusieurs joints de grains (Fig. 4.10b). La courbe rouge représente l'aire intégrée des spectres correspondant aux différents points de la ligne. La diminution de l'intensité au niveau des joints de grains peut être attribuée à un effet de topologie de surface. S'il y avait une ségrégation d'ions Eu^{3+} aux joints de grains, l'intensité de luminescence aurait augmentée ou à minima aurait compensé les effets de topologie [51]. Cette analyse montre que les ions Eu^{3+} sont toujours répartis de façon homogène dans la pastille. Il en est probablement de même pour le dopage aux ions Ho^{3+} car leur rayon ionique est identique au rayon de Y^{3+} ($r_{\text{Y}^{3+}} = 1,015 \text{ \AA}$, $r_{\text{Eu}^{3+}} = 1,07 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Ho}^{3+}} = 1,015 \text{ \AA}$ [198]).

4.1.2.7 Caractérisations spectroscopiques

Les spectres de luminescence autour de 2 μm ont été mesurés pour les pastilles pré-frittées 4 h à 1600 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 4.11a). L'augmentation de cristallinité due au frittage permet de mieux discriminer les différentes bandes d'émission comparativement aux mesures effectuées sur poudre (*cf.* paragraphe 2.5). Le maximum d'émission se trouve à 2,02 μm . L'intensité est maximale pour les pastilles frittées à 1650 $^{\circ}\text{C}$ et à 1700 $^{\circ}\text{C}$, en raison de leur cristallinité plus élevée.

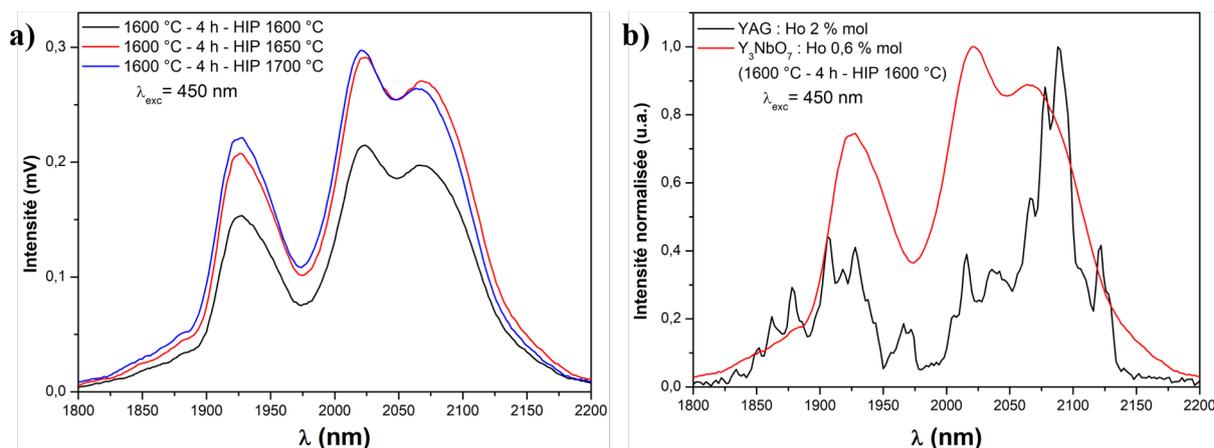


FIGURE 4.11: Spectres de photoluminescence a) des pastilles $\text{Y}_3\text{NbO}_7:\text{Ho}$ frittées en HIP et b) comparaison avec le YAG :Ho.

Sur la figure 4.11b est présentée une comparaison de l'émission normalisée de photoluminescence des ions Ho^{3+} dans le composé Y_3NbO_7 et dans le YAG. Ce dernier matériau a été fabriqué à l'IRCER dans le cadre de la thèse de L. Viers. Le maximum d'émission pour le YAG est décalé de près de 70 nm par rapport au niobate. Les différents niveaux d'émission de l' Ho^{3+} dans le YAG sont bien discriminés et le spectre apparaît plus structuré que celui de Y_3NbO_7 qui présente un élargissement notable des bandes d'émission. Les largeurs effectives d'émission $\Delta\lambda_{eff}$ (*cf.* paragraphe 2.5, équation (5)) peuvent à présent être comparées sur ces échantillons céramiques. Elles sont de 170 nm pour la phase niobate contre 88 nm pour le YAG. Cet élargissement est aussi visible sur les raies d'absorption dont les maxima sont à 1925 nm pour le niobate et 1906 nm pour le YAG (Fig. 4.12), soit près de 19 nm de décalage. Comme évoqué précédemment, cet accroissement de la largeur de la bande spectrale peut être favorable au pompage, à une augmentation de l'accordabilité et à la réduction de la durée d'une impulsion ($\Delta\lambda\Delta t \geq \text{constante}$) [201].

Sur la base des résultats expérimentaux enregistrés sur ces premiers échantillons, les sections efficaces ont été calculées pour la première fois sur une céramique de composition $\text{Y}_3\text{NbO}_7:\text{Ho}$. Pour ce faire, un spectre d'absorbance théorique a été calculé à partir du spectre expérimental en extrapolant les valeurs d'absorbance pour une céramique transmettant au maximum de la transmission théorique. Ce sont des

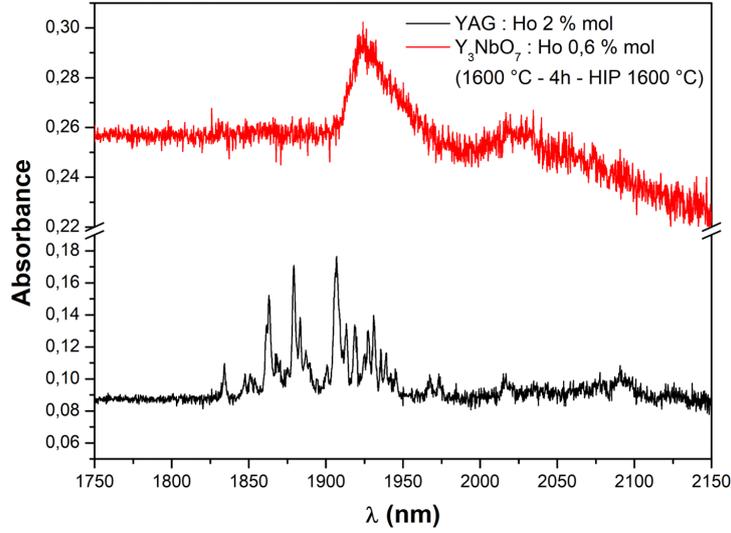


FIGURE 4.12: Spectres d'absorbance autour de 2 μm des céramiques transparentes de $\text{Y}_3\text{NbO}_7:\text{Ho}$ et de $\text{YAG}:\text{Ho}$.

calculs préliminaires afin d'avoir une première idée des propriétés LASER de ce composé. Les valeurs données sont donc des ordres de grandeurs. Le calcul de σ_{abs} est le suivant :

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{\alpha}{N} = \frac{\ln(10) DO(\lambda)}{Nl} \quad (13)$$

avec α le coefficient d'absorption (cm^{-1}), N la concentration en ions (ici 0,64 %mol soit $1,24 \cdot 10^{20}$ ions/ cm^3), DO la densité optique (ou absorbance), l l'épaisseur de l'échantillon (ici 0,7 mm) [201]. Le maximum de σ_{abs} est de $4 \cdot 10^{-20}$ cm^2/ion à 1925 nm (Fig. 4.13a), soit un coefficient d'absorption α de 5 cm^{-1} . A titre de comparaison, dans la littérature, pour une céramique $\text{YAG}:\text{Ho}$ une valeur du maximum de $1,3 \text{ cm}^{-1}$ à 1907 nm est mentionnée soit $0,7 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{ion}$ (pour une concentration de 1,5 %mol soit $2,1 \cdot 10^{20}$ ions/ cm^3) [222]. La céramique de YAG produite à l'IRCER indique une valeur maximale de $2,4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{ion}$ soit $6,7 \text{ cm}^{-1}$ (pour une concentration de 2 %mol soit $2,8 \cdot 10^{20}$ ions/ cm^3).

La durée de vie τ_{rad} de la transition ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ a pu être calculée à partir des valeurs de section efficace d'absorption et de la mesure expérimentale de l'indice de réfraction selon la relation :

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{G_f}{G_e} \frac{8\pi c n^2}{\bar{\lambda}^4} \int_0^\infty \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (14)$$

avec G_f et G_e la dégénérescence des niveaux 5I_8 ($=17$) et 5I_7 ($=15$), c la vitesse de la lumière, n l'indice de réfraction et $\bar{\lambda}$ la longueur d'onde médiane d'émission (correspondant à la moitié de l'intégrale du spectre d'intensité d'émission ici obtenue à 2026 nm) [201]. La durée de vie est estimée à 0,4 ms pour le composé $\text{Y}_3\text{NbO}_7:\text{Ho}$. Dans la littérature, pour une céramique de $\text{YAG}:\text{Ho}$ une valeur de 8 ms est

reportée [223]. Les calculs effectués sur le YAG de l'IRCER donne une valeur de 1,25 ms.

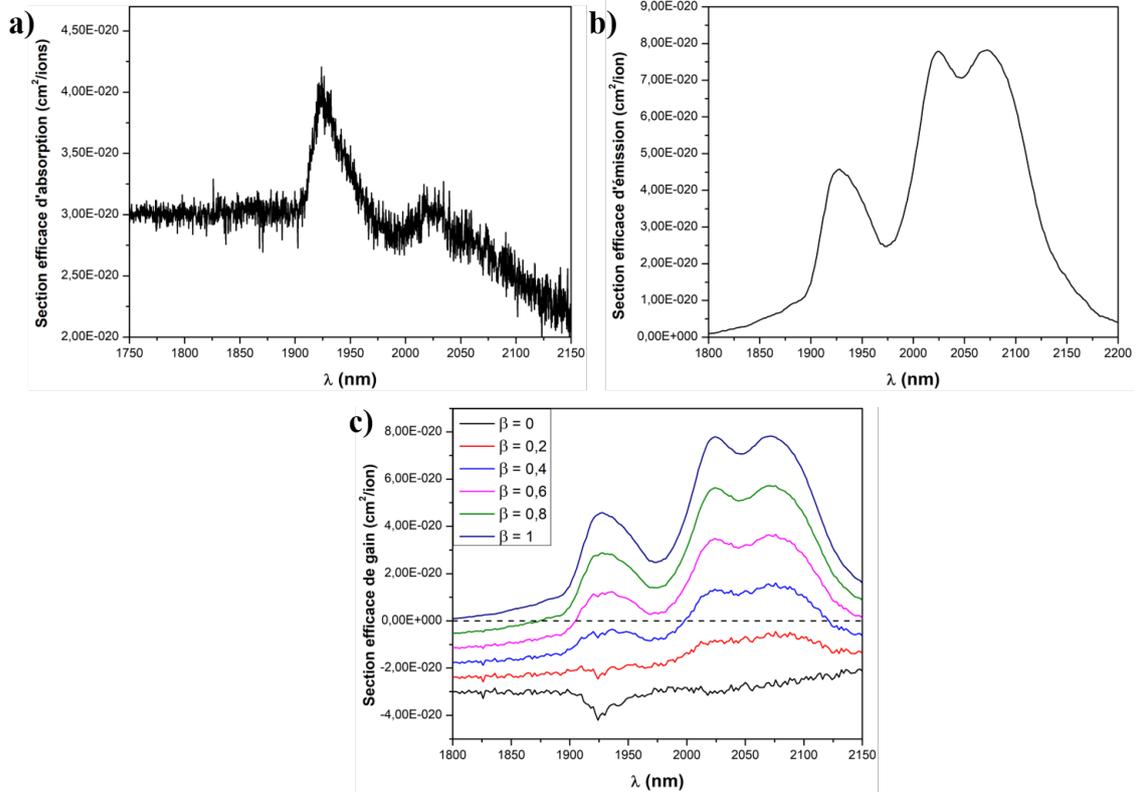


FIGURE 4.13: a) Spectre de section efficace d'absorption (attendue pour une céramique de Y_3NbO_7 à la transmission maximale), b) spectre de section efficace d'émission et c) spectre de sections efficaces de gains.

La section efficace d'émission a ensuite été calculée par la méthode de Füchtbauer-Laudenburg à partir du spectre d'émission de la céramique (Fig. 4.13b) [201]. La relation est la suivante :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^4}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \frac{I(\lambda)}{\int_0^\infty I(\lambda) d\lambda} \quad (15)$$

avec τ_{rad} calculé précédemment et $I(\lambda)$ l'intensité du spectre d'émission expérimental (Fig. 4.11a). La section efficace d'émission possède deux maxima à 2024 et 2070 nm. Elle est de $7,8 \cdot 10^{-20}$ cm²/ion. Dans la littérature une valeur de $1,1 \cdot 10^{-20}$ cm²/ion à 2090 nm est trouvée pour une céramique de YAG :Ho [224]. Rappelons que le calcul de σ_{em} dépend fortement du τ_{rad} . Le calcul effectué ici surestime vraisemblablement cette donnée dans nos matériaux en raison des approximations faites sur les calculs de σ_{abs} .

Finalement la section efficace de gain a été calculée à partir de la relation [201] :

$$\sigma_g(\lambda) = \beta \sigma_{em}(\lambda) - (1 - \beta) \sigma_{abs}(\lambda) \quad (16)$$

avec $\beta = \frac{N_2}{N_1}$ le taux d'inversion. Les sections efficaces de gains sont donc tracées pour plusieurs valeurs de β , comprises entre 0 et 1 (Fig. 4.13c). Une section efficace de gain positive est obtenue à partir d'un taux d'inversion de 40% pour la céramique $Y_3NbO_7 :Ho$. Cette valeur sera à recalculer sur des céramiques de meilleure qualité. Pour le YAG :Ho, des valeurs de 15% sont reportées dans la littérature [224, 225].

Conclusion intermédiaire

Les traitements de frittage HIP ont permis l'obtention de céramiques transparentes. Une transmission maximale de 69% à 2 μm a été mesurée pour une céramique pré-frittée à 1600 °C pendant 4 h. Ce chapitre a permis de montrer l'importance du pré-frittage pour l'obtention d'une microstructure adaptée au frittage HIP. En effet, des porosités ouvertes ou une croissance granulaire trop importante nuisent à la transparence. Il a également été montré l'utilité d'une compaction par CIP afin d'obtenir des pastilles crues plus homogènes. Cependant, afin d'atteindre la transmission maximale théorique, des améliorations doivent être menées sur la poudre et les crus pour éliminer toutes les hétérogénéités, par exemple, en étudiant la mise en suspension des poudres et le coulage avant d'optimiser le traitement CIP. Dans un deuxième temps, un contrôle de la croissance granulaire, afin de limiter la taille moyenne des grains et des pores résiduels permettrait de réduire encore la diffusion. Enfin, le temps de palier du traitement HIP pourra également être augmenté afin d'éliminer les dernières porosités. La variation de la pression pourrait également être étudiée.

De plus, il a été montré une nouvelle fois un élargissement important des bandes d'absorption et d'émission de Ho^{3+} dans le composé Y_3NbO_7 , donnant accès à des domaines de longueurs d'onde plus étendus que ceux du YAG actuellement utilisé au sein de cavité laser à 2 μm . Pour la première fois, l'indice de réfraction de la phase Y_3NbO_7 a également été mesuré. Moyennant les incertitudes, il est de 1,99 à 2 μm . Des premiers calculs de sections efficaces d'émission et d'absorption ont aussi permis d'obtenir une première estimation des propriétés des céramiques de $Y_3NbO_7 :Ho$ en vu de tests LASER.

4.2 Frittage sous vide

4.2.1 Développement du four

Un dispositif de traitement thermique comprenant un four sous vide a été développé à l'ICMCB en collaboration avec A. Fargues. Il est présenté sur la figure 4.14a. Le système de chauffage est une spire d'induction rétro-contrôlée par un Eurotherm. La température est mesurée par un pyromètre optique. Le platine a été choisi comme élément constitutif du creuset car il couple avec l'inducteur et permet donc de chauffer la pastille par conduction. L'enceinte consiste en un tube de quartz (Fig. 4.14b) relié en bas à un système de pompage sous vide secondaire et connecté en haut à une boîte à gants. La boîte est sous air sec, le but étant d'avoir une atmosphère contrôlée de synthèse de matériaux en particulier vis-à-vis de l'humidité. L'intérêt de cette atmosphère est de réduire au maximum la présence de groupements hydroxyle dans les matériaux pour optimiser la transmission dans l'infrarouge notamment à $3 \mu\text{m}$, zone d'absorption des groupements OH.

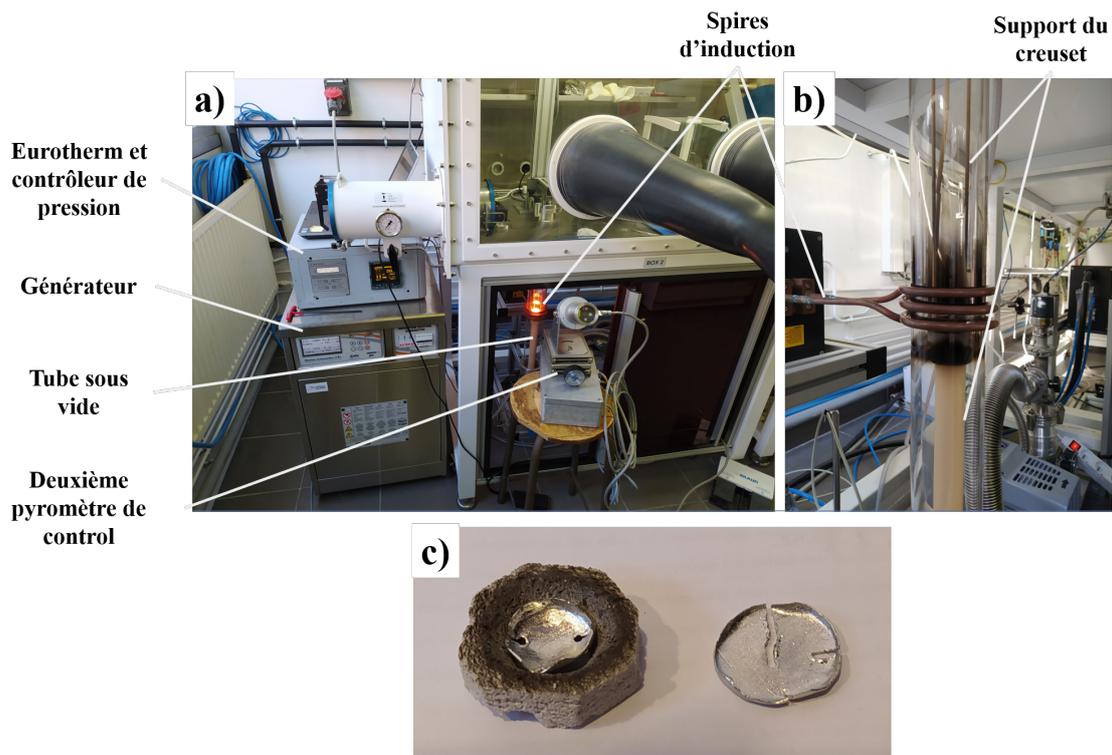


FIGURE 4.14: Photographies a) du dispositif de traitement sous vide, b) du tube sous vide et des spires d'induction après un traitement et c) du creuset et du couvercle après un traitement.

Le développement de ce système a nécessité de relever un certain nombre de défis techniques, la principale difficulté étant le contrôle de la température. En effet, le contrôle par contact avec un thermocouple n'a pas été retenu car il pourrait y avoir couplage avec l'inducteur et le maintien du vide rend difficile le

passage d'un thermocouple. Nous avons donc choisi de contrôler la température par un pyromètre associé au générateur et pointant le dessous du creuset. Ce pyromètre a été calibré avec un deuxième pyromètre bichromatique. Cependant la mesure comporte de larges incertitudes. Le signal est mesuré à travers le tube de quartz, ce qui peut engendrer des pertes. De plus, un dépôt de platine apparaît sur les parois du tube lors des tests menés aux températures les plus élevées. En effet, le vide poussé (de l'ordre de 10^{-6} Torr) abaisse la pression de vapeur saturante du platine. En outre, la méthode de chauffage par induction dépend de la répartition des courants induits dans le volume du creuset et donc de la géométrie du système. Or durant le frittage, celui-ci évolue (retrait de la pastille, évaporation partielle du creuset) ce qui peut se traduire par des variations importantes de température allant jusqu'à la création de points chauds, susceptible de faire fluer ou même fondre le creuset (Fig. 4.14c). Ces premiers essais de traitement thermique étaient donc difficilement reproductibles et le travail sur l'optimisation du four est toujours en cours. Toutefois, un résultat encourageant a été obtenu et permet une première comparaison avec les frittages HIP.

4.2.2 Présentation d'un essai de frittage sous vide

Les frittages ont été réalisés en une seule étape. Ici les crus sont traités directement, sans pré-frittage. Le traitement sous vide permet d'éliminer complètement les gaz contenus dans la poudre, l'élimination des porosités ne dépendant alors pas de la solubilité des gaz dans l'échantillon [66].

L'essai a été effectué en plaçant deux pastilles de la poudre Y_3NbO_7 dopée aux ions Eu^{3+} dans le creuset. La première a été mise en forme à froid par pressage uniaxial, la seconde était un morceau de pastille issue du CIP. Les paramètres utilisés pour le CIP étaient les mêmes que précédemment (*cf.* paragraphe 4.1.2.1). Le tube était placé sous un vide de 10^{-5} mbar (7.10^{-6} Torr). La vitesse de montée en température était de 10 °C/min pour une température visée de 1600 °C (l'incertitude est estimée à ± 100 °C). La température a été maintenue pendant 4 h puis la descente a été réalisée à environ 100 °C/min. A la sortie, les pastilles étaient recouvertes d'une couche de platine (Fig. 4.15a). Cela peut être attribué à la température élevée et au vide poussé qui ont provoqué une évaporation du platine qui s'est déposé sur les pastilles. Les pastilles ont été polies afin d'enlever la couche de platine. Toutefois, le platine pourrait avoir diffusé au sein de la pastille et il serait donc indispensable d'en vérifier la présence ou non par ICP-OES.

La figure 4.15b montre la première pastille pressée à froid uniaxialement après polissage. Elle apparaît réduite et les différences de couleur entre les zones 1 et 2 montre que la réduction n'a pas été homogène, ce qui pourrait correspondre à une température de frittage subie non homogène. Les pastilles ont été ensuite ré-oxydées en utilisant un cycle identique à celui précédemment décrit dans cette étude. La pastille pressée uniaxialement à froid est opaque (Fig. 4.15c) alors que celle mise en forme par CIP est

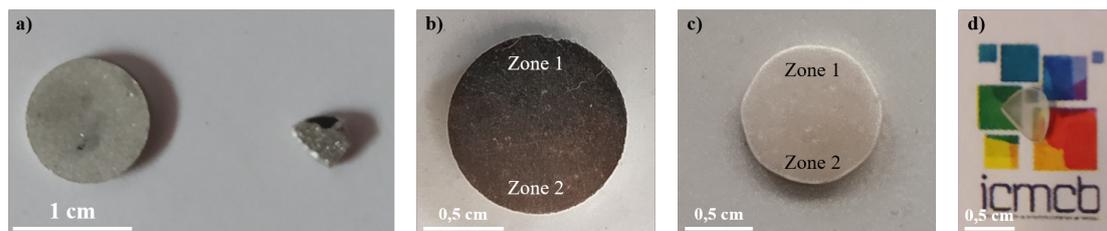


FIGURE 4.15: a) Pastilles à la sortie du four (gauche pressée, droite CIP), b) pastille pressée uniaxialement et polie, c) pastille pressée uniaxialement et ré-oxydée et d) pastille issue du CIP ré-oxydée après polissage.

translucide (Fig. 4.15d) avec un léger voile blanc. Cela montre encore une fois l'importance d'un passage homogène de la poudre lors de la préparation du cru. Il faut également noter que la pièce issue du CIP étant de plus petite taille, les gradients de température dans le volume étaient vraisemblablement plus faibles.

La figure 4.16 présente la microstructure des zones 1 et 2 de la pastille pressée uniaxialement à froid (Fig. 4.15c). La zone 1 qui était plus sombre avant la réoxydation, présente moins de porosité que la zone 2. La taille de grains est également plus élevée, $2,1 \pm 0,4 \mu\text{m}$ pour la zone 1 contre $1,3 \pm 0,2 \mu\text{m}$ pour la zone 2. Cela tend à prouver que la température dans la zone 1 de la pastille était plus élevée que dans la zone 2 lors du frittage.

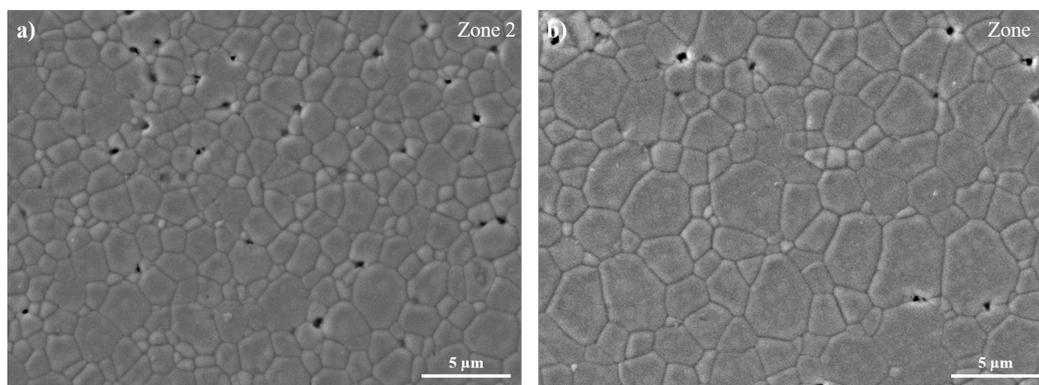


FIGURE 4.16: Micrographies MEB de la pastille pressée uniaxialement à froid et frittée sous vide à $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, a) zone 2 et b) zone 1.

La micrographie MEB du morceau de pastille pressée en CIP (Fig. 4.17), montre effectivement une densification plus importante, ainsi qu'une taille de grain plus élevée ($2,99 \pm 0,5 \mu\text{m}$) que pour la pastille précédente. Cela peut être attribué d'une part à l'amélioration de la compaction du cru et d'autre part à une température de frittage effective plus élevée, correspondant à la consigne de $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ou à une température encore plus élevée. Des porosités résiduelles sont visibles. Un allongement du palier de température pourrait permettre de les éliminer et ainsi améliorer la transparence.

La figure 4.18 présente le spectre de transmission de la pastille CIP polie. Une transmission de 48% est

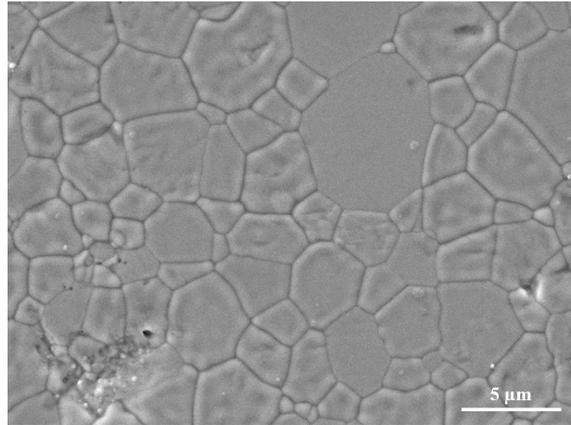


FIGURE 4.17: Micrographie MEB de la pastille CIP.

obtenue autour de 2 μm . Dans le visible, la transmission est de l'ordre de 20%, ce qui est en accord avec la figure 4.15d qui montrait la présence de centres diffusants, associés à la présence de porosités résiduelles (Fig. 4.17).

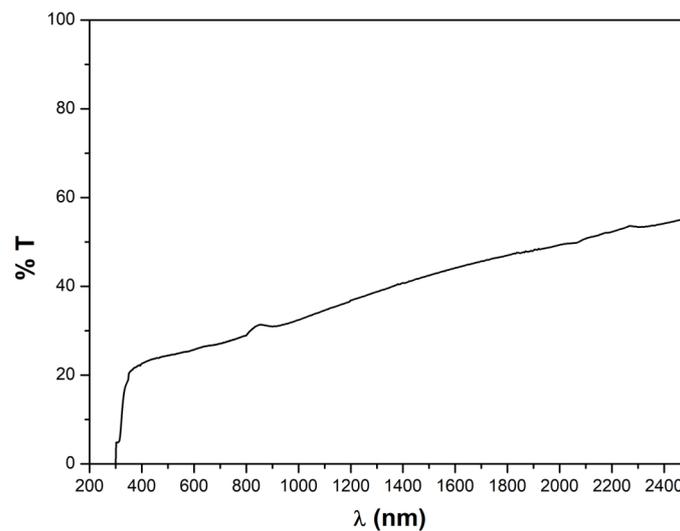


FIGURE 4.18: Spectre de transmission de la pastille CIP frittée sous vide.

D'autres essais de frittage ont été réalisés en augmentant la durée du palier. Toutefois, les densités finales obtenues ont toujours été inférieures à celle du premier essai. Cela est vraisemblablement dû aux difficultés que nous avons rencontrées pour contrôler la température au dessus de 1500 °C. Un autre point technique à résoudre concerne la maîtrise du champ de température dans le creuset. En effet, la variation de la taille des grains au sein de la première pastille (entre les zones 1 et 2) pourrait correspondre à un écart de presque 100 °C, en considérant les résultats observés en frittage naturel. Cependant ces premiers résultats montrent la possibilité d'obtenir des céramiques transparentes de Y_3NbO_7 par frittage sous vide, avec déjà une transmission de 50% dans l'infrarouge. De plus, les traitements sous vide sont plus courts à mettre en place que les frittages HIP (la mise sous vide et la montée en température sont plus rapides) et

ne nécessitent pas de pré-frittage. C'est pourquoi cette technique doit continuer à être explorée et nous travaillons à l'amélioration de ce système.

4.3 Conclusion partielle

L'étude du frittage sous air de Y_3NbO_7 présenté dans le chapitre précédent a permis de déterminer des paramètres de pré-frittage nécessaires pour obtenir la microstructure adéquate à un traitement HIP. Des améliorations pourraient encore être menées en abaissant la température de frittage sous air pour réduire la taille des grains tout en atteignant une densification suffisante. L'importance de l'homogénéité en densité des crus a été mise en évidence et c'est pourquoi des crus ont été préparés par CIP.

Des lots de pastilles ont ensuite été traitées en HIP à trois températures différentes. Ces traitements ont permis l'élaboration de céramiques transparentes de Y_3NbO_7 dopées aux terres rares. Une transmission maximale de 69% à 2 μm est obtenue ce qui correspond à 86% de la transmission maximale théorique. La phase Y_3NbO_7 présente une fenêtre de transmission de 310 nm à 8 μm . La pastille présentant la meilleure transmission a été frittée en HIP à 1600 °C pendant 1 h. Sur les clichés de microstructure, des porosités intergranulaires sont encore visibles. Un traitement plus long pourrait permettre de les éliminer et d'améliorer la transparence, si la croissance granulaire induite n'est pas trop importante. Des additifs pourraient être utilisés pour contrôler cette croissance granulaire.

Sur les échantillons dopés aux ions Ho^{3+} , les mesures d'absorbance ont montré que le maximum de la bande d'absorption de l'holmium est situé à 1925 nm soit un décalage de 19 nm avec le YAG. Les mesures de photoluminescence montrent encore une fois un maximum d'émission à 2,02 μm . Ces mesures spectroscopiques ont encore permis de mettre en évidence l'intérêt de cette phase niobate avec l'élargissement des bandes d'émission et d'absorption, avec un $\Delta\lambda_{eff}$ de 170 nm contre 88 nm pour le YAG. Enfin la dispersion d'indice de la phase a pu être mesurée : l'indice de réfraction de la phase Y_3NbO_7 est estimé à 1,99 à 2 μm . Les calculs de section efficace d'absorption et d'émission indiquent des résultats prometteurs, moyennant les incertitudes liées à la qualité des échantillons.

Des tests préliminaires de traitements sous vide ont également été menés. Ceux-ci ont permis de produire une céramique présentant une transmission de 50% à 2 μm . Le système a été développé au laboratoire et est toujours en cours d'optimisation : l'homogénéisation de la température et le choix du matériau pour le creuset sont encore à l'étude. Cependant ces résultats sont prometteurs car ce procédé de frittage est plus court à mettre en œuvre car il ne nécessite pas de pré-frittage. Le cycle est aussi plus rapide car il n'y a pas de temps de montée en pression, étape très longue en HIP.

Conclusion générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de la recherche des sources pour le moyen infrarouge. Il repose sur le développement des céramiques transparentes considéré comme une solution alternative viable à la production de monocristaux. Comme détaillé dans le chapitre 1, ces objets présentent les avantages suivants : une vitesse de production rapide, la génération de puissances de sortie satisfaisantes grâce notamment à leurs résistances thermique et mécanique et une possibilité de taux de dopage importants, tout en restant homogène. Il a donc été reporté dans la littérature nombre de céramiques transparentes de YAG, LuAG, Y_2O_3 , Lu_2O_3 ... objets issus de travaux portant sur les mêmes compositions chimiques que les monocristaux LASER commerciaux [226, 44]. Le dopage par des ions terres rares tels que l'ytterbium, le néodyme, le thulium, l'holmium ou l'erbium [2], est classiquement utilisé afin d'obtenir des rayonnements LASER infrarouges respectivement à 1028, 1064, 1645, 2016 et 2097 nm . Les conditions de transparence, dont la plus importante est l'élimination des porosités, ainsi que les différentes techniques de frittage permettant d'atteindre ce but ont également été présentées. Une étude bibliographique de la synthèse de niobates a aussi été menée afin d'ouvrir de nouvelles pistes de synthèse du composé Y_3NbO_7 .

Le premier chapitre expérimental a permis d'optimiser la synthèse du niobate d'yttrium Y_3NbO_7 . Des essais en voie solide et en synthèse hydrothermale ont été menés mais c'est finalement la synthèse par coprécipitation qui a été retenue. En effet, celle-ci permet d'obtenir une phase cubique parfaitement pure et de façon reproductible. Ceci a été contrôlé par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman mais aussi par photoluminescence de l'euporium, ion terre rare utilisé en tant que sonde structurale tout au long de l'étude. Différentes solutions précipitantes et différents précurseurs ont été étudiés afin d'obtenir la phase la plus pure et la morphologie la plus adéquate pour le frittage. Cette première étape a permis l'obtention de poudres composées de particules sphériques et peu agrégées. Une étude de broyage a ensuite été menée afin d'optimiser la frittabilité. Enfin, les poudres ont été dopées par des ions Ho^{3+} afin d'étudier leur luminescence dans le domaine de l'infrarouge notamment. Le composé niobate présente une structure fluorine désordonnée, c'est pourquoi sa luminescence est composée de bandes d'émission larges dans le visible, le proche et le moyen infrarouge. Cet élargissement des bandes spectrales ainsi que les nouvelles répartitions spectrales observées comparativement à celle de YAG :Ho [222] ou de Y_2O_3 :Ho [227] valident et renforcent l'intérêt porté à la phase Y_3NbO_7 :Ho. Il a été vérifié que le dopage ne perturbait pas la structure et une concentration d'émission maximale a été déterminée. Des phénomènes de relaxation croisée et d'addition de photons par transfert d'énergie ont également été analysés.

Suite à cette étude, des perspectives d'améliorations sont envisagées, notamment concernant la poudre.

L'étude de broyage pourrait être reprise en considérant des volumes de jarres et donc des masses de poudre plus importantes afin de produire un plus grand nombre de céramiques et des échantillons plus grands pour des essais lasers. Ensuite, la mise en suspension de la poudre pourrait être réalisée afin de mettre en forme les pastilles par coulage en barbotine, l'objectif étant d'améliorer l'homogénéité en cru des pièces. Différents dispersants sont évoqués dans la littérature : l'acide polyacrylique [228], le sulfate d'ammonium [229] ou l'acide citrique [68]; il conviendra de mener les analyses de potentiel zêta et de viscosité afin de déterminer les dispersants, solvants et proportions adéquates pour la poudre Y_3NbO_7 .

Après l'obtention de la poudre, le frittage sous air a été étudié dans le troisième chapitre. Le but était de suivre la densité et la microstructure à différentes températures et différents temps de palier. Cette étude a permis de découvrir une pollution. Tout d'abord des précipités sphériques ont été observés au sein des céramiques. Leur observation par EDS, EDX et micro-luminescence ont permis de conclure que ces précipités étaient formés du composé Y_2SiO_5 . Des mesures d'ICP ont permis de montrer qu'en effet, la poudre de Y_3NbO_7 contenait 1200 ppm de silicium provenant des précurseurs liquides utilisés lors de la coprécipitation. Une étude thermodynamique du diagramme Y_2O_3 - Nb_2O_5 - SiO_2 menée en collaboration avec J. Roger (LCTS, Bordeaux), a permis de comprendre les mécanismes de formation de ces précipités. Ces calculs ont aussi convergé vers la définition du diagramme de phase théorique du binaire Y_2O_3 - Nb_2O_5 , complétant ainsi les diagrammes très partiels jusqu'alors disponibles dans la littérature [168, 161]. Une synthèse de Y_3NbO_7 non polluée a alors été mise en place et le frittage des deux poudres a été comparé par micro-luminescence, DRX et micrographie. Les variations de densités relatives et de taille de grains en fonction de la température et du temps de palier ont été analysées. Pour les deux poudres des densités relatives de plus de 99% ont été obtenues. Le silicium a pour effet d'accélérer la densification par l'apparition d'une phase liquide à température élevée (>1400 °C). Cependant l'apparition des précipités au sein de la céramique empêche une densification totale et l'obtention de la transparence.

Cette connaissance des effets du silicium sur le frittage de Y_3NbO_7 pourrait toutefois permettre d'utiliser cet élément comme additif de frittage. Le silicium sous forme de SiO_2 ou de TEOS est d'ailleurs l'un des additifs les plus utilisés [8, 84, 68, 10, 230] et son effet d'accélération de la densification a été montré dans le cadre de ce travail pour le composé Y_3NbO_7 . Ces additifs sont souvent ajoutés lors de l'étape de broyage afin de les disperser au mieux dans la poudre. La concentration optimale devra cependant être trouvée pour éviter notamment la formation des précipités Y_2SiO_5 .

Des techniques de frittage plus perfectionnées ont ensuite été utilisées afin d'atteindre la densification totale du matériau. Dans un premier temps le frittage SPS a été mis en œuvre, sur les bases des travaux précédents [16]. L'étude de la réoxydation a été menée par RPE grâce au suivi des signaux de Nb^{4+} et Eu^{2+} apparaissant lors de la réduction du composé par le traitement SPS. Le frittage SPSa, en fait,

conduit à une décomposition partielle de la phase Y_3NbO_7 en $YNbO_4$ visible uniquement au niveau de la partie supérieure des pastilles, par rapport au sens du courant appliqué en SPS. De ce fait, différents objets ont été frittés afin d'étudier l'impact du courant imposé et des gradients de température associés au traitement SPS. Des pastilles « sandwich » composées de plusieurs phases de niobium et d'yttrium ont été produites et traitées par SPS. Des effets de diffusions et de réactions aux interfaces ont lieu de manière non symétrique entre le haut et le bas de la pastille. Cependant avant de conclure définitivement sur la répartition des effets du courant et des gradients de température dans les pastilles produites en SPS, il serait nécessaire de prolonger cette étude pour en éprouver la reproductibilité et en analysant d'autres combinaisons de phases. Une caractérisation plus fine par microsonde de Castaing et nano-Augér permettrait d'obtenir des résultats quantitatifs sur les profils de concentration des cations. Il a tout de même été conclu que cette technique de frittage n'était définitivement pas adaptée au composé Y_3NbO_7 .

Le dernier chapitre regroupe les résultats d'obtention de céramiques obtenues à partir des frittages HIP et sous vide. Dans les deux cas, un certain taux de transmission a été enregistré, validant ainsi la faisabilité de préparation du composé Y_3NbO_7 sous forme de céramique transparente. La compaction des crus a d'abord été améliorée avec l'utilisation du pressage CIP. Ensuite une série de frittage par HIP a permis d'obtenir de nombreuses céramiques transparentes en collaboration avec l'IRCER, en mettant en évidence l'importance de l'étape de pré-frittage avec l'élimination des porosités ouvertes. Les spectres de transmission ont révélé une transmission maximale de 69% soit 80% de la transmission théorique maximale autour de 2 μm pour une céramique pré-frittée 4 h à 1600 °C sous air et frittée 1 h à 1600 °C en HIP. L'indice de réfraction de la phase a été mesuré pour la première fois par ellipsométrie : il est de 1,99 autour de 2 μm . Il a aussi été vérifié qu'aucune ségrégation des ions dopants n'était observée. Les mesures de spectroscopie de luminescence de ces céramiques révèlent que la transition $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ de l'ion holmium se situe à 1,93 μm pour une émission à 2,02 μm , ce qui correspond à un décalage respectif de 20 et 1 nm puis 70 et 66 nm comparativement aux composés YAG :Ho [222] et Y_2O_3 :Ho [227].

Un système de traitement thermique par induction sous vide a également été développé à l'ICMCB. Bon nombre de verrous techniques ont été levés et cela a mené à l'élaboration d'une céramique translucide de Y_3NbO_7 présentant une transmission de 48%. Cependant des améliorations sont à apporter pour permettre un meilleur contrôle de la température et une reproductibilité des traitements. Cette technique est prometteuse car elle peut permettre de produire des céramiques transparentes de façon plus rapide qu'en HIP.

Des perspectives d'améliorations de la mise en forme et du frittage sont ici aussi envisagées. D'abord la mise en forme des pastilles par CIP doit être optimisée pour éviter la fracture des pastilles, pour pouvoir obtenir des crus de taille supérieure et donc des échantillons frittés transparents pour des tests LASER.

Ensuite l'étape de pré-frittage peut encore être optimisée en utilisant des températures inférieures à 1600 °C afin de limiter la croissance granulaire. Des densités suffisantes pour un traitement HIP pourraient être atteintes notamment avec l'utilisation d'additifs de frittage évoquée plus haut. Les paramètres de traitements HIP pourraient également être étudiés plus en détails avec notamment l'augmentation du temps de palier ou la modulation de la pression appliquée. Enfin, les efforts sur le développement du four sous vide sont à poursuivre pour permettre la production de céramiques transparentes de façon reproductible. Dans ce cas aussi, l'utilisation d'additifs de frittage pourra être envisagée pour obtenir une transmission maximale.

Finalement les différents objectifs de ce projet de thèse ont été remplis, à savoir : le développement d'une méthode de synthèse permettant la production du composé Y_3NbO_7 pur et de morphologie adéquate à une mise en forme par frittage, l'étude du dopage par des ions Ho^{3+} afin de connaître les propriétés de luminescence du composé et enfin la production de céramiques transparentes, ce qui a permis pour la première fois la mesure de l'indice de réfraction et le calcul des sections efficaces d'absorption, d'émission et de gain du composé. Ces premiers résultats sont extrêmement prometteurs et les améliorations potentielles citées plus hauts, de la poudre, de la compaction et du frittage pourront par la suite permettre d'atteindre un taux de transmission maximal. Cette étape devra être suivi de tests LASER en cavité, ce qui serait l'aboutissement de ce projet. Cette étude a montré l'intérêt de travailler sur de nouvelles compositions chimiques de façon à enrichir le catalogue des matériaux à gain pour l'infrarouge, ouvrant la voie à l'utilisation de nouvelles longueurs d'onde et donc de nouvelles fonctionnalités.

Annexes

A1 Techniques de caractérisations

Cette annexe décrit les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce manuscrit. Elle présente également les méthodes de préparation des échantillons ainsi que les appareils et paramètres utilisés.

A1.1 Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations sur l'arrangement cristallin d'un matériau grâce aux propriétés d'interférences d'un rayonnement X interagissant avec un réseau d'atomes ordonnés. La loi de Bragg régit l'angle d'apparition des pics de diffraction (*i.e.* les interférences constructives générées par le réseau cristallin et la nature des éléments constitutifs du composé). L'intensité et la largeur des pics sont quant à elles liées à la cristallinité du matériau et à la taille des domaines cohérents, ainsi qu'aux caractéristiques de l'instrument. Cette technique permet, par identification des pics, de connaître la phase cristalline du matériau. L'affinement du diffractogramme, par la méthode de Le Bail (« profil matching » uniquement) ou de Rietveld (affinement des positions atomiques) permet de remonter à d'autres informations sur le matériau cristallin : taille des domaines cohérents, validation du groupe d'espace, paramètres de maille et position des atomes...

Les échantillons pulvérulents sont préparés par dépôt d'une couche de poudre à la lame de rasoir sur un support en aluminium après broyage fin. Pour les échantillons massifs, ceux-ci sont fixés sur des supports aluminium plus profonds. L'appareil utilisé est un diffractomètre PANanalytical X'pert MDP-PRO, à géométrie Bragg-Brentano. Le rayonnement X est obtenu par une anode en cuivre donnant deux longueurs d'onde X : $K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ et $K_{\alpha 2} = 1,5444 \text{ \AA}$. La tension de travail est de 45 kV et l'intensité de 40 mA. En routine, la collection des données se fait de 8 à 80 ° de 2θ avec un pas de 0,017° en 30 min. Pour les affinements Le Bail, une acquisition plus lente est effectuée (6 h 47 min d'acquisition avec un pas de 0,0167°). Les mesures sont effectuées par E. Lebraud de l'ICMCB. La taille des cristallites est déterminée

par l'affinement Le Bail grâce au fichier .irf permettant de prendre en compte les caractéristiques de l'appareil de mesure.

A1.2 Photoluminescence

Les mesures de photoluminescence consistent à exciter une poudre ou un massif avec des photons de longueurs d'onde choisies afin de mesurer l'intensité réémise sur une gamme de longueurs d'onde par le matériau. L'analyse des transitions radiatives en excitation ou en émission permet de remonter aux niveaux électroniques des centres émetteurs. Dans notre étude, ces mesures permettent d'identifier les phases présentes dans le matériau grâce aux variations de signal d'émission des terres rares en fonction de la phase hôte et d'étudier les éléments émetteurs en vue d'une application laser.

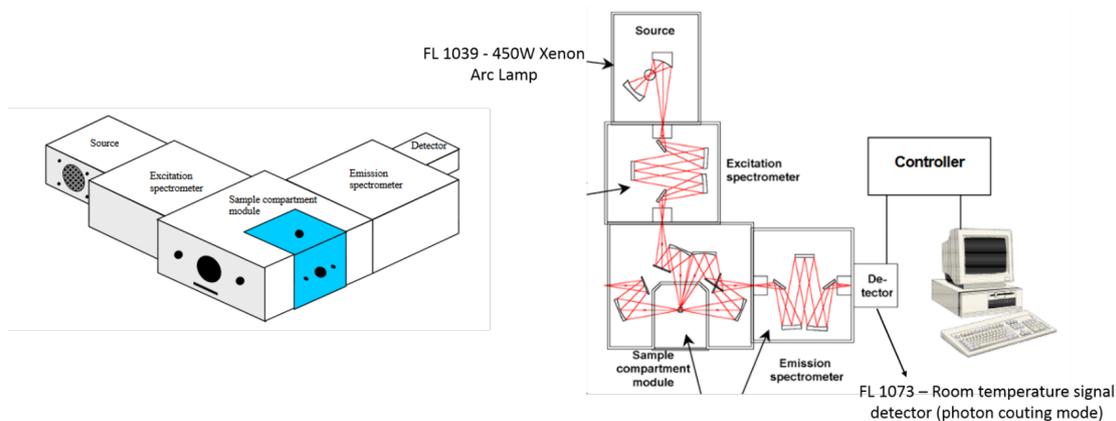


FIGURE A1: Schéma du Fluorolog 3 (Horiba Jobin-Yvon).

L'excitation consiste en une lampe xénon (450 W), suivi d'un monochromateur permettant le choix de la longueur d'onde, de l'UV au visible. On utilise une diode laser émettant à 450 nm pour exciter l'holmium et une diode laser à 975 nm pour étudier le phénomène de « up-conversion ». Les échantillons sont placés sur un support orienté à 90 ° entre l'excitation et la détection. La partie détection consiste en un monochromateur permettant de mesurer l'intensité pour chaque longueur d'onde et un détecteur : un photomultiplicateur (PMT - Hamamatsu R298) pour le visible et des détecteurs InGaAs et PbSe pour le proche et moyen infrarouge (Horiba Jobin-Yvon). Les paramètres d'ouverture de fente, de pas et de temps d'acquisition sont sélectionnés en fonction des échantillons. Lorsque les intensités sont comparées tous les paramètres sont identiques pour les différentes poudres, sinon les spectres sont normalisés par le maximum. Les spectres présentés ont été corrigés en prenant en compte les variations d'intensité de la lampe, la géométrie de l'équipement et la sensibilité des détecteurs pour le visible et le proche infrarouge.

Les durées de vie ont été mesurées par spectroscopie résolue dans le temps. Le laser utilisé pour l'excitation est un Continuum Surelite SL II-10 (355 nm, 10 Hz) suivi d'un oscillateur paramétrique optique (Panther

Ex, Electro-optics Inc.) permettant d'obtenir une longueur d'onde de sortie de 455 nm. Un monochromateur et une caméra rapide (ICCD, Andor) permettent d'enregistrer l'émission en synchronisation avec le laser.

A1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique consiste à balayer un échantillon avec un faisceau d'électrons, ces électrons vont interagir avec l'échantillon. Différents types d'interaction ont lieu, les électrons secondaires sont utilisés ici pour analyser la topographie et une image de l'échantillon est ensuite reconstruite. Le microscope utilisé est un Tescan Vega II SBH SEM, classiquement une tension de 10 kV et une distance de travail de 8 mm sont utilisées. Avant d'être introduits dans le MEB, les échantillons sont métallisés : une couche d'or est déposée par pulvérisation cathodique. Cette couche conductrice permet d'éviter les phénomènes d'accumulation de charges, très présents sur les échantillons non conducteurs et qui perturbent l'analyse.

Afin d'obtenir des micrographies de la surface des céramiques frittées à plus de 1500 °C, celles-ci sont d'abord polies finement puis révélées thermiquement ; une croissance granulaire est initiée pendant une heure à 1400 °C pour pouvoir observer les joints de grains. Pour les céramiques frittées à plus basse température, les micrographies sont faites sur une fracture. La taille des grains est ensuite mesurée par la méthode des interceptions, 10 lignes sont tracées par micrographie et le nombre d'intersections avec des joints de grains est compté et divisé par la longueur de la ligne. Afin d'obtenir un résultat statistique la méthode est appliquée à au moins trois micrographies par échantillon.

A1.4 Dilatométrie

La dilatométrie permet de mesurer les variations d'épaisseurs d'un échantillon en fonction de la température. La dérivée de cette courbe permet de déterminer facilement la température de début de frittage, la vitesse maximale de frittage et la température correspondante. Les différentes variations de vitesse peuvent également être révélateur de variation chimique dans le matériau, changement de phase, décomposition. Cette analyse permet de connaître les différents comportements d'une poudre face à une élévation de la température afin d'optimiser ensuite un frittage réel. Pour effectuer cette analyse, une pastille de poudre est préparée, mesurée et placée dans l'appareil entre un socle et un palpeur qui va mesurer le retrait en continu. Classiquement la montée en température se fait à 10 ou 5 °/min, sous air ou sous vide. Deux appareils ont été utilisés pendant cette étude, un à l'ICMCB : DIL 420C de Netzsch avec une température maximale de 1450 °C et un en collaboration à l'IRCER (L. Viers) : SETSYS Evolution TMA (SETARAM Instrumentation) avec une température maximale de 1700 °C.

A1.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette analyse permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon pulvérulent en fonction d'une élévation de la température. Cette mesure est utilisée sur les poudres brutes afin d'étudier les effets de la calcination. Les différentes variations de la courbe (*i.e.* variations de masse) indiquent les différents départs d'espèces chimiques en fonction de la température. Les analyses sont effectuées sous flux d'azote sur un appareil Netzsch STA 449F3 en collaboration avec l'IRCER. Les poudres sont chauffées à 10 °/min jusqu'à 1250 °C.

A1.6 Spectroscopie Raman



FIGURE A2: Microscope Raman confocal (Horiba Jobin-Yvon), modèle XploRA.

La spectroscopie Raman utilise le phénomène de diffusion Raman afin de sonder un matériau. La diffusion Raman consiste en la diffusion inélastique d'un photon. Un photon de fréquence défini va être absorbé par des niveaux virtuels du composé, correspondant à des vibrations des liaisons cristallines le constituant. Le photon réémis par émission spontanée aura une fréquence légèrement supérieure (diffusion anti-stokes) ou inférieure (diffusion stokes) à celle du photon incident. C'est ce décalage en fréquence ou décalage Raman qui est mesuré. Dans le cas de la spectroscopie infrarouge, les absorptions sont résonnantes. Les règles de sélection entre les deux dépendent des symétries des liaisons. La diffusion Rayleigh est le cas d'une diffusion élastique.

Les spectres Raman ont été obtenus sur un microscope Raman confocal Horiba Jobin Yvon, modèle XploRA, en collaboration avec M. Dussauze (ISM, Bordeaux). Le réseau utilisé était de 1200 trait/mm.

Un laser émettant à 785 nm a été utilisé afin de limiter les phénomènes de photoluminescence des terres rares.

A1.7 Granulométrie laser

Cette technique consiste à évaluer la taille et la distribution des particules d'une suspension. L'analyse se base sur la théorie de la diffusion de Mie. Un laser traverse la suspension ; les photons sont alors diffractés à différents angles en fonction de la taille des particules qu'ils ont rencontrées. La taille calculée de la particule est la taille équivalente au volume occupé par une particule sphérique. Le calcul nécessite la connaissance des indices de réfraction du dispersant (l'eau ici, 1,333) et des particules. Dans notre cas l'indice de réfraction n'étant pas connu au moment de la mesure nous avons pris un indice de réfraction approximatif, celui de Y_2O_3 fourni par le logiciel : $1,85 - 0,1i$. Ici la granulométrie est donc seulement utilisée pour des comparaisons de lots de poudre. Ces mesures ont été effectuées sur un granulomètre Pratica LA-950V2 de Horiba, en collaboration avec l'IRCER.

A1.8 Analyse de surface spécifique (BET)

La surface spécifique d'une poudre est mesurée par sa capacité à adsorber un gaz. Une masse de poudre connue est placée dans un appareil, des cycles de dégazage sont effectués puis un gaz, en général du diazote est injecté. En contrôlant la pression et la température, il est possible de connaître la quantité de gaz adsorbée sur la poudre grâce à la théorie multicouche de Brunauer-Emmett-Teller (BET) ce qui permet ensuite de remonter à la surface spécifique du matériau. Les mesures ont été effectuées sur un 3Flex Micrometrics en collaboration avec l'IRCER.

A1.9 Analyses chimiques ICP-OES

L'inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) est une technique permettant de doser les éléments d'une solution avec une limite de détection allant jusqu'au ppb. Dans les conditions de préparation et de mesure utilisées la précision est ici d'environ 200 ppm. Dans un premier temps la poudre est mise en solution. L'acide sulfurique à chaud a été utilisé : typiquement une masse de 10 mg de poudre est dissoute dans 20 mL de H_2SO_4 aqueux, la fiole de 50 ml est ensuite complétée avec de l'eau bidistillée. L'appareil utilisé est un Varian ICP-OES 720 ES. Une gamme d'étalonnage est effectuée pour tous les éléments à doser. La solution à doser est nébulisée dans un plasma d'argon. Les éléments constituant la solution sont alors ionisés, au retour au niveau fondamental ils émettent des photons

caractéristiques. Grâce à la courbe d'étalonnage, la concentration en éléments est déduite de l'intensité d'émission.

A1.10 Analyse de surface et microscopie à PLACAMAT

Certaines analyses de microscopie électronique ont été réalisées par la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT). L'échantillon fourni a d'abord été aminci par polissage mécanique puis par Precision Ion Polishing System (PIPS, GATAN) par P. Garreta. Cette technique d'amincissement ionique consiste à bombarder l'échantillon avec des faisceaux d'ions argon, jusqu'à la formation de trous, les analyses sont alors effectuées au voisinage de ces trous, où l'échantillon est le plus mince et permet la transmission des électrons.

Une cartographie EDS (Energie Dispersive Spectroscopy) a été réalisée sur un microscope à transmission (MET) JEOL 2200FS à 200 kV par S. Buffière. Cette technique permet de cartographier les éléments présents dans le matériau en analysant les photons X issus du bombardement électronique.

Les motifs de diffraction ainsi que les micrographies hautes résolutions ont été pris sur un MET JEOL 2100 à 200 kV par F. Weill. L'analyse par diffraction des électrons, tout comme la diffraction des rayons X, permet la détermination des phases cristallines d'un matériau grâce à l'analyse des taches de diffraction issues des interférences constructives produites par la périodicité du réseau atomique.

Les analyses de nano-sonde Auger ont été menées sur un AES (Auger Electron Spectroscopy) Nanoprobe PHI 710F par M. Vaudescal-Escudier et N. Cam. Les clichés et mesures quantitatives d'éléments ont été effectués à 20kV, sur une pastille polie et révélée thermiquement puis décapée aux bombardement d'ions argon dans l'appareil.

Les analyses de spectrométrie photoélectronique X (XPS, X-Ray photoelectron spectrometry) ont été effectuées sur un spectromètre K-Alpha ThermoFischer Scientific par C. Labrugère.

A1.11 Photoluminescence par microscopie confocale (Microluminescence)

La photoluminescence par microscopie confocale permet de mesurer la luminescence d'un matériau en un point de l'ordre du micromètre. Le schéma de principe est présenté Fig.A3, ces mesures ont été effectuées sous la supervision d'A. Fargues (ICMCB). La source d'excitation est un laser (405 nm) qui frappe le matériau à travers un objectif de microscope. Ainsi seul « un point » dans le plan focal de l'objectif est excité. La luminescence résultante de cette excitation est récupérée par un trou (pinhole, sténopé en français) dont le plan focal est conjugué au plan focal de l'objectif, d'où le terme de confocal. Ainsi seule

la luminescence en « un point » est collectée, un réseau de diffraction et un détecteur permettent ensuite de mesurer un spectre de luminescence. L'excitation est filtrée par un filtre passe haut. L'appareil étant équipé d'une platine se déplaçant en xyz, il est possible de réaliser une cartographie de luminescence du matériau. Les analyses ont été effectuées sur un LabRAM 800HR (Horiba Jobin-Yvon) avec un objectif 10x ou 100x et un détecteur CCD. Les cartographies ont été réalisées avec un pas de 0,5 ou 0,3 μm . Elles sont tracées avec le logiciel Octave (équivalent Matlab) qui permet de représenter une cartographie xyz, avec z en nuances de couleurs. Les nuances de couleurs correspondent à l'intensité normalisée du pic correspondant à une phase donnée.

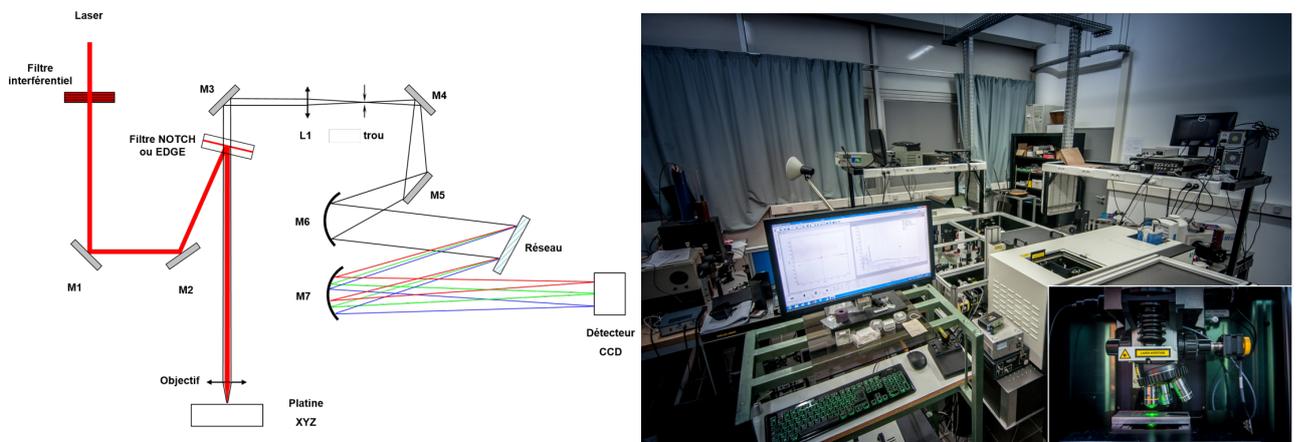


FIGURE A3: Schéma et photos du LabRAM (Horiba Jobin-Yvon).

A1.12 Mesure de densité

Les mesures de densité ont été effectuées par la méthode de la poussée d'Archimède selon la norme européenne NF EN 623-2. Les pastilles sont mises sous vide puis la masse sèche est déterminée. Elles sont ensuite immergées dans de l'eau bidistillée dont la température est mesurée et remise sous vide afin d'imprégner totalement les pastilles de liquide. La masse immergée est ensuite mesurée avec un système de poussée d'Archimède. Une entorse est faite à la norme, en effet les échantillons ne respectent pas la masse minimale, l'incertitude sur les résultats sera donc élevée. La densité est alors calculée tel que :

$$d_{mesurée} = \frac{m_{sèche}}{m_{sèche} - m_{immergée}} \times \rho_{liquide}. \text{ La densité relative est calculée tel que : } d_{rel} = \frac{d_{mesurée}}{d_{pycno}}.$$

La densité d_{pycno} est la densité de la phase Y_3NbO_7 mesurée par pycnométrie (en collaboration avec l'IRCER). La densité de la poudre contenant du silicium et dopée à l'euporium est de 5,395 et celle uniquement dopée à l'euporium est de 5,391, celle dopée à l'holmium a quant à elle une densité de 5,422.

A1.13 Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Les spectres de RPE ont été mesurés sur poudre à l'aide d'un spectromètre Bruker ESP300E, équipé d'un cryostat à flux d'hélium liquide permettant des mesures jusqu'à 4 K. La fréquence des micro-ondes utilisées est de 9,54 GHz (bande X) et la puissance de 10 mW. La fréquence de modulation du champ est de 100 kHz. Les spectres présentés sont normalisés par rapport à la masse de l'échantillon et aux caractéristiques du détecteur. Les mesures et l'exploitation des spectres ont été effectuées en collaboration avec M. Duttine de l'ICMCB.

A1.14 Mesure de transmission optique

Les mesures de transmission optique ont été réalisées sur un Cary 5000 de Agilent, de l'UV à l'IR (de 200 à 3000 nm). Ce spectrophotomètre permet de mesurer la transmittance d'un échantillon en faisant le rapport entre l'intensité transmise à travers l'échantillon par rapport à l'intensité de référence à chaque longueur d'onde. Pour mesurer la transmission jusqu'à 10 μm , un spectrophotomètre à transformée de Fourier a été utilisé (Equinox 55 Bruker).

A1.15 Mesure d'ellipsométrie

Les mesures d'ellipsométrie ont été effectuées visible sur un M-2000 de J.A. Woollam de 200 à 1700 nm et sur un IR-VASE Mark II de J.A. Woollam de 1700 à 30000 nm.

A2 Appareils de frittage et de mise en forme

A2.1 Cold isostatic pressing (CIP)

Le pressage isostatique à froid (CIP) permet d'appliquer une pression identique dans toutes les directions par le biais d'un fluide dans lequel les pièces sont immergées. Cela permet d'obtenir une compaction homogène. Des pastilles sont formées par pressage uniaxial à relativement basse pression (50 MPa). Elles sont ensuite placées sous vide dans des sachets en plastique. Les sachets sont ensuite immergés dans l'appareil (HP Systems), le fluide utilisé ici est l'eau. Une pression de 150 MPa est appliquée et maintenue pendant 5 min. Les compactations sont effectuées en collaboration avec S. Fourcade de l'ICMCB.

A2.2 Frittage sous air

Les frittages sous air ont été réalisés dans un four à moufle (Carbolite HTF 1700). Les pastilles étaient déposées dans un creuset en alumine sur un fil en platine pour éviter la diffusion avec le creuset.

A2.3 Frittage Hot Isostatic Pressing (HIP)

Les frittages HIP ont été effectués sur une presse isostatique à chaud (2000 degrés 2000 bars) de marque Novaswiss sous argon. Les pastilles sont pré-frittées avant le traitement, ainsi il n'est pas nécessaire des les encapsuler, leur résistance mécanique est suffisante pour résister à la pression. Les pastilles sont entourées de leur poudre initiale afin de limiter les pollutions entre échantillons et avec l'environnement. La montée en température se fait via un résistor en graphite et elle est limitée par la montée en pression qui est de 15 bars au maximum. Les traitements ont été effectués par M. Vandenhende et L. Viers (IRCER, Limoges).



FIGURE A4: Presse isostatique à chaud Novaswiss.

A3 Paramètres de l'étude de broyage

Les paramètres de l'étude de broyage sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

TABLE 4.2: Paramètres de broyage.

Nom de l'échantillon	Rapport $m_{\text{poudre}} \text{ (g)} / m_{\text{billes}} \text{ (g)}$	Vitesse (rpm)	Temps (h)	Concentration massique (%)
B1/13	1/13	300	1	20
B0,5/13	0,5/13	300	1	20
B0,25/13	0,25/13	300	1	20
B2/13	2/13	300	1	20
B200	0,5/13	200	1	20
B300 = B0,5/13	0,5/13	300	1	20
B400	0,5/13	400	1	20
B1 = B0,5/13	0,5/13	300	1	20
B2	0,5/13	300	2	20
B5	0,5/13	300	5	20
B10	0,5/13	300	10	20
B10%	0,5/13	300	1	10
B20% = B0,5/13	0,5/13	300	1	20
B40%	0,5/13	300	1	40

A4 Résultats complémentaires au paragraphe 3.3.3

Les résultats de micro-luminescence sur les pastilles multicouches : $Y_2O_3/Y_3NbO_7/Y_2O_3$ et $YNbO_4/Y_3NbO_7/YNbO_4$ sont présentés Fig.A5 et A6.

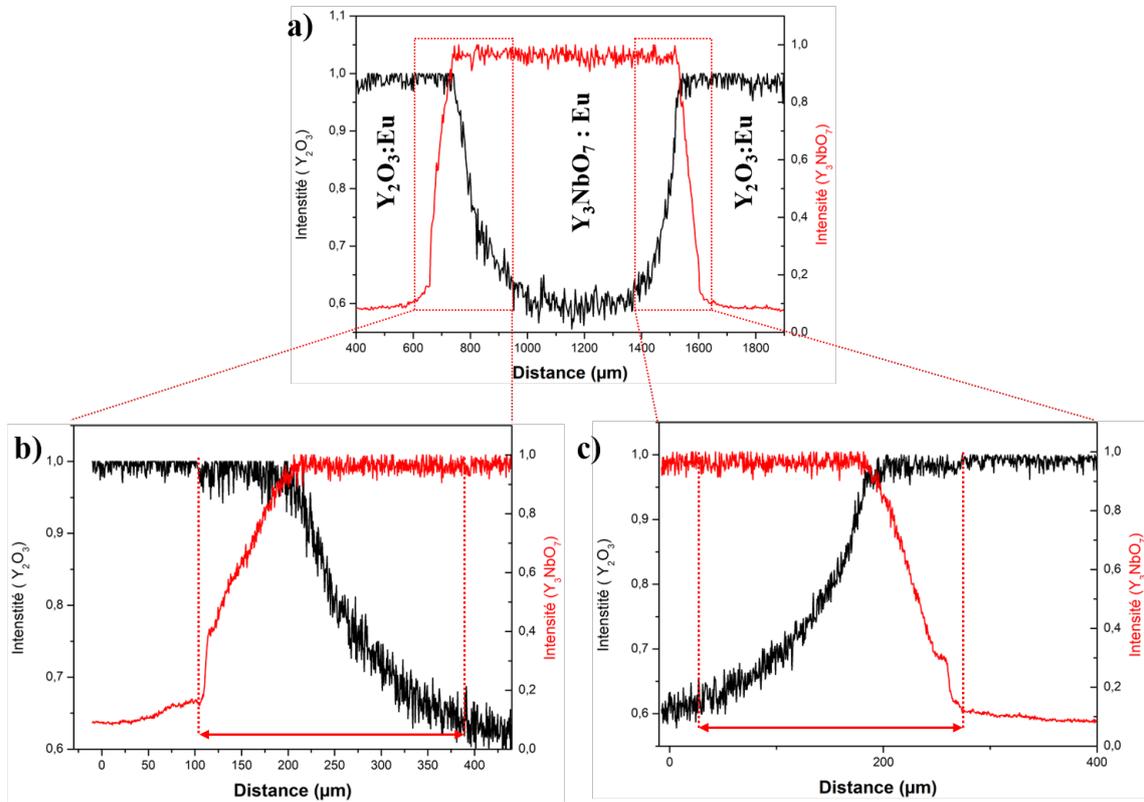


FIGURE A5: Intensités des raies correspondant aux phases Y_2O_3 et Y_3NbO_7 , a) sur toute l'épaisseur de la pastille $Y_2O_3/Y_3NbO_7/Y_2O_3$ et b) et c) au niveau des interfaces supérieur et inférieur.

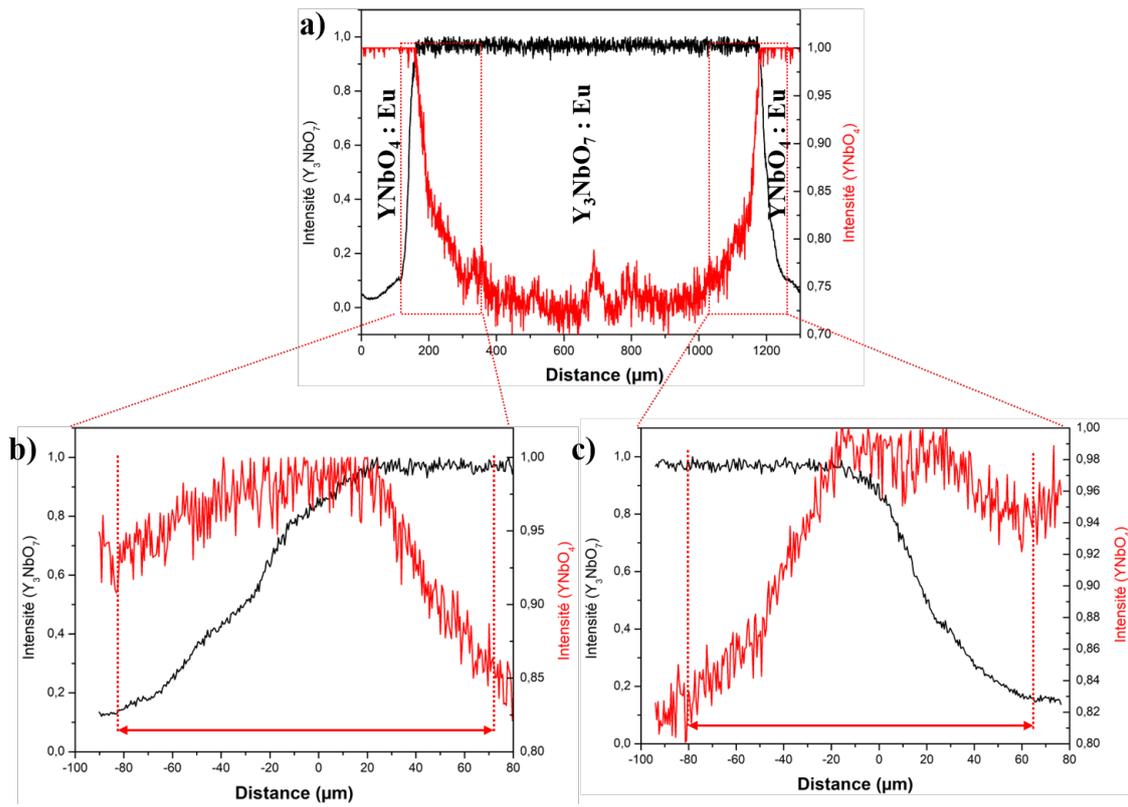


FIGURE A6: Intensités des raies correspondant aux phases YNbO_4 et Y_3NbO_7 , a) sur toute l'épaisseur de la pastille $\text{YNbO}_4/\text{Y}_3\text{NbO}_7/\text{YNbO}_4$ et b) et c) au niveau des interfaces supérieur et inférieur.

Références bibliographiques

- [1] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, and K. Yoshida, “Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd :YAG Ceramics for Solid-State Lasers,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, pp. 1033–1040, Apr. 1995.
- [2] H. Yang, J. Zhang, D. Luo, H. Lin, D. Shen, and D. Tang, “Novel transparent ceramics for solid-state lasers,” *High Power Laser Science and Engineering*, vol. 1, pp. 138–147, Dec. 2013.
- [3] A. Ikesue and Y. L. Aung, “Origin and Future of Polycrystalline Ceramic Lasers,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 24, pp. 1–7, Sept. 2018.
- [4] W. Kim, G. Villalobos, C. Baker, J. Frantz, B. Shaw, S. Bayya, S. Bowman, B. Sadowski, M. Hunt, B. Rock, I. Aggarwal, and J. Sanghera, “Overview of transparent optical ceramics for high-energy lasers at NRL,” *Applied Optics*, vol. 54, p. F210, Nov. 2015.
- [5] R. Belon, R. Boulesteix, P.-M. Geffroy, A. Maître, C. Sallé, and T. Chartier, “Tape casting of multi-layer YAG-Nd :YAG transparent ceramics for laser applications : Study of green tapes properties,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, pp. 2161–2167, June 2019.
- [6] J. Li, Y. Wu, Y. Pan, W. Liu, L. Huang, and J. Guo, “Laminar-Structured YAG/Nd :YAG/YAG Transparent Ceramics for Solid-State Lasers,” *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 5, pp. 360–364, July 2008.
- [7] L. Bonnet, R. Boulesteix, A. Maître, C. Sallé, V. Couderc, and A. Brenier, “Manufacturing issues and optical properties of rare-earth (Y, Lu, Sc, Nd) aluminate garnets composite transparent ceramics,” *Optical Materials*, vol. 50, pp. 2–10, Dec. 2015.
- [8] L. Chrétien, L. Bonnet, R. Boulesteix, A. Maitre, C. Sallé, and A. Brenier, “Influence of hot isostatic pressing on sintering trajectory and optical properties of transparent Nd :YAG ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, pp. 2035–2042, July 2016.

- [9] D. Huo, Y. Zheng, X. Sun, X. Li, and S. Liu, "Preparation of transparent Y_2O_3 ceramic by slip casting and vacuum sintering," *Journal of Rare Earths*, vol. 30, pp. 57–62, Jan. 2012.
- [10] W.-J. Li, S.-M. Zhou, N. Liu, H. Lin, H. Teng, Y.-K. Li, X.-R. Hou, and T.-T. Jia, "Synthesis and spectral properties of Yb^{3+}/Ho^{3+} co-doped yttria 2 μm transparent ceramics," *Materials Letters*, vol. 64, pp. 1344–1346, June 2010.
- [11] L. Wen, X. Sun, Q. Lu, G. Xu, and X. Hu, "Synthesis of yttria nanopowders for transparent yttria ceramics," *Optical Materials*, vol. 29, pp. 239–245, Nov. 2006.
- [12] J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, and A. A. Kaminskii, "Promising ceramic laser material : Highly transparent $Nd^{3+} :Lu_2O_3$ ceramic," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 4324–4326, Dec. 2002.
- [13] W. Kim, C. Baker, S. Bowman, C. Florea, G. Villalobos, B. Shaw, B. Sadowski, M. Hunt, I. Aggarwal, and J. Sanghera, "Laser oscillation from Ho^{3+} doped Lu_2O_3 ceramics," *Optical Materials Express*, vol. 3, p. 913, July 2013.
- [14] L. An, A. Ito, and T. Goto, "Fabrication of transparent Lu_3NbO_7 by spark plasma sintering," *Materials Letters*, vol. 65, pp. 3167–3169, Oct. 2011.
- [15] L. An, A. Ito, and T. Goto, "Transparent Lu_3NbO_7 bodies prepared by reactive spark plasma sintering and their optical and mechanical properties," *Ceramics International*, vol. 39, pp. 383–387, Jan. 2013.
- [16] K.-Y. Kim, *Etude d'une céramique de niobate dopée terre rare, Y_3NbO_7 , pour applications optiques*. PhD thesis, Bordeaux, 2016.
- [17] D. Vivien, "Les matériaux pour lasers," *Revue de Physique Appliquée*, vol. 21, no. 11, pp. 709–716, 1986.
- [18] C. Schwob and L. Julien, "Le laser : principe de fonctionnement," *Reflète de la physique*, pp. 12–16, Oct. 2010.
- [19] C. Townes, "How the laser started," *Journal of Laser Applications*, vol. 21, pp. 205–207, Nov. 2009.
- [20] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nature*, vol. 187, pp. 493–494, Aug. 1960.
- [21] R. P. Martukanitz, "A critical review of laser beam welding," (San Jose, CA), pp. 11–24, Mar. 2005.
- [22] N. Bloembergen, "Laser-material interactions ; fundamentals and applications," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 288, (Knoxville, Tennessee (USA)), pp. 3–10, AIP, 1993.

- [23] M. Gower, “Industrial applications of laser micromachining,” *Optics Express*, vol. 7, p. 56, July 2000.
- [24] L. Hitzler, M. Merkel, W. Hall, and A. Ochsner, “A Review of Metal Fabricated with Laser- and Powder-Bed Based Additive Manufacturing Techniques : Process, Nomenclature, Materials, Achievable Properties, and its Utilization in the Medical Sector,” *Advanced Engineering Materials*, p. 1700658, Feb. 2018.
- [25] C. Yap, C. Chua, Z. Dong, Z. Liu, D. Zhang, L. Loh, and S. Sing, “Review of selective laser melting : Materials and applications,” *Applied Physics Reviews*, vol. 2, p. 041101, Dec. 2015.
- [26] G. Brassart, J.-L. Meyzonnette, and J.-P. Pocholle, “Sources laser,” *Techniques de l'ingénieur Sources laser*, vol. base documentaire : TIB452DUO., no. ref. article : e4020, 1996.
- [27] L. Smullin and G. Fiocco, “Optical Echoes from the Moon,” *Nature*, vol. 194, pp. 1267–1267, June 1962.
- [28] O. Steinvall, “Review of laser sensing devices and systems,” (Bruges, Belgium), p. 598903, Oct. 2005.
- [29] C. J. Campbell, K. S. Noyori, M. C. Rittler, R. E. Innis, and C. J. Koester, “The Application of Fiber Laser Techniques to Retinal Surgery,” *Archives of Ophthalmology*, vol. 72, pp. 850–857, Dec. 1964.
- [30] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tunnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling, “Ablation of metals by ultrashort laser pulses,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 14, p. 2716, Oct. 1997.
- [31] E. Innerhofer, T. Sudmeyer, F. Brunner, R. Haring, A. Aschwanden, R. Paschotta, C. Honninger, M. Kumkar, and U. Keller, “60 W average power in 810 fs pulses from a thin-disk Yb :YAG laser,” *Optics Letters*, vol. 28, p. 367, Mar. 2003.
- [32] Y. Yang, L. Ye, R. Bao, S. Li, P. Zhang, M. Xu, and Y. Hang, “Growth and characterization of Yb :Ho :YAG single crystal fiber,” *Infrared Physics & Technology*, vol. 91, pp. 85–89, June 2018.
- [33] J. Zhang, F. Schulze, K. F. Mak, V. Pervak, D. Bauer, D. Sutter, and O. Pronin, “High-Power, High-Efficiency Tm :YAG and Ho :YAG Thin-Disk Lasers,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 12, p. 1700273, Mar. 2018.
- [34] A. S. Egorov, O. N. Ereimeikin, K. Y. Pavlenko, A. P. Savikin, and V. V. Sharkov, “Tunable repetitively pulsed Cr ²⁺ : ZnSe laser,” *Quantum Electronics*, vol. 42, pp. 1106–1110, Dec. 2012.

- [35] E. Sorokin, I. T. Sorokina, J. Mandon, G. Guelachvili, and N. Picque, “Sensitive multiplex spectroscopy in the molecular fingerprint 2.4 μm region with a $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ femtosecond laser,” *Optics Express*, vol. 15, no. 25, p. 16540, 2007.
- [36] B. Ferrand, “Méthodes d’élaboration de cristaux massifs pour l’optique,” vol. 8, pp. 3–21, EDP Sciences, 2003.
- [37] P. E. Tomaszewski, “Jan Czochralski—father of the Czochralski method,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 236, pp. 1–4, Mar. 2002.
- [38] L. F. Johnson, G. D. Boyd, K. Nassau, and R. R. Soden, “Continuous Operation of a Solid-State Optical Maser,” *Physical Review*, vol. 126, pp. 1406–1409, May 1962.
- [39] J. E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uitert, “Laser Oscillations in Nd Doped Yttrium Aluminium, Yttrium Gallium and Gadolinium Garnets,” *Applied Physics Letters*, vol. 4, pp. 182–184, May 1964.
- [40] R. Coble, “Preparation of transparent ceramic Al_2O_3 ,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, no. 38, pp. 507–510, 1959.
- [41] S. Hatch, W. Parsons, and R. Weagley, “Hot-Pressed Polycrystalline $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ laser,” *Applied Physics Letters*, vol. 5, pp. 153–154, Oct. 1964.
- [42] C. Greskovich and J. Chernoch, “Polycrystalline ceramic lasers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. 4599–4606, Oct. 1973.
- [43] J. Li, Y. Pan, Y. Zeng, W. Liu, B. Jiang, and J. Guo, “The history, development, and future prospects for laser ceramics : A review,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 39, pp. 44–52, July 2013.
- [44] A. Kachaev, D. Grashchenkov, Y. Lebedeva, S. Solntsev, and O. Khasanov, “Optically Transparent Ceramic (Review),” *Glass and Ceramics*, vol. 73, pp. 117–123, July 2016.
- [45] S. Wang, J. Zhang, D. Luo, F. Gu, D. Tang, Z. Dong, G. Tan, W. Que, T. Zhang, S. Li, and L. Kong, “Transparent ceramics : Processing, materials and applications,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 41, pp. 20–54, May 2013.
- [46] R. Johnson, P. Biswas, P. Ramavath, R. S. Kumar, and G. Padmanabham, “Transparent Polycrystalline Ceramics : An Overview,” *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 71, pp. 73–85, June 2012.

- [47] R. Boulesteix, C. Perrière, A. Maître, L. Chrétien, A. Brenier, and Y. Guyot, “Fabrication of YAG/Cr :YAG transparent composite ceramics and characterization by light sheet fluorescence imaging,” *Optical Materials*, vol. 96, p. 109324, Oct. 2019.
- [48] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch, and F. Reynaud, “Light scattering by pores in transparent Nd :YAG ceramics for lasers : correlations between microstructure and optical properties,” *Optics Express*, vol. 18, p. 14992, July 2010.
- [49] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, and Y. Rabinovitch, “Quantitative characterization of pores in transparent ceramics by coupling electron microscopy and confocal laser scanning microscopy,” *Materials Letters*, vol. 64, pp. 1854–1857, Aug. 2010.
- [50] R. Apetz and M. P. B. Bruggen, “Transparent Alumina : A Light-Scattering Model,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, pp. 480–486, Mar. 2003.
- [51] W. Zhao, S. Anghel, C. Mancini, D. Amans, G. Boulon, T. Epicier, Y. Shi, X. Feng, Y. Pan, V. Chani, and A. Yoshikawa, “Ce³⁺ dopant segregation in Y₃Al₅O₁₂ optical ceramics,” *Optical Materials*, vol. 33, pp. 684–687, Mar. 2011.
- [52] D. Bernache-Assollant and J.-P. Bonnet, *Frittage : aspects physico-chimiques*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [53] X. Liu, H. Wang, B. Tu, W. Wang, and Z. Fu, “Highly Transparent Mg_{0.27}Al_{2.58}O_{3.73}N_{0.27} Ceramic Prepared by Pressureless Sintering,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, pp. 63–66, Jan. 2014.
- [54] Y. Shan, X. Sun, B. Ren, H. Wu, X. Wei, E. A. Olevsky, J. Xu, and J. Li, “Pressureless sintering of highly transparent AlON ceramics with CaCO₃ doping,” *Scripta Materialia*, vol. 157, pp. 148–151, Dec. 2018.
- [55] Y. Shan, Z. Zhang, X. Sun, J. Xu, Q. Qin, and J. Li, “Fast densification mechanism of bimodal powder during pressureless sintering of transparent AlON ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, pp. 671–678, Feb. 2016.
- [56] X. Jin, L. Gao, J. Sun, Y. Liu, and L. Gui, “Highly Transparent AlON Pressurelessly Sintered from Powder Synthesized by a Novel Carbothermal Nitridation Method,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, pp. 2801–2807, Sept. 2012.
- [57] F. Li and K.-W. Kwok, “K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-Based Lead-Free Transparent Electro-Optic Ceramics Prepared by Pressureless Sintering,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, pp. 3557–3562, Nov. 2013.

- [58] G. H. Haertling and C. E. Land, "Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 54, pp. 1–11, Jan. 1971.
- [59] R. Cook, M. Kochis, I. Reimanis, and H.-J. Kleebe, "A new powder production route for transparent spinel windows : powder synthesis and window properties," (Orlando, Florida, USA), p. 41, May 2005.
- [60] D. Tsai, C. Wang, S. Yang, and a. S. Hsu, "Hot Isostatic Pressing of MgAl₂O₄ Spinel Infrared Windows," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 9, pp. 709–719, July 1994.
- [61] K. Liu, D. He, H. Wang, T. Lu, F. Li, and X. Zhou, "High-pressure sintering mechanism of yttrium aluminum garnet transparent nanoceramics," *Scripta Materialia*, vol. 66, pp. 319–322, Mar. 2012.
- [62] S. R. Podowitz, R. Gaume, and R. S. Feigelson, "Effect of Europium Concentration on Densification of Transparent Eu :Y₂O₃ Scintillator Ceramics Using Hot Pressing," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, pp. 82–88, Jan. 2010.
- [63] X. Hou, S. Zhou, T. Jia, H. Lin, and H. Teng, "Effect of Nd concentration on structural and optical properties of Nd :Y₂O₃ transparent ceramic," *Journal of Luminescence*, vol. 131, pp. 1953–1958, Sept. 2011.
- [64] X. Hou, S. Zhou, T. Jia, H. Lin, and H. Teng, "White light emission in Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ tri-doped Y₂O₃ transparent ceramic," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 2793–2796, Feb. 2011.
- [65] W. Ruan, G. Li, J. Zeng, J. Bian, L. S. Kamzina, H. Zeng, L. Zheng, and A. Ding, "Large Electro-Optic Effect in La-Doped 0.75Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.25PbTiO₃ Transparent Ceramic by Two-Stage Sintering : Rapid Communications of the American Ceramic Society," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, pp. 2128–2131, Aug. 2010.
- [66] M. Rahaman, "Ceramic processing and sintering," in *Ceramic processing and sintering*, 2nd edition, pp. 585–603, marcel dekker inc ed., 2003.
- [67] H. Ran, P. Feng, Z. Liu, X. Wang, J. Niu, and H. Zhang, "Complex-Shaped Porous Cu Bodies Fabricated by Freeze-Casting and Vacuum Sintering," *Metals*, vol. 5, pp. 1821–1828, Oct. 2015.
- [68] K. A. Appiagyeyi, G. L. Messing, and J. Q. Dumm, "Aqueous slip casting of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics," *Ceramics International*, vol. 34, pp. 1309–1313, July 2008.
- [69] W. Zhang, T. Lu, N. Wei, Y. Wang, B. Ma, F. Li, Z. Lu, and J. Qi, "Assessment of light scattering by pores in Nd :YAG transparent ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 520, pp. 36–41, Apr. 2012.

- [70] H. Gong, D. Tang, H. Huang, and J. Ma, "Fabrication of yttrium aluminum garnet transparent ceramics from yttria nanopowders synthesized by carbonate precipitation," *Journal of Electroceramics*, vol. 23, pp. 89–93, Aug. 2009.
- [71] X. Qin, G. Zhou, H. Yang, J. I. Wong, J. Zhang, D. Luo, S. Wang, J. Ma, and D. Tang, "Fabrication and plasma resistance properties of transparent YAG ceramics," *Ceramics International*, vol. 38, pp. 2529–2535, Apr. 2012.
- [72] H. Gong, J. Zhang, D.-Y. Tang, G.-Q. Xie, H. Huang, and J. Ma, "Fabrication and laser performance of highly transparent Nd :YAG ceramics from well-dispersed Nd :Y₂O₃ nanopowders by freeze-drying," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, pp. 3853–3860, Sept. 2011.
- [73] M. Serantoni, A. Piancastelli, A. L. Costa, and L. Esposito, "Improvements in the production of Yb :YAG transparent ceramic materials : Spray drying optimisation," *Optical Materials*, vol. 34, pp. 995–1001, Apr. 2012.
- [74] H. Yagi, K. Takaichi, K.-i. Ueda, T. Yanagitani, and A. A. Kaminskii, "Influence of annealing conditions on the optical properties of chromium-doped ceramic Y₃Al₅O₁₂," *Optical Materials*, vol. 29, pp. 392–396, Dec. 2006.
- [75] H. Yang, L. Zhang, D. Luo, X. Qiao, J. Zhang, T. Zhao, D. Shen, and D. Tang, "Optical properties of Ho :YAG and Ho :LuAG polycrystalline transparent ceramics," *Optical Materials Express*, vol. 5, p. 142, Jan. 2015.
- [76] S.-H. Lee, S. Kochawattana, G. L. Messing, J. Q. Dumm, G. Quarles, and V. Castillo, "Solid-State Reactive Sintering of Transparent Polycrystalline Nd :YAG Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 1945–1950, June 2006.
- [77] M. O. Ramirez, J. Wisdom, H. Li, Y. L. Aung, J. Stitt, G. L. Messing, V. Dierolf, Z. Liu, A. Ikesue, R. L. Byer, and V. Gopalan, "Three-dimensional grain boundary spectroscopy in transparent high power ceramic laser materials," *Optics Express*, vol. 16, p. 5965, Apr. 2008.
- [78] X.-J. Liu, H.-L. Li, R.-J. Xie, N. Hirosaki, X. Xu, and L.-P. Huang, "Cerium-doped lutetium aluminum garnet optically transparent ceramics fabricated by a sol-gel combustion process," *Journal of Materials Research*, vol. 21, pp. 1519–1525, June 2006.
- [79] C. Ma, F. Tang, J. Zhu, M. Du, X. Yuan, Y. Yu, K. Wang, Z. Wen, J. Zhang, J. Long, W. Guo, and Y. Cao, "Spectral and Laser Properties of Yb :LuAG Transparent Ceramics Fabricated by Tape Casting Method," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, pp. 3267–3272, Oct. 2016.

- [80] J. Xu, Y. Shi, J. Xie, and F. Lei, “Fabrication, Microstructure, and Luminescent Properties of Ce³⁺-Doped Lu₃Al₅O₁₂ (Ce :LuAG) Transparent Ceramics by Low-Temperature Vacuum Sintering,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, pp. 1930–1936, June 2013.
- [81] C. Ma, F. Tang, Z. Wen, M. Du, J. Zhang, J. Long, X. Yuan, W. Guo, Y. Cao, and L. Wang, “Comparative investigation on Yb :YAG and Yb :LuAG transparent laser ceramics,” *Ceramics International*, vol. 41, pp. 14635–14640, Dec. 2015.
- [82] L. R. Basyrova, R. N. Maksimov, V. A. Shitov, and E. O. Aleksandrov, “Synthesis of transparent Lu₃Al₅O₁₂ ceramic by solid-state reaction method,” (Krabi, Thailand), p. 020003, 2017.
- [83] M. Mori, J. Xu, G. Okada, T. Yanagida, J. Ueda, and S. Tanabe, “Comparative study of optical and scintillation properties of Ce :YAGG, Ce :GAGG and Ce :LuAGG transparent ceramics,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 124, no. 5, pp. 569–573, 2016.
- [84] A. Maitre, C. Sallé, R. Boulesteix, J.-F. Baumard, and Y. Rabinovitch, “Effect of Silica on the Reactive Sintering of Polycrystalline Nd :YAG Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, pp. 406–413, Feb. 2008.
- [85] L. Pan, B. Jiang, J. Fan, Q. Yang, C. Zhou, P. Zhang, X. Mao, and L. Zhang, “Preparation of LuAG Powders with Single Phase and Good Dispersion for Transparent Ceramics Using Co-Precipitation Method,” *Materials*, vol. 8, pp. 5363–5375, Aug. 2015.
- [86] L.-L. Zhu, Y.-J. Park, L. Gan, S.-I. Go, H.-N. Kim, J.-M. Kim, and J.-W. Ko, “Fabrication and characterization of highly transparent Er :Y₂O₃ ceramics with ZrO₂ and La₂O₃ additives,” *Ceramics International*, vol. 43, pp. 13127–13132, Nov. 2017.
- [87] Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, and Q. Lin, “Fabrication of Transparent Lanthanum-Doped Yttria Ceramics by Combination of Two-Step Sintering and Vacuum Sintering,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, pp. 2883–2887, Dec. 2009.
- [88] N. Saito, S.-i. Matsuda, and T. Ikegami, “Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 2023–2028, Jan. 2005.
- [89] R. Mann, K. Laishram, S. A. Ahmed, and N. Malhan, “Novel amorphous precursor densification to transparent Nd :Y₂O₃ Ceramics,” *Ceramics International*, vol. 38, pp. 4131–4135, July 2012.
- [90] Z. Dai, Q. Liu, D. Hreniak, J. Dai, W. Wang, and J. Li, “Fabrication of Yb :Sc₂O₃ transparent ceramics from co-precipitated nanopowders : The effect of ammonium hydrogen carbonate to metal ions molar ratio,” *Optical Materials*, vol. 75, pp. 673–679, Jan. 2018.

- [91] J.-G. Li, T. Ikegami, and T. Mori, “Fabrication of transparent Sc_2O_3 ceramics with powders thermally pyrolyzed from sulfate,” *Journal of Materials Research*, vol. 18, pp. 1816–1822, Aug. 2003.
- [92] Q. Liu, Z. Dai, D. Hreniak, S. Li, W. Liu, W. Wang, W. Luo, C. Li, J. Dai, H. Chen, H. Kou, Y. Shi, Y. Pan, and J. Li, “Fabrication of $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ laser ceramics by vacuum sintering co-precipitated nano-powders,” *Optical Materials*, vol. 72, pp. 482–490, Oct. 2017.
- [93] Z. Dai, Q. Liu, G. Toci, M. Vannini, A. Pirri, V. Babin, M. Nikl, W. Wang, H. Chen, and J. Li, “Fabrication and laser oscillation of $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ transparent ceramics from co-precipitated nano-powders,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, pp. 1632–1638, Apr. 2018.
- [94] B. Jiang, C. Hu, J. Li, H. Kou, Y. Shi, W. Liu, and Y. Pan, “Synthesis and properties of $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ transparent ceramics,” *Journal of Rare Earths*, vol. 29, pp. 951–953, Oct. 2011.
- [95] X. Lu, B. Jiang, J. Li, W. Liu, L. Wang, X. Ba, C. Hu, B. Liu, and Y. Pan, “Synthesis of highly sinterable $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ nanopowders for transparent ceramic,” *Ceramics International*, vol. 39, pp. 4695–4700, May 2013.
- [96] G. Zhou, Z. Wang, B. Zhou, Y. Zhao, G. Zhang, and S. Wang, “Fabrication of transparent $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramics via vacuum sintering,” *Optical Materials*, vol. 35, pp. 774–777, Feb. 2013.
- [97] Z. Wang, G. Zhou, X. Qin, Y. Yang, G. Zhang, Y. Menke, and S. Wang, “Fabrication of $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$ transparent ceramic,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, pp. 643–646, Apr. 2013.
- [98] J. Mouzon, A. Maitre, L. Frisk, N. Lehto, and M. Odén, “Fabrication of transparent yttria by HIP and the glass-encapsulation method,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 311–316, Jan. 2009.
- [99] Z. Seeley, J. Kuntz, N. Cherepy, and S. Payne, “Transparent $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ceramics by sinter and HIP optimization,” *Optical Materials*, vol. 33, pp. 1721–1726, Sept. 2011.
- [100] K. Tsukuma, I. Yamashita, and T. Kusunose, “Transparent 8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO(8Y)}$ Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, pp. 813–818, Mar. 2008.
- [101] A. F. Dericioglu, A. R. Boccaccini, I. Dlouhy, and Y. Kagawa, “Effect of Chemical Composition on the Optical Properties and Fracture Toughness of Transparent Magnesium Aluminate Spinel Ceramics,” *Materials Transactions*, vol. 46, no. 5, pp. 996–1003, 2005.
- [102] A. Krell, J. Klimke, and T. Hutzler, “Advanced spinel and sub-um Al_2O_3 for transparent armour applications,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 275–281, Jan. 2009.

- [103] J. Petit, P. Dethare, A. Sergent, R. Marino, M.-H. Ritti, S. Landais, J.-L. Lunel, and S. Trombert, “Sintering of alpha-alumina for highly transparent ceramic applications,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, pp. 1957–1963, Oct. 2011.
- [104] K. Serivalsatit and J. Ballato, “Submicrometer Grain-Sized Transparent Erbium-Doped Scandia Ceramics : Submicrometer Grain-Sized Transparent Er-Doped Scandia Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, pp. 3657–3662, Nov. 2010.
- [105] A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler, M. Bruggen, and R. Apetz, “Transparent Sintered Corundum with High Hardness and Strength,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, pp. 12–18, Jan. 2003.
- [106] C. Estournes, “Mise en forme de matériaux par frittage flash,” p. 11, 2006.
- [107] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, and G. Cao, “Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering,” *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. 63, pp. 127–287, Feb. 2009.
- [108] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, and M. Herrmann, “Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering : Mechanisms, Materials, and Technology Developments : FAST/SPS : Mechanisms, Materials, and Technology Developments,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 16, pp. 830–849, July 2014.
- [109] G. Taylor, “Apparatus for Making Hard Metal Compositions,” 1933. US Patent.
- [110] G. Cremer, “Sintering together powders metals such as bronze, brass or aluminum,” 1944. US Patent.
- [111] K. Inoue, “Apparatus for electrically sintering discrete bodies,” 1966. US Patent.
- [112] K. Inoue, “Electric-discharge sintering,” 1966. US Patent.
- [113] M. Omori, “Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS),” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 287, pp. 183–188, Aug. 2000.
- [114] M. Nygren and Z. Shen, “On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering,” *Solid State Sciences*, vol. 5, pp. 125–131, Jan. 2003.
- [115] O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi, and M. Komatsu, “Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 350, pp. 184–189, June 2003.

- [116] D. M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E. J. Lavernia, and A. K. Mukherjee, “A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering,” *Scripta Materialia*, vol. 60, pp. 835–838, May 2009.
- [117] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, “The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials : A review of the spark plasma sintering method,” *Journal of Materials Science*, vol. 41, pp. 763–777, Feb. 2006.
- [118] C. Carney and T.-I. Mah, “Current Isolation in Spark Plasma Sintering of Conductive and Nonconductive Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, pp. 3448–3450, Oct. 2008.
- [119] R. S. Dohedoe, G. D. West, and M. H. Lewis, “Spark plasma sintering of ceramics : understanding temperature distribution enables more realistic comparison with conventional processing,” *Advances in Applied Ceramics*, vol. 104, pp. 110–116, June 2005.
- [120] Y. Chen, L. Zhang, J. Zhang, P. Liu, T. Zhou, H. Zhang, D. Gong, D. Tang, and D. Shen, “Fabrication of transparent ZnS ceramic by optimizing the heating rate in spark plasma sintering process,” *Optical Materials*, vol. 50, pp. 36–39, Dec. 2015.
- [121] C. Wang and Z. Zhao, “Transparent MgAl₂O₄ ceramic produced by spark plasma sintering,” *Scripta Materialia*, vol. 61, pp. 193–196, July 2009.
- [122] B.-N. Kim, K. Hiraga, A. Jeong, C. Hu, T. S. Suzuki, J.-D. Yun, and Y. Sakka, “Transparent ZnAl₂O₄ ceramics fabricated by spark plasma sintering,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 122, no. 1429, pp. 784–787, 2014.
- [123] X. Yong, F. Ping, Z. Baohua, G. Juan, Z. Lin, and W. Xuehua, “Optical properties of transparent ZnAl₂O₄ ceramics : A new transparent material prepared by spark plasma sintering,” *Materials Letters*, vol. 123, pp. 142–144, May 2014.
- [124] L. An, A. Ito, and T. Goto, “Fabrication of transparent Lu₂Hf₂O₇ by reactive spark plasma sintering,” *Optical Materials*, vol. 35, pp. 817–819, Feb. 2013.
- [125] B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, and H. Yoshida, “Spark plasma sintering of transparent alumina,” *Scripta Materialia*, vol. 57, pp. 607–610, Oct. 2007.
- [126] L. An, A. Ito, and T. Goto, “Transparent yttria produced by spark plasma sintering at moderate temperature and pressure profiles,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 1035–1040, May 2012.

- [127] R. Marder, R. Chaim, and C. Estournès, “Grain growth stagnation in fully dense nanocrystalline Y_2O_3 by spark plasma sintering,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 527, pp. 1577–1585, Mar. 2010.
- [128] M. Sokol, “Mechanical, thermal and optical properties of the SPS-processed polycrystalline Nd :YAG,” *Optical Materials*, p. 7, 2014.
- [129] N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Ezersky, and M. P. Dariel, “Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 3331–3337, Dec. 2010.
- [130] 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,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 2957–2964, Aug. 2012.
- [131] L. An, A. Ito, and T. Goto, “Effects of ball milling and post-annealing on the transparency of spark plasma sintered Lu_2O_3 ,” *Ceramics International*, vol. 37, pp. 2263–2267, Sept. 2011.
- [132] R. Boulesteix, R. Epherre, S. Noyau, M. Vandenhende, A. Maitre, C. Sallé, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, and A. Brenier, “Highly transparent Nd : Lu_2O_3 ceramics obtained by coupling slip-casting and spark plasma sintering,” *Scripta Materialia*, vol. 75, pp. 54–57, Mar. 2014.
- [133] G. Alombert-Goget, Y. Guyot, M. Guzik, G. Boulon, A. Ito, T. Goto, A. Yoshikawa, and M. Kikuchi, “Nd³⁺-doped Lu_2O_3 transparent sesquioxide ceramics elaborated by the Spark Plasma Sintering (SPS) method. Part 1 : Structural, thermal conductivity and spectroscopic characterization,” *Optical Materials*, vol. 41, pp. 3–11, Mar. 2015.
- [134] L. An, A. Ito, and T. Goto, “Effect of sintering temperature on the transparency and mechanical properties of lutetium aluminum garnet fabricated by spark plasma sintering,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 3097–3102, Sept. 2012.
- [135] F. Auzel and R. Moncorgé, “Propriétés optiques des terres rares,” p. 31, 2017.
- [136] G. Boulon, “Luminescence des ions activateurs dans les matériaux inorganiques et applications,” *Revue de Physique Appliquée*, vol. 21, no. 11, pp. 689–707, 1986.
- [137] J. Wang, Y. Zhao, D. Yin, P. Liu, J. Ma, Y. Wang, D. Shen, Z. Dong, L. B. Kong, and D. Tang, “Holmium doped yttria transparent ceramics for 2 μ m solid state lasers,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, pp. 1986–1989, Apr. 2018.

- [138] W. F. Krupke, "Ytterbium Solid-State Lasers—The First Decade," *IEEE JOURNAL ON SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS*, vol. 6, no. 6, p. 10, 2000.
- [139] J. Marmo, H. Injeyan, H. Komine, S. McNaught, J. Machan, and J. Sollee, "Joint high power solid state laser program advancements at Northrop Grumman," (San Jose, CA), p. 719507, Feb. 2009.
- [140] W. Zhang, J. Zhou, W. Liu, J. Li, L. Wang, B. Jiang, Y. Pan, X. Cheng, and J. Xu, "Fabrication, properties and laser performance of Ho :YAG transparent ceramic," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 506, pp. 745–748, Sept. 2010.
- [141] H. Yang, J. Zhang, X. Qin, D. Luo, J. Ma, D. Tang, H. Chen, D. Shen, and Q. Zhang, "Polycrystalline Ho :YAG Transparent Ceramics for Eye-Safe Solid State Laser Applications," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, pp. 52–55, Jan. 2012.
- [142] T. Zhao, H. Chen, D. Shen, Y. Wang, X. Yang, J. Zhang, H. Yang, and D. Tang, "Effects of Ho³⁺-doping concentration on the performances of resonantly pumped Ho :YAG ceramic lasers," *Optical Materials*, vol. 35, pp. 712–714, Feb. 2013.
- [143] H. P. Rooksby and E. A. D. White, "Rare-Earth Niobates and Tantalates of Defect Fluorite- and Weberite-Type Structures," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 47, pp. 94–96, Feb. 1964.
- [144] M. Wakeshima and Y. Hinatsu, "Magnetic properties and structural transitions of orthorhombic fluorite-related compounds Ln₃MO₇ (Ln=rare earths, M=transition metals)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, pp. 2681–2688, Nov. 2010.
- [145] J. Vente, R. Helmholdt, and D. IJdo, "The Structure and Magnetic Properties of Pr₃MO₇ with M = Nb, Ta, and Sb," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 108, pp. 18–23, Jan. 1994.
- [146] Y. Doi, Y. Harada, and Y. Hinatsu, "Crystal structures and magnetic properties of fluorite-related oxides Ln₃NbO₇ (Ln=lanthanides)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, pp. 709–715, Apr. 2009.
- [147] L. Cai and J. C. Nino, "Phase formation and dielectric properties of Ln₂(Ln_{0.5}Nb_{0.5})₂O₇ (Ln=rare earth element)," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 307–313, Jan. 2010.
- [148] R. Abe, M. Higashi, K. Sayama, Y. Abe, and H. Sugihara, "Photocatalytic Activity of R₃MO₇ and R₂Ti₂O₇ (R = Y, Gd, La; M = Nb, Ta) for Water Splitting into H₂ and O₂," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 2219–2226, Feb. 2006.

- [149] J. Zhao, Q. He, B. Yao, Q. Zhang, T. Zhang, Q. Wang, and X. Han, “Hydrothermal synthesis of Y_3NbO_7 nanowires for the photocatalytic degradation of omeprazole sodium,” *Ceramics International*, vol. 41, pp. 7669–7676, July 2015.
- [150] H. Yamamura, “Electrical conductivity of the systems $(YM)_3NbO_7$ ($M=Ca, Mg$) and Y_3NbMO_7 ($M=Zr$ and Ce),” *Solid State Ionics*, vol. 123, pp. 279–285, Aug. 1999.
- [151] D. Marrocchelli, P. A. Madden, S. T. Norberg, and S. Hull, “Cation composition effects on oxide conductivity in the $Zr_2Y_2O_7$ - Y_3NbO_7 system,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, no. 40, p. 405403, 2009.
- [152] S. T. Norberg, I. Ahmed, S. Hull, D. Marrocchelli, and P. A. Madden, “Local structure and ionic conductivity in the $Zr_2Y_2O_7$ - Y_3NbO_7 system,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, p. 215401, May 2009.
- [153] A. Walasek, E. Zych, J. Zhang, and S. Wang, “Synthesis, morphology and spectroscopy of cubic Y_3NbO_7 :Er,” *Journal of Luminescence*, vol. 127, pp. 523–530, Dec. 2007.
- [154] A. Walasek, J. Zhang, S. Wang, and E. Zych, “Synthesis and up-converted luminescence of Y_3NbO_7 :Er,” *Optical Materials*, vol. 30, pp. 188–191, Sept. 2007.
- [155] K.-Y. Kim, U.-C. Chung, B. Mutulet, F. Weill, A. Demourgues, J. Rossit, J.-M. Heintz, A. Veillere, and V. Jubera, “Tailoring the Composition of Eu^{3+} -Doped Y_3NbO_7 Niobate : Structural Features and Luminescent Properties Induced by Spark Plasma Sintering,” *Inorganic Chemistry*, vol. 56, pp. 4495–4503, Apr. 2017.
- [156] A. Chesnaud, M.-D. Braidia, S. Estradé, F. Peiró, A. Tarancón, A. Morata, and G. Dezanneau, “High-temperature anion and proton conduction in RE_3NbO_7 ($RE = La, Gd, Y, Yb, Lu$) compounds,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, pp. 3051–3061, Oct. 2015.
- [157] J. Yang, W. Pan, Y. Han, M. Zhao, M. Huang, and C. Wan, “Mechanical properties, oxygen barrier property, and chemical stability of RE_3NbO_7 for thermal barrier coating,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 103, pp. 2302–2308, Apr. 2020.
- [158] M. Yashima, J.-H. Lee, M. Kakihana, and M. Yoshimura, “Raman spectral characterization of existing phases in the Y_2O_3 - Nb_2O_5 system,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 58, pp. 1593–1597, Oct. 1997.
- [159] S. A. Kovyazina, L. A. Perelyaeva, I. A. Leonidov, and Y. A. Bakhteeva, “High-temperature structural disorder in R_3NbO_7 ,” *Journal of Structural Chemistry*, vol. 44, no. 6, pp. 975–979, 2003.

- [160] M. Glerup, O. F. Nielsen, and F. W. Poulsen, “The Structural Transformation from the Pyrochlore Structure, $A_2B_2O_7$, to the Fluorite Structure, AO_2 , Studied by Raman Spectroscopy and Defect Chemistry Modeling,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 160, pp. 25–32, Aug. 2001.
- [161] R. Miida, F. Sato, M. Tanaka, H. Naito, and H. Arashi, “Locally Modulated Structures of Fluorite-Related Y_2O_3 - Nb_2O_5 Solid Solutions,” *Journal of applied crystallography*, vol. 30, no. 3, pp. 272–279, 1997.
- [162] L. López-Conesa, J. M. Rebled, M. H. Chambrier, K. Boulahya, J. M. González-Calbet, M. D. Braidá, G. Dezanneau, S. Estradé, and F. Peiró, “Local Structure of Rare Earth Niobates (RE_3NbO_7 , $RE = Y, Er, Yb, Lu$) for Proton Conduction Applications,” *Fuel Cells*, vol. 13, pp. 29–33, Feb. 2013.
- [163] S. Garcia-Martin, M. A. Alario-Franco, D. P. Fagg, and J. T. S. Irvine, “Evidence of three types of short range ordered fluorite structure in the $(1-x)Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93-x}Y_{0.75}Nb_{0.25}O_{1.75}$ ($0 < x < 1$) system,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 19, p. 1903, 2005.
- [164] K. Y. Kim, A. Veillere, U.-C. Chung, V. Jubera, and J.-M. Heintz, “Spark plasma sintering and decomposition of the Y_3NbO_7 :Eu phase,” *Journal of Materials Science*, vol. 53, pp. 1731–1742, Feb. 2018.
- [165] K.-Y. Kim, A. Durand, J.-M. Heintz, A. Veillere, and V. Jubera, “Spectral evolution of Eu^{3+} doped Y_3NbO_7 niobate induced by temperature,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 235, pp. 169–174, Mar. 2016.
- [166] N. Bondar, L. Koroleva, and N. Toropov, “Phase Equilibria in the System Y_2O_3 - Nb_2O_5 ,” *Neorgan. Mat.*, 1969.
- [167] J.-H. Lee, M. Yashima, M. Kakihana, and M. Yoshimura, “Phase Diagram and Oxygen-Ion Conductivity in the Y_2O_3 - Nb_2O_5 System,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 4, pp. 894–900, 1998.
- [168] W. W. Barker, “The systems Y_2O_3 - Nb_2O_5 and Ho_2O_3 - Nb_2O_5 : the cubic solid-solution region,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 3, pp. 492–494, June 1984.
- [169] T. Babich, A. Zagorodnyuk, G. Teterin, L. Sadkovskaya, and A. Zhirnova, “ Y_2O_3 - Nb_2O_5 system,” *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal*, 1989.
- [170] M. Hirano and H. Dozono, “Direct Formation and Luminescence Properties of Yttrium Niobate $YNbO_4$ Nanocrystals via Hydrothermal Method,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, pp. 3389–3393, Nov. 2013.

- [171] H. Kominami, M. Inoue, and T. Inui, "Formation of niobium double oxides by the glycothermal method," *Catalysis Today*, vol. 16, pp. 309–317, May 1993.
- [172] T. Okubo and M. Kakihana, "Low temperature synthesis of Y_3NbO_7 by polymerizable complex method : Utilization of a methanol-citric acid solution of $NbCl_5$ as a novel niobium precursor," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 256, pp. 151–154, July 1997.
- [173] X. Liu, Y. Lü, C. Chen, S. Luo, Y. Zeng, X. Zhang, M. Shang, C. Li, and J. Lin, "Synthesis and Luminescence Properties of $YNbO_4 : A$ ($A = Eu^{3+}$ and/or Tb^{3+}) Nanocrystalline Phosphors via a Sol–Gel Process," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 27516–27524, Nov. 2014.
- [174] E. Camargo, "Low temperature synthesis of lithium niobate powders based on water-soluble niobium malato complexes," *Solid State Ionics*, vol. 151, pp. 413–418, Nov. 2002.
- [175] S. Navale, V. Samuel, and V. Ravi, "A coprecipitation technique to prepare $LiNbO_3$ powders," *Ceramics International*, vol. 32, pp. 847–848, Jan. 2006.
- [176] R. Grange, J.-W. Choi, C.-L. Hsieh, Y. Pu, A. Magrez, R. Smajda, L. Forró, and D. Psaltis, "Lithium niobate nanowires synthesis, optical properties, and manipulation," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 143105, Oct. 2009.
- [177] P. Palmero and R. Traverso, "Co-Precipitation of YAG Powders for Transparent Materials : Effect of the Synthesis Parameters on Processing and Microstructure," *Materials*, vol. 7, pp. 7145–7156, Oct. 2014.
- [178] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, and Y. Yajima, "Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders : the effect of precipitant," *Journal of the European Ceramic Society*, p. 11, 2000.
- [179] Y. Kopylov, V. Kravchenko, S. Bagayev, V. Shemet, A. Komarov, O. Karban, and A. Kaminskii, "Development of $Nd^{3+} : Y_3Al_5O_{12}$ laser ceramics by high-pressure colloidal slip-casting (HPCSC) method," *Optical Materials*, vol. 31, pp. 707–710, Mar. 2009.
- [180] W. Liu, W. Zhang, J. Li, H. Kou, Y. Shen, L. Wang, Y. Shi, D. Zhang, and Y. Pan, "Influence of pH values on $(Nd+Y) : Al$ molar ratio of $Nd : YAG$ nanopowders and preparation of transparent ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 503, pp. 525–528, Aug. 2010.
- [181] J. Lu, K.-i. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akiyama, and A. A. Kaminskii, "Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) nanocrystalline ceramics—a new generation of solid state laser and optical materials," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 341, pp. 220–225, July 2002.

- [182] C. Marlot, E. Barraud, S. Le Gallet, M. Eichhorn, and F. Bernard, "Synthesis of YAG nanopowder by the co-precipitation method : Influence of pH and study of the reaction mechanisms," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 191, pp. 114–120, July 2012.
- [183] P. Apte, H. Burke, and H. Pickup, "Synthesis of yttrium aluminum garnet by reverse strike precipitation," *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp. 706–711, Mar. 1992.
- [184] L. Wang, H. Kou, Y. Zeng, J. Li, Y. Pan, X. Sun, and J. Guo, "The effect of precipitant concentration on the formation procedure of yttrium aluminum garnet (YAG) phase," *Ceramics International*, vol. 38, pp. 3763–3771, July 2012.
- [185] P. Pandit, "Synthesis and characterization of Yb doped Y_2O_3 nanopowder for transparent laser host ceramic materials," *Materials Today : Proceedings*, vol. 4, no. 2, pp. 3911–3917, 2017.
- [186] J. Li, F. Chen, W. Liu, W. Zhang, L. Wang, X. Ba, Y. Zhu, Y. Pan, and J. Guo, "Co-precipitation synthesis route to yttrium aluminum garnet (YAG) transparent ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 2971–2979, Aug. 2012.
- [187] C. Alquier, M. Vandenborre, and M. Henry, "Synthesis of niobium pentoxide gels," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 79, pp. 383–395, Feb. 1986.
- [188] P. Peshev and M. Khrusanova, "Synthesis and crystal growing of La_3NbO_7 ," *Materials Research Bulletin*, vol. 15, pp. 195–200, Feb. 1980.
- [189] R. Parsons, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 13, p. 471, Apr. 1967.
- [190] E. Asselin, T. M. Ahmed, and A. Alfantazi, "Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95°C," *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 694–710, Feb. 2007.
- [191] H. Schäfer, R. Gruehn, and F. Schulte, "The Modifications of Niobium Pentoxide," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 5, pp. 40–52, Jan. 1966.
- [192] A. L. Viet, M. V. Reddy, R. Jose, B. V. R. Chowdari, and S. Ramakrishna, "Nanostructured Nb_2O_5 Polymorphs by Electrospinning for Rechargeable Lithium Batteries," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 664–671, Jan. 2010.
- [193] Y. Zhao, X. Zhou, L. Ye, and S. Chi Edman Tsang, "Nanostructured Nb_2O_5 catalysts," *Nano Reviews*, vol. 3, p. 17631, Jan. 2012.
- [194] C. Yan and D. Xue, "Formation of Nb_2O_5 Nanotube Arrays Through Phase Transformation," *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 1055–1058, Mar. 2008.

- [195] A. Dupont, *Nouveaux matériaux pour sources ou amplificateurs laser : les céramiques transparentes laser*. PhD Thesis, 2004.
- [196] S. Li, B. Liu, J. Li, X. Zhu, W. Liu, Y. Pan, and J. Guo, “Synthesis of yttria nano-powders by the precipitation method : The influence of ammonium hydrogen carbonate to metal ions molar ratio and ammonium sulfate addition,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 678, pp. 258–266, Sept. 2016.
- [197] N. Marquestaut, M. Dussauze, Y. Petit, A. Royon, V. Jubera, P. Veber, M. Couzi, V. Rodriguez, T. Cardinal, and L. Canioni, “Raman and fluorescence correlative microscopy in polarized light to probe local femtosecond laser-induced amorphization of the doped monoclinic crystal LYB :Eu,” *Chemical Physics Letters*, vol. 578, pp. 70–75, July 2013.
- [198] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, “Effective ionic radii in oxides and fluorides,” *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 25, pp. 925–946, May 1969.
- [199] M. Malinowski, M. Kaczkan, A. Wnuk, and M. Szuflińska, “Emission from the high lying excited states of Ho^{3+} ions in YAP and YAG crystals,” *Journal of Luminescence*, vol. 106, pp. 269–279, Apr. 2004.
- [200] W. Li, H. Huang, B. Mei, J. Song, G. Yi, and X. Guo, “Fabrication and characterization of polycrystalline $\text{Ho} : \text{CaF}_2$ transparent ceramics for 2.0 μm laser application,” *Materials Letters*, vol. 207, pp. 37–40, Nov. 2017.
- [201] J. Sablayrolles, *De l’ultraviolet à l’infrarouge : caractérisation spectroscopique de matériaux type borate et oxyborate dopés à l’ytterbium trivalent*. PhD Thesis, 2006.
- [202] M. Hongisto, A. Veber, N. Boetti, S. Danto, V. Jubera, and L. Petit, “Transparent Yb^{3+} doped phosphate glass-ceramics,” *Ceramics International*, vol. 46, pp. 26317–26325, Nov. 2020.
- [203] F. Auzel, “Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 61, no. 6, pp. 758–786, 1973.
- [204] X. Wang, Y. Hou, J. Qu, J. Ding, H. Lin, L. Liu, Y. Zhou, F. Zeng, C. Li, and Z. Su, “Up-conversion photoluminescence properties and energy transfer process of $\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ Co-doped BaY_2F_8 fine fibers,” *Journal of Luminescence*, vol. 212, pp. 154–159, Aug. 2019.
- [205] M. Rathaiah, I. Martín, P. Babu, K. Linganna, C. Jayasankar, V. Lavín, and V. Venkatramu, “Photon avalanche upconversion in Ho^{3+} -doped gallium nano-garnets,” *Optical Materials*, vol. 39, pp. 16–20, Jan. 2015.

- [206] B. R. Reddy, S. Nash-Stevenson, and P. Venkateswarlu, “Near-infrared-to-blue energy upconversion in $\text{LaF}_3 : \text{Ho}^{3+}$,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 11, p. 923, May 1994.
- [207] S. Guené-Girard, V. Jubera, L. Viers, R. Boulesteix, A. Maitre, and J.-M. Heintz, “Liquid phase synthesis and sintering of Y_3NbO_7 ,” *Ceramics International*, p. S0272884220305149, Feb. 2020.
- [208] E. Courcot, F. Rebillat, F. Teyssandier, and C. Louchet-Pouillier, “Thermochemical stability of the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 905–910, Mar. 2010.
- [209] S. Garcia-Martin, M. A. Alario-Franco, D. P. Fagg, A. J. Feighery, and J. T. S. Irvine, “Modulated Fluorite-Type Structure of Materials from the $(1-x)\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{1.75}\text{-xY}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{1.75}$ ($0 < x < 1$) System,” *Chemistry of Materials*, vol. 12, pp. 1729–1737, June 2000.
- [210] C. Cannas, M. Mainas, A. Musinu, G. Piccaluga, A. Speghini, and M. Bettinelli, “Nanocrystalline luminescent Eu^{3+} -doped Y_2SiO_5 prepared by sol-gel technique,” *Optical Materials*, vol. 27, pp. 1506–1510, July 2005.
- [211] R. Brook, “Treatise on materials science and technology. Vol. 9 : Ceramic fabrication processes,” pp. 331–364, f.f.w. wang ed ed., 1976.
- [212] V. Singh, R. P. S. Chakradhar, J. L. Rao, I. Ko, and H.-Y. Kwak, “Luminescence and EPR studies of Eu^{2+} doped $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ blue light emitting phosphors,” *Journal of Luminescence*, p. 6, 2010.
- [213] C. Veríssimo, “Ionic conductivity and structural characterization of $\text{Na}_{1.5}\text{Nb}_{0.3}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ with NASICON-type structure,” *Solid State Ionics*, vol. 100, pp. 127–134, Sept. 1997.
- [214] A. Goldstein, V. Chiriac, and D. Becherescu, “On some d^1 ions spectra in oxide glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 92, pp. 271–277, July 1987.
- [215] H. Ebendorff-Heidepriem and D. Ehrt, “Electron spin resonance spectra of Eu^{2+} and Tb^{4+} ions in glasses,” p. 9.
- [216] C. Melo, A. Moraes, F. Rocco, F. Montilha, and R. Canto, “A validation procedure for numerical models of ceramic powder pressing,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, pp. 2928–2936, July 2018.
- [217] A. Ruys, “Processing, structure, and properties of alumina ceramics,” in *Alumina Ceramics*, pp. 71–121, Elsevier, 2019.
- [218] H. Fujiwara, “Principles of Spectroscopic Ellipsometry,” in *Spectroscopic Ellipsometry*, pp. 81–146, John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

- [219] Z. Jiang, L. Feng, J. Zhu, X. Li, Y. Chen, and S. Khan, “MOF assisted synthesis of a $\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ nanocomposite photocatalyst for organic pollutants degradation,” *Ceramics International*, vol. 46, pp. 19084–19091, Aug. 2020.
- [220] J. Xing, Z. Shan, K. Li, J. Bian, X. Lin, W. Wang, and F. Huang, “Photocatalytic activity of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SrNb}_2\text{O}_6$ heterojunction on the degradation of methyl orange,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, pp. 23–28, Jan. 2008.
- [221] W. Zhao, “Evidence of the inhomogeneous Ce^{3+} distribution across grain boundaries in transparent polycrystalline Ce^{3+} -Doped $(\text{Gd},\text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet optical ceramics,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 2, 2010. Publisher : Hyper Article en Ligne (CCSD).
- [222] H. Yang, J. Zhang, X. Qin, D. Luo, J. Ma, D. Tang, and Q. Zhang, “Fabrication and properties of high quality transparent $\text{Ho}:\text{YAG}$ ceramics,” *Advanced Structural and Functional Materials for Protection*, p. 5, 2011.
- [223] W. W. Wenchao Wang, F. T. Fei Tang, X. Y. Xuanyi Yuan, C. M. Chaoyang Ma, W. G. Wang Guo, and Y. C. Yongge Cao, “Fabrication and properties of tape-casting transparent $\text{Ho}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramic,” *Chinese Optics Letters*, vol. 13, no. 5, pp. 051404–51407, 2015.
- [224] Y. Wang, R. Lan, X. Mateos, J. Li, C. Hu, C. Li, S. Suomalainen, A. Härkönen, M. Guina, V. Petrov, and U. Griebner, “Broadly tunable mode-locked $\text{Ho}:\text{YAG}$ ceramic laser around 21 μm ,” *Optics Express*, vol. 24, p. 18003, Aug. 2016.
- [225] S. Lamrini, P. Koopmann, M. Schäfer, K. Scholle, and P. Fuhrberg, “Efficient high-power $\text{Ho}:\text{YAG}$ laser directly in-band pumped by a GaSb-based laser diode stack at 1.9 μm ,” *Applied Physics B*, vol. 106, pp. 315–319, Feb. 2012.
- [226] L. B. Kong, Y. Huang, W. Que, T. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z. Dong, and D. Tang, “Transparent Ceramic Materials,” in *Transparent Ceramics*, pp. 29–91, Cham : Springer International Publishing, 2015.
- [227] G. A. Newburgh, A. Word-Daniels, A. Michael, L. D. Merkle, A. Ikesue, and M. Dubinskii, “Resonantly diode-pumped $\text{Ho}^{+3}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramic 21 μm laser,” *Optics Express*, vol. 19, p. 3604, Feb. 2011.
- [228] Y. Lv, W. Zhang, J. Tan, Y. Sang, H. Qin, J. Hu, L. Tong, H. Liu, J. Wang, and R. I Boughton, “Dispersion of concentrated aqueous neodymia–yttria–alumina mixture with ammonium poly(acrylic acid) as dispersant,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 3122–3127, Feb. 2011.

- [229] J. Li, J. Li, Q. Chen, W. Wu, D. Xiao, and J. Zhu, "Effect of ammonium sulfate on the monodispersed $Y_3Al_5O_{12}$ nanopowders synthesized by co-precipitant method," *Powder Technology*, vol. 218, pp. 46–50, Mar. 2012.
- [230] A. Bravo, L. Longuet, D. Autissier, J. Baumard, P. Vissie, and J. Longuet, "Influence of the powder preparation on the sintering of Yb-doped Sc_2O_3 transparent ceramics," *Optical Materials*, vol. 31, pp. 734–739, Mar. 2009.

Développement de céramiques transparentes de type niobates dopées aux terres rares: vers de nouvelles sources LASER infrarouges

Résumé : De nombreuses applications dans le domaine des télécommunications, du médical ou de la défense, requièrent des lasers de puissance dans le moyen infrarouge. Or le catalogue des composés aujourd'hui disponibles restreint quelque peu ce champ d'applications. Depuis ces vingt dernières années, les céramiques transparentes utilisées en tant que matériaux à gain ont montré leur efficacité et leurs avantages en tant que solution alternative aux monocristaux LASER. Récemment, le développement des céramiques transparentes de compositions chimiques YAG:Ho, LuAG:Ho, Y₂O₃:Ho ou encore Lu₂O₃:Ho a permis l'obtention de matériaux à gain capables de générer des émissions LASER autour de 2 μm.

Cette étude est centrée sur le composé de structure fluorine Y₃NbO₇, isostructural de Lu₃NbO₇ et dont la densification totale a été mise en évidence dans la littérature. En effet, outre son intérêt à élargir la gamme de longueurs d'onde accessibles, sa structure cristalline désordonnée lui procure, lorsque dopée par des ions terres rares, des propriétés spectroscopiques intéressantes dans l'optique d'une utilisation en tant que matériau à gain. Ce travail de thèse présente les étapes du développement d'une nouvelle voie de synthèse qui conduit à la production d'une poudre de Y₃NbO₇ pure et de morphologie adaptée à une forte densification. La spectroscopie des ions Eu³⁺ est utilisée pour optimiser à la fois les voies de synthèse et les protocoles de mise en forme. Différentes techniques de frittage sont employées. Les résultats obtenus par frittage sous air et Spark Plasma Sintering sont illustrés dans un premier temps. Le HIP et le frittage sous vide permettent dans un second temps, l'obtention des premières céramiques transparentes de Y₃NbO₇:Ho dont la spectroscopie de luminescence est reportée dans les domaines visible et moyen infrarouge.

Mots clés : céramiques transparentes, frittage, terres rares, photoluminescence, niobate, holmium

Development of rare earth doped niobates as transparent ceramics : towards new infrared LASER sources

Abstract : Many applications in the field of telecommunications, medical or defense, require lasers of high power in the mid-infrared. However, the list of compounds actually available restricts this field of applications. For the last twenty years, the transparent ceramics used as gain materials have shown their efficiency and advantages as an alternative solution to LASER single crystals. Recently, the development of transparent ceramics of chemical compositions YAG:Ho, LuAG:Ho, Y₂O₃:Ho or Lu₂O₃:Ho has enabled the production of gain materials capable of generating LASER emissions around 2 μm.

This study focuses on the Y₃NbO₇ fluorine compound, isostructural of Lu₃NbO₇, the total densification of which has been demonstrated in the literature. Indeed, in addition to its interest in widening the range of accessible wavelengths, its disordered crystalline structure gives, when doped by rare earth ions, interesting spectroscopic properties in the optics of use as a gain material. This thesis presents the development of a new synthesis route that leads to the production of a pure Y₃NbO₇ powder with a morphology adapted to a high densification. Eu³⁺ ion spectroscopy is used to optimize both synthesis pathways and shaping processes. Different sintering techniques are performed. First, results obtained under natural air sintering and Spark Plasma Sintering are illustrated. Second, the HIP or vacuum sintering allow obtaining the first transparent ceramics of Y₃NbO₇:Ho which luminescence spectroscopy is reported in the visible and mid-infrared domains.

Keywords : transparent ceramics, sintering, rare earth, photoluminescence, niobate, holmium

ICMCB – IRCER

ICMCB UMR 5026, 87 avenue du Dr. Schweitzer, 33600 Pessac

IRCER UMR 7315, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges