



**HAL**  
open science

# Céramiques transparentes de YAGNd pour applications laser : mise en forme et densification de pièces de grandes dimensions, élaboration d'architectures complexes par coulage en bande

Rémy Belon

## ► To cite this version:

Rémy Belon. Céramiques transparentes de YAGNd pour applications laser : mise en forme et densification de pièces de grandes dimensions, élaboration d'architectures complexes par coulage en bande. Matériaux. Université de Limoges, 2019. Français. NNT : 2019LIMO0058 . tel-04582984

**HAL Id: tel-04582984**

**<https://theses.hal.science/tel-04582984v1>**

Submitted on 22 May 2024

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

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

**Université de Limoges**  
**ED 609 – Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Energétique**  
**(SIMME)**  
**Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)**

Thèse pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Limoges  
Discipline : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par  
**Rémy Belon**

Le 7 mai 2019

**Céramiques transparentes de YAG:Nd pour applications laser : mise en  
forme et densification de pièces de grandes dimensions, élaboration  
d'architectures complexes par coulage en bande.**

Thèse dirigée par Alexandre Maître, co-dirigée par Rémy Boulesteix et co-encadrée par  
Pierre-Marie Geffroy

JURY :

Rapporteurs

Mme. Véronique JUBERA, Maître de Conférences, ICMCB, Université de Bordeaux  
M. Olivier JOUBERT, Professeur, IMN, Université de Nantes

Examineurs

M. Francis CAMBIER, Directeur de recherche, BCRC, Université de Mons  
M. Alain BRENIER, Directeur de Recherche, ILM, Université de Lyon 1  
M. Christian SALLE, Ingénieur d'Etudes, CILAS  
M. Pierre-Marie GEFFROY, Chargé de recherche, IRCER, Université de Limoges  
M. Rémy BOULESTEIX, Maître de Conférences, IRCER, Université de Limoges  
M. Alexandre MAITRE, Professeur, IRCER, Université de Limoges



*« If anything can go wrong, it will. »*

Captain E. A. Murphy Jr.

*« Cuando creíamos que teníamos todas las respuestas,  
de pronto cambiaron todas las preguntas. »*

Mario Benedetti



## Remerciements

---

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE) entre l'Institut de Recherche des Céramiques (IRCER – UMR CNRS 7315, Limoges) et la Compagnie Industrielle des Lasers (CILAS).

J'aimerais tout d'abord remercier Monsieur Francis Cambier (BCRC, Mons, Belgique) pour avoir présidé le jury de thèse, Madame Véronique Jubera (ICMCB, Bordeaux) et Olivier Joubert (IMN, Nantes) pour avoir accepté de rapporter mon manuscrit, et Alain Brenier (ILM, Lyon) pour son expertise en tant qu'examinateur. Leur analyse précise de mes travaux et les discussions soulevées ont été pour moi très intéressantes.

Je tiens à remercier sincèrement Messieurs Alexandre Maître et Rémy Boulesteix pour m'avoir accordé leur confiance pour cette thèse. Je leur suis reconnaissant pour l'autonomie qu'ils m'ont laissée dans la conduite de mes travaux, et pour leurs conseils avisés et commentaires constructifs aux moments cruciaux. Je remercie aussi Monsieur Pierre-Marie Geffroy pour sa disponibilité et pour avoir partagé avec moi une petite partie de son expérience, une aide précieuse dont je n'aurais pu me passer. Mes remerciements vont aussi à Monsieur Christian Sallé pour son soutien sans faille et le recul qu'il m'a permis d'acquérir.

Je remercie par ailleurs Gurvan Brasse (ICMPE, Thiais) pour les caractérisations en ombroscopie et strioscopie, et Alain Brenier pour les caractérisations en spectroscopie en fluorescence. Les résultats issus de leur expérience ont contribué à étoffer les travaux décrits dans ce manuscrit. Aussi un grand merci à Camille Perrière pour les manips de fin de thèse. Ce manuscrit n'aurait pas été le même sans le temps qu'elle a donné pour enrichir mes résultats.

J'adresse des remerciements particuliers à Denis Groëninck pour son accueil dans l'équipe Procédés et Matériaux de CILAS, et pour m'avoir suivi avec intérêt tout au long de la thèse avec un regard toujours pertinent. Surtout merci pour m'avoir fait découvrir le V&B d'Orléans, étape incontournable pour une bonne intégration. Je remercie aussi son acolyte Alain Jalocho pour sa bienveillance et son soutien face aux vannes incessantes de M. Groëninck.

Je voudrais remercier Intissar et Naïma, que j'ai pu encadrer dans leur stage respectif, pour l'implication qu'elles ont montrée dans les travaux que j'ai pu leur confier.

J'aimerais aussi remercier tous mes amis qui n'ont absolument rien fait pour cette thèse... Mais qui ont le mérite de ne pas m'avoir trop emm\*\*\*é avec tout ça ! Et surtout qui m'auront aidé à décrocher un peu de temps en temps. Je pense à Loïck (l'homme qui danse avec les armoires), Elodie, Julie, Mathieu, Camille O., Fabien D. (Saaaaaluuuuut.), Adeline, Julien, Etienne, Climo, Diane, P-A, Loup, Céline. Et je pense évidemment à la Dream Team de Limoges (Mickaël, Gaby, Camille, Hervé, Olivier, Gaël, Anthony, Léa) : « petite soirée tranquille » = traquenard !

Bien sûr, je ne remercierai jamais assez l'ensemble de mes collègues et amis de l'IRCER, pour leur aide, soutien et surtout pour la bonne humeur qu'ils apportent au laboratoire. Evidemment quelques galères,

mais surtout de bons moments de rigolade. Un grand merci à celles et ceux avec qui j'ai partagé le bureau ; les anciens : Fabien B., Mariana M., Cyril (un soutien psychologique non négligeable, dédicace à cul et chemise) ; les prochains sur la liste : Lucas, Maxime, Nilesh (beaufitude power !). Je remercie particulièrement Marion, avec qui j'aurai pu apprendre qu'il vaut mieux fermer la porte du bureau avant de parler. Elle m'a surtout grandement aidé avec ce satané HIP. Un grand merci à Emeline, un autre soutien psychologique (nouvelle dédicace à cul et chemise). Mes remerciements vont aussi à Solange, qui m'aura laissé une infime part de son expérience avant sa retraite ! Merci à Marina, Etienne, Pascal M., Yann, Pierre, Eloïse, Damien. Le laboratoire ne serait pas le même sans vous. Je tiens aussi à remercier Nico (tu es parti bien trop tôt) et Sébastien (on n'aura même pas eu l'occasion de courir ensemble !) pour le temps qu'ils ont donné, entre dépannages et réalisations à faire. J'en dois une à Philippe, sans qui j'aurais passé une nuit sur le parking du laboratoire (le temps passe vite quand on s'amuse !)... Merci à David, mon binôme d'autostop préféré, pour m'avoir suivi dans une aventure courte mais géniale (Les Cénobites Tranquilles !). Merci à Vincent, pour les matchs de squash endiablés (ou pas). Je remercie évidemment tous les doctorant(e)s ou ingé qui m'ont aidé/soutenu jusqu'au bout : Mariana T., Léna, Cassandre (à Patrick !), Tiphaine, Jérémy M., Séverin, Baptiste, Amélie, Rémi, Simon, Tatiana, German. Et à toutes celles et ceux que j'oublie : je vous prie de me pardonner. Je tiens aussi à remercier tous les enseignants-chercheurs avec qui j'ai pu travailler. L'aventure fut belle, aussi bien humainement que professionnellement.

Enfin, pour certaines personnes, le mot « merci » ne suffit pas : merci Maman, merci Papa. Je n'en serais pas là aujourd'hui sans vous. Vous m'avez guidé et soutenu dans les moments importants. Et merci sœurlette. C'est moi le grand frère dans l'histoire, mais c'est plutôt toi qui as veillé sur moi (#épauleenvrac #incruste).

## Table des matières

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre I. Etat de l'art .....</b>	<b>15</b>
<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>17</b>
<b>I.2. Les lasers de puissance .....</b>	<b>17</b>
<b>I.2.1. Principe de fonctionnement d'un laser .....</b>	<b>17</b>
<b>I.2.2. Types de milieu amplificateur.....</b>	<b>19</b>
<b>I.2.3. Les lasers solides .....</b>	<b>20</b>
<b>I.3. Microstructure et propriétés des céramiques transparentes .....</b>	<b>21</b>
<b>I.3.1. Généralités.....</b>	<b>21</b>
I.3.1.1. Conditions pour obtenir la transparence .....	21
I.3.1.2. Les céramiques transparentes .....	23
I.3.1.3. Généralités sur le YAG:Nd.....	25
<b>I.3.2. Contrôle de la microstructure.....</b>	<b>28</b>
I.3.2.1. Le frittage .....	28
I.3.2.2. Microstructure des pièces crues .....	30
I.3.2.3. Les ajouts de frittage.....	31
I.3.2.4. Les techniques de frittage .....	32
I.3.2.5. Frittage réactif .....	35
<b>I.4. Céramiques transparentes composites.....</b>	<b>36</b>
<b>I.4.1. Définition et intérêts d'une céramique composite.....</b>	<b>36</b>
<b>I.4.2. Procédés d'élaboration de céramiques composites pour application laser.....</b>	<b>39</b>
I.4.2.1. Soudage-diffusion.....	39
I.4.2.2. Mise en forme par voie sèche .....	40
I.4.2.3. Mise en forme par voie liquide .....	41
<b>I.5. Démarche scientifique liée à la thèse .....</b>	<b>47</b>
<b>Chapitre II. Elaboration de pièces de grande taille (&gt; 40 mm) de qualité laser .....</b>	<b>49</b>
<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>51</b>
<b>II.2. Mise en forme de pièces de grande taille par coulage sous pression.....</b>	<b>52</b>
<b>II.2.1. Caractéristiques des poudres .....</b>	<b>52</b>
<b>II.2.2. Elaboration des suspensions .....</b>	<b>54</b>
<b>II.2.3. Influence des paramètres de coulage sous pression.....</b>	<b>56</b>
II.2.3.1. Principe du coulage sous pression .....	56
II.2.3.2. Modélisation du procédé de coulage sous pression .....	57
<b>II.2.4. Compaction isostatique à froid (CIP).....</b>	<b>61</b>
<b>II.2.5. Conclusions .....</b>	<b>67</b>
<b>II.3. Densification des céramiques de YAG:Nd de grandes dimensions.....</b>	<b>68</b>
<b>II.3.1. Caractérisation de l'homogénéité des céramiques frittées sous vide .....</b>	<b>69</b>
<b>II.3.2. Traitement de post-densification par HIP (post-HIP) .....</b>	<b>76</b>
II.3.2.1. Mise en œuvre expérimentale.....	76
II.3.2.2. Pré-frittage .....	77
II.3.2.3. Post-traitement HIP .....	78
II.3.2.4. Etude de la réoxydation.....	80
II.3.2.5. Tests d'encapsulation .....	85

II.3.2.6. Propriétés laser .....	88
<b>II.4. Conclusions .....</b>	<b>89</b>
<b>Chapitre III. Elaboration de céramiques transparentes de YAG à gradient de dopage en néodyme. Mise en forme par coulage en bande.....</b>	<b>91</b>
<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>93</b>
<b>III.2. Etat de l'art : suspensions pour coulage en bande.....</b>	<b>95</b>
<b>III.3. Choix d'une formulation de suspension pour coulage en bande .....</b>	<b>97</b>
<b>III.3.1. Etude de la dispersion des poudres en milieu non aqueux.....</b>	<b>98</b>
III.3.1.1. Choix du dispersant.....	98
III.3.1.2. Détermination de la quantité optimale de dispersant.....	102
III.3.1.3. Influence du protocole de désagglomération.....	102
<b>III.3.2. Influence de l'ajout de liant et de plastifiant sur les propriétés des suspensions ...</b>	<b>104</b>
III.3.2.1. Choix du couple liant/plastifiant .....	104
III.3.2.2. Stabilité des suspensions de coulage en bande.....	105
III.3.2.3. Propriétés rhéologiques des suspensions de coulage en bande.....	105
III.3.2.4. Granulométrie des suspensions de coulage en bande .....	106
III.3.2.5. Analyses chimiques .....	107
<b>III.4. Mise en forme par coulage en bande.....</b>	<b>109</b>
<b>III.4.1. Influence des paramètres de coulage sur l'épaisseur des bandes crues .....</b>	<b>109</b>
<b>III.4.2. Influence de la formulation sur les propriétés mécaniques des bandes crues.....</b>	<b>110</b>
III.4.2.1. Objectifs.....	110
III.4.2.2. Procédure expérimentale et résultats .....	110
III.4.2.3. Conclusions.....	118
<b>III.4.3. Microstructure des bandes déliantées.....</b>	<b>120</b>
<b>III.4.4. Thermocompression .....</b>	<b>121</b>
<b>III.5. Traitements thermiques .....</b>	<b>123</b>
<b>III.5.1. Etude du déliantage .....</b>	<b>123</b>
<b>III.5.2. Etude du comportement au cours du frittage naturel sous vide.....</b>	<b>129</b>
III.5.2.1. Elaboration des échantillons .....	129
III.5.2.2. Etude du frittage réactif.....	131
III.5.2.3. Analyses microstructurales .....	132
III.5.2.4. Caractérisations optiques .....	134
III.5.2.5. Conclusions.....	135
<b>III.6. Application à l'élaboration d'une céramique transparente à architecture « guide d'onde » .....</b>	<b>135</b>
<b>III.6.1. Effet de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur les propriétés des suspensions .....</b>	<b>136</b>
<b>III.6.2. Effet de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la densification.....</b>	<b>137</b>
<b>III.6.3. Elaboration du guide d'onde .....</b>	<b>139</b>
<b>III.6.4. Caractérisation du guide d'onde .....</b>	<b>139</b>
III.6.4.1. Caractérisations microstructurales .....	139
III.6.4.2. Caractérisation du gradient de dopage .....	141
III.6.4.3. Caractérisations optiques .....	144
III.6.4.4. Amélioration de la transparence.....	145
<b>III.7. Conclusions.....</b>	<b>146</b>
<b>Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>149</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>153</b>

<b>Annexes .....</b>	<b>169</b>
<b>Table des figures.....</b>	<b>185</b>
<b>Table des tableaux.....</b>	<b>191</b>



# Introduction générale

---

En 1917, A. Einstein prédit le principe d'émission stimulée. Cette théorie indiquait qu'un atome se désexcitant par interaction avec un photon émettrait un deuxième photon identique au premier. L'émission stimulée n'a été démontrée expérimentalement qu'environ 40 ans plus tard, avec le fonctionnement d'un dispositif MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Ce dispositif émettait un rayonnement micro-onde cohérent. Le principe a été transposé au domaine du visible en 1960 par T. Maiman, qui utilisa un rubis (cristal d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopé au chrome) comme milieu actif, émettant un rayonnement à la longueur d'onde de 694 nm. Le premier laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) a été ainsi créé. Depuis, les milieux amplificateurs se sont largement diversifiés. Le premier laser à gaz (Hélium-Néon) fut mis au point peu après le laser à rubis, suivi en 1966 par le premier laser à liquide à base de colorant (*i.e.* contenant de la phthalocyanine de chloroaluminium).

Avec l'amélioration continue des performances des dispositifs laser, le nombre d'applications n'a cessé de croître au cours des dernières décennies. Que ce soit dans la vie quotidienne (lecteurs de disques, de codes barre, imprimante...), dans l'industrie (découpe, soudage, traitements de surface...) ou dans la recherche (spectrométrie, refroidissement par laser, nucléaire...), les lasers sont devenus indispensables. L'un des lasers les plus utilisés est le laser à  $\text{CO}_2$ . Sa capacité de développer de fortes puissances en fonctionnement continu ainsi que son coût raisonnable en font une technologie répandue dans l'industrie. Les lasers à gaz sont cependant peu compacts, comparés aux lasers à solides qui prennent peu à peu le pas pour des applications nécessitant un faible encombrement.

Les monocristaux et les verres dopés en terres rares sont aujourd'hui utilisés comme milieux amplificateurs pour les lasers à solides. Leurs procédés d'élaboration sont bien maîtrisés et permettent l'élaboration de composants avec de bonnes propriétés optiques. Ces matériaux présentent cependant des limites défavorables pour des applications laser de hautes puissances. En effet, les verres ont de faibles propriétés thermomécaniques, menant à un endommagement lors d'un pompage trop énergétique. Concernant les monocristaux, leurs procédés d'élaboration par croissance cristalline restreignent d'une part, la fabrication de composants à des formes et architectures simples et, d'autre part, le dopage en terres rares à de faibles concentrations. Les recherches sur les lasers solides se sont donc orientées sur une nouvelle catégorie de matériaux pour les milieux amplificateurs, à savoir les céramiques transparentes. La découverte de la transparence dans les céramiques date des années 1960, avec les travaux de Coble sur l'alumine. Peu après, la première céramique démontrant un effet laser ( $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ ) a été élaborée. Mais ce n'est que dans les années 1990 que de réels progrès ont été réalisés sur les céramiques pour laser, avec les travaux d'Ikesue sur les céramiques de YAG:Nd. Les propriétés optiques étaient alors proches de celles du monocristal de même composition. A partir de cette période, les céramiques transparentes notamment à matrice de YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) ont démontré des propriétés

thermo-physiques (e.g. conductivité thermique, résistance au choc thermique, ténacité) en accord avec la réalisation de lasers de haute puissance. En parallèle, les procédés céramiques de mise en forme permettent aussi l'élaboration de composants de grandes dimensions. Les dispositifs intégrant ces milieux amplificateur peuvent aujourd'hui atteindre des puissances de l'ordre de 100 kW. Les procédés céramiques donnent aussi l'accès à des designs de milieux amplificateurs complexes à gradient continu ou discontinu de dopage par exemple, avec des interfaces planes, cylindriques, etc. Cependant, l'obtention de céramiques transparentes de qualité laser nécessite un contrôle drastique du procédé de fabrication afin d'éliminer tous les centres de diffusion de la lumière. Ainsi, le choix des poudres et leur mise en forme doit être bien maîtrisés, afin d'assurer une microstructure des pièces crues homogène. Finalement, le frittage doit permettre la densification complète du matériau, jusqu'à obtenir une microstructure contrôlée (grossissement granulaire limité, taille et densité de pores fortement réduites).

Dans ce contexte, l'entreprise CILAS (Compagnie Industrielle des LASers) est spécialisée dans le développement et la fabrication de dispositifs laser. Leurs produits emploient des lasers à solides notamment à base de monocristaux de YAG:Nd. Dans le but d'améliorer les performances et la compacité de leurs produits, CILAS a décidé d'engager des recherches sur les céramiques transparentes de YAG:Nd. L'entreprise s'est ainsi rapprochée de l'IRCER (Institut de Recherche sur les Céramiques) pour étudier et optimiser le procédé d'élaboration de ces céramiques. Cette collaboration a donné lieu à la création en 2014 d'un laboratoire commun, le LCTL (Laboratoire des Céramiques Transparentes pour applications Laser). Deux principaux objectifs sont liés à ce laboratoire commun :

i) étudier et optimiser le procédé d'élaboration des céramiques. Le but ici est de comprendre l'origine des défauts résiduels observés dans les céramiques et de pouvoir agir en conséquence sur les étapes de mise en forme et de traitements thermiques pour éliminer ces défauts. La finalité est d'avoir une maîtrise complète du procédé pour obtenir des céramiques de qualité laser ;

ii) développer de nouveaux composants optiques céramiques pour des applications laser. Ces travaux portent d'une part, sur l'élaboration de nouvelles compositions pour milieux amplificateurs et, d'autre part, sur la conception et la réalisation de nouvelles architectures de milieux amplificateurs dites « composites ».

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont visé à répondre en partie à ces deux objectifs. Pour ce faire, une première partie est consacrée à une revue de la littérature. Cet état de l'art permettra de comprendre l'intérêt des céramiques transparentes pour des applications laser, les prérequis et stratégies pour atteindre la transparence. Il présentera aussi plus précisément les céramiques transparentes dites « composites », leurs avantages et les voies envisagées dans la littérature pour les obtenir.

Le deuxième chapitre portera sur la mise en forme de céramiques de grandes dimensions et leur densification. Une attention particulière sera notamment donnée à la caractérisation de l'homogénéité des pièces élaborées. Puis, le rôle d'un post-traitement HIP sur la microstructure des céramiques et leurs

propriétés optiques sera étudié. Le but de cette approche sera notamment d'éliminer les défauts résiduels et d'obtenir ainsi des céramiques montrant des performances proches des monocristaux.

Enfin, le troisième chapitre s'attachera à l'élaboration de céramiques transparentes multicouches qui présentent une architecture de type « guide d'onde planaire ». En effet, ce type de composants permettrait la conception de dispositifs laser plus compacts grâce notamment à leur gain plus élevé et un seuil laser plus bas. Pour la mise en forme de ces architectures, il a été choisi de développer le procédé de coulage en bandes. Ainsi, un premier travail a porté sur la détermination d'une formulation adaptée de suspensions. Le choix de cette formulation sera le fruit d'un compromis entre d'une part, un cahier des charges du procédé de coulage en bande imposant l'ajout d'additifs (liant et plastifiant) pour assurer des propriétés mécaniques satisfaisantes aux bandes crues et, d'autre part, les exigences liées à l'élaboration de céramiques transparentes, à savoir la réduction des sources de défauts (e.g. impuretés, bulles, fissurations) et donc la limitation des quantités d'additifs. Finalement, le procédé développé sera appliqué à l'élaboration d'une céramique transparente de type « guide d'onde planaire », constituée d'une couche de YAG dopé en néodyme prise en sandwich entre deux couches de YAG non dopé.



# Chapitre I. Etat de l'art



## I.1. Introduction

Ce chapitre présente l'état de l'art sur les céramiques transparentes pour des applications laser de haute puissance. Dans une première partie, le principe de fonctionnement et les types de laser existants seront décrits. La place d'une céramique au sein d'un laser sera alors précisée. Une deuxième partie sera consacrée aux notions de transparence et à la présentation des défauts altérant cette dernière. Les différentes stratégies permettant de contrôler les microstructures des céramiques (*i.e.* d'éliminer les défauts résiduels) et d'optimiser *in fine* leurs propriétés optiques seront détaillées notamment en introduisant le principe du frittage. Dans une troisième partie, les céramiques transparentes dites « composites » seront définies. Les différentes architectures d'intérêt ainsi que leurs avantages d'un point de vue laser seront précisés. Puis les procédés d'élaboration des céramiques composites seront présentés. Finalement, la démarche scientifique adoptée dans le cadre de ces travaux sera justifiée et présentée sur la base d'une synthèse des études antérieures.

## I.2. Les lasers de puissance

### I.2.1. Principe de fonctionnement d'un laser

Le fonctionnement d'un laser est basé sur des phénomènes de transitions électroniques liés à l'absorption et l'émission de photons (Figure 1).

Dans le cas où l'atome considéré est à son état fondamental, celui-ci peut passer à un état excité par l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$ . La quantité d'énergie apportée doit être égale à la différence entre l'énergie du niveau supérieur ( $E_2$ ) et l'énergie du niveau fondamental ( $E_1$ ), soit :

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad \text{Eq. 1}$$

Dans le cas où l'atome considéré est dans un état excité ( $E_2$ ), celui-ci va revenir à son état fondamental ( $E_1$ ). Cette transition s'accompagne de l'émission d'un photon, d'énergie  $h\nu$  (Eq. 1). Suivant les conditions de désexcitation de l'atome, deux types d'émission peuvent avoir lieu :

- soit la transition se fait de façon spontanée et le photon émis possède une direction aléatoire. On parle alors d'émission spontanée ;
- soit la transition est initiée par interaction avec un photon incident d'énergie  $h\nu$ . Dans ce cas, le photon émis possède les mêmes caractéristiques que le photon incident (énergie, direction et phase). On parle alors d'émission stimulée.

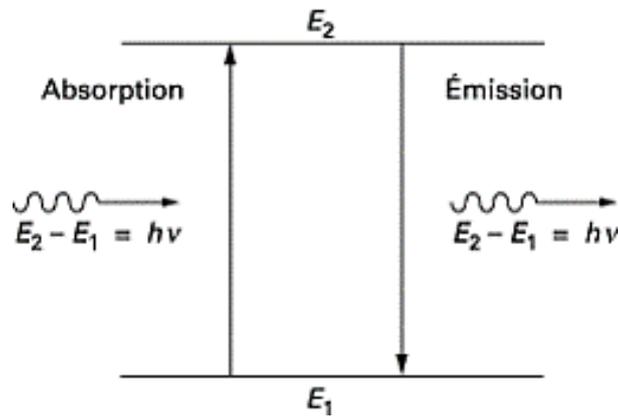


Figure 1. Transitions électroniques entre deux niveaux d'énergie d'un atome [1].

Pour mieux comprendre son origine et la manière de le produire, il est utile de rappeler ici qu'un faisceau laser est un rayonnement :

- monochromatique. La gamme de longueurs d'onde (ou d'énergies) des photons du faisceau est très étroite ;
- unidirectionnel. Son angle de divergence est très faible, les photons ont la même direction ;
- cohérent. Les photons constituant le faisceau ont la même phase.

Pour obtenir un faisceau laser, il est donc nécessaire de privilégier le phénomène d'émission stimulée.

Dans ce but, un laser est constitué de trois éléments essentiels (Figure 2) :

- un milieu actif, constitué d'atomes susceptibles d'émettre des photons par transition électronique ;
- une source d'énergie (pompe), permettant d'exciter les atomes du milieu actif ;
- une cavité optique, constituée par deux miroirs parallèles permettant les allers-retours du faisceau dans le milieu actif.

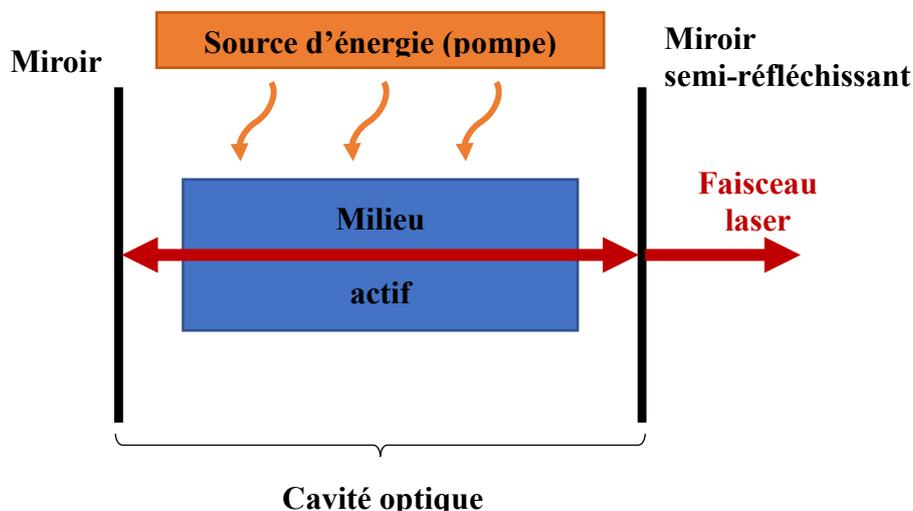


Figure 2. Schéma de principe d'une cavité laser.

Lorsque la majorité des atomes du milieu actif se trouvent à l'état fondamental, l'absorption est prépondérante par rapport à l'émission. Le milieu est donc absorbant, et l'effet laser ne peut pas être créé. Pour privilégier l'émission à l'absorption, une majorité d'atomes du milieu actif doit donc se trouver à l'état excité ( $E_2$ ). Dans ce but, une énergie, généralement optique, est apportée au milieu actif. Ce processus est appelé « pompage » du milieu. Il induit une inversion de population, *i.e.* une majorité d'atomes passe de l'état fondamental à l'état excité. Le milieu devient alors amplificateur. Les miroirs constituant la cavité vont permettre aux photons d'aller et venir dans le milieu amplificateur. Seuls les photons ayant une direction de propagation orthogonale aux miroirs peuvent continuer les allers-retours, les autres sortant de la cavité. Ces photons vont permettre aux atomes du milieu amplificateur de se désexciter par émission stimulée. Le flux de photons est ainsi amplifié, jusqu'à atteindre une énergie suffisante pour traverser le miroir semi-réfléchissant : le faisceau laser est créé.

### **I.2.2. Types de milieu amplificateur**

Les lasers sont classifiés dans trois grandes catégories, en fonction de la nature de leur milieu amplificateur : les lasers solides, les lasers à gaz et les lasers à liquide.

#### Les lasers à liquide

Les milieux amplificateurs de ces lasers sont généralement des colorants organiques en solution [2]. Leurs principaux avantages sont leur largeur spectrale étroite et leur accordabilité (possibilité de modifier la longueur d'onde d'émission) [3]. Les lasers liquides ont cependant été progressivement remplacés par des lasers solides, du fait de la toxicité des molécules et solvants utilisés pour la fabrication de leur milieu amplificateur. Certains sont toujours utilisés dans le domaine de la spectroscopie, pour des longueurs d'onde spécifiques [4].

#### Les lasers à gaz

Le milieu amplificateur est ici un gaz. L'inversion de population est généralement opérée par pompage électronique. Une décharge électrique est envoyée dans le milieu. Les électrons transfèrent alors leur énergie aux espèces gazeuses par collisions [1]. Le laser à  $\text{CO}_2$  est le plus utilisé dans l'industrie. Il permet de délivrer de fortes puissances, jusqu'à 150 kW [5]. Les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique ou encore de l'armement emploient largement le laser à  $\text{CO}_2$  pour les étapes de découpe, de soudage et de traitement de surface [6].

#### Les lasers solides

Le milieu amplificateur des lasers solides est constitué d'une matrice amorphe (verre), cristalline (monocristal) ou polycristalline (céramique). Cette matrice est dopée en ions de terres rares ou de métaux de transition, qui possèdent une sous-couche électronique incomplète [7]. Cette propriété permet des transitions électroniques au sein de cette sous-couche donnant lieu à des émissions de photons à des

longueurs d'onde données. Grâce à la diversité des matrices (e.g. fluorures, grenats, sesquioxides, phosphates) et des ions dopants (e.g.  $Ti^{3+}$ ,  $Cr^{2,3,4+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Sm^{2+}$ ,  $Dy^{2+}$ ), les lasers solides couvrent un grand nombre de longueurs d'onde [6], multipliant leurs applications. La compacité des lasers solides est un autre de leurs avantages. Ils sont ainsi parmi les lasers les plus utilisés. Leur utilisation concerne des domaines tels que l'industrie (usinage, traitement de surfaces), la communication (transport d'informations), la détection (radar) ou le domaine médical [6].

### **I.2.3. Les lasers solides**

Les matrices utilisées dans la fabrication des milieux actifs pour lasers solides de puissance doivent posséder certaines caractéristiques [7] :

- de bonnes propriétés optiques (transparence) pour limiter les pertes lors de la propagation des photons dans le milieu ;
- de bonnes propriétés thermomécaniques (conductivité thermique, résistance aux chocs thermiques) pour résister aux contraintes thermiques induites par le fonctionnement laser. De la chaleur est effectivement générée par certaines transitions électroniques non radiatives [8] ;
- la capacité d'accueillir les ions actifs, par substitution partielle en solution solide des éléments constituant la matrice.

Les verres (de silicate ou de phosphate principalement) font partie des matériaux très utilisés pour la fabrication de milieux actifs pour laser. L'un de leurs avantages réside dans la facilité de fabriquer des pièces de grandes dimensions. Cependant, les verres ont de faibles propriétés thermomécaniques, notamment en ce qui concerne leur ténacité et leur paramètre de résistance au choc thermique ( $< 1 \text{ MPa.m}^{1/2}$  et  $< 1 \text{ W.m}^{-1/2}$ , respectivement). Ces propriétés correspondent à la résistance du matériau à la propagation de fissures, et à sa résistance à des variations thermiques, respectivement.

Les monocristaux sont largement utilisés comme milieux amplificateurs de lasers solides. De nombreuses structures cristallines ont été élaborées [7,9,10] : les grenats ( $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Gd_3Ga_5O_{12}$ ...), les sesquioxides ( $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$ ...), les vanadates ( $YVO_4$ ), les fluorures ( $CaF_2$ ,  $YLiF_4$ ...), ou encore les niobates ( $Ca(NbO_3)_2$ ). La croissance de monocristaux permet d'élaborer des composants avec de bonnes propriétés optiques. Cependant, les méthodes de croissance imposent des temps de fabrication longs, à de hautes températures (jusqu'à la fusion du matériau) [11], et peuvent conduire à des hétérogénéités de composition pour des cristaux dopés, dues à la ségrégation du dopant dans la phase liquide [12].

Dans les années 1990, les travaux d'Ikesue [13] ont permis de faire émerger une nouvelle catégorie de matériaux intéressants pour les milieux amplificateurs laser : les céramiques transparentes. Contrairement aux verres et aux métaux dont la mise en forme fait intervenir leur fusion, une céramique est d'abord mise en forme à partir d'une poudre, puis traitée thermiquement. Ce traitement thermique, appelé frittage, s'opère à hautes températures, mais en-dessous du point de fusion du matériau. Il permet

de consolider et de densifier la préforme granulaire. Une céramique est donc constituée de grains cristallisés. L'orientation cristalline de chaque grain est distribuée de façon aléatoire dans le matériau : la céramique est donc un matériau polycristallin. La voie céramique permet d'élaborer les mêmes compositions que les monocristaux mais à des températures plus basses. Les céramiques ont d'autres avantages, notamment de meilleures propriétés thermomécaniques (ténacité  $\approx 5 - 9 \text{ MPa.m}^{1/2}$ , résistance au choc thermique  $\approx 1 - 11 \text{ W.m}^{-1/2}$ ) et offrent la possibilité d'élaborer des formes plus complexes, grâce aux divers procédés céramiques de mise en forme existants. L'élaboration et les propriétés des céramiques transparentes sont abordées de façon plus précise dans les paragraphes suivants.

### I.3. Microstructure et propriétés des céramiques transparentes

#### I.3.1. Généralités

##### I.3.1.1. Conditions pour obtenir la transparence

Un objet est qualifié de transparent dans le visible lorsqu'une image distante de cet objet est observée de façon nette et sans déformation à travers lui [14]. L'objet est qualifié de translucide si l'image observée est perturbée, ou d'opaque si l'image ne peut pas être observée. La Figure 3 représente ces différents cas de figure.

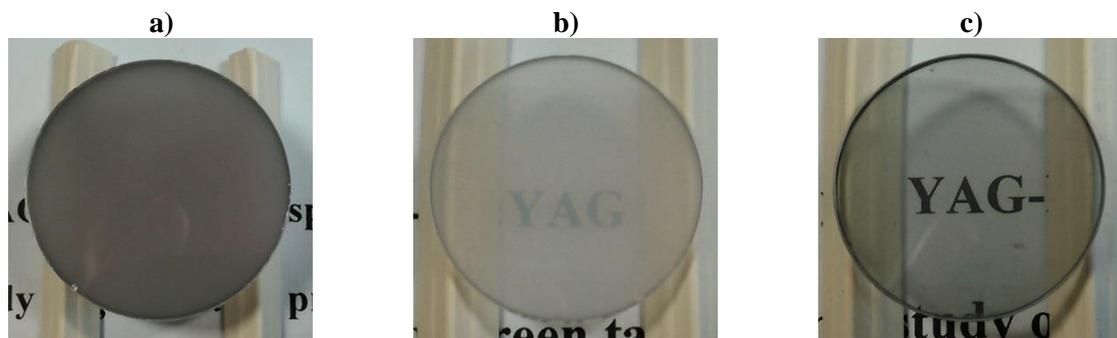


Figure 3. Exemples de céramiques de YAG : a) opaque ; b) translucide ; c) transparente.

La transparence d'un matériau peut être caractérisée par la mesure de sa transmittance, qui correspond au rapport entre l'intensité transmise par le matériau et l'intensité incidente d'un faisceau lumineux. La transmittance  $T$  peut être définie par l'équation suivante [15] :

$$T = T_{th} \cdot \exp(-\alpha \cdot e) \quad \text{Eq. 2}$$

où  $e$  représente l'épaisseur de l'échantillon ;  $T_{th}$  la transmittance théorique du matériau considéré, c'est-à-dire la transmittance d'un matériau sans aucun défaut, dans lequel les seules pertes optiques sont liées aux réflexions de surface, dépendant de la différence entre l'indice de réfraction du matériau et celui du milieu extérieur ;  $\alpha$  est le coefficient d'extinction, qui permet de prendre en compte les pertes optiques engendrées par les défauts présents dans le matériau. Ces défauts interagissent avec le faisceau lumineux

et conduisent à des pertes par diffusion ou réfraction. Les principaux défauts diffusants d'une céramique (Figure 4) sont la porosité résiduelle, les phases secondaires, les joints de grains et la rugosité de surface [16].

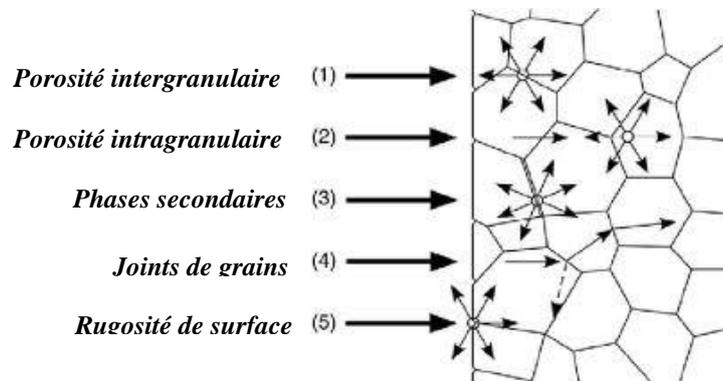


Figure 4. Représentation des différents défauts microstructuraux diffusants d'une céramique (adapté de [17]).

Les pertes optiques aux joints de grains sont liées à la différence d'indice de réfraction en fonction de l'orientation cristalline. En effet, si la structure cristalline de la céramique n'est pas isotrope, l'indice de réfraction dépend de l'orientation cristalline du grain : ce sont des matériaux biréfringents. Lors du passage d'un grain à un autre, le changement d'indice de réfraction entraîne des phénomènes de réflexion/réfraction, conduisant à des pertes optiques à chaque joint de grains. Pour s'affranchir de ces pertes, il convient donc de choisir des matériaux dont la structure cristalline est de symétrie cubique [11]. La rugosité de surface est facilement éliminée par une étape de polissage des céramiques. Pour éviter les phases secondaires, la pureté des poudres de départ doit être parfaitement contrôlée. Plus particulièrement, dans le cas de composés définis, il est primordial de maîtriser la stœchiométrie du matériau. Par exemple, L. Bonnet a démontré cette importance dans le cas du YAG [18]. Finalement, la porosité reste le défaut majeur altérant la qualité optique des céramiques transparentes. A ce titre, Boulesteix *et al.* [19] ont étudié l'effet de la porosité sur les propriétés optiques de céramiques de YAG:Nd. Les mêmes auteurs ont montré clairement que la transmittance décroît avec l'augmentation de la porosité (Figure 5 a). Pour le cas des céramiques pour applications laser, le rendement laser est un critère qui peut être mesuré pour évaluer la qualité d'un milieu actif. Ce rendement (ou « pente d'efficacité laser ») correspond à la pente de la courbe de l'énergie émise en fonction de l'énergie de pompage. Dans les mêmes travaux précédemment cités, Boulesteix *et al.* [19] ont mis en évidence une diminution du rendement laser des céramiques avec la diminution de la transmittance (Figure 5 b). Ces mêmes auteurs ont démontré que la porosité des céramiques doit être inférieure à  $10^{-4}$  % pour atteindre les performances d'un monocristal de composition équivalente (YAG:Nd 1 % at.).

L'élaboration de céramiques transparentes nécessitent donc de bien choisir les matériaux et de contrôler précisément leur procédé d'élaboration. Ces aspects sont traités dans les paragraphes suivants.

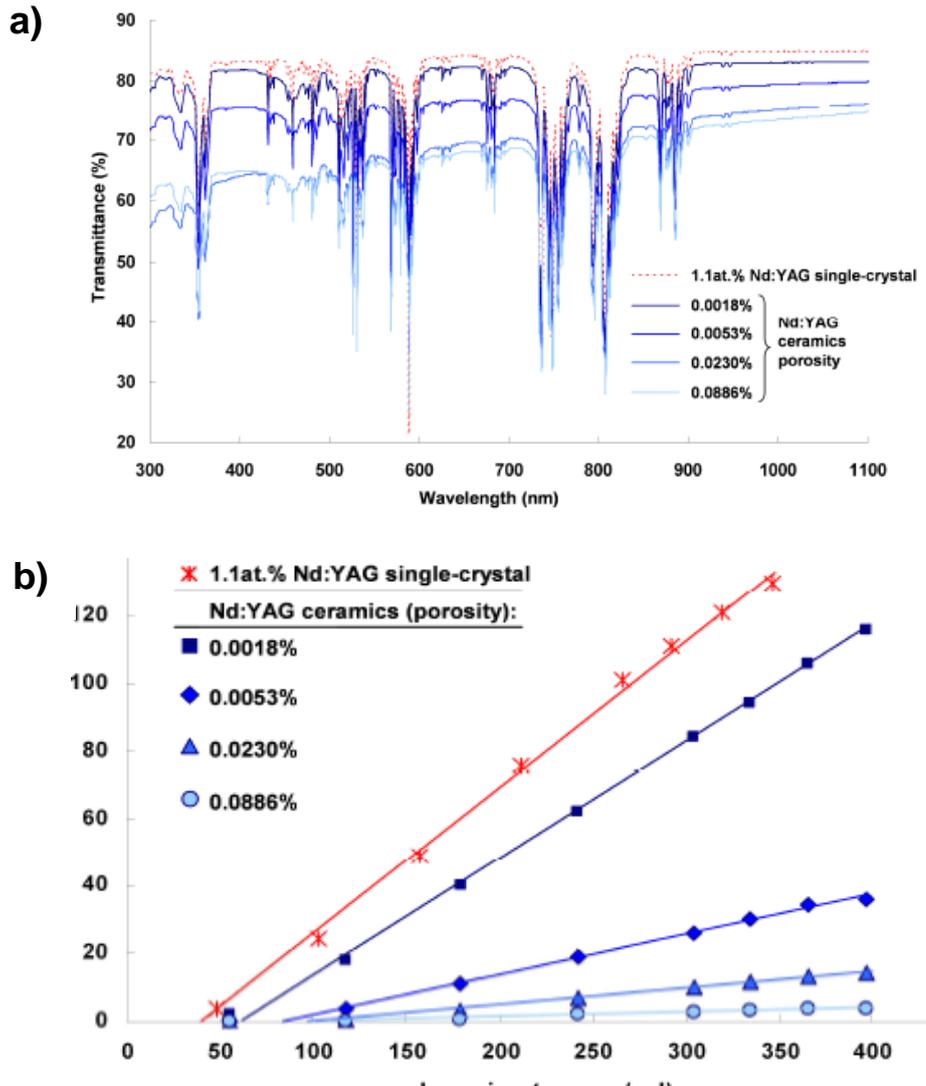


Figure 5. Propriétés optiques de céramiques de YAG:Nd en fonction du taux de porosité : a) transmittance, et b) rendement laser [19].

### I.3.1.2. Les céramiques transparentes

Dans les années 1950, une alumine translucide a été accidentellement élaborée par un traitement à de très hautes températures [20]. La microstructure obtenue était alors grossière avec des grains de taille supérieure à 500  $\mu\text{m}$  mais quasi exempte de porosité. Ce résultat conduisit, après quelques années de recherches, à un brevet [21]. Dès lors, des efforts ont porté sur l'obtention de la transparence pour différentes matrices céramiques. Ces principales matrices sont recensées dans le Tableau 1.

Matrice	Structure cristalline	Applications
Grenats ( $Y_3Al_5O_{12}$ , $Lu_3Al_5O_{12}$ , $Tb_3Al_5O_{12}$ , $Tb_3Ga_3O_{12}$ , etc.)	Cubique	Lasers, scintillateurs, isolateurs optiques [11,22]
Fluorures ( $CaF_2$ , $BaF_2$ , $SrF_2$ , $MgF_2$ )	Cubique	Lasers [23,24], dosimètres [25], fenêtres optiques
Sesquioxydes ( $Y_2O_3$ , $Lu_2O_3$ , $Sc_2O_3$ , $Ho_2O_3$ )	Cubique	Lasers pompés par diode, isolateurs optiques [22,26]
$MgAl_2O_4$	Cubique	Blindage transparent [27]
AlON, SiAlON	Cubique	Blindage transparent [27]
$ZrO_2 - 8 \% Y_2O_3$	Cubique	Lentilles optiques [28]
MgO	Cubique	Fenêtres en environnements extrêmes [29]
ZnS, ZnSe	Cubique	Fenêtres infrarouge, lasers [30]
Pyrochlores ( $Lu_2Ti_2O_7$ , $La_2Zr_2O_7$ , $Lu_3NbO_7$ , $LaGdZr_2O_7$ , etc.)	Cubique	Scintillateurs [31]
$Al_2O_3$	Hexagonale	Enveloppes de lampe [20]
PLZT	Tetragonale	Modulateurs électro-optiques [32]
Fluorapatites ( $Sr_5(PO_4)_3F$ , $Ca_5(PO_4)_3F$ )	Hexagonale	Lasers [33]

Tableau 1. Systèmes céramiques transparents courants.

Les céramiques transparentes, grâce à leurs dureté et ténacité élevées, leur faible densité ainsi que leurs hautes résistances thermique et chimique, sont des matériaux de choix pour des utilisations dans le blindage transparent (vitrage de véhicules militaires ou civils, dômes de missiles) ou pour des composants sous environnements extrêmes (enveloppes de lampes, fenêtres de four). La possibilité de doper les céramiques transparentes par des métaux de transitions (e.g.  $Ti^{3+}$ ,  $Cr^{2,3,4+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) ou des terres rares (e.g.  $Nd^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Sm^{2+}$ ,  $Dy^{2+}$ ) [7] rend leur utilisation possible pour des applications laser en tant que milieux amplificateurs solides. Le premier effet laser dans une céramique a été observé en 1964, à partir du fluorure de calcium dopé au dysprosium ( $CaF_2:Dy^{2+}$ ) [34], soit 4 ans après la première démonstration de l'effet laser, dans un rubis (*i.e.* un monocristal d'alumine dopé au chrome  $Cr^{3+}$ ) [35]. Par la suite, le développement des céramiques pour application laser a été limité jusqu'aux années 1990. A partir de cette période, les céramiques laser ont réellement émergé avec les travaux d'Ikesue *et al.* sur des céramiques de YAG dopées par des ions  $Nd^{3+}$  [13]. La majorité des phases céramiques transparentes développées est de symétrie cubique (Tableau 1) et ce, afin d'éviter les phénomènes de biréfringence aux joints de grains. Cependant, des recherches s'accroissent sur

l'élaboration de matériaux transparents non isotropes. Les applications concernent alors le domaine de l'optique non linéaire, pour lequel l'anisotropie est une caractéristique indispensable [36]. Ces matériaux peuvent être utilisés pour le doublage de fréquence d'un faisceau laser (génération de seconde harmonique) ou encore pour la fabrication de composants optiques spécifiques (lame à retard, polariseur) [36]. Elaborer des céramiques transparentes anisotropes requiert un contrôle du procédé de fabrication plus spécifique. Pour l'alumine par exemple, la transparence est nettement améliorée en réduisant la taille des grains jusqu'à des valeurs submicroniques [15]. Des procédés induisant une orientation préférentielle des grains tels que l'emploi d'une étape de mise en forme sous champ magnétique ont aussi permis de fabriquer des céramiques anisotropes transparentes (alumine [37], fluorapatites [17,38]). L'orientation des grains dans la même direction limite alors les pertes aux joints de grains par biréfringence. Dans le cas des PLZT, le dopage au lanthane permet de diminuer la différence entre les paramètres de maille, et permet donc de réduire l'anisotropie du matériau [39]. Les lasers YAG:Nd restent aujourd'hui les lasers les plus développés et utilisés. Ses propriétés et applications sont discutées dans le paragraphe suivant.

### I.3.1.3. Généralités sur le YAG:Nd

Parmi les cristaux les plus utilisés comme milieux amplificateurs, les sesquioxydes ont les meilleures propriétés thermiques (voir le Tableau 2). Cependant, leur élaboration est rendue très difficile par leur caractère hautement réfractaire (température de fusion > 2400 °C). Pour ce qui est des fluorures, leur résistance aux chocs thermiques est très faible, limitant leur utilisation pour un fonctionnement à hautes puissances. Comparé à ces matériaux, le YAG représente un bon compromis vis-à-vis de ses propriétés : bonnes propriétés thermomécaniques, excellente stabilité chimique jusqu'à sa température de fusion, possibilité d'être dopé par différentes terres rares ou métaux de transition [40].

Matrice	Conductivité thermique [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Résistance aux chocs thermiques [W.m <sup>-1/2</sup> ]	Température de fusion [°C]
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	10,7	7,9	1970
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,8	8,4	2430
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,2	8,5	2490
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,5	9,2	2485
CaF <sub>2</sub>	10	1,2	1418
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	2	0,8	1630

Tableau 2. Propriétés thermiques de cristaux notables pour des applications laser [10].

La phase YAG a pour formule chimique  $Y_3Al_5O_{12}$ . Il s'agit d'un composé défini entre l'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  et l'alumine  $Al_2O_3$ , pour un rapport Y/Al de 0,6. Sa structure cubique est présentée en Figure 6. Plusieurs sites sont formés pas les ions  $O^{2-}$  :

- des sites dodécaédriques, dont le centre est occupé par des ions  $Y^{3+}$  ;
- des sites tétraédriques, dont le centre est aussi occupé par des ions  $Al^{3+}$  ;
- des sites octaédriques, dont le centre est aussi occupé par des ions  $Al^{3+}$ .

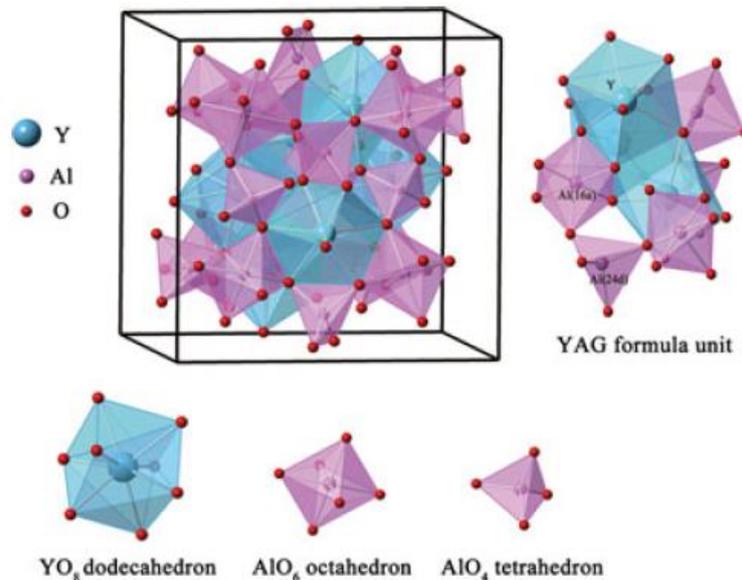


Figure 6. Structure cristalline du YAG [41].

Le YAG peut être dopé, en substituant l'ion yttrium  $Y^{3+}$  par des terres rares. Par transition électronique au sein de leur sous-couche 4f incomplète, ces terres rares génèrent des photons à une certaine longueur d'onde. Grâce au phénomène d'amplification par émission stimulée, il est alors possible d'obtenir un effet laser. Le néodyme est l'ion de terre rare le plus utilisé [7]. Les lasers YAG:Nd sont ainsi les lasers solides les plus répandus. Leur fiabilité, la possibilité de développer de fortes puissances, et d'être doublés en fréquence (longueur d'onde en sortie de 532 nm) en font des lasers idéaux pour des domaines d'application divers et variés, comme la médecine (ophtalmologie, cancérologie...), l'usinage de matériaux (gravure, découpe, soudage...) ou encore le militaire [42].

La Figure 7 présente les principales transitions électroniques de l'ion  $Nd^{3+}$  utilisées pour l'émission laser. Excités à 808 nm, les électrons de la sous-couche 4f du néodyme passent du niveau fondamental  $^4I_{9/2}$  au niveau  $^4F_{5/2}$ . Les électrons se désexcitent par transition non radiative jusqu'au niveau  $^4F_{3/2}$ . A partir de ce niveau, plusieurs transitions radiatives existent, émettant à différentes longueurs d'onde. Le rapport de branchement de ces transitions est donné dans le Tableau 3 [43]. Cette valeur correspond à la probabilité de chaque transition. La transition ayant le rapport de branchement le plus élevé est celle

du niveau  ${}^4F_{3/2}$  jusqu'au niveau  ${}^4I_{11/2}$ , émettant à 1064 nm. C'est ainsi la longueur d'onde la plus utilisée pour les lasers YAG:Nd.

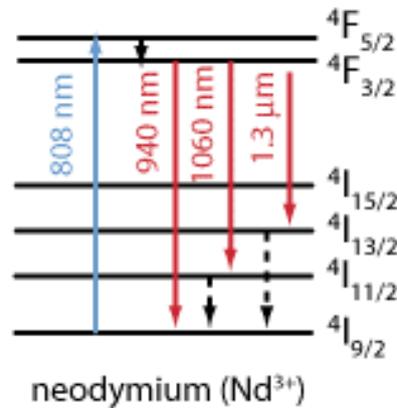


Figure 7. Les transitions électroniques du néodyme  $Nd^{3+}$  [44].

Transition de ${}^4F_{3/2}$ vers :	${}^4I_{9/2}$	${}^4I_{11/2}$	${}^4I_{13/2}$
Rapport de branchement	30 %	56 %	14 %

Tableau 3. Rapport de branchement des différentes transitions de l'ion  $Nd^{3+}$  dans le YAG [43].

Geusic *et al.* [45] sont les premiers à avoir généré des oscillations laser à partir d'un monocristal de YAG:Nd, en 1964. La première céramique de YAG:Nd montrant un effet laser a été réalisée en 1995 par Ikesue *et al.* [13]. La puissance émise maximale était alors d'environ 70 mW, pour un rendement de 28 %. Avec l'amélioration de la qualité des céramiques, le développement d'architectures composites ainsi que le design de cavités laser plus complexes, les lasers YAG:Nd à base de céramiques ont dépassé la puissance de 100 kW en 2009 [46,47]. Pour obtenir ces performances, l'entreprise Textron Defense Systems a développé le concept « ThinZag® » basé sur des milieux actifs de YAG:Nd [47] (Figure 8). Plusieurs évolutions ont permis d'augmenter les puissances émises. Tout d'abord, un design original de la cavité laser a été mis en œuvre. Le milieu amplificateur de forme parallélépipédique (« slab ») est placé dans un liquide de refroidissement. Des fenêtres en silice fermant ce dispositif permettent au faisceau de pompe d'aller et venir en « zigzag » au travers du milieu amplificateur [48]. De plus, jusqu'à 6 milieux amplificateurs ont été associés dans un même dispositif laser, démultipliant l'énergie émise. Finalement, des céramiques de YAG:Nd de grandes dimensions avec d'excellentes propriétés optiques ont été utilisées comme milieux actifs. Leur utilisation a été rendue possible notamment grâce aux travaux de Yanagitani *et al.* en lien avec l'entreprise Konoshima [49,50]. L'optimisation du procédé d'élaboration des céramiques de YAG:Nd leur a permis d'obtenir des matériaux avec une microstructure contrôlée (taille moyenne des grains d'environ 10  $\mu m$ ) et une porosité drastiquement réduite ( $< 10^{-4} \%$ ).

Ainsi, plusieurs points ont permis de dépasser les performances des monocristaux :

- le contrôle de la microstructure ;
- les dimensions atteintes par leur procédé (céramiques de 400 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur [51]) ;
- une meilleure homogénéité du dopage en néodyme comparé aux monocristaux.

Pour le développement de lasers de hautes puissances, les céramiques semblent donc être des matériaux pour milieux amplificateurs incontournables. Le contrôle drastique de leur microstructure est cependant indispensable, et nécessite la maîtrise du procédé d'élaboration de la mise en forme de la céramique crue jusqu'à sa densification. Ces aspects sont traités dans la partie suivante.

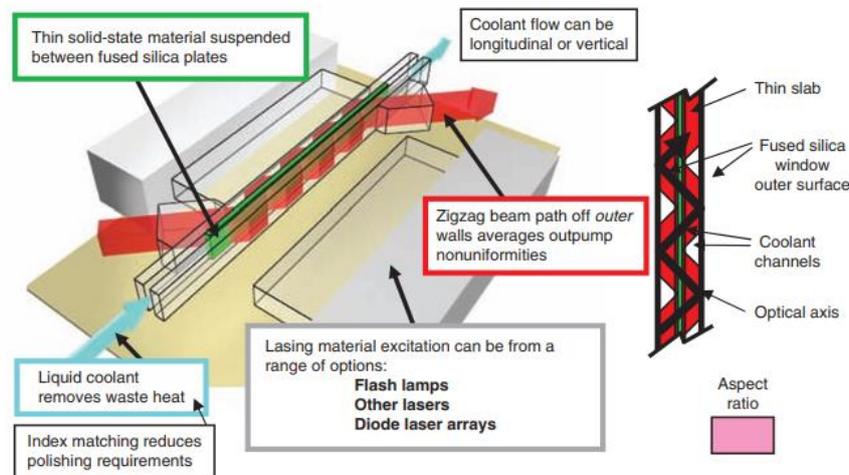


Figure 8. Schéma du principe de fonctionnement d'un laser basé sur le concept ThinZag® [48].

## I.3.2. Contrôle de la microstructure

### I.3.2.1. Le frittage

Comme vu précédemment (cf. paragraphe I.3.1.1), l'obtention d'une céramique transparente requiert un contrôle poussé de la microstructure du matériau et notamment sa porosité résiduelle. L'élimination de la porosité s'opère pendant l'étape de traitement thermique de frittage. Le frittage consiste à chauffer un compact granulaire, en dessous de son point de fusion, afin de le consolider et le densifier. Le frittage est décrit par 4 étapes principales en fonction de la densité relative du matériau [52] :

- la consolidation du matériau, qui correspond à la formation des joints entre les grains, jusqu'à une densité relative d'environ 65 % ;
- la fermeture de la porosité : la porosité, ouverte dans les premiers instants du frittage, diminue et devient fermée. Ce stade se poursuit jusqu'à une densité relative d'environ 92 % ;
- l'élimination de la porosité fermée, jusqu'à la densification complète du compact granulaire.

Lors de cette dernière étape, un grossissement granulaire important peut se produire. Ce phénomène de grossissement granulaire n'est pas souhaitable pour une densification complète du matériau. En effet, la

vitesse de densification est inversement proportionnelle à la taille de grains : plus les grains grossissent, plus la cinétique de densification est ralentie [52]. De plus, les pores sont initialement épinglés aux joints de grains (*i.e.* les pores sont intergranulaires). Lors d'un grossissement granulaire rapide, les joints de grains ont une vitesse de déplacement supérieure à celle des pores, ce qui conduit à la séparation joints de grains/pores, et donc à la formation de porosité intragranulaire. Cette porosité ne peut plus être éliminée [53]. La Figure 9 présente les cas théoriques de trajectoire de frittage (*i.e.* de l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction de la densité relative). La trajectoire verticale correspond à un grossissement granulaire sans densification, la trajectoire horizontale à une densification sans grossissement granulaire, les trajectoires réelles se situant entre les deux premières [52]. La zone « Sep » correspond aux conditions de traitement thermique pour lesquelles se produit la séparation entre les joints de grains et les pores.

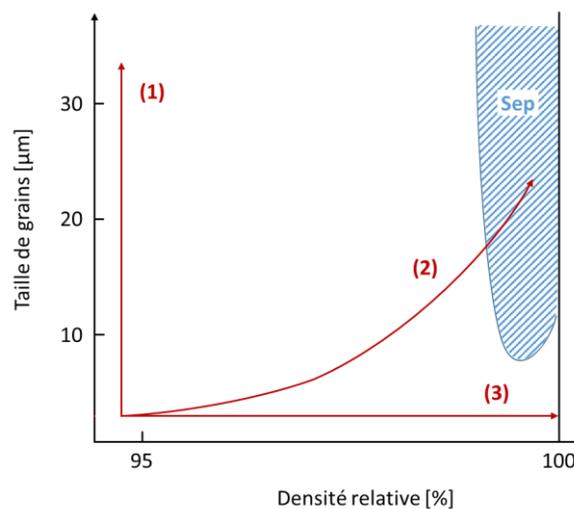


Figure 9. Les différentes trajectoires de frittage : (1) grossissement granulaire sans densification, (2) trajectoire réelle associant grossissement granulaire et densification, et (3) densification sans grossissement granulaire.

Dans le cas des céramiques transparentes, il est primordial d'éliminer tous les défauts microstructuraux et plus particulièrement la porosité. Afin d'atteindre cet objectif, il est nécessaire que la trajectoire de frittage de la céramique élaborée s'approche le plus possible de la trajectoire horizontale (3), en atteignant en fin de traitement thermique la densité relative de 100 % (Figure 9). L'intérêt est d'éviter ainsi la zone de séparation joints de grains/pores, pour permettre l'élimination complète de la porosité.

Différentes stratégies visent à favoriser la densification par rapport au grossissement granulaire :

- (1) l'homogénéité des microstructures ;
- (2) le dopage ;
- (3) l'application d'une pression.

Ces différentes stratégies sont exposées plus en détail dans les paragraphes suivants.

### I.3.2.2. Microstructure des pièces crues

La réactivité au frittage, c'est-à-dire la capacité d'un compact granulaire à se densifier, dépend de façon importante de sa microstructure [14]. Celle-ci est conditionnée en grande partie par les poudres utilisées et la technique de mise en forme employée. Les poudres initiales sont choisies notamment en fonction de leur granulométrie (souvent submicrométrique), leur morphologie (sphérique) ainsi que leur pureté [54]. Aussi, Rhodes [55] a démontré que la présence d'agglomérats conduit à un frittage différentiel. Les agglomérats densifient dans un premier temps, ce qui peut créer des pores entre les agglomérats et le reste du compact.

De nombreux travaux ont étudié l'effet de la mise en forme sur les propriétés des crus et donc du matériau final. Le pressage de poudre est une technique simple de mise en forme, largement utilisée dans le domaine industriel. Cependant, la densité des crus obtenus par pressage n'est pas homogène, contrairement aux procédés par voie liquide qui permettent aux particules de mieux se réarranger [56]. Pour des céramiques transparentes de YAG, Mohammadi *et al.* [57] ont montré que la meilleure transparence était atteinte pour les échantillons ayant une distribution en pores la plus étroite et une densité à cru la plus élevée (de l'ordre de 64 %). Pour parvenir à cette microstructure optimisée, des suspensions de poudres nanométriques ont été élaborées et mises en forme par coulage. Dans ce cas, les paramètres de la formulation de la suspension sont déterminants. En effet, l'étude montre que le taux de dispersant et la fraction solide doivent être optimisés afin d'obtenir une suspension stable avec une faible viscosité, permettant aux particules de se réarranger au mieux lors de la mise en forme.

Esposito *et al.* [58] ont comparé le coulage de suspension avec une mise en forme par compaction isostatique à froid (CIP : Cold Isostatic Pressing). Ils démontrent que la CIP permet d'obtenir des crus avec une microstructure bien contrôlée. Leurs échantillons mis en forme par CIP sont alors plus transparents que leurs échantillons élaborés par coulage. Ils indiquent cependant que la mise en forme par coulage pourrait être améliorée par le choix de poudres plus fines et une plus grande stabilité temporelle de la suspension. A ce stade, il est important de relever que la fraction en solide des suspensions choisie pour leur étude était assez élevée (80 % m.), comparée à l'optimum trouvé par Mohammadi *et al.* [57] (70 % m.).

Stevenson *et al.* [59] ont aussi comparé une mise en forme par voie sèche (pressage uniaxial suivi d'une CIP) et une mise en forme par voie liquide (coulage en bande suivi d'une CIP). Il en résulte une densité à cru plus élevée pour les échantillons coulés en bande, ce qui facilite le frittage. Par ailleurs, les échantillons pressés présentent des pores de taille plus importante. La densification complète des échantillons pressés est alors plus difficile, et il est nécessaire de réaliser un frittage plus long et à plus haute température, conduisant à des microstructures plus grossières.

Le choix des procédés de mise en forme et des paramètres associés est donc primordial pour assurer l'homogénéité de la pièce crue et ainsi faciliter sa densification lors du traitement thermique de frittage. Toutefois, il ressort de ces travaux que c'est ce critère d'homogénéité microstructurale et chimique qui

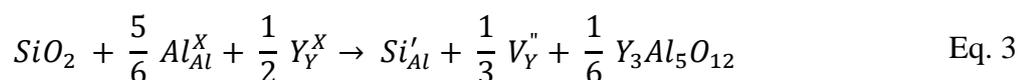
conditionne les performances optiques des céramiques transparentes plutôt que le choix d'un procédé de mise en forme particulier.

### I.3.2.3. Les ajouts de frittage

Le frittage est régi par le transport de matière dans le matériau, c'est-à-dire par la diffusion des différentes espèces anioniques et cationiques dans le cas d'une céramique de type oxyde. Ces espèces doivent diffuser de manière coopérative afin de conserver la stœchiométrie du matériau. La cinétique de densification sera *in fine* contrôlée par l'espèce la plus lente [32]. Dans le cas du YAG, la densification est limitée par la diffusion des terres rares (yttrium, et le cas échéant terres rares dopantes), du fait de leur rayon ionique plus important [34,35]. Afin d'améliorer les cinétiques de densification, la vitesse de diffusion de ces espèces limitantes peut être sensiblement augmentée grâce à des ajouts de frittage.

L'ajout le plus couramment utilisé pour le frittage du YAG est la silice, ajouté sous sa forme  $\text{SiO}_2$ , ou par l'intermédiaire d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) qui se décompose en température pour former  $\text{SiO}_2$ . Plusieurs auteurs [59–66] ont étudié l'effet de la silice sur la densification et l'évolution microstructurale lors du frittage. Plus particulièrement, il a été montré que la silice permettait d'accélérer les cinétiques de densification et ainsi diminuer la température et le temps de frittage [59,60], mais favorisait aussi le grossissement granulaire [59,60,64]. Globalement, elle permet donc d'améliorer la transparence de la céramique, mais amène à une microstructure grossière (taille de grains supérieure à  $20 \mu\text{m}$ ) et à un plafonnement des propriétés optiques. En effet, la silice favorise la mobilité des joints de grains (grossissement granulaire), qui devient plus importante que la mobilité des pores. Ce phénomène mène ainsi à la séparation des pores et des joints de grains, et donc à la formation de porosité intragranulaire [64].

Concernant l'amélioration des cinétiques de densification par l'ajout de silice, Stevenson *et al.* [59] proposent un mécanisme basé sur la formation de défauts structuraux (lacunes d'yttrium) lors de la substitution de l'aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ) par le silicium ( $\text{Si}^{4+}$ ) [67] :



Cette substitution a pour effet de créer des lacunes sur le sous-réseau de l'yttrium, ce qui accroît la diffusion des terres rares et donc améliore la densification. D'autres études [60–62] expliquent l'amélioration de la densification par la formation d'une phase liquide de composition eutectique (dans le diagramme de phase YAG- $\text{SiO}_2$  [60]), permettant aux espèces de diffuser plus rapidement. Dans ce cas de frittage en phase liquide, la densification est alors limitée par les réactions de dissolution/précipitation des espèces [61].

La magnésie  $\text{MgO}$  est un autre additif ayant montré des effets intéressants. Contrairement à la silice,  $\text{MgO}$  a pour effet de limiter le grossissement granulaire [68–70]. Yang *et al.* [70] expliquent que  $\text{MgO}$  ségrège aux joints de grains (pas de précipités observés), ce qui a pour effet de diminuer leur mobilité.

Le co-dopage par  $\text{SiO}_2$  et  $\text{MgO}$  a aussi été étudié [69–72]. Dans ce cas, une phase liquide de composition chimique proche de  $\text{MgSiO}_3$  se formerait à plus basse température que dans le cas du mélange simple YAG- $\text{SiO}_2$  [69,70]. D'après ces études, il est possible d'obtenir des céramiques de YAG totalement densifiées avec un bon contrôle de la microstructure et une taille de grains limitée (inférieure à  $10\ \mu\text{m}$ ). L'oxyde de calcium  $\text{CaO}$  est utilisé quant à lui dans des compositions un peu plus spécifiques, telles que le YAG dopé au chrome [73] ou à l'uranium [74]. L'ion divalent  $\text{Ca}^{2+}$  permet alors de stabiliser les ions tétravalents  $\text{Cr}^{4+}$  ou  $\text{U}^{4+}$  dans la matrice. Le rôle de  $\text{CaO}$  sur le frittage du YAG reste un peu plus flou que pour les additifs cités précédemment.

Il a été prouvé que d'autres ajouts permettaient d'obtenir des céramiques de YAG transparentes, tels que  $\text{B}_2\text{O}_3$  [75,76],  $\text{La}_2\text{O}_3$  [77] ou des fluorures ( $\text{YF}_3$  et  $\text{AlF}_3$  [78]). Toutefois, l'utilisation de la silice reste prédominante dans les études récentes concernant l'élaboration de céramiques transparentes de YAG.

#### **I.3.2.4. Les techniques de frittage**

Le procédé de frittage le plus simple est le frittage naturel, *i.e.* un traitement thermique à hautes températures sans application d'une force extérieure. Il peut être mené sous différentes atmosphères (air, argon, vide, etc.). Coble [79] a étudié l'effet de l'atmosphère sur le frittage de l'alumine. Les résultats ainsi obtenus indiquent que les échantillons ne peuvent pas être complètement densifiés lors d'un frittage sous air, azote, argon ou hélium, car ces gaz sont très peu solubles dans l'alumine. Ces espèces gazeuses engendrent alors une pression interne dans les pores fermés, pression qui s'oppose à la densification. En revanche, un frittage sous vide, sous oxygène ou sous dihydrogène permet d'atteindre une densification complète en abaissant la pression résiduelle à l'intérieur des pores fermés. Le frittage sous vide reste principalement utilisé pour la densification du YAG, avec des paliers de traitement allant de  $1600\ \text{°C}$  pendant 20 h [75], jusqu'à  $1800\ \text{°C}$  pendant 5 h [80], selon la nature et/ou la quantité d'ajout de frittage utilisé. Cependant, des températures voisines de  $1750\ \text{°C}$  sont classiquement utilisées [19,81,82], avec des paliers variant de 10 à 20 h. Le frittage sous vide permet une densification poussée du matériau, mais il ne permet généralement pas d'éliminer complètement la porosité.

D'autres procédés de frittage ont alors été développés, notamment les procédés de frittage sous charge. Une pression est appliquée sur l'échantillon pendant le cycle thermique. Cette pression peut être uniaxiale dans les procédés de HP (Hot Pressing) ou de SPS (Spark Plasma Sintering), ou isostatique dans le cas du HIP (Hot Isostatic Pressing). La pression devient alors une force motrice supplémentaire pour le frittage et augmente ainsi la vitesse de densification [52]. Cet effet permet de diminuer la température et/ou le temps de frittage et ainsi de limiter le grossissement granulaire. La trajectoire de frittage est modifiée en présence d'une charge extérieure, et se rapproche alors d'une trajectoire idéale (Figure 9) en choisissant les bons paramètres température/pression/temps.

Parmi les procédés de frittage sous charge, le HIP présente plusieurs avantages. A la différence du frittage par HP ou SPS, où la pression est transmise par des pistons, la pression lors du frittage HIP est transmise par un gaz. Ceci permet d'appliquer des pressions bien plus élevées [83] (de l'ordre de 50

MPa dans le cas du HP, contre 200 MPa et plus avec le HIP [84]). Des céramiques difficiles à fritter peuvent ainsi être densifiées complètement par HIP. C'est le cas des sesquioxydes tels que  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  [85,86] ou encore  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [87,88], possédant un très haut point de fusion ( $> 2400\text{ }^\circ\text{C}$ ), mais pouvant atteindre d'excellentes propriétés optiques par le biais d'un post-traitement HIP. De plus, l'application d'une pression isostatique répartie de manière uniforme à la surface de l'échantillon conduit à un retrait isotrope lors du frittage, permettant l'élaboration de pièces de forme complexe.

Deux voies d'utilisation du HIP peuvent être envisagées [83] :

- le HIP en tant que méthode unique et directe de frittage. Cette méthode peut être utilisée pour fritter une poudre ou une préforme. La porosité étant ouverte, il convient d'utiliser une gaine (capsule) afin que le gaz utilisé pour comprimer l'échantillon ne pénètre pas dans la porosité (ce qui aurait pour effet d'empêcher la densification) ;
- le HIP en tant que post-traitement, c'est-à-dire intervenant à l'issue d'un premier traitement thermique. Le premier traitement permet d'obtenir un échantillon à porosité fermée (densité relative supérieure à 92 % environ [52]). Vient ensuite le traitement HIP, pendant lequel la pression est appliquée directement sur l'échantillon, sans nécessité de capsule.

Dans le cas des céramiques transparentes, la seconde voie est la plus commune [89–94,85,95,87,96,86]. Les avantages du post-traitement HIP ont été démontrés par de nombreuses études. Lee *et al.* [94] ainsi que Chrétien *et al.* [97] ont mis en évidence que le HIP permet de diminuer le taux d'ajout de frittage (ici  $\text{SiO}_2$ ) incorporé dans leurs céramiques de YAG, par rapport au taux nécessaire pour éliminer la porosité lors d'un frittage sous vide. Il est alors possible d'éviter un grossissement granulaire exagéré, et donc la formation de pores intragranulaires. Chrétien *et al.* [93] ont démontré qu'un post-traitement HIP de céramiques de YAG:Nd permet effectivement de modifier la trajectoire de frittage, de façon à densifier complètement le matériau (densité relative  $> 99,9\%$ ) tout en conservant une taille de grains contrôlée, de l'ordre de  $2\text{ }\mu\text{m}$  (Figure 10).

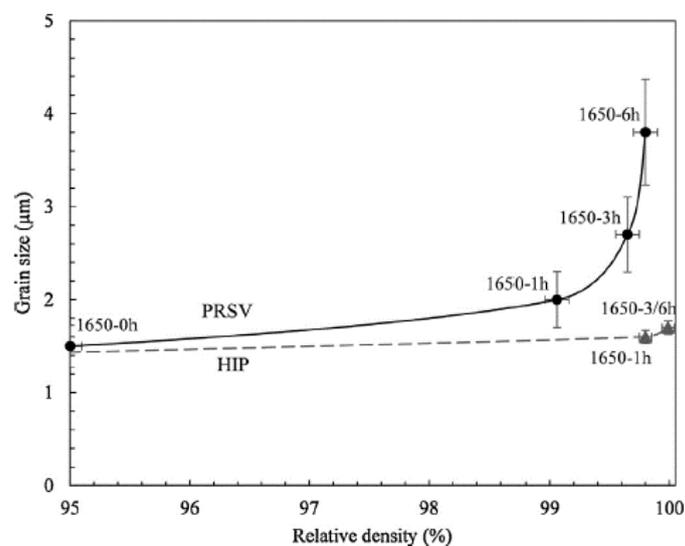


Figure 10 : Trajectoires de frittage dans le cas d'un frittage sous vide (PRSV) et d'un post-traitement HIP [93].

Il en résulte une microstructure avec très peu de porosité, contrairement au matériau après frittage sous vide possédant une densité relative limitée (99,8 %), et présentant des pores intragranulaires.

Krell *et al.* [98] ont étudié l'influence de la densité relative avant HIP sur la microstructure finale d'échantillons d'alumine. Ils ont montré que le matériau pouvait être complètement densifié lors du post-traitement, quelle que soit la densité initiale (96 ou 99 %). Cependant, il ressort de cette étude que le choix d'une densité relative initiale de 96 % est préférable car il demande un pré-frittage sous vide moins poussé, et permet de conserver une microstructure plus fine tout au long du procédé.

Le post-traitement HIP a donc de nombreux effets bénéfiques sur la microstructure des céramiques. Cependant, les équipements HIP utilisent des résistors en graphite [99] ou en tungstène [86], ce qui est préjudiciable pour le frittage des céramiques oxydes. En effet, ces équipements imposent une atmosphère réductrice, ce qui crée des lacunes d'oxygènes dans la matrice oxyde. Or, ces lacunes représentent des centres d'absorption, néfastes pour les propriétés optiques des céramiques transparentes oxydes [100]. Ces dernières présentent alors une coloration grise ou noire (voir l'exemple du YAG:Nd à la Figure 11).

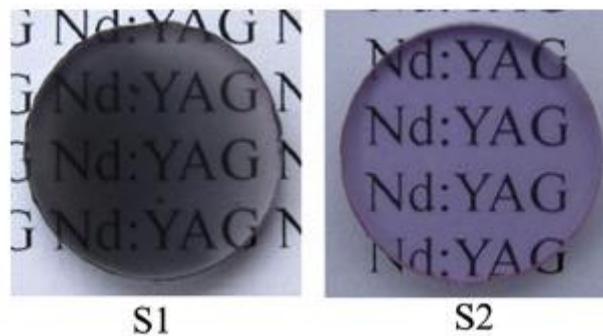


Figure 11. Céramique de YAG:Nd élaborée par post-traitement HIP, sans recuit (S1) et avec recuit sous air (S2) [101].

Pour éviter ces problèmes, Mouzon *et al.* [99] se sont intéressés à la méthode de frittage par HIP direct, avec encapsulation. Les échantillons sont placés dans une capsule en verre, qui est scellée sous vide. Lors du traitement thermique, la capsule se déforme sous l'effet de la température, et transmet la pression aux échantillons. Mouzon *et al.* [99] ont ainsi pu fritter des céramiques d'yttrine jusqu'à la transparence. Cependant, ils observaient des phases secondaires dans le matériau final, provenant d'une contamination par la silice provenant de la capsule. D'autres travaux [94,102,103] ont conservé la méthode indirect (frittage jusqu'à porosité fermée puis post-traitement HIP sans encapsulation), et ont recuit leurs céramiques sous air, afin de rétablir la stœchiométrie en oxygène.

Rhodes *et al.* [103] ont étudié l'effet du recuit sur la microstructure et les propriétés optiques de céramiques de LuAG ( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) élaborées par post-traitement HIP. Ils montrent que la transmittance des échantillons est améliorée grâce au recuit sous air (1250 °C, 4 h), supprimant les lacunes d'oxygènes et donc la coloration grise. Cependant, un recuit trop haut en température (1450 °C) conduit à une diminution des propriétés optiques. En effet, la température devient assez haute pour activer la

coalescence des pores. Zhang *et al.* [101] observent les mêmes résultats sur des céramiques de YAG:Nd élaborées par post-traitement HIP.

### I.3.2.5. Frittage réactif

Dans certains cas, il est possible de passer par une étape de réaction pour obtenir le composé final. Cette réaction peut être réalisée au cours du traitement thermique de frittage : on parle alors de « frittage réactif ». Pour y parvenir, les poudres des réactifs de base sont mélangées puis mises en forme. C'est le cas notamment pour les spinelles ( $MgO.nAl_2O_3$  [104], AlON [105]) et les grenats ( $Y_3Al_5O_{12}$  [80],  $Lu_3Al_5O_{12}$  [106],  $Tb_3Al_5O_{12}$  [107],  $Y_3ScAl_4O_{12}$  [108]).

Dans le cas du YAG, des études [13,62,109,110] ont décrit les différentes réactions successives entre l'alumine et l'yttrine (oxydes primaires utilisés pour former la phase grenat). En effet, 3 réactions ont lieu successivement, formant tout d'abord la phase monoclinique  $Y_4Al_2O_9$  (YAM) entre 900 et 1100 °C (Eq. 4), puis la phase pérovskite  $YAlO_3$  (YAP) entre 1100 et 1250 °C (Eq. 5) et, enfin, la phase grenat  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) entre 1400 et 1600 °C (Eq. 6) [109] :



Les températures de réaction indiquées ont été confirmées par Kinsman *et al.* [109], mais peuvent varier légèrement en fonction de la granulométrie des poudres de départ [111]. A la suite de la phase réactionnelle, le frittage de la phase YAG se produit. La séquence du frittage réactif du YAG peut être en partie observée par dilatométrie, comme l'ont montré Maître *et al.* [63]. Ils mettent en évidence la réaction conduisant à la phase YAP (Eq. 5), qui s'accompagne d'un retrait, dû à la masse volumique plus élevée de la phase YAP par rapport à la phase YAM (zone A, Figure 12). Le retrait observé à plus haute température (zone C, Figure 12) correspond à la densification de la phase YAG [63].

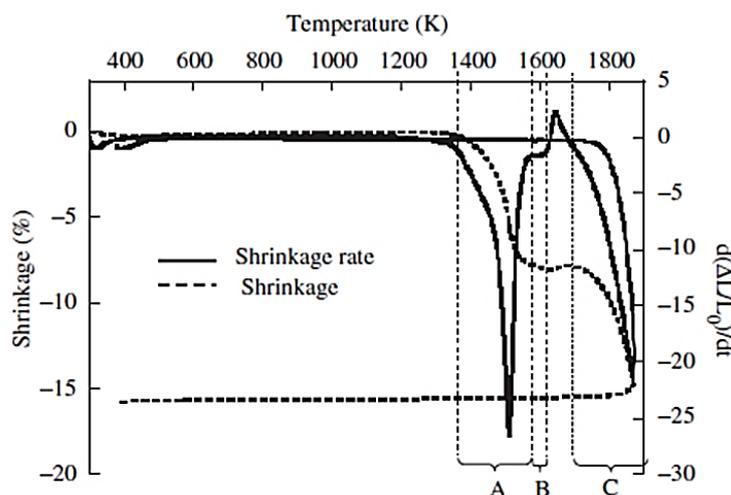


Figure 12. Retrait et vitesse de retrait en fonction de la température d'une céramique de YAG:Nd [63]

Pour éviter la présence de phases secondaires à l'issue du frittage réactif, il convient de contrôler l'homogénéité du mélange de poudres de départ, ainsi que la stœchiométrie du mélange. En effet, certaines études [112,113] ont étudié l'effet de ces phases sur les propriétés optiques du YAG:Nd, et ont démontré que la transmittance optique et le rendement laser décroissent rapidement avec le taux de phases secondaires (qui sont des centres de diffusions).

Dans ce paragraphe, nous avons pu voir la nécessité, pour l'élaboration de céramiques transparentes, de maîtriser le procédé céramique afin de contrôler la microstructure finale des matériaux élaborés. Afin d'atteindre les performances demandées pour les applications laser de puissance, les recherches actuelles montrent que de nouveaux milieux amplificateurs doivent être élaborés. Notamment, des milieux actifs à architecture dite « composite » permettent d'améliorer les caractéristiques (puissance, compacité) des dispositifs laser. Ces architectures complexes, présentant des gradients continus ou discontinus de composition, peuvent être obtenues en maîtrisant le procédé céramique, notamment en ce qui concerne l'étape de mise en forme. Ces aspects sont développés dans le paragraphe suivant.

#### I.4. Céramiques transparentes composites

##### I.4.1. Définition et intérêts d'une céramique composite

Une céramique transparente composite est une céramique possédant un gradient de composition, continu ou discontinu. Par exemple, Ikesue et Aung [114] présentent différentes architectures de céramiques composites possibles. Ces architectures présentent un gradient de dopage en terre rare, permettant d'améliorer les propriétés thermomécaniques et/ou d'atteindre des applications optiques spécifiques (guidage d'onde). Les intérêts des différentes architectures sont détaillés ci-après.

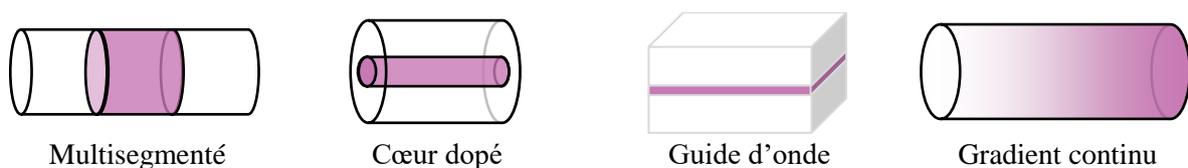


Figure 13 : Architectures composites accessibles à partir de procédés céramiques (adapté de [114]).

La faisabilité de certaines de ces architectures a d'abord été démontrée sur les monocristaux. Par exemple, Lee *et al.* [115] ont travaillé sur l'élaboration d'un barreau composite, à partir de monocristaux de YAG et de YAG:Nd assemblés par soudage-diffusion. La réalisation de matériaux composites pour laser avait pour premier objectif d'obtenir des composants de plus grandes dimensions. En effet, il est très difficile de faire croître des monocristaux homogènes en composition et de grande taille, à cause du phénomène de ségrégation des dopants [116]. Par la suite, les composites ont démontré d'autres qualités intéressantes pour des applications laser. Notamment, Kracht [117] a démontré, sur un barreau de YAG:Nd cristallin multisegmenté (5 segments dopés respectivement à 0, 0,1, 0,23, 0,6 et 0 % at. en

néodyme), qu'il est possible de répartir l'absorption de l'énergie de pompe. Ceci a pour effet de réduire les pics de température dans le matériau, et de lisser le gradient thermique et donc le gradient de contrainte thermique associé à l'absorption. Ikesue et Aung [16] ont mis en évidence la présence d'un gradient thermique lors du fonctionnement laser d'une céramique de YAG:Nd (dopée de façon homogène) et les bénéfices apportés par un gradient de dopage en néodyme (Figure 14). De plus, la présence de ce gradient de température dans le matériau induit une variation de l'indice de réfraction et conduit à l'apparition *in fine* d'effets de lentille thermique [118]. Réduire le gradient thermique permettrait donc de réduire ces effets.

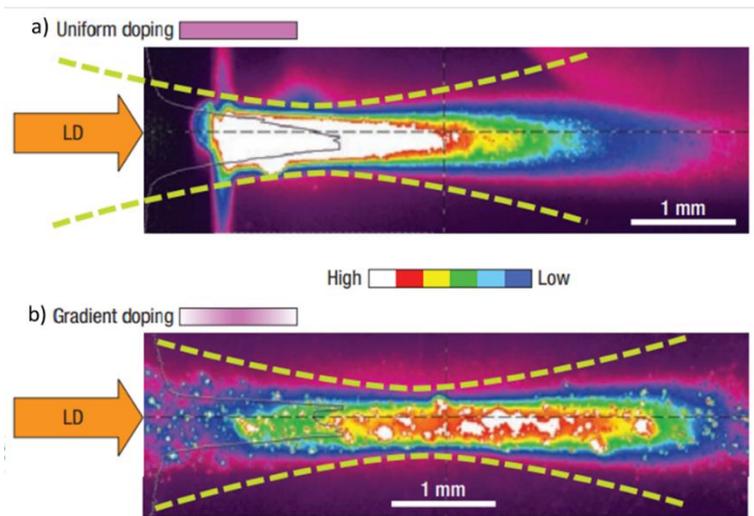


Figure 14. Gradient thermique au sein d'une céramique de YAG:Nd en fonctionnement laser : a) céramique dopée de façon homogène, et b) céramique avec un gradient de dopage [16].

Outre les aspects thermiques, les performances laser peuvent être détériorées par des phénomènes d'émission spontanée amplifiée (ASE : Amplified Spontaneous Emission) et d'oscillations parasites [7]. Pour limiter ces phénomènes, les milieux amplificateurs peuvent posséder une architecture de type cœur-coquille (ou clad-core) avec le milieu amplificateur au cœur et un matériau absorbant à la longueur d'onde de fonctionnement du laser en périphérie. Dans le cas du YAG:Nd, le YAG dopé au samarium (YAG:Sm) a été identifié comme matériau absorbant idéal pour la suppression de l'ASE, grâce à sa forte absorption à 1064 nm (longueur d'onde de fonctionnement d'un laser YAG:Nd) et sa faible absorption à 808 nm (longueur d'onde de pompage du YAG:Nd) [119]. Des études ont démontré l'efficacité de composites YAG:Nd/YAG:Sm pour la suppression de l'ASE et des oscillations parasites avec des céramiques de différentes géométries (clad-core parallélépipédique [120], cylindrique [121]).

Par ailleurs, les matériaux composites permettent de viser d'autres designs ou technologies de laser. Un premier exemple concerne la géométrie de pompage des milieux amplificateurs. Ceux-ci peuvent être pompés de façon transverse, *i.e.* le faisceau de pompage est perpendiculaire au faisceau laser, ou de façon longitudinale, *i.e.* le faisceau de pompage est colinéaire au faisceau laser (Figure 15). La configuration transverse permet d'avoir une absorption du faisceau de pompage plus homogène dans le

milieu amplificateur [122]. Cependant, la conversion optique est bien meilleure avec une configuration longitudinale [123]. Or, dans cette dernière configuration, l'absorption du pompage par un milieu amplificateur homogène présente des hétérogénéités, comme vu précédemment (Figure 14). Afin de lisser l'absorption de l'énergie de pompage, des céramiques transparentes à gradient de dopage peuvent être élaborées (cf. Figure 14). Ces céramiques composites sont donc idéales pour le design de laser à pompage longitudinal.

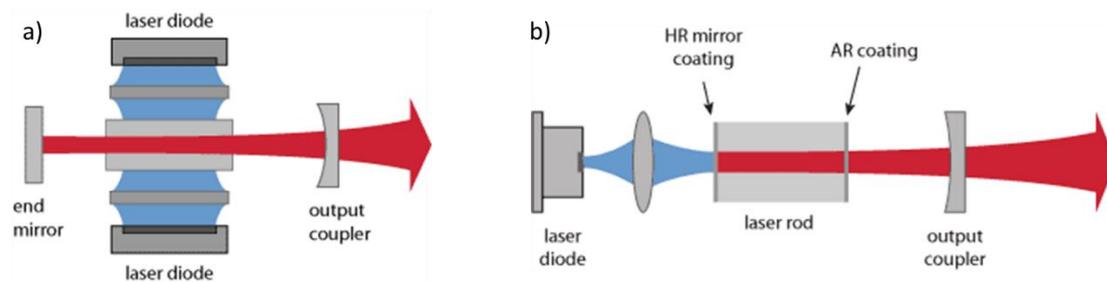


Figure 15. Géométries de pompage d'un milieu amplificateur solide : a) pompage transverse, et b) pompage longitudinal [124,125]

Les lasers Q-switch sont un autre exemple de technologie laser pouvant mettre en œuvre des milieux amplificateurs composites. Le fonctionnement Q-switch repose sur le principe de pertes optiques au sein de la cavité laser [7] : pendant la phase de pompage, l'oscillation laser est bloquée par un dispositif placé sur le chemin optique de la cavité. Le milieu amplificateur emmagasine alors de l'énergie. Lorsque l'énergie maximale pouvant être stockée est atteinte, le chemin optique est ouvert, et l'énergie se décharge rapidement. Une impulsion laser extrêmement courte et énergétique est alors produite [40]. Deux types de technologie existent : le Q-switch actif, et le Q-switch passif. Dans le premier type, il est nécessaire d'utiliser des composants électro- ou acousto-optiques, pilotés de façon externe, pour bloquer ou libérer le chemin optique. En ce qui concerne le second type, il utilise un composant appelé « absorbant saturable », qui absorbe à la longueur d'onde du laser, et dont les pertes sont liées au gain de la cavité laser. Dans un premier temps, l'absorbant bloque l'oscillation laser. Le gain dans la cavité laser augmente, jusqu'à saturer l'absorbant, qui permet alors la transmission du faisceau laser. Une impulsion laser courte et énergétique est alors émise. Le Q-switch passif a pour avantage de ne nécessiter aucun module de contrôle externe, ce qui permet le développement de dispositifs compacts et peu onéreux [126]. Plusieurs études se sont intéressées à l'élaboration de composites pour des lasers à Q-switch passif [123,126–129]. Elles concernent principalement des lasers YAG dopés  $\text{Nd}^{3+}$  ou  $\text{Yb}^{3+}$ , utilisant du YAG dopé au chrome  $\text{Cr}^{4+}$  comme absorbant saturable. Ces composants ont démontré des puissances de l'ordre de 100 kW [127,128] jusqu'à 1,9 MW [126], et des durées d'impulsions laser de 1,2 ns [127] et 3,14 ns [128].

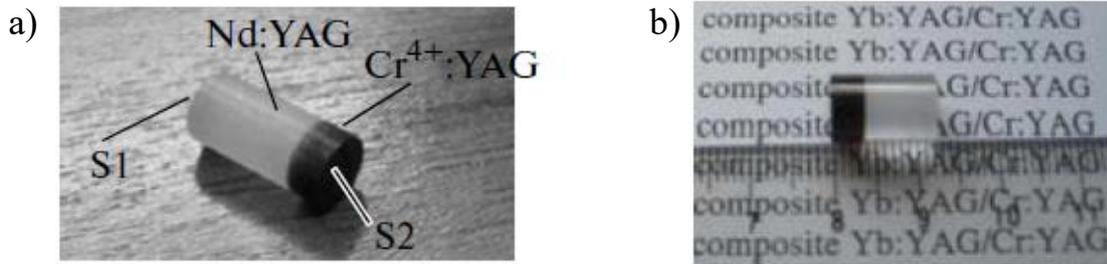


Figure 16. Composites pour lasers Q-switch : a) YAG:Nd/YAG:Cr, [126] et b) YAG:Yb/YAG:Cr [127].

Une autre application des composites concerne le guidage d'onde. Un guide d'onde peut être passif ou actif [130]. Dans le premier cas, seule la propriété de guidage est requise. Dans le second cas, le milieu guidant a aussi la propriété d'amplifier le faisceau. Les composants de guidage actif sont donc constitués d'un cœur dopé en terre rare (milieu amplificateur), revêtu d'un matériau d'indice légèrement inférieur. La même matrice cristalline peut être utilisée pour le cœur et le revêtement, le dopage suffisant à augmenter l'indice de réfraction du cœur. Wang *et al.* ont par exemple développé un guide YAG/Yb:YAG/YAG, dont le cœur dopé à 10 % en  $\text{Yb}^{3+}$  et le revêtement (YAG pur) possèdent un indice de réfraction à 1029 nm de 1,8166 et 1,8154, respectivement [131].

Comparé à un composant laser massif et dopé de manière homogène, le guide d'onde actif a plusieurs avantages. Le gain est plus élevé, grâce au confinement optique [132]. La dissipation de l'énergie thermique est plus efficace, du fait que seul le cœur absorbe l'énergie de pompage ; la chaleur peut alors être évacuée par le revêtement. Par ailleurs, le plus faible seuil laser du guide d'onde mène à une moindre consommation d'énergie [133]. Enfin, la géométrie « guide d'onde » permet l'élaboration de circuits photoniques intégrés pour la fabrication de dispositifs laser plus compacts [134,135].

## I.4.2. Procédés d'élaboration de céramiques composites pour application laser

### I.4.2.1. Soudage-diffusion

Meissner [136] propose en 1995 d'assembler des monocristaux par soudage-diffusion. La technique consiste à mettre en contact la surface polie optiquement de deux monocristaux, et d'activer la diffusion entre les deux surfaces par une montée en température suffisante (mais en-dessous du point de fusion). Meissner présente une diversité de géométries possibles avec les monocristaux [136–139]. Plusieurs travaux mentionnent la fabrication et l'utilisation de barreaux monocristallins composites [115,128,136,140], fabriqués par soudage de différents segments. Les céramiques denses peuvent aussi être assemblées par ce procédé [126,141,142]. Ikesue *et al.* [142] ont par exemple élaboré un composite en soudant une céramique de YAG et de YAG:Nd par HIP. Le HIP permet alors d'éliminer efficacement les pores au niveau de l'interface de soudage. Leur composite a ainsi démontré d'excellentes propriétés optiques, avec très peu de diffusion à l'interface YAG/YAG:Nd. Yagi *et al.* [143] ont adapté la technique pour l'assemblage de céramiques poreuses. Ainsi, ces céramiques ont été pré-densifiées séparément à

1400 °C, puis les surfaces à assembler ont été polies. L'assemblage et la densification finale sont menés au cours d'un seul et même traitement thermique à 1700 °C. Le composite présentait alors des propriétés mécaniques (résistance à la rupture et ténacité) comparables à un matériau massif. Ikesue *et al.* [144] ont aussi démontré la possibilité d'assembler un monocristal et une céramique pré-frittée de même composition (YAG:Nd). Lors du traitement de soudage-diffusion à haute température, l'interface monocristal/céramique avance dans la céramique. Ce phénomène est lié à la croissance du monocristal par absorption progressive des grains provenant de la céramique ; la céramique est ainsi progressivement transformée en cristal. L'avantage de cette méthode est de pouvoir obtenir des monocristaux fortement dopés en terre rare [144], du fait de l'absence de phase liquide pouvant occasionner des phénomènes de ségrégation [12]. Les géométries obtenues par cette voie sont relativement simples, avec des interfaces de soudage planes. Certains travaux mentionnent des géométries plus complexes, avec soudage de surfaces cylindriques [145,146]. Le brevet de Kouta *et al.* donne l'exemple de fabrication d'un composite YAG avec un cœur dopé en néodyme. Un cylindre creux en YAG est élaboré par coulage de suspension. Un barreau monocristallin de YAG:Nd est ensuite inséré dans la pièce crue obtenue. L'ensemble est alors co-fritté à 1700 °C. La céramique YAG subit un retrait au cours de sa densification mettant en compression le monocristal. Ainsi, les deux parties sont finalement soudées entre elles. Il s'agit donc d'un procédé mixte, entre mise en forme d'une céramique et d'un monocristal, qui nécessite deux séquences distinctes de fabrication : l'élaboration d'un barreau dense, puis l'élaboration du revêtement autour de ce barreau.

Le soudage-diffusion permet donc de fabriquer des matériaux composites avec de bonnes propriétés optiques et mécaniques. Cependant, c'est une méthode fastidieuse, qui multiplie les étapes d'élaboration : polissage précis de chaque interface à souder dans le cas d'assemblage à interfaces planes, ou élaboration en deux séquences distinctes dans le cas de géométries complexes. D'autres méthodes d'élaboration de composites ont été développées en s'appuyant sur des procédés céramiques de mise en forme. Ceux-ci présentent plusieurs avantages. Tout d'abord, ils permettent d'élaborer des géométries et formes complexes (Figure 13) en une seule séquence de fabrication. Ainsi, l'architecture composite est directement définie lors de la mise en forme de la pièce crue. Enfin, le recours à des procédés céramiques permet d'éviter les étapes de polissage optique, très coûteuses. Plusieurs procédés céramiques ont été utilisés pour la fabrication de composites. Ces procédés, dont les principaux exemples sont détaillés par la suite, diffèrent en fonction des architectures et de la résolution visées.

#### **I.4.2.2. Mise en forme par voie sèche**

L'une des voies les plus utilisées pour la mise en forme de céramique est le pressage de poudres, qui est une technique simple à mettre en œuvre. Le pressage peut être uniaxial, par l'intermédiaire d'une matrice, ou isostatique, en utilisant une gaine déformable. Pour faciliter le pressage, il est possible de granuler les poudres de départ [147]. Dans le cas de plusieurs poudres de départ (frittage réactif du YAG

par exemple), les poudres sont mélangées par voie humide, avant d'être séchées et pressées, pour assurer l'homogénéité du mélange.

La mise en forme de pièces composites est possible par le co-pressage de poudres : la matrice est remplie successivement avec différentes poudres, qui sont pressées soit successivement, soit en une seule fois à la fin du remplissage. Le co-pressage est notamment utilisé pour l'élaboration de composants piézo-électriques [148,149], de sondes à oxygène [150], ou encore de composites métal-céramique [151]. Des céramiques transparentes composites ont aussi été élaborées par co-pressage [73,114,152–158]. Notamment Li *et al.* [156] ont fabriqué un multicouche YAG/YAG:Nd/YAG de 5 mm d'épaisseur, avec la partie centrale dopée en néodyme de 2 mm. L'échantillon ne présentait aucun défaut aux interfaces des différentes couches, et possédait des propriétés optiques similaires à un matériau homogène. Liu *et al.* [159] donnent un exemple d'architecture similaire, mais avec une partie centrale dopée de 54 mm d'épaisseur, pour une longueur totale de 82 mm. Ce composite contenait encore des centres de diffusion altérant les propriétés optiques du matériau, mais il a tout de même démontré un rendement laser de 10,1 %, avec une puissance de sortie de 20,3 W pour une puissance de pompage de 201 W. De plus, la puissance laser en sortie n'avait pas atteint la saturation. Le composite aurait donc pu supporter une puissance de pompage plus importante.

Le co-pressage permet aussi de fabriquer des matériaux à cladding [157] ou encore à gradient de dopage [16,152]. Dans ce dernier cas, un gradient discontinu a été obtenu en cru par co-pressage de plusieurs couches avec différents taux de dopage. Lors du frittage, le dopant diffuse entre les couches, ce qui permet de lisser le gradient de concentration en dopant, qui devient continu dans le composant final.

Le co-pressage de poudre est donc une technique simple d'élaboration de céramiques composites, mais la résolution spatiale de l'ordre du millimètre ne permet pas un contrôle précis des dimensions de chaque partie du composite.

#### **I.4.2.3. Mise en forme par voie liquide**

La voie liquide consiste à mettre en suspension les poudres céramiques, suspensions qui sont alors mises en forme par une étape de coulage. De nombreuses techniques existent : le coulage de suspension (naturel ou sous pression), le coulage-gélification, le coulage-coagulation, et le coulage en bande. Ces procédés sont détaillés ci-après.

##### Le coulage de suspension

Il est largement utilisé pour la mise en forme de céramiques traditionnelles ou techniques, du fait de la possibilité de former des pièces complexes. Les poudres céramiques sont mises en suspension dans un solvant. Afin de stabiliser ces suspensions, un dispersant est généralement ajouté pour générer des forces répulsives entre les particules et ainsi éviter leur agglomération. En fonction de la polarité du solvant utilisé, le mécanisme de dispersion pourra être électrostatique (les forces répulsives sont induites par des charges) ou stérique (les forces répulsives sont induites par encombrement stérique). Le premier cas

s'observe dans les solvants polaires. En effet, ces solvants ont un pouvoir ionisant fort conduisant à la dissociation des molécules utilisées comme dispersant. Des ions, qui sont ainsi créés dans le milieu, viennent s'adsorber à la surface des particules. Une couche chargée se forme donc autour des particules, imposant des forces répulsives entre ces dernières.

Le mécanisme de dispersion stérique, quant à lui, intervient plutôt dans les solvants faiblement polaires. Les dispersants utilisés sont alors de type polymérique à longue chaîne. Les polymères choisis présentent en bout de chaîne un groupe fonctionnel (e.g. groupe  $-COOH$  [160]) pouvant s'adsorber à la surface des particules. La répulsion est générée par la couche des chaînes polymériques développées dans le solvant. Les deux mécanismes décrits peuvent aussi se combiner et créer un effet double qualifié d'« électro-stérique ». Cet effet a déjà été observé par exemple dans l'éthanol avec un ester phosphorique utilisé en tant que dispersant [161].

Le dispersant permet donc de maintenir une certaine distance entre les particules, et de limiter les interactions attractives entre elles. Il est ainsi possible d'obtenir des suspensions stables avec une charge de solide élevée et une viscosité maintenue à de faibles valeurs, caractéristiques nécessaires pour des suspensions de coulage.

Le coulage de la suspension peut se faire de façon naturelle sur un moule poreux et/ou par l'assistance d'une pression. Dans le premier cas, le moule, du fait de sa porosité, exerce une pression de succion (phénomène de capillarité) sur la suspension. Le solvant diffuse ainsi de la suspension jusque dans le moule, laissant une couche de particules céramiques se former sur le moule. Pour augmenter la vitesse de formation de la pièce céramique, le coulage peut se faire avec l'assistance d'une pression supplémentaire généralement transmise par un gaz. On parle alors de « coulage sous pression », largement utilisé dans le domaine industriel pour augmenter les cadences de fabrication de céramiques. En utilisant le procédé de coulage de suspension, il est possible de former des céramiques à gradient de composition. Par exemple, Moya *et al.* [162] ont développé un procédé de coulage séquentiel pour fabriquer un composite alumine/zircone yttrée à gradient discontinu, formé de 8 couches avec une concentration croissante en zircone. Marple et Boulanger [163] ont breveté en 1996 un procédé de coulage sous pression de suspensions de différentes compositions. Ce procédé est réalisé en continu, avec modification du débit de chaque suspension en cours de coulage pour contrôler la composition de la partie filtrée, et ainsi former un composite à gradient continu.

Le coulage séquentiel a été adapté pour l'élaboration de céramiques transparentes composites. Bonnet *et al.* [108] ont notamment élaboré des bicouches avec différentes compositions (YAG/YAG:Nd, YAG:Nd/YSAG:Nd, YAG:Nd/LuAG:Nd, YSAG:Nd/LuAG:Nd), démontrant ainsi le caractère modulable du procédé de coulage de suspension.

### Le coulage en bande

Le coulage en bande est une méthode de mise en forme qui consiste à déposer une fine couche de suspension céramique sur un support (Figure 17). Les suspensions utilisées ont un comportement

rhéofluidifiant : leur viscosité diminue lorsque la contrainte leur étant appliquée augmente. Ce comportement rhéologique est requis pour le déploiement du procédé de coulage en bande. En effet, lors du déplacement du sabot, la contrainte de cisaillement imposée au niveau du couteau permet de fluidifier la suspension. Celle-ci peut alors s'écouler hors du sabot, pour former une couche sur le support. La suspension reprend finalement une viscosité élevée, du fait de l'absence de contrainte.

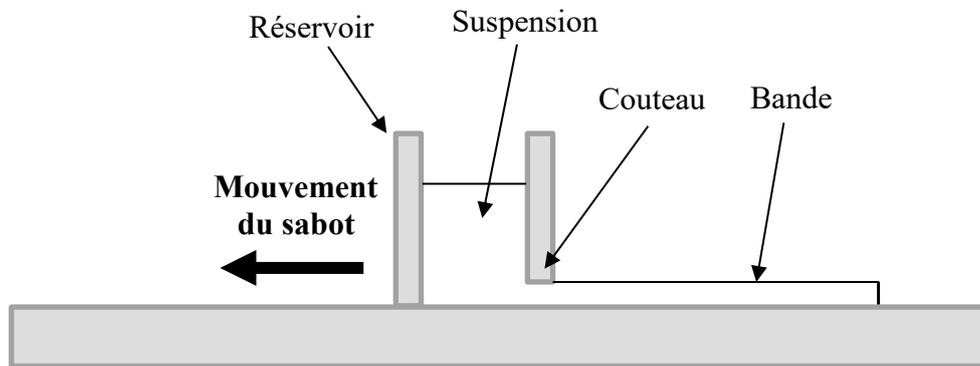


Figure 17 : Schéma de principe du coulage en bande.

La formulation de la suspension de coulage en bande s'appuie sur plusieurs constituants essentiels :

- la ou les poudre(s) céramique(s) ;
- le solvant, milieu suspensif qui permet aussi la dissolution des différents additifs organiques ;
- le dispersant, qui stabilise la suspension et permet d'augmenter la charge solide tout en gardant une faible viscosité ;
- le liant et le plastifiant. Ils permettent d'une part, de contrôler le comportement rhéologique de la suspension (viscosité, caractère rhéofluidifiant) et, d'autre part, d'assurer la tenue mécanique des bandes coulées.

Le procédé d'élaboration d'une bande céramique est présenté en Figure 18. La poudre céramique est tout d'abord broyée avec le solvant et le dispersant. Cette première étape permet de disperser les agglomérats, voire de réduire la granulométrie de la poudre. Elle permet aussi au dispersant de s'adsorber à la surface des particules céramiques, sans être concurrencé par les additifs supplémentaires. Le liant et le plastifiant sont ensuite ajoutés et mélangés à la suspension. La suspension peut être désaérée, pour éliminer les éventuelles bulles qui peuvent créer des défauts dans les bandes finales. La suspension est enfin coulée, et la bande formée est séchée. Après évaporation complète du solvant, une bande céramique flexible est obtenue. Le domaine d'épaisseurs pouvant être obtenues après séchage va de la dizaine de micromètres jusqu'au millimètre [164].

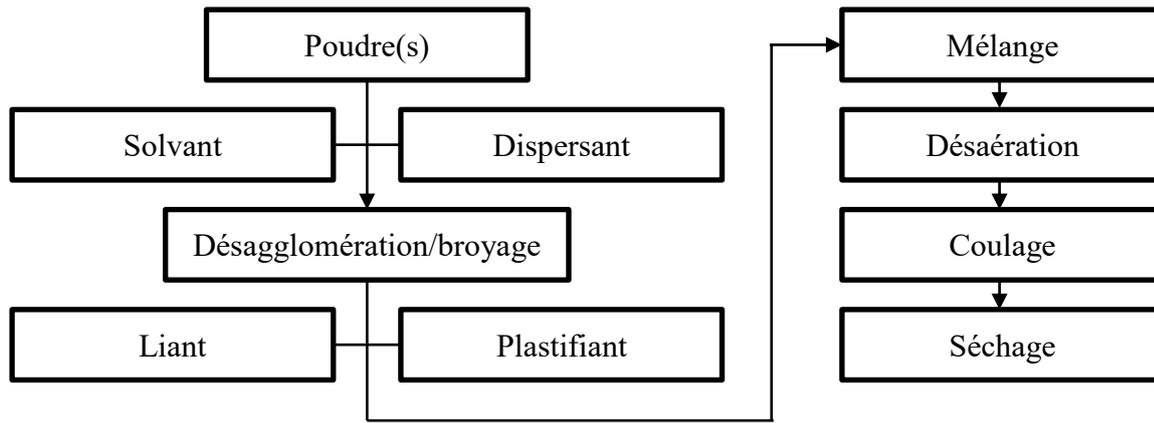


Figure 18 : Diagramme de déploiement d'un procédé de coulage en bande.

La formulation des suspensions est un point critique pour la maîtrise du procédé. En particulier, il est nécessaire que les bandes crues élaborées aient une tenue mécanique suffisante pour pouvoir être travaillées et mises en forme. Plusieurs études ont étudié l'effet de la quantité de liant et de plastifiant sur les propriétés mécaniques des bandes crues. Il a notamment été observé que la contrainte maximale avant rupture des bandes augmente avec le taux de liant [165–168]. Les mêmes auteurs ont remarqué une augmentation de l'élongation maximale lorsque le taux de plastifiant croît. Les liants utilisés étaient des celluloses [165,166], ou des PVA (alcools polyvinyliques) [167,168], associés au glycérol en tant que plastifiant. Doreau *et al.* [169] ont étudié l'effet d'un liant acrylique et ont noté une tendance inverse aux auteurs précédents, *i.e.* une contrainte maximale qui décroît et une élongation maximale qui croît avec l'augmentation du taux de liant, pour des quantités d'ajout du même ordre de grandeur que les auteurs précédents [165–168]. Il a aussi été démontré qu'optimiser le taux de liant permet d'accroître les propriétés mécaniques des bandes, qui peuvent alors accommoder les contraintes internes induites lors du séchage des bandes [170]. Ces études permettent ainsi de mettre en évidence l'influence de la quantité et de la nature des liants et plastifiants sur les propriétés mécaniques des bandes obtenues par coulage en bande.

Les bandes crues obtenues par coulage en bande peuvent être assemblées par thermocompression pour élaborer une céramique composite multicouche. L'avantage de ce procédé est de pouvoir contrôler finement l'épaisseur de chaque couche. L'étape de thermocompression consiste à chauffer modérément l'empilement de bandes, en appliquant une pression au travers d'une matrice. La température doit être supérieure à la température de transition vitreuse de la matrice organique (liant et plastifiant) de l'échantillon, afin que cette matrice puisse passer à un état visqueux. Ceci permet alors l'adhésion des différentes couches entre elles, sous l'effet de la pression. Le contrôle des différents paramètres de thermocompression (température, pression, temps) est primordial dans l'obtention d'un composant cohésif. Les températures varient généralement de 30 à 100 °C, les pressions de 1 à 140 MPa, pour quelques minutes de palier. Ces valeurs vont notamment dépendre de la nature des liants et plastifiants utilisés et des dimensions de l'échantillon thermocompressé [164]. Finalement, la pièce obtenue est

déliantée afin d'éliminer les organiques utilisés pour la mise en forme, puis frittée pour densifier le matériau. Le procédé global d'élaboration d'un multicouche est résumé à la Figure 19. L'avantage du coulage en bande associé à la thermocompression réside principalement dans le fait de pouvoir contrôler précisément l'épaisseur des couches élaborées. Il est ainsi possible de fabriquer des composites avec différentes couches bien résolues. Ce procédé est notamment utilisé pour la fabrication de composants électroniques comme les condensateurs [171] : des bandes céramiques de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont élaborées, puis métallisées. Ces bicouches sont alors empilés et assemblés par thermocompression pour obtenir un composant multicouche céramique/métal. Des multicouches céramiques à gradient de composition peuvent aussi être élaborés [172,173]. Dans ce cas, plusieurs bandes de différentes compositions sont élaborées et découpées. Les couches sont ensuite empilées en suivant l'ordre de composition permettant d'obtenir le gradient prédéfini, et thermocompressées.

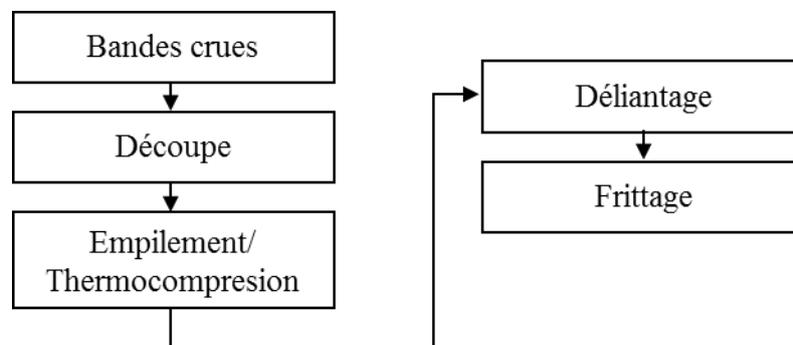


Figure 19 : Elaboration d'un multicouche à partir de bandes céramiques.

La faisabilité d'élaborer des céramiques transparentes par coulage en bande a été démontrée par de nombreuses études, principalement sur le YAG [174–179], mais aussi pour l'élaboration de LuAG [180], d'alumine transparente [181–184] ou encore de spinelle [185]. Ba *et al.* [175] ont ainsi fabriqué des céramiques de YAG homogène par coulage en bande, atteignant 84 % et 82,2 % de transmittance à 1064 et 400 nm respectivement, témoignant des excellentes propriétés optiques obtenues. De plus, Bai *et al.* [176] présente un rendement laser d'environ 60 % pour une céramique de YAG:Yb homogène élaborée par coulage en bande. Ce procédé permet donc l'obtention de céramiques transparentes de qualité suffisante pour des applications laser. Comme indiqué précédemment, le coulage en bande présente l'avantage de pouvoir contrôler finement l'épaisseur de chaque couche élaborée. Il est ainsi particulièrement adapté pour la fabrication de guides d'onde céramiques. En particulier, des guides d'onde actifs composés de YAG dopé en terres rares [131,177,186–190] ont été réalisés. Ces guides d'onde présentent une couche centrale dopée de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, entre deux couches de YAG non dopé d'environ 1 à 2 mm d'épaisseur. Le Tableau 4 répertorie les essais de fabrication de guides d'onde actifs soit à partir d'un procédé céramique de coulage en bande, soit par la technique de soudage-diffusion à partir de monocristaux. Les guides d'onde céramiques ont démontré

des puissances de l'ordre du kilowatt, avec un rendement optique pouvant dépasser 50 %. Les performances égalent ainsi, voire dépassent celles des guides d'onde élaborés à partir des monocristaux.

Référence	Année	Matériau	Longueur d'onde de pompage/d'émission	Puissance d'entrée	Puissance de sortie	Rendement optique
Jiang <i>et al.</i> [190]	2018	Céramique YAG/YAG:Yb 10 % at.	940/1030 nm	3712 W	1251 W	30 %
Fromzel <i>et al.</i> [191]	2018	Monocristal YAG:Yb 1 % at./YAG:Er 1 % at.	1532/1645 nm	230 W	75 W	37 %
Zhao <i>et al.</i> [188]	2017	Céramique YAG/YAG:Yb 10 % at.	940/1030 nm	5,4 W	1,6 W	34,4 %
Ma <i>et al.</i> [187]	2017	Céramique YAG/LuAG:Nd 1 % at.	808/1064 nm	17 W	1,13 W	6,6 %
Liu <i>et al.</i> [192]	2016	Céramique YAG/YAG:Nd 1,5 % at.	808/1064 nm	2704 W	1308 W	56 %
Wang <i>et al.</i> [131]	2016	Céramique YAG/YAG:Yb 10 % at.	940/1030 nm	6,5 W	3,02 W	46,4 %
Ma <i>et al.</i> [189]	2015	Céramique YAG/YAG:Nd 2 % at.	808/1064 nm	1,35 W	0,84 W	62 %
Ng et Mackenzie [193]	2012	Monocristal Spinnelle/YAG/YAG:Nd 0,6 % at.	808/946 nm	210 W	105 W	50 %
Bonner <i>et al.</i> [135]	1998	Monocristal YAG/YAG:Nd 1,5 % at.	808/1064 nm	16,5 W	6,2 W	31 %

Tableau 4. Récapitulatif des travaux menés sur les guides d'ondes actifs pour applications laser

D'autres architectures peuvent être élaborées par coulage en bande. Hostaša [174] donne l'exemple d'un multicouche de YAG:Yb à gradient de dopage discontinu, avec 4 couches d'environ 500  $\mu\text{m}$  dopées respectivement à 1, 3, 5 et 7 % at. en ytterbium.

Cette technique de mise en forme est généralement utilisée pour l'élaboration de composant de faibles dimensions, mais la possibilité de fabriquer des pièces de grandes dimensions a été prouvée notamment par Kupp *et al.*, qui sont parvenus à fabriquer un barreau de YAG:Er à trois segments, d'une longueur totale de 62 mm (Figure 20) par la technique de co-coulage en bande [194].

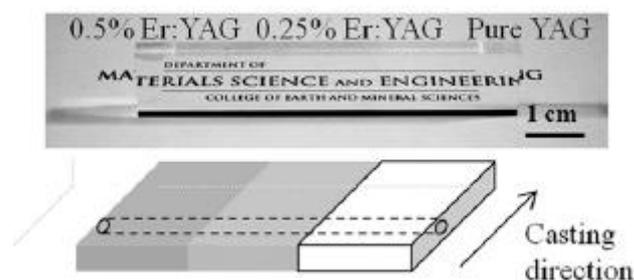


Figure 20 : Barreau de YAG:Er à 3 segments, de longueur 62 mm, élaboré par co-coulage en bande [194].

## I.5. Démarche scientifique liée à la thèse

L'état de l'art réalisé a permis de mettre en avant deux points essentiels à considérer pour l'élaboration de céramiques transparentes dont la qualité optique serait compatible avec une application laser haute puissance :

- i) le contrôle de la microstructure, avec notamment une réduction drastique de la porosité résiduelle dans le matériau final, afin d'obtenir des céramiques de qualité laser ;
- ii) le développement de nouvelles architectures de milieu amplificateur, par l'élaboration de céramiques transparentes dites « composites », pour accroître les performances des dispositifs laser.

Les précédents travaux réalisés au Laboratoire des Céramiques Transparentes pour applications Laser (LCTL, laboratoire commun entre l'IRCER et CILAS) ont permis d'avancer sur les deux problématiques évoquées.

Concernant le contrôle de la microstructure, ces travaux ont démontré la forte influence de la porosité résiduelle sur les propriétés optiques (transmittance, rendement laser) des céramiques [19,64,195]. De plus, l'influence de la silice, utilisée comme ajout de frittage, sur la densification de céramiques de YAG:Nd a été mise en évidence [61,63,64,195–197]. Par ailleurs, l'intérêt d'un post-traitement thermique par HIP pour modifier la trajectoire de frittage de ces céramiques a été démontré, notamment lors des travaux associés à la thèse de L. Chrétien [93,97,198]. Plus particulièrement, ces travaux ont révélé que la densité des céramiques avant HIP devait être contrôlée, afin d'atteindre les meilleures propriétés optiques. Ainsi, une densité relative d'environ 98 % est requise avant post-traitement HIP. De la même manière le taux de silice optimal a été établi comme étant voisin de 0,07 % en masse. Les résultats obtenus après HIP indiquaient une transmittance de 84,4 % à 1064 nm (soit la transmittance maximale théorique pour le YAG), pour le meilleur échantillon. Cependant, la transmittance décroît pour des longueurs d'onde < 800 nm du fait de la réoxydation des échantillons après HIP qui induit un grossissement des pores. Au final, le rendement laser des céramiques ainsi obtenues reste assez faible, de l'ordre de 9 %.

Concernant le développement des nouvelles architectures, les travaux au LCTL ont conduit à l'élaboration de matériaux composites de type YAG/YAG:Nd<sup>3+</sup>, mais aussi de YAG/YAG:Cr<sup>4+</sup>. Certains exemples sont illustrés en Figure 21. Ces composants ont été mis en forme par coulage de suspension (sur moule poreux, ou sous pression).

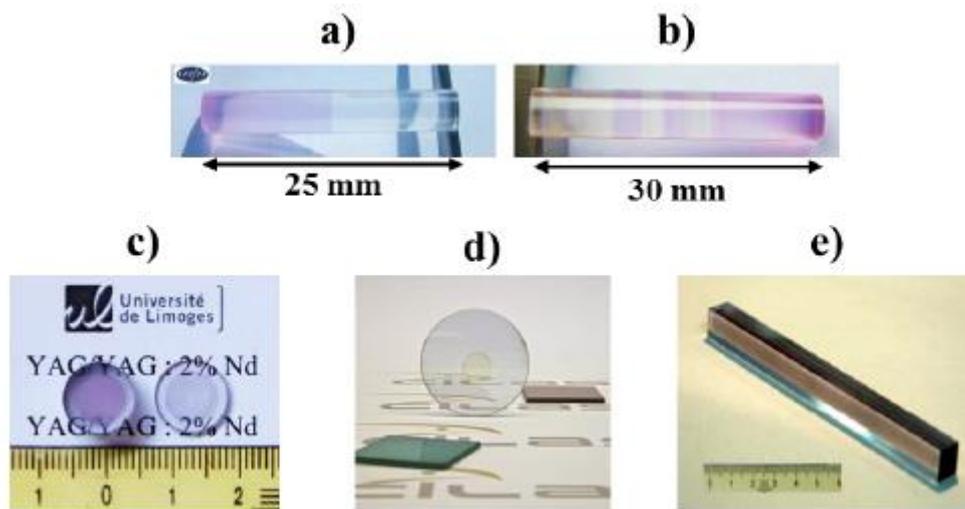


Figure 21. Exemples de céramiques transparentes composites élaborées au LCTL : a) bicouche YAG/YAG:Nd, b) multicouche YAG/YAG:Nd, c) clad-core YAG/YAG:Nd, d) clad-core YAG:Nd/YAG:Sm, et e) barreau YAG/YAG:Nd [199]

Sur la base de ces travaux et de ceux de la littérature, les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit seront dissociés en deux parties.

La première partie concernera la mise au point d'un procédé de mise en forme et de densification adapté à la fabrication de céramiques transparentes de YAG:Nd de grandes dimensions (diamètre de 40 mm, épaisseur de 5 mm). Augmenter la taille des milieux amplificateurs permet en effet d'augmenter les puissances accessibles par les dispositifs laser [48]. Dans cette partie, le procédé de mise en forme par coulage sous pression sera retenu et les cinétiques de filtration étudiées dans le but d'obtenir des pièces de dimensions contrôlées. Une attention particulière sera portée sur la caractérisation de l'homogénéité des céramiques obtenues et au contrôle de leur microstructure tout au long du procédé. Enfin, l'influence d'un post-traitement par HIP sur la microstructure et les performances laser des céramiques sera évaluée. Ce premier travail permettra de proposer un procédé robuste pour la fabrication de pièces céramiques de grande taille et de qualité laser proche de celle des monocristaux actuellement utilisés.

La deuxième partie portera sur un travail plus prospectif de mise au point d'un procédé d'élaboration adapté à la fabrication de céramiques transparentes présentant une architecture lamellaire de type guide d'onde. Ce type d'architecture permettrait en effet d'envisager des systèmes laser plus compacts et plus performants. Un procédé de coulage en bande sera développé dans ce but. Ce procédé permet en effet la réalisation de pièces multicouches d'épaisseurs finement contrôlées. Un premier travail a été mené de manière à identifier des solvant, dispersant, liant et plastifiant appropriés qui permettent à la fois de mener à bien les différentes étapes clés du procédé (coulage, thermocompression), et qui n'induisent pas de défauts altérant la transparence du matériau. Ce choix a été notamment orienté par la caractérisation mécanique et par des analyses chimiques et thermiques poussées sur les bandes céramiques crues. Le comportement au frittage ainsi que la microstructure des pièces seront finalement caractérisés et mis en lien avec leurs propriétés optiques.

## **Chapitre II. Elaboration de pièces de grande taille (> 40 mm) de qualité laser**



## II.1. Introduction

Les travaux présentés dans ce chapitre ont pour objectif de maîtriser le procédé d'élaboration des céramiques transparentes de YAG développées au LCTL, pour la réalisation de pièces de grandes dimensions. En effet, les précédentes études [195,198] menées au laboratoire s'étaient appuyées sur l'élaboration d'échantillons de petites dimensions (diamètre < 20 mm). Or, la mise en forme par voie liquide de pièces céramiques de plus grandes dimensions (diamètre > 30 mm) peut engendrer des problèmes de fissuration lors de leur séchage [200]. L'étude présentée ici s'attachera à l'élaboration de pièces crues de 50 mm de diamètre et d'environ 9 mm d'épaisseur afin d'obtenir des céramiques frittées de 40 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur après usinage et polissage. Les critères pris en compte pour l'étude du procédé seront notamment l'influence de ses paramètres sur l'homogénéité de la microstructure et des propriétés optiques (transmittance et performances laser) des céramiques élaborées.

Le procédé de mise en forme retenu pour l'élaboration de pièces crues de grande taille est le coulage sous pression. Ce procédé permet en effet d'augmenter les cinétiques de filtration des suspensions sous l'effet de la pression appliquée. Des épaisseurs de pièces plus importantes sont alors accessibles en un temps réduit [201]. Par ailleurs, l'application d'une pression hydrostatique permet l'élaboration de pièces de grande section sans restriction de taille contrairement à l'application d'une pression mécanique (pression uniaxiale transmise par l'intermédiaire d'un piston par exemple) qui nécessite l'emploi de presses développant une force d'autant plus élevée que la section des pièces est grande. Néanmoins, les procédés de mise en forme par voie humide impliquent une étape de séchage des pièces. Cette étape engendre des contraintes internes liées au gradient de concentration en eau qui s'établit au sein des échantillons lors du séchage [202]. Et plus la pièce est grande, plus le gradient de contrainte est important, ce qui peut conduire à la fissuration du matériau [200]. Outre le contrôle de la mise en forme des céramiques de grandes dimensions, leur densification doit aussi être maîtrisée afin d'obtenir d'une part, des céramiques homogènes et d'autre part, une concentration et une taille de défauts résiduels les plus réduites. La finalité est d'atteindre une transparence quasi parfaite pour que les performances laser soient les meilleures possible.

Dans la première partie de ce chapitre, la mise en forme des céramiques par coulage sous pression sera étudiée. Tout d'abord, les cinétiques de filtration des suspensions (*i.e.* évolution de l'épaisseur de la pièce formée) en fonction des paramètres de coulage sous pression (e.g. pression et temps de filtration) seront modélisées. Les pièces crues élaborées seront ensuite caractérisées (densité relative, microstructure, homogénéité). Dans ce contexte, le bénéfice d'une étape de compaction isostatique sur la résorption d'éventuelles fissures et, plus globalement, l'influence de cette étape sur les propriétés des pièces crues et frittées seront abordés.

Dans une seconde partie, la densification des pièces céramiques de grandes dimensions sera étudiée. L'homogénéité des céramiques frittées sous vide sera notamment regardée. Puis, une voie alternative de

densification par post-traitement HIP (Hot Isostatic Pressing) sera mise en œuvre, dans le but d'améliorer les performances optiques et l'homogénéité des céramiques finales. L'étude du frittage par HIP portera sur la compréhension de l'influence des paramètres de cette étape sur la microstructure des céramiques élaborées. Les propriétés optiques des céramiques transparentes seront alors mises en lien avec les microstructures observées.

## II.2. Mise en forme de pièces de grande taille par coulage sous pression

### II.2.1. Caractéristiques des poudres

Les céramiques de YAG:Nd ont été élaborées par un procédé de frittage réactif. Plusieurs poudres sont donc mises en œuvre. La phase YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) est obtenue par réaction entre des poudres d' $Y_2O_3$  (Solvay, France) et d' $Al_2O_3$  (Baikowski, France). La poudre de  $Nd_2O_3$  (Auer Remy, Allemagne) est utilisée comme source de  $Nd^{3+}$ . Enfin, de la fumée de silice  $SiO_2$  (Alfa Aesar, Allemagne) est ajoutée comme aide au frittage. Les caractéristiques des poudres sont résumées dans le Tableau 5.

Poudre	$Al_2O_3$	$Y_2O_3$	$Nd_2O_3$	$SiO_2$
Fournisseur	Baikowski	Solvay	Auer Remy	Alfa Aesar
Pureté [%]	> 99,99	> 99,99	> 99,99	> 99,8
Surface BET [ $m^2/g$ ]	5,31	18,5	5,3	140
Diamètre moyen [nm] (granulométrie laser)	270	470	950	-
Diamètre moyen [nm] (BET)	283	64	156	19
Pertes au feu [% m.]	0,49	2,51	6,2	-

Tableau 5. Caractéristiques des poudres utilisées pour l'élaboration des céramiques de YAG:Nd.

Conformément au cahier des charges (cf. paragraphe **I.3.1.1**) pour l'élaboration de céramiques transparentes, les poudres utilisées ont une pureté élevée. Cette caractéristique est requise pour éviter la présence d'impuretés dans les céramiques frittées, ce qui conduirait à des pertes optiques lors de leur fonctionnement en cavité laser. De plus, les poudres ont une granulométrie submicrométrique. Cela permet d'une part, de favoriser la réactivité au frittage et, d'autre part, d'assurer l'homogénéité du mélange des poudres permettant d'obtenir la phase YAG par réaction à haute température. Dans le cas des poudres d'yttrine et d'oxyde de néodyme, le diamètre moyen mesuré par granulométrie laser est plus élevé que celui calculé à partir de la surface spécifique des poudres. Cette caractéristique traduit l'agglomération des poudres. En effet, la mesure par granulométrie laser donne la taille apparente des particules (correspondant à la taille des agglomérats), alors que le calcul à partir de la surface spécifique

donne la taille des grains élémentaires constituant les agglomérats. L'observation des poudres par MEB-SE (électrons secondaires) confirme l'état d'agglomération des poudres (Figure 22) : la poudre d'alumine (Figure 22 a) apparaît peu agglomérée, alors que les poudres d'yttrine (Figure 22 b) et d'oxyde de néodyme (Figure 22 c) se présentent sous la forme d'agglomérats assez denses. Quant à la silice (Figure 22 d), elle est constituée d'agglomérats peu cohésifs, avec des particules élémentaires bien divisées.

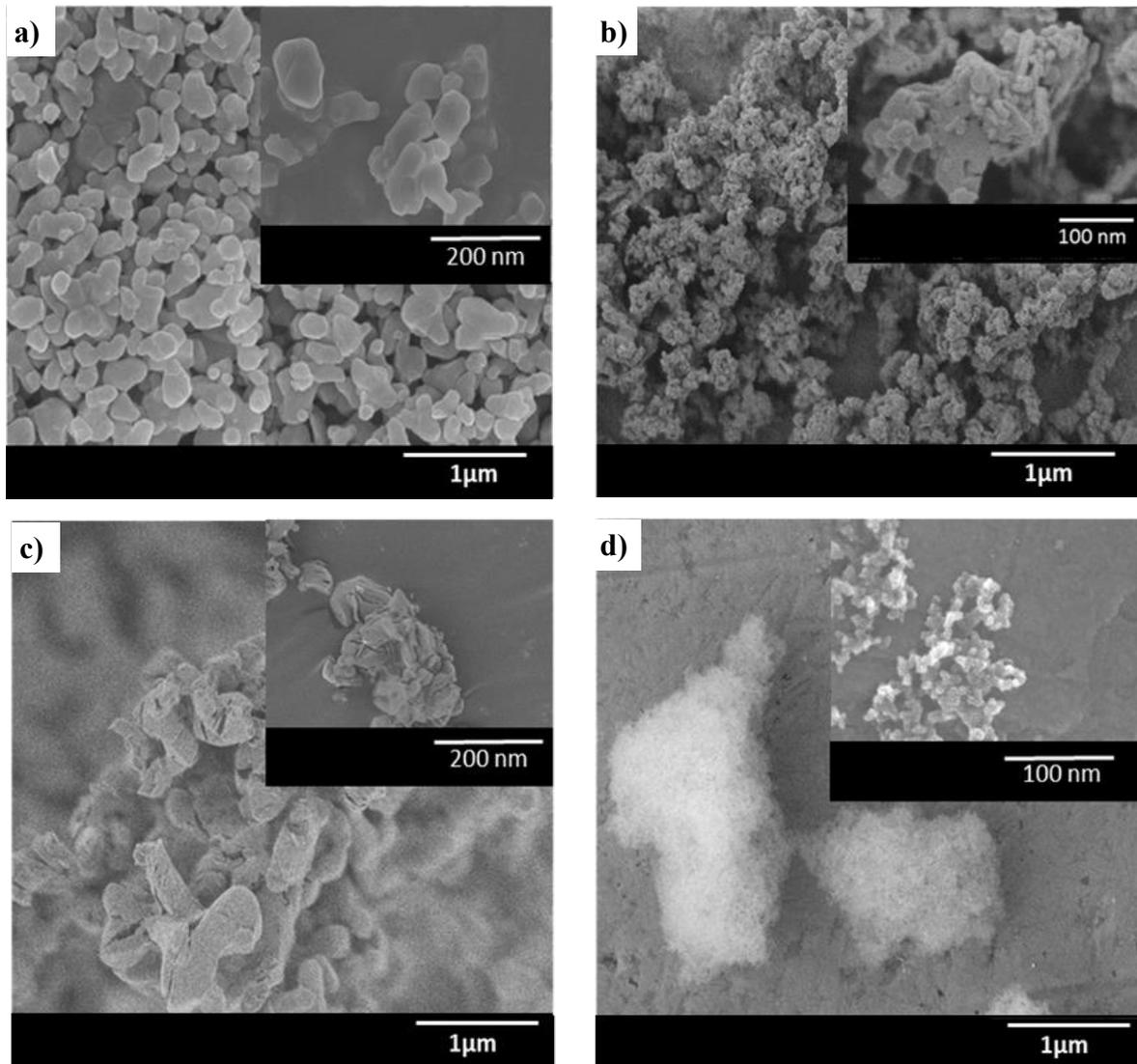


Figure 22. Micrographies MEB-SE (électrons secondaires) des poudres utilisées pour l'élaboration des céramiques de YAG:Nd : a) alumine, b) yttrine, c) oxyde de néodyme, et d) silice.

Les pertes au feu correspondent à la quantité d'espèces volatiles pouvant s'adsorber à la surface des poudres (hydroxyles et carbonates essentiellement [198]). Ces pertes de masse sont mesurées par un traitement thermique des poudres à 1400 °C sous air. Elles peuvent légèrement varier en fonction des conditions de stockage (température et hygrométrie notamment) à l'ambiante. Elles sont donc données

à titre indicatif, et sont mesurées régulièrement lors des différentes préparations de mélanges réactifs. Ces pertes sont prises en compte précisément lors de la pesée des masses de poudres pour l'élaboration des céramiques, afin d'assurer la stœchiométrie du mélange avec une précision inférieure à 0,1% ce qui correspond à un rapport (Y+Nd)/Al compris entre 0,5994 et 0,6006.

## II.2.2. Elaboration des suspensions

La formulation des suspensions dans un milieu aqueux, retenue dans ce chapitre, s'est appuyée sur de nombreux travaux antérieurs menés à l'IRCER [108,195,198]. Pour ce faire, les poudres d'oxydes primaires ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) ainsi que la silice  $\text{SiO}_2$  (utilisée comme aide au frittage) sont mélangées dans l'eau. Les poudres sont pesées de façon à respecter la stœchiométrie  $\text{Y}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG:Nd 1 % at.), et en tenant compte de leurs pertes au feu. La silice est ajoutée avec un taux de 0,07 % en masse. Avant la mise en suspension, la poudre d'alumine est calcinée à 650 °C pendant 1 h sous air. Cette étape permet d'éliminer les résidus organiques pouvant être à l'origine de défauts dans le matériau final, tout en limitant toute modification morphologique (granulométrie et surface spécifique) de la poudre pouvant intervenir pendant le cycle thermique de calcination [198]. Afin d'élaborer une suspension stable, avec une charge solide élevée et une faible viscosité, un dispersant est utilisé. Il s'agit ici du Dolapix CE64 (Zschimmer & Schwarz, Allemagne), qui est un polyméthacrylate d'ammonium en solution aqueuse [203]. Son efficacité en tant que dispersant a été démontrée dans de précédentes études [203–205]. De plus, sa composition est exempte d'ions alcalins qui peuvent être des sources d'impuretés résiduelles. A l'inverse, l'ion ammonium peut s'éliminer facilement lors des traitements thermiques sous forme d'ammoniac. Sur la base des travaux précédents menés au LCTL, le dispersant est ajouté à hauteur de 1,4 % massique. Il est à noter que ce dernier pourcentage s'exprime comme le pourcentage massique de matière sèche contenu dans le dispersant par rapport à la masse de poudre. Le pourcentage de 1,4 % m. correspond au taux pour lequel la suspension possède la viscosité minimale. Les poudres sont mises en suspension dans de l'eau osmosée, avec une charge de solide fixée à 20,5 % volumique. La suspension est désagglomérée pendant 3 h dans un mélangeur tridimensionnel, en utilisant des billes d'alumine de diamètre 2 mm comme intermédiaire de broyage. Après désagglomération, la suspension est filtrée à l'aide d'un filtre dont le diamètre moyen des pores est de 20  $\mu\text{m}$ , et peut alors être mise en forme. La suspension possède un comportement rhéofluidifiant, et une faible viscosité de 22 mPa.s et 4 mPa.s à un gradient de vitesse de 10  $\text{s}^{-1}$  et 150  $\text{s}^{-1}$  respectivement (Figure 23).

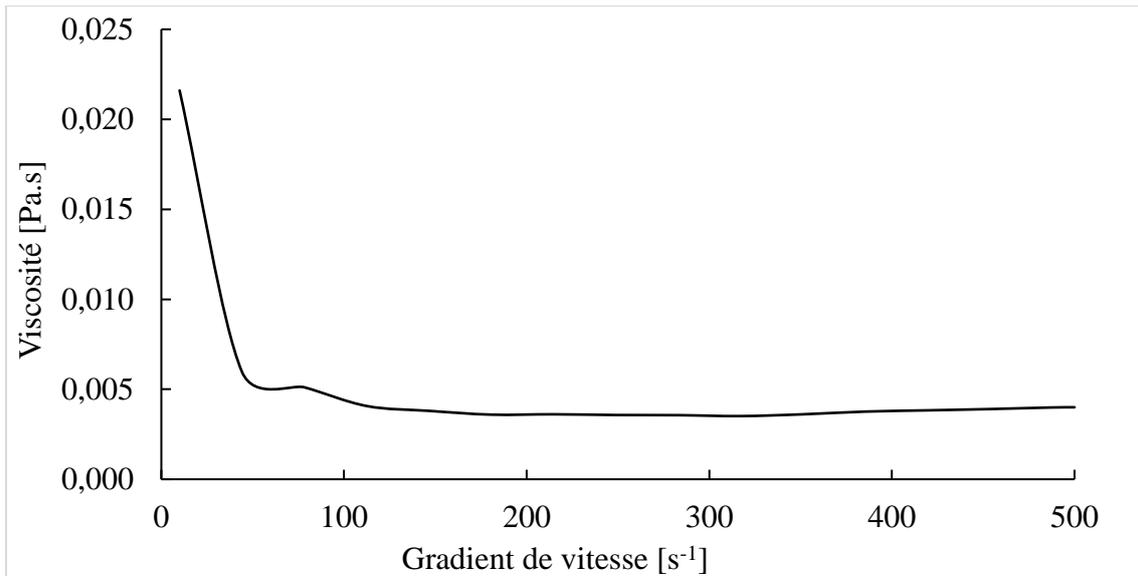


Figure 23. Viscosité en fonction du gradient de vitesse d'une suspension aqueuse d'un mélange stœchiométrique d'oxydes, pour un taux de dispersant de 1,4 % m. et une fraction de solide de 20,5 % vol.

La répartition granulométrique en volume de la suspension est présentée en Figure 24. La répartition est bimodale, avec une première population de particules à environ 100 nm, et une seconde à environ 1  $\mu\text{m}$ . Cette dernière population correspond à des agglomérats. Le diamètre médian ( $d_{50}$ ) est de 0,148  $\mu\text{m}$ .

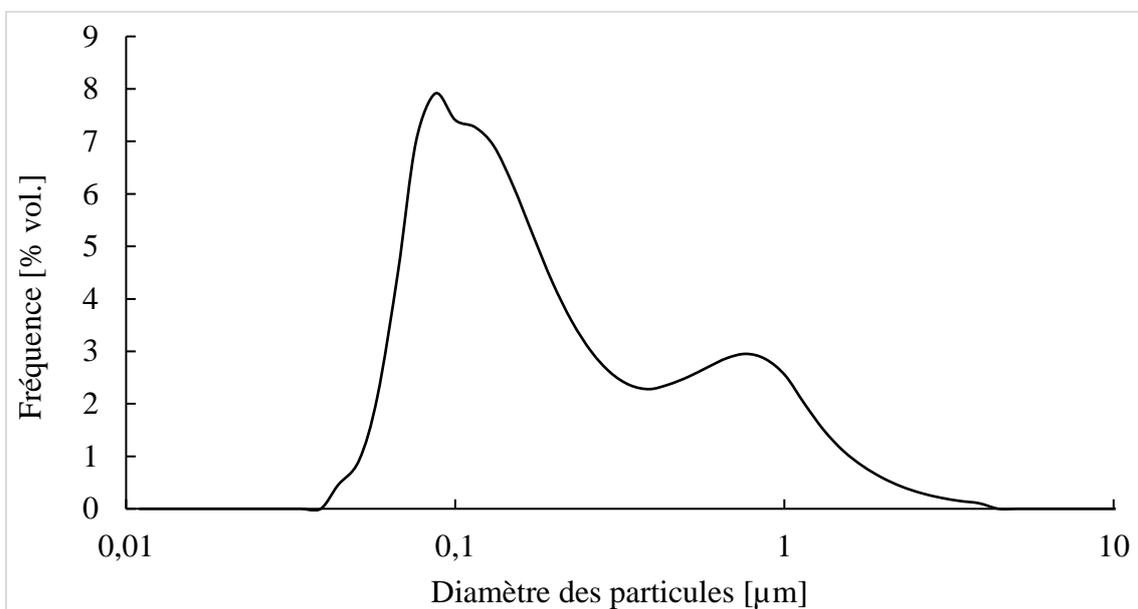


Figure 24. Distribution en volume de la taille des particules d'une suspension aqueuse d'un mélange stœchiométrique d'oxydes, pour un taux de dispersant de 1,4 % m. et une fraction de solide de 20,5 % vol.

## II.2.3. Influence des paramètres de coulage sous pression

### II.2.3.1. Principe du coulage sous pression

Le procédé de coulage sous pression consiste à filtrer la suspension sur une membrane poreuse (Figure 25). L'eau est éliminée au travers des pores de la membrane, et un compact granulaire se forme au-dessus. La suspension est pressurisée par l'intermédiaire d'un gaz permettant généralement d'augmenter la cinétique de filtration et d'obtenir des pièces crues plus compactes [56]. Dans le cadre de cette étude, l'objectif est de maîtriser les caractéristiques microstructurales (compacité) et géométriques (épaisseur) des pièces crues obtenues à l'issue de l'étape de mise en forme, pour une épaisseur supérieure à 5 mm et un diamètre de 50 mm.

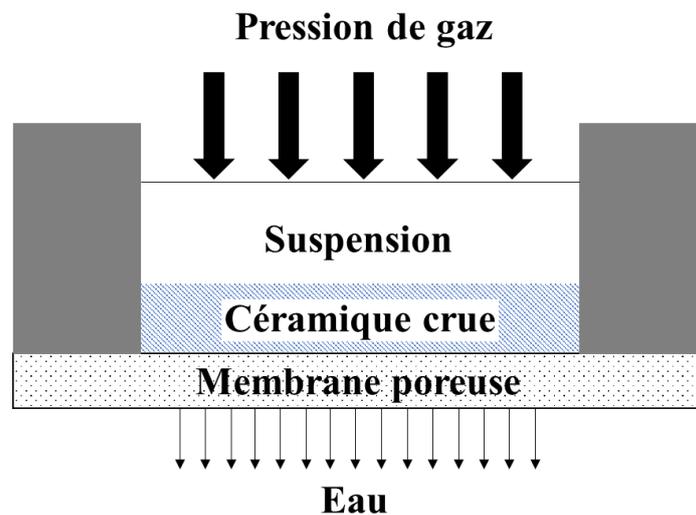


Figure 25. Schéma de principe du coulage sous pression.

L'épaisseur de la céramique formée par coulage peut être contrôlée en maîtrisant certains paramètres. Dans le cas d'un modèle simple de pièce non compressible (compacité  $C$  constante avec la pression), l'évolution de l'épaisseur de la pièce peut être modélisée par la loi de Darcy [206] :

$$e = \sqrt{At} \leftrightarrow \ln e = \frac{1}{2} \ln A + \frac{1}{2} \ln t \quad \text{Eq. 7}$$

$$\text{avec } A = \frac{2k\Delta P}{\eta C \rho} \times \frac{f}{C-f} \quad \text{Eq. 8}$$

où  $e$  est l'épaisseur de la céramique formée,  $t$  le temps de coulage,  $k$  la perméabilité de la pièce formée,  $\Delta P$  la différence de pression entre la surface de la suspension et la sortie de la membrane poreuse,  $\eta$  la viscosité de la suspension,  $C$  la compacité de la pièce formée,  $f$  la fraction volumique de solide dans la suspension. D'après ce modèle, l'épaisseur de la pièce peut être contrôlée en faisant varier notamment le temps de coulage ou la pression appliquée.

### II.2.3.2. Modélisation du procédé de coulage sous pression

Dans le but de déterminer les cinétiques de filtration des suspensions, la masse de filtrat a été mesurée en fonction du temps lors d'essais de coulage sur un banc instrumenté (Cerinnov, Limoges, France). Le dispositif de coulage est présenté en Figure 26. Il est composé d'une bouteille de gaz délivrant une pression d'azote maximale de 40 bar, d'un débitmètre, d'un réservoir en acier contenant une empreinte de diamètre ajustable. Une empreinte de diamètre 60 mm a été utilisée de manière à avoir une grande surface de filtration et ainsi une masse de filtrat suffisante pour être mesurée. Cette mesure est effectuée par pesée à l'aide d'une balance de précision placée sous le système de filtration.

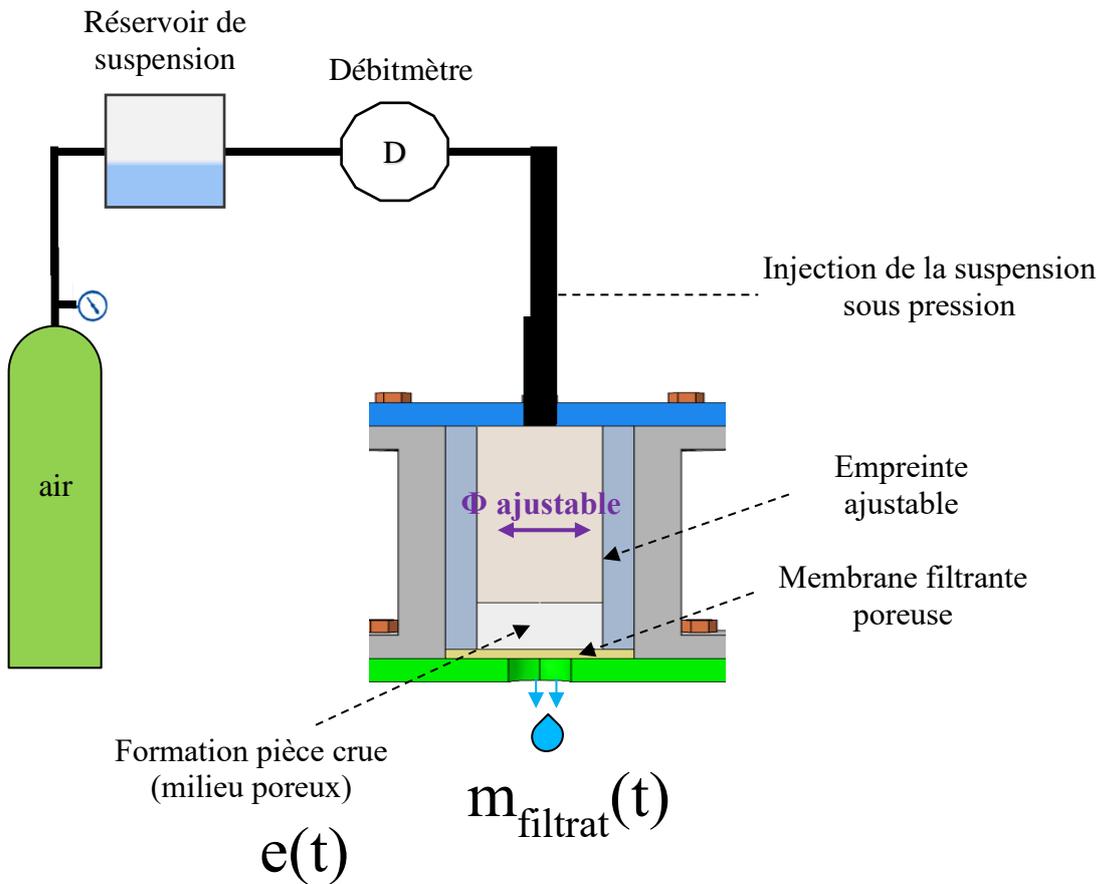


Figure 26. Dispositif de coulage sous pression instrumenté (Cerinnov, Limoges, France).

Pour un même volume de solide  $V_s$  contenue dans un volume  $V_{sp}$  de suspension de fraction volumique en solide  $f$  ou dans un volume  $V_p$  de pièce crue formée de compacité  $C$ , il est possible d'écrire l'égalité suivante :

$$V_s = CV_p = fV_{sp} \quad \text{Eq. 9}$$

Or le volume de filtrat  $V_f$  est donné par :

$$V_f = V_{sp} - V_p \quad \text{Eq. 10}$$

A partir des équations Eq. 9 et Eq. 10, nous pouvons écrire :

$$V_f = V_p \left( \frac{C}{f} - 1 \right) \quad \text{Eq. 11}$$

En conséquence, pour une empreinte de section  $S$  et une pièce d'épaisseur  $e$ , l'Eq. 11 devient :

$$V_f = e \times S \times \left( \frac{C}{f} - 1 \right) \quad \text{Eq. 12}$$

Finalement, il est possible d'écrire l'expression de l'épaisseur de la couche de solide déposée :

$$e = \frac{V_f}{S \left( \frac{C}{f} - 1 \right)} \quad \text{Eq. 13}$$

D'après l'Eq. 7, la fonction  $e = f(t^{0.5})$  devrait être linéaire. Cette relation a été vérifiée de façon expérimentale, en mesurant la masse de filtrat (eau) en fonction du temps pour différentes pressions de gaz comprises entre 10 bar (1 MPa) et 30 bar (3 MPa). L'épaisseur des pièces reportée à la Figure 27 en fonction de  $t^{0.5}$  a été déduite par l'Eq. 13 à partir de la masse de filtrat mesurée expérimentalement. La fraction volumique de solide dans les suspensions utilisées est de 30 %vol. et la compacité des pièces est de l'ordre de  $50 \pm 1$  % quelle que soit la pression appliquée.

La Figure 27 met aussi en évidence l'augmentation de l'épaisseur coulée avec l'augmentation de la pression de coulage. Ce phénomène se traduit par une augmentation du paramètre  $A$  avec la pression de coulage comme illustré à la Figure 27 b. Cette évolution est linéaire dans le domaine de pression étudié ( $A = 0,1082\Delta P + 0,2711$ ). Mais l'ordonnée à l'origine non nulle indique que d'autres paramètres doivent varier à basse pression dans la loi de Darcy donnée à l'Eq. 7. Ces paramètres devraient être logiquement  $C$  et  $k$ . En effet, des compacités plus faibles et proches de 44 % ont été obtenues par coulage sur moule poreux ( $\Delta P \approx 0,2$  MPa) pour les mêmes suspensions. Cette diminution de compacité doit s'accompagner d'une augmentation de la taille moyenne des pores et donc de la valeur de  $k$ . Des essais à plus basse pression seraient nécessaires pour vérifier ces hypothèses mais le banc instrumenté de coulage sous pression ne permet pas de réguler suffisamment finement la pression de gaz pour réaliser ces expériences.

Finalement, ces résultats montrent qu'il est possible de fabriquer des pièces d'épaisseur contrôlée de plusieurs millimètres, voire centimètres pour des pressions et des temps limités.

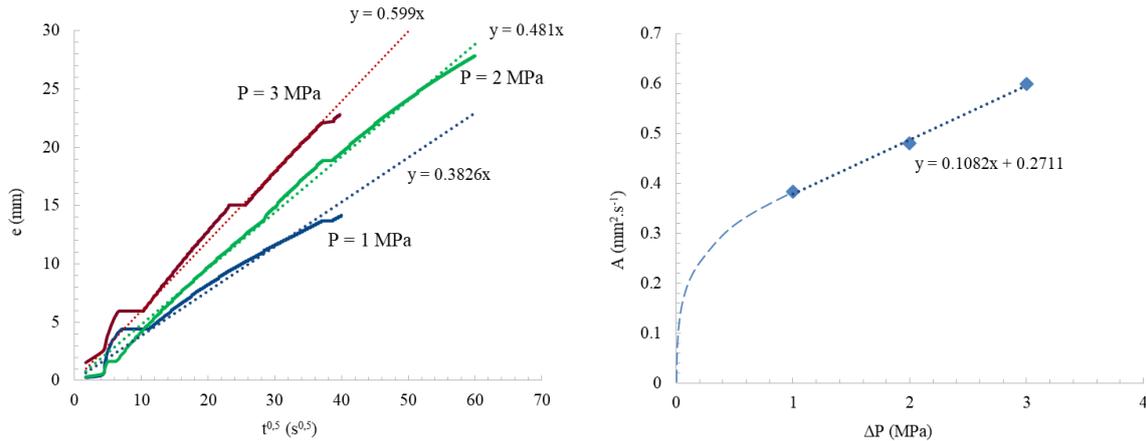


Figure 27. a) Evolution de l'épaisseur de la pièce coulée en fonction de  $t^{0,5}$  pour différentes pressions de coulage, et b) évolution de la constante A en fonction de  $\Delta P$  (évolution extrapolée en pointillée larges pour  $\Delta P < 1$  MPa).

Par la suite, le cycle de coulage qui a été défini pour la mise en forme de céramiques de YAG:Nd consiste en une montée en pression jusqu'à 2,4 MPa à  $0,3 \text{ MPa} \cdot \text{min}^{-1}$ , puis un palier de 7 min, et enfin une dépressurisation totale en 1 min, soit un temps total de filtration de 16 min. Ce cycle permet d'obtenir des céramiques crues d'environ 9 mm d'épaisseur. L'écart aux valeurs déterminées à la Figure 27 s'expliquent par l'application d'une rampe de mise en pression assez lente : la suspension n'est donc pas soumise à la pression maximale de coulage pendant le temps total de filtration.

Afin d'étudier l'élaboration de pièces de grandes dimensions, un moule de 50 mm de diamètre a été utilisé pour la mise en forme. Les pièces obtenues ont été séchées en enceinte climatique à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , avec une humidité contrôlée selon le cycle suivant : un palier initial de 5 h à 90 %, une descente de 10 h jusqu'à 50 %, et un palier final de 5 h à 50 % d'humidité. Les céramiques sont ensuite calcinées à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h, avec une montée en température de  $0,1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Cette étape permet d'éliminer les résidus organiques, notamment le dispersant. Finalement, les céramiques sont frittées à  $1740 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 20 h, sous vide secondaire ( $P < 10^{-5} \text{ mbar}$ ) dans un four à résistor en tungstène.

La Figure 28 montre des photographies d'une céramique crue de YAG:Nd mise en forme par coulage sous pression, après séchage. Les pièces ont subi un léger retrait lors du séchage, et ont un diamètre de 49 mm environ pour une épaisseur de  $9 \pm 0,5 \text{ mm}$ . L'aspect général est satisfaisant, sans fissuration visible.

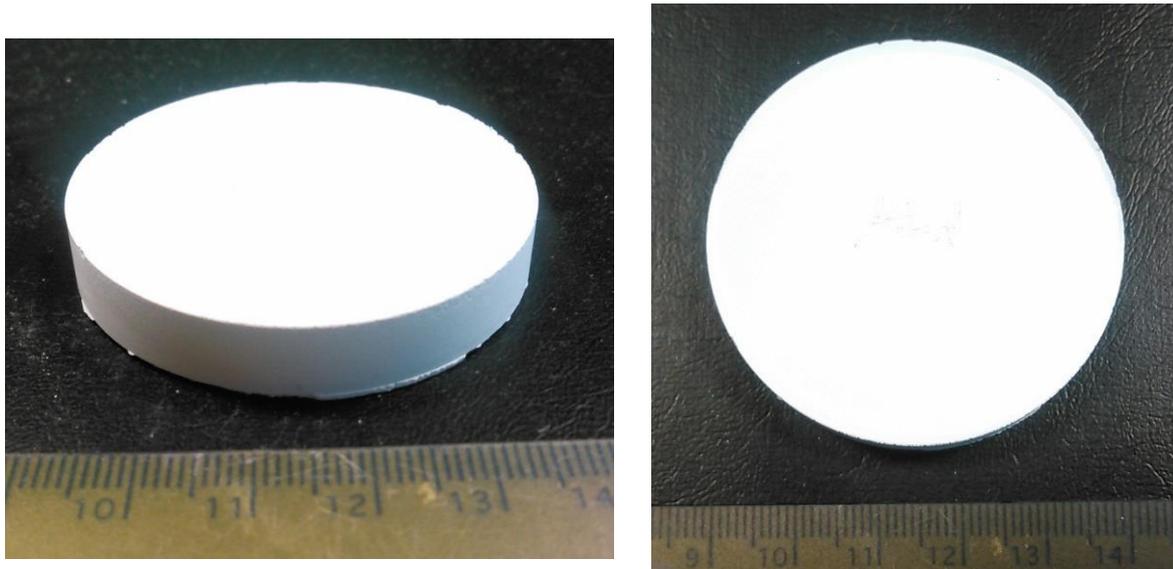


Figure 28. Photographies d'une pièce céramique de YAG:Nd crue élaborée par coulage sous pression.

Cependant, des fissures sont observées dans les céramiques après calcination (Figure 29 a). Ces fissures se retrouvent alors dans les pièces frittées (Figure 29 b). La fissuration pourrait être liée à des contraintes internes apparaissant lors du séchage. Scherer [207] a décrit les différents stades du séchage.

- Lors du premier stade, le liquide s'évapore à une vitesse constante. L'énergie d'une interface solide/vapeur étant supérieure à celle d'une interface liquide/vapeur, le liquide va former un ménisque à la surface pour diminuer la surface de l'interface solide/vapeur. Le liquide se retrouve donc en tension. La céramique est ainsi soumise à une contrainte de compression, et subit un retrait. Le volume de la céramique se réduit d'autant que le volume de solvant évaporé. L'interface liquide/vapeur reste ainsi à la surface de la pièce poreuse. Ce premier stade de séchage se poursuit jusqu'à ce que la tension dans le liquide devienne maximale. Cette tension  $P$  est reliée au rayon de courbure  $r$  du ménisque par la relation suivante [207] :

$$P = \frac{-2 \gamma_{LV}}{r} \quad \text{Eq. 14}$$

où  $\gamma_{LV}$  est l'énergie de surface de l'interface liquide/vapeur. Plus le rayon du ménisque diminue, plus la tension augmente. La valeur critique du rayon pour lequel la tension sera maximale correspond au rayon des pores de la céramique. Lorsque ce rayon est atteint, la tension du liquide s'équilibre avec la résistance du squelette poreux, et la céramique ne peut plus subir de retrait. A ce point critique, le gradient de pression s'étant établi dans la pièce est maximal. Les fissurations apparaissent généralement à ce moment-là. Le séchage de la pièce se poursuit par un second stade.

- Dans ce second stade, la vitesse de séchage diminue au cours du temps. L'interface liquide/vapeur entre dans la pièce poreuse. Le séchage se fait alors par évaporation puis diffusion de la phase vapeur au travers des pores jusqu'à la surface de l'échantillon.

De manière générale, les contraintes créées lors du premier stade du séchage augmentent avec l'augmentation de la taille des céramiques, avec la tension de surface du solvant à éliminer, avec la vitesse de séchage et avec la diminution de la taille des pores de la pièce crue [207]. Le procédé utilisé mettant en œuvre des poudres nanométriques dispersées dans l'eau (dont la tension de surface est élevée), un gradient de contrainte est particulièrement susceptible de se développer lors du séchage dans les échantillons élaborés.

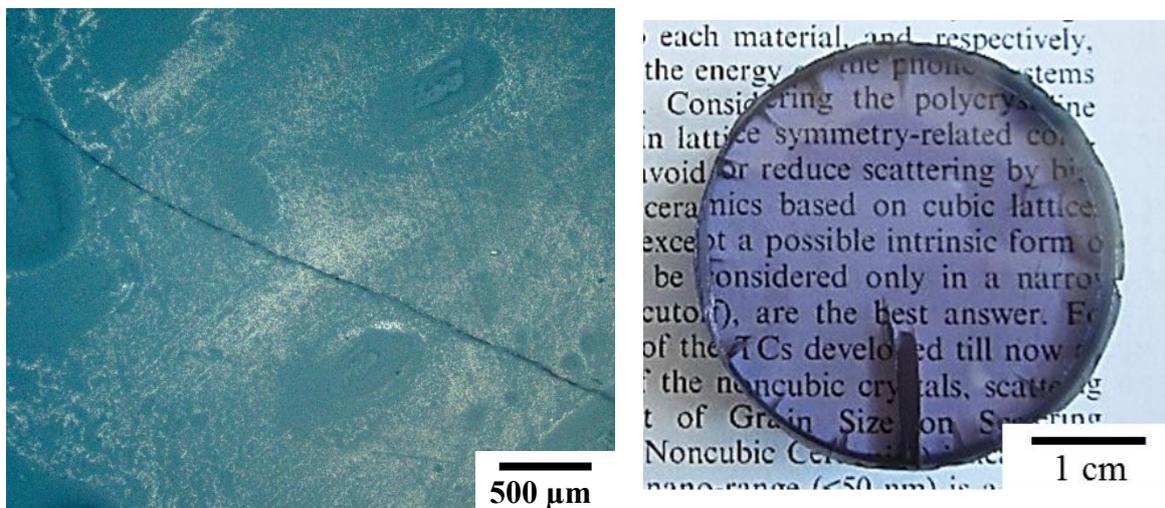


Figure 29. a) Observations par microscopie optique d'une fissure dans une pièce céramique de YAG:Nd calcinée ; b) photographie mettant en évidence les fissures dans les pièces céramiques de YAG:Nd frittées.

D'après des résultats issus de la littérature [200], un moyen efficace de limiter l'apparition des fissures serait de réduire le gradient d'humidité entre le cœur et la surface de l'échantillon en réduisant la vitesse de séchage. Toutefois, pour des échantillons de taille centimétrique et d'une porosité d'une taille de l'ordre de la centaine de nanomètres (cf. Figure 32), le temps de séchage requis serait de l'ordre de plusieurs semaines [200]. Ainsi, une voie alternative a été évaluée dans le cadre de ce travail : la compaction isostatique à froid (CIP, Cold Isostatic Pressing). Elle vise à résorber les fissures de faible amplitude apparues dans les pièces crues.

#### II.2.4. Compaction isostatique à froid (CIP)

Le principe de la CIP est de compacter un échantillon en lui appliquant une pression isostatique. La pression est transmise *via* un bain d'huile. Afin d'éviter les infiltrations d'huile dans le matériau, l'échantillon est scellé sous vide dans une gaine déformable et étanche en caoutchouc.

L'influence de la pression de compaction sur la compacité des céramiques calcinées a été étudiée. Les pièces crues ont été soumises à des pressions allant de 50 à 250 MPa (limite de l'équipement), et comparées à une pièce non compactée. La compacité des céramiques a été mesurée par la méthode de pesée hydrostatique dans l'eau distillée (application du théorème de la poussée d'Archimède). La Figure 30 montre l'évolution de la compacité des céramiques crues en fonction du logarithme de la pression de CIP. Les céramiques non compactées ont une compacité de  $50,5 \pm 0,4$  %. Comme attendu, la compacité augmente avec la pression de CIP. La valeur de  $58,7 \pm 0,4$  % est atteinte pour une pression de 250 MPa. Lors du passage d'une poudre, 3 mécanismes de densification se succèdent lorsque la pression augmente [208] :

- pour de faibles pressions, les particules glissent et se réarrangent ;
- pour des pressions intermédiaires, les particules subissent des déformations locales et une fragmentation. Dans ce domaine de pressions, la densité relative évolue de façon linéaire avec le logarithme de la pression ;
- pour les pressions les plus fortes, une déformation élastique s'ajoute au mécanisme de fragmentation.

Dans notre cas, l'évolution de la compacité avec  $\log(P)$  semble suivre une tendance linéaire. Cette observation indique que la compaction dans le domaine de pressions étudié ici se fait par déformations locales et fragmentation.

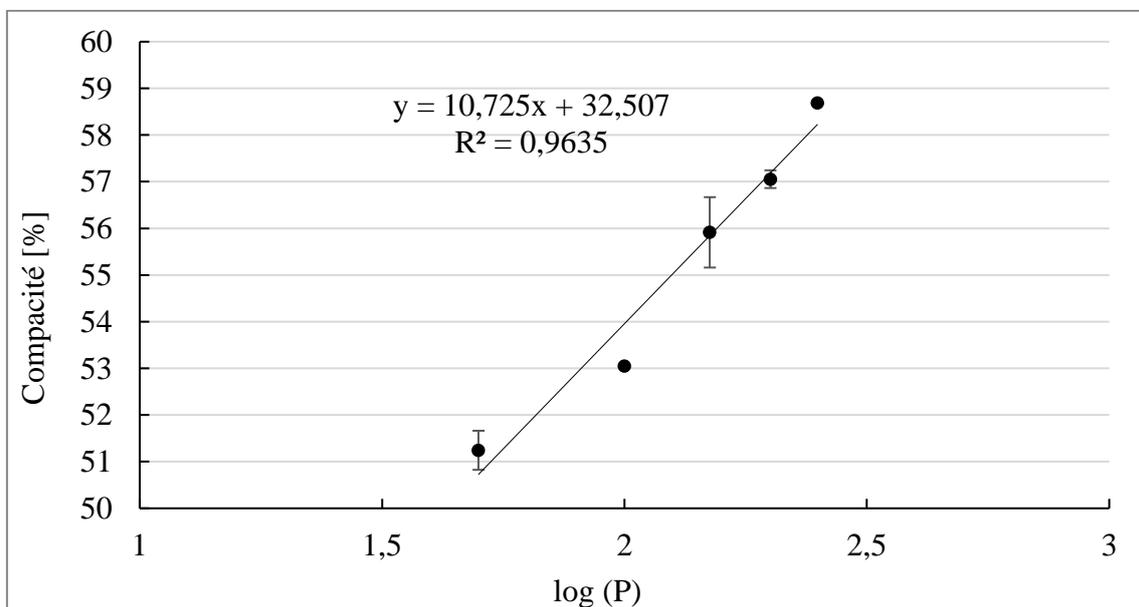


Figure 30. Evolution de la compacité des céramiques crues en fonction de la pression de CIP.

Afin de vérifier l'homogénéité des pièces crues, la compacité a été mesurée pour différentes zones de la céramique, d'une part pour un échantillon non compacté, et d'autre part pour un échantillon compacté

à 100 MPa. Chaque céramique a été échantillonnée selon le schéma présenté en Figure 31. La compacité de chaque prélèvement a été mesurée séparément par pesée hydrostatique dans l'eau distillée.

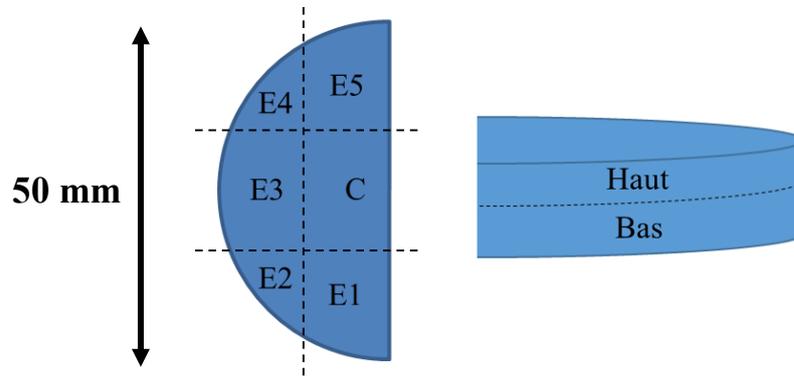


Figure 31. Schéma de découpe des céramiques crues pour l'évaluation de l'homogénéité de la compacité dans une pièce crue.

Le Tableau 6 donne accès aux différentes valeurs de compacité mesurée pour chaque échantillon de céramiques crues. Dans les deux cas (céramique compactée ou non), les valeurs sont relativement resserrées et n'évoluent pas de façon significative entre le centre et le bord de l'échantillon, ni entre la partie supérieure et inférieure.

Morceau n°	Compacité [%]	
	Non compacté	Compacté à 100 MPa
<b>E1</b>	49,2	53,0
<b>E2</b>	49,5	53,6
<b>E3</b>	49,6	53,6
<b>E4</b>	49,4	53,3
<b>E5</b>	49,3	53,7
<b>C</b>	49,3	53,6
<b>Haut</b>	49,4	53,9
<b>Bas</b>	49,1	53,6
<b>Moyenne</b>	49,4	53,5
<b>Ecart-type</b>	0,1	0,3

Tableau 6. Valeurs de compacité à différents endroits de la céramique crue, pour une pièce non compactée, et une pièce compactée à 100 MPa.

La distribution en taille de pores des céramiques crues a aussi été évaluée par porosimétrie par intrusion de mercure (CTTC, Limoges, France). La Figure 32 représente la dérivée du volume cumulé de mercure introduit par rapport au diamètre des pores ( $dV/d\log D$ ) en fonction du diamètre de pores, pour une céramique crue non compactée, et une céramique crue compactée par CIP à 100 MPa. Pour chaque céramique, la distribution a été mesurée sur un échantillon prélevé au centre et au bord de la pièce. Dans le cas de la céramique non compactée, la distribution en taille de pores est monomodale, avec une taille moyenne de 81 nm au bord comme au centre de l'échantillon. La largeur à mi-hauteur est de 26 nm et de 24 nm au bord et au centre, respectivement. Dans le cas de la céramique compactée par CIP à 100 MPa, la distribution en taille de pores est aussi monomodale, avec une taille moyenne de 70 nm et une largeur à mi-hauteur de 22 nm, au bord comme au centre de l'échantillon. Les microstructures avant et après CIP sont donc uniformes. L'étape de CIP permet de légèrement resserrer et diminuer la distribution en taille des pores des céramiques crues.

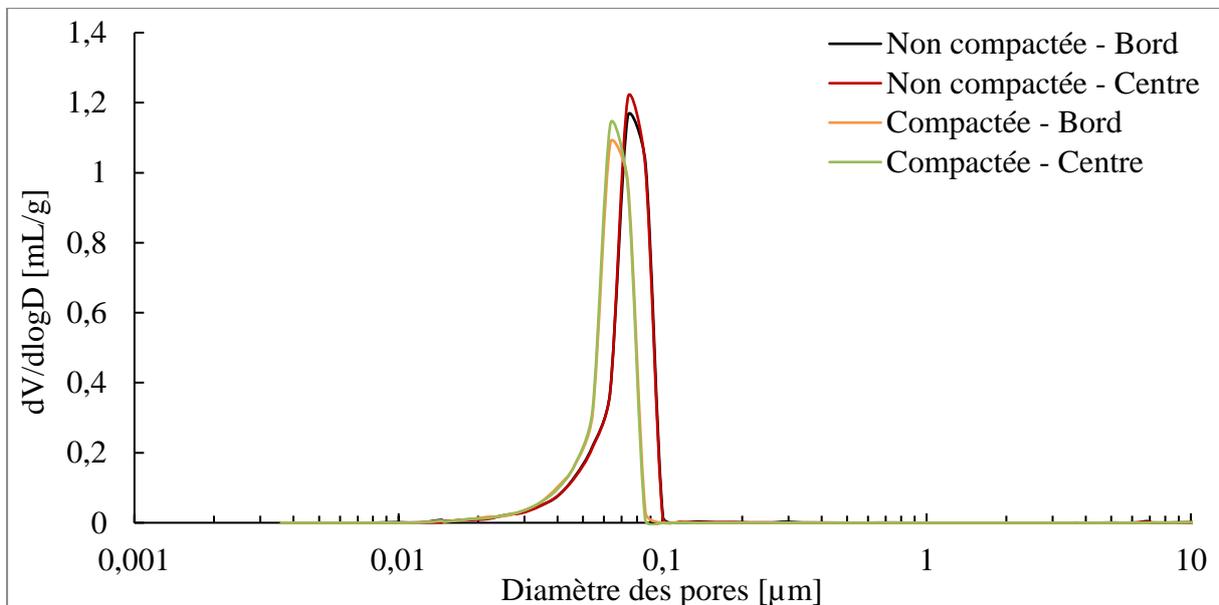


Figure 32. Distribution en taille des pores par porosimétrie par intrusion de mercure, pour une céramique crue sans et avec CIP à 100 MPa. Les mesures ont été réalisées sur un prélèvement au cœur et au bord des céramiques.

Finalement, aucune fissure n'est observée dans les céramiques crues après compaction. Ceci est confirmé par les céramiques frittées, qui ne présentent pas de fissure lorsqu'elles sont compactées par CIP avant frittage (Figure 33).

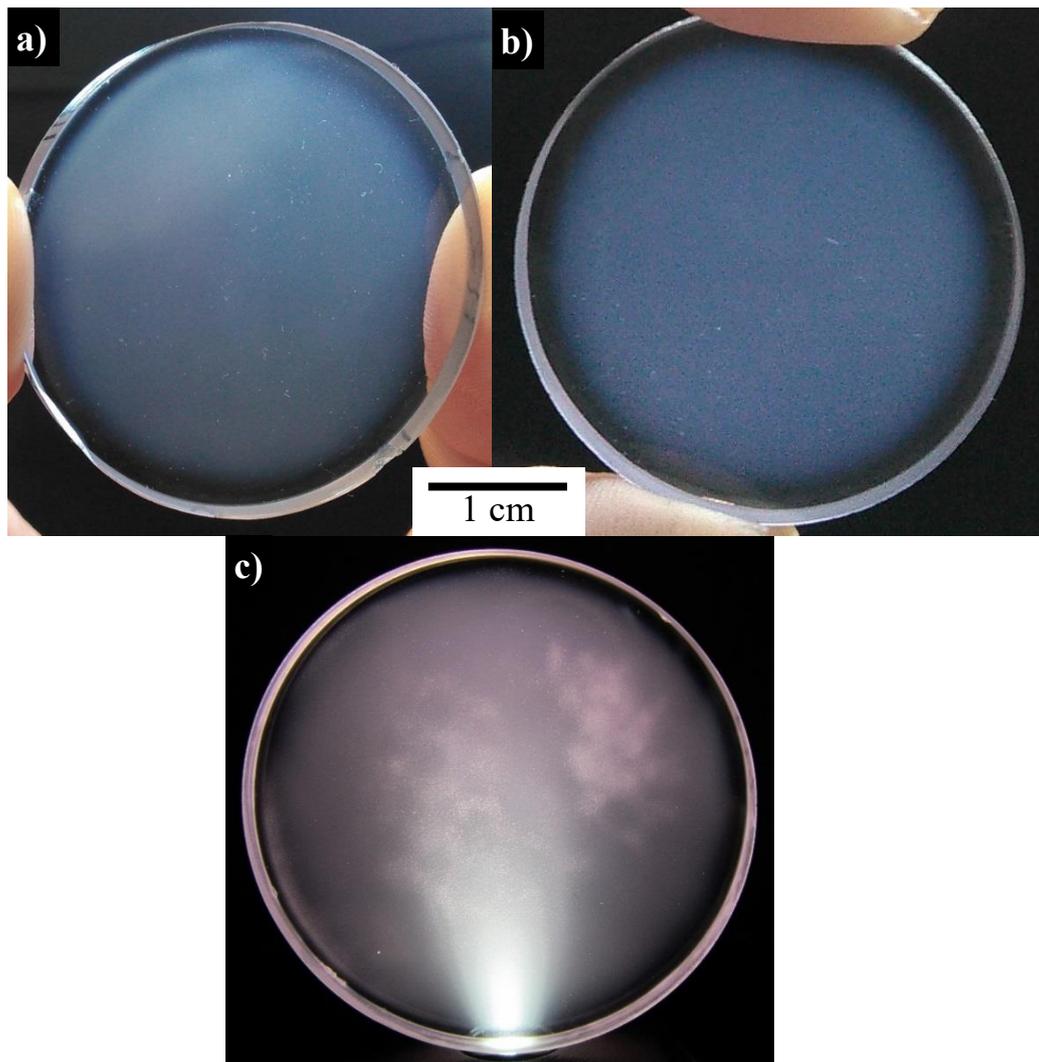


Figure 33. Céramiques de YAG:Nd frittées, ayant subi avant frittage une étape de CIP à une pression de a) 50 MPa, b) 100 MPa, et c) 200 MPa.

Afin d'évaluer l'influence de l'étape de CIP sur les propriétés laser des céramiques, des échantillons ont été élaborés sans ou avec CIP à différentes pressions (100 et 200 MPa). La densité relative était de 50,5 %, 53 % et 57 % pour une céramique sans compaction, compactée à 100 MPa et à 200 MPa respectivement. Les céramiques ont été frittées dans les mêmes conditions (1740 °C pendant 20 h). Elles ont ensuite été réoxydées à 1120 °C pendant 20 h. Elles ont finalement subi un usinage et un polissage de qualité optique (Surface Technologie, Sainte-Hélène-du-Lac, France) pour obtenir des céramiques de 38 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur, avec une rugosité moyenne quadratique  $R_q < 1$  nm, une planéité  $< \lambda/4$  ( $\lambda = 633$  nm), et un parallélisme  $< 10$  s. Le rendement laser a été mesuré sur un banc spécifique (CILAS, Orléans, France) présenté en Figure 34. Ce banc est plus particulièrement constitué d'une cavité laser, elle-même composée d'un miroir totalement réfléchissant et d'un autre semi-réfléchissant à 1064 nm (longueur d'onde d'émission du néodyme dans la matrice YAG, pour une longueur d'onde de pompage de 808 nm). Des diodes laser émettant à 808 nm sont utilisées comme

source de pompage. L'échantillon à caractériser est placé au sein de la cavité, en face des diodes. Un joulemètre en sortie de cavité permet de mesurer l'énergie du faisceau laser émis par la cavité. Le rendement laser correspond à la pente de la courbe de l'énergie émise en fonction de l'énergie de pompage absorbée par l'échantillon. Afin de tracer cette courbe, l'énergie de pompage est contrôlée en faisant varier l'intensité électrique alimentant les diodes. L'énergie émise est relevée pour différentes énergies de pompage.

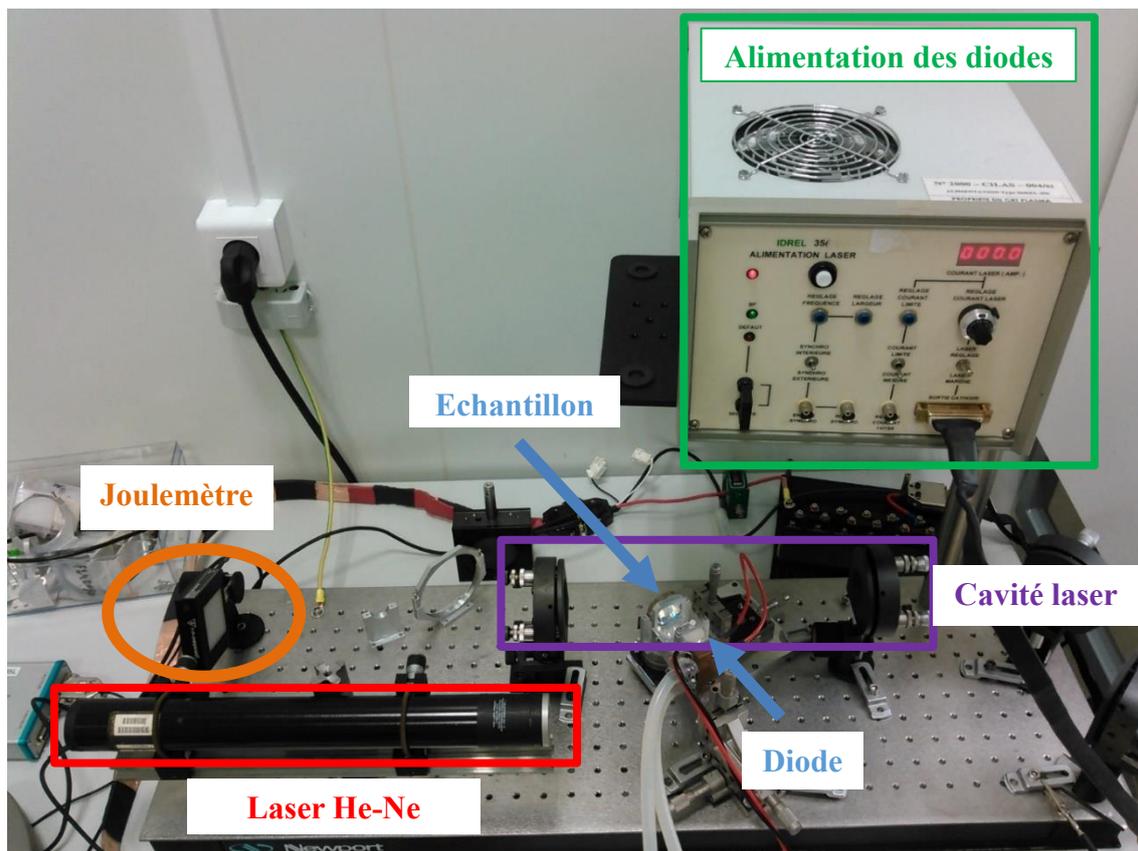


Figure 34. Banc de mesure du rendement laser (CILAS, Orléans).

Les résultats de mesures sont présentés en Figure 35. Les mesures ont été réalisées au centre des échantillons. Le rendement laser est de 23,7 %, 30,9 % et 26,5 % pour une céramique non compactée, compactée à 100 MPa, et à 200 MPa, respectivement. L'influence de la CIP sur les propriétés laser semble donc limitée. Par la suite, les céramiques de YAG:Nd élaborées par coulage sous pression seront compactées par CIP à une pression de 100 MPa, pression intermédiaire qui permet de résorber efficacement les fissures tout en assurant un bon rendement laser.

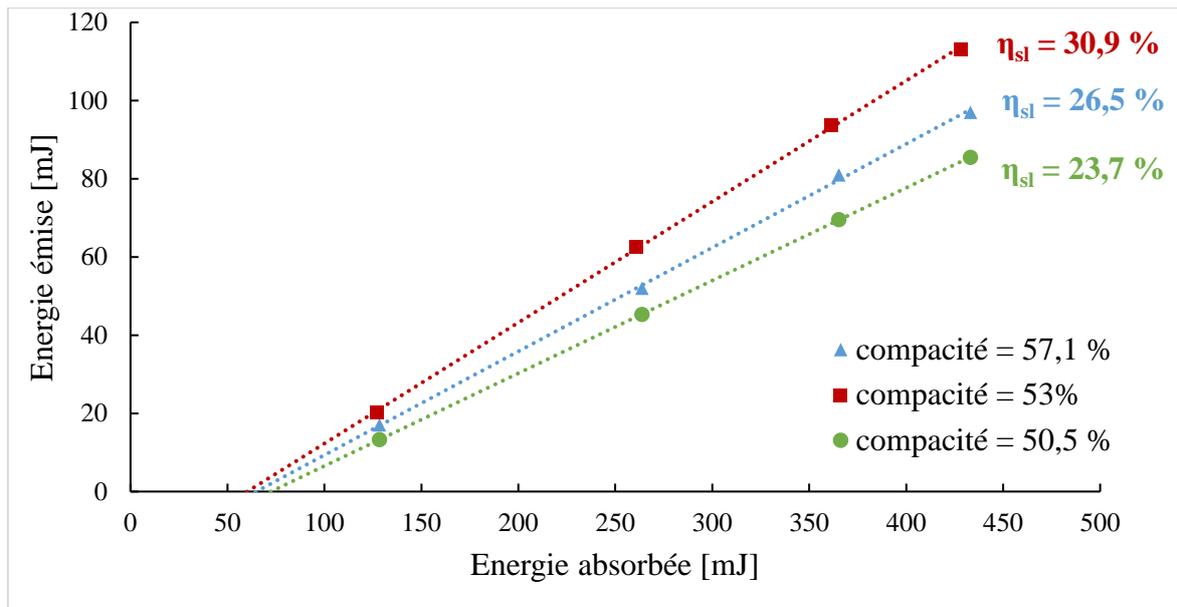


Figure 35. Influence de l'étape de CIP sur le rendement laser  $\eta_{sl}$  des céramiques de YAG:Nd : céramique sans CIP (compacité de 50,5 %), avec CIP à 100 MPa (compacité de 53 %), et avec CIP à 200 MPa (compacité de 57,1 %).

## II.2.5. Conclusions

Le procédé de coulage sous pression a donc permis d'élaborer des céramiques crues de grandes dimensions. Ces dimensions peuvent être aisément contrôlées : le diamètre est défini par la géométrie du moule, et l'épaisseur est maîtrisée grâce aux paramètres de coulage (temps de filtration principalement). Par le procédé développé ici, des céramiques d'un diamètre de 50 mm et d'une épaisseur de 9 mm ont été élaborées. Les pièces crues sont homogènes en densité et distribution de pores, mais présentent des fissures. Les fissures ont été efficacement résorbées par l'ajout d'une étape de compaction isostatique à froid (CIP). Finalement, des pièces crues d'une compacité contrôlée de 53 %, obtenue par CIP à 100 MPa, peuvent être densifiées pour donner des céramiques transparentes de YAG:Nd de grandes dimensions et d'aspect général satisfaisant. Des essais de mise en forme de céramiques crues d'un diamètre de 100 mm ont été réalisés. Les pièces obtenues après coulage et séchage (Figure 36) apparaissent de bonne qualité. Elles se sont cependant déformées lors du séchage, prenant une forme légèrement courbée. Ce résultat est normal : le séchage de la pièce ne s'est fait que par sa face supérieure. Au cours du séchage, cette face a donc subi la pression hydrostatique en premier et s'est trouvée en compression. La pièce s'est donc courbée vers la face en compression. Par ailleurs, les céramiques se sont brisées lors du frittage. Les gradients de contraintes générés lors du séchage devaient donc être trop importants. L'élaboration de céramiques de 100 mm de diamètre semble donc envisageable, mais nécessitera une étude spécifique du séchage des céramiques élaborées par coulage sous pression.

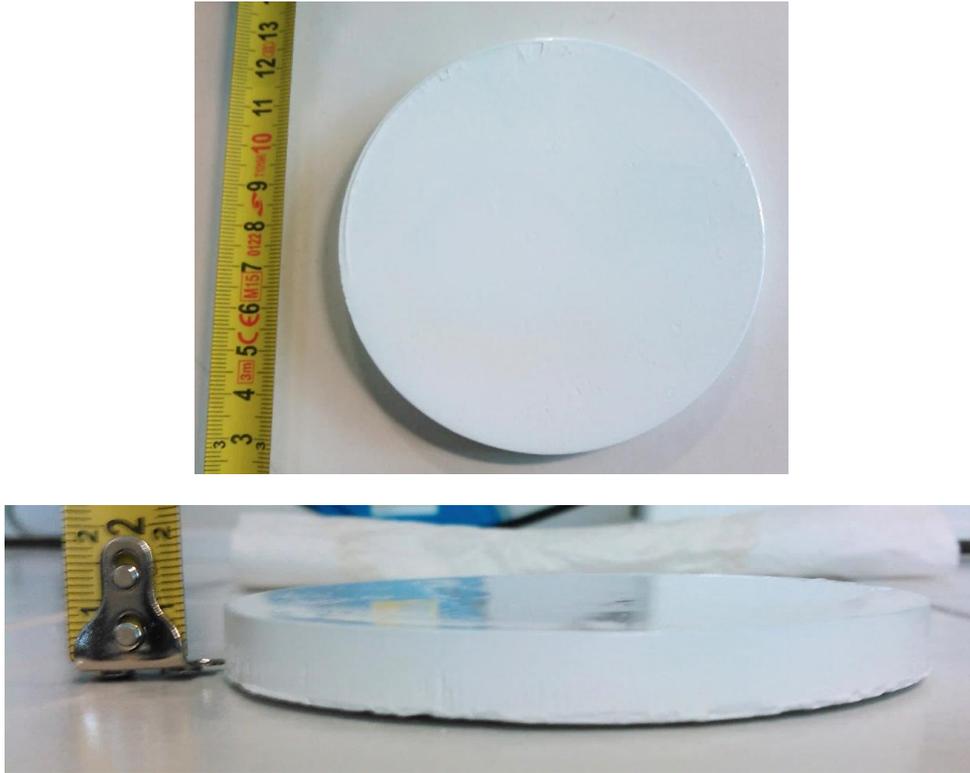


Figure 36. Photographies d'une céramique crue de YAG:Nd d'un diamètre de 100 mm mise en forme par coulage sous pression.

Le paragraphe suivant visera à étudier la densification de ces céramiques. L'homogénéité du frittage des céramiques de grandes dimensions sera plus particulièrement regardée. Les microstructures des céramiques frittées sous vide seront caractérisées, afin de mieux comprendre l'origine des défauts résiduels. Finalement, une voie de frittage par post-traitement HIP (Hot Isostatic Pressing) sera explorée, dans le but de contrôler les microstructures et d'améliorer l'homogénéité et les propriétés optiques des céramiques.

### II.3. Densification des céramiques de YAG:Nd de grandes dimensions

Cette partie vise à densifier totalement les céramiques de grandes dimensions précédemment élaborées, afin d'obtenir des propriétés optiques proches de celles des monocristaux. Les grandes dimensions des céramiques peuvent en effet être un obstacle à un frittage homogène. Des gradients thermiques sont susceptibles d'apparaître au cours du traitement thermique, induisant un frittage différentiel le long de ces gradients [209]. Pour vérifier cela, des céramiques frittées sous vide seront caractérisées. Les objectifs seront notamment de mettre en évidence les défauts résiduels après frittage et évaluer l'homogénéité de leur distribution dans les pièces densifiées. Par la suite, un frittage par post-traitement HIP sera mis en œuvre pour améliorer les cinétiques de densification et tenter d'éliminer les défauts résiduels dans les céramiques transparentes de YAG:Nd. La finalité est d'obtenir des

céramiques dont les propriétés optiques (transmittance et rendement laser) s'approchent de celles du monocristal de YAG:Nd de référence.

### II.3.1. Caractérisation de l'homogénéité des céramiques frittées sous vide

L'objectif de ce paragraphe est de caractériser l'homogénéité microstructurale des céramiques élaborées. Plus particulièrement, des techniques de caractérisations optiques déjà utilisées pour les cristaux (ombroscopie, strioscopie) ont été investiguées. Ces techniques permettent en effet d'imager de façon non destructive l'ensemble des pièces céramiques. Il est ainsi possible de visualiser dans sa globalité la diffusion lumineuse générée par les défauts résiduels. Ces défauts peuvent ainsi être localisés dans la céramique, voire quantifiés. Les informations obtenues seront comparées et corrélées à celles obtenues par des techniques comme la microscopie optique ou électronique, qui permettent d'identifier plus précisément les défauts en présence.

Après frittage sous vide, certaines hétérogénéités ont été observées dans les céramiques de YAG:Nd élaborées. La Figure 37 montre la photographie d'une céramique de YAG:Nd compactée par CIP à 200 MPa puis frittée sous vide à 1740 °C pendant 20 h. La transparence de la céramique semble hétérogène dans l'échantillon. Il peut être observé un voile blanchâtre central contenant des taches plus prononcées, entouré par un anneau parfaitement transparent. Cette différence est vraisemblablement liée à des défauts diffusants localisés au centre des échantillons. Cette hétérogénéité de diffusion va être confirmée dans un premier temps par des techniques plus qualitatives comme l'ombroscopie et la strioscopie. Puis des observations microscopiques permettront d'identifier et de quantifier les sources de la diffusion, pour tenter d'expliquer les origines des hétérogénéités observées.

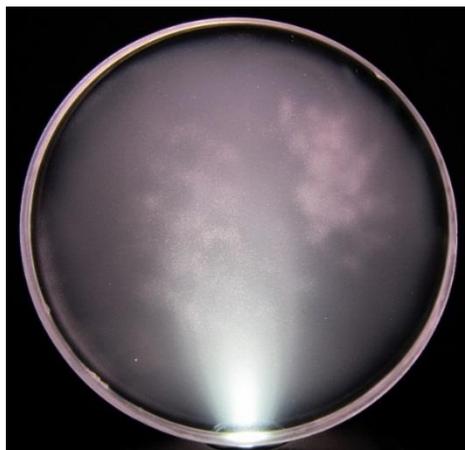


Figure 37. Photographie d'une céramique de YAG:Nd pressée par CIP à 200 MPa puis frittée à 1740 °C pendant 20 h.

L'ombroscopie est une technique adaptée pour l'observation de défauts diffusants. Son principe (Figure 38) repose sur l'éclairement d'un échantillon avec un faisceau lumineux parallèle, et l'observation par une caméra de son ombre portée. Si l'échantillon contient des défauts absorbant ou

diffusant les rayons lumineux, ces défauts seront visibles en produisant un contraste sombre sur fond clair.

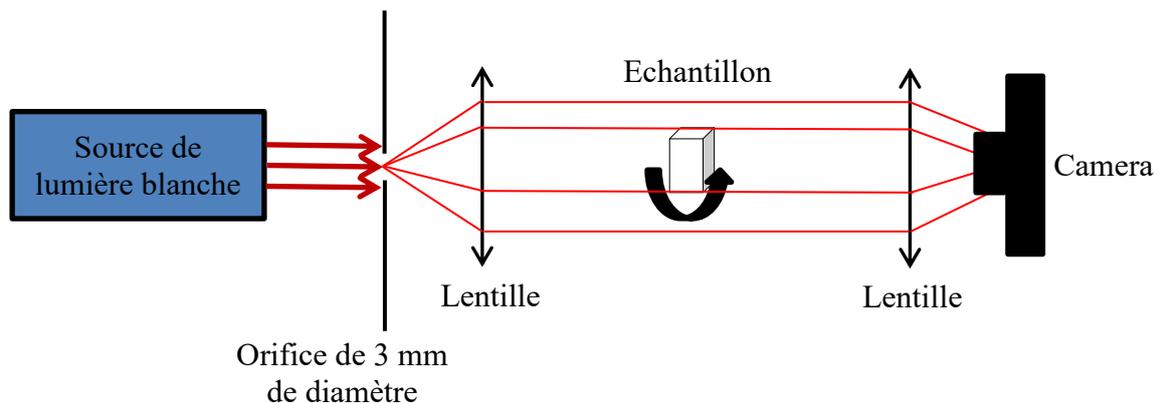


Figure 38. Schéma de principe de l'ombroscopie [210].

La Figure 39 montre l'observation par ombroscopie (CIMAP, Caen, France) d'une céramique de YAG:Nd compactée à 200 MPa et frittée. Cette observation permet de mettre en évidence et de localiser des zones de défauts diffusants (des pores, cf. Figure 43 c et d). Ces zones apparaissent sous la forme de taches plus ou moins sombres. Leur contraste est relié à la quantité de défauts présents. Plus les défauts sont nombreux, plus les zones sont sombres. Il est cependant difficile de quantifier les défauts à partir des contrastes observés, mais cela reste envisageable avec un traitement d'image approprié. Les taches observées indiquent une porosité hétérogène vraisemblablement due à une pression de compaction trop élevée (200 MPa). Le pressage par CIP peut en effet mener à des gradients de densité dans la pièce crue [209]. Le frittage ne serait alors pas homogène dans la pièce.

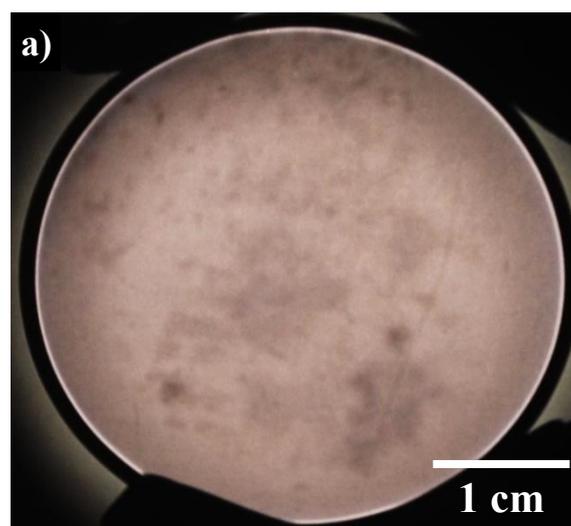


Figure 39. Observation par ombroscopie d'une céramique de YAG:Nd compactée à 200 MPa et frittée.

La technique d'ombroscopie a été comparée à la technique de strioscopie. Son principe est représenté en Figure 40. L'échantillon est éclairé par un faisceau parallèle. Les rayons traversant un défaut présent dans l'échantillon sont déviés et récupérés. Les rayons dont le chemin optique n'est pas perturbé sont arrêtés par un filtre spatial. Les défauts apparaissent ainsi en champ clair sur un fond sombre. Un échantillon parfaitement transparent renverra donc une image uniformément sombre.

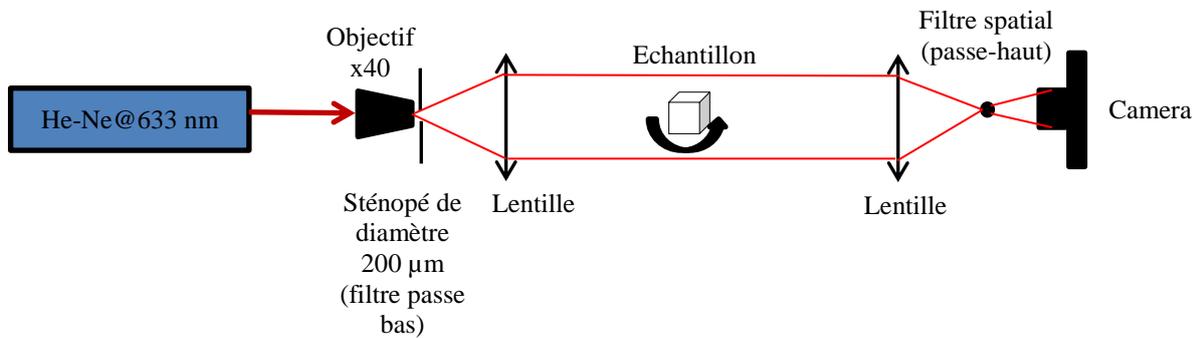


Figure 40. Schéma de principe de la strioscopie [210].

La Figure 41 montre l'observation par strioscopie d'une céramique de YAG:Nd frittée. Des taches de plus forte intensité sont observées, correspondant à des zones de concentrations de défauts diffusants plus élevées. Ces zones hétérogènes coïncident avec celles observées par ombroscopie. L'image démontre une diffusion importante du faisceau par les défauts de la céramique (saturation du signal enregistré par la caméra). L'image est donc floue et saturée. Dans ces conditions d'analyse, la strioscopie semble donc peu adaptée pour caractériser des céramiques d'aussi grandes dimensions (notamment au vu de l'épaisseur, puisque l'information est intégrée sur cette dimension) et contenant autant de défauts. Une piste d'amélioration pourrait porter sur une atténuation de l'intensité du faisceau laser incident.

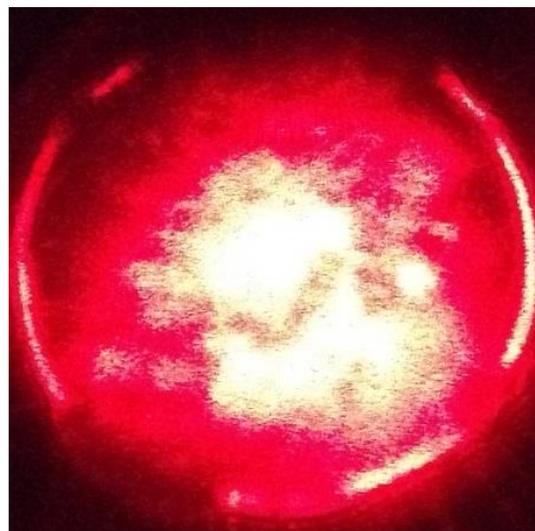


Figure 41. Observation par strioscopie d'une céramique transparente de YAG:Nd.

Les défauts au sein des céramiques ont été mis en évidence par des techniques plus classiques. La microscopie optique permet, grâce à la transparence des céramiques, d'observer le cœur des échantillons, en réglant le point focal du microscope dans le matériau. La Figure 42 montre des observations par microscopie optique sur une céramique de YAG:Nd frittée. Ces observations mettent en évidence une densité de défauts quasi nulle sur le bord de l'échantillon (Figure 42 a), alors que la zone voilée au centre de l'échantillon contient une densité de défauts bien plus importante (Figure 42 b).

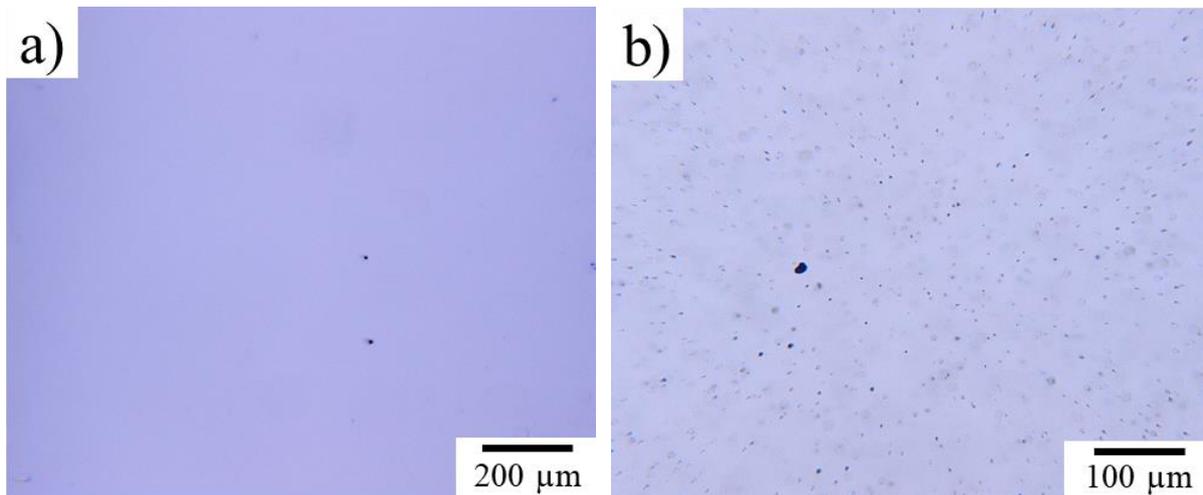


Figure 42. Observations par microscopie optique d'une céramique de YAG:Nd frittée : a) bord de l'échantillon, et b) cœur de l'échantillon.

La Figure 43 montre la microstructure des échantillons, observés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Ces micrographies confirment que les microstructures entre le bord (Figure 43 a et b) et le cœur (Figure 43 c et d) de l'échantillon diffèrent. La taille moyenne des grains est de  $18,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$  et de  $6,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$  au bord et au cœur de l'échantillon, respectivement. Aussi, les micrographies MEB indiquent que les défauts présents au cœur des échantillons sont des pores (Figure 43 c et d). Cette porosité reste intergranulaire, avec une taille moyenne de  $1,9 \mu\text{m}$ . A partir des analyses d'images, il est possible d'estimer la fraction volumique  $V_p$  de porosité présente dans le matériau. La relation de Delesse [211] dit que la fraction volumique  $V_i$  d'une phase est égale à la fraction surfacique  $A_i$  observée sur une coupe :

$$V_i = A_i \quad \text{Eq. 15}$$

$$\text{avec : } A_i = \frac{\text{Aire occupée par la phase } i \text{ sur l'image}}{\text{Aire totale de l'image}} \quad \text{Eq. 16}$$

Pour pouvoir appliquer ce principe et que la mesure soit représentative de l'échantillon, la répartition de chacune des phases doit être homogène dans l'ensemble de l'échantillon [211].

Ainsi, en mesurant sur les micrographies l'aire  $A_p$  des pores, et en la rapportant sur la surface totale observée, nous pouvons en déduire  $V_p$ . Le taux de porosité a été estimé ainsi à 0,019 %.

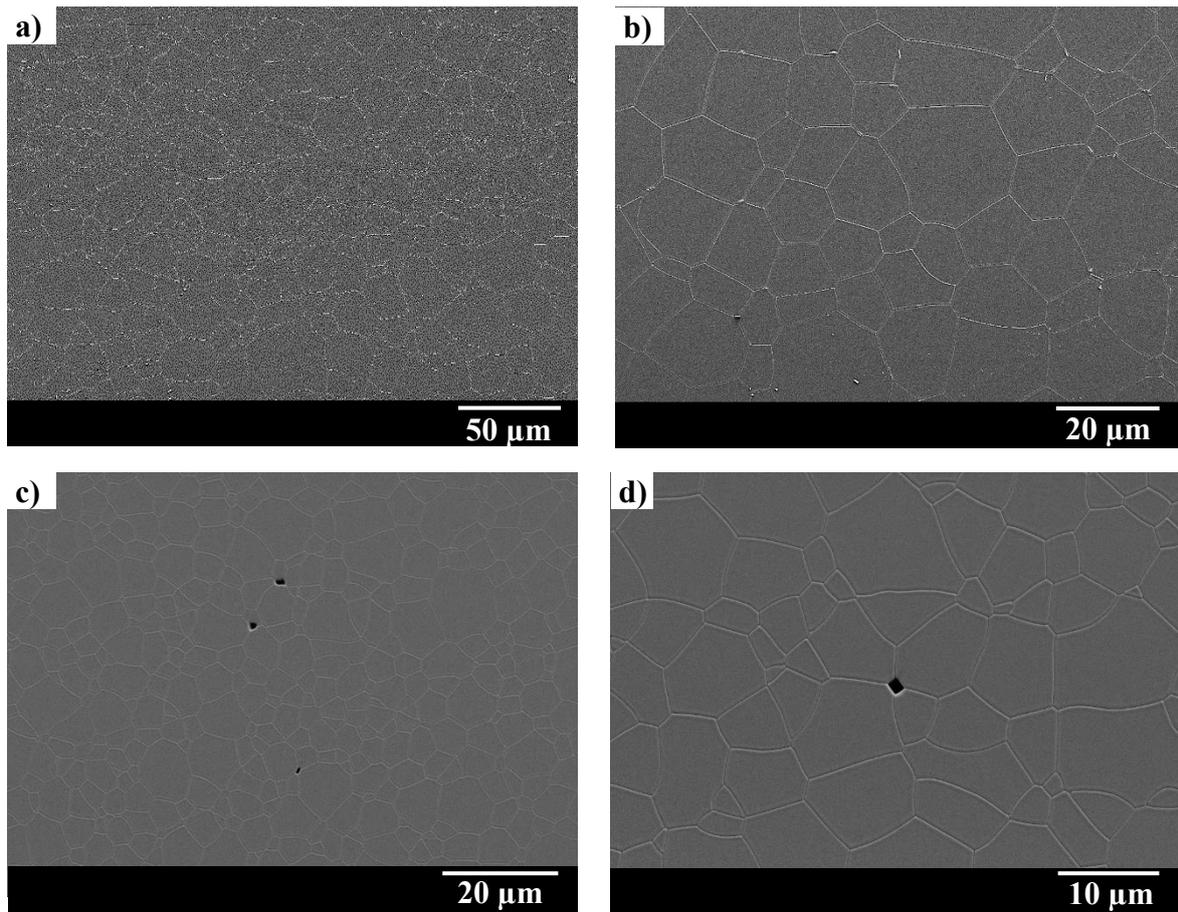


Figure 43. Micrographies MEB-SE d'une céramique de YAG:Nd frittée sous vide : a) et b) au bord de l'échantillon, et c) et d) au cœur de l'échantillon.

La distribution en taille de grains du bord et du cœur de l'échantillon à la Figure 44 a met en évidence le grossissement granulaire plus important au bord, comparé au cœur. Cette distribution est reportée en coordonnées réduites (taille de grains  $G$  rapportée au diamètre moyen  $G_{\text{moyen}}$ ) à la Figure 44 b. Les deux distributions se superposent. Ce fait permet de montrer que les distributions en taille de grains sont homogènes, si ce n'est que la distribution au bord de l'échantillon a été déplacée vers des tailles de grains plus élevées. Les microstructures observées sont donc le résultat d'une croissance normale des grains.

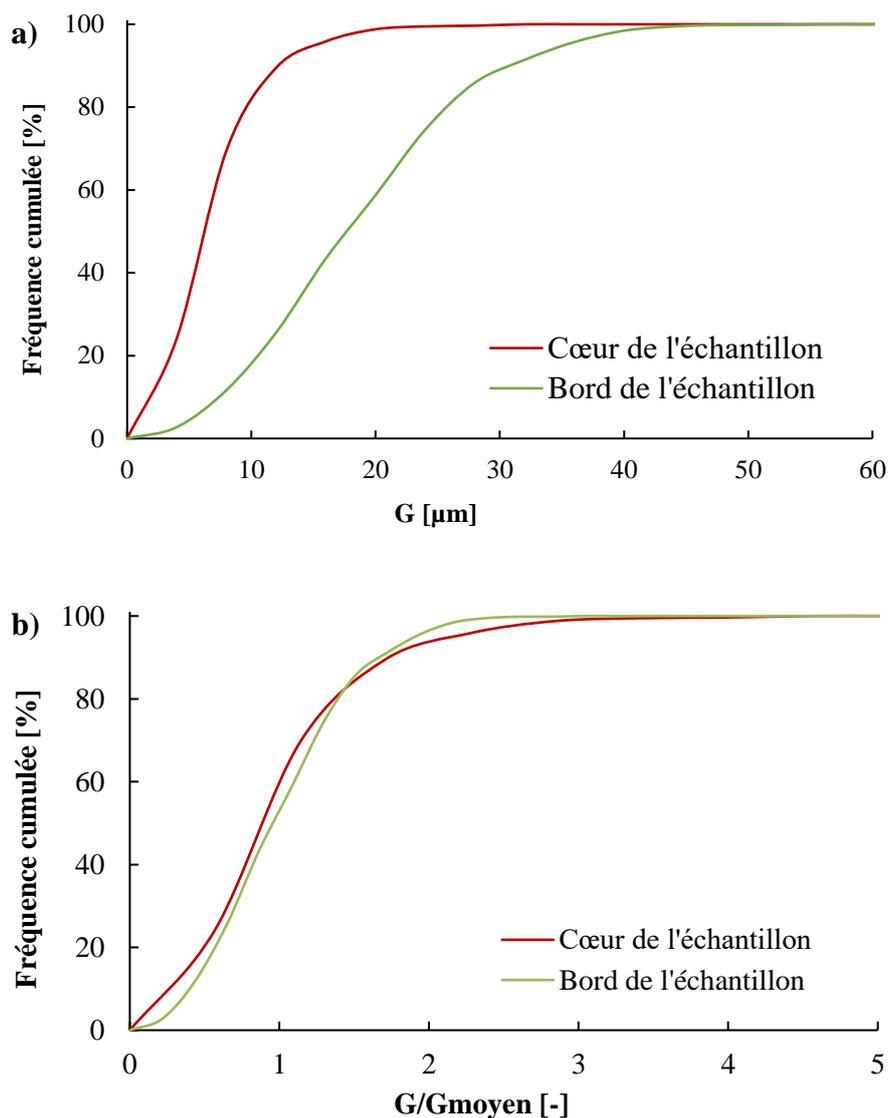


Figure 44. Distributions granulométriques pour le cœur et le bord d'une céramique de YAG:Nd frittée sous vide : a) fréquence en fonction de la taille de grains  $G$ , et b) fréquence en fonction de la taille de grains rapportée à la taille moyenne  $G/G_{\text{moyen}}$ .

Toutefois, les différences de microstructure observées semblent indiquer que le bord et le cœur de l'échantillon n'ont pas atteint le même stade de densification. Le bord, avec une microstructure plus grossière et sans porosité, montre une densification achevée. Quant au cœur de l'échantillon, la densification a été arrêtée avant son aboutissement. Sa microstructure relativement fine et homogène, sans pores intragranulaires, indique que la densification est encore privilégiée par rapport au grossissement granulaire. Ces constatations mettent en évidence qu'il existe un frittage différentiel entre le bord et le cœur de l'échantillon. Ce fait pourrait s'expliquer par un gradient thermique s'établissant au sein de l'échantillon lors du cycle de frittage. En effet, lors de la montée en température, et du fait de la faible conductivité thermique des céramiques (d'autant plus lorsqu'elles sont poreuses et chauffées sous vide), un gradient thermique est imposé, avec une température plus faible au cœur de l'échantillon.

L'extérieur de l'échantillon aura donc tendance à densifier avant le cœur de l'échantillon. En conséquence, l'échantillon présente une enveloppe extérieure plus dense avec une microstructure plus grossière. Les joints de grains sont donc moins nombreux dans cette zone. Ceci amène à une structure plus rigide de l'enveloppe, qui n'accommode plus aussi facilement les déformations liées à la densification du cœur de l'échantillon. Cet effet de « peau » peut alors ralentir voire arrêter le frittage [52]. Ce phénomène est difficile à éviter, notamment lors du frittage sous vide qui limite la conductivité thermique apparente du matériau [212]. De la même manière, le cœur plus poreux possède une conductivité plus faible que la couche extérieure plus dense. Cet effet conduit à renforcer le gradient thermique au sein de l'échantillon pendant le traitement thermique.

Le frittage différentiel laisse donc des pores résiduels au cœur du matériau. Il a été montré que ces défauts sont responsables d'une diffusion lumineuse plus importante à cœur (cf. caractérisations par ombroscopie à la Figure 39 et strioscopie à la Figure 41). Il est donc attendu que le rendement laser soit aussi affecté par les défauts rencontrés. Ceci a été vérifié par des mesures de rendement au bord et au cœur de l'échantillon. Les résultats sont montrés à la Figure 45. Le rendement laser au cœur de l'échantillon est de 30,9 %, alors qu'il est de 36,9 % au bord de l'échantillon. Cette différence confirme donc la présence de défauts diffusants en plus forte concentration au cœur du matériau. Pour un taux de pores similaire (0,023 %, contre 0,019 % ici), R. Boulesteix [195] a mesuré un rendement laser de 11,8 %, contre 30,9 % ici. La différence de rendement est certainement due aux tailles des pores bien différentes (0,74  $\mu\text{m}$  pour R. Boulesteix contre 1,9  $\mu\text{m}$  ici). En effet, pour une porosité similaire et pour des tailles de défauts supérieures à la longueur d'onde incidente, une taille de pores plus grande conduit à une moindre diffusion lumineuse [195].

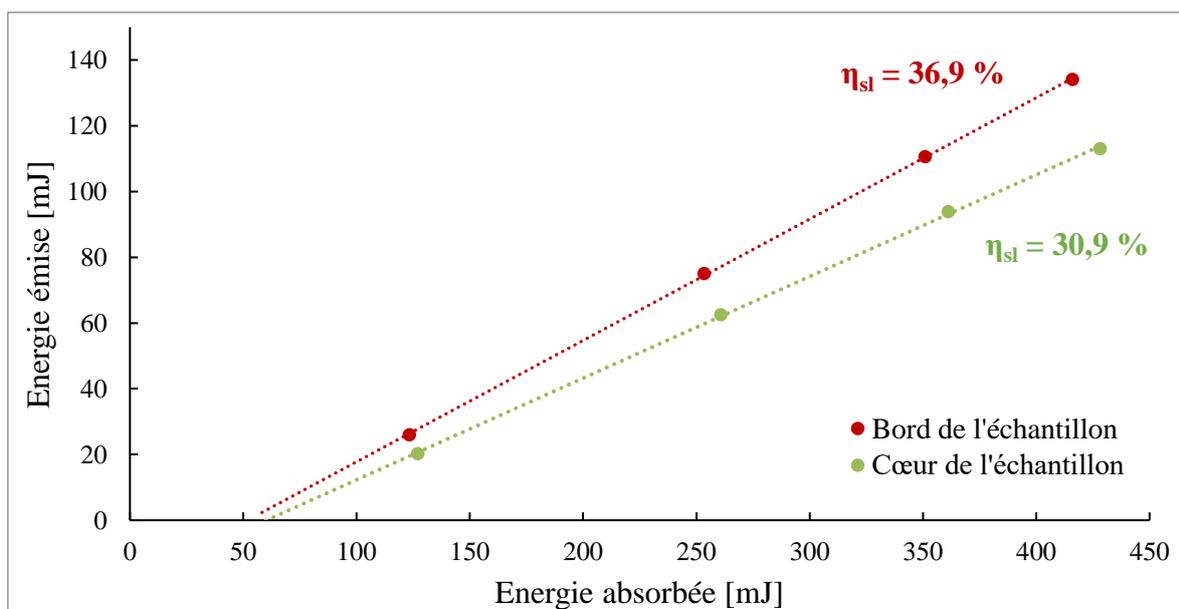


Figure 45. Rendement laser d'une céramique de YAG:Nd compactée à 100 MPa et frittée : rendement au bord, et au cœur de l'échantillon.

Ainsi, la caractérisation des céramiques de YAG:Nd de grandes dimensions frittées sous vide a mis en évidence une hétérogénéité microstructure. Plus particulièrement, des pores résiduels sont observés au cœur des échantillons alors que le bord semble avoir densifié complètement. Afin d'améliorer et d'homogénéiser les microstructures des pièces de grandes dimensions, il a été choisi d'étudier une technique de frittage par pressage isostatique à chaud (HIP : Hot Isostatic Pressing). Par la pression appliquée lors de ce traitement thermique, une force motrice au frittage est ajoutée. Cela permet d'augmenter les cinétiques de densification, et donc de réduire le temps et/ou la température de frittage. Cette étude est décrite dans le paragraphe suivant.

### **II.3.2. Traitement de post-densification par HIP (post-HIP)**

Les céramiques de grandes tailles précédemment frittées sous vide ont montré des hétérogénéités, avec notamment la présence de pores résiduels au cœur des échantillons. Afin d'éliminer ces défauts, un traitement par Hot Isostatic Pressing (HIP) va être mis en œuvre. Dans un premier temps, ce procédé sera présenté, avec notamment les prérequis nécessaires (pré-frittage). Des essais HIP sans encapsulation seront menés à deux températures et pour différents temps de palier. L'évolution microstructurale au cours de ces essais sera analysée. Par la suite, un suivi de la réoxydation des céramiques densifiées par HIP sera conduit. En effet, les échantillons sont fortement colorés par l'atmosphère réductrice de l'équipement HIP. L'un des objectifs consistera donc à évaluer la faisabilité de réoxyder des échantillons de grandes dimensions sans altérer les propriétés optiques. Puis, pour tenter de s'affranchir de cette ultime étape de réoxydation, une solution d'encapsulation avant HIP sera envisagée. Celle-ci permettrait de protéger les échantillons de l'atmosphère réductrice imposée pendant le traitement HIP. Finalement, les propriétés laser des échantillons densifiées seront présentées et mises en lien avec les microstructures observées.

#### **II.3.2.1. Mise en œuvre expérimentale**

Le procédé d'élaboration des céramiques crues est identique à celui précédemment présenté. Le procédé se différencie à l'étape de densification (Figure 46). Dans le cas du frittage sous vide (voie 1, Figure 46), un seul traitement de frittage est réalisé pour parvenir au matériau final. Pour ce qui est du post-traitement HIP (voie 2, Figure 46), la densification se fait en deux étapes. Une première étape consiste à pré-fritter sous vide les céramiques crues, jusqu'à une densité relative d'environ 98 %. A ce stade de la densification, la porosité est fermée. Le gaz utilisé pour transmettre la pression lors du traitement HIP ne peut donc pas s'infiltrer dans le matériau. Par ailleurs, le pré-frittage se faisant à plus basse température et pour des temps plus courts qu'un frittage complet, le grossissement granulaire doit rester très limité. Les échantillons conservent ainsi une microstructure fine, avec une porosité intergranulaire. Cette porosité peut alors être éliminée par la suite par un traitement HIP.

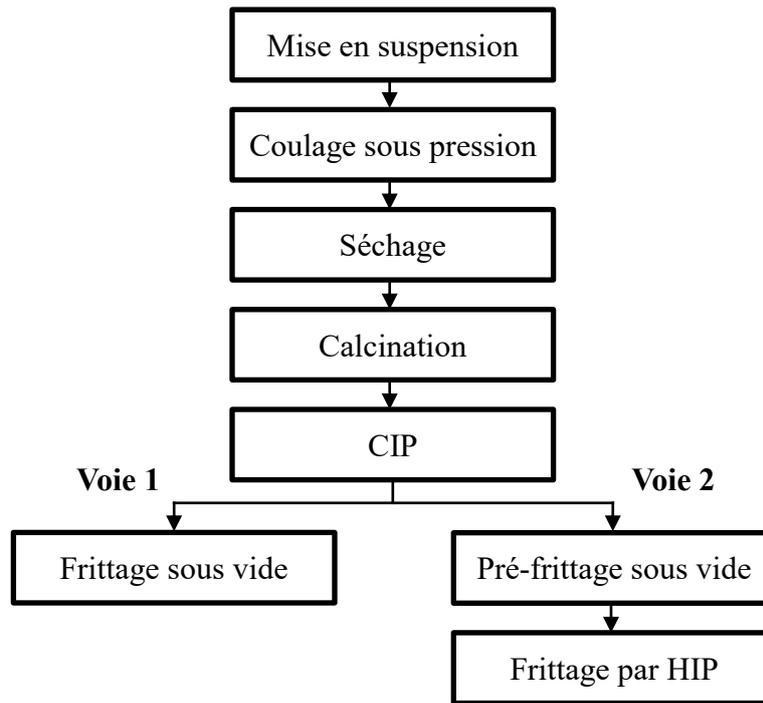


Figure 46. Procédé d'élaboration des céramiques transparentes de YAG:Nd [198].

L'étude menée ici a pour but de comprendre l'effet des conditions de post-traitement HIP sur la microstructure et les propriétés optiques des céramiques finales de YAG:Nd. Le choix des conditions de pré-frittage sera d'abord présenté, afin d'obtenir les microstructures requises pour le post-traitement par HIP. Les céramiques pré-frittées pourront alors être traitées par HIP pour achever leur densification. Plus particulièrement, l'évolution de la microstructure (densité, taille de grains, porosité) des échantillons avec le post-traitement sera étudiée, notamment en fonction de la température et du temps de traitement. Par ailleurs, le post-traitement par HIP peut conduire à des problèmes de contamination par le carbone et/ou de réduction du matériau, du fait de l'équipement en graphite utilisé. Dans ce contexte, l'influence d'une étape de réoxydation sur la microstructure et la transmittance des céramiques frittées sera étudiée. Pour tenter de s'affranchir de ce traitement de réoxydation, une solution d'encapsulation pour protéger les échantillons lors du post-traitement HIP sera investiguée. Finalement, les propriétés optiques des céramiques élaborées seront présentées et corrélées à leurs microstructures.

### II.3.2.2. Pré-frittage

Deux températures de pré-frittage ont été étudiées : 1580 °C et 1625 °C. Le temps de palier a été fixé à 5 h. La densité relative des échantillons obtenus est de  $97,9 \pm 0,9$  % est de  $99,1 \pm 0,3$  % à 1580 °C et 1625 °C, respectivement. La microstructure des échantillons est présentée en Figure 47. Concernant l'échantillon pré-fritté à 1580 °C, la taille de grains moyenne est de  $1,1 \pm 0,1$   $\mu\text{m}$ , pour une taille de pores moyenne de  $0,28 \pm 0,12$   $\mu\text{m}$ . Pour ce qui est de l'échantillon pré-fritté à 1625 °C, la taille de grains moyenne est de  $1,3 \pm 0,1$   $\mu\text{m}$ , pour une taille de pores moyenne de  $0,37 \pm 0,13$   $\mu\text{m}$ . Quelle que soit la

température de pré-frittage, le grossissement granulaire reste limité, et la porosité est fermée et intergranulaire. Les microstructures après pré-frittage sont donc favorables pour un post-traitement HIP. La température de 1580 °C sera retenue pour le pré-frittage des céramiques, afin de garder notamment des pores plus petits, qui pourront être résorbés plus facilement.

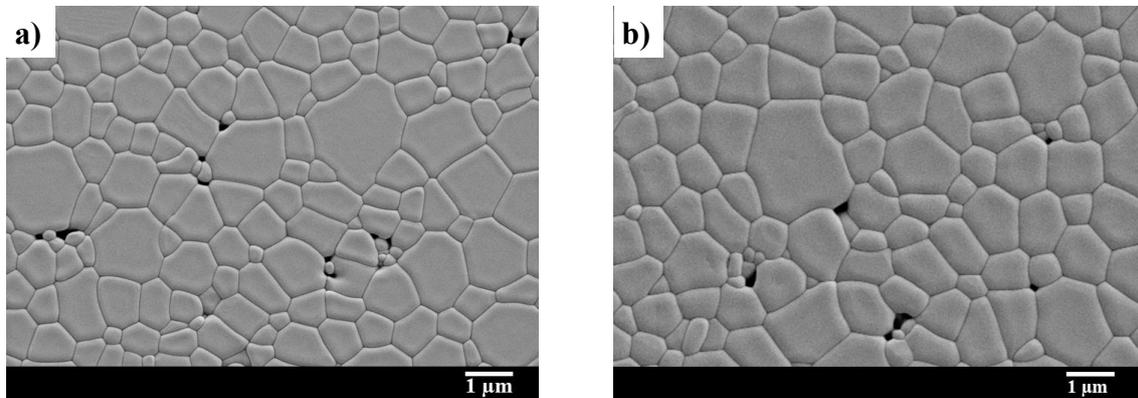


Figure 47. Micrographies MEB-SE d'une céramique de YAG:Nd pré-densifiée pendant 5 h à a) 1580 °C, et b) 1625 °C.

### II.3.2.3. Post-traitement HIP

L'étude du post-traitement HIP a été conduite à deux températures de palier différentes (1620 °C et 1720 °C), pour différents temps de palier (5 min, 30 min, et 6 h), et pour une pression de 190 MPa. Les microstructures associées sont présentées en Figure 48, et le Tableau 7 résume les tailles de grains moyennes, déterminées par analyse des micrographies MEB.

Pour un post-traitement à 1620 °C et quel que soit le temps de palier, les microstructures sont homogènes et similaires. Le grossissement granulaire est très limité, avec une taille moyenne d'environ  $1,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$  après traitement HIP, pour une taille moyenne de  $1,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$  avant traitement.

Un post-traitement à 1720 °C mène à un grossissement granulaire un peu plus important. La taille moyenne de grains est de  $4,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$  pour 5 min de palier. Elle augmente jusqu'à  $7,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$  pour un 30 min de palier. La taille de grains semble se stabiliser ensuite ( $7,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$  pour 6 h de palier). Par ailleurs, pour un post-traitement à 1720 °C, des phases secondaires sont observées (Figure 48, flèches noires). Ces phases sont de l'alumine, comme confirmé par analyse EDS (Figure 49).

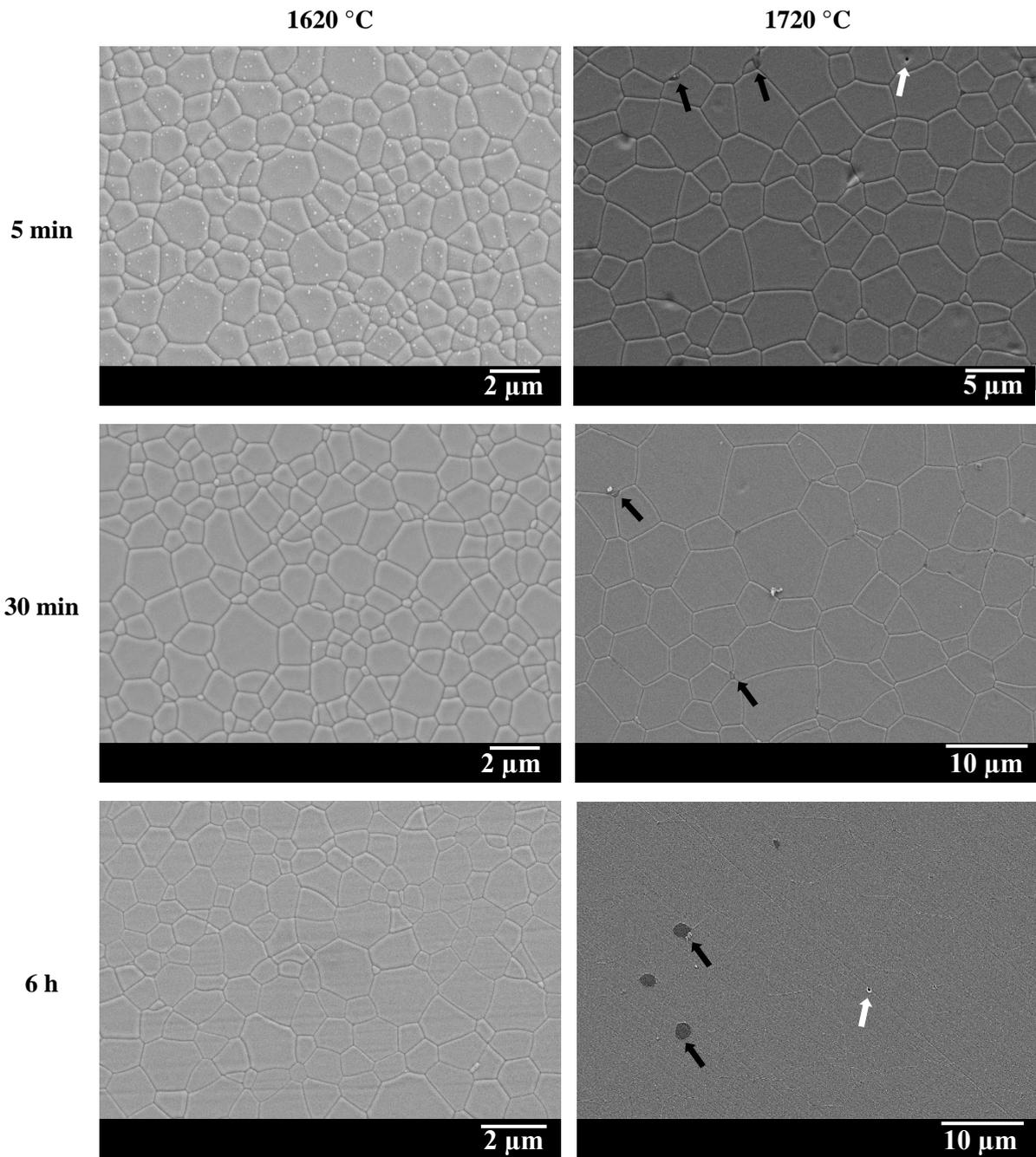


Figure 48. Micrographies MEB de céramiques de YAG:Nd frittées par post-traitement HIP à 1620 ou 1720 °C, pendant 5 min, 30 min, ou 6 h. Quelques défauts sont observés : phases secondaires (flèches noires) ou pores (flèches blanches).

	1620 °C	1720 °C
<b>5 min</b>	$1,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$4,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$
<b>30 min</b>	$1,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$7,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$
<b>6 h</b>	$1,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$7,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$

Tableau 7. Taille de grains moyenne en fonction des paramètres (température et temps de palier) de post-traitement HIP.

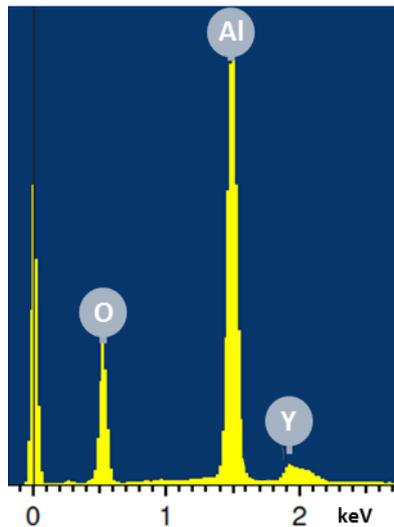


Figure 49. Spectre d'analyse dispersive en énergie (EDS) des phases secondaires observées dans les céramiques de YAG:Nd densifiées par HIP à 1720 °C.

Quels que soient la température ou le temps de traitement, les céramiques ont atteint une densification quasiment complète. Très peu de pores ont pu être observés par microscopie électronique. Des pores intragranulaires d'environ 300 nm de diamètre ont pu être observés pour un traitement de 5 min et de 6 h à 1720 °C (Figure 48, flèches blanches). Des pores intergranulaires d'environ 100 nm de diamètre ont aussi pu être détectés pour un traitement de 6 h à 1620 °C (Figure 50). La rareté des pores dans les céramiques élaborées par HIP rend leur observation difficile.

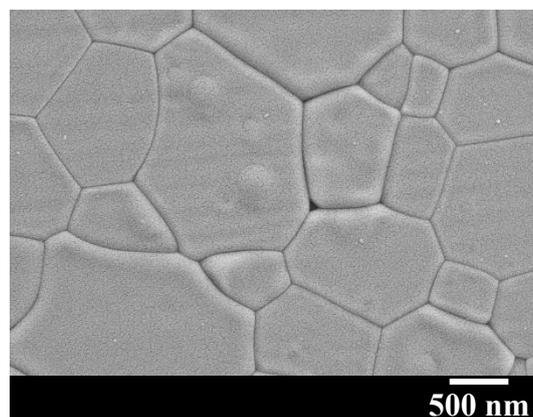


Figure 50. Observations de porosité dans une céramique frittée par HIP pendant 6 h à 1620 °C.

#### II.3.2.4. Etude de la réoxydation

Les céramiques transparentes de YAG:Nd frittées par HIP acquièrent une forte coloration noire (Figure 51 a). Pour rétablir la transparence des échantillons, ces derniers sont réoxydés sous air (Figure 51 b). L'équipement HIP utilisé au laboratoire IRCER est constitué d'un résistor en graphite, qui impose une atmosphère fortement réductrice. Des lacunes d'oxygène peuvent alors se former, qui constituent

des centres d'absorption de la lumière. La coloration des céramiques pourrait aussi provenir d'une contamination des échantillons par le carbone de l'équipement HIP.

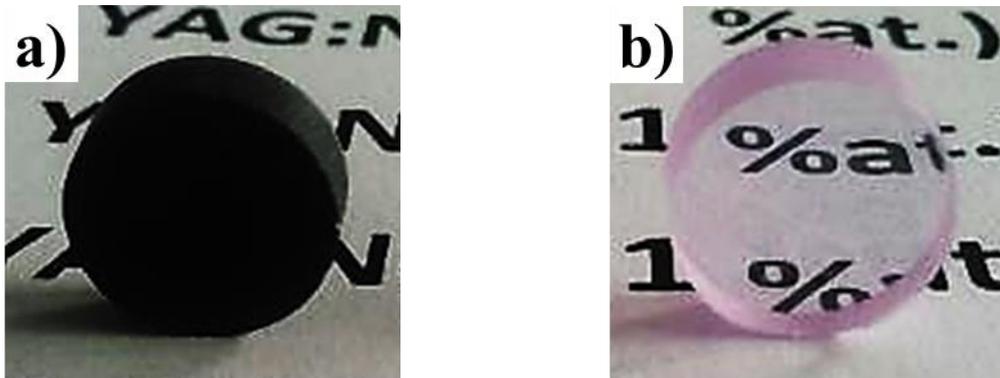


Figure 51. Céramique de YAG:Nd : a) après traitement HIP, et b) après HIP et réoxydation.

Afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse de la contamination par le carbone, une caractérisation par spectroscopie Raman a été réalisée. Le carbone conduit généralement à un shift Raman à environ  $1575\text{ cm}^{-1}$  [213]. Nous avons pu démontrer la possibilité de détecter le carbone *via* cette technique, sur un échantillon d'alumine fritté par pressage uniaxial à chaud (HP : Hot Pressing, échantillon fabriqué par A. Goldstein, Israël). La coupe de l'échantillon (insert dans la Figure 52) montre que le bord semble être progressivement contaminé par un élément induisant une coloration noire. Un spectre Raman a été enregistré au cœur de l'échantillon (dans la partie blanche) et au bord (dans la partie noire). Les spectres sont comparés à la Figure 52. La différence des deux spectres a aussi été tracée. Les courbes révèlent un shift Raman d'une largeur d'environ  $100\text{ cm}^{-1}$  à environ  $1560\text{ cm}^{-1}$  dans la partie noire de l'échantillon. Ce shift est associé à la présence de carbone, provenant de l'équipement utilisé pour le frittage (pistons en graphite) et ayant diffusé dans l'alumine.

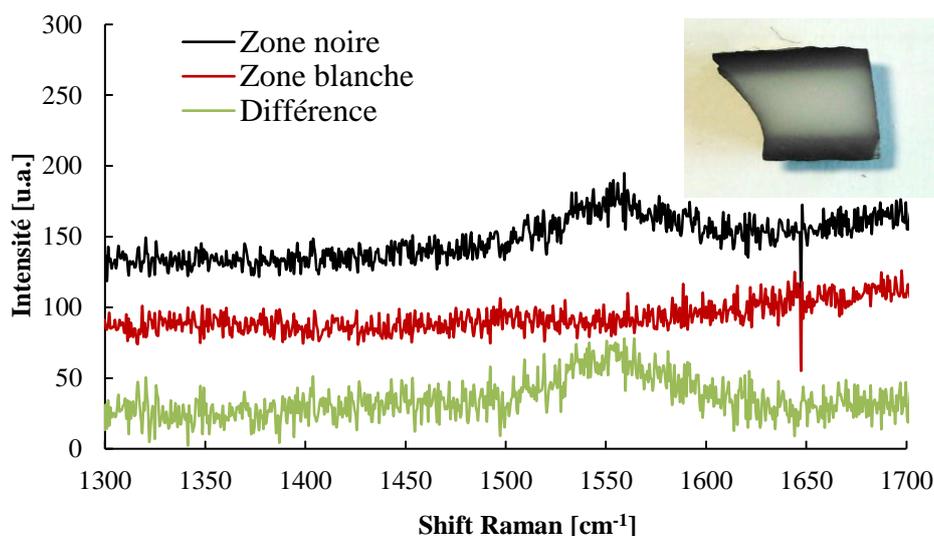


Figure 52. Spectroscopie Raman sur une céramique d'alumine frittée par HP.

La même analyse a été effectuée sur un échantillon de YAG:Nd fritté par HIP. Cet échantillon a été partiellement réoxydé (1120 °C, 20 h) puis coupé afin de faire apparaître deux zones distinctes (Figure 53) :

- une partie réoxydée transparente (contours de l'échantillon) ;
- une partie non réoxydée présentant la coloration noire initiale (centre de l'échantillon).

L'objectif est de caractériser les deux zones par spectroscopie Raman et d'observer une éventuelle différence sur leur spectre respectif.



Figure 53. Photographie d'un échantillon traité par HIP puis partiellement réoxydé.

La Figure 54 compare les spectres Raman obtenus respectivement sur la zone réoxydée et sur la zone non réoxydée. Les spectres sont semblables et ne montrent pas de différence significative. Un léger pic est observable aux environs de  $1560\text{ cm}^{-1}$  sur les deux spectres, pouvant indiquer la présence de carbone. Toutefois, la soustraction des deux spectres (Figure 54) ne montre pas de pic spécifique. Il ne semble donc pas exister de différence observable entre les deux zones caractérisées par spectroscopie Raman. D'après ces résultats, il apparaît peu probable que la coloration soit due à une pollution par le carbone, mais plutôt aux lacunes d'oxygène [214] créées par l'atmosphère réductrice, lors du traitement HIP.

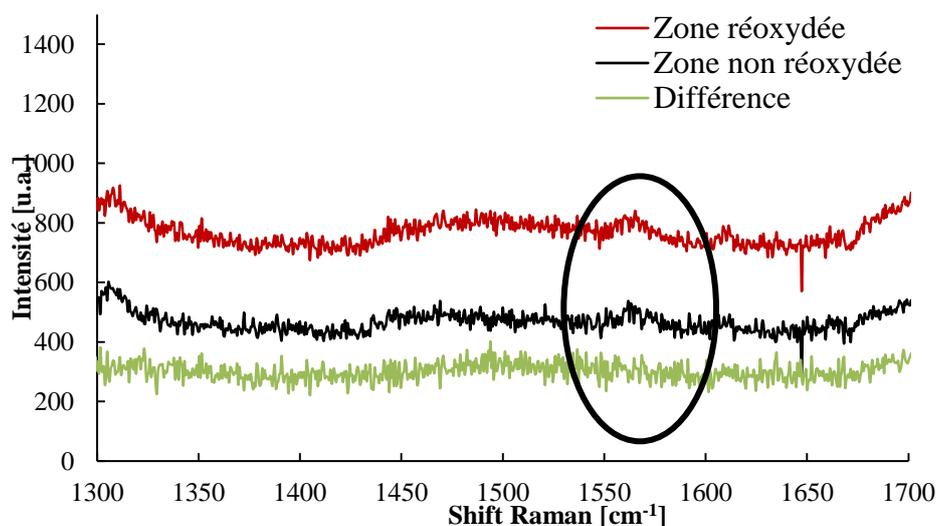


Figure 54. Spectres Raman obtenus pour une céramique de YAG:Nd partiellement réoxydée.

Sur la base de précédents travaux réalisés au LCTL, la réoxydation des céramiques de YAG:Nd est réalisée à 1120 °C sous air, pendant 200 h. Afin de vérifier que l'influence de ce traitement sur la microstructure des céramiques reste limitée, des observations microstructurales (Figure 55) ont été menées par MEB sur une céramique en sortie de post-traitement HIP (1620 °C pendant 6 h), et une céramique ayant subi en plus un traitement de réoxydation. Les microstructures sont semblables, avec une taille moyenne des grains de  $1,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . La distribution granulométrique de chaque échantillon est présentée en Figure 56. Les distributions granulométriques sont identiques. Ces résultats mettent en évidence que la température de réoxydation choisie (1120 °C) n'induit pas de grossissement granulaire mesurable, malgré le temps très long de traitement (200 h).

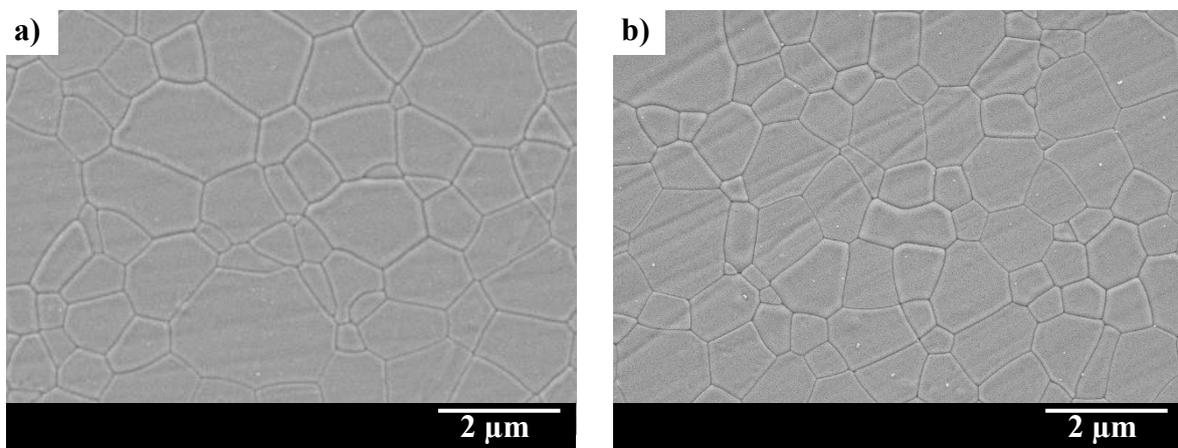


Figure 55. Micrographies MEB d'une céramique de YAG:Nd : a) après traitement HIP, et b) après traitement HIP et réoxydation.

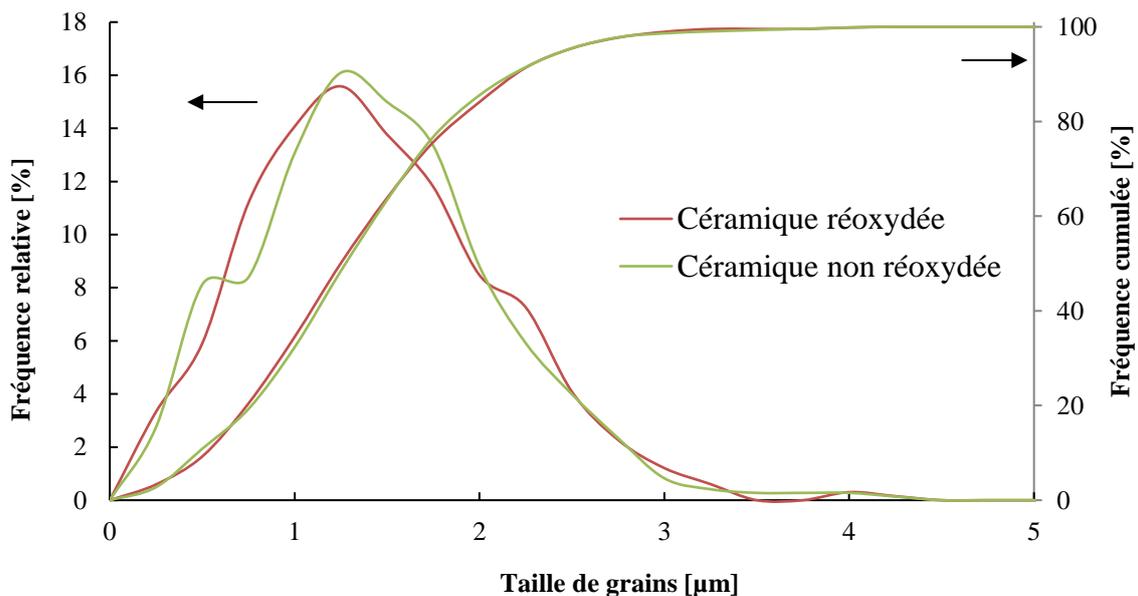


Figure 56. Distributions en nombre de la taille des grains pour une céramique de YAG:Nd frittée par HIP, et une céramique de YAG:Nd frittée par HIP puis réoxydée.

Le traitement de réoxydation ne conduit donc pas à une modification observable de la microstructure des céramiques de YAG:Nd. Toutefois, les temps de traitement peuvent devenir très longs pour des épaisseurs d'échantillon importantes. Une étude supplémentaire a donc été menée pour évaluer la possibilité de réoxyder des pièces céramiques épaisses et l'influence sur leurs propriétés optiques. Pour ce faire, des échantillons d'une épaisseur de 5 mm ont subi un traitement thermique sous air à 1120 °C et pour différents temps de palier (de 200 h à 600 h). Une coupe a ensuite été réalisée dans chaque échantillon pour mettre en évidence l'évolution de l'épaisseur réoxydée. Les photographies de ces coupes (Figure 57) montrent une progression de l'épaisseur réoxydée vers le centre de l'échantillon pour des temps de traitement de plus en plus longs. Il peut aussi être constaté qu'un échantillon de 5 mm d'épaisseur n'est pas complètement réoxydé au bout de 600 h.

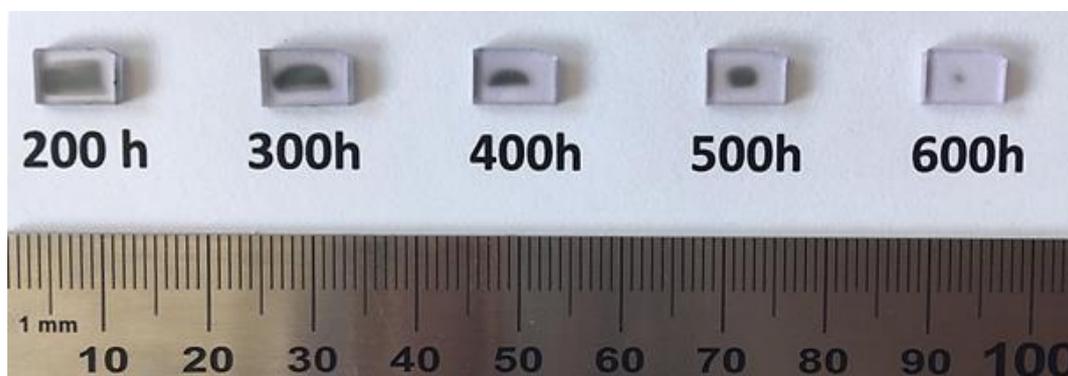


Figure 57. Photographies de la coupe des échantillons réoxydés pour différents temps de palier.

La réoxydation d'un échantillon de YAG correspond à l'élimination des lacunes d'oxygène présentes dans le matériau, et donc à la diffusion de l'oxygène de l'atmosphère dans l'échantillon. Sa distance de diffusion dans le YAG peut être assimilée à l'épaisseur réoxydée (épaisseur transparente). D'après la seconde loi de Fick, cette distance doit être proportionnelle à  $\sqrt{t}$ . Pour vérifier cette tendance, l'épaisseur réoxydée  $x$  des échantillons a été mesurée pour chaque temps de traitement et reportée dans un graphique en fonction de  $\sqrt{t}$  (Figure 58). Aux incertitudes de mesure près, l'épaisseur réoxydée semble effectivement suivre une relation linéaire avec  $\sqrt{t}$ . A partir de ces résultats, il est possible d'estimer le temps nécessaire pour réoxyder complètement un échantillon d'une certaine épaisseur. Par exemple, un temps d'environ 900 h serait nécessaire pour réoxyder une épaisseur de 5 mm.

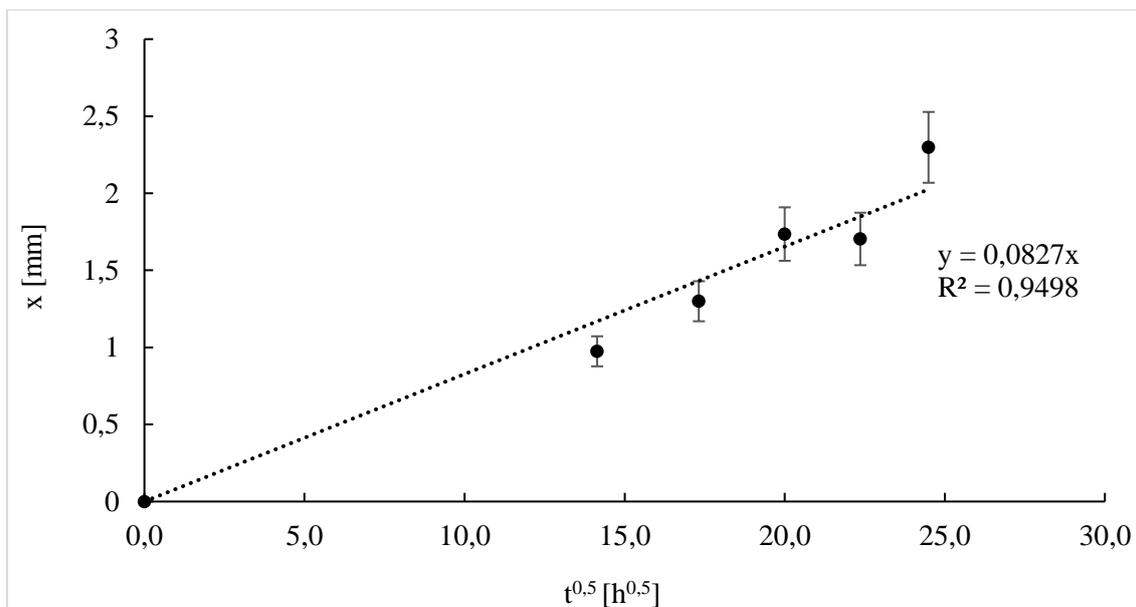


Figure 58. Evolution de l'épaisseur réoxydée  $x$  en fonction de  $t^{0,5}$  pour des céramiques de YAG:Nd frittées par HIP.

### II.3.2.5. Tests d'encapsulation

Dans le but d'éviter la réduction du YAG pendant le post-traitement par HIP, des solutions d'encapsulation ont été étudiées, pour isoler l'échantillon de l'atmosphère lors du traitement. Le principe est de placer l'échantillon dans une capsule réfractaire, qui est ensuite scellée sous vide. Il est important que la capsule puisse se déformer en température et sous l'effet de la pression, afin de pouvoir transmettre la pression à l'échantillon. Le matériau de la capsule doit aussi résister aux températures élevées, et ne pas réagir avec l'échantillon. Les matériaux répondant à ces critères, et qui sont généralement utilisés, sont les verres et les métaux réfractaires. Dans cette étude, nous avons choisi d'essayer l'encapsulation en silice (verre de quartz), et l'encapsulation en tantale.

#### II.3.2.5.1. Encapsulation en silice

Un banc spécifique d'encapsulation a été monté au laboratoire IRCER. Ce banc est présenté en Figure 59. Des tubes en silice de 14 mm de diamètre ont été utilisés comme capsule. Ils sont adaptés sur le banc *via* un connecteur, qui permet d'assurer l'étanchéité du montage. Une station de pompage, constituée d'une pompe à vide primaire et d'une pompe à vide secondaire, est raccordée au circuit (en verrerie) de circulation des gaz. Un piège refroidi par azote liquide est placé entre la capsule et la station de pompage, afin d'éviter à de potentielles particules d'endommager la pompe à vide secondaire.

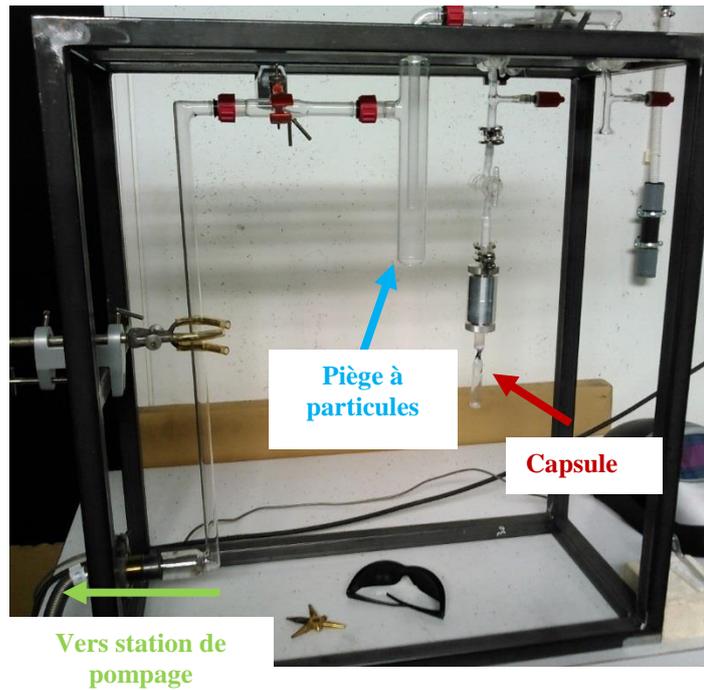


Figure 59. Photographie du banc d'encapsulation pour capsule en silice.

L'échantillon céramique à encapsuler est placé dans le tube en silice. Une poudre de nitrure de bore (BN) est introduite entre l'échantillon et la capsule, afin d'éviter une réaction entre le YAG et la silice (Figure 60). Le tube est connecté au banc d'encapsulation. Puis le montage est mis sous vide. Le vide est maintenu à  $10^{-4}$  mbar pendant 2 h. La capsule est finalement scellée à l'aide d'un chalumeau oxygène/acétylène. La Figure 61 montre une capsule scellée.

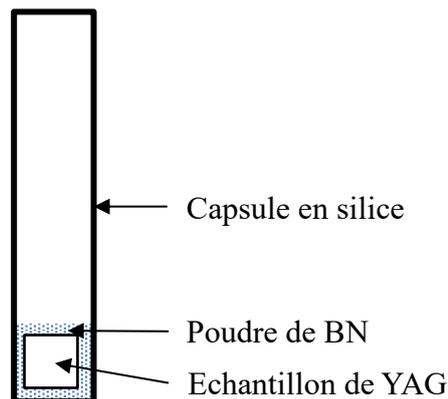


Figure 60. Schéma illustrant une capsule en silice contenant un échantillon de YAG protégé par une poudre de nitrure de bore.



Figure 61. Photographie d'une capsule en silice contenant un échantillon céramique de YAG:Nd protégé par une poudre de nitrure de bore.

Ces capsules sont placées dans l'équipement HIP, afin de subir un traitement thermomécanique. Les conditions de température et de pression ont été fixées à 1720 °C et 1900 bar, respectivement. Les premiers essais n'ont pas été concluants. Une réaction entre la céramique de YAG et la silice a eu lieu, conduisant à la formation d'un eutectique et donc à la fusion de l'ensemble capsule/échantillon. Le contact entre la capsule et l'échantillon s'est probablement produit lors de la déformation de la capsule. Une méthode plus efficace pour protéger l'échantillon devra être envisagée.

#### II.3.2.5.2. Encapsulation en tantale

L'encapsulation en tantale a été réalisée au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (Lyon, France). Leur équipement ne permettant pas de sceller des capsules de grandes dimensions, un échantillon pré-fritté de 5 mm de diamètre et de 6 mm d'épaisseur a été encapsulé. L'échantillon a directement été placé dans la capsule, qui a été scellée par soudage à l'arc. La capsule (Figure 62 a) a finalement été soumise à un traitement HIP à 1720 °C pendant 6 h. Comme le montre la Figure 62 b, la capsule s'est bien déformée lors du traitement, et s'est bien adaptée aux contours de l'échantillon.

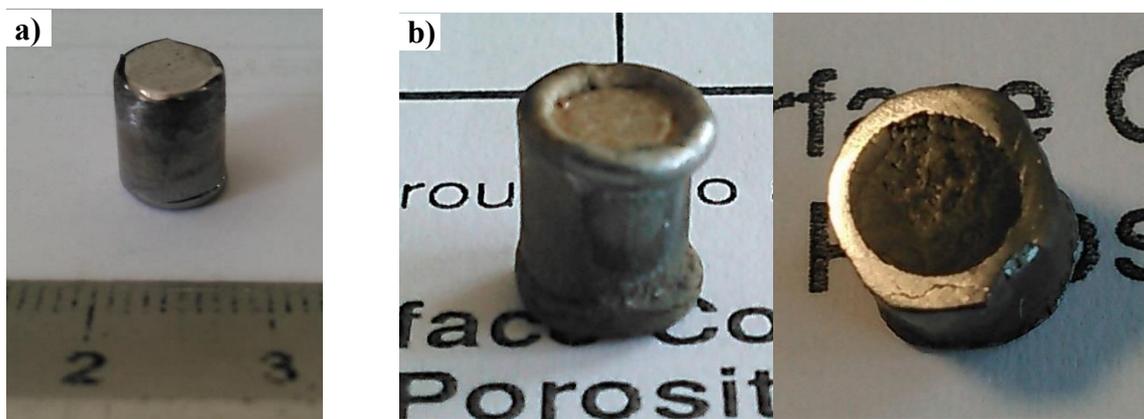


Figure 62. Capsule de tantale : a) avant HIP, et b) après HIP.

L'échantillon de YAG:Nd (Figure 63) ressort cependant opaque et de coloration noire. Une analyse dispersive en énergie (EDS, Figure 64) a été réalisée sur l'échantillon. Le platine détecté provient de la métallisation. L'analyse a permis de mettre en évidence une pollution de l'échantillon par le tantale, qui a pu diffuser dans le matériau. La pollution par cet élément métallique ne permet pas la réoxydation des

céramiques. Lors de ce traitement, l'oxydation du tantale conduit en effet à une expansion de volume et à la destruction de l'échantillon.

Il semble donc que le tantale seul soit peu adapté pour protéger les céramiques de YAG:Nd lors d'un traitement par HIP. Comme pour l'encapsulation en silice, il pourrait être envisagé d'intégrer une barrière de diffusion entre la capsule et l'échantillon. Il conviendra alors de choisir un matériau ne réagissant pas avec le YAG aux températures de traitement HIP, e.g. le nitrure de bore.

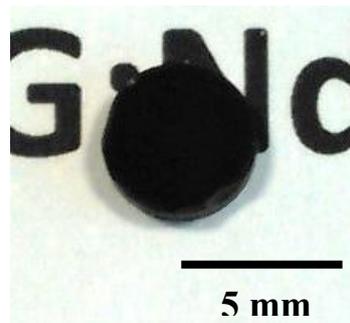


Figure 63. Céramique frittée par post-traitement HIP avec encapsulation en tantale.

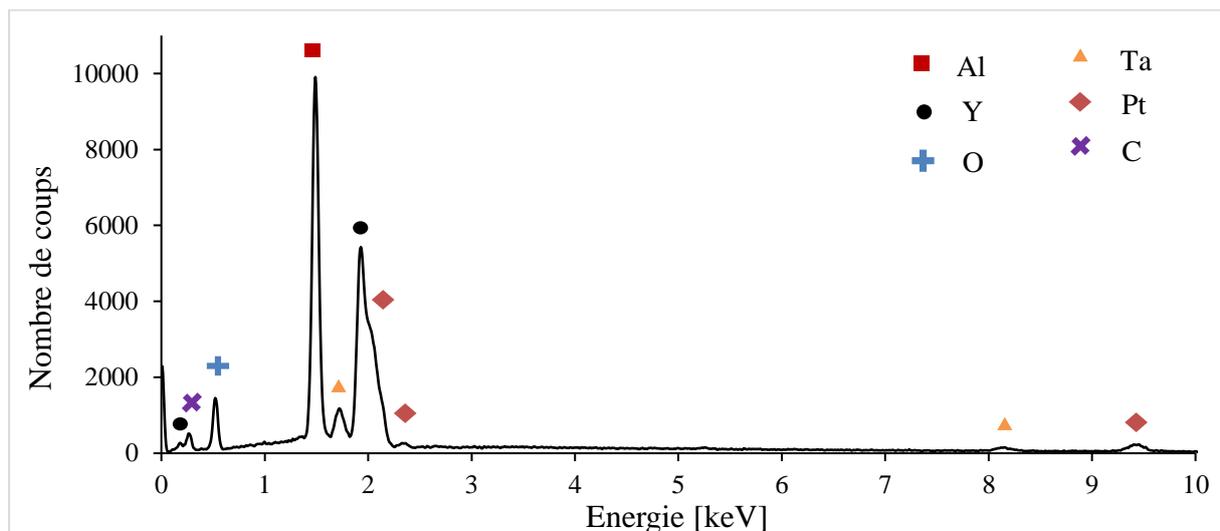


Figure 64. Spectre d'analyse dispersive en énergie (EDS) sur une céramique encapsulée en Ta et densifiée par HIP à 1720 °C sous 190 MPa d'argon.

### II.3.2.6. Propriétés laser

Afin d'évaluer le gain apporté par le post-traitement HIP sur les propriétés optiques des céramiques de YAG:Nd 1 % at., des mesures de rendement laser ont été réalisées sur les échantillons. A l'heure d'écriture de ce manuscrit, seuls les échantillons élaborés par post-traitement HIP à 1720 °C pendant 6 h ont pu être caractérisés. Ces céramiques ont été réoxydées à 1120 °C pendant 200 h. Les échantillons de 13 mm de diamètre ont été carottés au cœur des céramiques, puis usinés et polis optiquement à une épaisseur de 2 mm. Les rendements laser  $\eta_{sl}$  sont donnés à la Figure 65 et comparés à la valeur du monocristal de référence (dopé à 1 % at. en  $Nd^{3+}$ , épaisseur de 1,6 mm). Le rendement des céramiques

augmente jusqu'à 44,4 %, valeur proche du rendement mesuré sur le monocristal, qui est de 48,2 %. Le frittage par post-traitement HIP est donc une technique appropriée pour améliorer les propriétés optiques des céramiques de YAG:Nd, par la réduction du nombre et de la taille des pores, comme confirmé par les observations microstructurales.

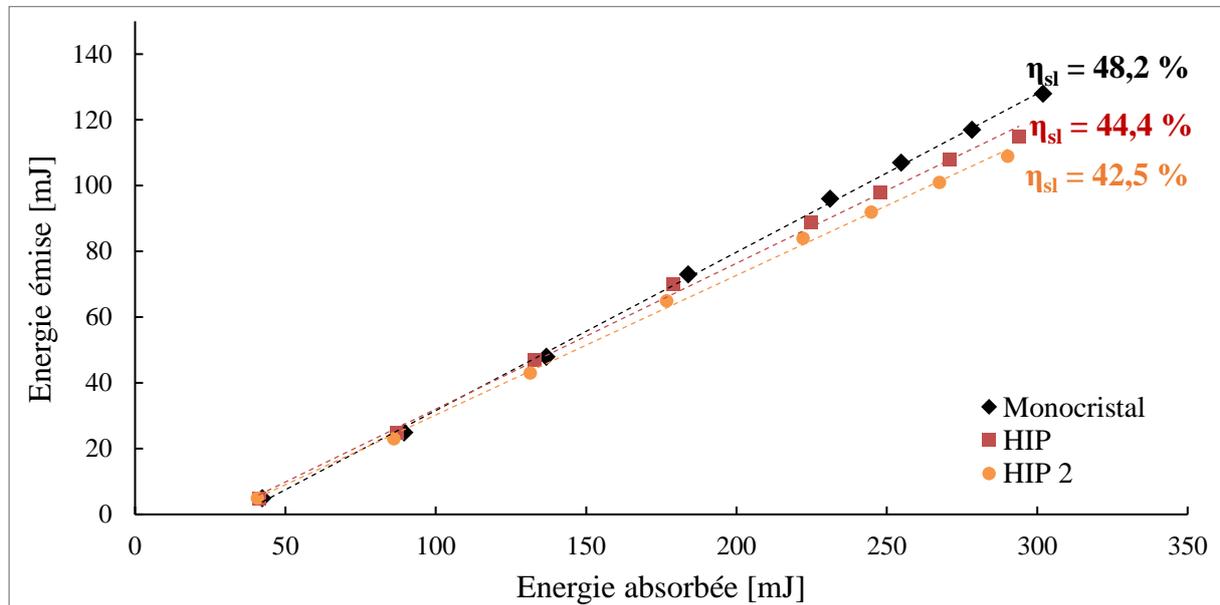


Figure 65. Comparaison du rendement laser  $\eta_{sl}$  de céramiques de YAG:Nd élaborées par post-traitement HIP ou par frittage sous vide.

## II.4. Conclusions

Les travaux présentés dans ce chapitre ont permis de démontrer la possibilité d'élaborer des céramiques transparentes de YAG:Nd de dimensions contrôlées par coulage sous pression. Par ailleurs, la mise en œuvre d'un traitement par HIP (Hot Isostatic Pressing) a permis de densifier complètement ces céramiques, même à une température relativement basse de 1620 °C (120 °C en-dessous de la température fixée pour le frittage sous vide). Les microstructures obtenues présentaient ainsi très peu de défauts diffusants. De ce fait, les propriétés optiques des céramiques obtenues par HIP ont pu être nettement améliorées par rapport à celles élaborées par un frittage sous vide classique. Plus particulièrement, le rendement laser a été augmenté de 30-35 % pour des céramiques frittées sous vide, jusqu'à 42-44 % pour des céramiques frittées par HIP. Ces performances sont alors proches de celles des monocristaux de YAG:Nd de référence. Une problématique concernant un traitement supplémentaire de réoxydation a cependant été mise en évidence. Dans l'état actuel du procédé, celle-ci semble limiter la taille des céramiques pouvant être élaborées. Face à l'augmentation des céramiques, les temps de traitement sous air deviendraient en effet extrêmement longs (plusieurs centaines d'heures). Pour pallier ce problème, certaines solutions sont envisagées : augmenter les cinétiques de réoxydation en contrôlant la pression partielle d'oxygène, ou encore la mise en œuvre d'une encapsulation pour protéger l'échantillon.



# **Chapitre III. Elaboration de céramiques transparentes de YAG à gradient de dopage en néodyme. Mise en forme par coulage en bande**



### III.1. Introduction

Le chapitre précédent a permis d'améliorer la maîtrise du procédé d'élaboration de céramiques de YAG:Nd, plus particulièrement en ce qui concerne l'étape de densification. Ceci a permis d'obtenir des céramiques de YAG:Nd avec des performances proches de celles des monocristaux. Pour augmenter encore les performances des dispositifs laser, l'état de l'art présenté dans le premier chapitre a pu faire ressortir l'intérêt des céramiques dites « composites ». Plus particulièrement, l'architecture de type « guide d'onde planaire » démontre un gain plus élevé [132] et un seuil laser plus faible [133], comparée à un composant laser massif et dopé de manière homogène. Ces composants multicouches permettent ainsi la fabrication de dispositifs laser plus compacts. Ce chapitre a donc pour objectif de décrire l'élaboration d'un guide d'onde planaire pour des applications laser. Un guide d'onde est constitué d'un cœur, d'indice  $n_1$ , entouré d'un matériau d'indice  $n_2$  (Figure 66), avec  $n_1$  supérieur à  $n_2$  [186]. D'après la loi de Snell-Descartes pour la réfraction [130], on a :

$$n_1 \cos \theta_1 = n_2 \cos \theta_2 \quad \text{Eq. 17}$$

avec  $\theta_1$  l'angle entre le rayon incident et l'interface entre les 2 milieux d'indice différent, et  $\theta_2$  l'angle entre le rayon réfracté et l'interface.

Dans le cas où  $n_1$  est supérieur à  $n_2$ ,  $\theta_1$  est supérieur à  $\theta_2$ . La condition de réflexion totale est atteinte lorsque  $\theta_2$  devient nul, c'est-à-dire pour :

$$\cos \theta_1 \leq n_2/n_1 = \cos \theta_{1\text{lim}} \quad \text{Eq. 18}$$

L'angle  $\theta_{1\text{lim}}$  correspond donc à l'angle limite en-dessous duquel le rayon incident est totalement réfléchi, et le guidage de l'onde devient possible dans le milieu d'indice  $n_1$ .

Pour que le rayon se propageant dans le guide satisfasse la condition d'angle limite  $\theta_{1\text{lim}}$ , il doit aussi entrer dans le guide avec un certain angle  $\theta_0$ , depuis le milieu environnant d'indice  $n_0$ . Toujours d'après la loi de Snell-Descartes, on a :

$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1 \quad \text{Eq. 19}$$

Soit, avec  $\sin^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_1 = 1$  :

$$\sin^2 \theta_0 = \left(\frac{n_1}{n_0}\right)^2 (1 - \cos^2 \theta_1) \quad \text{Eq. 20}$$

Qui se simplifie pour donner :

$$\sin \theta_0 = \frac{n_1}{n_0} \sqrt{1 - \cos^2 \theta_1} \quad \text{Eq. 21}$$

D'après les équations Eq. 18 et Eq. 21, pour que la condition de guidage soit respectée, il est nécessaire d'avoir :

$$\sin \theta_0 \leq \frac{n_1}{n_0} \sqrt{1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2} \quad \text{Eq. 22}$$

Soit après simplification :

$$\sin \theta_0 \leq \sqrt{\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_0^2}} = ON \quad \text{Eq. 23}$$

ON représente l'ouverture numérique du guide d'onde, c'est-à-dire le cône angulaire dans lequel doit se trouver le faisceau incident pour pouvoir être guidé dans le composant [215]. A partir de ON, il est possible de calculer le nombre de modes de propagation possible dans le guide d'onde, qui dépend aussi de l'épaisseur  $e$  du cœur du guide, et de la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau se propageant. Le nombre de modes  $p$  se calcule de la façon suivante [132] :

$$p = \frac{2 e ON}{\lambda} \quad \text{Eq. 24}$$

Ainsi, un guide d'onde est dit « monomode » pour  $p \leq 1$ , et « multimode » autrement. Pour un guide d'onde donné, il est donc possible de réduire le nombre de modes acceptables en réduisant l'épaisseur du cœur, ou en réduisant son ouverture numérique.

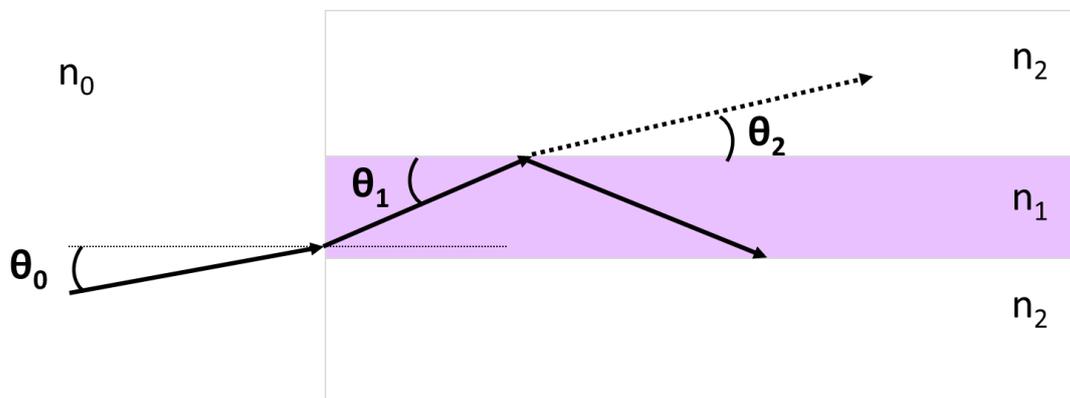


Figure 66. Géométrie d'un guide d'onde

Le coulage en bande est un procédé céramique permettant la mise en forme de bandes céramiques de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. Par empilement et thermocompression de plusieurs bandes, des matériaux multicouches peuvent être élaborés. Il est ainsi possible de contrôler finement l'épaisseur et la composition de chaque couche du matériau. Cette technique paraît donc adaptée pour l'élaboration de guides d'onde céramiques, dont l'épaisseur du cœur pourra être maîtrisée. Toutefois, le coulage en bande nécessite une formulation de suspension spécifique. Il est en effet indispensable d'incorporer des additifs (dispersant, liant et plastifiant) en quantités non négligeables

(jusqu'à 15 % en masse environ [164]) pour assurer la tenue mécanique des bandes crues. Or ces ajouts peuvent être des sources de défauts résiduels (e.g. impuretés, pores, bulles) altérant la transparence des céramiques élaborées. L'objectif de ce chapitre va donc consister à mener un travail original d'optimisation des formulations de suspensions, afin de trouver un compromis pour :

- (1) contrôler les propriétés mécaniques des bandes crues mises en forme par coulage en bande. Ces bandes doivent être suffisamment résistantes pour qu'aucun défaut (par exemple des fissures) ne soit créé lors de la manipulation des bandes ;
- (2) limiter la quantité d'additifs pour contrôler la microstructure des céramiques et répondre aux exigences imposées par l'élaboration de céramiques transparentes.

Pour ce travail, plusieurs étapes seront nécessaires :

- choix d'une formulation sur la base de l'état de l'art et d'une étude de stabilité ;
- étude du procédé de coulage en bande. Plus particulièrement, une étude originale des propriétés mécaniques des bandes en fonction de la formulation sera menée ;
- étude des traitements thermiques ;
- application du procédé à l'élaboration d'un guide d'onde.

### **III.2. Etat de l'art : suspensions pour coulage en bande**

Une suspension de coulage en bande est généralement constituée d'un solvant, de la poudre céramique, et de plusieurs additifs organiques : un dispersant, un liant et un plastifiant. Concernant les poudres, les mêmes que celles présentées dans le chapitre précédent seront utilisées (caractéristiques détaillées dans le chapitre 2) : oxyde d'yttrium (Solvay, France), oxyde d'aluminium (Baïkowski, France), et oxyde de néodyme (Auer-Rémy, Allemagne). En fonction du solvant utilisé, les suspensions sont classées en deux catégories : les suspensions à base aqueuse, et les suspensions à base organique. D'après la littérature, les solvants organiques sont généralement utilisés car leur volatilité élevée facilite le séchage des bandes, et la faible tension de surface du solvant diminue le risque de création de défauts lors de cette étape [147]. Parmi les solvants les plus communs, on trouve les mélanges éthanol/toluène, éthanol/xylène, ou encore éthanol/butanone (Tableau 8). Le mélange azéotrope éthanol/butanone (40:60 % vol.) a pour avantage d'être compatible avec la plupart des dispersants [216]. Dans les travaux présentés ici, ce mélange de solvants sera donc utilisé comme base pour la formulation des suspensions de coulage en bande.

Référence	Laboratoire	Poudre(s)	Solvant	Dispersant	Liant	Plastifiant
Feng <i>et al.</i> , 2017 [182]	Université de Sichuan, Chine	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	éthanol + xylène	huile de poisson Menhaden	PVB	PEG 400 + BBP
Bai <i>et al.</i> , 2015 [176]	Institut des Céramiques de Shangai, Chine	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	éthanol + xylène	huile de poisson Menhaden	PVB	PEG 400 + BBP
Beck <i>et al.</i> , 2015 [185]	Université d'Erlangen-Nuremberg, Allemagne	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	éthanol + toluène	acide tridécanoïque	PVB	BBP
Ge <i>et al.</i> , 2014 [217]	Institut des Céramiques de Shangai, Chine	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	éthanol + xylène	huile de poisson Menhaden	PVB	PEG 400 + BBP
Ba <i>et al.</i> , 2013 [175]	Institut des Céramiques de Shangai, Chine	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	éthanol + xylène	huile de poisson Menhaden	PVB	PEG 400 + BBP
Tang <i>et al.</i> , 2012 [218]	Institut de Recherche sur la Structure de la Matière, Chine	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	éthanol + xylène	huile de poisson Menhaden	PVB	PAG + BBP
Lee <i>et al.</i> , 2009 [94]	Université de Pennsylvanie, Etats-Unis	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	éthanol + xylène	huile de poisson Menhaden	PVB	PAG + BBP
Luo <i>et al.</i> , 2005 [219]	Institut des Céramiques de Shangai, Chine	AlN	éthanol + butanone	ester phosphorique	PVB	PEG + phtalate
Reddy <i>et al.</i> , 2002 [220]	Institut Indien de Technologie, Inde	PZT	éthanol + (toluène ou butanone ou xylène)	ester phosphorique	PVB	PEG 400 + BBP
Roncari <i>et al.</i> , [221]	ISTEC, Italie	HAP	éthanol + butanone	Ester phosphorique	PVB	PEG + phtalate
Chartier et Rouxel, 1996 [173]	Institut de Recherche sur les Céramiques, France	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	éthanol + butanone	ester phosphorique	PVB	PEG + DBP
MacKinnon et Blum, 1984 [222]	Université du New Jersey, Etats-Unis	BaTiO <sub>3</sub>	éthanol + butanone	huile de poisson Menhaden	Acrylique	PEG + BBP
Nahass <i>et al.</i> , 1990 [223]	Institut de Technologie du Massachusetts, Etats-Unis	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	éthanol + toluène	Acide para-hydroxybenzoïque	Rhoplex séché	PPG 1200

Tableau 8. Formulations courantes de suspensions céramiques destinées au procédé de coulage en bande.

Le procédé de coulage en bande nécessite le développement de formulations spécifiques de suspensions, s'éloignant des formulations de suspensions développées au LCTL pour le coulage sous pression. Plus particulièrement, la recherche bibliographique a permis de mettre en évidence l'importance des quantités d'additifs organiques (liant et plastifiant), assurant l'obtention de bandes céramiques crues avec des propriétés mécaniques satisfaisantes. Les caractéristiques des suspensions doivent aussi être parfaitement maîtrisées, notamment concernant leur comportement rhéologique (viscosité, caractère rhéofluidifiant) et leur stabilité. Quant à l'élaboration des céramiques transparentes, elle implique d'obtenir des céramiques sans défauts. La nature et la quantité des différents additifs doivent être bien choisies, afin d'éviter la création de fissures et de macro-porosités lors du déliantage, et de limiter l'apport d'impuretés. Par ailleurs, chaque étape du procédé de mise en forme doit être contrôlée, pour assurer l'homogénéité des céramiques crues élaborées.

Dans ce chapitre, la mise en œuvre du procédé de coulage en bande sera tout d'abord présentée. Dans un premier temps, l'influence de la nature et de la quantité de dispersant sur la stabilité des suspensions sera étudiée. Dans un deuxième temps, une attention particulière sera portée au choix du liant et du plastifiant. L'influence de leur proportion respective sur les propriétés mécaniques des bandes crues élaborées sera étudiée. L'objectif est de trouver un compromis répondant aux contraintes imposées par le procédé de mise en forme d'une part (résistance mécanique des bandes), et par l'élaboration de céramiques transparentes d'autre part (limiter les sources de défauts). Les étapes de traitement postérieures des bandes (thermocompression, déliantage, frittage) seront ensuite détaillées, pour l'élaboration de céramiques de composition et de microstructures homogènes. Finalement, le procédé de coulage en bande ainsi optimisé sera appliqué à l'élaboration d'un guide d'onde planaire de YAG:Nd.

### III.3. Choix d'une formulation de suspension pour coulage en bande

Une suspension de coulage en bande est généralement constituée des poudres céramiques à mettre en forme, d'un ou de plusieurs solvant(s), d'un dispersant, d'un liant et d'un plastifiant. Les différentes caractéristiques de la suspension (charge solide, nature et quantité du dispersant, du liant et du plastifiant) doivent être bien choisies, notamment pour assurer sa stabilité, en contrôler la viscosité, et obtenir après mise en forme des bandes crues homogènes, avec de bonnes propriétés mécaniques.

Par la suite, la charge solide (% vol.) correspondra au rapport suivant :

$$C = \frac{\text{Volume de poudres}}{\text{Volume de (poudres + solvant)}} \times 100 \quad \text{Eq. 25}$$

Le taux de dispersant sera donné en pourcentage massique (% m.) par rapport à la masse de poudres. La fraction volumique X des ajouts (dispersant, liant, et plastifiant) sera définie de la façon suivante :

$$X = \frac{\text{Volume de (dispersant + liant + plastifiant)}}{\text{Volume de (poudre + dispersant + liant + plastifiant)}} \times 100 \quad \text{Eq. 26}$$

Quant au rapport volumique de liant et de plastifiant L/P, il sera défini selon la formule :

$$\frac{L}{P} = \frac{\text{Volume (liant)}}{\text{Volume (plastifiant)}} \quad \text{Eq. 27}$$

### III.3.1. Etude de la dispersion des poudres en milieu non aqueux

La dispersion et la stabilité d'une suspension de particules céramiques sont assurées par l'ajout d'un dispersant. Celui-ci a pour effet de développer des forces de répulsions entre particules et d'éviter la formation d'agglomérats. Ainsi, le dispersant permet de diminuer la viscosité de la suspension, et de ralentir fortement la sédimentation des particules. Deux types de répulsion peuvent prendre part à la dispersion d'une suspension :

- une répulsion dite électrostatique, pour lequel la répulsion est engendrée par des charges adsorbées à la surface des particules ;
- une répulsion dite stérique, pour lequel la répulsion est engendrée par de longues chaînes polymériques adsorbées à la surface des particules.

Dans le premier cas, le dispersant utilisé doit être dissocié afin de créer des espèces chargées, qui pourront alors s'adsorber à la surface des particules céramiques. Du fait de la faible constante diélectrique des solvants organiques, ces derniers ont un pouvoir ionisant faible [224]. La répulsion électrostatique n'est généralement pas prédominante dans ces milieux. Cependant, Mikeska *et al.* [161] ont démontré qu'un dispersant polymérique (ester phosphorique dans leur étude) en milieu non aqueux pouvait d'abord être adsorbé à la surface des particules céramiques, et ensuite dissocié. Des charges sont ainsi créées et apportent une contribution électrostatique au mécanisme de dispersion, qui est alors qualifié d'électro-stérique (contribution stérique et électrostatique).

#### III.3.1.1. Choix du dispersant

D'après le Tableau 8, les dispersants les plus couramment utilisés pour le coulage en bande sont l'huile de poisson menhaden et les esters phosphoriques. Concernant le premier, c'est un produit naturel, dont la composition et la pureté n'est pas reproductible [225]. Quant aux esters phosphoriques, malgré la démonstration de leur grande efficacité en tant que dispersant [226], ils sont une source de phosphore, impureté difficile à éliminer lors des traitements thermiques [216,227]. Une étude a donc été menée pour identifier des dispersants alternatifs adaptés à la dispersion en milieux non aqueux des poudres choisies ici. Sur la base d'échanges avec des fournisseurs, trois dispersants commerciaux ont été testés :

- Hypermer KD20 (Croda, Royaume-Uni), composé d'acide benzènesulfonique et de 2-propanamine ;
- P-105 (BYK, Allemagne), composé d'un acide polycarboxylique insaturé ;
- Zephyrym PD2234 (Croda, Royaume-Uni), dont la composition est confidentielle.

Trois autres dispersants ont été choisis sur la base des recherches bibliographiques :

- l'acide para-hydroxybenzoïque, nommé par la suite A-PHB (Acros Organics, Etats-Unis) [223] ;
- l'acide oléique [228,229] ;
- un ester phosphorique (Beycostat C213, CECA, France). Malgré le fait qu'il contienne du phosphore, il a été choisi de l'inclure dans les tests de dispersion, du fait de son efficacité démontrée en tant que dispersant [161,216].

Afin d'effectuer une évaluation rapide du pouvoir dispersant de chaque produit, un test de sédimentation a été réalisé. Il consiste à mesurer la hauteur du front de sédimentation d'une suspension, et à suivre son évolution en fonction du temps (Figure 67). Plus le front de sédimentation se déplace lentement, plus la suspension est stable. De manière quantitative, la hauteur relative du front est relevée en fonction du temps (rapport entre la hauteur à l'instant t et la hauteur initiale du front). Après sédimentation complète, la hauteur du compact de poudre est aussi mesurée. Plus cette hauteur est faible, plus le dispersant est efficace [164]. En effet, lorsque les particules sédimentent lentement, leur réarrangement se fait de façon plus ordonnée, ce qui mène à un dépôt de sédiment plus compact.

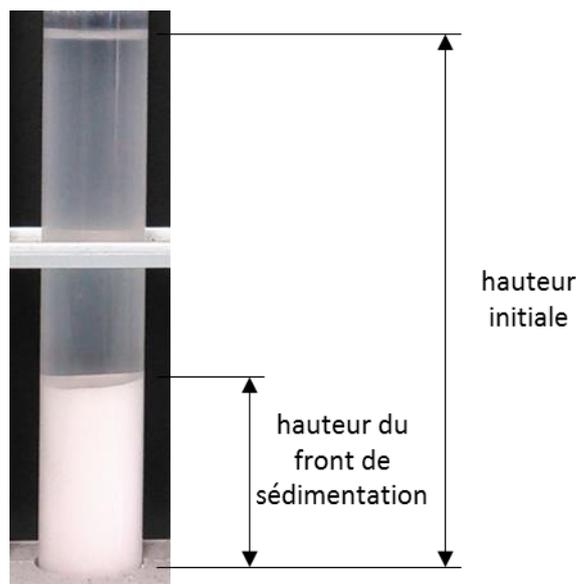


Figure 67. Exemple d'un test de sédimentation.

Le test de sédimentation a été réalisé pour 3 g de poudre brute dispersée dans 25 mL de solvant (mélange éthanol/butanone). Le taux de dispersant a été fixé à 2 % m. par rapport à la masse de poudre (soit 0,06 g). Les hauteurs relatives pour les poudres d'alumine et d'yttrine sont présentées en Figure 68. Dans le cas de l'alumine, la sédimentation est très rapide car quasiment complète au bout de 10 min avec les dispersants Hypermer, Zephrym et l'acide oléique. Avec les dispersants C213, BYK et l'A-PHB, la sédimentation n'est observable qu'au bout de 2 h. Une différence entre ces 3 dispersants n'est appréciable qu'après 3 jours de sédimentation : le C213 conduit à une sédimentation légèrement plus lente, suivi de l'A-PHB, puis du BYK. Dans le cas de l'yttrine, une sédimentation rapide est observée

avec le dispersant BYK et l'acide oléique. Les dispersants Hypermer, Zephyrym, C213 et l'A-PHB sont plus efficaces en tant que dispersants, avec un front de sédimentation peu visible jusqu'à 2 h de sédimentation. Cependant, après 3 jours de sédimentation, les suspensions dispersées avec le Zephyrym et l'Hypermer ont complètement sédimenté. Seules les suspensions dispersées avec le C213 et l'A-PHB semblent plus stables, avec une sédimentation un peu plus lente pour l'A-PHB.

La hauteur des compacts après sédimentation complète (1 mois) est reportée dans le Tableau 9. Les hauteurs relevées confirment les conclusions tirées des courbes de sédimentation, avec des sédiments plus compacts avec les dispersants C213 et A-PHB pour les deux poudres.

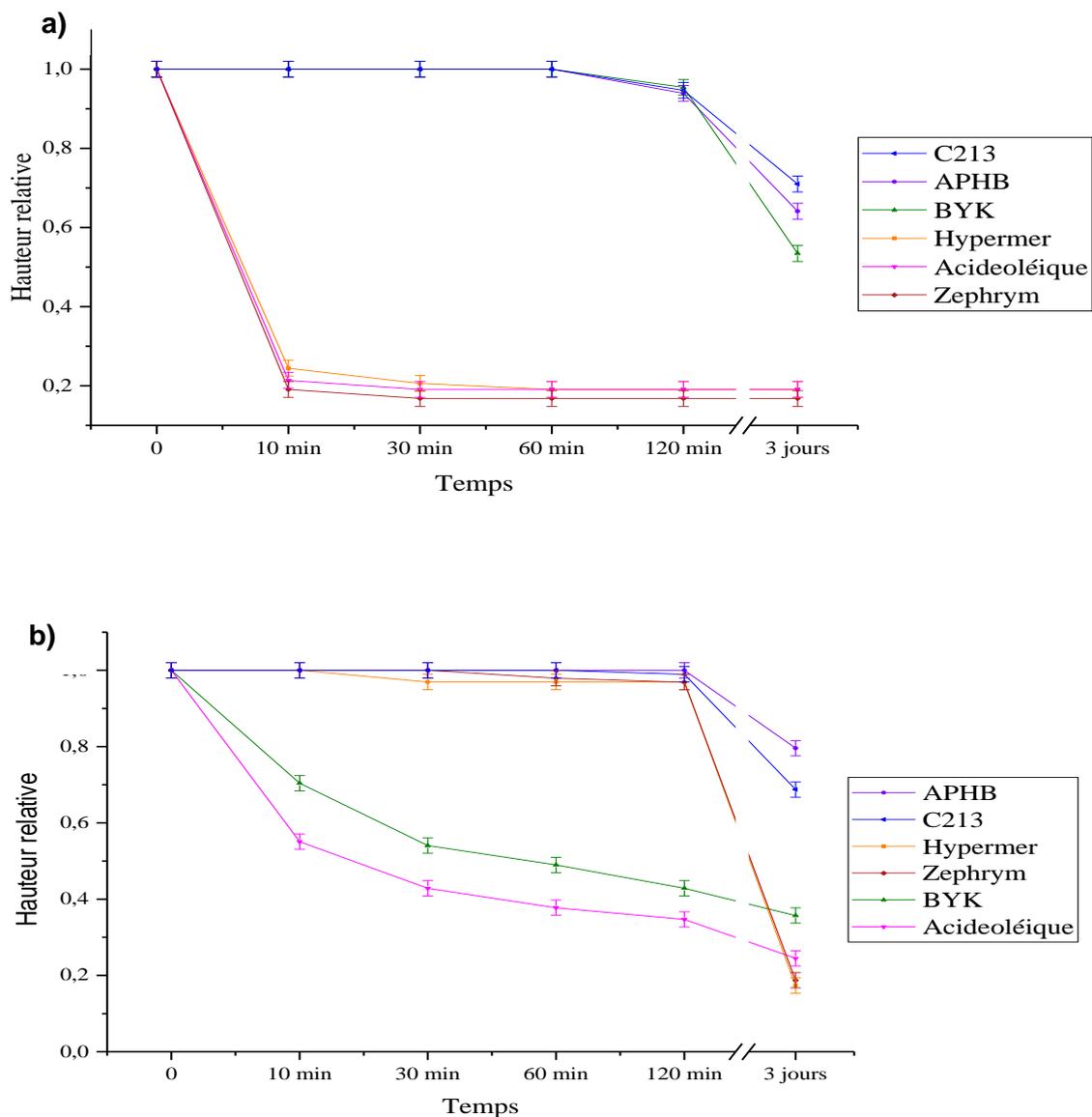


Figure 68. Evolution de la hauteur relative en fonction du temps de sédimentation, pour a) l'alumine, et b) l'yttrine.

	C213	A-PHB	BYK	Zephyrym	Hypermer	Acide oléique
Alumine [ $\pm 0,5$ mm]	20	20	20	22	25	25
Yttrine [ $\pm 0,5$ mm]	17	18	35	18	17	24

Tableau 9. Relevés de valeurs des hauteurs des compacts après sédimentation complète.

D'après ces résultats, nous pouvons émettre les conclusions suivantes :

- les dispersants Hypermer, Zephyrym et l'acide oléique ne sont pas efficaces pour la stabilisation de l'alumine ;
- le dispersant BYK et l'acide oléique ne sont pas efficaces pour la stabilisation de l'yttrine. La sédimentation est un peu plus lente dans le cas des dispersants Hypermer et Zephyrym ;
- les seuls dispersants efficaces pour les deux poudres sont le C213 (ester phosphorique de référence) et l'A-PHB.

L'acide para-hydroxybenzoïque apparaît comme une alternative intéressante à l'ester phosphorique. Il a donc été choisi comme dispersant dans la suite de cette étude, pour les suspensions de coulage en bande. Sa structure moléculaire est présentée en Figure 69. Du fait que cette molécule est plutôt courte, le type de répulsion présumé est électrostatique. Plusieurs études [161,230] ont conclu que ce type de répulsion est effectivement possible en milieu non aqueux. La création de charges se fait alors par dissociation de la molécule dispersante (symbolisée BH) à la surface hydroxylée de la poudre d'oxyde (symbolisée MOH) [230,231] :



La séquence serait donc la suivante : (1) l'A-PHB s'adsorbe à la surface des particules d'oxydes, (2) un transfert de proton  $\text{H}^+$  se fait de l'A-PHB à la surface de la poudre, (3) l'A-PHB chargé négativement désorbe, laissant les particules d'oxydes chargées positivement.

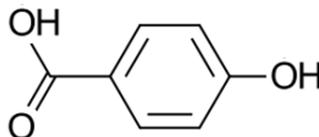


Figure 69. Structure moléculaire de l'acide para-hydroxybenzoïque.

### III.3.1.2. Détermination de la quantité optimale de dispersant

Afin de déterminer la quantité d'A-PHB à ajouter pour obtenir une stabilisation optimale des suspensions, une étude rhéologique a été menée. Celle-ci consiste à suivre l'évolution de la viscosité de la suspension, en fonction du taux de dispersant ajouté. L'optimum est atteint lorsque la viscosité est à son minimum. Les viscosités ont été relevées pour une valeur du gradient de vitesse de  $100 \text{ s}^{-1}$ . Un mélange  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , correspondant à la stœchiométrie du YAG ( $\text{Y}/\text{Al} = 0,6$ ), a été mis en suspension dans un mélange éthanol/butanone, avec une fraction volumique de 27,5 %. Cinq suspensions ont été préparées, avec un taux d'A-PHB variant de 1 et 5 % m. (par rapport à la masse totale de poudres). Les suspensions ont été désagglomérées pendant 3 h, au moyen d'un mélangeur tridimensionnel, et de billes d'alumine (diamètre = 2 mm) comme intermédiaire de broyage. L'évolution de la viscosité en fonction du taux de dispersant est présentée à la Figure 70. Le minimum de viscosité est atteint pour un taux de 3 % m. Pour des taux supérieurs, la viscosité augmente légèrement. A partir de ces résultats, le taux de dispersant optimal a donc été fixé à 3 % m.

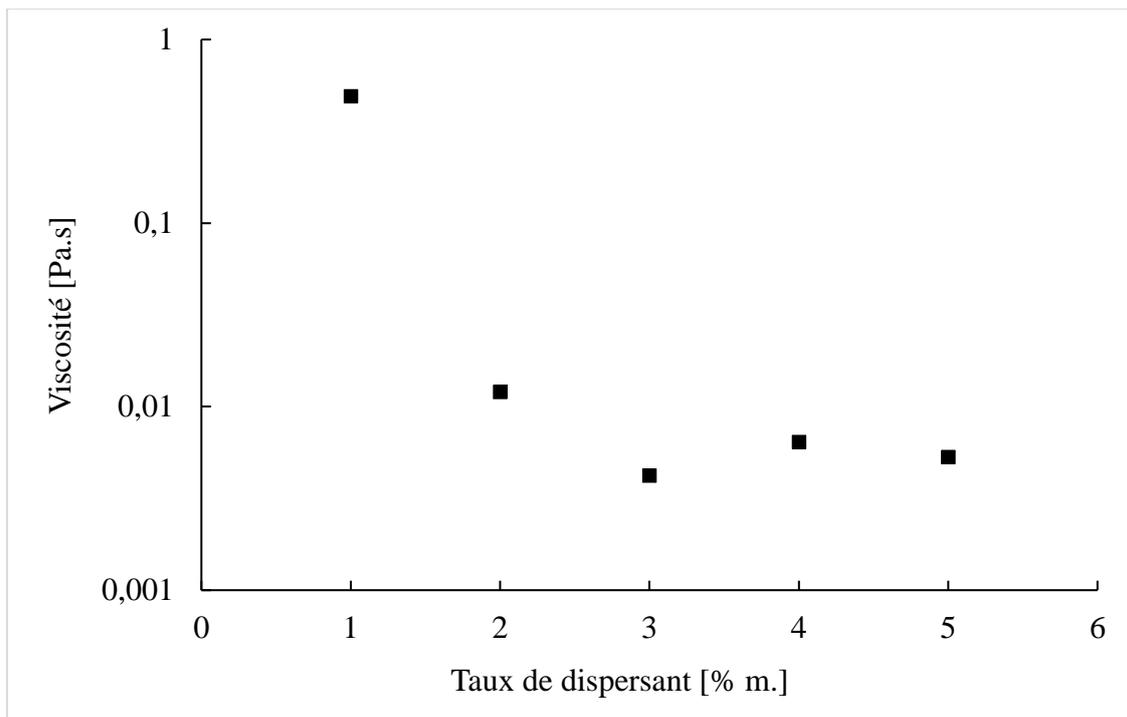


Figure 70. Evolution de la viscosité d'une suspension d' $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction du taux d'A-PHB, à un gradient de vitesse de  $100 \text{ s}^{-1}$ .

### III.3.1.3. Influence du protocole de désagglomération

Pour disperser et désagglomérer convenablement les suspensions céramiques, une étape de mélange des poudres, du solvant et du dispersant est réalisée, en utilisant généralement des billes comme intermédiaire de broyage. Une désagglomération par broyeur planétaire a été tout d'abord étudiée, avec

des billes d'alumine de 5 mm de diamètre. L'influence du temps de désagglomération sur la distribution granulométrique en volume de la suspension est présentée en Figure 71 (suspension d'alumine et d'yttrine en quantités respectant la stoechiométrie  $Y_3Al_5O_{12}$ ). La taille des particules est effectivement plus faible lorsque le temps de désagglomération augmente. Cependant, même après un temps assez long de broyage planétaire (24 h), des agglomérats, dont la taille est supérieure à 1  $\mu\text{m}$ , sont encore présents.

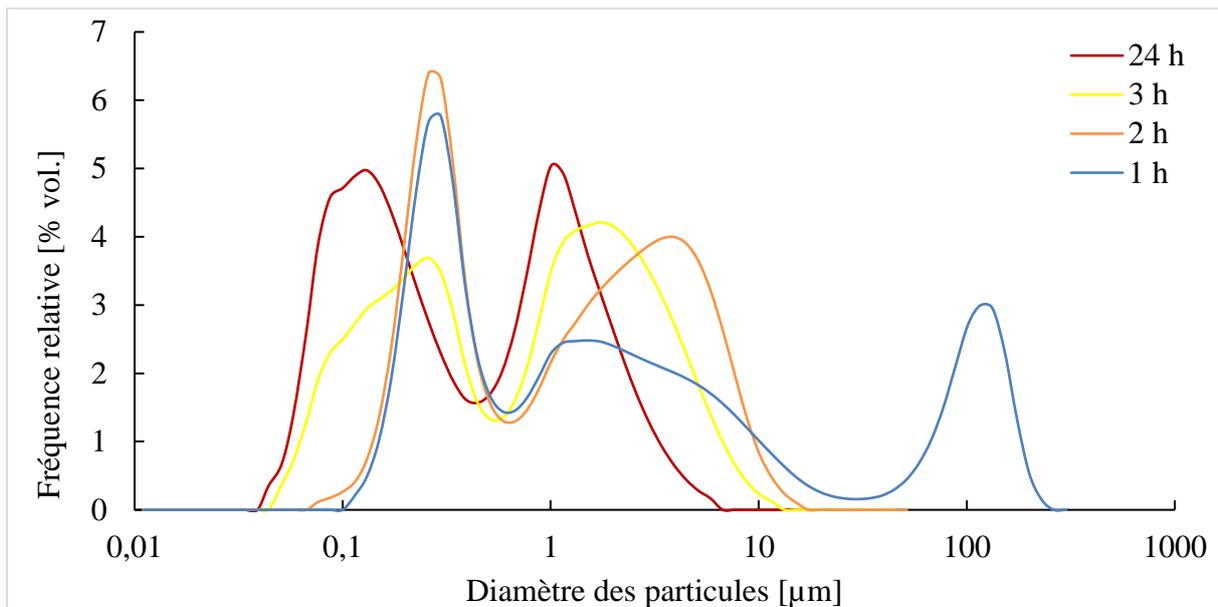


Figure 71. Evolution de la distribution de la taille des particules (en volume) en fonction du temps de désagglomération par broyage planétaire.

Afin d'améliorer la désagglomération, une seconde voie a été étudiée, par mélangeur tridimensionnel avec des billes d'alumine de 2 mm de diamètre. Cette méthode génère des chocs moins énergétiques que ceux générés par broyeur planétaire, du fait d'une vitesse de rotation inférieure. Cependant, la taille plus petite des billes (2 mm au lieu de 5 mm de diamètre) et le nombre de billes plus élevé favorisent la désagglomération de la poudre. Les résultats sont présentés en Figure 72. Au bout de 3 h, le diamètre médian ( $d_{50}$ ) est de 0,175  $\mu\text{m}$ , déjà bien inférieur au diamètre médian au bout de 24 h de désagglomération par broyeur planétaire (*i.e.* 0,312  $\mu\text{m}$ ). Au bout de 24 h de mélangeur tridimensionnel, la distribution granulométrique devient monomodale. La désagglomération par mélangeur tridimensionnel est donc plus efficace que par broyeur planétaire. Afin de limiter la pollution engendrée par l'usure des billes en alumine, un temps de désagglomération de 3 h sera choisi pour le procédé d'élaboration des céramiques transparentes.

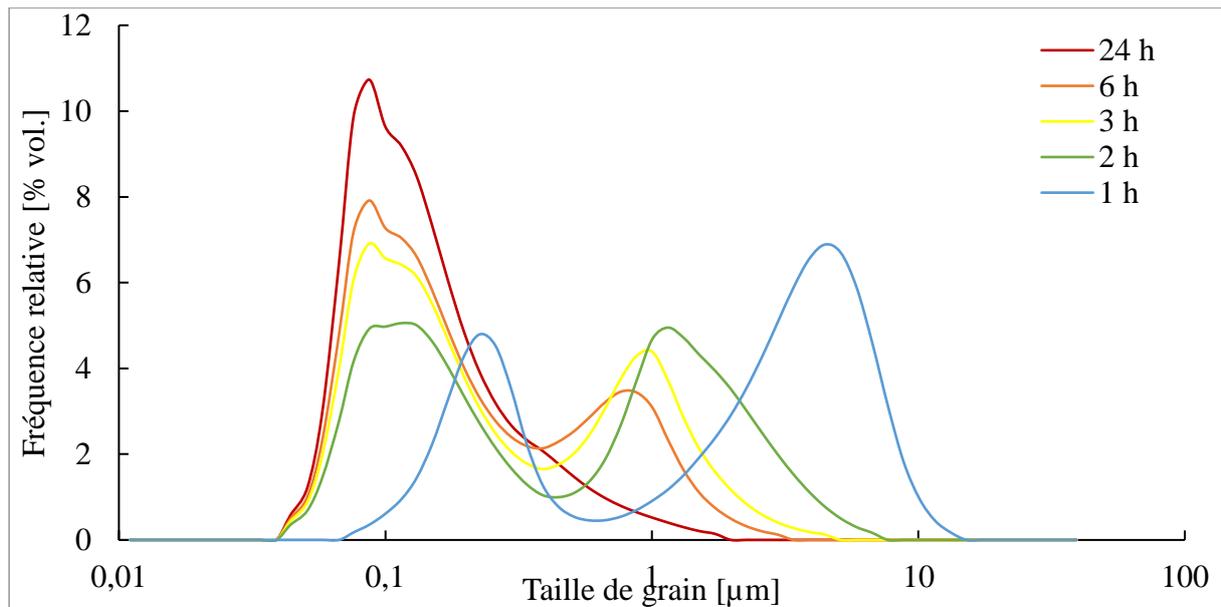


Figure 72. Evolution de la distribution volumique de la taille des particules en fonction du temps de désagglomération par mélangeur tridimensionnel.

### III.3.2. Influence de l'ajout de liant et de plastifiant sur les propriétés des suspensions

#### III.3.2.1. Choix du couple liant/plastifiant

Afin d'assurer une bonne tenue mécanique des bandes céramiques crues, il est nécessaire d'ajouter un liant et un plastifiant aux suspensions. D'après les recherches bibliographiques, le liant le plus couramment utilisé en milieu non aqueux est le poly(butyral vinylique) (PVB, cf. Tableau 8). Les plastifiants ont la capacité d'abaisser la température de transition vitreuse du liant [23]. La diminution de la température de transition vitreuse permet de faciliter les mouvements entre les chaînes du liant, et d'obtenir des bandes moins rigides. Leur caractère lubrifiant permet aussi de décoller plus facilement les bandes coulées de leur support. Dans certains cas, le plastifiant a peu d'affinités avec le liant, ce qui peut conduire à des hétérogénéités au sein des bandes [23]. L'association du phtalate de benzyle et de butyle (BBP) et du polyéthylène glycol (PEG) est largement utilisée dans les formulations pour coulage en bande (Tableau 8). D'après ces constats, nous avons choisi le PVB (Butvar B-98, Sigma-Aldrich, France) en tant que liant. Concernant le plastifiant, nous avons choisi de ne travailler qu'avec le BBP (Sigma-Aldrich, France), afin de simplifier la formulation.

Pour vérifier que ce choix de liant et de plastifiant est adapté à l'élaboration de céramiques transparentes de YAG:Nd, leur influence sur les propriétés des suspensions (stabilité, viscosité, granulométrie) ainsi que sur la pureté chimique des céramiques élaborées vont être évaluées dans les paragraphes suivants.

### III.3.2.2. Stabilité des suspensions de coulage en bande

Certains liants peuvent s'adsorber à la surface des particules céramiques en suspension, induisant alors une compétition avec l'adsorption du dispersant. Ceci peut causer une déstabilisation de la suspension. Afin de vérifier que le PVB, choisi comme liant, ne déstabilise pas les suspensions dispersées par l'A-PHB, un test de sédimentation supplémentaire a été mené sur un mélange  $Y_2O_3/Al_2O_3$ . Trois suspensions ont été préparées : une première avec le solvant et les poudres, une deuxième identique à la première avec ajout du dispersant, et une troisième identique à la deuxième avec ajout du liant. Les résultats sont reportés dans le Tableau 10. La hauteur relative sans liant est de 0,89, contre 0,91 avec le liant. La stabilité de ces suspensions est donc proche, et supérieure à celle de la suspension sans dispersant et liant (hauteur relative de 0,77). Le liant ne semble pas avoir d'effet significatif sur la stabilité des suspensions. Le PVB semble donc adapté pour les formulations de coulage en bande utilisées dans les travaux présentés ici.

	Sans ajouts	Avec dispersant	Avec dispersant et liant
Hauteur relative après 70 h de sédimentation	0,77	0,89	0,91
Hauteur du compact après sédimentation complète (1 mois) [ $\pm 0,5$ mm]	23	17	17

Tableau 10. Influence du liant sur la sédimentation des suspensions.

### III.3.2.3. Propriétés rhéologiques des suspensions de coulage en bande

L'effet du liant et du plastifiant sur la viscosité des suspensions a été étudié. Deux suspensions ont été élaborées, pour un mélange  $Al_2O_3/Y_2O_3$  respectant la stœchiométrie du YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) :

- une suspension S1 avec dispersant seulement, avec une charge solide fixée à 27,5 %, et un taux de dispersant de 3 % m. La suspension a été désagglomérée pendant 3 h dans un mélangeur tridimensionnel ;
- une suspension S2, identique à S1, avec ajout du liant et du plastifiant à la suite de l'étape de désagglomération. La fraction volumique d'additifs organiques était de 47,5 % vol., et le rapport volumique de liant et de plastifiant était de 0,3. La suspension a été homogénéisée avec des billes d'alumine de 10 mm de diamètre, sur un agitateur à rouleaux pendant 20 h.

La Figure 73 montre la viscosité des suspensions, mesurée en fonction du gradient de vitesse sur une plage de 1 à 200  $s^{-1}$ . Les deux suspensions ont un comportement rhéofluidifiant, *i.e.* la viscosité diminue avec l'augmentation du gradient de vitesse. Par ailleurs, il est observé une augmentation de la viscosité de deux ordres de grandeur avec l'ajout de liant et de plastifiant.

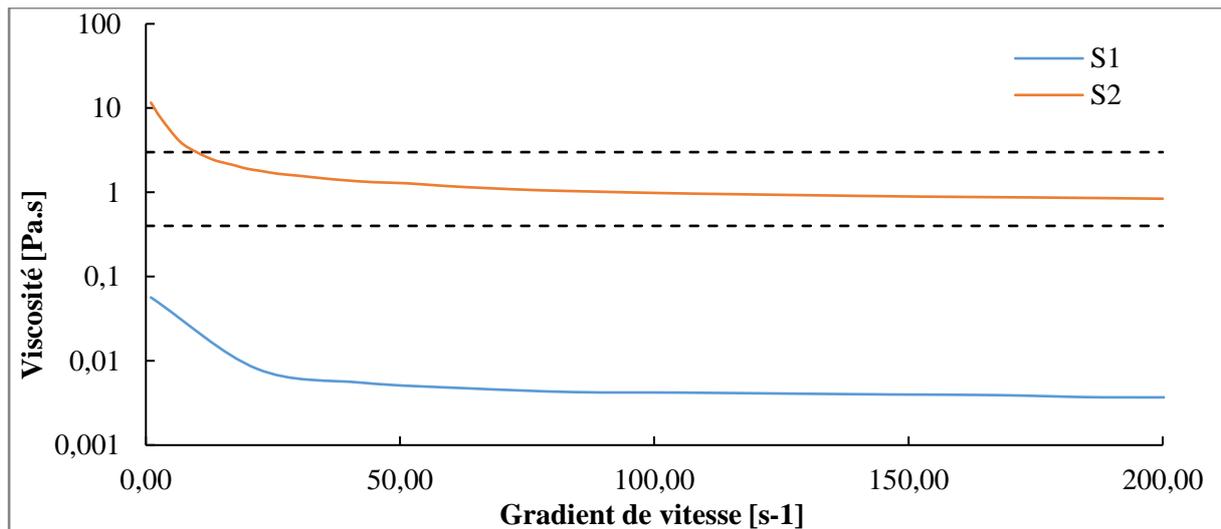


Figure 73. Evolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse pour les suspensions sans (S1) et avec (S2) liant et plastifiant.

La gamme de viscosité pour qu'une suspension puisse être coulée convenablement est entre 0,4 et 3 Pa.s [232] (gamme délimitée en Figure 73). La valeur de viscosité des suspensions élaborées se trouve dans la gamme visée pour un gradient de vitesse supérieur à  $10 \text{ s}^{-1}$ . Le liant et le plastifiant choisis ici imposent donc des propriétés rhéologiques qui correspondent au prérequis nécessaire pour le procédé de coulage en bande.

Par la suite, les paramètres de coulage des suspensions seront choisis de façon à avoir un gradient de vitesse de  $30 \text{ s}^{-1}$ . Le gradient de vitesse peut être calculé à partir de la vitesse de coulage et de la hauteur du couteau par l'Eq. 29. Ainsi, pour obtenir des bandes de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur après séchage, nous avons vus précédemment que la hauteur des couteaux doit être de  $300 \mu\text{m}$ . Pour avoir un gradient de vitesse de  $30 \text{ s}^{-1}$  et d'après l'Eq. 29, la vitesse du sabot de coulage sera fixée à  $0,90 \text{ cm.s}^{-1}$ .

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad \text{Eq. 29}$$

#### III.3.2.4. Granulométrie des suspensions de coulage en bande

La répartition granulométrique en nombre et en volume des suspensions S1 et S2 est présentée en Figure 74. Des particules d'environ  $1 \mu\text{m}$  sont visibles sur la répartition volumique des deux suspensions. Ceci indique la présence d'agglomérats. Les agglomérats semblent de taille plus importante dans la suspension S1. Cette différence peut provenir de l'étape supplémentaire pour la suspension S2 (homogénéisation pendant 20 h) conduisant à une meilleure désagglomération. Il est surtout important de noter que l'ajout de liant et de plastifiant ne conduit pas à une ré-agglomération des particules, ce qui est préférable pour obtenir des suspensions plus homogènes et stables, caractéristiques nécessaires pour l'élaboration de céramiques transparentes.

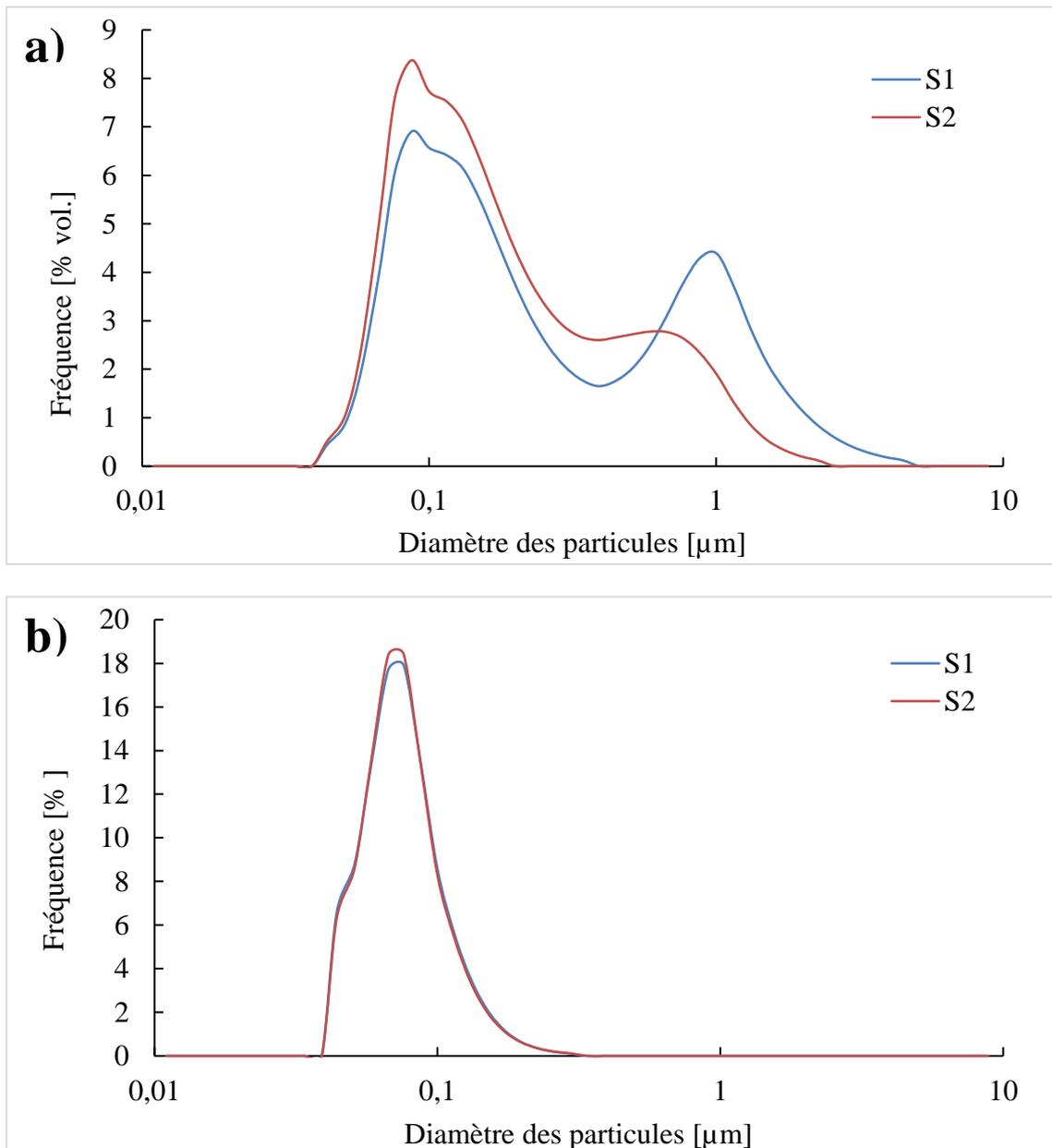


Figure 74. Distribution de la taille des particules dans des suspensions sans (S1) et avec (S2) liant et plastifiant : a) distribution en volume, et b) distribution en nombre.

### III.3.2.5. Analyses chimiques

Les ajouts organiques, choisis pour l'élaboration des suspensions de coulage en bande, n'ont pas une pureté élevée (données fournisseurs : 98 % minimum pour le BBP, 99 % minimum pour l'A-PHB, aucune donnée pour le PVB). De plus, ces composés sont ajoutés en quantités non négligeables : la formulation est reprise dans le Tableau 11 avec la correspondance en pourcentage massique de chaque additif, et comparée avec la formulation de suspension pour coulage sous pression.

Additifs	Coulage sous pression	Coulage en bande
Dispersant* [% m.]	1,4*	3**
PVB [% m.]	-	4,6
BBP [% m.]	-	15,4
Total [% m.]	1,4	23

\* Dolapix CE 64 (sel éthanolaminique d'acide citrique)

\*\* Acide para-hydroxybenzoïque (A-PHB)

Tableau 11. Formulations des suspensions pour le procédé de coulage sous pression et de coulage en bande.

Pour avoir une quantification précise des impuretés apportées par les organiques, des analyses par GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) et IGA (Instrumental Gas Analysis), menées au laboratoire EAG (Toulouse, France), ont été faites sur un échantillon élaboré par coulage en bande et sur un échantillon élaboré par le procédé classique (coulage sous pression) pour comparaison. Ces échantillons ont été calcinés à 650 °C pendant 1 h avant analyses. Les principales différences sont répertoriées dans le Tableau 12 (les analyses complètes sont disponibles en Annexe 3). D'après ces résultats, les principales impuretés incorporées par la formulation de coulage en bande et restant après déliantage sont le potassium, le soufre et le chlore. Le taux de carbone résiduel est aussi augmenté (0,29 % m.), mais est déjà assez élevé dans le cas d'un échantillon élaboré par coulage sous pression (0,21 % m.). Ce carbone résiduel provient essentiellement du CO<sub>2</sub> de l'air, s'adsorbant à la surface des poudres de terres rares (oxydes d'yttrium et de néodyme) et formant alors des carbonates [198]. Ces carbonates ne sont décomposés thermiquement qu'aux environs de 1100 °C [198].

Elément	Référence (coulage sous pression)	Coulage en bande (A-PHB)
<b>S</b> [ppm massiques]*	1,5	42
<b>Cl</b> [ppm massiques]*	2,7	28
<b>K</b> [ppm massiques]*	4,9	61
<b>C</b> [% m.]**	0,21	0,29

Tableau 12. Analyses chimiques d'un échantillon obtenu par coulage sous pression, et d'un échantillon obtenu par coulage en bande après calcination à 650 °C.

Les éléments résiduels après calcination des céramiques élaborées par coulage en bande sont des espèces volatiles (S, Cl, K), pouvant s'éliminer à hautes températures lors du traitement de frittage. Elles ne devraient donc pas affecter les propriétés optiques finales des céramiques transparentes.

### III.4. Mise en forme par coulage en bande

La mise en forme par coulage en bande permet d'élaborer des céramiques multicouches d'épaisseur contrôlée (quelques dizaines à quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ). Pour remplir cet objectif, le procédé de mise en forme doit être maîtrisé de façon à obtenir des bandes crues sans défaut. Cette partie vise donc dans un premier temps à déterminer l'épaisseur des bandes crues, notamment contrôlée par la hauteur du couteau de coulage. Dans un deuxième temps, l'influence de la formulation (quantité totale d'organiques X et rapport de liant et de plastifiant L/P) sur les propriétés mécaniques des bandes crues sera étudiée. L'objectif est d'obtenir des bandes avec des propriétés mécaniques suffisantes pour résister aux contraintes liées à leur séchage et à leurs manipulations ultérieures, et avec une quantité d'additifs organiques limitée. Finalement, l'étape de thermocompression sera étudiée, afin d'élaborer une céramique multicouche à partir des bandes crues mises en forme.

#### III.4.1. Influence des paramètres de coulage sur l'épaisseur des bandes crues

Concernant l'étape de coulage, deux paramètres principaux peuvent être modifiés : la hauteur  $h$  du couteau et la vitesse  $v$  du sabot de coulage. A partir de ces deux paramètres, le gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$  appliqué à la suspension lors du coulage peut être calculé par l'Eq. 29. Il est ainsi possible de faire varier la hauteur du couteau pour maîtriser l'épaisseur des bandes céramiques coulées, et de contrôler le gradient de vitesse en modifiant la vitesse du sabot. Des essais de coulage à différentes hauteurs de couteau ont été réalisés et l'épaisseur des bandes obtenues après séchage a été mesurée. La vitesse de coulage a été ajustée pour chaque essai de coulage afin de travailler avec un gradient de vitesse constant et fixé à  $30 \text{ s}^{-1}$ . Les paramètres de formulation choisis pour cette étude sont les suivants : charge solide de 27,5 %, fraction volumique d'ajouts organiques de 47,5 % et rapport volumique de liant (PVB) et de plastifiant (BBP) de 0,3. Les paramètres de coulage et l'épaisseur des bandes résultantes sont résumés dans le Tableau 13.

Hauteur du couteau [ $\mu\text{m}$ ]	Vitesse de coulage [ $\text{cm.s}^{-1}$ ]	Gradient de vitesse [ $\text{s}^{-1}$ ]	Epaisseur après séchage [ $\mu\text{m}$ ]
800	2,4	30	230
600	1,8	30	200
300	0,9	30	100
200	0,6	30	70

Tableau 13. Paramètres de coulage et épaisseur des bandes après séchage.

L'élaboration de bandes dont l'épaisseur est supérieure à  $100 \mu\text{m}$  peut conduire à la fissuration des bandes lors du séchage. En effet, plus l'épaisseur est importante, et plus le séchage est difficile à

maîtriser, du fait de l'évaporation du solvant par une seule face de la bande. Le séchage différentiel entre la face supérieure et inférieure mène alors à la création de contraintes au sein de la bande, qui peuvent conduire à une fissuration de la bande en fin de séchage lorsqu'elles deviennent trop élevées. Une formulation adaptée de la suspension permet d'éviter le phénomène de fissuration au séchage [164]. Pour la fabrication d'un guide d'onde, une épaisseur des bandes crues de 100 à 150  $\mu\text{m}$  est visée pour contrôler la géométrie du gradient de dopage. Ainsi, des bandes de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur seront élaborées par la suite.

### **III.4.2. Influence de la formulation sur les propriétés mécaniques des bandes crues**

#### **III.4.2.1. Objectifs**

Le procédé de coulage en bande nécessite la formulation de suspensions céramiques avec un ajout non négligeable d'additifs organiques. D'une part, la formulation des suspensions, notamment la fraction volumique d'organiques et le rapport L/P, détermine pour une grande part les propriétés mécaniques des bandes céramiques crues. Le contrôle de ces propriétés est crucial, afin d'éviter la création de micro-fissures lors des étapes de traitement postérieur des bandes. D'autre part, les ajouts organiques doivent être éliminés à l'issue de la mise en forme (coulage, découpe, et thermocompression) lors d'une étape de déliantage. Lors de cette étape de déliantage, des défauts peuvent être créés (e.g. pores provenant du dégazage des espèces, impuretés résiduelles). Afin de minimiser la création de défauts lors de toutes ces étapes, il convient de trouver un compromis entre une fraction volumique d'ajouts suffisante pour assurer de bonnes propriétés mécaniques aux bandes en cru, mais aussi pour minimiser l'apport d'impuretés, et obtenir une densité de la pièce crue la plus élevée possible. Les paragraphes suivants vont donc se focaliser sur l'étude des propriétés mécaniques des bandes céramiques crues en fonction de deux paramètres : la fraction volumique totale d'ajouts organiques, et le rapport volumique de liant et de plastifiant (L/P). L'objectif est de déterminer le compromis en termes de formulation des suspensions céramiques assurant simultanément de bonnes propriétés mécaniques aux bandes crues et limitant la fraction volumique d'ajouts organiques.

#### **III.4.2.2. Procédure expérimentale et résultats**

Des suspensions d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  ont été élaborées en respectant la stœchiométrie  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG non dopé). Afin de simplifier les formulations, aucun dopant ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) et aucun ajout de frittage ( $\text{SiO}_2$ ) n'ont été incorporés aux suspensions. Dans un premier temps, les poudres ont été dispersées avec 3 % m. d'A-PHB, dans un mélange éthanol/butanone (40:60 % vol.), avec une charge solide de 27,5 % vol. Cette étape de dispersion a été réalisée durant 4 h, en utilisant un broyeur planétaire (vitesse de rotation de 200 rpm) et des billes d'alumines de 10 mm de diamètre en tant que corps broyant. Le liant (PVB) et le plastifiant (BBP) ont ensuite été ajoutés. La suspension a alors été homogénéisée pendant 20 h pour une vitesse de rotation de 100 rpm. La fraction volumique d'ajouts organiques X (Eq. 26) est comprise entre 40 et 50 % vol. Le rapport L/P (Eq. 27) est compris entre 0,3 et 1. Les formulations ont

été nommées selon la nomenclature suivante : [X]-[L/P]. Par exemple, la formulation « 50-1 » correspond à une suspension contenant 50 % vol. d'ajouts organiques, pour un rapport L/P de 1. Les suspensions ont été coulées sur une feuille de polytéréphtalate d'éthylène (Mylar). La vitesse du sabot de coulage a été fixée à  $0,90 \text{ cm.s}^{-1}$  et la hauteur du couteau à  $300 \text{ }\mu\text{m}$ . L'épaisseur des bandes après séchage est alors d'environ  $100 \text{ }\mu\text{m}$ .

Les propriétés mécaniques des bandes ont été évaluées par deux méthodes : (a) test de rupture par enroulement sur un cylindre et (b) essais de traction.

#### a) Essais de rupture par enroulement sur un cylindre

Cette méthode de caractérisation, présentée par Mistler [164], est rapide. Elle consiste à enrouler les bandes crues autour de cylindres de rayon différent, successivement du rayon le plus grand jusqu'au plus petit, jusqu'à ce que des fissures apparaissent dans la bande (Figure 75). Cette méthode permet d'évaluer rapidement la capacité de déformation des bandes crues. Cette capacité est une caractéristique nécessaire pour pouvoir manipuler et traiter aisément les bandes crues après leur coulage.

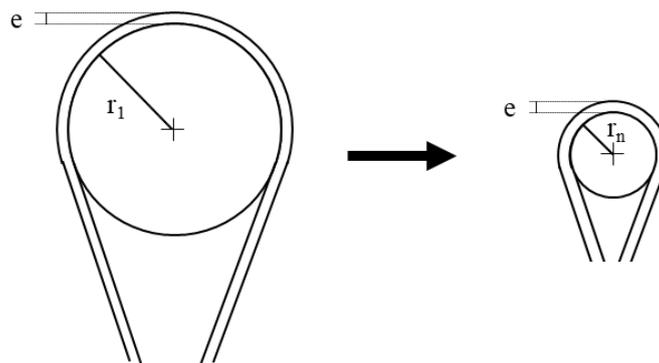


Figure 75. Principe de caractérisation des bandes par flexion autour d'un cylindre [164].

A partir du plus petit rayon pour lequel aucune fissure n'apparaît, il est possible de calculer l'élongation maximale supportée par la bande par l'équation suivante :

$$\varepsilon_m (\%) = [(r+e)/r - 1] \times 100 \quad \text{Eq. 30}$$

où  $\varepsilon_m$  représente l'élongation maximale,  $r$  le plus petit rayon pour lequel aucune fissure n'apparaît, et  $e$  l'épaisseur de la bande. Cinq cylindres ont été utilisés, avec un rayon respectif de 50, 30, 20, 10 et 5 mm. Pour une épaisseur de bande de  $100 \text{ }\mu\text{m}$ , ces diamètres induisent donc, d'après l'Eq. 30, une élongation de 0,2, 0,33, 0,5, 1, et 2 %, respectivement. Toutes les mesures ont été effectuées à une température de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  et pour des bandes crues récemment coulées (stockage d'une semaine maximum après coulage et séchage). Les élongations maximales estimées d'après la méthode des cylindres ont été

reportées dans un graphique (Figure 76) en fonction des deux paramètres X (fraction volumique d'ajouts organiques) et L/P (rapport volumique de liant et de plastifiant). Le graphique est divisé en trois domaines caractéristiques :

- la zone I correspond à une élongation maximale supérieure à 2 %. Ce domaine de formulation permet d'éviter la fissuration des bandes lors du séchage et d'obtenir des bandes flexibles, avec une bonne tenue mécanique (Figure 76 photo c) ;
- la zone III correspond à une élongation maximale inférieure à 0,2 %. Les formulations choisies dans ce domaine mènent à l'apparition de fissures lors du séchage des bandes, qui manquent alors de flexibilité pour être manipulée sans induire de défauts (Figure 76 photo a) ;
- la zone intermédiaire II correspond à une élongation maximale comprise entre 0,2 et 2 %. Des micro-fissures peuvent apparaître au séchage (exemple en Figure 77), les bandes sont peu flexibles et délicates à manipuler (Figure 76 photo b).

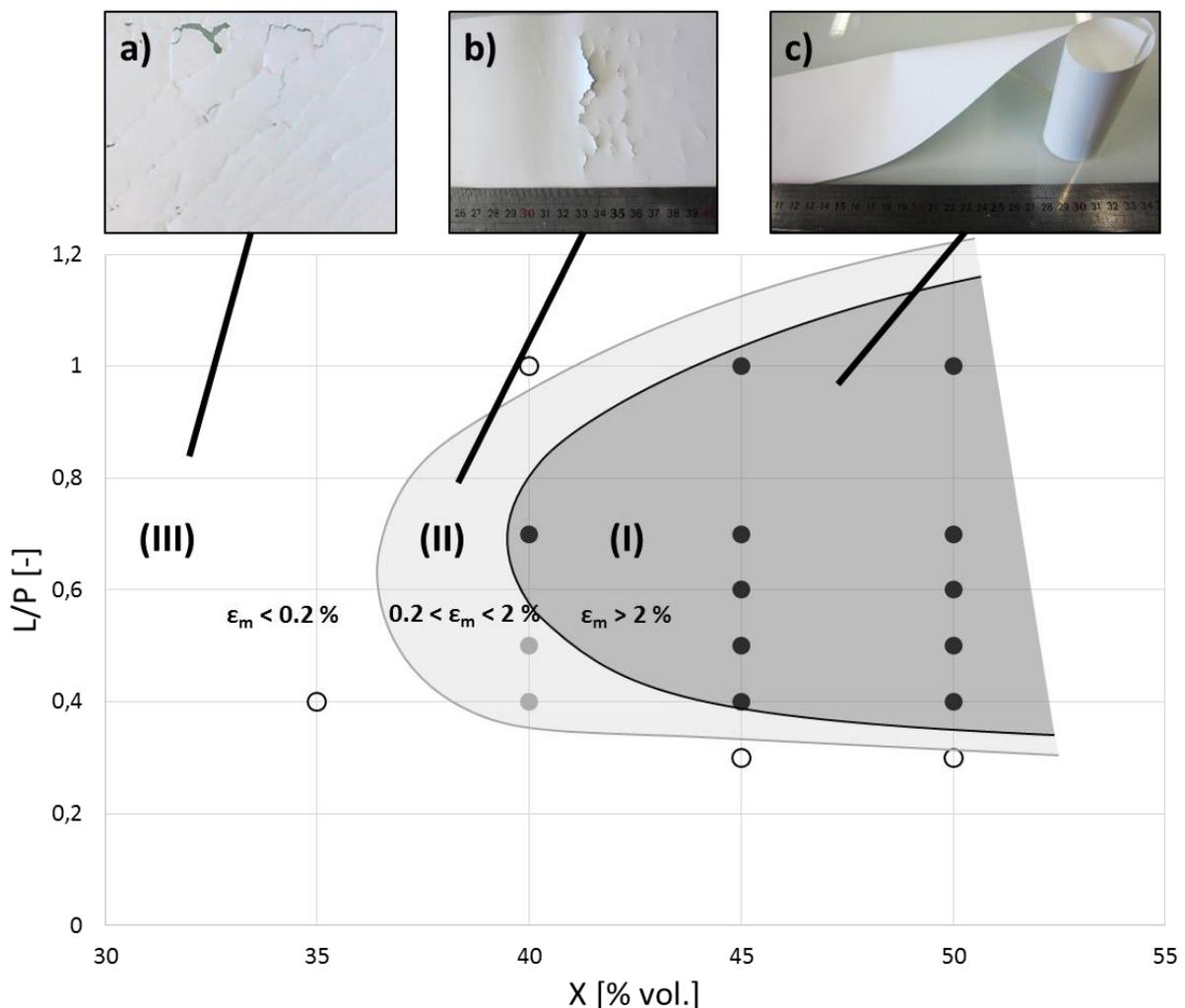


Figure 76. Élongation maximale  $\epsilon_m$  des bandes crues en fonction de la fraction volumique d'organiques X et du rapport volumique de liant et de plastifiant L/P.

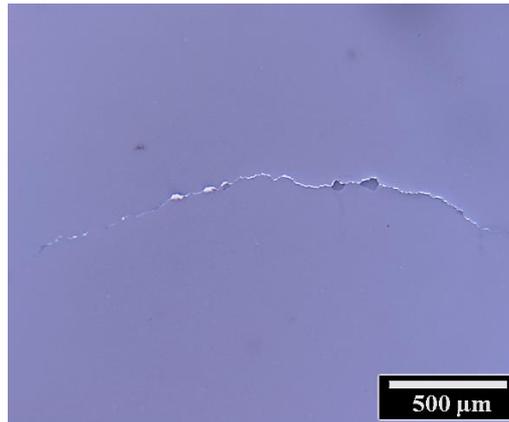


Figure 77. Micrographie optique d'une fissure dans une bande céramique crue.

D'après la Figure 76, les propriétés mécaniques insatisfaisantes (relatives au domaine III) peuvent être corrélées à plusieurs facteurs liés à la formulation des suspensions de coulage. D'une part, lorsque la fraction volumique d'organiques est trop faible (partie gauche du domaine III), ou lorsque le rapport L/P est trop faible (partie basse du domaine III), il y a trop peu de liant pour assurer la cohésion entre les particules céramiques au sein des bandes, qui fissurent lors du séchage. D'autre part, lorsque le rapport L/P est trop élevé (partie haute du domaine III), il y a trop de liant au détriment du plastifiant. Les bandes sont donc trop rigides et les contraintes ne peuvent pas se relaxer durant le séchage conduisant à la fissuration des bandes.

Le domaine II, très étroit, est un domaine de transition entre une formulation inadaptée et une formulation conduisant à des propriétés mécaniques convenables.

Ainsi, des bandes possédant une tenue mécanique satisfaisante sont obtenues pour une fraction d'organiques de 40 % vol. au minimum et pour un rapport L/P de 0,7. Plus la fraction d'organiques augmente, plus la plage de tolérance du rapport L/P pour obtenir une bande en cru satisfaisante est importante (Figure 76 domaine I). En dehors du domaine I, une légère variation de formulation conduit à une diminution très rapide des propriétés mécaniques des bandes (*i.e.* de la résistance aux contraintes mécaniques induites par les étapes de séchage ou de manipulation).

#### b) Essais de traction

Afin d'étudier plus précisément les propriétés mécaniques des bandes crues, des tests de traction ont été menés.

Un essai de traction consiste à placer l'échantillon à étudier entre deux mors de serrage, et à appliquer une force afin d'étirer le matériau. La contrainte subie par l'échantillon est alors mesurée en fonction de la déformation engendrée. Ces essais permettent de déterminer différentes propriétés mécaniques des échantillons étudiés, et notamment la contrainte maximale avant rupture ( $\sigma_m$ ), la déformation maximale à rupture ( $\epsilon_m$ ) et le module d'Young (E). La Figure 78 montre l'exemple d'une courbe contrainte-déformation obtenue par un essai de traction, avec les propriétés mécaniques associées.

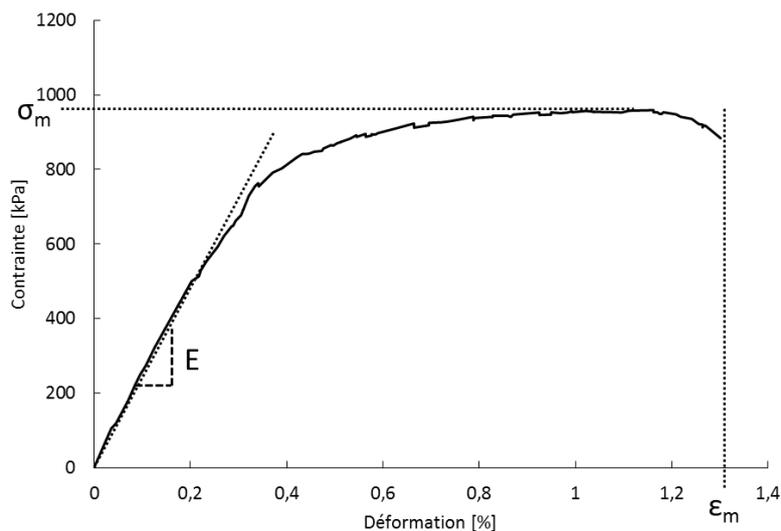


Figure 78. Exemple d'une courbe contrainte-déformation obtenue par essai de traction.

La courbe contrainte-déformation est divisée en deux domaines caractéristiques :

- (1) une première partie linéaire pour des déformations faibles, correspondant à la déformation élastique du matériau ;
- (2) une seconde partie non linéaire, correspondant à la déformation plastique du matériau, jusqu'à la rupture.

Dans la partie linéaire, la contrainte et la déformation sont reliées par la loi de Hooke [233], valable uniquement pour de faibles déformations :

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad \text{Eq. 31}$$

D'après l'Eq. 31, le module d'Young  $E$  correspond à la pente de la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation.

Pour la réalisation des essais de traction, des éprouvettes (Figure 79) ont été découpées par laser dans les bandes céramiques crues, parallèlement à la direction de coulage.

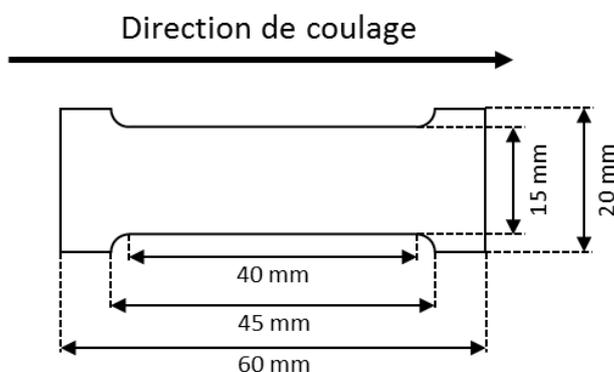


Figure 79. Schéma des éprouvettes de traction découpées dans les bandes.

Les essais de traction ont été réalisés avec un appareil Lloyd Instrument EZ20, équipé d'un capteur de force de 100 N. Les éprouvettes ont été placées sur la machine à l'aide de mors (Figure 80). La vitesse de mise en charge a été fixée à 0,5 mm.min<sup>-1</sup>.

Pour chaque formulation [X]-[L/P], 5 éprouvettes ont été testées. La moyenne pour  $\sigma_m$ ,  $\varepsilon_m$  et E a été calculée.

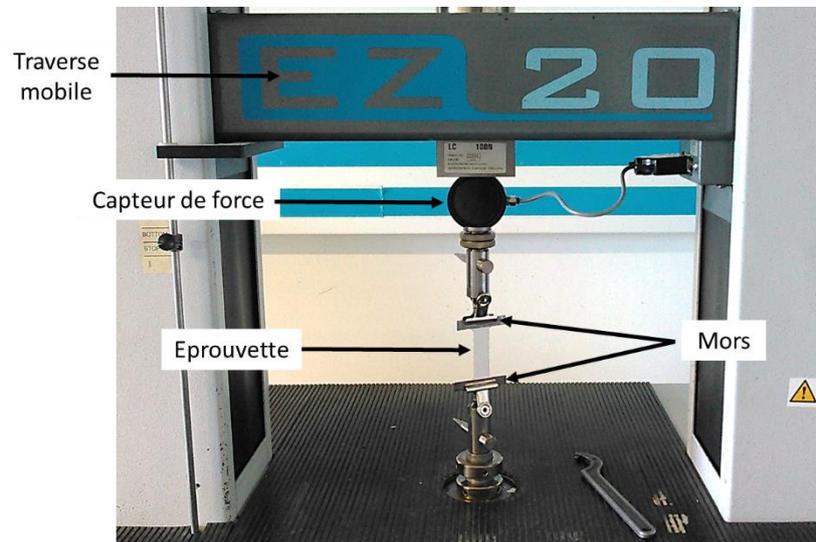


Figure 80. Machine de traction, avec éprouvette en place

Seules les formulations du domaine I (Figure 76) ont été caractérisées. Les bandes obtenues à partir des autres formulations ne possèdent pas une tenue mécanique suffisante pour y découper des éprouvettes. La densité relative des bandes (masse de poudre par volume de bande crue) influençant les propriétés mécaniques de ces bandes, elle a été déterminée au préalable (protocole décrit en annexe 1.2.3). Elle ne varie pas de façon notable en fonction de la formulation, avec une moyenne de 35 % et un écart-type de 0,8 %. Il est donc admis par la suite que les faibles variations de densité relative des bandes dans notre domaine d'étude de formulation n'ont pas d'influence significative sur les propriétés mécaniques des bandes crues.

Les courbes types de la contrainte en fonction de la déformation obtenues pour différentes valeurs de la fraction volumique d'organiques (X) et du rapport de liant et de plastifiant (L/P) sont présentées en Figure 81. La totalité des courbes est disponible en Annexe 4. Pour chaque formulation étudiée, la courbe présente une première partie linéaire, correspondant à la déformation élastique (et donc réversible) de l'éprouvette. Un deuxième domaine non linéaire voit la déformation augmenter plus vite que la contrainte et de façon non linéaire ; ce domaine correspond à la déformation plastique de l'éprouvette, et est plus ou moins étendu en fonction de la formulation. Finalement, un dernier domaine restreint montre une légère diminution de la contrainte lorsque la déformation augmente, avant rupture de l'éprouvette. Ce domaine indique un phénomène de striction, *i.e.* une diminution drastique de la section sous contrainte jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

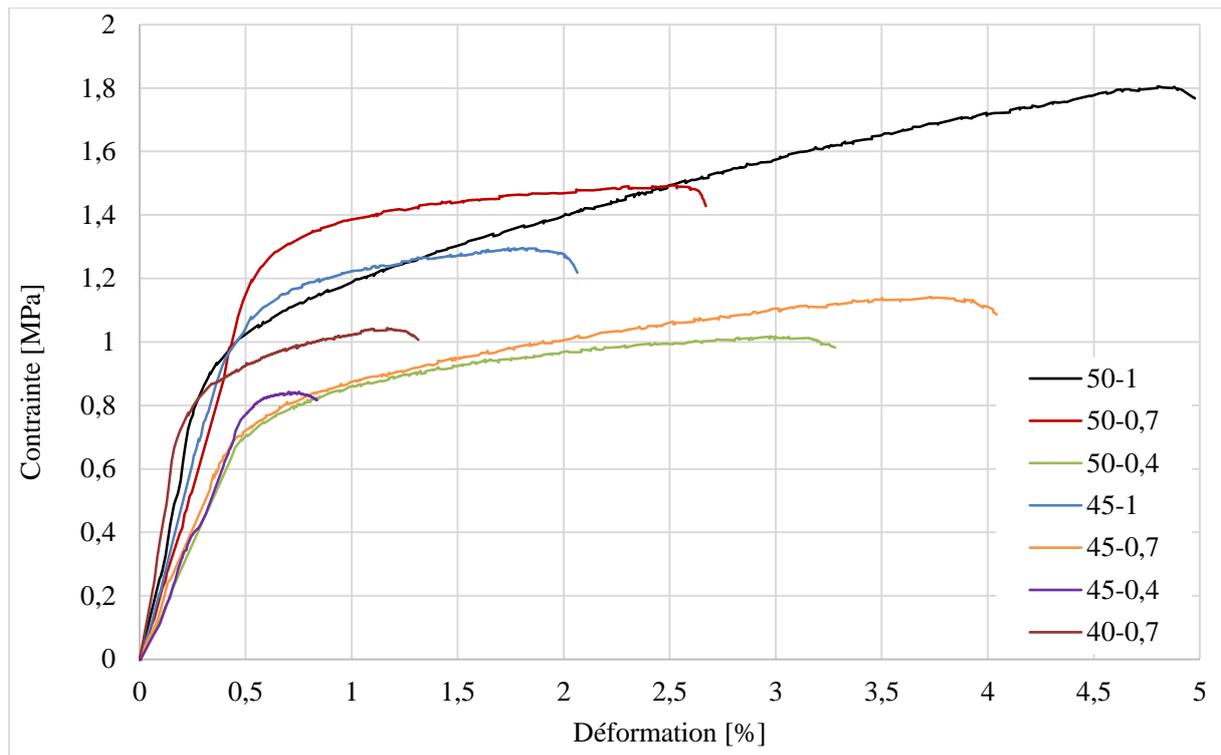


Figure 81. Courbes de la contrainte en fonction de la déformation obtenues pour différentes valeurs de la fraction volumique d'organiques (X) et du rapport de liant et de plastifiant (L/P).

Les valeurs de déformation maximale à la rupture, de module d'Young et de contrainte maximale avant rupture  $\sigma_m$  obtenues à partir des courbes contrainte-déformation sont présentées à la Figure 82. D'après la Figure 82 a, on peut relever que la déformation maximale augmente globalement avec la fraction d'organiques. Ceci correspond à une évolution attendue : le comportement ductile de la bande crue est favorisé par la phase organique. La déformation maximale semble aussi augmenter avec le rapport L/P (*i.e.* lorsque la quantité de plastifiant diminue). Cette tendance est inhabituelle, du fait que le plastifiant est censé augmenter la ductilité de la phase organique, ce qui a déjà été observé dans la littérature [165,167,168]. Ceci est probablement dû au fait que les rapports L/P des formulations étudiées ici sont plus faibles (inférieurs à 1), comparés aux rapports relevés dans la littérature (supérieurs à 1). Ainsi, lorsque le rapport L/P diminue en-dessous de 1, le liant n'est plus en quantité suffisante pour assurer la cohésion des bandes et la rupture est atteinte pour une faible déformation.

Concernant le module d'Young, il tend légèrement à augmenter lorsque le rapport L/P et la fraction d'organiques augmentent (Figure 82 b). La bande issue de la formulation 40-0,7, soit la fraction d'organiques la plus faible, possède le module d'Young le plus élevé, contredisant cette tendance. D'après des études portant sur des composites à matrice polymère et à charge particulière [234,235], ce comportement peut s'expliquer par le fait que la charge céramique élevée conduit à un comportement fragile de la bande avec une faible relaxation des contraintes internes et une augmentation du module d'Young de la bande.

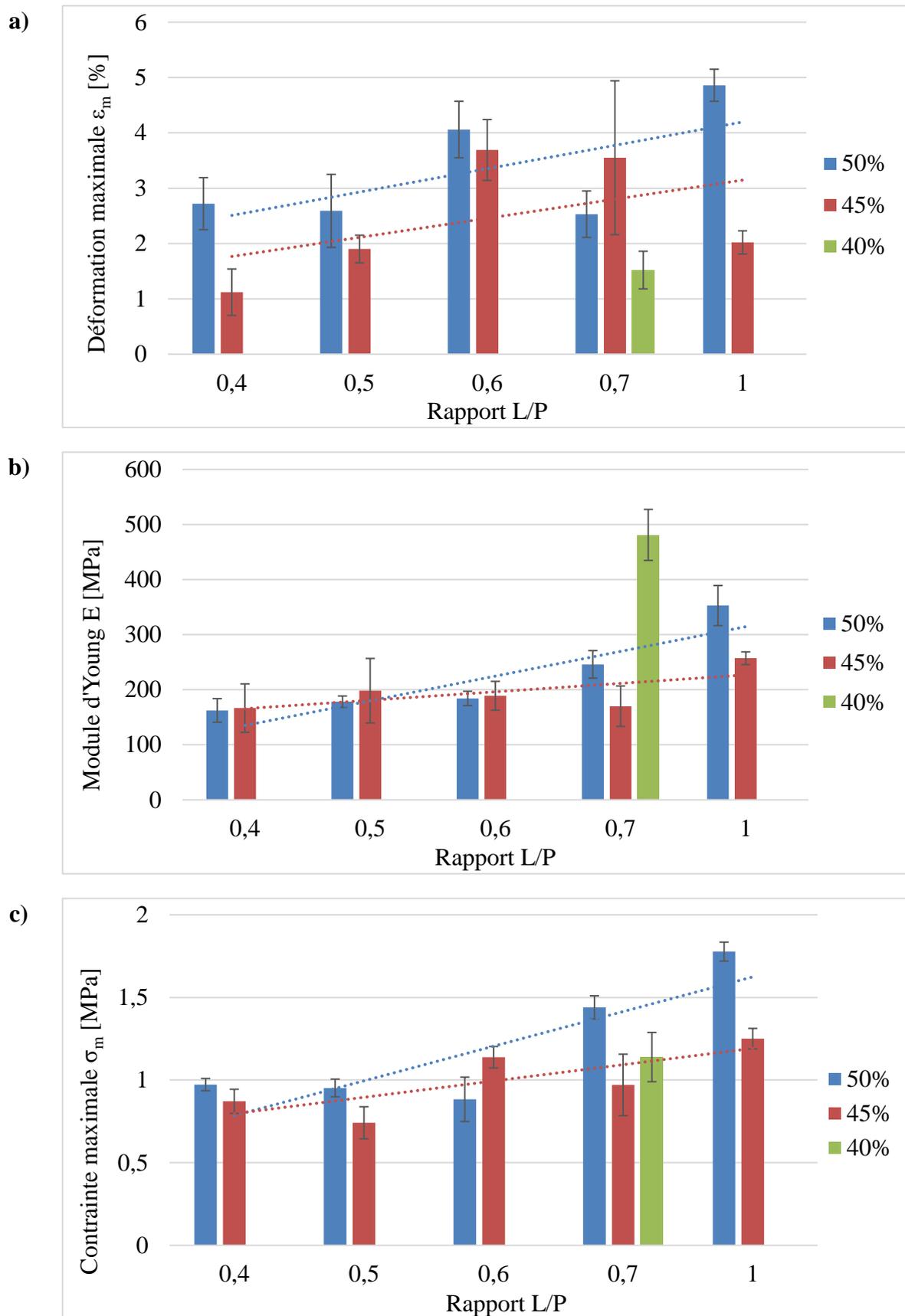


Figure 82. Propriétés mécaniques des bandes crues mesurées par essais de traction : a) déformation maximale  $\epsilon_m$ , b) module d'Young E, et c) contrainte maximale  $\sigma_m$ .

Le rapport L/P et la fraction d'organiques semblent peu influencer la contrainte maximale pour un rapport  $L/P < 0,6$  (Figure 82c). Pour  $L/P > 0,6$ , la contrainte maximale augmente alors lorsque le rapport L/P et/ou la fraction d'organiques augmentent. Par exemple, la contrainte maximale est presque doublée lorsque le rapport L/P augmente de 0,6 à 1 ( $X = 50 \%$  vol.). Ce comportement a déjà été observé [167,168], et il peut être relié au fait que le liant assure la cohésion entre les particules céramiques. Augmenter la quantité de liant (en augmentant X, ou en augmentant L/P) revient donc à améliorer la cohésion entre particules et à augmenter la contrainte maximale pouvant être supportée par les bandes en cru.

### III.4.2.3. Conclusions

Les bandes céramiques obtenues en cru par coulage en bande doivent posséder une tenue mécanique suffisante afin qu'aucun défaut ne soit créé lors de leur séchage, de leur manipulation et de leur transformation (découpe et thermocompression). L'étude des propriétés mécaniques des bandes a montré qu'une attention spécifique doit être portée à la formulation des suspensions. Plus particulièrement, la fraction volumique d'ajouts organiques et le rapport de liant et de plastifiant doivent être maîtrisés afin d'assurer des propriétés mécaniques suffisantes aux bandes crues. Globalement, il semble qu'une fraction d'organiques et un rapport L/P élevés donnent les meilleures propriétés mécaniques (notamment déformation et contrainte maximales). Cependant, dans le but d'élaborer des céramiques transparentes, il convient de limiter le taux d'ajouts organiques, afin de mieux contrôler l'étape de déliantage et de réduire les sources d'impuretés. En cela, il est nécessaire de trouver le meilleur compromis entre propriétés mécaniques suffisantes et fraction d'organiques limitée. Dans le cadre de cette étude, il a été montré que ce compromis peut être déterminé de façon relativement simple en établissant une cartographie de la déformation maximale en fonction du rapport L/P et de la fraction volumique d'organique X (Figure 76). La méthode des cylindres permet d'accéder rapidement à une estimation de la déformation maximale supportée par les bandes crues.

D'après les résultats obtenus, la formulation 40-0,7 serait le meilleur compromis, avec une contrainte maximale de 1,14 MPa et une déformation maximale de 1,5 %, propriétés suffisantes pour que les bandes supportent les manipulations nécessaires pour leur mise en œuvre.

Pour des raisons de facilité de mise en œuvre, le protocole de désagglomération utilisé dans ce paragraphe utilisait le broyage planétaire. Or, pour l'élaboration des céramiques transparentes, la voie de désagglomération par mélangeur tridimensionnel sera utilisée, pour limiter la pollution des suspensions et obtenir un mélange plus homogène. Cette voie induit une granulométrie plus fine du mélange de poudres. Néanmoins, comme observé par Plucknett *et al.* [236], la mise en forme d'une poudre plus fine par coulage en bande conduit à l'élaboration de suspensions contenant plus de liant et de plastifiant. Sur la base de l'évolution des propriétés mécaniques des bandes en cru en fonction des quantités d'ajouts organiques, la formulation des suspensions de coulage en bande a été ajustée pour satisfaire les contraintes liées à une granulométrie de poudre plus fine. De nouvelles bandes ont été

élaborées et leur déformation a été estimée par la méthode des cylindres précédemment utilisée. La Figure 83 montre la nouvelle cartographie de l'élongation maximale  $\epsilon_m$  en fonction de la fraction volumique d'organiques X et du rapport L/P. Les nouveaux domaines de déformation (surfaces pleines) sont décalés vers des fractions d'organiques plus élevées, par rapport aux anciens domaines (surfaces délimitées par des pointillés). Cette évolution est similaire à celle observée par Plucknett *et al.* [236]. Il semble que ces domaines soient aussi décalés vers des rapports L/P plus faibles (augmentation de la quantité de plastifiant). Les paramètres optimaux de formulation pour l'obtention de bandes céramiques par coulage en bande sont résumés dans le Tableau 14. La formulation complète est détaillée dans le Tableau 15.

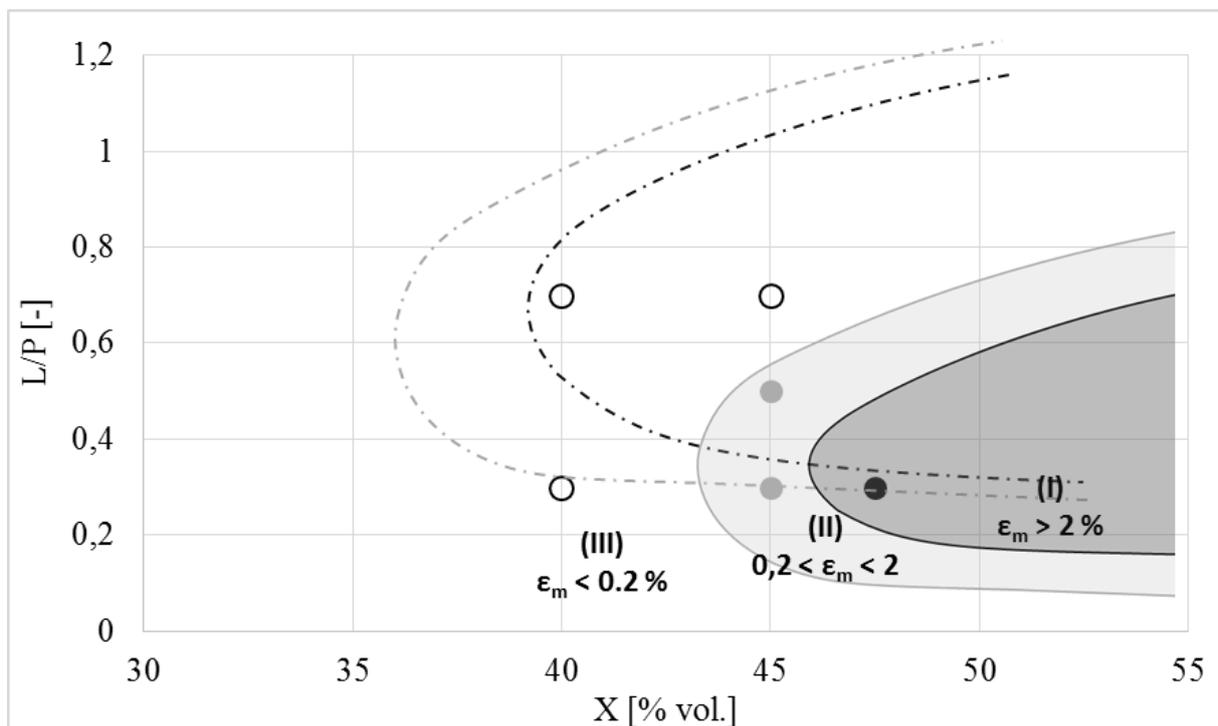


Figure 83. Cartographie de l'élongation maximale  $\epsilon_m$  des bandes crues, pour une désagglomération par mélangeur tridimensionnel. Les surfaces en pointillés représentent les domaines déterminés précédemment pour une désagglomération par broyeur planétaire.

Charge solide [% vol.]	Taux de dispersant [% m.]	Fraction d'ajouts organiques [% vol.]	Rapport volumique de liant et de plastifiant L/P
27,5	3	47,5	0,3

Tableau 14. Paramètres optimaux de la formulation des suspensions pour coulage en bande.

	Poudres	Solvant	Dispersant	Liant	Plastifiant
Pourcentage massique	60,9	25,1	1,8	2,8	9,4
Pourcentage volumique	23,6	55,1	2,2	4,4	14,7

Tableau 15. Formulation détaillée des suspensions de coulage en bande.

### III.4.3. Microstructure des bandes déliantées

La Figure 84 montre la microstructure d'une bande après déliantage à 650 °C. Les poudres d'yttrine et d'alumine apparaissent bien dispersées. La microstructure semble très poreuse, ce qui est en accord avec la densité relative des bandes en cru mesurée précédemment (voisine de 35 %).

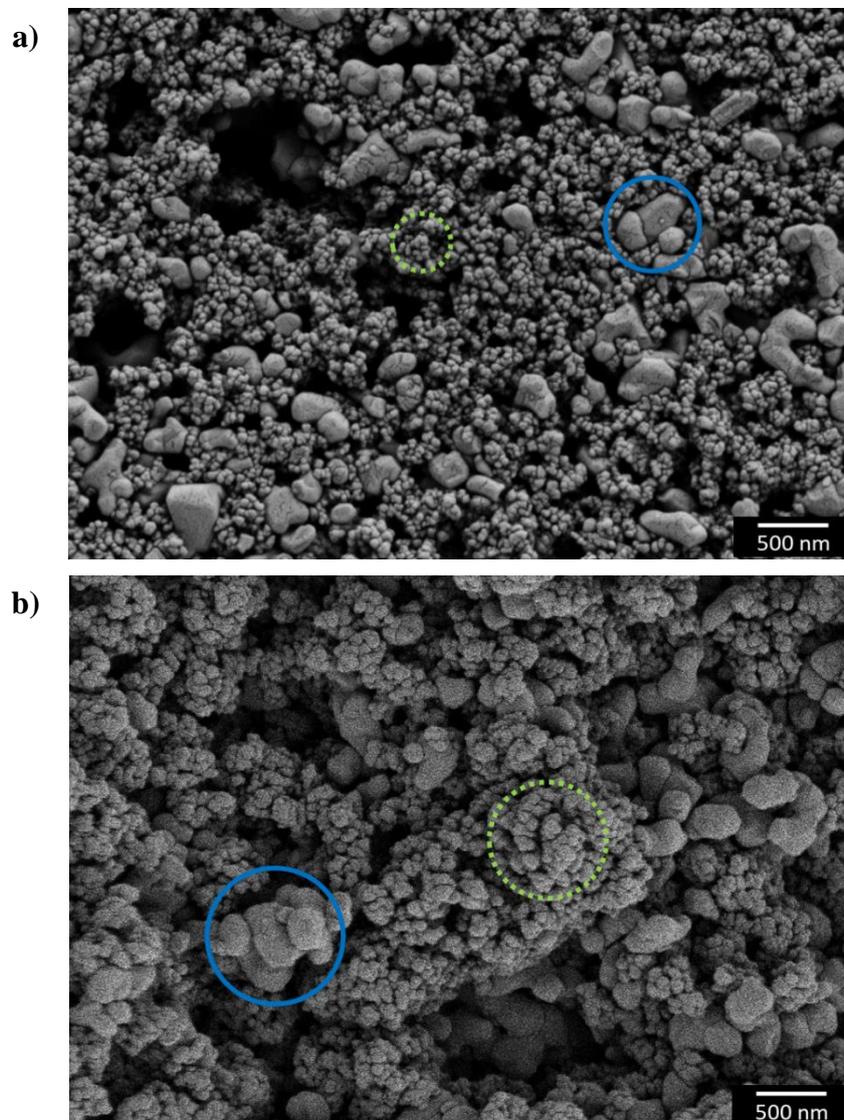


Figure 84. Micrographies MEB-SE d'une bande calcinée à 650 °C : a) surface de la bande ; b) tranche de la bande. L'yttrine est entourée en pointillés verts et l'alumine en bleu.

### III.4.4. Thermocompression

L'étape de thermocompression permet l'élaboration d'échantillons multicouches. Elle consiste à empiler différentes couches dans une matrice et à les assembler en chauffant et en pressant la matrice. Les paramètres de température et de pression doivent être adaptés à la formulation de la suspension de coulage. En effet, la température de thermocompression doit être choisie pour dépasser celle de transition vitreuse de la phase organique, afin que les bandes puissent adhérer intimement entre elles. Cependant, une température trop élevée peut mener à une diminution trop importante de la viscosité de la phase organique et donc à un écoulement de cette dernière dans la matrice de pressage, ce qui n'est pas souhaitable. De plus, il est nécessaire de rester en-dessous de la température de dégradation des organiques.

Deux températures de thermocompression ont été testées : 80 et 95 °C. Le cycle de pression est présenté en Figure 85 : un premier palier de 30 min à 7 MPa permet d'homogénéiser la température de l'échantillon. Ce palier est d'autant plus long que l'échantillon est épais. Un palier de 5 min à 35 MPa est ensuite appliqué, pour presser et faire adhérer les différentes couches de l'échantillon entre elles.

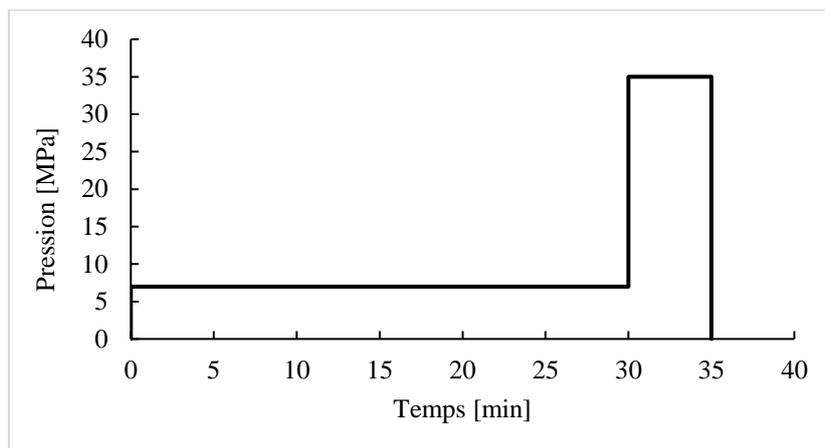


Figure 85. Cycle de pression de thermocompression.

La Figure 86 montre des micrographies optiques comparant la tranche des échantillons thermocompressés à 80 et 95 °C puis frittés. L'échantillon thermocompressé à 80 °C (Figure 86 a) apparaît délaminé après frittage, signe d'une adhésion trop faible entre les différentes couches de l'échantillon. L'échantillon thermocompressé à 95 °C (Figure 86 b) ne montre aucun signe de délamination. Les rayures verticales sont dues au démoulage de l'échantillon après thermocompression.

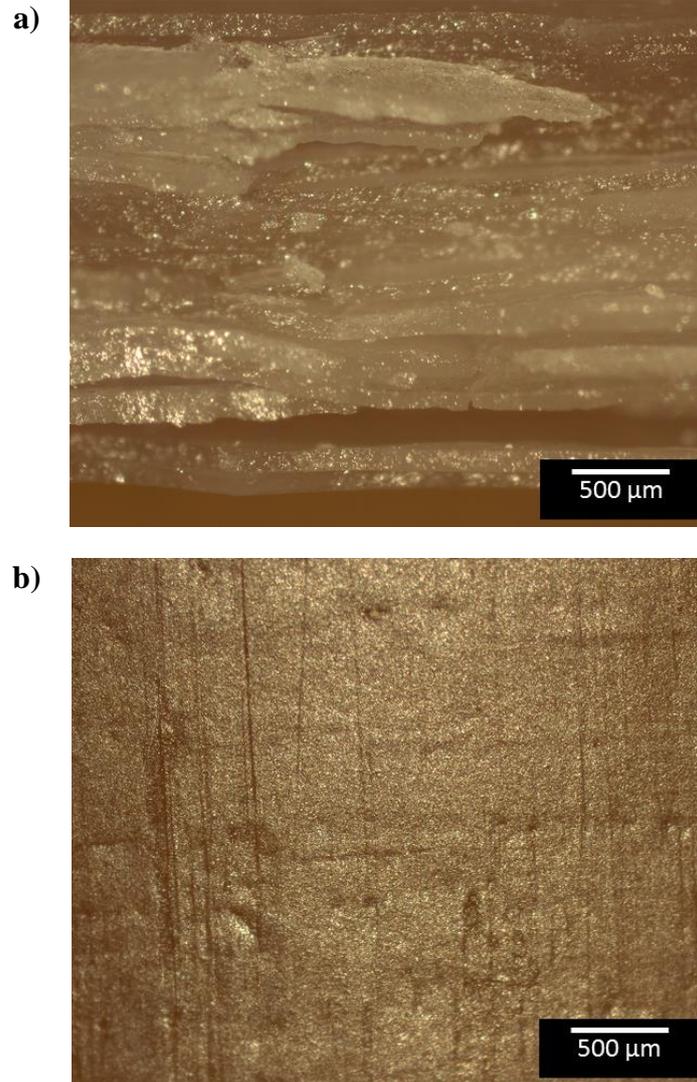


Figure 86. Echantillons frittés après thermocompression à 35 MPa pendant 5 min, et à une température de a) 80 °C, et b) 95 °C.

Après thermocompression à 95 °C et déliantage à 650 °C, l'échantillon a une compacité de  $44 \pm 1$  %. Ainsi, malgré une faible densité des bandes (environ 35 %), l'étape de thermocompression permet d'obtenir un empilement granulaire plus compact. Une observation par MEB d'une coupe polie d'un échantillon multicouche thermocompressé à 95 °C, à une pression de 35 MPa, puis calciné à 1000 °C, est présentée en Figure 87. La microstructure est homogène et aucun défaut n'est observé. Les interfaces entre les différentes couches ne sont pas visibles, montrant que l'étape de thermocompression est bien contrôlée.

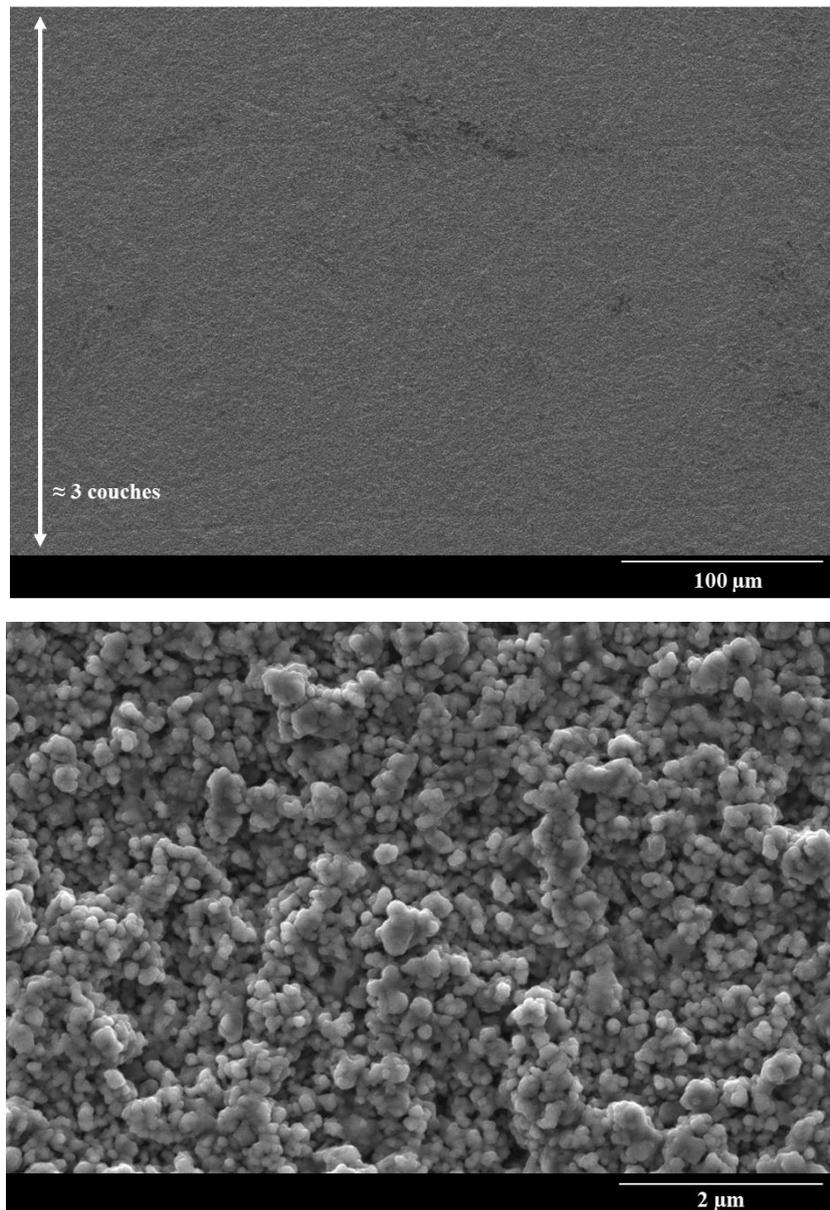


Figure 87. Micrographie MEB d'un échantillon thermocompressé, calciné à 1000 °C.

### III.5. Traitements thermiques

#### III.5.1. Etude du déliantage

La Figure 88 présente les analyses thermiques menées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (TG) pour les différents ajouts organiques utilisés pour l'élaboration des suspensions de coulage en bande ainsi que pour un échantillon de bande crue. Ces analyses ont été réalisées sous air, à une vitesse de montée en température de 5 °C/min, jusqu'à 600 °C. Concernant l'acide para-hydroxybenzoïque (A-PHB, Figure 88 a), il est observé sur le signal DSC un premier pic endothermique à 216 °C qui correspond à un changement de phase (fusion) du composé. D'après les données du fournisseur, le point de fusion est effectivement situé entre 213 et 217 °C. Ce

changement de phase est accompagné d'une forte perte de masse : en effet, la fusion est associée à une décomposition de la molécule [237]. S'ensuit un pic exothermique associé à une perte de masse, entre 240 et 280 °C environ, qui correspond probablement à l'oxydation des résidus carbonés. Aucune perte de masse n'est détectée au-dessus de 500 °C.

Concernant le poly(butyl acrylate) (PBA, Figure 88 a), deux pertes de masses sont visibles : une première perte importante entre 240 et 450 °C environ, puis une seconde entre 450 et 550 °C environ. Masia *et al.* [238] expliquent en fait que le PBA se décomposerait en trois étapes successives :

- (1) la déshydratation des groupements alcools vinyliques à environ 250 °C ;
- (2) l'oxydation avec émission de CO<sub>2</sub> et de butyraldéhyde à environ 350 °C ;
- (3) le dégagement de crotonaldéhyde et autres produits insaturés entre 420 et 500 °C.

La dernière étape de décomposition donne une signature exothermique spécifique sur le signal DSC, entre 440 et 510 °C environ, que l'on retrouve sur l'analyse par DSC de l'échantillon de bande crue (Figure 88 d).

Concernant le phtalate de butyle et de benzyle (BBP, Figure 88 c), une seule perte de masse est visible entre 150 et 290 °C, associée à un large pic exothermique sur le signal DSC.

Les analyses thermiques sur l'échantillon de bande crue (Figure 88 d) sont concordantes avec les résultats précédents : une perte de masse importante est observée entre 160 et 300 °C (élimination de l'A-PHB et du BBP). Toutefois, la décomposition du PBA semble être décalée à plus basses températures (signature exothermique du PBA entre 300 et 400 °C).

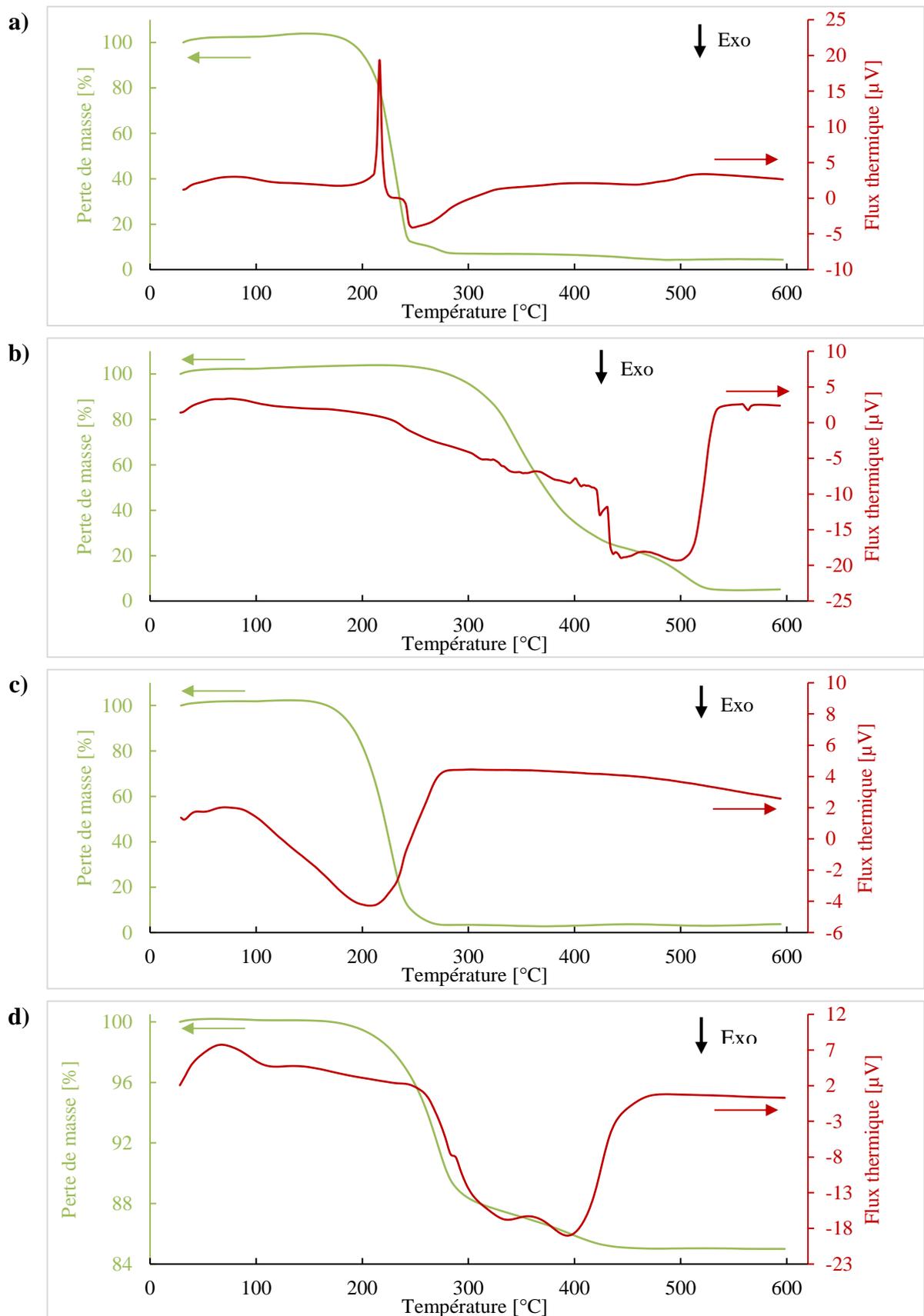


Figure 88. Thermogrammes obtenus par calorimétrie différentielle à balayage et analyse thermogravimétrique : a) de l'A-PHB, b) du PVB, c) du BBP, et d) d'un échantillon de bande crue.

Des analyses complémentaires ont été réalisées pour étudier de possibles effets d'interaction entre le PVB et d'autres constituants, notamment la poudre et le BBP. La Figure 89 présente les analyses thermiques pour :

- le PVB seul ;
- un mélange de PVB et de BBP ;
- un mélange de PVB et de poudre ;
- un échantillon de bande crue.

On retrouve sur le signal DSC de chaque échantillon (Figure 89a) la signature exothermique caractéristique du PVB, précédemment observée. Cette signature est décalée à plus basse température dans le cas de la bande crue et du mélange de PVB et de poudre (*i.e.* 300-450 °C contre 400-550 °C sans poudre). Ceci indique un effet « catalyseur » de la poudre sur la décomposition du PVB lors du traitement thermique sous air. Ce phénomène connu a déjà été observé par Masia *et al.* [238]. L'analyse thermogravimétrique (Figure 89b) est en accord avec les observations précédentes, avec un décalage à de plus basses températures des différentes pertes de masse liées à la décomposition du PVB en présence de poudre. Par ailleurs, nous pouvons observer grâce à l'analyse thermogravimétrique (Figure 89b) un abaissement de la température de décomposition aussi en présence de BBP. Comme expliqué auparavant, le plastifiant a pour effet de réduire la longueur de chaîne du liant. La décomposition en température de ce dernier s'en retrouve facilitée, d'où un abaissement de la température de décomposition du PVB en présence de BBP.

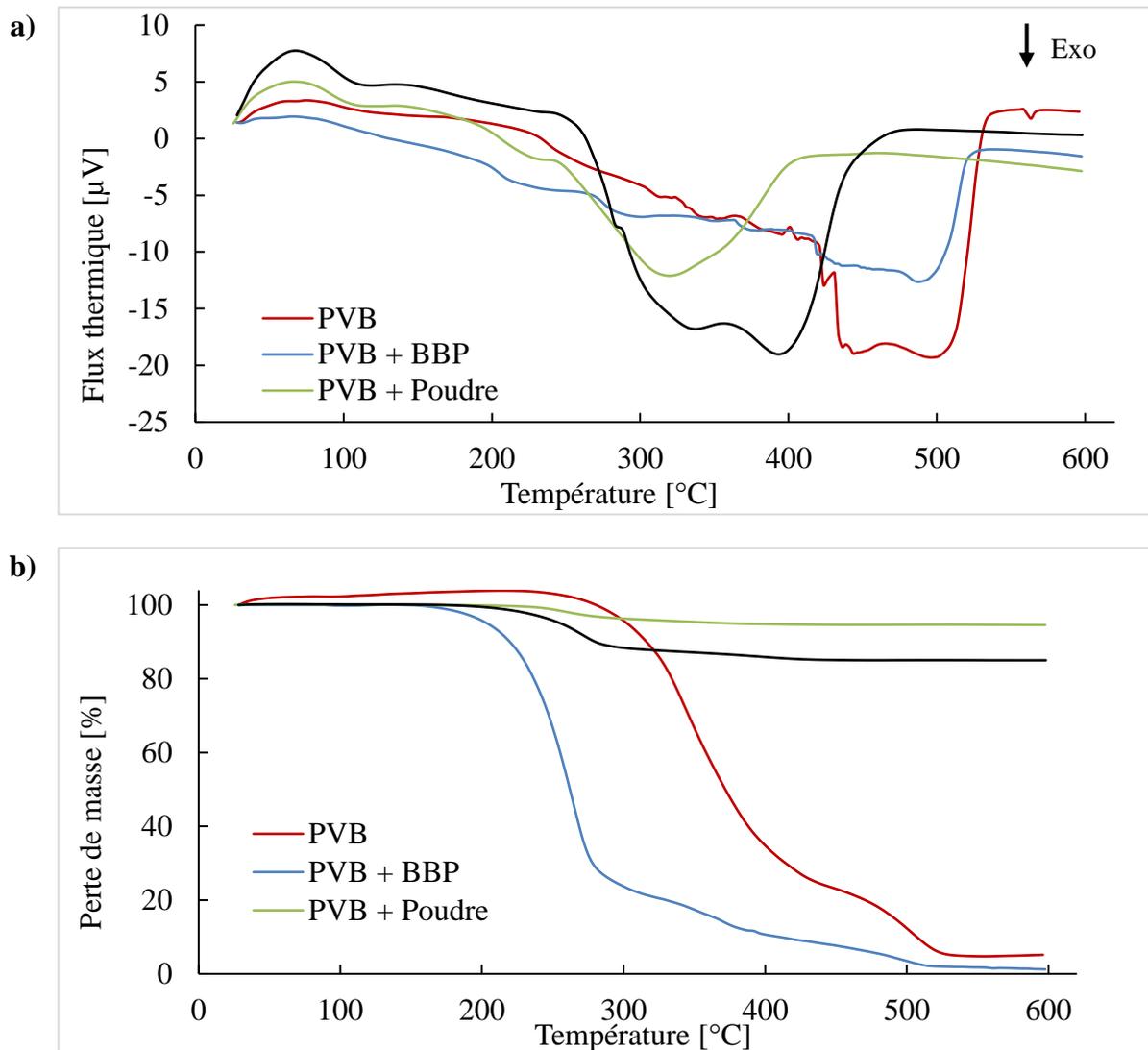


Figure 89. a) Thermogrammes obtenus par calorimétrie différentielle à balayage et b) analyse thermogravimétrique, pour l'étude des interactions entre le liant et le plastifiant ou la poudre.

Il est important de relever que les pertes de masse présentées précédemment (Figure 88 et Figure 89) ne sont pas complètes. En effet, la masse résiduelle (non négligeable) malgré la soustraction d'un blanc indiquerait une dérive de l'appareil. Afin de connaître plus précisément le pourcentage de résidus après calcination pour chaque composé, des mesures de pertes au feu ont été réalisées. Les différents composés (A-PHB, PVB et BBP) ont été traités thermiquement à 600 °C pendant 1 h et à 800 °C pendant 1 h. Les résultats sont reportés dans le Tableau 16. Le BBP s'élimine à 100 %, sans laisser de résidus. L'A-PHB et le PVB laissent 0,15 et 0,07 % de résidus respectivement. Les pertes au feu n'évoluent pas entre 600 et 800 °C.

	Pertes de masse à 600 °C pendant 1 h	Pertes de masse à 800 °C pendant 1 h
A-PHB	99,85 %	99,85 %
PVB	99,93 %	99,93 %
BBP	100 %	100 %

Tableau 16. Pertes de masse des différents additifs organiques lors d'un traitement thermique à 600 °C et à 800 °C.

Les résidus laissés par l'A-PHB et le PVB ont été analysés par EDS (Figure 90). Les éléments détectés dans les deux cas sont du potassium et du soufre. Ces résultats corroborent les analyses chimiques par GDMS présentées précédemment, qui indiquaient la présence de potassium et de soufre dans les échantillons élaborés par coulage en bande et calcinés. Du calcium est aussi détecté dans les résidus, mais sa teneur doit être trop faible pour être mesurée dans les échantillons élaborés.

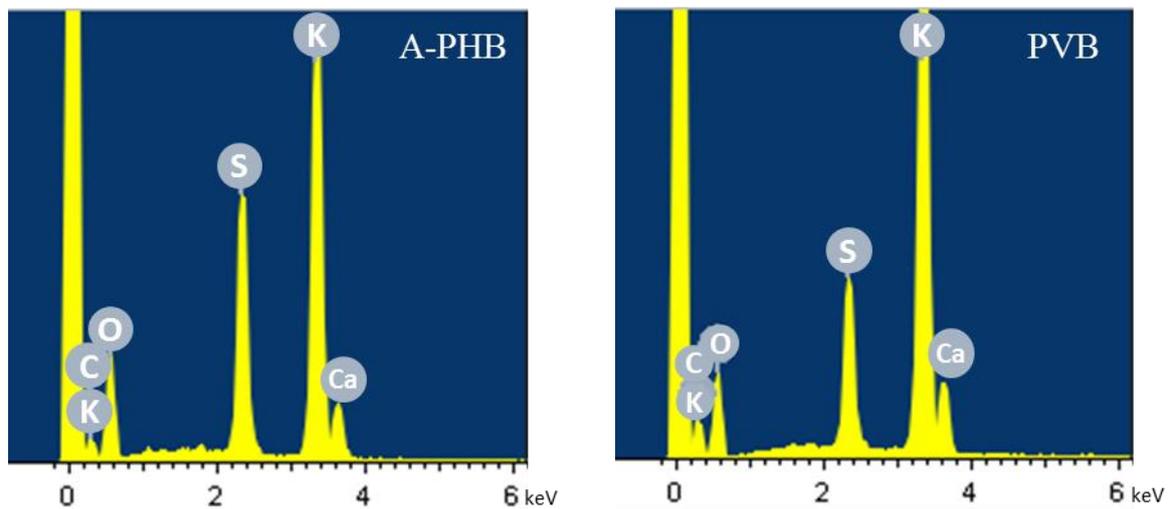


Figure 90. Analyses par EDS sur les résidus laissés par l'A-PHB et le PVB après calcination.

Le procédé de coulage en bande nécessite l'ajout d'organiques en grandes quantités. Pour l'élaboration de céramiques par cette voie, le cycle de déliantage doit donc être bien maîtrisé. Notamment, la vitesse de montée en température doit être la plus lente possible, afin d'éviter la création de défauts par une élimination trop rapide des ajouts. Quant à la température de palier, elle doit être choisie de façon à terminer complètement le déliantage. Dans le cadre de la présente étude, la vitesse de montée en température sera fixée à 0,1 °C/min, jusqu'à une température de 650 °C, qui sera maintenue pendant 1 h.

## III.5.2. Etude du comportement au cours du frittage naturel sous vide

### III.5.2.1. Elaboration des échantillons

Afin d'étudier le comportement au frittage des matériaux élaborés par coulage en bande, des échantillons de YAG ont été fabriqués. Le procédé complet d'élaboration, de la mise en suspension jusqu'au frittage, est décrit ci-après (Figure 92).

- Les poudres d'alumine et d'yttrine ont été mélangées avec le solvant (mélange éthanol absolu 40 %/butanone 60 % vol.) et le dispersant (acide para-hydroxybenzoïque). Comme pour le procédé de coulage sous pression, la poudre d'alumine a été préalablement calcinée à 650 °C pendant 1 h. La charge solide a été fixée à 27,5 %, et le taux de dispersant à 3 % m. La suspension a été désagglomérée pendant 3 h dans un mélangeur tridimensionnel, en utilisant des billes d'alumine de diamètre 2 mm comme intermédiaire de broyage. Puis, le plastifiant et le liant ont été ajoutés ainsi que l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS,  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ). Le TEOS est utilisé en tant qu'ajout de frittage. Celui-ci se décompose en température pour ne laisser que de la silice  $\text{SiO}_2$ , ajout de frittage le plus utilisé pour l'élaboration de céramiques transparentes de YAG. Le TEOS a été ajouté dans les suspensions à hauteur de 0,24 % m. (par rapport à la masse de poudre), équivalant à 0,07 % m. de  $\text{SiO}_2$ . La fraction volumique d'additifs organiques était de 47,5 %, et le rapport volumique de liant et de plastifiant était de 0,3. Cette suspension a été homogénéisée sur un agitateur à rouleaux pendant 20 h, à l'aide de billes d'alumine de 10 mm de diamètre.
- La suspension a été coulée avec les paramètres précédemment définis : hauteur de couteau de 300  $\mu\text{m}$ , vitesse de 0,9 cm/s, soit un gradient de vitesse de 30  $\text{s}^{-1}$ . Le coulage a été réalisé sur une feuille de Mylar (polytéréphtalate d'éthylène). Les bandes ont été séchées dans l'enceinte de coulage, pendant 2 h dans une atmosphère saturée en solvant.
- Après séchage, des disques de 30 mm de diamètre ont été découpés à l'emporte-pièce dans la bande crue (d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ ). 30 disques ont été empilés dans une matrice. L'empilement a été thermocompressé à 95 °C sous une pression uniaxiale de 35 MPa, pendant 5 min, avec un palier préalable de 30 min à 10 bar et 95 °C pour atteindre l'équilibre thermique. Les étapes du procédé sont illustrées en Figure 92.
- La pièce obtenue a été déliantée à 650 °C, pendant 1 h, avec une rampe de montée en température de 0,1 °C/min. Le frittage a ensuite été réalisé dans un four à résistor tungstène, à 1740 °C pendant 20 h, sous vide secondaire.

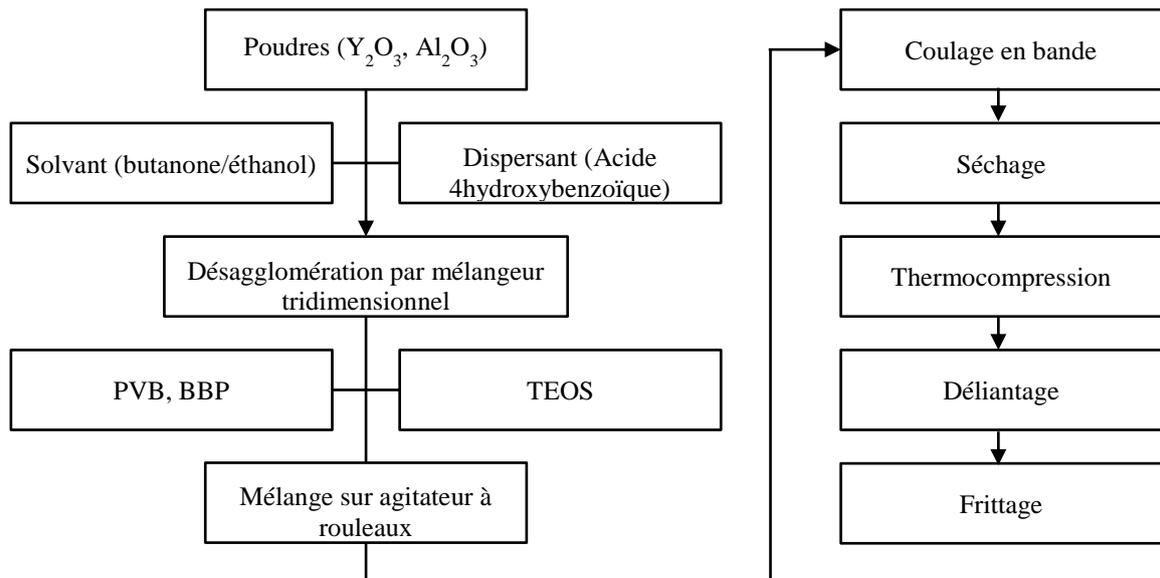


Figure 91. Procédé d'élaboration par coulage en bande des céramiques de YAG:Nd.

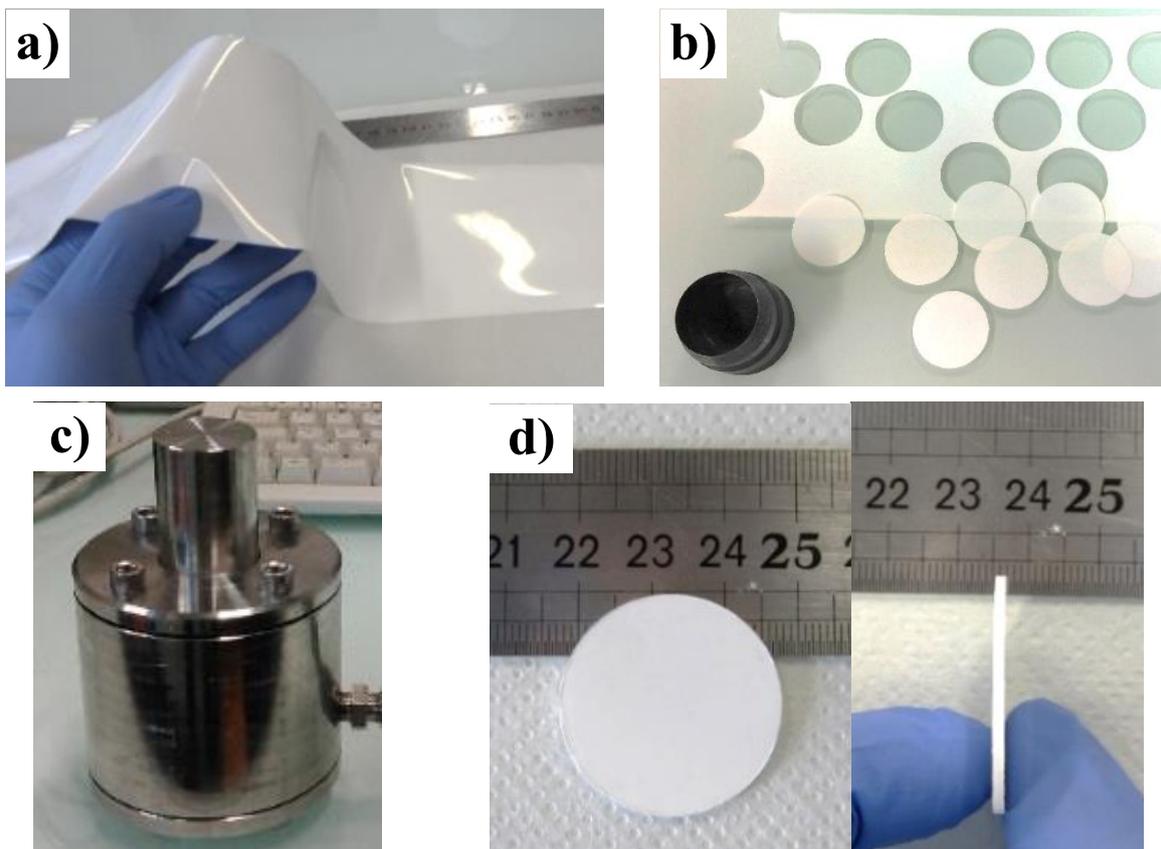


Figure 92. Photographies illustrant le procédé de coulage en bande : a) bande crue après séchage, b) découpe des empiècements dans une bande crue, c) matrice de thermocompression, d) échantillon thermocompressé (20 couches).

### III.5.2.2. Etude du frittage réactif

A partir des poudres d'yttrine et d'alumine, plusieurs réactions solide-solide successives se produisent pour obtenir la phase YAG, qui finalement densifie à haute température. Cette séquence de réactions et de densification peut être analysée par dilatométrie. Ces analyses ont été réalisées sur un mélange stœchiométrique d'alumine et d'yttrine mis en forme par coulage en bande et par coulage sous pression. Un taux de 0,07 % m. de silice a été ajouté comme aide au frittage dans la céramique mise en forme par coulage sous pression. Dans le cas de la mise en forme par coulage en bande, l'équivalent en TEOS (soit 0,24 % m.) a été ajouté.

La Figure 93 présente l'évolution du retrait et de la vitesse de retrait en fonction de la température pour les deux échantillons élaborés. Dans les deux cas, plusieurs domaines de température peuvent être délimités sur les courbes dilatométriques de la Figure 93, en accord avec de précédentes études [18,60,62,109]. Un premier domaine sans variation de dimensions de l'échantillon, entre 900 et 1000 °C environ, correspond à la formation de la phase monoclinique YAM ( $Y_4Al_2O_9$ ), par la réaction suivante :



Un deuxième domaine entre 1000 et 1300 °C environ montre un retrait d'approximativement 10 %, se rapportant à la formation la phase pérovskite YAP ( $YAlO_3$ ), par la réaction entre la phase YAM et l'alumine :



Le retrait observé lors de cette réaction est dû à la densité plus élevée de la phase YAP formée, par rapport à la phase YAM initiale. La phase YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) se forme ensuite entre 1300 et 1400 °C environ, par réaction entre la phase YAP et l'alumine restante :



Finalement, une augmentation de la vitesse de retrait est à nouveau observée, à partir de 1400 °C, et jusqu'à une température d'environ 1700 °C. Ce quatrième domaine correspond à la densification de la phase YAG.

Concernant la réaction de formation du YAP, la vitesse de retrait est maximale à 1250 °C dans le cas d'une céramique élaborée par coulage en bande, contre 1238 °C dans le cas d'une céramique élaborée par coulage sous pression, soit un écart de 12 °C. Concernant la densification du YAG, la vitesse de retrait est maximale à 1684 °C et 1608 °C pour une céramique élaborée par coulage en bande et par coulage sous pression respectivement, soit un écart de 76 °C. La diminution des températures caractéristiques dans le cas d'une céramique élaborée par coulage sous pression peut être reliée à une compacité plus importante. La compacité est de  $44,0 \pm 1,0$  %, et de  $53,0 \pm 0,8$  % pour une pièce crue mise en forme par coulage en bande et par coulage sous pression, respectivement. Or, L. Chrétien [198]

a montré qu'une compacité plus élevée permet effectivement de réduire les températures de formation du YAP et de densification du YAG.

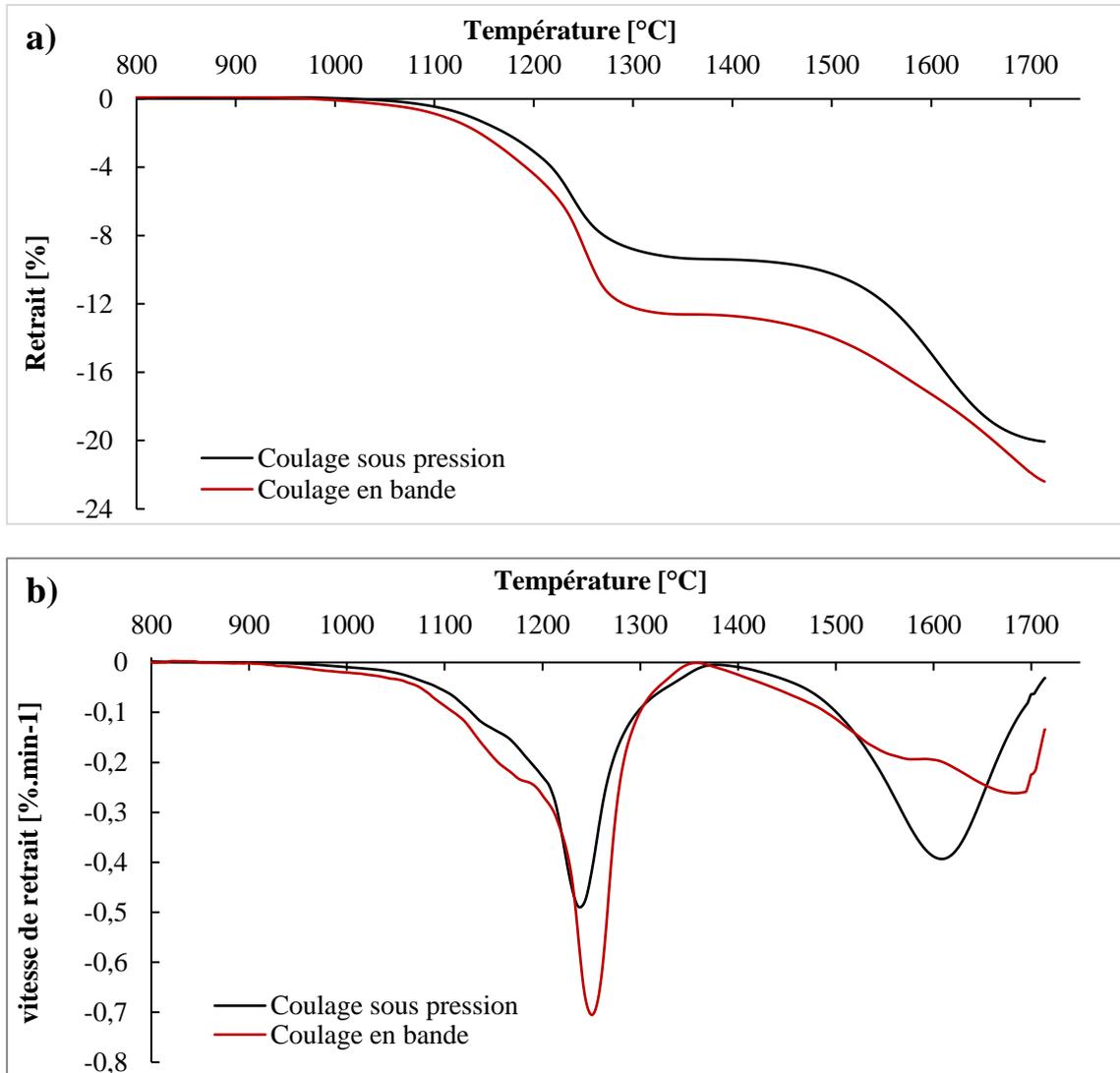
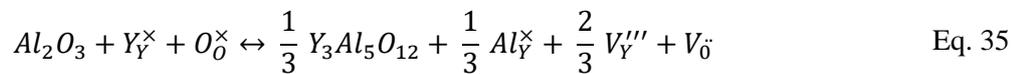


Figure 93. Comparaison du comportement à haute température de céramiques de YAG élaborées par coulage sous pression ou par coulage en bande : a) retrait relatif et b) vitesse de retrait, en fonction de la température.

### III.5.2.3. Analyses microstructurales

La Figure 94 montre la micrographie MEB d'un échantillon fritté pendant 20 h à 1740 °C. La taille moyenne des grains est de  $8,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . La microstructure présente des pores intragranulaires (Figure 94 flèche noire), ainsi que des phases secondaires intra- et intergranulaires (Figure 94 flèche blanche). Des analyses chimiques par EDS ont permis de confirmer que ces phases sont riches en alumine. Cette microstructure est donc différente de celle observée dans le chapitre précédent, pour des céramiques élaborées par coulage sous pression dont la microstructure présente à cœur une taille de grains de

$6,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , sans phase secondaire, et avec des pores intergranulaires. La présence d'un grossissement granulaire et le caractère intragranulaire des pores peuvent être expliqués notamment par la présence des phases secondaires d'alumine. En effet, comme décrit par L. Bonnet dans ses travaux de thèse [18], l'alumine excédentaire peut conduire à la formation de lacunes d'yttrium par l'équation suivante :



Or, dans le cas du YAG, la densification est limitée par la diffusion des terres rares (yttrium et le cas échéant, terres rares dopantes) [34,35]. La création de lacunes sur le sous-réseau de l'yttrium conduisant logiquement à une augmentation de sa vitesse de diffusion, les cinétiques de densification et de grossissement granulaire s'en voient améliorées [18].

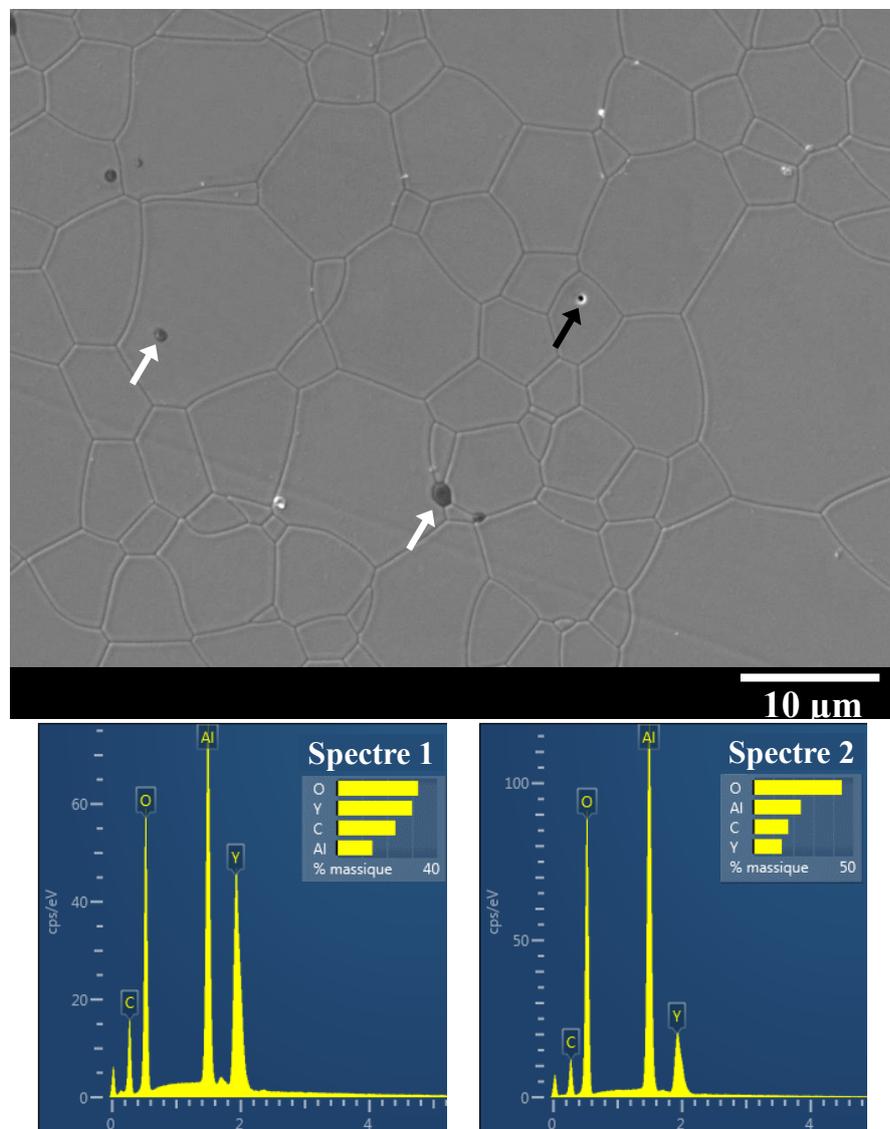


Figure 94. Micrographie MEB d'une céramique de YAG élaborée par coulage en bande, et les spectres EDS associés. Le spectre 1 correspond à un pointé dans un grain de YAG, le spectre 2 correspond à un pointé dans une phase secondaire.

A partir des analyses d'images et par la relation de Delesse précédemment citée (cf. paragraphe II.3), il est possible d'estimer la fraction volumique de la phase secondaire riche en alumine  $V_{Al_2O_3}$  présente dans le matériau. La fraction volumique déterminée à partir des micrographies de l'échantillon caractérisé ici est de 0,25 % vol. Cet écart à la stœchiométrie du YAG dans le matériau final pourrait être lié à une mauvaise stabilisation de l'alumine dans les suspensions qui créerait des hétérogénéités de composition dans les bandes élaborées, ou à une contamination des suspensions par les billes de broyage (en alumine) par exemple.

#### III.5.2.4. Caractérisations optiques

L. Bonnet a démontré dans ses travaux de thèse que de faibles teneurs en phases secondaires d'alumine affectent fortement les propriétés optiques des céramiques de YAG:Nd [18]. Ses céramiques contenant 0,33 % de phases d'alumine (rapport Y/Al de 0,5960) montraient une transmittance d'environ 56 % et 18 % à 1064 nm et 400 nm respectivement, pour une épaisseur de 1,2 mm. Le spectre de transmission de l'échantillon élaboré par coulage en bande est présenté à la Figure 95. La transmittance est de 56,1 % et 17,7 % à 1064 et 400 nm respectivement pour une épaisseur de 1,2 mm. Les valeurs sont donc similaires à celles mesurées par L. Bonnet. Cependant, la teneur en phases d'alumine de l'échantillon élaboré par coulage en bande est inférieure à celle de l'échantillon élaboré par L. Bonnet (0,25 % et 0,33 % respectivement). La transmittance mesurée dans notre cas devrait donc être supérieure. Les propriétés optiques mesurées ici sont affectées en plus par la présence de porosité résiduelle, qui n'avait pas été détectée dans les échantillons caractérisés par L. Bonnet.

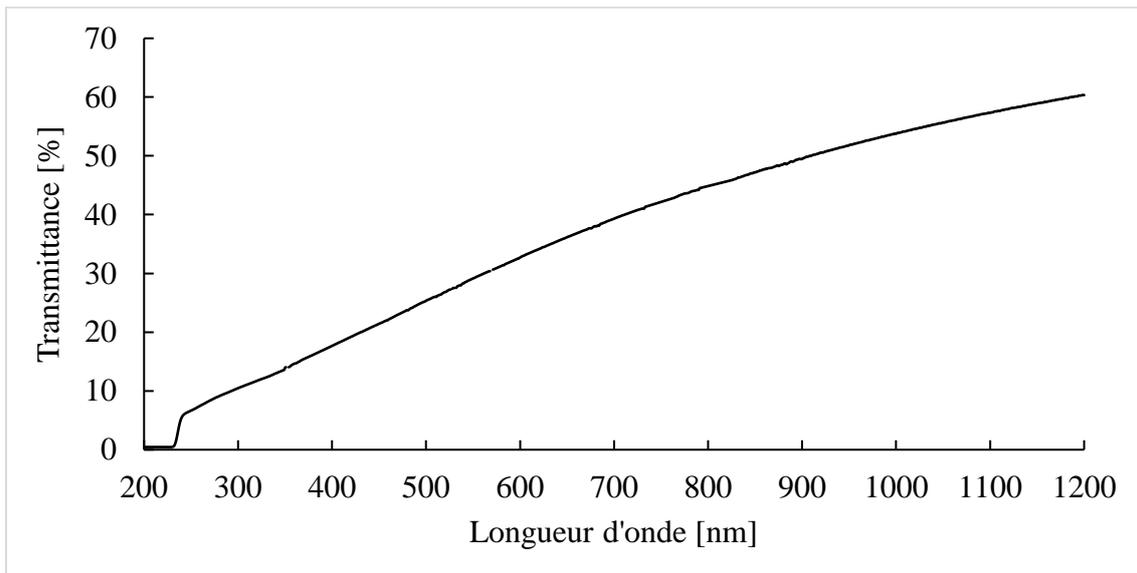


Figure 95. Spectre de transmission d'une céramique de YAG élaborée par coulage en bande (épaisseur de 1,2 mm).

### III.5.2.5. Conclusions

Le procédé de coulage en bande développé a permis l'élaboration de bandes céramiques de bonne qualité avec une quantité d'additifs limitée au minimum nécessaire. Ces bandes ont pu être empilées et thermocompressées pour former des céramiques massives homogènes en composition. Le déliantage et le frittage de ces pièces a pu être mené sans induire de délamination entre les différentes bandes. Malgré la présence de phases secondaires et de pores, des céramiques transparentes de YAG ont été obtenues. Le coulage en bande apparaît donc comme un procédé adapté pour la mise en forme de céramiques transparentes multicouches. Ainsi, le paragraphe suivant visera à appliquer le procédé développé à l'élaboration de céramiques multicouches présentant des discontinuités de composition, plus précisément en termes de dopage en néodyme.

### III.6. Application à l'élaboration d'une céramique transparente à architecture « guide d'onde »

L'architecture visée après frittage est présentée à la Figure 96. Elle est composée de trois couches : une couche centrale de YAG:Nd dopé à 1 % at. située entre deux couches de YAG non dopé. Pour l'élaboration de ce composite, deux types de suspensions ont donc été préparées :

- une suspension de poudres d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ , mélangées dans des proportions respectant la stœchiométrie  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) ;
- une suspension de poudres d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , mélangées dans des proportions respectant la stœchiométrie  $\text{Y}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG:Nd 1 % at.).

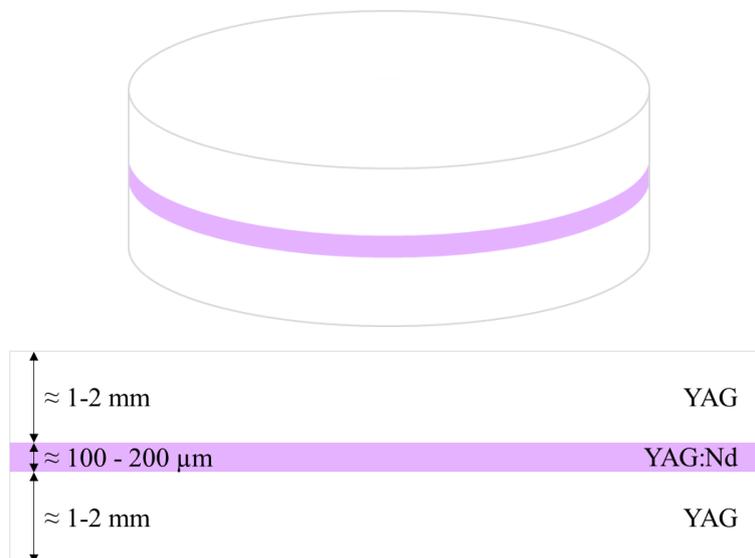


Figure 96. Schéma de l'architecture guide d'onde après frittage.

Le nombre de couches dopées à empiler afin d'obtenir une couche finale d'environ 100 μm peut être estimé en utilisant l'équation reliant le retrait isotrope et la densité relative de l'échantillon [239] :

$$\rho_f = \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{L_0 - L_f}{L_0}\right)^3} \quad \text{Eq. 36}$$

$$L_0 = L_f \left(\frac{\rho_f}{\rho_0}\right)^{1/3} \quad \text{Eq. 37}$$

avec  $\rho_0$  et  $\rho_f$  la densité relative initiale et finale du matériau respectivement, et  $L_0$  et  $L_f$  la longueur initiale et finale de l'échantillon, qui correspondra dans notre cas à l'épaisseur initiale et finale de l'empilement de la couche dopée, respectivement. En prenant la densité relative initiale des bandes (environ 35 %), et une densité relative finale de 100 %, une épaisseur de bandes crues de 142  $\mu\text{m}$  est nécessaire pour atteindre une épaisseur finale de 100  $\mu\text{m}$ . Des bandes crues de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur environ sont élaborées par le procédé de coulage en bande développé ici. Nous avons choisi d'élaborer un guide d'onde avec une épaisseur de couche dopée un peu plus épaisse, en empilant 2 bandes crues. D'après l'Eq. 37, l'épaisseur finale de la couche dopée (après frittage) serait donc de 140  $\mu\text{m}$  environ. Quant aux couches non dopées, elles seront constituées de 20 bandes chacune. L'architecture en cru du guide d'onde est résumée en Figure 97.

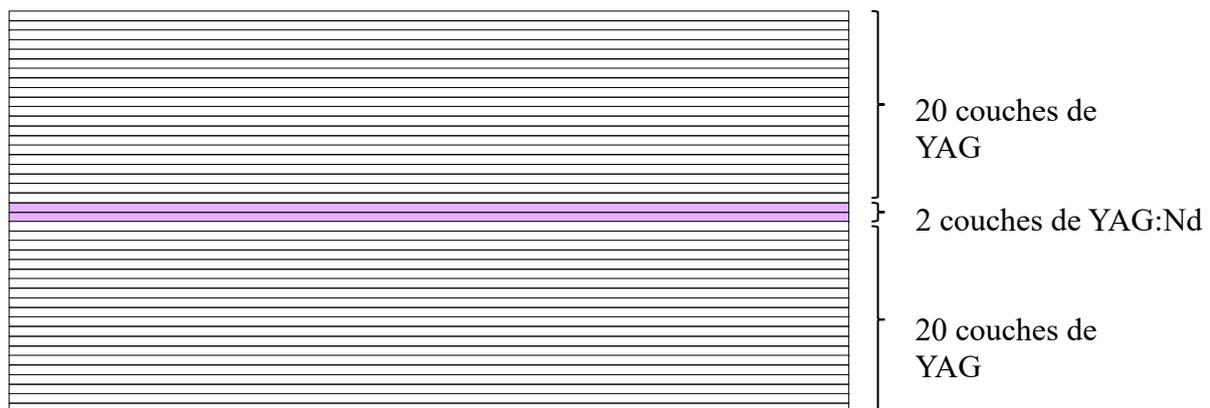


Figure 97. Schéma de l'architecture guide d'onde en cru.

### III.6.1. Effet de $\text{Nd}_2\text{O}_3$ sur les propriétés des suspensions

Afin de vérifier que l'ajout d'oxyde de néodyme ne modifie pas les propriétés des suspensions, l'effet de la poudre de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  sur la granulométrie et la viscosité des suspensions a été étudié. Une suspension S3 a été élaborée, avec un mélange  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$  respectant la stœchiométrie YAG:Nd 1 % at. ( $\text{Y}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). En dehors de l'ajout d'oxyde de néodyme, la suspension S3 est identique à la suspension S2 (voir paragraphe III.3.2.3). La répartition granulométrique de la suspension S2 (non dopée) et celle de la suspension S3 (dopée) sont comparées en Figure 98. La viscosité en fonction du gradient de vitesse est aussi comparée pour les deux suspensions, en Figure 99. Aucune variation notable

de ces propriétés n'est observée entre la suspension dopée ou non dopée. Elles pourront donc être coulées dans les mêmes conditions, sans affecter les propriétés des bandes crues résultantes.

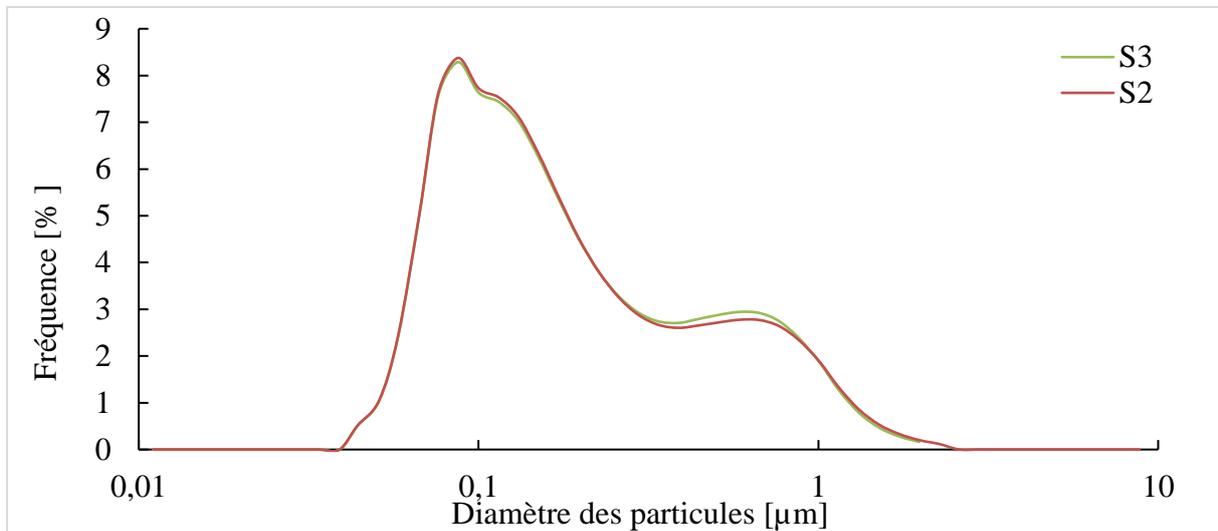


Figure 98. Distribution volumique de la taille des particules dans des suspensions sans (S2) et avec (S3) oxyde de néodyme Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

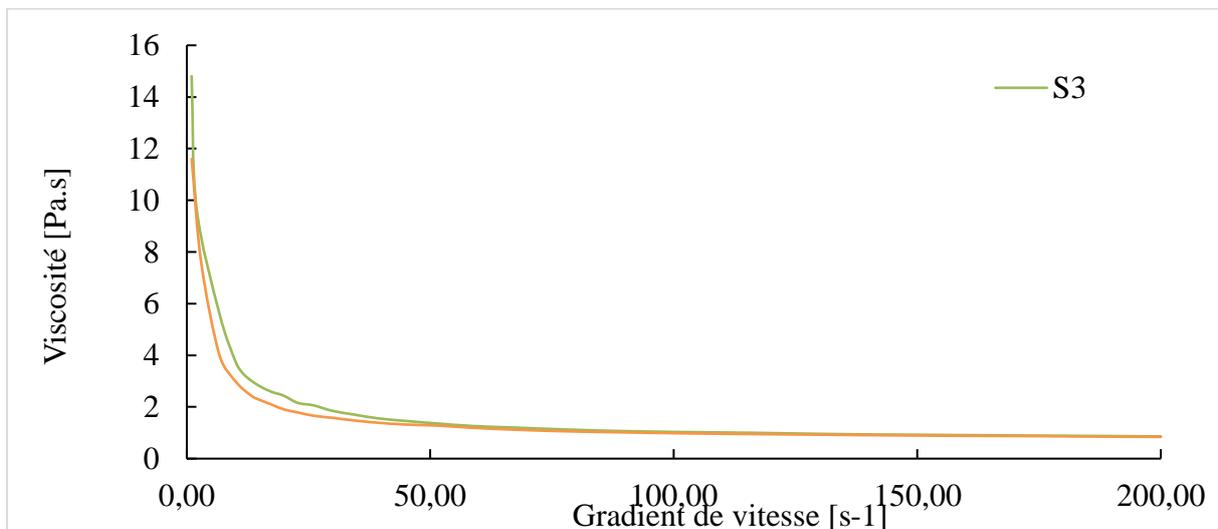


Figure 99. Viscosité en fonction du gradient de vitesse pour les suspensions sans (S2) et avec (S3) Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### III.6.2. Effet de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la densification

L'une des problématiques liées à l'élaboration d'une céramique composite concerne le co-frittage des différentes couches de la céramique (couches dopée et non dopée). Il est en effet important que les différentes couches densifient de façon relativement homogène et isotrope, afin d'éviter l'apparition de contraintes et potentiellement de fissures entre les couches. L'effet de l'oxyde de néodyme Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la

densification des céramiques mises en forme par coulage en bande a été étudié. Deux échantillons ont été élaborés par empilement de 40 couches : un échantillon de YAG non dopé, et un échantillon de YAG dopé à 1 % at. en  $\text{Nd}^{3+}$ . Une analyse dilatométrique a été menée sur chaque échantillon. Les résultats sont présentés en Figure 100. L'allure et les températures caractéristiques des courbes sont identiques. Le premier retrait lié à la formation de la phase YAP intervient à la même température de 1250 °C, et la vitesse de densification de la phase YAG est maximale pour une température d'environ 1680 °C dans les deux cas. Le co-frittage des couches dopées et non dopées ne devrait a priori pas être problématique.

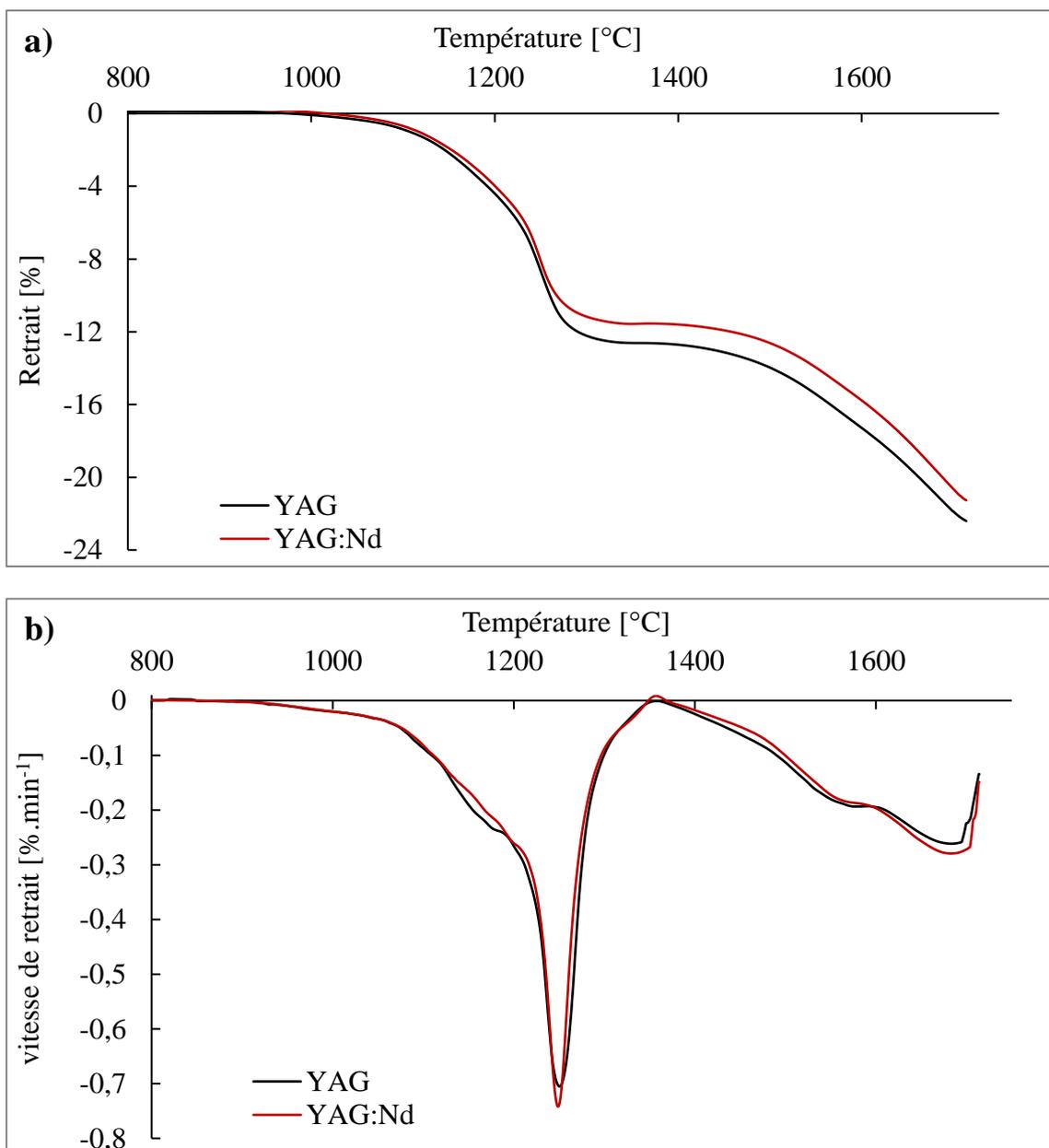


Figure 100. Comparaison du comportement à haute température de céramiques de YAG et de YAG:Nd élaborées par coulage en bande : a) retrait relatif et b) vitesse de retrait, en fonction de la température.

### III.6.3. Elaboration du guide d'onde

A partir des deux suspensions élaborées (l'une non dopée, et l'autre dopée en néodyme), deux bandes céramiques ont été coulées. Des disques de 30 mm de diamètre ont été découpés à l'emporte-pièce dans chacune des bandes (d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ ). 42 disques ont été empilés dans une matrice, selon la séquence suivante : 20 disques non dopés, 2 disques dopés en  $\text{Nd}^{3+}$ , 20 disques non dopés. L'empilement a été thermocompressé à 95 °C sous une pression uniaxiale de 35 MPa, pendant 5 min, avec un palier préalable de 30 min à 10 bar et 95 °C pour atteindre l'équilibre thermique. L'échantillon obtenu a été délianté à 650 °C sous air pendant 1 h, puis fritté à 1740 °C sous vide pendant 20 h.

### III.6.4. Caractérisation du guide d'onde

#### III.6.4.1. Caractérisations microstructurales

Après frittage, l'échantillon céramique obtenu est transparent (Figure 101a). La Figure 101b montre la section transversale de l'échantillon composite fritté, où la couche centrale dopée en  $\text{Nd}^{3+}$  peut être observée. Cette couche est visible aussi par observation MEB en électrons rétro-diffusés (BSE) (Figure 101c). Son épaisseur est d'environ 135  $\mu\text{m}$ , pour une épaisseur en cru de 200  $\mu\text{m}$  (2 couches de 100  $\mu\text{m}$ ). Cette épaisseur est en accord aux incertitudes de mesure près avec l'épaisseur de 142  $\mu\text{m}$ , calculée à partir de l'Eq. 37. Le co-frittage des couches dopée et non dopées n'a induit aucune fissure ou délamination à leurs interfaces.

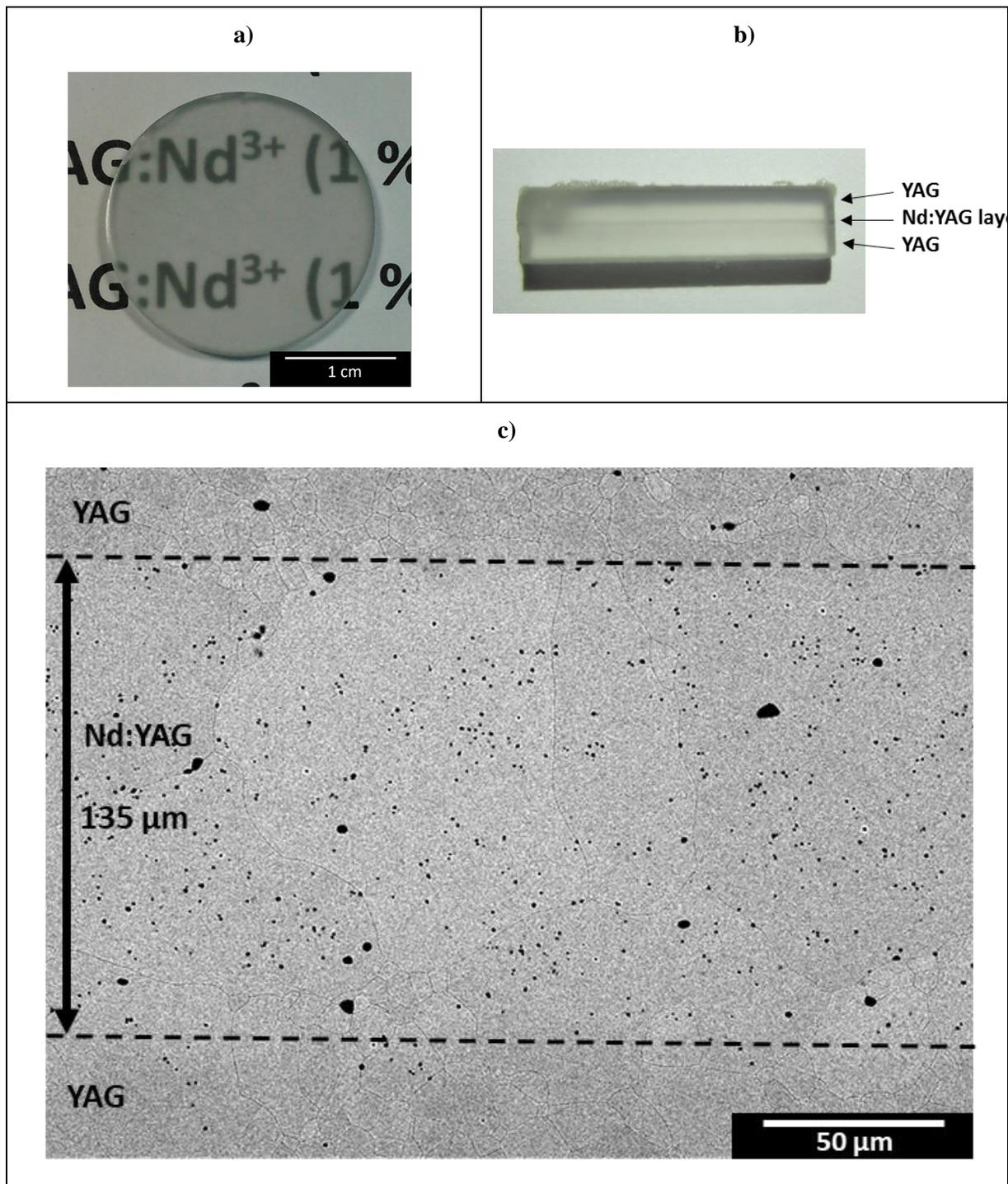


Figure 101. a) Photographie de l'échantillon multicouche fritté, b) Photographie de la section transverse de l'échantillon, et c) Micrographie par MEB (BSE) des interfaces YAG/YAG:Nd/YAG dans l'échantillon fritté.

La Figure 102 compare la microstructure de la couche dopée et celle de la couche non dopée. Des phases secondaires résiduelles d'alumine sont observables dans les deux couches. La taille de grains moyenne est de 8,7 μm dans la couche non dopée, et de 86,0 μm dans la couche dopée. La microstructure est homogène dans la couche non dopée, alors que le grossissement granulaire est exagéré dans la couche

dopée, avec des grains dépassant 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. Des pores intragranulaires sont présents en plus grand nombre dans la couche dopée (Figure 102b, flèches noires). Cette porosité est liée au grossissement anormal des grains, qui conduit à la séparation joints de grains/pores [239].

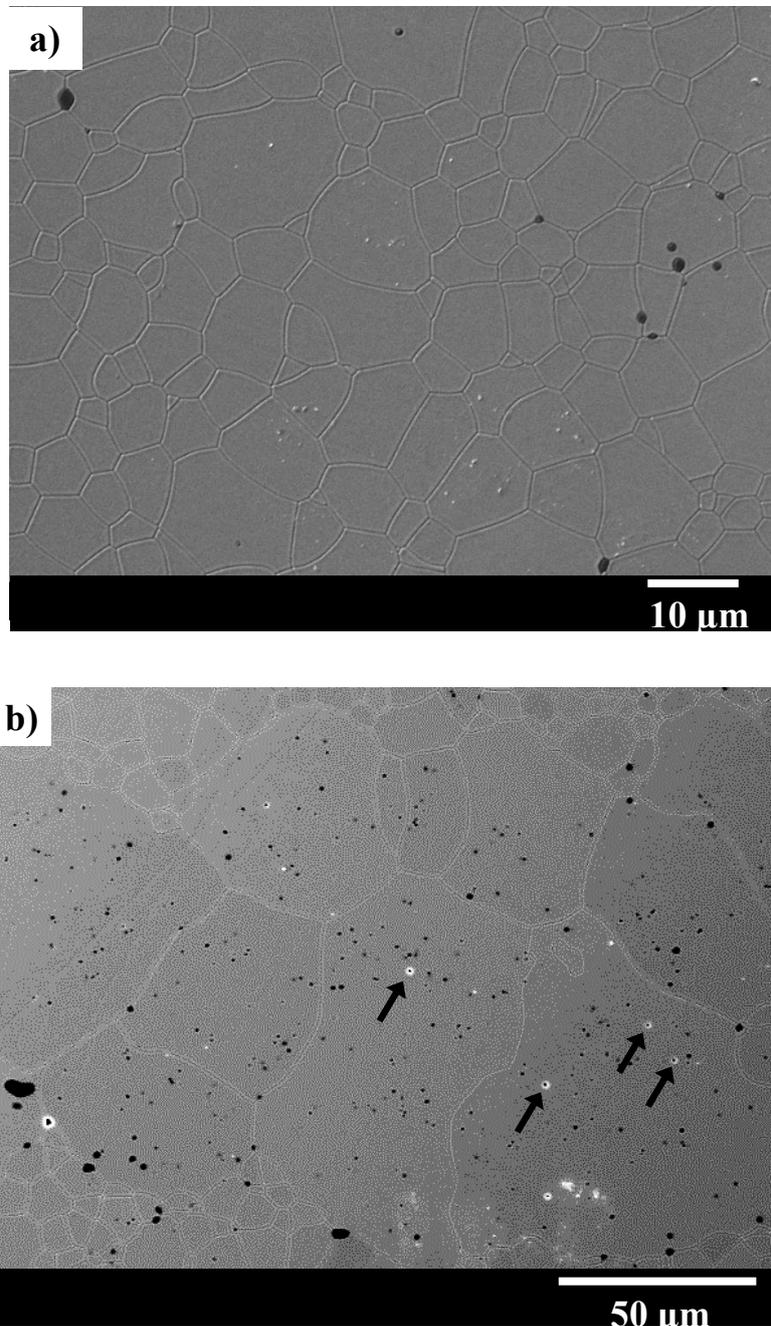


Figure 102. Micrographies MEB (BSE) des microstructures : a) de la couche non dopée ; b) de la couche dopée.

#### III.6.4.2. Caractérisation du gradient de dopage

La Figure 103 montre l'image de la section du multicouche réalisée par microscopie en fluorescence (Alain Brenier, ILM, Lyon) sous excitation à 808 nm, avec détection à 1064 nm (émission

caractéristique de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ ). Elle permet de montrer la répartition du néodyme avec une concentration maximale dans la couche centrale de l'échantillon comme attendu.

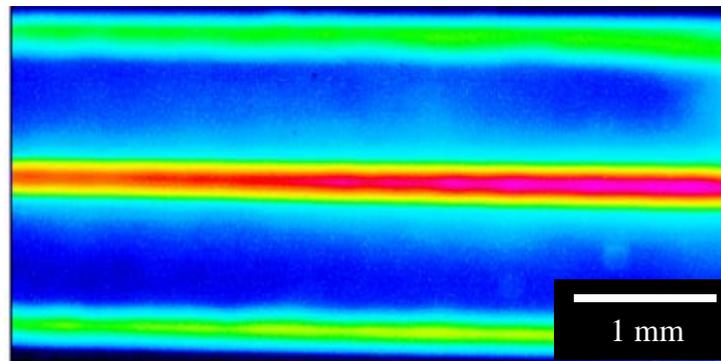


Figure 103. Image de la section transversale du composite YAG/YAG:Nd/YAG obtenue par microscopie en fluorescence, sous excitation à 808 nm et détection à 1064 nm.

La répartition en  $\text{Nd}^{3+}$  au sein du composite a été caractérisée de façon quantitative par analyse par microsonde électronique (Eric Leroy, ICMPE, Thiais) selon le schéma présenté en Figure 104 a. La concentration en  $\text{Nd}^{3+}$  a été mesurée sur 151 lignes parallèles à la couche dopée et espacées de 2  $\mu\text{m}$ . Chaque ligne est constituée de 16 points espacés de 2  $\mu\text{m}$ , soit une ligne de 30  $\mu\text{m}$ . La cartographie de la concentration en  $\text{Nd}^{3+}$  obtenue est présentée à la Figure 104 b. La concentration en  $\text{Nd}^{3+}$  est donnée en pourcentage atomique par rapport à l'ion yttrium  $\text{Y}^{3+}$ . Des hétérogénéités de concentration sont observables, principalement aux alentours des deux interfaces entre la partie dopée et les zones non dopées. Ces hétérogénéités sont certainement dues à la diffusion préférentielle du néodyme aux joints de grains comme observé dans de précédents travaux [108,195]. La diffusion plus rapide aux joints de grains conduit en effet à une déplétion ou au contraire à un enrichissement du néodyme à leur proximité dans la zone initialement dopée ou non dopée, respectivement.

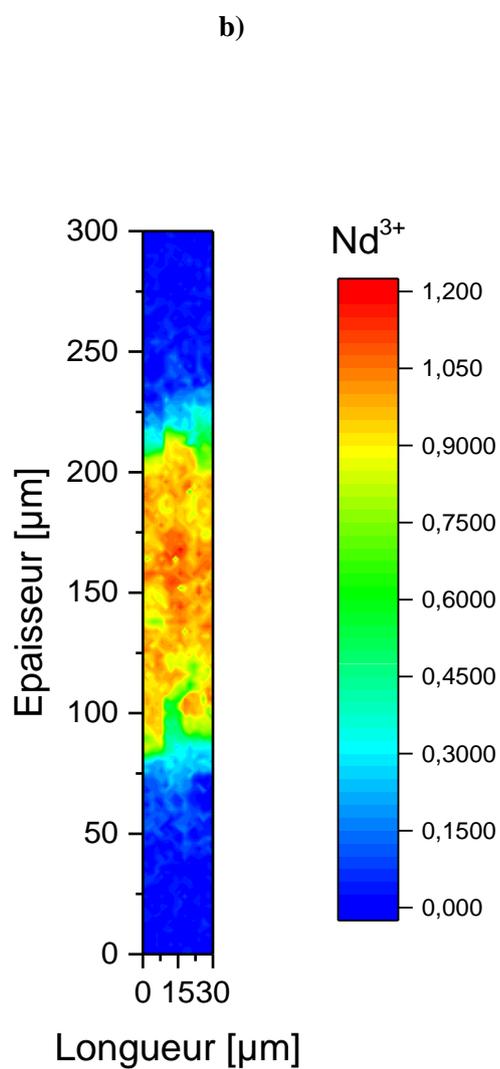
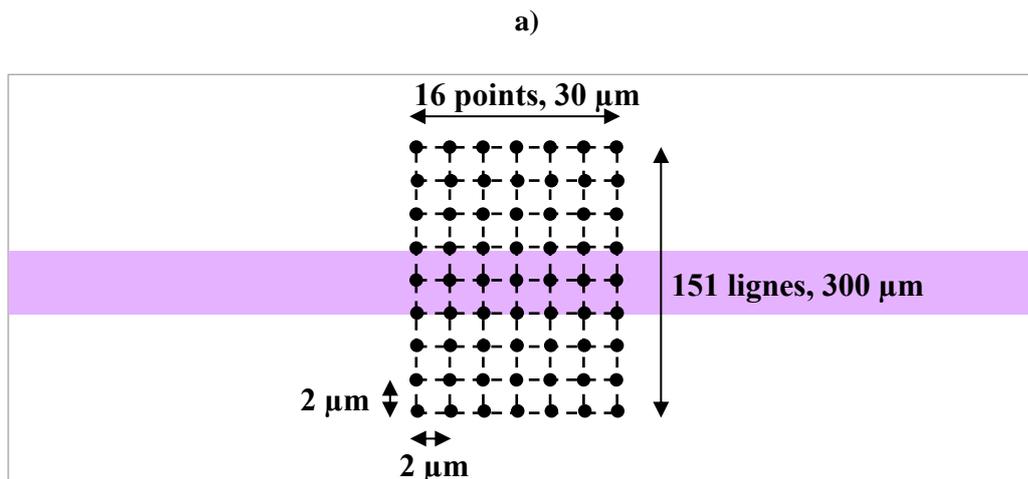


Figure 104. a) Schéma représentant la répartition des analyses chimiques menées par microsonde électronique, et b) cartographie de la concentration en  $\text{Nd}^{3+}$  obtenue par analyse par microsonde électronique.

Pour mieux quantifier l'étendue du gradient de concentration en néodyme entre les parties dopées et non dopées, la concentration en  $\text{Nd}^{3+}$  a été moyennée sur les 16 points de chaque ligne parallèle à la couche dopée de manière à pouvoir tracer un profil de concentration moyen au travers des couches dopées et non dopées. Le profil obtenu est présenté à la Figure 105. La concentration dans la couche dopée est d'environ 1 % at., ce qui correspond au taux défini lors de l'élaboration de la suspension. Le profil démontre aussi la diffusion de  $\text{Nd}^{3+}$  dans les couches non dopées lors du co-frittage de l'échantillon. La longueur de diffusion est d'environ 50  $\mu\text{m}$  depuis l'interface initiale. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle mesurée par Bonnet *et al.*, qui ont utilisé des conditions de frittage similaires [108]. Ces résultats montrent que le coulage en bande est adapté pour le contrôle du gradient dans le but d'élaborer des céramiques transparentes multicouches.

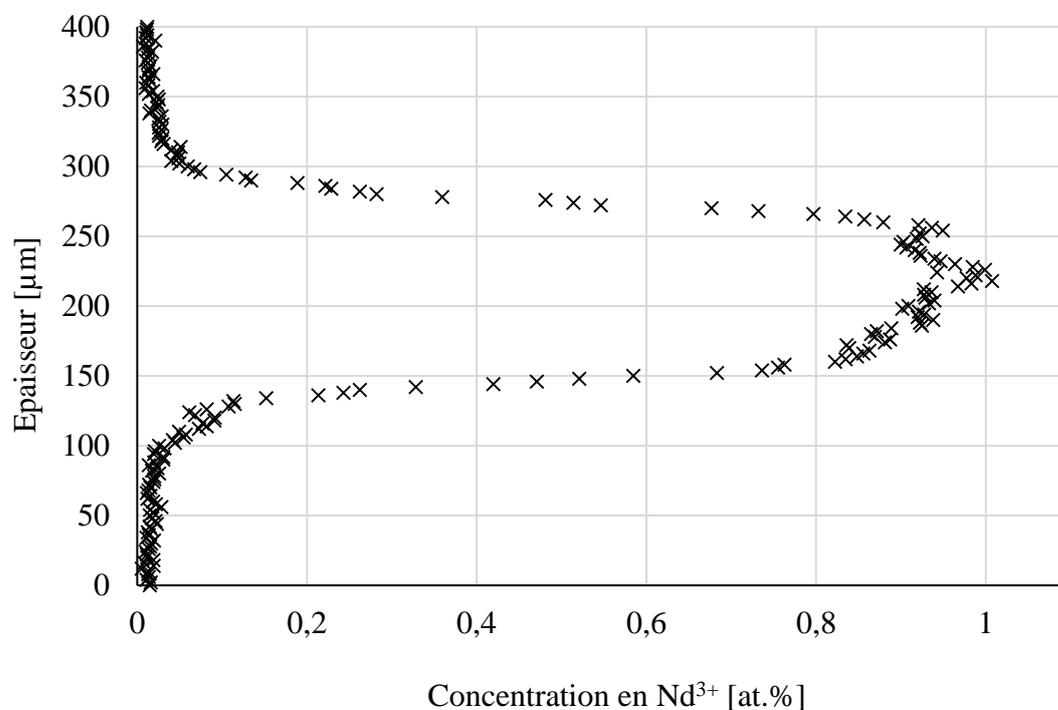


Figure 105. Profil de concentration en  $\text{Nd}^{3+}$  mesuré par analyse par microsonde électronique.

### III.6.4.3. Caractérisations optiques

La Figure 106 montre le spectre de transmission du composite élaboré. L'échantillon caractérisé a une épaisseur de 2 mm, après polissage. La transmittance mesurée est relativement faible : 47,5 % et 6,5 % à 1064 nm et 400 nm respectivement. Comme décrit précédemment, la qualité optique de l'échantillon est altérée par la présence simultanée de phases secondaires riches en alumine et de pores intragranulaires.

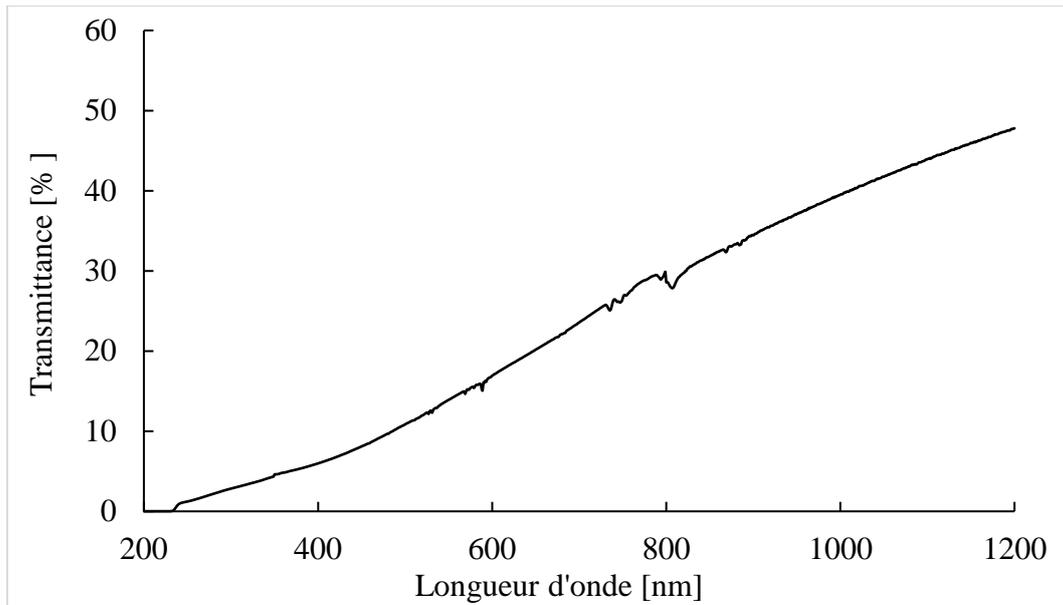


Figure 106. Transmittance en fonction de la longueur d'onde, mesurée sur le composite fritté (épaisseur de 2 mm).

#### III.6.4.4. Amélioration de la transparence

Lors des précédents paragraphes, il a été montré que la transparence des céramiques de YAG:Nd élaborée par coulage en bande est fortement altérée par la présence de phases secondaires d'alumine. Les poudres étant pesées très précisément afin de garantir la stœchiométrie du mélange initial, la déviation à la stœchiométrie peut provenir d'un problème de dispersion de l'alumine dans la suspension. La poudre d'alumine est calcinée avant mise en suspension. Or, cette étape permet d'éliminer les hydroxyles –OH présents à la surface des poudres d'oxydes. Rives et Lee [231] ont démontré qu'une surface moins hydroxylée d'une poudre d'alumine conduit à une interaction avec le dispersant moins importante, et donc à une diminution de la quantité de charge dans la suspension. La poudre d'alumine s'en retrouve moins bien stabilisée. Ces constats ont conduit à l'élaboration d'un nouveau guide d'onde, sans calcination préalable de la poudre d'alumine. Il a été fritté sous vide à 1740 °C pendant 20 h, puis réoxydé sous air à 1100 °C pendant 20 h. Une photographie de l'échantillon est montrée à la Figure 107. La couche centrale dopée en ion  $\text{Nd}^{3+}$  peut être observée. Par ailleurs, certains macro-défauts apparaissent. Ces défauts pourraient provenir de poussières qui se seraient insérées entre les couches lors de l'étape de thermocompression. Le spectre de transmission de l'échantillon est présenté à la Figure 108. La transmittance mesurée est de 67,1 % et 58,3 % à 1064 nm et 400 nm respectivement. Ces valeurs sont donc meilleures que celles mesurées pour un composite élaboré avec calcination de l'alumine (transmittance de 47,5 % et 6,5 % à 1064 nm et 400 nm respectivement). Des caractérisations microstructurales seront nécessaires pour confirmer que l'amélioration des propriétés optiques est réellement liée à la diminution de la teneur en phases secondaires d'alumine.

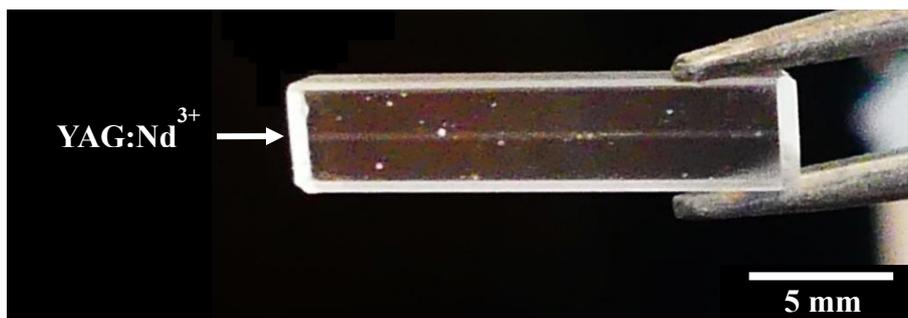


Figure 107. Photographie d'une coupe du composite élaboré sans calcination de l'alumine avant mise en suspension.

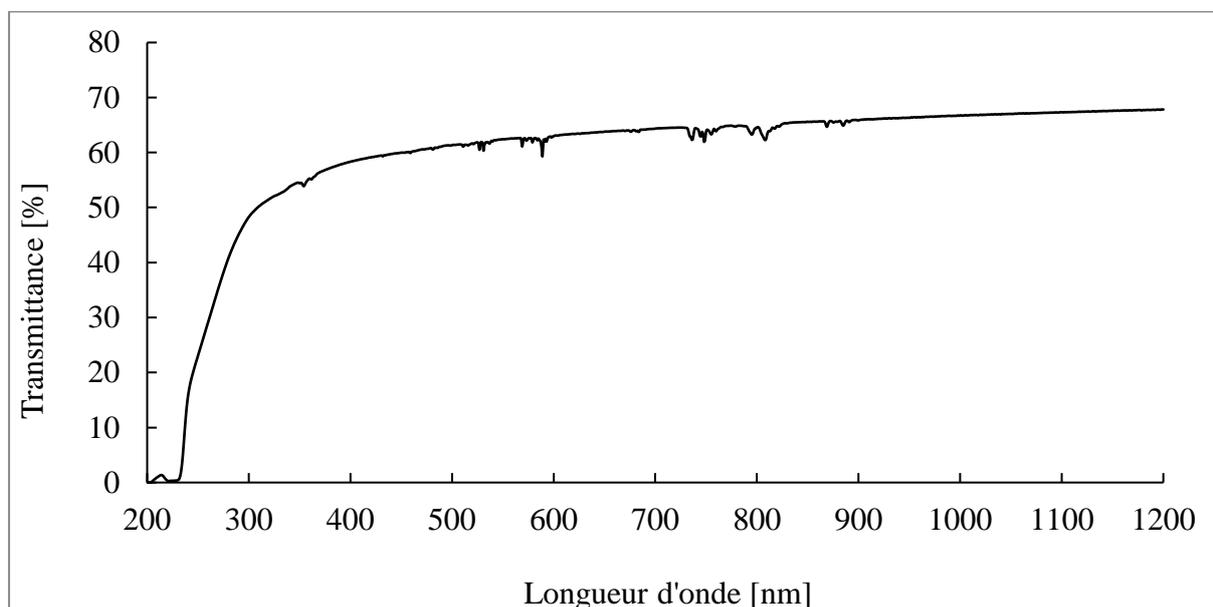


Figure 108. Transmittance en fonction de la longueur d'onde, mesurée sur un composite (épaisseur de 2 mm), élaboré sans calcination de l'alumine avant mise en suspension.

### III.7. Conclusions

Ce chapitre montre que le procédé de coulage en bande est une voie intéressante pour l'élaboration de céramiques transparentes multicouches de YAG:Nd. Les études ont notamment permis de mettre en évidence l'importance de la formulation des suspensions (fraction volumique d'organiques X et rapport de liant et de plastifiant L/P). Une attention particulière doit effectivement être portée à la formulation pour répondre d'une part, aux contraintes imposées par le procédé de mise en forme (*i.e.* propriétés mécaniques des bandes) et, d'autre part, aux contraintes imposées par l'élaboration de céramiques transparentes (*i.e.* contrôle de la microstructure des pièces crues, pureté chimique des matériaux).

Les propriétés mécaniques des bandes crues doivent être suffisantes pour qu'aucun défaut (e.g. des fissures) ne soit créé lors du séchage ou de la manipulation des bandes. Or, il a été montré lors de cette étude que les quantités de liant et de plastifiant sont déterminantes pour le contrôle des propriétés

mécaniques telles que la contrainte et la déformation maximales supportées des bandes crues. Une quantité suffisante d'organiques doit être ajoutée pour assurer de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, la quantité d'organiques doit aussi être portée à son minimum nécessaire, notamment pour faciliter leur élimination lors de l'étape de déliantage, et limiter l'apport d'impuretés liées à ces ajouts dans le matériau. Ce compromis entre bonnes propriétés mécaniques et quantité d'organiques limitée peut être déterminé en traçant une cartographie de la déformation maximale des bandes en fonction de la fraction volumique d'organiques et du rapport de liant et de plastifiant. Cette cartographie met en évidence le domaine de formulations permettant l'obtention de bandes répondant à l'ensemble des exigences.

Le procédé développé ici a permis l'élaboration de bandes crues de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, dopées ou non en néodyme. D'après l'Eq. 37, et pour une épaisseur de bande crue de 100  $\mu\text{m}$ , il est possible de contrôler l'épaisseur de chaque couche après frittage par pas de 70  $\mu\text{m}$  environ. Il a été montré qu'il est alors possible d'élaborer une céramique composite de type « guide d'onde », avec un contrôle fin de l'épaisseur de chaque couche. Un travail est cependant nécessaire pour améliorer la transparence des composites élaborés, en choisissant des additifs plus purs. Aussi, l'homogénéité de la microstructure entre les couches non dopées et dopée doit être contrôlée, en évitant notamment le grossissement granulaire exagéré observé dans la couche dopée. Pour ce faire, une étude sur l'ajout de frittage ( $\text{SiO}_2$ ) pourrait être menée. En effet, plusieurs études ont démontré que cet ajout pouvait être responsable d'un grossissement granulaire [59,60,240].



## Conclusions générales et perspectives

---

Les travaux de recherche menés au cours de cette thèse avaient deux objectifs principaux. Le premier objectif concernait l'élaboration de céramiques transparentes de YAG:Nd de grandes dimensions et de qualité équivalente à celle des monocristaux. Le second objectif était lié au développement d'un procédé de mise en forme par coulage en bande pour l'élaboration de céramiques de YAG:Nd dites « composites » et, plus particulièrement, possédant une architecture de type guide d'onde.

Pour atteindre le premier objectif, l'étude s'est divisée en trois étapes. Une première étape a permis de montrer l'intérêt d'une mise en forme par coulage sous pression pour l'élaboration de pièces céramiques de grandes dimensions. Plus particulièrement, la possibilité de contrôler aisément les dimensions des céramiques (diamètre et épaisseur) par le procédé développé au sein du laboratoire commun LCTL a été démontrée. Toutefois, des problèmes de fissuration des pièces lors de l'étape de séchage sont apparus. Ces problèmes sont d'autant plus importants que les pièces sont grandes. Pour résorber les fissures, une méthode simple de compaction isostatique à froid (CIP) s'est révélée efficace. A la suite de cette étape, aucune altération de l'homogénéité des crus et des propriétés laser des frittés sous vide n'a été détectée. Ainsi, des céramiques transparentes de YAG:Nd de 50 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur ont pu être obtenues. Cependant, la caractérisation microstructurale plus fine de ces céramiques a mis en évidence une hétérogénéité entre leur cœur et leur bord. En particulier, le cœur présentait une microstructure plus fine ( $G = 6,6 \mu\text{m}$ ) avec des pores résiduels, alors que le bord avait une microstructure plus grossière ( $G = 18,5 \mu\text{m}$ ) exempte de pores. Cette différence indiquerait un frittage moins poussé au cœur par rapport au bord des échantillons. Afin d'améliorer et d'homogénéiser les cinétiques de densification sur des pièces de grandes dimensions, la méthode de frittage par pressage isostatique à chaud (HIP : Hot Isostatic Pressing) a été mise en œuvre. Deux températures de traitement (1620 °C et 1720 °C) et trois temps de palier (5 min, 30 min et 6 h) ont été ainsi étudiés. Cette voie a démontré la possibilité de densifier totalement les céramiques de YAG:Nd par l'application d'une pression élevée (1900 bar), même à une température relativement basse de 1620 °C et pour un temps de palier court (5 min). Par ailleurs, les microstructures restent assez fines ( $1,5 \mu\text{m} < G < 7,9 \mu\text{m}$ ). Ceci est rendu possible grâce à la pression élevée appliquée lors du traitement HIP qui induit une force motrice supplémentaire aux contraintes superficielles liées au frittage naturel. Les conditions de température et de temps de palier pour un frittage total peuvent alors être réduites, permettant de limiter le grossissement granulaire. Toutefois, même si le frittage par post-traitement HIP mène à des microstructures bien contrôlées, l'atmosphère réductrice imposée par le four en graphite induit des lacunes d'oxygène dans les céramiques de YAG:Nd. Ces défauts électroniques représentent des centres d'absorption et conduisent à une forte coloration noire des céramiques. Un traitement ultérieur de réoxydation à 1120 °C sous air a donc été nécessaire pour retrouver la transparence des échantillons.

Afin d'évaluer la possibilité de réoxyder des pièces de grandes dimensions, des échantillons de 5 mm d'épaisseur ont été réoxydés à différents temps. L'épaisseur réoxydée est assimilée à la longueur de diffusion de l'oxygène dans le YAG et semble suivre une relation linéaire en fonction de  $\sqrt{t}$ . Cette étude a permis d'estimer un temps de traitement d'environ 900 h nécessaire pour réoxyder complètement une céramique de 5 mm d'épaisseur. Finalement, des céramiques transparentes de YAG:Nd avec une microstructure contrôlée ont pu être élaborées. Ces céramiques ont démontré d'excellentes propriétés laser (rendement d'environ 44 %) proches de celle du monocristal de référence (rendement d'environ 48 %). Toutefois, cette démarche d'élaboration des céramiques transparentes de YAG:Nd de grandes dimensions a montré certaines limites :

i) le procédé de mise en forme par voie liquide (coulage sous pression ici) nécessite une étape de séchage. Cette étape induit au sein des pièces des gradients de contraintes d'autant plus grands que les échantillons sont de grandes dimensions, causant la fissuration des céramiques. Pour de très grandes dimensions (diamètre > 100 mm), l'étape de compaction isostatique ne semble plus être suffisante pour résorber les défauts ;

ii) la réoxydation des céramiques densifiées par HIP induirait des temps de traitement thermique extrêmement longs pour des échantillons de fortes épaisseurs.

Concernant le premier point, la limite de taille pourrait être repoussée en menant une étude précise du séchage des pièces céramiques élaborées. Il conviendrait alors de contrôler les conditions environnementales (température et hygrométrie) imposées aux échantillons pour maîtriser leur séchage. Comme discuté par Scherer [207], l'ajout d'un tensioactif pourrait aussi permettre de réduire les contraintes internes en diminuant la tension de surface de l'eau. Ces solutions couplées à la compaction isostatique utilisée dans les travaux présentés pourraient ainsi être envisagées pour augmenter les dimensions des céramiques élaborées.

Concernant le deuxième point, plusieurs solutions pourraient être mises en œuvre. Une première consisterait à agir sur le cycle de réoxydation. Par exemple, la diffusion de l'oxygène pourrait être accélérée en augmentant sa pression partielle dans l'atmosphère utilisée (réoxydation sous oxygène pur) ou en augmentant la température de traitement. Toutefois, le choix d'une plus haute température de réoxydation pourrait conduire à un grossissement global de la microstructure et notamment de la taille des pores amplifiant les phénomènes de diffusion. Une deuxième voie d'amélioration concerne l'encapsulation des échantillons à densifier par HIP pour les isoler de l'atmosphère réductrice. Certains essais d'encapsulation ont été menés dans le cadre des présents travaux. Le savoir-faire reste cependant à développer, avec notamment l'introduction de barrières de diffusion pour éviter la contamination entre la capsule et l'échantillon.

Le second objectif de ces travaux de thèse était lié à la mise en forme de céramiques transparentes multicouches par coulage en bande. Le choix d'une mise en suspension des poudres d'oxydes primaires dans un solvant non aqueux a été arrêté. Sur cette base, l'étude du procédé de coulage en bande s'est plus particulièrement attachée à l'optimisation de la formulation des suspensions. Il a notamment été

montré que les propriétés mécaniques des bandes crues (contrainte maximale, déformation à la rupture et module d'Young) dépendent grandement de la quantité totale X d'additifs organiques (liant et plastifiant) et du rapport L/P entre la quantité de liant et de plastifiant. Globalement, il semble qu'une quantité d'organiques et un rapport L/P élevés donnent les meilleures propriétés mécaniques (e.g. déformation et contrainte maximales). Cependant, dans le but d'élaborer des céramiques transparentes, il convient de limiter le taux d'ajouts organiques, afin de limiter les sources de défauts résiduels (impuretés, pores, bulles). En cela, il est nécessaire de trouver le meilleur compromis entre propriétés mécaniques suffisantes et fraction d'organiques limitée. Dans le cadre de ces travaux, il a été montré que ce compromis peut être déterminé de façon relativement simple en établissant une cartographie de la déformation maximale (déterminée par essais de rupture sur cylindre) en fonction du rapport L/P et de la fraction volumique d'organique X. L'optimisation de la formulation et du procédé de coulage a permis d'obtenir des bandes crues de 100 µm d'épaisseur. A partir de bandes de différentes compositions (YAG non dopé et YAG dopé en néodyme), la possibilité d'élaborer une céramique composite de type « guide d'onde planaire » a été démontrée. Grâce au contrôle des traitements thermiques de thermocompression, de déliantage et de frittage, une céramique transparente multicouche avec une bande centrale dopée en ion  $\text{Nd}^{3+}$  d'épaisseur contrôlée a été obtenue. Le co-frittage des différentes couches a pu être mené à bien, aucune délamination n'ayant été constatée aux interfaces. Toutefois, une hétérogénéité de microstructure entre les couches non dopées et dopée a été observée avec, plus particulièrement, un grossissement granulaire exagéré dans la couche dopée. Par ailleurs, certains défauts résiduels (*i.e.* pores et phases secondaires d'alumine) altérant la transparence des céramiques ont été détectés.

Dans ce contexte, un travail pour comprendre l'origine de ces défauts est nécessaire. Par exemple, l'effet des impuretés des additifs sur la séquence réactionnelle conduisant au YAG et sur la densification de cette dernière phase pourrait être étudié. Aussi, la quantité de l'ajout de frittage utilisé (TEOS) pourrait être ajustée en fonction de la composition pour accorder l'évolution microstructurale de chaque couche lors du frittage. Pour confirmer l'intérêt du procédé céramique pour la réalisation d'un guide d'onde, le composant élaboré devra être finalement caractérisé en cavité laser.

Le procédé de coulage en bande reste prometteur pour l'élaboration de céramiques transparentes multicouches pour des applications laser. Les perspectives d'application sont donc assez nombreuses :

- la réalisation de céramiques multicouches dopées avec différentes terres rares pour la conception de lasers accordables compacts. Un seul composant actif permettrait alors d'accéder à plusieurs longueurs d'onde d'émission en fonction de la longueur d'onde de pompe choisie ;
- la production de céramiques de YAG:Nd/YAG:Sm contre les phénomènes d'émissions parasites (ASE) ;
- la fabrication de céramiques à gradient de composition contrôlé pour la gestion des effets thermiques en fonctionnement laser.



# Références bibliographiques

---

- [1] J.-P. Prenel, Physique du laser - Historique et principes de base, Ref : TIP520WEB - “Optique Photonique.” (1999). <https://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-photonique-th13/sources-laser-42452210/physique-du-laser-af3270/> (accessed March 11, 2019).
- [2] Encyclopedia of Laser Physics and Technology - dye lasers, laser dyes, jet, cuvette, pulsed pumping, mode locking, exalite, coumarin, rhodamine, pyrromethene, pyridine, fluorescein, pyridine, styryl, (n.d.). [https://www.rp-photonics.com/dye\\_lasers.html](https://www.rp-photonics.com/dye_lasers.html) (accessed March 13, 2019).
- [3] C.V. Shank, Physics of dye lasers, *Reviews of Modern Physics*. 47 (1975) 649–657. doi:10.1103/RevModPhys.47.649.
- [4] Dye Lasers, (n.d.). [https://spie.org/publications/fg12\\_p79-80\\_dye\\_lasers?SSO=1](https://spie.org/publications/fg12_p79-80_dye_lasers?SSO=1) (accessed March 13, 2019).
- [5] R.J. Hull, M.L. Lander, Laser Hardened Materials Evaluation Laboratory (LHMEL), *Journal of Laser Applications*. 8 (1996) 161–168. doi:10.2351/1.4745418.
- [6] G. BRASSART, J.-L. MEYZONNETTE, J.-P. POCHOLLE, Sources laser, Ref : TIP520WEB - “Optique Photonique.” (1996). <https://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-photonique-th13/sources-laser-42452210/sources-laser-e4020/> (accessed March 12, 2019).
- [7] W. Koechner, M. Bass, *Solid-state lasers: a graduate text*, Springer, New York, 2003.
- [8] T.Y. Fan, Heat generation in Nd:YAG and Yb:YAG, *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 29 (1993) 1457–1459. doi:10.1109/3.234394.
- [9] A.A. Ballman, S.P.S. Porto, A. Yariv, Calcium niobate  $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$  - A new laser host crystal, *Journal of Applied Physics*. 34 (1963) 3155–3156. doi:10.1063/1.1729154.
- [10] R. Gaume, B. Viana, Optical and thermo-mechanical properties of solid-state laser materials, *Annales de Chimie Science Des Matériaux*. 28 (2003) 89–102. doi:10.1016/j.annscsm.2003.10.003.
- [11] L.B. Kong, Y.Z. Huang, W.X. Que, T.S. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z.L. Dong, D.Y. Tang, *Transparent Ceramics*, Springer, 2015.
- [12] M. Asadian, H. Saeedi, M. Yadegari, M. Shojaee, Determinations of equilibrium segregation, effective segregation and diffusion coefficients for Nd<sup>+3</sup> doped in molten YAG, *Journal of Crystal Growth*. 396 (2014) 61–65. doi:10.1016/j.jcrysgro.2014.03.028.
- [13] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers, *Journal of the American Ceramic Society*. 78 (1995) 1033–1040. doi:10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x.
- [14] A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications, *Journal of the European Ceramic Society*. 29 (2009) 207–221. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.025.
- [15] R. Apetz, M.P.B. van Bruggen, Transparent Alumina: A Light-Scattering Model, *Journal of the American Ceramic Society*. 86 (n.d.) 480–486. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x.
- [16] A. Ikesue, Y.L. Aung, Ceramic laser materials, *Nature Photonics*. 2 (2008) 721–727.
- [17] T. Taira, Domain-controlled laser ceramics toward Giant Micro-photonics [Invited], *Opt. Mater. Express*, OME. 1 (2011) 1040–1050. doi:10.1364/OME.1.001040.

- [18] L. Bonnet, Elaboration par frittage réactif de céramiques monolithiques et composites à base de grenat d'yttrium et d'aluminium : Etude des relations entre microstructures et propriétés optiques, thesis, Limoges, 2017. <http://www.theses.fr/2017LIMO0096> (accessed January 8, 2019).
- [19] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch, F. Reynaud, Light scattering by pores in transparent Nd:YAG ceramics for lasers: correlations between microstructure and optical properties, *Optics Express*. 18 (2010) 14992. doi:10.1364/OE.18.014992.
- [20] J.E. Burke, Lucalox Alumina: The Ceramic That Revolutionized Outdoor Lighting, *MRS Bulletin*. 21 (1996) 61–68. doi:10.1557/S0883769400046133.
- [21] R.L. Coble, Transparent alumina and method of preparation, US3026210, 1962. <http://www.google.com/patents/US3026210> (accessed September 21, 2015).
- [22] B. Lu, H. Cheng, X. Xu, H. Chen, Preparation and characterization of transparent magneto-optical  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. (2018). doi:10.1111/jace.16096.
- [23] J. Li, X. Chen, L. Tang, Y. Li, Y. Wu, Fabrication and properties of transparent Nd-doped  $\text{BaF}_2$  ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 102 (2019) 178–184. doi:10.1111/jace.15915.
- [24] J. Liu, P. Liu, J. Wang, X. Xu, D. Li, J. Zhang, X. Nie, Fabrication and Sintering Behavior of Er:SrF<sub>2</sub> Transparent Ceramics using Chemically Derived Powder, *Materials*. 11 (2018) 475. doi:10.3390/ma11040475.
- [25] F. Nakamura, T. Kato, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, Scintillation, dosimeter and optical properties of MgF<sub>2</sub> transparent ceramics doped with Gd<sup>3+</sup>, *Materials Research Bulletin*. 98 (2018) 83–88. doi:10.1016/j.materresbull.2017.09.058.
- [26] A. Pirri, G. Toci, B. Patrizi, M. Vannini, An Overview on Yb-Doped Transparent Polycrystalline Sesquioxide Laser Ceramics, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 24 (2018) 1–8. doi:10.1109/JSTQE.2018.2799003.
- [27] T. Benitez, S. Y. Gómez, A.P.N. de Oliveira, N. Travitzky, D. Hotza, Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications, *Ceramics International*. 43 (2017) 13031–13046. doi:10.1016/j.ceramint.2017.07.205.
- [28] M.R. du Merac, M. Bram, J. Malzbender, M. Ziegner, M. Rasinski, O. Guillon, Increasing Fracture Toughness and Transmittance of Transparent Ceramics using Functional Low-Thermal Expansion Coatings, *Scientific Reports*. 8 (2018) 15644. doi:10.1038/s41598-018-33919-5.
- [29] A. Kruk, Fabrication of MgO high transparent ceramics by arc plasma synthesis, *Optical Materials*. 84 (2018) 360–366. doi:10.1016/j.optmat.2018.07.001.
- [30] Y. Chen, L. Zhang, J. Zhang, P. Liu, T. Zhou, H. Zhang, D. Gong, D. Tang, D. Shen, Fabrication of transparent ZnS ceramic by optimizing the heating rate in spark plasma sintering process, *Optical Materials*. 50 (2015) 36–39. doi:10.1016/j.optmat.2015.03.058.
- [31] T. Yanagida, G. Okada, Characterizations of optical properties and radiation induced luminescence of Bi-doped  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  transparent ceramics, *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 124 (2016) 564–568. doi:10.2109/jcersj2.15237.
- [32] A. Zachariasz, M. Czerwicz, J. Ilczuk, TRANSPARENT PLZT CERAMICS AND THEIR PRACTICAL USE, (n.d.) 8.
- [33] S. Chen, Y. Wu, New opportunities for transparent ceramics, *American Ceramic Society Bulletin*. 92 (n.d.) 8.
- [34] S.E. Hatch, W.F. Parsons, R.J. Weagley, HOT-PRESSED POLYCRYSTALLINE  $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$  LASER, *Appl. Phys. Lett.* 5 (1964) 153–154. doi:10.1063/1.1754094.
- [35] T.H. Maiman, Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*. 187 (1960) 493–494. doi:10.1038/187493a0.

- [36] M.J. Weber, *CRC Handbook of Laser Science and Technology Supplement 2: Optical Materials*, CRC Press, 1994.
- [37] X. Mao, S. Wang, S. Shimai, J. Guo, Transparent Polycrystalline Alumina Ceramics with Orientated Optical Axes, *Journal of the American Ceramic Society*. 91 (2008) 3431–3433. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02611.x.
- [38] S.A. Payne, L.D. DeLoach, L.K. Smith, W.L. Kway, J.B. Tassano, W.F. Krupke, B.H.T. Chai, G. Loutts, Ytterbium-doped apatite-structure crystals: A new class of laser materials, *Journal of Applied Physics*. 76 (1994) 497–503. doi:10.1063/1.357101.
- [39] C.B. Carter, M.G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [40] W. Koechner, *Solid-state laser engineering*, Springer-Verlag, Berlin; New York, 1988. <http://books.google.com/books?id=GfFRAAAAMAAJ> (accessed September 20, 2018).
- [41] Z. Li, B. Liu, J. Wang, L. Sun, J. Wang, Y. Zhou, Mechanism of Intrinsic Point Defects and Oxygen Diffusion in Yttrium Aluminum Garnet: First-Principles Investigation, *Journal of the American Ceramic Society*. 95 (2012) 3628–3633. doi:10.1111/j.1551-2916.2012.05440.x.
- [42] G. Fantozzi, J.-C. Niepce, G. Bonfont, *Les céramiques industrielles: Propriétés, mise en forme et applications*, Dunod, 2013.
- [43] A.A. Kaminskii, L. Li, Analysis of spectral line intensities of TR<sup>3+</sup> ions in disordered crystal systems, *Physica Status Solidi (A)*. 26 (1974) K21–K26. doi:10.1002/pssa.2210260146.
- [44] *Encyclopedia of Laser Physics and Technology - laser transitions, amplifier transition*, (n.d.). [https://www.rp-photonics.com/laser\\_transitions.html](https://www.rp-photonics.com/laser_transitions.html) (accessed November 29, 2018).
- [45] J.E. Geusic, H.M. Marcos, L.G. Van Uitert, LASER OSCILLATIONS IN Nd-DOPED YTTRIUM ALUMINUM, YTTRIUM GALLIUM AND GADOLINIUM GARNETS, *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964) 182–184. doi:10.1063/1.1753928.
- [46] J. Marmo, H. Injeyan, H. Komine, S. McNaught, J. Machan, J. Sollee, Joint high power solid state laser program advancements at Northrop Grumman, in: *Fiber Lasers VI: Technology, Systems, and Applications*, International Society for Optics and Photonics, 2009: p. 719507. doi:10.1117/12.815164.
- [47] A. Mandl, D.E. Klimek, Textron's J-HPSSL 100 kW ThinZag® laser program, in: 2010.
- [48] D. Klimek, A. Mandl, Nd:YAG Ceramic ThinZag (registered trademark) High-Power Laser Development, 2011.
- [49] T. Yanagitani, H. Yagi, Y. Hiro, 10–101411, 1998.
- [50] T. Yanagitani, H. Yagi, M. Ichikawa, 10–101333, 1998.
- [51] J. Lu, J. Lu, T. Murai, T. Murai, K. Takaichi, K. Takaichi, T. Uematsu, T. Uematsu, K. Misawa, K. Misawa, M. Prabhu, M. Prabhu, K. Ueda, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, A.A. Kaminskii, High power Nd:YAG ceramic laser, in: *Conference on Lasers and Electro-Optics (2001)*, Paper CFD5, Optical Society of America, 2001: p. CFD5. <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?uri=CLEO-2001-CFD5> (accessed March 27, 2019).
- [52] D. Bernache-Assollant, J.-P. Bonnet, *Frittage: aspects physico-chimiques*, Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [53] G.L. Messing, A.J. Stevenson, *MATERIALS SCIENCE: Toward Pore-Free Ceramics*, *Science*. 322 (2008) 383–384. doi:10.1126/science.1160903.
- [54] G. de With, Preparation, microstructure and properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics, *Philips Journal of Research*. 42 (1987) 119–130.

- [55] W.H. Rhodes, Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*. 64 (1981) 19–22. doi:10.1111/j.1151-2916.1981.tb09552.x.
- [56] M.N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, CRC Press, 2003.
- [57] F. Mohammadi, O. Mirzaee, M. Tajally, Influence of solid loading on the rheological, porosity distribution, optical and the microstructural properties of YAG transparent ceramic, *Ceramics International*. (2018). doi:10.1016/j.ceramint.2018.03.230.
- [58] L. Esposito, A. Piancastelli, Role of powder properties and shaping techniques on the formation of pore-free YAG materials, *Journal of the European Ceramic Society*. 29 (2009) 317–322. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.047.
- [59] A.J. Stevenson, X. Li, M.A. Martinez, J.M. Anderson, D.L. Suchy, E.R. Kupp, E.C. Dickey, K.T. Mueller, G.L. Messing, Effect of SiO<sub>2</sub> on Densification and Microstructure Development in Nd:YAG Transparent Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 94 (2011) 1380–1387. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04260.x.
- [60] S. Kochawattana, A. Stevenson, S.-H. Lee, M. Ramirez, V. Gopalan, J. Dumm, V.K. Castillo, G.J. Quarles, G.L. Messing, Sintering and grain growth in SiO<sub>2</sub> doped Nd:YAG, *Journal of the European Ceramic Society*. 28 (2008) 1527–1534. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.006.
- [61] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, C. Sallé, Y. Rabinovitch, Mechanism of the liquid-phase sintering for Nd:YAG ceramics, *Optical Materials*. 31 (2009) 711–715. doi:10.1016/j.optmat.2008.04.005.
- [62] C. Sallé, A. Maître, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch, A First Approach of Silica Effect on the Sintering of Nd:YAG, *OPT REV*. 14 (2007) 169–172. doi:10.1007/s10043-007-0169-z.
- [63] Maître Alexandre, Sallé Christian, Boulesteix R., Baumard Jean-François, Rabinovitch Yoël, Effect of Silica on the Reactive Sintering of Polycrystalline Nd:YAG Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 91 (2008) 406–413. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.02168.x.
- [64] R. Boulesteix, A. Maître, L. Chrétien, Y. Rabinovitch, C. Sallé, Microstructural Evolution During Vacuum Sintering of Yttrium Aluminum Garnet Transparent Ceramics: Toward the Origin of Residual Porosity Affecting the Transparency, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1724–1731. doi:10.1111/jace.12315.
- [65] S. Jiang, T. Lu, J. Chen, Ab initio study the effects of Si and Mg dopants on point defects and Y diffusion in YAG, *Computational Materials Science*. 69 (2013) 261–266. doi:10.1016/j.commatsci.2012.11.045.
- [66] Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Z. Huang, Sintering of transparent Nd:YAG ceramics in oxygen atmosphere, *Journal of Rare Earths*. 31 (2013) 153–157. doi:10.1016/S1002-0721(12)60250-6.
- [67] M.M. Kuklja, Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 12 (2000) 2953–2967. doi:10.1088/0953-8984/12/13/307.
- [68] G. De With, H.J.A. van Dijk, Translucent Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics, *Materials Research Bulletin*. 19 (1984) 1669–1674. doi:10.1016/0025-5408(84)90245-9.
- [69] Y. Li, S. Zhou, H. Lin, X. Hou, W. Li, H. Teng, T. Jia, Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids, *Journal of Alloys and Compounds*. 502 (2010) 225–230. doi:10.1016/j.jallcom.2010.04.151.
- [70] H. Yang, X. Qin, J. Zhang, S. Wang, J. Ma, L. Wang, Q. Zhang, Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with both TEOS and MgO additives, *Journal of Alloys and Compounds*. 509 (2011) 5274–5279. doi:10.1016/j.jallcom.2010.11.030.

- [71] F. Mohammadi, O. Mirzaee, M. Tajally, Influence of TEOS and MgO addition on slurry rheological, optical, and microstructure properties of YAG transparent ceramic, *Optical Materials*. 85 (2018) 174–182. doi:10.1016/j.optmat.2018.08.047.
- [72] H. Yang, X. Qin, J. Zhang, J. Ma, D. Tang, S. Wang, Q. Zhang, The effect of MgO and SiO<sub>2</sub> codoping on the properties of Nd:YAG transparent ceramic, *Optical Materials*. 34 (2012) 940–943. doi:10.1016/j.optmat.2011.05.029.
- [73] V.V. Osipov, V.A. Shitov, V.I. Solomonov, K.E. Lukyashin, A.V. Spirina, R.N. Maksimov, Composite Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG transparent ceramics for thin disk lasers, *Ceramics International*. 41 (2015) 13277–13280. doi:10.1016/j.ceramint.2015.07.109.
- [74] C. Gong, J. Chen, Q. Huang, Z. Deng, Z. Liu, C. Xue, G. Li, J. Huang, W. Guo, Synthesis and characterization of structural and optical properties of Ce, U codoped YAG transparent ceramics, *Optical Materials Express*. 8 (2018) 1274–1281. doi:10.1364/OME.8.001274.
- [75] A.J. Stevenson, E.R. Kupp, G.L. Messing, Low temperature, transient liquid phase sintering of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-doped Nd:YAG transparent ceramics, *Journal of Materials Research*. 26 (2011) 1151–1158. doi:10.1557/jmr.2011.45.
- [76] Y. Yang, C. Yang, X. Li, D. Zhou, Influence of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Ratio on the Fabrication of Nd:YAG Ceramics, *Integrated Ferroelectrics*. 159 (2015) 66–72. doi:10.1080/10584587.2015.1031056.
- [77] W. Liu, J. Li, B. Jiang, D. Zhang, Y. Pan, Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on microstructures and laser properties of Nd:YAG ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*. 512 (2012) 1–4. doi:10.1016/j.jallcom.2011.09.038.
- [78] J. Fan, S. Chen, B. Jiang, L. Pan, Y. Zhang, X. Mao, X. Yuan, R. Li, X. Jiang, L. Zhang, Improvement of optical properties and suppression of second phase exsolution by doping fluorides in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics, *Optical Materials Express*. 4 (2014) 1800. doi:10.1364/OME.4.001800.
- [79] R.L. Coble, Sintering Alumina: Effect of Atmospheres, *Journal of the American Ceramic Society*. 45 (1962) 123–127. doi:10.1111/j.1151-2916.1962.tb11099.x.
- [80] A. Ikesue, I. Furusato, K. Kamata, Fabrication of Polycrystalline, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method, *Journal of the American Ceramic Society*. 78 (1995) 225–228. doi:10.1111/j.1151-2916.1995.tb08389.x.
- [81] A. Ikesue, K. Kamata, K. Yoshida, Effects of Neodymium Concentration on Optical Characteristics of Polycrystalline Nd:YAG Laser Materials, *Journal of the American Ceramic Society*. 79 (1996) 1921–1926. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08014.x.
- [82] J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akiyama, A.A. Kaminskii, Neodymium doped yttrium aluminum garnet (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) nanocrystalline ceramics—a new generation of solid state laser and optical materials, *Journal of Alloys and Compounds*. 341 (2002) 220–225. doi:10.1016/S0925-8388(02)00083-X.
- [83] H.T. Larker, Hot Isostatic Pressing of Ceramics — an Overview A2 - DELAEY, L., in: H. TAS (Ed.), *Hot Isostatic Pressing '93*, Elsevier, Oxford, 1994: pp. 343–354. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444899590500402> (accessed October 24, 2016).
- [84] R.M. German, Sintering With External Pressure, in: *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*, Elsevier, 2014: pp. 305–354. doi:10.1016/B978-0-12-401682-8.00010-0.
- [85] R.N. Maksimov, V.A. Shitov, A.S. Yurovskikh, Effect of rate-controlled sintering on characteristics of hot isostatically pressed transparent Yb-doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics, *Materials Letters*. 211 (2018) 208–211. doi:10.1016/j.matlet.2017.10.013.
- [86] Z.M. Seeley, J.D. Kuntz, N.J. Cherepy, S.A. Payne, Transparent Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu ceramics by sinter and HIP optimization, *Optical Materials*. 33 (2011) 1721–1726. doi:10.1016/j.optmat.2011.05.031.

- [87] H. Mingsheng, L. Jianbao, L. Hong, G. Gangfeng, L. Long, Fabrication of Transparent Polycrystalline Yttria Ceramics by Combination of SPS and HIP, *Journal of Rare Earths*. 24 (2006) 222–224. doi:10.1016/S1002-0721(07)60365-2.
- [88] Z. Wang, L. Zhang, H. Yang, J. Zhang, L. Wang, Q. Zhang, High optical quality Y2O3 transparent ceramics with fine grain size fabricated by low temperature air pre-sintering and post-HIP treatment, *Ceramics International*. 42 (2016) 4238–4245. doi:10.1016/j.ceramint.2015.11.099.
- [89] A. Ikesue, K. Kamata, Microstructure and Optical Properties of Hot Isostatically Pressed Nd:YAG Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 79 (1996) 1927–1933. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08015.x.
- [90] G. Bernard-Granger, C. Guizard, Influence of MgO or TiO2 doping on the sintering path and on the optical properties of a submicronic alumina material, *Scripta Materialia*. 56 (2007) 983–986. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.01.047.
- [91] Y. Rabinovitch, C. Bogicevic, F. Karolak, D. Tétard, H. Dammak, Freeze-dried nanometric neodymium-doped YAG powders for transparent ceramics, *Journal of Materials Processing Technology*. 199 (2008) 314–320. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.08.022.
- [92] M. Suárez, A. Fernández, J.L. Menéndez, M. Nygren, R. Torrecillas, Z. Zhao, Hot isostatic pressing of optically active Nd:YAG powders doped by a colloidal processing route, *Journal of the European Ceramic Society*. 30 (2010) 1489–1494. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.12.006.
- [93] L. Chrétien, L. Bonnet, R. Boulesteix, A. Maître, C. Sallé, A. Brenier, Influence of hot isostatic pressing on sintering trajectory and optical properties of transparent Nd:YAG ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 36 (2016) 2035–2042. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.021.
- [94] S.-H. Lee, E.R. Kupp, A.J. Stevenson, J.M. Anderson, G.L. Messing, X. Li, E.C. Dickey, J.Q. Dumm, V.K. Simonaitis-Castillo, G.J. Quarles, Hot Isostatic Pressing of Transparent Nd:YAG Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 92 (2009) 1456–1463. doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03029.x.
- [95] A. Braun, G. Falk, R. Clasen, Transparent Polycrystalline Alumina Ceramic with Sub-Micrometre Microstructure by Means of Electrophoretic Deposition, *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*. 37 (2006) 293–297. doi:10.1002/mawe.200600003.
- [96] G. Gilde, P. Patel, P. Patterson, D. Blodgett, D. Duncan, D. Hahn, Evaluation of Hot Pressing and Hot Isostatic Pressing Parameters on the Optical Properties of Spinel, *Journal of the American Ceramic Society*. 88 (2005) 2747–2751. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00527.x.
- [97] L. Chrétien, R. Boulesteix, A. Maître, C. Sallé, Y. Reignoux, Post-sintering treatment of neodymium-doped yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) transparent ceramics, *Opt. Mater. Express*, OME. 4 (2014) 2166–2173. doi:10.1364/OME.4.002166.
- [98] A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler, M.P.B. van Bruggen, R. Apetz, Transparent Sintered Corundum with High Hardness and Strength, *Journal of the American Ceramic Society*. 86 (2003) 12–18. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03270.x.
- [99] J. Mouzon, A. Maitre, L. Frisk, N. Lehto, M. Odén, Fabrication of transparent yttria by HIP and the glass-encapsulation method, *Journal of the European Ceramic Society*. 29 (2009) 311–316. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.022.
- [100] C. R. Varney, F. A. Selim, 1 Department of Physics, Seattle University, Seattle, WA 98122, USA;, Color centers in YAG, *AIMS Materials Science*. 2 (2015) 560–572. doi:10.3934/mat.2015.4.560.
- [101] W. Zhang, T. Lu, B. Ma, N. Wei, Z. Lu, F. Li, Y. Guan, X. Chen, W. Liu, L. Qi, Improvement of optical properties of Nd:YAG transparent ceramics by post-annealing and post hot isostatic pressing, *Optical Materials*. 35 (2013) 2405–2410. doi:10.1016/j.optmat.2013.06.042.

- [102] B. Ma, W. Zhang, B. Shen, Y. Wang, H. Song, F. Li, X. Xie, Z. Zhang, Y. Yang, Z. Guan, Preparation and characterization of highly transparent Nd:YAG/YAG composite ceramics, *Optical Materials*. 79 (2018) 63–71. doi:10.1016/j.optmat.2018.03.023.
- [103] W.H. Rhodes, Y. Wang, C. Brecher, J.G. Baldoni, Loss and Recovery of Transparency in Pressure-Consolidated Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, *Journal of the American Ceramic Society*. 94 (2011) 3655–3658. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04832.x.
- [104] D. Han, J. Zhang, P. Liu, G. Li, S. Wang, Densification and microstructure evolution of reactively sintered transparent spinel ceramics, *Ceramics International*. 44 (2018) 11101–11108. doi:10.1016/j.ceramint.2018.03.109.
- [105] J. Cheng, D. Agrawal, R. Roy, Microwave Synthesis of Aluminum Oxynitride (ALON), (n.d.) 2.
- [106] C. Li, T. Xie, Z. Ye, B. Yao, H. Kou, Y. Pan, J. Li, Polycrystalline Ho: LuAG laser ceramics: Fabrication, microstructure, and optical characterization, *Journal of the American Ceramic Society*. 100 (2017) 2081–2087. doi:10.1111/jace.14771.
- [107] J. Dai, I.L. Snetkov, O.V. Palashov, Y. Pan, H. Kou, J. Li, Fabrication, microstructure and magneto-optical properties of Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics, *Optical Materials*. 62 (2016) 205–210. doi:10.1016/j.optmat.2016.09.075.
- [108] L. Bonnet, R. Boulesteix, A. Maître, C. Sallé, V. Couderc, A. Brenier, Manufacturing issues and optical properties of rare-earth (Y, Lu, Sc, Nd) aluminate garnets composite transparent ceramics, *Optical Materials*. 50 (2015) 2–10. doi:10.1016/j.optmat.2015.04.050.
- [109] K.M. Kinsman, J. McKittrick, E. Sluzky, K. Hesse, Phase Development and Luminescence in Chromium-Doped Yttrium Aluminum Garnet (YAG:Cr) Phosphors, *Journal of the American Ceramic Society*. 77 (1994) 2866–2872. doi:10.1111/j.1151-2916.1994.tb04516.x.
- [110] S.-H. Lee, S. Kochawattana, G.L. Messing, J.Q. Dumm, G. Quarles, V. Castillo, Solid-State Reactive Sintering of Transparent Polycrystalline Nd:YAG Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 89 (2006) 1945–1950. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01051.x.
- [111] E.R. Kupp, S. Kochawattana, S.-H. Lee, S. Misture, G.L. Messing, Particle size effects on yttrium aluminum garnet (YAG) phase formation by solid-state reaction, *Journal of Materials Research*. 29 (2014) 2303–2311. doi:10.1557/jmr.2014.224.
- [112] J. Liu, X. Cheng, J. Li, T. Xie, M. Ivanov, X. Ba, H. Chen, Q. Liu, Y. Pan, J. Guo, Influence of non-stoichiometry on solid-state reactive sintering of YAG transparent ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 35 (2015) 3127–3136. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.038.
- [113] L. Bonnet, R. Boulesteix, A. Maître, R. Belon, L. Chrétien, C. Sallé, Influence of (Nd+Y)/Al ratio on sintering behavior and optical features of Y<sub>3-x</sub>Nd<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics for laser applications, *Optical Materials*. 77 (2018) 264–272. doi:10.1016/j.optmat.2018.01.028.
- [114] A. Ikesue, Y.L. Aung, Synthesis and Performance of Advanced Ceramic Lasers, *Journal of the American Ceramic Society*. 89 (2006) 1936–1944. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01043.x.
- [115] H.-C. Lee, P.L. Brownlie, H.E. Meissner, E.C. Rea, Jr., Diffusion-bonded composites of YAG single crystals, in: H.E. Bennett, L.L. Chase, A.H. Guenther, B.E. Newnam, M.J. Soileau (Eds.), 1992: pp. 2–10. doi:10.1117/12.60125.
- [116] Q. Zhang, S. Yin, D. Sun, S. Wan, Segregation during crystal growth from melt and absorption cross section determination by optical absorption method, *Sci. China Ser. G-Phys. Mech. As*. 51 (2008) 481–491. doi:10.1007/s11433-008-0064-z.
- [117] D. Kracht, R. Wilhelm, M. Frede, K. Dupré, L. Ackermann, 407 W end-pumped multi-segmented Nd: YAG laser, *Optics Express*. 13 (2005) 10140–10144.
- [118] W. Koehnner, Thermal Lensing in a Nd:YAG Laser Rod, *Applied Optics*. 9 (1970) 2548. doi:10.1364/AO.9.002548.

- [119] H. Yagi, J.F. Bisson, K. Ueda, T. Yanagitani, Y3Al5O12 ceramic absorbers for the suppression of parasitic oscillation in high-power Nd:YAG lasers, *Journal of Luminescence*. 121 (2006) 88–94. doi:10.1016/j.jlumin.2005.10.006.
- [120] R.M. Yamamoto, B.S. Bhachu, K.P. Cutter, S.N. Fochs, S.A. Letts, C.W. Parks, M.D. Rotter, T.F. Soules, The Use of Large Transparent Ceramics in a High Powered, Diode Pumped Solid State Laser, in: *Advanced Solid-State Photonics*, OSA, Nara, 2008: p. WC5. doi:10.1364/ASSP.2008.WC5.
- [121] T. Denis, S. Hahn, S. Mebben, R. Wilhelm, C. Kolleck, J. Neumann, D. Kracht, Compact diode stack end pumped Nd:YAG amplifier using core doped ceramics, *Appl. Opt.*, AO. 49 (2010) 811–816. doi:10.1364/AO.49.000811.
- [122] S.C. Tidwell, J.F. Seamans, M.S. Bowers, A.K. Cousins, Scaling CW diode-end-pumped Nd:YAG lasers to high average powers, *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 28 (1992) 997–1009. doi:10.1109/3.135219.
- [123] A. Lucianetti, R. Weber, W. Hodel, H.P. Weber, A. Papashvili, V.A. Konyushkin, T.T. Basiev, Beam-quality improvement of a passively Q-switched Nd:YAG laser with a core-doped rod, *Appl. Opt.*, AO. 38 (1999) 1777–1783. doi:10.1364/AO.38.001777.
- [124] *Encyclopedia of Laser Physics and Technology - side pumping, high power, laser*, (n.d.). [https://www.rp-photonics.com/side\\_pumping.html](https://www.rp-photonics.com/side_pumping.html) (accessed November 24, 2018).
- [125] *Encyclopedia of Laser Physics and Technology - end pumping, end-pumped laser, longitudinal pumping*, (n.d.). [https://www.rp-photonics.com/end\\_pumping.html](https://www.rp-photonics.com/end_pumping.html) (accessed November 24, 2018).
- [126] G. Salamu, A. Ionescu, C.A. Brandus, O. Sandu, N. Pavel, T. Dascalu, High-peak power, passively Q-switched, composite, all-poly-crystalline ceramics Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG laser and generation of 532-nm green light, *Laser Phys.* 22 (2012) 68–73. doi:10.1134/S1054660X11230150.
- [127] J. Dong, A. Shirakawa, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, Composite Yb:YAG/Cr:YAG ceramics self-Q-switched laser, in: *2007 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, 2007: pp. 1–2. doi:10.1109/CLEO.2007.4452399.
- [128] J. Li, S. Zhu, High-peak-power short-pulse laser using a Yb:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG/YAG composite crystal, *Optik*. 176 (2019) 630–635. doi:10.1016/j.ijleo.2018.09.132.
- [129] J.J. Zayhowski, Passively Q-switched Nd:YAG microchip lasers and applications, *Journal of Alloys and Compounds*. 303–304 (2000) 393–400. doi:10.1016/S0925-8388(00)00647-2.
- [130] H.G. Unger, *Planar Optical Waveguides and Fibres*, Oxford University Press, 1977.
- [131] C. Wang, W. Li, C. Yang, D. Bai, J. Li, L. Ge, Y. Pan, H. Zeng, Ceramic planar waveguide laser of non-aqueous tape casting fabricated YAG/Yb:YAG/YAG, *Scientific Reports*. 6 (2016) 31289. doi:10.1038/srep31289.
- [132] C. Grivas, Optically pumped planar waveguide lasers, Part I: Fundamentals and fabrication techniques, *Progress in Quantum Electronics*. 35 (2011) 159–239. doi:10.1016/j.pquantelec.2011.05.002.
- [133] J.I. Mackenzie, Dielectric Solid-State Planar Waveguide Lasers: A Review, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 13 (2007) 626–637. doi:10.1109/JSTQE.2007.897184.
- [134] M.C. Estevez, M. Alvarez, L.M. Lechuga, Integrated optical devices for lab-on-a-chip biosensing applications, *Laser & Photonics Reviews*. 6 (2012) 463–487. doi:10.1002/lpor.201100025.
- [135] C.L. Bonner, C.T.A. Brown, D.P. Shepherd, W.A. Clarkson, A.C. Tropper, D.C. Hanna, B. Ferrand, Diode-bar end-pumped high-power Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> planar waveguide laser, *Optics Letters*. 23 (1998) 942. doi:10.1364/OL.23.000942.

- [136] H.E. Meissner, Composites made from single crystal substances, 5441803, 1995. <http://www.freepatentsonline.com/5441803.html>.
- [137] H.E. Meissner, Composite optical and electro-optical devices, US5846638 A, 1998. <http://www.google.ch/patents/US5846638>.
- [138] H.E. Meissner, O.R. Meissner, Solid state lasers with composite crystal or glass components, US5852622 A, 1998. <http://www.google.sr/patents/US5852622>.
- [139] H.E. Meissner, J.M. McMahon, Composite solid state lasers of improved efficiency and beam quality, US5563899 A, 1996. <http://www.google.ch/patents/US5563899>.
- [140] L. Ackermann, Method for manufacturing a segmented crystal, US6387177 B1, 2002. <http://www.google.si/patents/US6387177> (accessed April 11, 2017).
- [141] K. Fujioka, A. Sugiyama, Y. Fujimoto, J. Kawanaka, N. Miyanaga, Ion diffusion at the bonding interface of undoped YAG/Yb:YAG composite ceramics, *Optical Materials*. 46 (2015) 542–547. doi:10.1016/j.optmat.2015.05.023.
- [142] A. Ikesue, Y.L. Aung, T. Kamimura, S. Honda, Y. Iwamoto, Composite Laser Ceramics by Advanced Bonding Technology, *Materials*. 11 (2018) 271. doi:10.3390/ma11020271.
- [143] H. Yagi, K. Takaichi, K. Ueda, Y. Yamasaki, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, The physical properties of composite YAG ceramics, *Laser Physics*. 15 (2005) 1338–1344.
- [144] A. Ikesue, Y.L. Aung, T. Yoda, S. Nakayama, T. Kamimura, Fabrication and laser performance of polycrystal and single crystal Nd:YAG by advanced ceramic processing, *Optical Materials*. 29 (2007) 1289–1294. doi:10.1016/j.optmat.2005.12.013.
- [145] H. Kouta, Y. Suzuki, S. Kudo, M. Tsunekane, K. Mukaihara, T. Yanagitani, H. Yagi, Composite laser rod, fabricating method thereof, and laser device therewith, US20070280317 A1, 2007. <http://www.google.sr/patents/US20070280317>.
- [146] H. Yagi, K. Takaichi, K. Hiwada, K. Ueda, T. Yanagitani, Side-pumped Nd<sup>3+</sup>: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> composite ceramic laser, *Japanese Journal of Applied Physics*. 45 (2006) L207.
- [147] S.J. Schneider, *Engineered materials handbook 4 Ceramics and glasses*, Metals Park (Ohio) : ASM International. cop. 1991., 1991.
- [148] P. Ngerchuklin, J. Ryu, C. Eamchotchawalit, D.-S. Park, Soft/hard PZT monolithic bi-layer composite actuator, *Ceramics International*. 39 (2013) S541–S544. doi:10.1016/j.ceramint.2012.10.131.
- [149] P. Ngerchuklin, E.K. Akdoğan, A. Safari, B. Jadidian, Electromechanical displacement of piezoelectric-electrostrictive monolithic bilayer composites, *Journal of Applied Physics*. 105 (2009) 034102. doi:10.1063/1.3073990.
- [150] T. Liu, X. Wang, X. Zhang, X. Gao, L. Li, J. Yu, X. Yin, A limiting current oxygen sensor prepared by a co-pressing and co-sintering technique, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 277 (2018) 216–223. doi:10.1016/j.snb.2018.09.007.
- [151] J.Q. Li, W.A. Sun, W.Q. Ao, K.M. Gu, P. Xiao, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeCrAl composites and functionally graded materials fabricated by reactive hot pressing, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 38 (2007) 615–620. doi:10.1016/j.compositesa.2006.02.012.
- [152] T. Kamimura, T. Okamoto, Y.L. Aung, A. Ikesue, Ceramic YAG composite with Nd gradient structure for homogeneous absorption of pump power, in: *Conference on Lasers and Electro-Optics, Optical Society of America, 2007: p. CThT6*. <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?uri=CLEO-2007-CThT6> (accessed August 31, 2016).
- [153] J. Li, W. Liu, J. Liu, Y. Zeng, X. Ba, B. Jiang, Y. Shen, L. Wang, G. Jin, Q. Liu, Y. Pan, J. Guo, Composite YAG/Nd:YAG transparent ceramics for high-power lasers, in: *International Society for Optics and Photonics, 2012: p. 82061Z*. doi:10.1117/12.910572.

- [154] Y. Sato, A. Ikesue, T. Taira, Tailored Spectral Designing of Layer-by-Layer Type Composite Nd:Y<sub>3</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Ceramics, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 13 (2007) 838–843. doi:10.1109/JSTQE.2007.896564.
- [155] K. Yoshida, A. Ikesue, Y. Okamoto, All ceramic composite with layer by layer and clad-core structure by advanced ceramic technology, in: 2004: pp. 967–969.
- [156] J. Li, Y. Wu, Y. Pan, W. Liu, L. Huang, J. Guo, Laminar-Structured YAG/Nd:YAG/YAG Transparent Ceramics for Solid-State Lasers, *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 5 (2008) 360–364. doi:10.1111/j.1744-7402.2008.02244.x.
- [157] W. Liu, J. Li, J. Liu, B. Liu, Y. Fu, Y. Pan, J. Guo, Study of Yb:YAG ceramic slab with Cr<sup>4+</sup>:YAG edge cladding, *Ceramics International*. 40 (2014) 8879–8883. doi:10.1016/j.ceramint.2013.12.152.
- [158] I. Vorona, R. Yavetskiy, A. Doroshenko, S. Parkhomenko, E. Chernomorets, A. Tolmachev, S. Frolov, V. Taranenko, R. Limarenko, D. Kosyanov, Reactive sintering of highly-doped YAG/Nd<sup>3+</sup>:YAG/YAG composite ceramics, *Processing and Application of Ceramics*. 11 (2017) 290–295. doi:10.2298/PAC1704290V.
- [159] W. Liu, Y. Zeng, J. Li, Y. Shen, Y. Bo, N. Zong, P. Wang, Y. Xu, J. Xu, D. Cui, Q. Peng, Z. Xu, D. Zhang, Y. Pan, Sintering and laser behavior of composite YAG/Nd:YAG/YAG transparent ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*. 527 (2012) 66–70. doi:10.1016/j.jallcom.2012.02.161.
- [160] J.S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, Wiley, 1995.
- [161] K.R. Mikeska, W.R. Cannon, Non-aqueous dispersion properties of pure barium titanate for tape casting, *Colloids and Surfaces*. 29 (1988) 305–321. doi:10.1016/0166-6622(88)80125-2.
- [162] J.S. Moya, A.J. Sánchez-Herencia, J. Requena, R. Moreno, Functionally gradient ceramics by sequential slip casting, *Materials Letters*. 14 (1992) 333–335. doi:10.1016/0167-577X(92)90048-O.
- [163] B. Marple, J. Boulanger, Slip casting process and apparatus for producing graded materials, US5498383 A, 1996. <http://www.google.ch/patents/US5498383>.
- [164] R.E. Mistler, E.R. Twiname, *Tape Casting, theory and practice*, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2000.
- [165] K.E. Burnfield, B.C. Peterson, Cellulose ethers in tape casting formulation, in: *Forming and Technology for Ceramics*, American Ceramic Society, J. Michael Cima, 1992: pp. 191–196.
- [166] T. Chartier, A. Bruneau, Aqueous tape casting of alumina substrates, *Journal of the European Ceramic Society*. 12 (1993) 243–247. doi:10.1016/0955-2219(93)90098-C.
- [167] C. Khamkasem, A. Chaijaruwanich, Effect of Binder/Plasticizer Ratios in Aqueous-Based Tape Casting on Mechanical Properties of Bovine Hydroxyapatite Tape, *Ferroelectrics*. 455 (2013) 129–135. doi:10.1080/00150193.2013.845488.
- [168] M.P. Albano, L.B. Garrido, Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia, *Materials Science and Engineering: A*. 420 (2006) 171–178. doi:10.1016/j.msea.2006.01.059.
- [169] F. Doreau, G. Tari, M. Guedes, T. Chartier, C. Pagnoux, J.M.F. Ferreira, Mechanical and lamination properties of alumina green tapes obtained by aqueous tape-casting, *Journal of the European Ceramic Society*. 19 (1999) 2867–2873. doi:10.1016/S0955-2219(99)00052-7.
- [170] J. Kiennemann, T. Chartier, C. Pagnoux, J.F. Baumard, M. Huger, J.M. Laméran, Drying mechanisms and stress development in aqueous alumina tape casting, *Journal of the European Ceramic Society*. 25 (2005) 1551–1564. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.028.
- [171] Y.-C. Lee, Investigation of thin film end-termination on multilayer ceramic capacitors, *Materials Chemistry and Physics*. 110 (2008) 100–105. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.01.025.

- [172] P.Z. Cai, D.J. Green, G.L. Messing, Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, I: Experimental Observations of Processing Defects, *Journal of the American Ceramic Society*. 80 (1997) 1929–1939. doi:10.1111/j.1151-2916.1997.tb03075.x.
- [173] T. Chartier, T. Rouxel, Tape-cast alumina-zirconia laminates: Processing and mechanical properties, *Journal of the European Ceramic Society*. 17 (1997) 299–308. doi:10.1016/S0955-2219(96)00131-8.
- [174] J. Hostaša, A. Piancastelli, G. Toci, M. Vannini, V. Biasini, Transparent layered YAG ceramics with structured Yb doping produced via tape casting, *Optical Materials*. (n.d.). doi:10.1016/j.optmat.2016.09.057.
- [175] X. Ba, J. Li, Y. Pan, Y. Zeng, H. Kou, W. Liu, J. Liu, L. Wu, J. Guo, Comparison of aqueous- and non-aqueous-based tape casting for preparing YAG transparent ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*. 577 (2013) 228–231. doi:10.1016/j.jallcom.2013.04.209.
- [176] D. Bai, W. Li, X. Yang, X. Ba, J. Li, Y. Pan, H. Zeng, Continuous-wave laser performance of non-aqueous tape casting fabricated Yb:YAG ceramics, *Optical Materials Express*. 5 (2015) 330. doi:10.1364/OME.5.000330.
- [177] L. Ge, J. Li, H. Qu, J. Wang, J. Liu, J. Dai, Z. Zhou, B. Liu, H. Kou, Y. Shi, Z. Wang, Y. Pan, Q. Gao, J. Guo, Densification behavior, doping profile and planar waveguide laser performance of the tape casting YAG/Nd:YAG/YAG ceramics, *Optical Materials*. 60 (2016) 221–229. doi:10.1016/j.optmat.2016.07.035.
- [178] F. Tang, Y. Cao, J. Huang, W. Guo, H. Liu, Q. Huang, W. Wang, Multilayer YAG/Re:YAG/YAG laser ceramic prepared by tape casting and vacuum sintering method, *Journal of the European Ceramic Society*. 32 (2012) 3995–4002. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.022.
- [179] N. Ter-Gabrielyan, L.D. Merkle, E.R. Kupp, G.L. Messing, M. Dubinskii, Efficient resonantly pumped tape cast composite ceramic Er:YAG laser at 1645 nm, *Opt. Lett.*, OL. 35 (2010) 922–924. doi:10.1364/OL.35.000922.
- [180] C. Ma, J. Zhu, Z. Hu, Z. Wen, J. Long, X. Yuan, Y. Cao, Spectroscopic Properties and Continuous Wave Laser Performances at 1064 nm of Nd<sup>3+</sup>: LuAG Transparent Ceramic, *IEEE Photonics Journal*. 9 (2017) 1–14. doi:10.1109/JPHOT.2017.2682850.
- [181] C. Zhou, B. Jiang, J. Fan, X. Mao, L. Pan, Y. Jiang, L. Zhang, Y. Fang, Translucent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics produced by an aqueous tape casting method, *Ceramics International*. 42 (2016) 1648–1652. doi:10.1016/j.ceramint.2015.09.117.
- [182] Z. Feng, J. Qi, Y. Han, T. Lu, Deformation restraint of tape-casted transparent alumina ceramic wafers from optimized lamination, *Ceramics International*. (2017). doi:10.1016/j.ceramint.2017.10.048.
- [183] J. Luo, R. Eitel, Aqueous tape casting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for multilayer co-fired ceramic based microfluidic chips with translucent windows, *Ceramics International*. 44 (2018) 3488–3491. doi:10.1016/j.ceramint.2017.11.076.
- [184] Y. Yang, Y. Wu, Tape-casted transparent alumina ceramic wafers, *Journal of Materials Research*. 29 (2014) 2312–2317. doi:10.1557/jmr.2014.225.
- [185] M. Beck, K. Hattori, J. Kaschta, K. Kakimoto, A. Roosen, Lamination and sintering behavior of tape cast, transparent Mg–Al–spinel ceramics, *Ceramics International*. 41 (2015) 3853–3859. doi:10.1016/j.ceramint.2014.11.063.
- [186] H. Rao, Z. Liu, Z. Cong, Q. Huang, Y. Liu, S. Zhang, X. Zhang, C. Feng, Qingpu Wang, L. Ge, J. Li, High power YAG/Nd:YAG/YAG ceramic planar waveguide laser, *Laser Phys. Lett.* 14 (2017) 045801. doi:10.1088/1612-202X/aa5d2d.

- [187] C. Ma, J. Zhu, X. Nan, Z. Hu, Z. Wen, J. Long, X. Yuan, Y. Cao, Demonstration and CW laser performances of composite YAG/Nd:LuAG/YAG transparent laser ceramic, *Journal of Alloys and Compounds*. (2017). doi:10.1016/j.jallcom.2017.08.217.
- [188] Y. Zhao, Q. Liu, L. Ge, C. Wang, W. Li, C. Yang, J. Wang, L. Yuan, T. Xie, H. Kou, Y. Pan, Q. Gao, Y. Bo, Q. Peng, Z. Xu, J. Li, Tape casting fabrication and properties of planar waveguide YAG/Yb:YAG/YAG transparent ceramics, *Optical Materials*. 69 (2017) 169–174. doi:10.1016/j.optmat.2017.04.032.
- [189] C. Ma, F. Tang, H. Lin, W. Chen, G. Zhang, Y. Cao, W. Wang, X. Yuan, Z. Dai, Fabrication and planar waveguide laser behavior of YAG/Nd:YAG/YAG composite ceramics by tape casting, *Journal of Alloys and Compounds*. 640 (2015) 317–320. doi:10.1016/j.jallcom.2015.03.246.
- [190] N. Jiang, W. Lin, Y. Zhao, J. Wang, Q. Gao, H. Qu, L. Ge, T. Xie, Q. Liu, Y. Pan, J. Li, Fabrication and kW-level MOPA laser output of planar waveguide YAG/Yb:YAG/YAG ceramic slab, *Journal of the American Ceramic Society*. (2018). doi:10.1111/jace.16040.
- [191] V. Fromzel, N. Ter-Gabrielyan, M. Dubinskii, Efficient resonantly-clad-pumped laser based on a Er:YAG-core planar waveguide, *Optics Express*. 26 (2018) 3932–3937. doi:10.1364/OE.26.003932.
- [192] J. Liu, L. Ge, L. Feng, H. Jiang, H. Su, T. Zhou, J. Wang, Q. Gao, J. Li, Diode-pumped composite ceramic Nd:YAG planar waveguide amplifier with 327 mJ output at 100 Hz repetition rate, *Chin. Opt. Lett.*, COL. 14 (2016) 051404.
- [193] S.P. Ng, J.I. Mackenzie, Power and radiance scaling of a 946 nm Nd:YAG planar waveguide laser, *Laser Phys*. 22 (2012) 494–498. doi:10.1134/S1054660X12030140.
- [194] E.R. Kupp, G.L. Messing, J.M. Anderson, V. Gopalan, J.Q. Dumm, C. Kraisinger, N. Ter-Gabrielyan, L.D. Merkle, M. Dubinskii, V.K. Simonaitis-Castillo, G.J. Quarles, Co-casting and optical characteristics of transparent segmented composite Er:YAG laser ceramics, *Journal of Materials Research*. 25 (2010) 476–483. doi:10.1557/JMR.2010.0069.
- [195] R. Boulesteix, *Densification du grenat d'yttrium et d'aluminium pur ou dopé sous forme de céramiques transparentes : relation entre microstructure et propriétés optiques : élaboration de matériaux à gradient de concentration en néodyme*, Limoges, 2009. <http://www.theses.fr/2009LIMO4040> (accessed September 28, 2017).
- [196] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch, C. Sallé, S. Weber, M. Kilo, The effect of silica doping on neodymium diffusion in yttrium aluminum garnet ceramics: implications for sintering mechanisms, *Journal of the European Ceramic Society*. 29 (2009) 2517–2526. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.003.
- [197] R. Boulesteix, L. Bonnet, A. Maître, L. Chrétien, C. Sallé, Silica reactivity during reaction-sintering of Nd:YAG transparent ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 100 (2017) 945–953. doi:10.1111/jace.14680.
- [198] L. Chrétien, *Relations entre le procédé céramique et les propriétés optiques de céramiques transparentes de type YAG-Nd : rôle des étapes de mise en forme et frittage*, thesis, Limoges, 2014. <http://www.theses.fr/2014LIMO0041> (accessed November 29, 2018).
- [199] R. Boulesteix, *Architected composite ceramics for laser applications*, in: Lyon, France, 2016.
- [200] L. Lallemand, J. Petit, S. Lalanne, S. Landais, S. Trombert, L. Vernhet, R. Viroulaud, Modeling of the green body drying step to obtain large size transparent magnesium-aluminate spinel samples, *Journal of the European Ceramic Society*. 34 (2014) 791–799. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.003.
- [201] E.G. Blanchard, Pressure casting improves productivity, *American Ceramic Society Bulletin*. 67 (1988) 1680–1683.

- [202] T. Shiotani, J. Bisschop, J.G.M. Van Mier, Temporal and spatial development of drying shrinkage cracking in cement-based materials, *Engineering Fracture Mechanics*. 70 (2003) 1509–1525. doi:10.1016/S0013-7944(02)00150-9.
- [203] N.A. Dulina, T.G. Deineka, R.P. Yavetskiy, Z.P. Sergienko, A.G. Doroshenko, P.V. Mateychenko, O.M. Vovk, N.A. Matveevskaya, Comparison of dispersants performance on the suspension Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> stability and high-density compacts on their basis, *Ceramics International*. 37 (2011) 1645–1651. doi:10.1016/j.ceramint.2011.01.042.
- [204] S. Gaydardzhiev, P. Ay, M. Janeczko, Comparative Studies of Dispersant Optimization Techniques for Evaluating Stability of Alumina Slurries, *Particle & Particle Systems Characterization*. 23 (2006) 205–209. doi:10.1002/ppsc.200601033.
- [205] S.P. Rao, S.S. Tripathy, A.M. Raichur, Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 302 (2007) 553–558. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.03.034.
- [206] F.M. Tiller, C.-D. Tsai, Theory of Filtration of Ceramics: I, Slip Casting, *Journal of the American Ceramic Society*. 69 (1986) 882–887. doi:10.1111/j.1151-2916.1986.tb07388.x.
- [207] G.W. Scherer, Theory of Drying, *Journal of the American Ceramic Society*. 73 (1990) 3–14. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb05082.x.
- [208] J.S. Reed, R.B. Runk, Dry Pressing, in: *Treatise on Materials Science & Technology*, Elsevier, 1976: pp. 71–93. doi:10.1016/B978-0-12-341809-8.50012-7.
- [209] L. Gremillard, K. Biotteau-Deheuvets, P. Clement, M. Perron, P. Duvauchelle, S. Meille, J. Chevalier, Modeling and in-situ evaluation of thermal gradients during sintering of large ceramic balls, *Ceramics International*. 43 (2017) 7338–7345. doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.037.
- [210] G. Brasse, Bilan de caractérisations des céramiques transparentes de YAG:Nd, CIMAP - Caen, 2018.
- [211] A.E.O.J. Delesse, Procédé mécanique pour déterminer la composition des roches, F.Savy, 1866.
- [212] D. Moser, S. Pannala, J. Murthy, Computation of Effective Thermal Conductivity of Powders for Selective Laser Sintering Simulations, *J. Heat Transfer*. 138 (2016) 082002-082002–9. doi:10.1115/1.4033351.
- [213] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *The Journal of Chemical Physics*. 53 (1970) 1126–1130. doi:10.1063/1.1674108.
- [214] A.J. Stevenson, B.C. Bittel, C.G. Leh, X. Li, E.C. Dickey, P.M. Lenahan, G.L. Messing, Color center formation in vacuum sintered Nd<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>–3xAl<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics, *Applied Physics Letters*. 98 (2011) 051906. doi:10.1063/1.3549872.
- [215] *Encyclopedia of Laser Physics and Technology* - numerical aperture, NA, optical fiber, lens, objective, acceptance angle, (n.d.). [https://www.rp-photonics.com/numerical\\_aperture.html](https://www.rp-photonics.com/numerical_aperture.html) (accessed November 26, 2018).
- [216] H. Raeder, C. Simon, T. Chartier, H.L. Toftegaard, Tape casting of zirconia for ion conducting membranes: A study of dispersants, *Journal of the European Ceramic Society*. 13 (1994) 485–491. doi:10.1016/0955-2219(94)90130-9.
- [217] L. Ge, J. Li, Z. Zhou, H. Qu, M. Dong, Y. Zhu, T. Xie, W. Li, M. Chen, H. Kou, Y. Shi, Y. Pan, X. Feng, J. Guo, Fabrication of composite YAG/Nd:YAG/YAG transparent ceramics for planar waveguide laser, *Opt. Mater. Express*, OME. 4 (2014) 1042–1049. doi:10.1364/OME.4.001042.
- [218] F. Tang, Y.G. Cao, J.Q. Huang, W. Guo, H.G. Liu, W.C. Wang, Q.F. Huang, J.T. Li, Diode-pumped multilayer Yb:YAG composite ceramic laser, *Laser Physics Letters*. 9 (2012) 564–569. doi:10.7452/lapl.201210047.

- [219] X.-J. Luo, B.-L. Zhang, W.-L. Li, H.-R. Zhuang, Comparison of Aqueous and Non-Aqueous Tape Casting of Aluminum Nitride Substrates, *Journal of the American Ceramic Society*. 88 (2005) 497–499. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00090.x.
- [220] S.B. Reddy, P.P. Singh, N. Raghu, V. Kumar, Effect of type of solvent and dispersant on NANO PZT powder dispersion for tape casting slurry, *Journal of Materials Science*. 37 (2002) 929–934. doi:10.1023/A:1014387528353.
- [221] E. Roncari, C. Galassi, P. Pinasco, Tape casting of porous hydroxyapatite ceramics, (n.d.) 3.
- [222] R.J. MacKinnon, J.B. Blum, Particle size distribution effects on tape casting barium titanate, in: J.A. Mangels, G.L. Messing (Eds.), *Forming of Ceramics*, American Ceramic Society, 1984: p. 150.
- [223] P. Nahass, W.E. Rhine, R.L. Pober, H.K. Bowen, A comparison of aqueous and non-aqueous slurries for tape-casting, and dimensional stability in green tapes, in: *Materials and Processes for Microelectronic Systems*, American Ceramic Society, Inc, K.M. Nair, R. Pohanka, R.C. Buchanan, Westerville, Ohio, 1990: pp. 355–364.
- [224] F. Valdivieso, Etude de la dispersion par voie aqueuse ou organique de mélanges de céramiques oxydes ou non-oxydes. Influence de la morphologie des grains., phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne ; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1995. <https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01230273/document> (accessed December 4, 2018).
- [225] Rosen, *Surfactants in Emerging Technology*, CRC Press, 1987.
- [226] W.R. Cannon, J.R. Morris, K.R. Mikeska, Dispersants for nonaqueous tape casting, in: *Multilayer Ceramic Devices*, The American Ceramic Society, J.B. Blum and W.R. Cannon, Westerville, Ohio, 1986: pp. 161–174.
- [227] A.C. Caballero', J.F. Fernhdez, C. Moure, P. Durh, EFFECT OF RESIDUAL PHOSPHORUS LEFT BY PHOSPHATE ESTER ON BaTiO<sub>3</sub> CERAMICS, 32 (n.d.) 9.
- [228] V.M.B. Moloney, D. Parris, M.J. Edirisinghe, Rheology of Zirconia Suspensions in a Nonpolar Organic Medium, *Journal of the American Ceramic Society*. 78 (1995) 3225–3232. doi:10.1111/j.1151-2916.1995.tb07958.x.
- [229] S. Zürcher, T. Graule, Influence of dispersant structure on the rheological properties of highly-concentrated zirconia dispersions, *Journal of the European Ceramic Society*. 25 (2005) 863–873. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.002.
- [230] R. Moreno, The role of slip additives in tape-casting technology: Part I - Solvents and Dispersants, *American Ceramic Society Bulletin*. 71 (1992) 1521–1531.
- [231] J.P. Rives, B.I. Lee, The effect of water on the dispersion of alumina in nonaqueous media, *Colloids and Surfaces*. 56 (1991) 45–58. doi:10.1016/0166-6622(91)80113-3.
- [232] J. Kiennemann, Comportement dans l'eau d'alumines issues du procédé Bayer : application au coulage en bande en milieu aqueux, 2004.
- [233] M.F. Ashby, D.R.H. Jones, *Engineering materials 1 An introduction to their properties and applications*, Oxford: New York: Pergamon Press. 1980., 1980. <http://ezproxy.unilim.fr/login?url=https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cat06519a&AN=cbu.164254&lang=fr&site=eds-live>.
- [234] R. Rothon, *Particulate-filled Polymer Composites*, iSmithers Rapra Publishing, 2003.
- [235] S. Ahmed, F.R. Jones, A review of particulate reinforcement theories for polymer composites, *J Mater Sci*. 25 (1990) 4933–4942. doi:10.1007/BF00580110.
- [236] K.P. Plucknett, C.H. Cáceres, D.S. Willinson, Tape Casting of Fine Alumina/Zirconia Powders for Composite Fabrication, *Journal of the American Ceramic Society*. 77 (1994) 2137–2144. doi:10.1111/j.1151-2916.1994.tb07109.x.

- [237] R. Sabbah, T.H.D. Le, Étude thermodynamique des trois isomères de l'acide hydroxybenzoïque, *Canadian Journal of Chemistry*. 71 (1993) 1378–1383. doi:10.1139/v93-178.
- [238] S. Masia, P.D. Calvert, W.E. Rhine, H.K. Bowen, Effect of oxides on binder burnout during ceramics processing, *Journal of Materials Science*. 24 (1989) 1907–1912. doi:10.1007/BF02385397.
- [239] M.N. Rahaman, *Sintering of ceramics*, CRC Press, 2007.
- [240] R. Boulesteix, A. Maître, L. Chrétien, Y. Rabinovitch, C. Sallé, Microstructural Evolution During Vacuum Sintering of Yttrium Aluminum Garnet Transparent Ceramics: Toward the Origin of Residual Porosity Affecting the Transparency, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1724–1731. doi:10.1111/jace.12315.
- [241] N. El Kissi, S. Nigen, F. Pignon, *Glissement et Rhéométrie, Rhéologie*. (2006) 13–39.



# Annexes

---

<b>Annexe 1. Techniques expérimentales.....</b>	<b>170</b>
<b>1.1. Caractérisation des poudres et des suspensions .....</b>	<b>170</b>
1.1.1. Mesure des pertes au feu.....	170
1.1.2. Mesure de la granulométrie.....	170
1.1.3. Caractéristiques rhéologiques .....	170
<b>1.2. Caractérisation des céramiques crues et frittées .....</b>	<b>171</b>
1.2.1. Mesure de la densité relative des céramiques de grandes dimensions.....	171
1.2.2. Porosimétrie par intrusion de mercure .....	172
1.2.3. Mesure de la densité relative des bandes céramiques crues .....	173
1.2.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG)	173
1.2.5. Dilatométrie sous vide .....	173
1.2.6. Microscopie électronique à balayage .....	174
1.2.7. Microscopie optique en fluorescence .....	174
1.2.8. Analyse par microsonde électronique.....	174
1.2.9. Spectroscopie UV-visible-NIR.....	175
<b>Annexe 2. Mesure de la taille des grains des céramiques frittées.....</b>	<b>176</b>
<b>Annexe 3. Analyses chimiques par GDMS.....</b>	<b>177</b>
<b>Annexe 4. Essais mécaniques de traction sur des bandes crues .....</b>	<b>179</b>

## **Annexe 1. Techniques expérimentales**

### **1.1. Caractérisation des poudres et des suspensions**

#### **1.1.1. Mesure des pertes au feu**

Dans le but d'élaborer des céramiques de YAG (ou YAG:Nd) transparentes, il est impératif de respecter précisément la stœchiométrie du mélange des poudres d'oxydes primaires (alumine, yttrine, oxyde de néodyme). Or les poudres utilisées dans le procédé ont une certaine capacité à adsorber des espèces à leur surface (hydroxyles, carbonates). Lors de la pesée des poudres, il est donc nécessaire de prendre en compte la part d'espèces volatiles, afin que la stœchiométrie soit respectée lors du frittage réactif des céramiques. Pour ce faire, des pastilles de 3 g de chaque poudre sont pressées, puis calcinées à 1400 °C pendant 3 h. Les pertes au feu sont déterminées par différence de la masse avant et après calcination.

#### **1.1.2. Mesure de la granulométrie**

La distribution granulométrique des poudres et des suspensions a été déterminée par granulométrie laser. Le principe de mesure repose sur la diffusion d'un faisceau laser par les particules considérées. La taille des particules est reliée à l'intensité de diffusion par la théorie de Mie. Seulement quelques mg de poudres ou quelques gouttes de suspensions sont nécessaires pour l'analyse. L'échantillon est dispersé dans le solvant (eau ou éthanol) de la cellule de mesure de l'appareil (Partica LA-950V2, Horiba, Japon). La mesure donne alors la fréquence (en nombre ou en volume) des particules en fonction de leur taille, ainsi que diverses valeurs calculées telles que le diamètre médian.

#### **1.1.3. Caractéristiques rhéologiques**

Le comportement rhéologique des suspensions élaborées a été caractérisé à l'aide d'un rhéomètre (Mars III, Thermo Fisher Scientific, Etats-Unis) à vitesse imposée, avec une géométrie plan-plan (Figure 109) et un entrefer (écart entre le plan mobile et le plan fixe) de 1 mm. Un échantillon de 1 mL de suspension est prélevé et écrasé entre les deux plans.

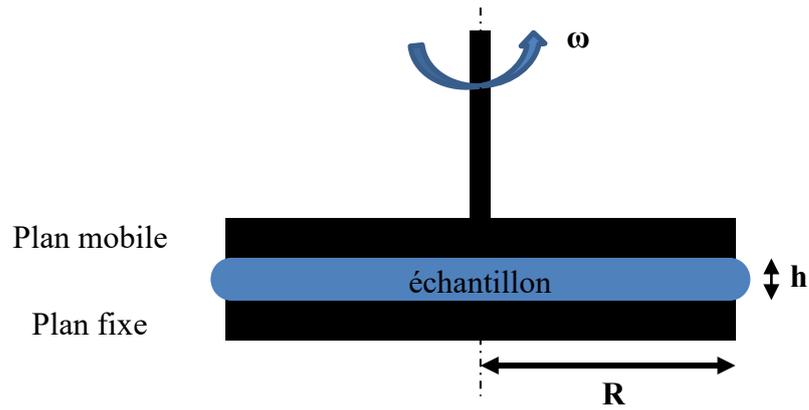


Figure 109. Schéma de la géométrie plan-plan.

Lors de l'analyse, l'appareil impose une vitesse de rotation  $\omega$  à l'échantillon, et mesure le couple  $C$  induit par l'échantillon sur l'axe de rotation pour différentes vitesses imposées. Le gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$  et la contrainte de cisaillement  $\tau$  sont calculés par les relations suivantes [241] :

$$\dot{\gamma} = \frac{R\omega}{h} \quad \text{Eq. 38}$$

$$\tau = \frac{C}{2\pi R^3} \left( 3 + \frac{d \ln C}{d \ln \dot{\gamma}} \right) \quad \text{Eq. 39}$$

La viscosité dynamique  $\eta$  peut alors être déterminée à partir de la contrainte et du gradient de vitesse imposé :

$$\eta = \frac{\dot{\gamma}}{\tau} \quad \text{Eq. 40}$$

## 1.2. Caractérisation des céramiques crues et frittées

### 1.2.1. Mesure de la densité relative des céramiques de grandes dimensions

Le taux de porosité et la densité relative des céramiques de grandes dimensions crues ou frittées ont été déterminés par pesée hydrostatique (principe de la poussée d'Archimède). Le protocole est décrit par la norme française NF EN 623-2 : « Céramiques monolithiques – Propriétés générales et texturales Partie 2 : Détermination de la masse volumique et de la porosité ». Les différentes étapes sont les suivantes :

- mesure de la masse sèche  $m_1$  de l'échantillon ;

- mesure de la masse immergée  $m_2$  de l'échantillon, *i.e.* la masse de l'échantillon soumis à la poussée hydrostatique du liquide d'imprégnation utilisé ;
- mesure de la masse imprégnée  $m_3$  de l'échantillon, *i.e.* la masse de l'échantillon dont la porosité ouverte est encore remplie du liquide.

Afin que le solvant imprègne complètement la porosité ouverte, les échantillons sont placés dans une cloche sous vide pendant 15 min, après mesure de leur masse sèche. Ils sont ensuite imprégnés, toujours sous vide. Après imprégnation, le vide est maintenu 30 min, puis la cloche est remise à pression ambiante. Les mesures de  $m$  sont réalisées après 30 min.

Le taux de porosité ouverte est calculé par l'équation suivante :

$$P = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad \text{Eq. 41}$$

La porosité des céramiques crues étant totalement ouverte, leur compacité  $C$  peut être calculée par la relation :  $C = 100 - P$ .

Concernant les céramiques frittées, leur densité relative  $d_r$  est calculée par l'équation :

$$d_r = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \frac{d_l}{d_{th}} \quad \text{Eq. 42}$$

avec  $d_l$  la densité du liquide d'imprégnation, et  $d_{th}$  la densité théorique du YAG (4,56).

### 1.2.2. Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure permet de déterminer la distribution en taille des pores ouverts d'un échantillon. Son principe repose sur la pénétration d'un liquide non mouillant dans l'échantillon poreux. Le caractère non mouillant du liquide impose l'application d'une pression pour qu'il puisse pénétrer dans la porosité. Le mercure est généralement utilisé car il est non mouillant avec la plupart des matériaux. Plus la pression augmente, et plus le mercure pénètre des pores de petite taille. Le diamètre des pores  $D$  est relié à la pression par l'équation de Washburn :

$$D = \frac{-4 \gamma \cos \theta}{P} \quad \text{Eq. 43}$$

avec  $\gamma$  la tension superficielle du mercure et  $\theta$  l'angle de contact du mercure avec le matériau.

Les mesures ont été réalisées par le CTTC (Centre de Transfert de Technologies Céramiques), Limoges, France.

### 1.2.3. Mesure de la densité relative des bandes céramiques crues

Une bande céramique crue est composée d'une phase céramique granulaire noyée dans une matrice organique (liant et plastifiant). Afin d'évaluer la compacité de l'empilement granulaire, la densité de la bande peut être mesurée. Le protocole est détaillé ci-après.

Trois disques de diamètre 30 mm sont découpés à l'emporte-pièce dans la bande. Connaissant l'épaisseur  $e$  de chaque disque, leur volume  $V$  est calculé selon la formule :

$$V = \pi r^2 e \quad \text{Eq. 44}$$

Les volumes sont additionnés pour obtenir le volume total initial d'échantillonnage  $V_{tot}$ .

Les disques sont placés dans un creuset préalablement taré, et calcinés à 650 °C pendant 1 h, afin d'éliminer la phase organique.

La masse des disques calcinés est alors relevée. Cette masse  $m$  correspond donc à la masse de poudre présente dans le volume total initial d'échantillonnage.

La densité relative  $d$  de la bande est calculée par la formule suivante :

$$d = \frac{m}{V_{tot}} \times \frac{1}{\rho} \times 100 \quad \text{Eq. 45}$$

où  $\rho$  est la masse volumique du mélange  $Al_2O_3/Y_2O_3$  correspondant à la stœchiométrie du YAG.  $\rho$  est calculée par la loi des mélanges :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\% m. (Al_2O_3)}{\rho_{Al_2O_3}} + \frac{\% m. (Y_2O_3)}{\rho_{Y_2O_3}} \quad \text{Eq. 46}$$

La masse volumique calculée ainsi est de 4,52 g/cm<sup>3</sup>.

### 1.2.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse par DSC mesure les flux de chaleur au sein d'un échantillon en fonction de la température. Quant à l'ATG, elle mesure les variations de masse en fonction de la température. Ces analyses permettent de mettre en évidence et de déterminer les températures caractéristiques des réactions se produisant dans un échantillon. Un appareil STA 449F3 (Netzsch, Allemagne) a été utilisé pour ces mesures.

### 1.2.5. Dilatométrie sous vide

L'analyse dilatométrique permet de mesurer les variations de dimension d'un échantillon en fonction de la température. La variation de dimension est mesurée par un palpeur. Afin d'étudier le frittage sous vide des céramiques de YAG, les analyses dilatométriques ont été menées sous vide

secondaire. Un appareil SETSYS Evolution TMA (Setaram, France) avec un tube et un palpeur en alumine (température maximale d'utilisation = 1750 °C) a été utilisé pour ces mesures.

#### **1.2.6. Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage permet d'observer des échantillons jusqu'à une résolution nanométrique. Le principe repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons primaires avec la surface de l'échantillon. Plusieurs effets peuvent alors être analysés, en fonction des informations recherchées :

- l'analyse des électrons secondaires générés par l'interaction avec l'échantillon, donnant des informations topographiques de la surface observée ;
- l'analyse des électrons rétrodiffusés collectés après l'interaction, permettant d'observer des contrastes chimiques sur la surface ;
- l'analyse des rayons X émis (EDS, Energy Dispersive Spectrometry) lors de l'interaction avec le faisceau primaire, donnant des informations précises sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon.

La préparation des échantillons consiste à polir les surfaces à observer par étape successives, en diminuant la granulométrie des abrasifs à chaque étape pour réduire la rugosité. Les abrasifs utilisés sont de types disques diamantés ou papiers SiC dans un premier temps, pour finir avec des suspensions de particules diamants de faible granulométrie (jusqu'à 1 µm). Les échantillons polis sont ensuite recuits sous air à environ 200 °C en-dessous de leur température de frittage, afin de révéler les joints de grains par un léger grossissement granulaire. Finalement la surface des échantillons est métallisée avec une couche de carbone d'environ 15 nm d'épaisseur. Deux appareils ont été utilisés : un MEB-FEG LEO 1530VP (Zeiss, Allemagne) et un MEB IT300LV (Jeol, Japon).

#### **1.2.7. Microscopie optique en fluorescence**

La microscopie optique en fluorescence permet de détecter et localiser le néodyme dans un échantillon de YAG. Son principe repose sur la fluorescence de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ . L'échantillon est soumis à un rayonnement d'une longueur d'onde de 808 nm, qui correspond à une des longueurs d'onde d'absorption caractéristique de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ . Par désexcitation radiative, celui-ci réémet des photons à une longueur d'onde de 1064 nm. Les photons sont collectés par un détecteur. Par balayage de la surface, il est possible de reconstruire une cartographie du néodyme dans l'échantillon. La résolution spatiale est de l'ordre de 4 µm.

Cette caractérisation a été menée par Alain Brenier, laboratoire ILM (Institut Lumière Matière, Lyon).

#### **1.2.8. Analyse par microsonde électronique**

La microsonde électronique permet d'analyser la composition chimique des matériaux. Son principe repose sur l'interaction de la matière avec un faisceau d'électrons. Ce faisceau permet d'exciter

les éléments en présence. Ces éléments émettent par la suite des rayons X, par transitions électroniques au sein de leurs sous-couches. Ces rayons sont caractéristiques pour chaque élément. La résolution de l'appareil est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .

Ces analyses ont été menées par Eric Leroy, laboratoire ICMPE (Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, Thiais), avec une microsonde électronique SX100 (Cameca, France).

### **1.2.9. Spectroscopie UV-visible-NIR**

La transparence des échantillons a été caractérisée par spectroscopie UV-visible-NIR. Le principe de l'appareil consiste à mesurer l'intensité  $I$  d'un faisceau de lumière transmis par l'échantillon à caractériser, pour différentes longueurs d'onde. La transmittance  $T$  de l'échantillon est donnée à partir de l'intensité  $I_0$  du faisceau incident par la formule suivante :  $T = I/I_0$ . Afin de limiter l'influence des défauts de surface, les deux faces des échantillons ont été polies par étapes successives jusqu'à l'utilisation d'une suspension diamantée d'une granulométrie de 1  $\mu\text{m}$ . Les mesures ont été réalisées avec un spectromètre Cary 5000 (Varian, Etats-Unis), sur une plage de mesure allant de 200 à 1200 nm, par pas de 1 nm, et un temps de mesure de 0,1 s par pas.

## Annexe 2. Mesure de la taille des grains des céramiques frittées

La taille des grains des céramiques frittées a été déterminée à partir des images obtenues par MEB. Un exemple d'une micrographie et de son traitement est présenté en Figure 110. Les joints de grains ont été retracés manuellement en noir (Figure 110 a). Les grains en bord d'image ont été exclus. L'image est inversée (Figure 110 b), afin de pouvoir procéder aux analyses d'images avec le logiciel ImageJ. Ce logiciel peut donner accès à différentes informations sur les particules analysées (aire, diamètre de Férét, circularité...). La démarche adoptée ici a consisté à mesurer l'aire  $A$  des grains par ImageJ, et à calculer le diamètre  $D$  d'un disque de même aire par la relation suivante :  $D = 2 \times \sqrt{\frac{A}{\pi}}$ . Le diamètre calculé ainsi a ensuite été corrigé en le multipliant par un facteur de 1,56. Le diamètre moyen a été déterminé pour un minimum de 300 grains, qui permet d'atteindre une incertitude de 2,5 % sur la valeur obtenue [195].

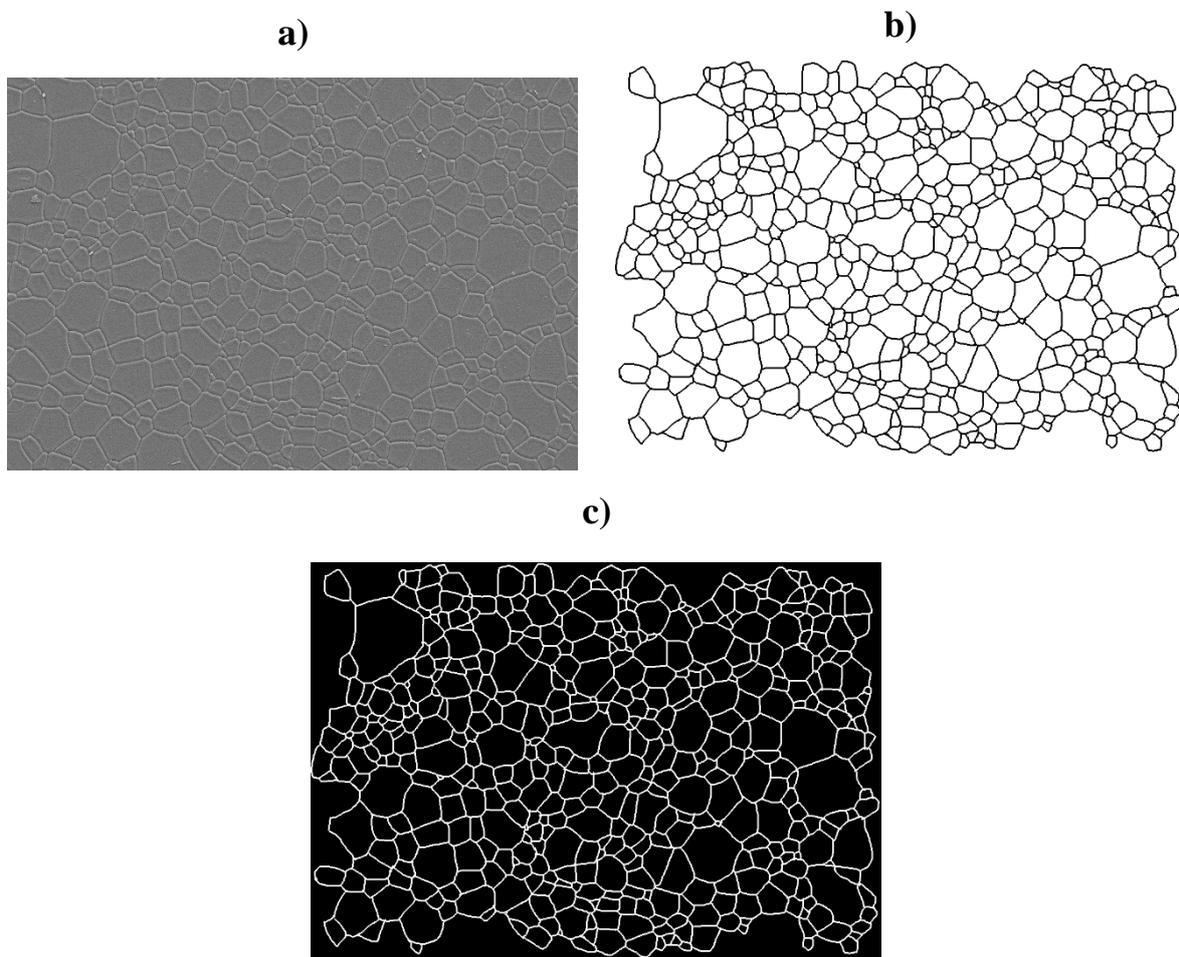


Figure 110. Étapes de traitement d'image : a) micrographie d'un échantillon obtenu par MEB, b) joints de grains retracés, et c) image inversée.

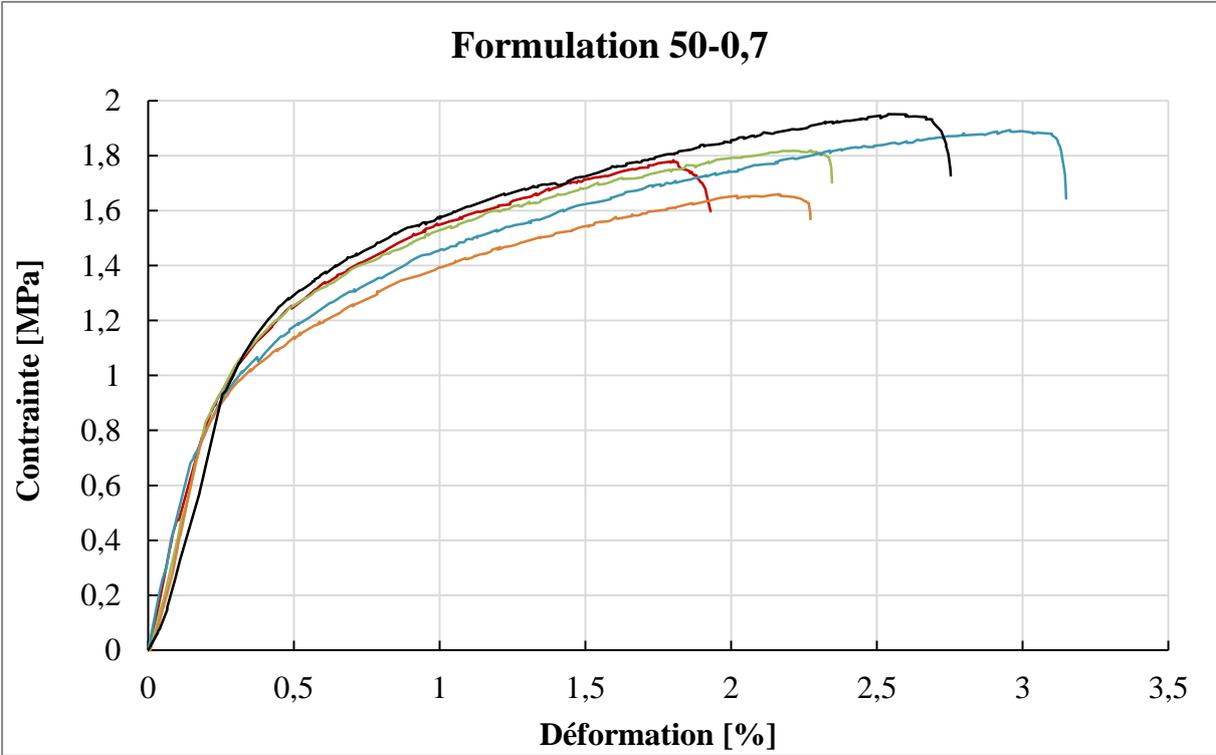
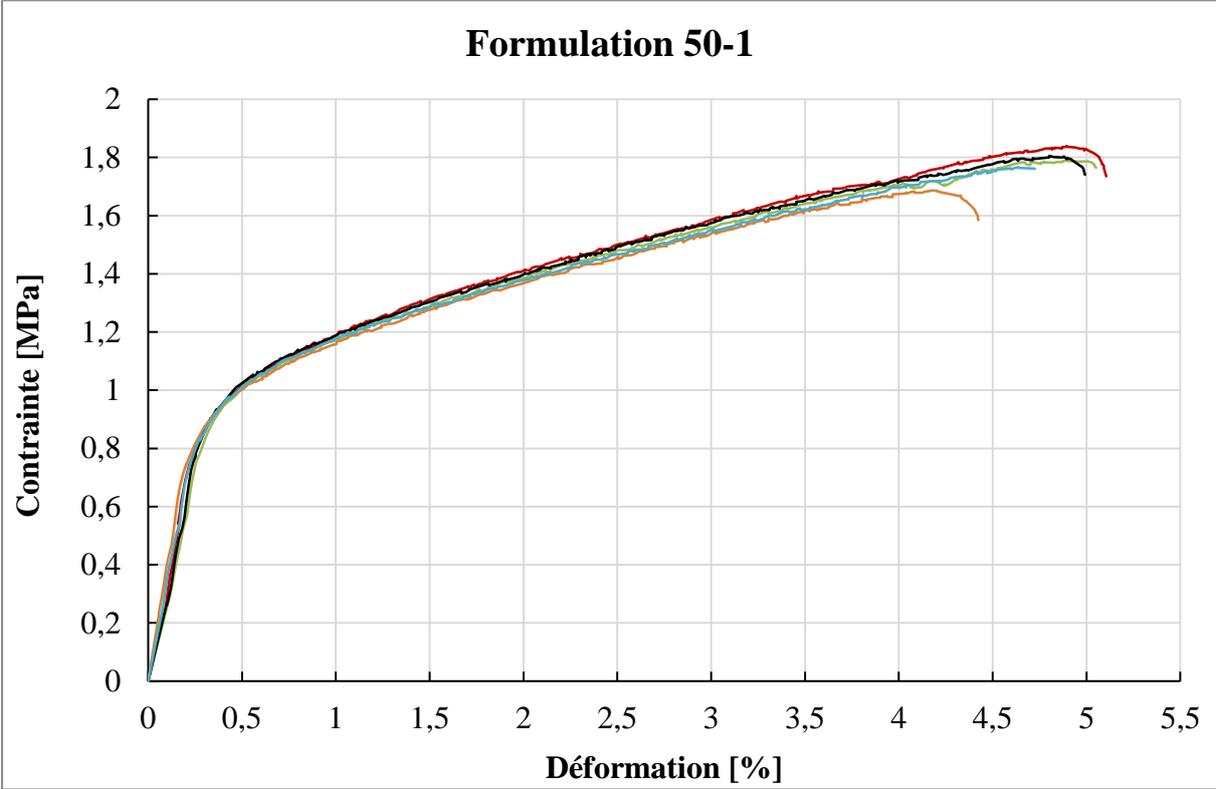
### Annexe 3. Analyses chimiques par GDMS

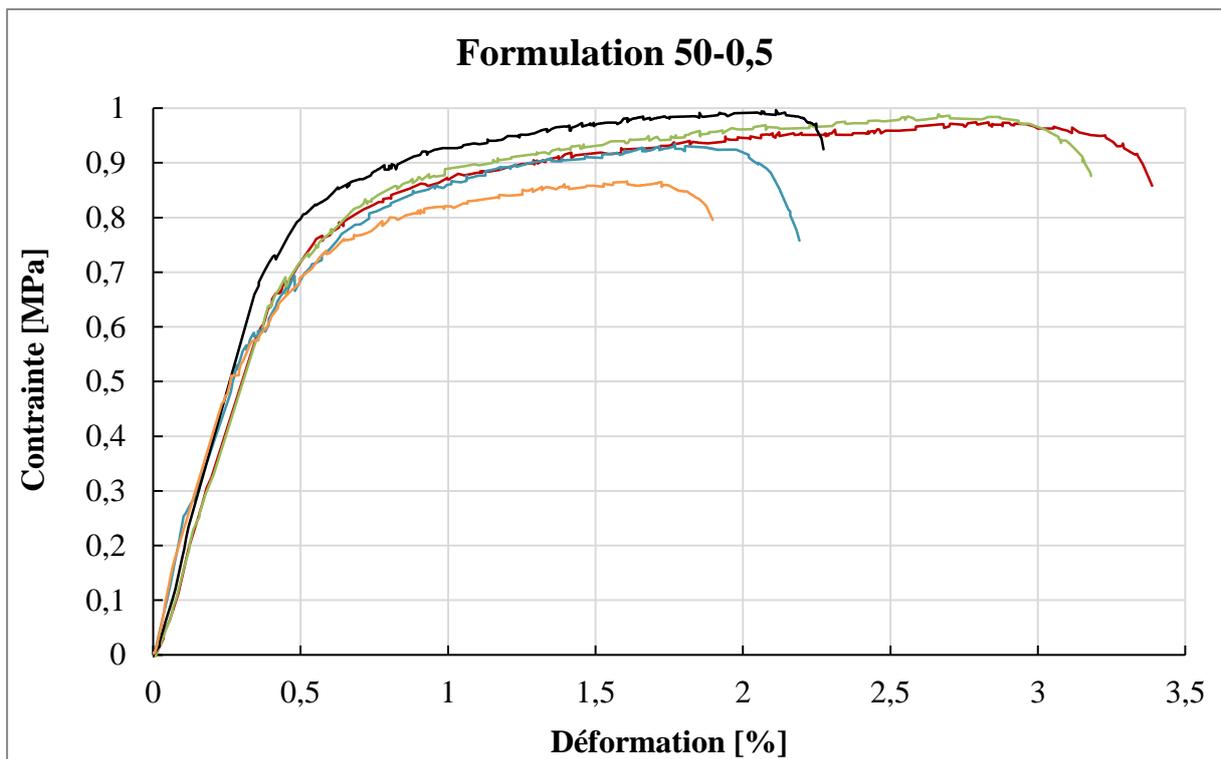
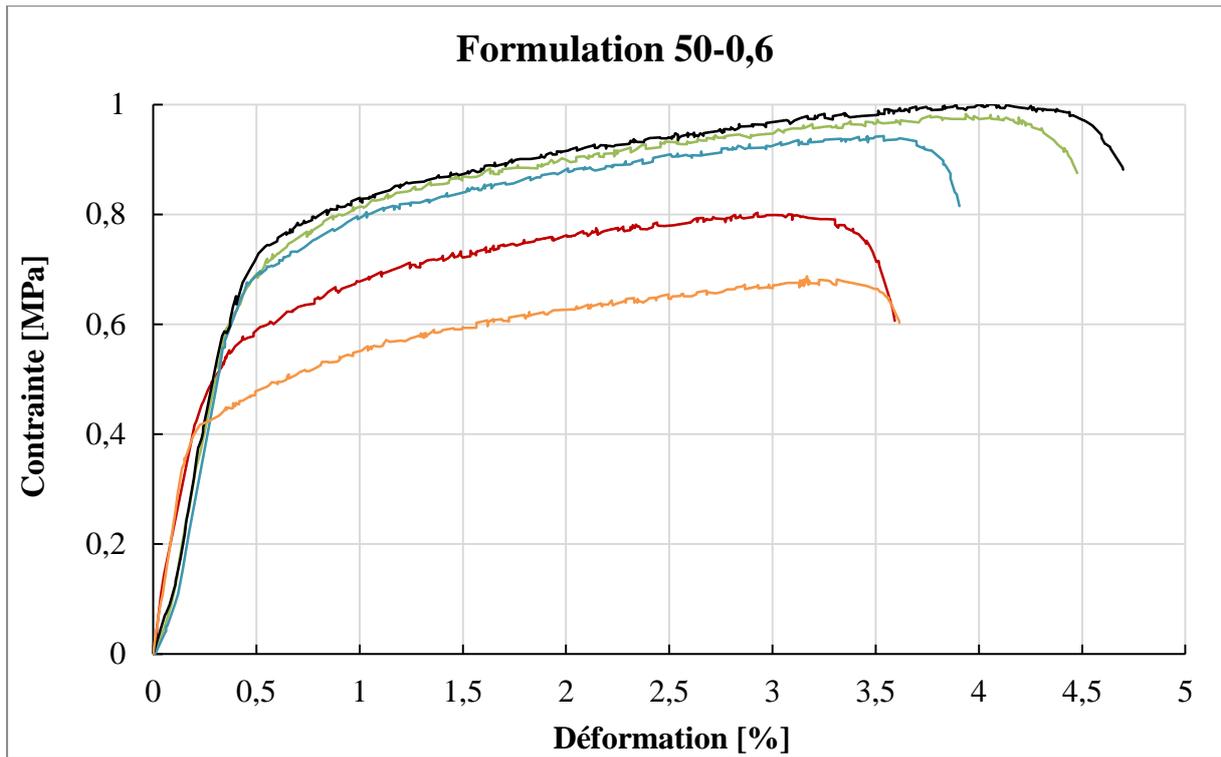
	Céramique de YAG:Nd élaborée par coulage sous pression	Céramique de YAG:Nd élaborée par coulage en bande
Elément	Concentration [ppm massiques]	Concentration [ppm massiques]
Li	0,03	0,02
Be	< 0,05	< 0,05
B	0,11	1,4
O	Matrice	Matrice
F	< 0,05	< 0,05
Na	2,4	5,1
Mg	1,5	2,0
Al	Matrice	Matrice
Si	98	14
P	0,50	0,66
S	1,5	42
Cl	2,7	28
K	4,9	61
Ca	4,1	4,9
Sc	< 0,005	< 0,005
Ti	0,23	0,15
V	0,10	0,08
Cr	0,98	0,84
Mn	0,04	0,06
Fe	2,7	2,5
Co	< 0,05	< 0,05
Ni	0,08	0,24
Cu	0,35	0,39
Zn	2,5	2,2
Ga	4,4	3,9
Ge	< 0,05	< 0,05
As	< 0,05	< 0,05
Se	< 0,05	< 0,05
Br	< 0,1	< 0,1
Rb	< 0,05	< 0,05
Sr	< 0,05	< 0,05
Y	Matrice	Matrice
Zr	0,45	3,9
Nb	< 0,5	< 0,5
Mo	< 0,5	< 0,5
Ru	< 0,05	< 0,05
Rh	< 0,05	< 0,05
Pd	< 0,05	< 0,05
Ag	1,4	5,8
Cd	< 0,5	< 0,5
In	< 0,05	< 0,05
Sn	< 0,05	< 0,05
Sb	≤ 4,5*	≤ 25*
Te	< 0,05	< 0,05
I	< 0,5	< 0,5
Cs	< 0,5	< 0,5

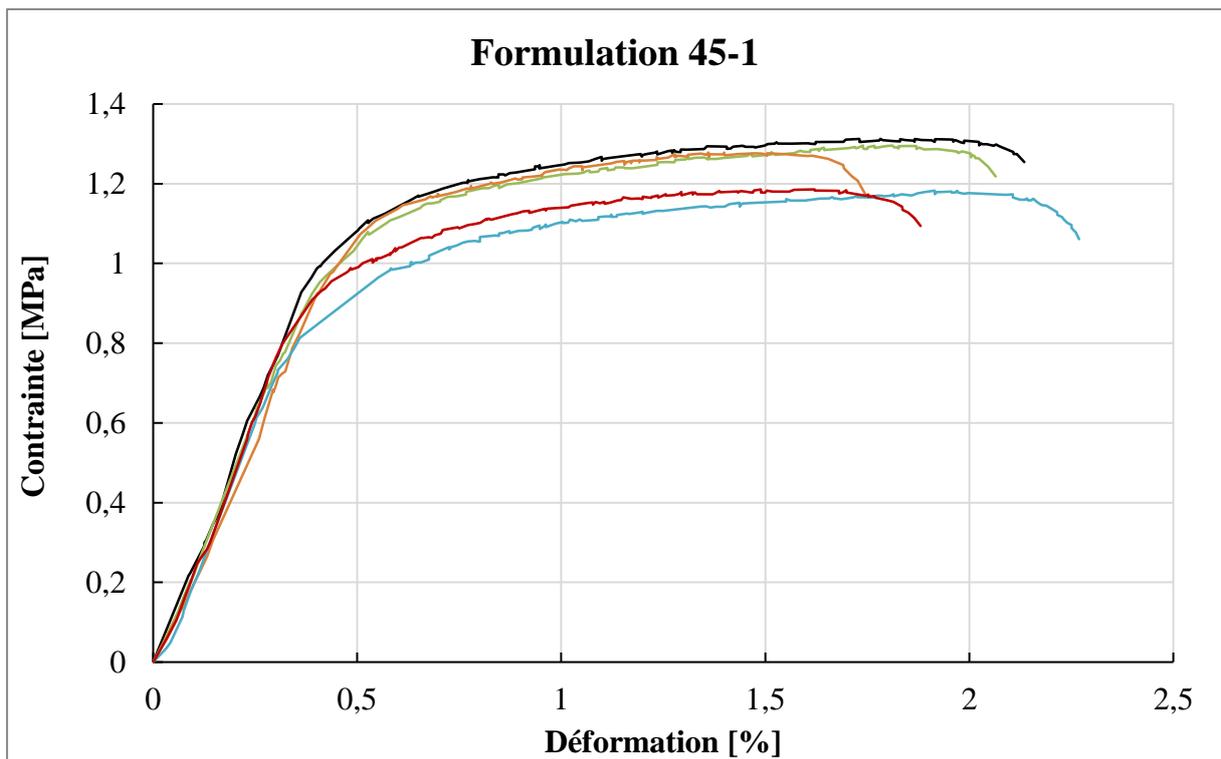
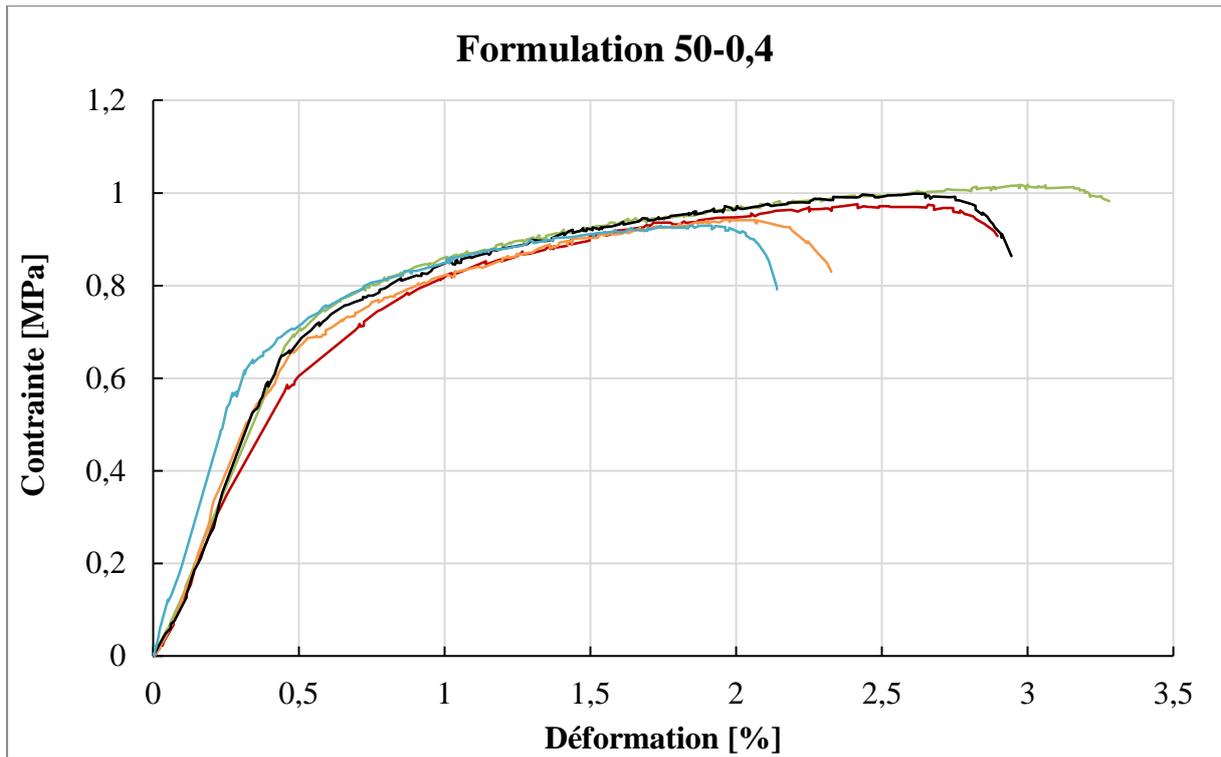
Ba	0,12	0,15
La	1,1	0,42
Ce	0,50	0,56
Pr	16	0,22
Nd	~ 0,84 % m.	3,9
Sm	0,05	0,03
Eu	2,4	1,8
Gd	0,98	0,66
Tb	≤ 140*	0,27
Dy	3,4	0,70
Ho	4,3	3,9
Er	0,08	0,17
Tm	0,06	< 0,01
Yb	0,14	0,15
Lu	0,03	0,02
Hf	< 0,5	< 0,5
Ta	Liant	Liant
W	< 1	< 1
Re	< 0,05	< 0,05
Os	< 0,05	< 0,05
Ir	< 0,05	< 0,05
Pt	< 0,05	< 0,05
Au	Interférence	Interférence
Hg	< 0,5	< 0,5
Tl	< 0,05	< 0,05
Pb	0,38	0,35
Bi	0,08	0,10
Th	< 0,005	< 0,005
U	< 0,005	< 0,005

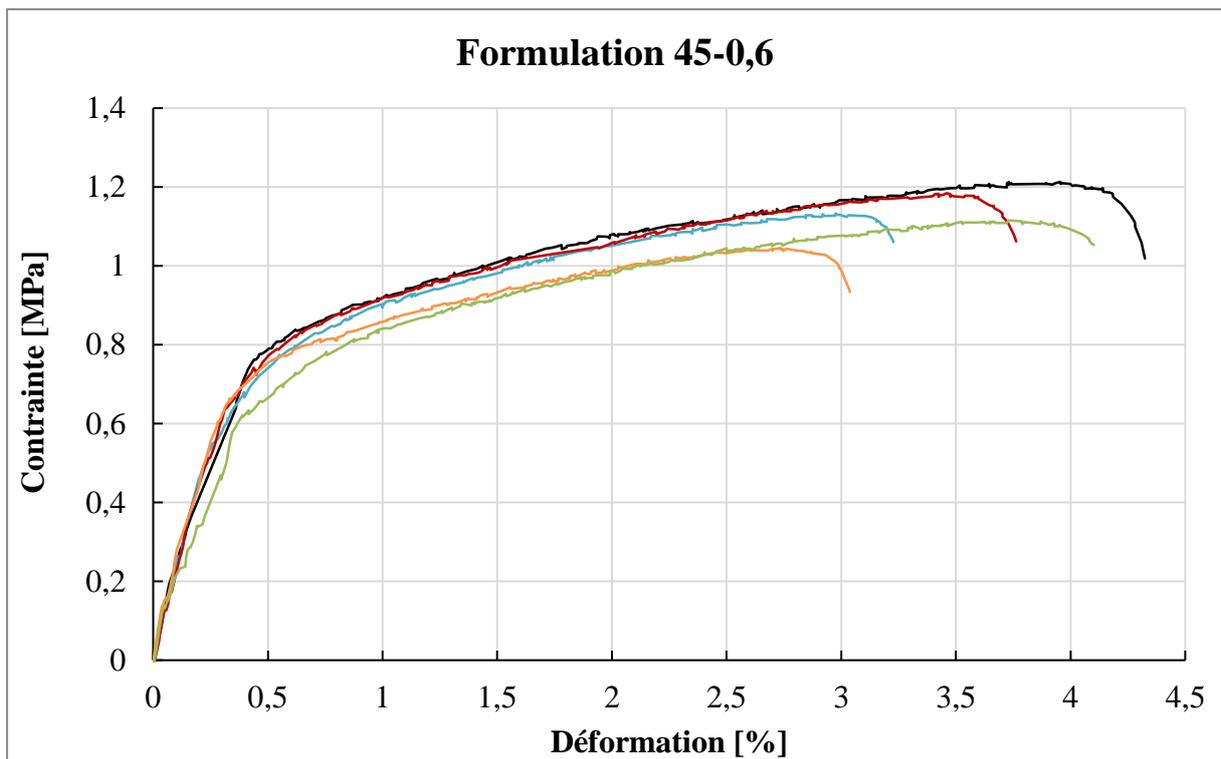
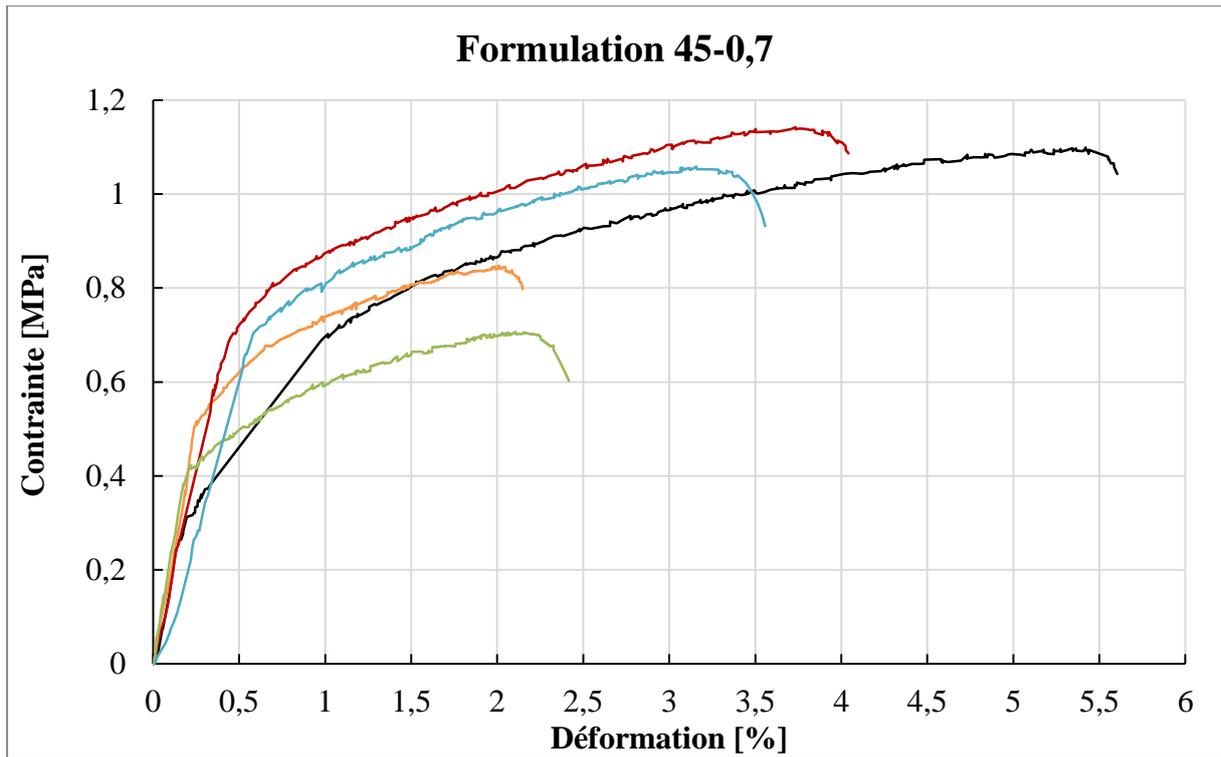
\* Interférence possible

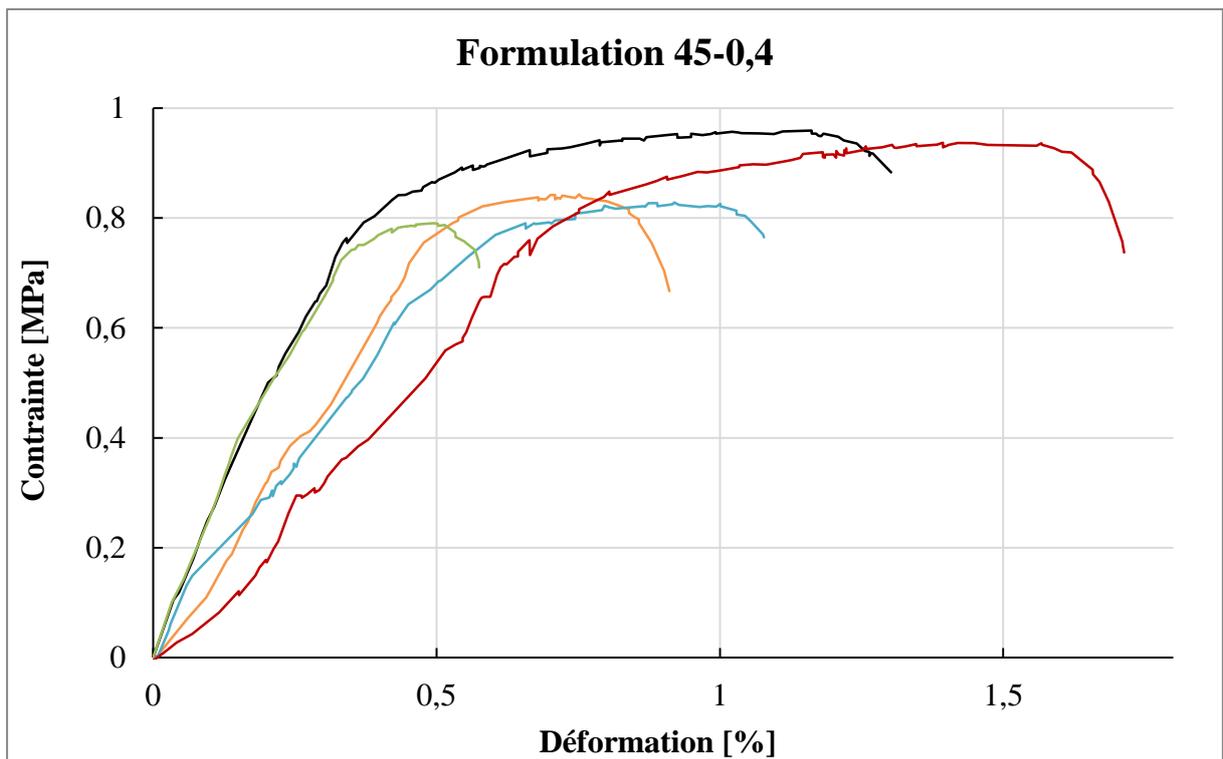
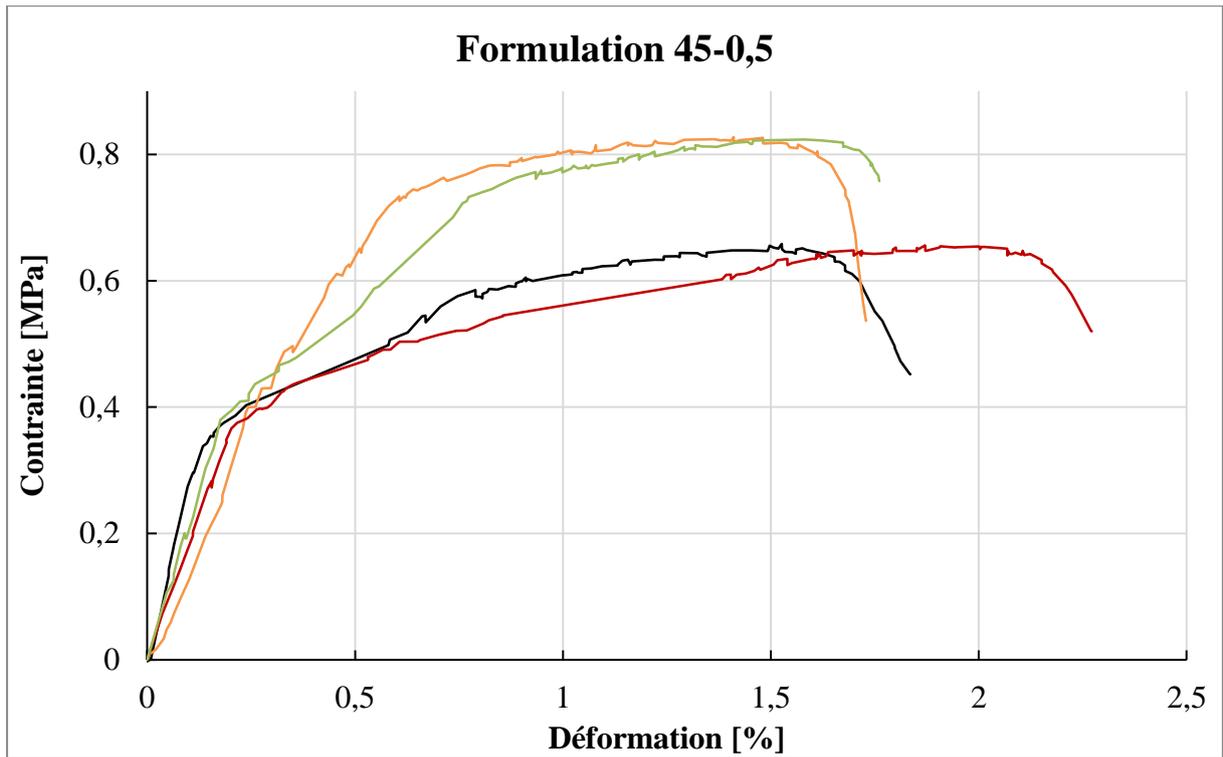
**Annexe 4. Essais mécaniques de traction sur des bandes crues**

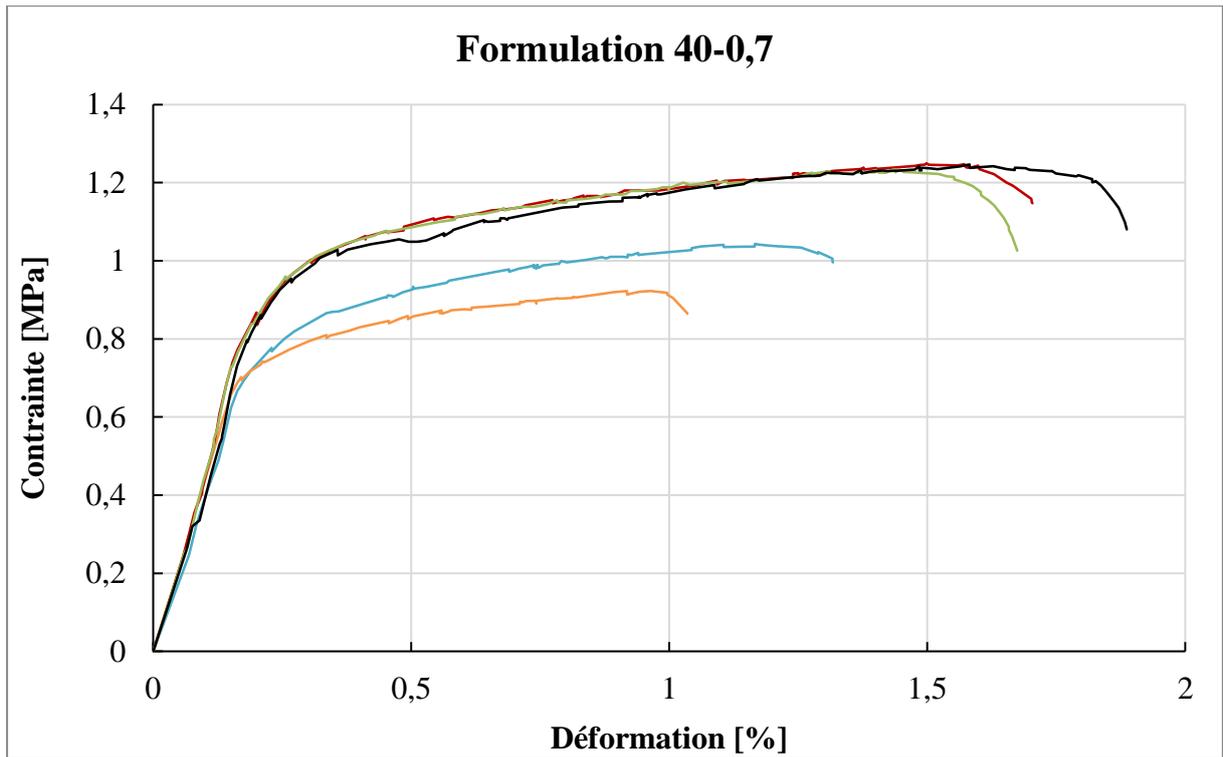












## Table des figures

Figure 1. Transitions électroniques entre deux niveaux d'énergie d'un atome [1].	18
Figure 2. Schéma de principe d'une cavité laser.	18
Figure 3. Exemples de céramiques de YAG : a) opaque ; b) translucide ; c) transparente. ...	21
Figure 4. Représentation des différents défauts microstructuraux diffusants d'une céramique (adapté de [17]).	22
Figure 5. Propriétés optiques de céramiques de YAG:Nd en fonction du taux de porosité : a) transmittance, et b) rendement laser [19].	23
Figure 6. Structure cristalline du YAG [41].	26
Figure 7. Les transitions électroniques du néodyme $Nd^{3+}$ [44].	27
Figure 8. Schéma du principe de fonctionnement d'un laser basé sur le concept ThinZag® [48].	28
Figure 9. Les différentes trajectoires de frittage : (1) grossissement granulaire sans densification, (2) trajectoire réelle associant grossissement granulaire et densification, et (3) densification sans grossissement granulaire.	29
Figure 10 : Trajectoires de frittage dans le cas d'un frittage sous vide (PRSV) et d'un post-traitement HIP [93].	33
Figure 11. Céramique de YAG:Nd élaborée par post-traitement HIP, sans recuit (S1) et avec recuit sous air (S2) [101].	34
Figure 12. Retrait et vitesse de retrait en fonction de la température d'une céramique de YAG:Nd [63].	35
Figure 13 : Architectures composites accessibles à partir de procédés céramiques (adapté de [114]).	36
Figure 14. Gradient thermique au sein d'une céramique de YAG:Nd en fonctionnement laser : a) céramique dopée de façon homogène, et b) céramique avec un gradient de dopage [16].	37
Figure 15. Géométries de pompage d'un milieu amplificateur solide : a) pompage transverse, et b) pompage longitudinal [124,125].	38
Figure 16. Composites pour lasers Q-switch : a) YAG:Nd/YAG:Cr, [126] et b) YAG:Yb/YAG:Cr [127].	39
Figure 17 : Schéma de principe du coulage en bande.	43
Figure 18 : Diagramme de déploiement d'un procédé de coulage en bande.	44
Figure 19 : Elaboration d'un multicouche à partir de bandes céramiques.	45
Figure 20 : Barreau de YAG:Er à 3 segments, de longueur 62 mm, élaboré par co-coulage en bande [194].	46
Figure 21. Exemples de céramiques transparentes composites élaborées au LCTL : a) bicouche YAG/YAG:Nd, b) multicouche YAG/YAG:Nd, c) clad-core YAG/YAG:Nd, d) clad-core YAG:Nd/YAG:Sm, et e) barreau YAG/YAG:Nd [199].	48

Figure 22. Micrographies MEB-SE (électrons secondaires) des poudres utilisées pour l'élaboration des céramiques de YAG:Nd : a) alumine, b) yttrine, c) oxyde de néodyme, et d) silice. ....	53
Figure 23. Viscosité en fonction du gradient de vitesse d'une suspension aqueuse d'un mélange stœchiométrique d'oxydes, pour un taux de dispersant de 1,4 % m. et une fraction de solide de 20,5 % vol. ....	55
Figure 24. Distribution en volume de la taille des particules d'une suspension aqueuse d'un mélange stœchiométrique d'oxydes, pour un taux de dispersant de 1,4 % m. et une fraction de solide de 20,5 % vol. ....	55
Figure 25. Schéma de principe du coulage sous pression. ....	56
Figure 26. Dispositif de coulage sous pression instrumenté (Cerinnov, Limoges, France). ....	57
Figure 27. a) Evolution de l'épaisseur de la pièce coulée en fonction de $t^{0,5}$ pour différentes pressions de coulage, et b) évolution de la constante A en fonction de $\Delta P$ (évolution extrapolée en pointillée large pour $\Delta P < 1$ MPa). ....	59
Figure 28. Photographies d'une pièce céramique de YAG:Nd crue élaborée par coulage sous pression. ....	60
Figure 29. a) Observations par microscopie optique d'une fissure dans une pièce céramique de YAG:Nd calcinée ; b) photographie mettant en évidence les fissures dans les pièces céramiques de YAG:Nd frittées. ....	61
Figure 30. Evolution de la compacité des céramiques crues en fonction de la pression de CIP. ....	62
Figure 31. Schéma de découpe des céramiques crues pour l'évaluation de l'homogénéité de la compacité dans une pièce crue. ....	63
Figure 32. Distribution en taille des pores par porosimétrie par intrusion de mercure, pour une céramique crue sans et avec CIP à 100 MPa. Les mesures ont été réalisées sur un prélèvement au cœur et au bord des céramiques. ....	64
Figure 33. Céramiques de YAG:Nd frittées, ayant subi avant frittage une étape de CIP à une pression de a) 50 MPa, b) 100 MPa, et c) 200 MPa. ....	65
Figure 34. Banc de mesure du rendement laser (CILAS, Orléans). ....	66
Figure 35. Influence de l'étape de CIP sur le rendement laser $\eta_{sl}$ des céramiques de YAG:Nd : céramique sans CIP (compacité de 50,5 %), avec CIP à 100 MPa (compacité de 53 %), et avec CIP à 200 MPa (compacité de 57,1 %). ....	67
Figure 36. Photographies d'une céramique crue de YAG:Nd d'un diamètre de 100 mm mise en forme par coulage sous pression. ....	68
Figure 37. Photographie d'une céramique de YAG:Nd pressée par CIP à 200 MPa puis frittée à 1740 °C pendant 20 h. ....	69
Figure 38. Schéma de principe de l'ombroscopie [210]. ....	70
Figure 39. Observation par ombroscopie d'une céramique de YAG:Nd. ....	70
Figure 40. Schéma de principe de la strioscopie [210]. ....	71
Figure 41. Observation par strioscopie d'une céramique transparente de YAG:Nd. ....	71

Figure 42. Observations par microscopie optique d'une céramique de YAG:Nd frittée : a) bord de l'échantillon, et b) cœur de l'échantillon. ....	72
Figure 43. Micrographies MEB-SE d'une céramique de YAG:Nd frittée sous vide : a) et b) au bord de l'échantillon, et c) et d) au cœur de l'échantillon. ....	73
Figure 44. Distributions granulométriques pour le cœur et le bord d'une céramique de YAG:Nd frittée sous vide : a) fréquence en fonction de la taille de grains $G$ , et b) fréquence en fonction de la taille de grains rapportée à la taille moyenne $G/G_{moyen}$ .....	74
Figure 45. Rendement laser d'une céramique de YAG:Nd compactée à 100 MPa et frittée : rendement au bord, et au cœur de l'échantillon.....	75
Figure 46. Procédé d'élaboration des céramiques transparentes de YAG:Nd [198].....	77
Figure 47. Micrographies MEB-SE d'une céramique de YAG:Nd pré-densifiée pendant 5 h à a) 1580 °C, et b) 1625 °C. ....	78
Figure 48. Micrographies MEB de céramiques de YAG:Nd frittées par post-traitement HIP à 1620 ou 1720 °C, pendant 5 min, 30 min, ou 6 h. Quelques défauts sont observés : phases secondaires (flèches noires) ou pores (flèches blanches). ....	79
Figure 49. Spectre d'analyse dispersive en énergie (EDS) des phases secondaires observées dans les céramiques de YAG:Nd densifiées par HIP à 1720 °C. ....	80
Figure 50. Observations de porosité dans une céramique frittée par HIP pendant 6 h à a) 1620 °C, et b) 1720 °C. ....	80
Figure 51. Céramique de YAG:Nd : a) après traitement HIP, et b) après HIP et réoxydation. ....	81
Figure 52. Spectroscopie Raman sur une céramique d'alumine frittée par HP. ....	81
Figure 53. Photographie d'un échantillon traité par HIP puis partiellement réoxydé.....	82
Figure 54. Spectres Raman obtenus pour une céramique de YAG:Nd partiellement réoxydée. ....	82
Figure 55. Micrographies MEB d'une céramique de YAG:Nd : a) après traitement HIP, et b) après traitement HIP et réoxydation. ....	83
Figure 56. Distributions en nombre de la taille des grains pour une céramique de YAG:Nd frittée par HIP, et une céramique de YAG:Nd frittée par HIP puis réoxydée. ....	83
Figure 57. Photographies de la coupe des échantillons réoxydés pour différents temps de palier. ....	84
Figure 58. Evolution de l'épaisseur réoxydée $x$ en fonction de $t^{0.5}$ pour des céramiques de YAG:Nd frittées par HIP. ....	85
Figure 59. Photographie du banc d'encapsulation pour capsule en silice. ....	86
Figure 60. Schéma illustrant une capsule en silice contenant un échantillon de YAG protégé par une poudre de nitrure de bore. ....	86
Figure 61. Photographie d'une capsule en silice contenant un échantillon céramique de YAG:Nd protégé par une poudre de nitrure de bore. ....	87
Figure 62. Capsule de tantale : a) avant HIP, et b) après HIP. ....	87

Figure 63. Céramique frittée par post-traitement HIP avec encapsulation en tantale.....	88
Figure 64. Spectre d'analyse dispersive en énergie (EDS) sur une céramique encapsulée en Ta et densifiée par HIP à 1720 °C sous 190 MPa d'argon.....	88
Figure 65. Comparaison du rendement laser $\eta_{sl}$ de céramiques de YAG:Nd élaborées par post-traitement HIP ou par frittage sous vide.....	89
Figure 66. Géométrie d'un guide d'onde.....	94
Figure 67. Exemple d'un test de sédimentation. ....	99
Figure 68. Evolution de la hauteur relative en fonction du temps de sédimentation, pour a) l'alumine, et b) l'yttrine.....	100
Figure 69. Structure moléculaire de l'acide para-hydroxybenzoïque.....	101
Figure 70. Evolution de la viscosité d'une suspension d' $Y_2O_3/Al_2O_3$ en fonction du taux d'A-PHB, à un gradient de vitesse de $100 s^{-1}$ .....	102
Figure 71. Evolution de la distribution de la taille des particules (en volume) en fonction du temps de désagglomération par broyage planétaire. ....	103
Figure 72. Evolution de la distribution volumique de la taille des particules en fonction du temps de désagglomération par mélangeur tridimensionnel. ....	104
Figure 73. Evolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse pour les suspensions sans (S1) et avec (S2) liant et plastifiant. ....	106
Figure 74. Distribution de la taille des particules dans des suspensions sans (S1) et avec (S2) liant et plastifiant : a) distribution en volume, et b) distribution en nombre.....	107
Figure 75. Principe de caractérisation des bandes par flexion autour d'un cylindre [164]. ..	111
Figure 76. Elongation maximale $\epsilon_m$ des bandes crues en fonction de la fraction volumique d'organiques X et du rapport volumique de liant et de plastifiant L/P.....	112
Figure 77. Micrographie optique d'une fissure dans une bande céramique crue.....	113
Figure 78. Exemple d'une courbe contrainte-déformation obtenue par essai de traction. ...	114
Figure 79. Schéma des éprouvettes de traction découpées dans les bandes.....	114
Figure 80. Machine de traction, avec éprouvette en place.....	115
Figure 81. Courbes de la contrainte en fonction de la déformation obtenues pour différentes valeurs de la fraction volumique d'organiques (X) et du rapport de liant et de plastifiant (L/P). ....	116
Figure 82. Propriétés mécaniques des bandes crues mesurées par essais de traction : a) déformation maximale $\epsilon_m$ , b) module d'Young E, et c) contrainte maximale $\sigma_m$ . ....	117
Figure 83. Cartographie de l'élongation maximale $\epsilon_m$ des bandes crues, pour une désagglomération par mélangeur tridimensionnel. Les surfaces en pointillés représentent les domaines déterminés précédemment pour une désagglomération par broyeur planétaire. ....	119
Figure 84. Micrographies MEB-SE d'une bande calcinée à 650 °C : a) surface de la bande ; b) tranche de la bande. L'yttrine est entourée en pointillés verts et l'alumine en bleu. ....	120
Figure 85. Cycle de pression de thermocompression. ....	121

Figure 86. Echantillons frittés après thermocompression à 35 MPa pendant 5 min, et à une température de a) 80 °C, et b) 95 °C. ....	122
Figure 87. Micrographie MEB d'un échantillon thermocompressé, calcinée à 1000 °C. ....	123
Figure 88. Thermogrammes obtenus par calorimétrie différentielle à balayage et analyse thermogravimétrique : a) de l'A-PHB, b) du PVB, c) du BBP, et d) d'un échantillon de bande crue. ....	125
Figure 89. a) Thermogrammes obtenus par calorimétrie différentielle à balayage et b) analyse thermogravimétrique, pour l'étude des interactions entre le liant et le plastifiant ou la poudre. ....	127
Figure 90. Analyses par EDS sur les résidus laissés par l'A-PHB et le PVB après calcination. ....	128
Figure 91. Procédé d'élaboration par coulage en bande des céramiques de YAG:Nd. ....	130
Figure 92. Photographies illustrant le procédé de coulage en bande : a) bande crue après séchage, b) découpe des empiècements dans une bande crue, c) matrice de thermocompression, d) échantillon thermocompressé (20 couches). ....	130
Figure 93. Comparaison du comportement à haute température de céramiques de YAG élaborées par coulage sous pression ou par coulage en bande : a) retrait relatif et b) vitesse de retrait, en fonction de la température. ....	132
Figure 94. Micrographie MEB d'une céramique de YAG élaborée par coulage en bande, et les spectres EDS associés. Le spectre 1 correspond à un pointé dans un grain de YAG, le spectre 2 correspond à un pointé dans une phase secondaire. ....	133
Figure 95. Spectre de transmission d'une céramique de YAG élaborée par coulage en bande ....	134
Figure 96. Schéma de l'architecture guide d'onde après frittage. ....	135
Figure 97. Schéma de l'architecture guide d'onde en cru. ....	136
Figure 98. Distribution volumique de la taille des particules dans des suspensions sans (S2) et avec (S3) oxyde de néodyme Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	137
Figure 99. Viscosité en fonction du gradient de vitesse pour les suspensions sans (S2) et avec (S3) Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	137
Figure 100. Comparaison du comportement à haute température de céramiques de YAG et de YAG:Nd élaborées par coulage en bande : a) retrait relatif et b) vitesse de retrait, en fonction de la température. ....	138
Figure 101. a) Photographie de l'échantillon multicouche fritté, b) Photographie de la section transverse de l'échantillon, et c) Micrographie par MEB (BSE) des interfaces YAG/YAG:Nd/YAG dans l'échantillon fritté. ....	140
Figure 102. Micrographies MEB (BSE) des microstructures : a) de la couche non dopée ; b) de la couche dopée. ....	141
Figure 103. Image de la section transversale du composite YAG/YAG:Nd/YAG obtenue par microscopie en fluorescence, sous excitation à 808 nm et détection à 1064 nm. ....	142

Figure 104. a) Schéma représentant la répartition des analyses chimiques menées par microsonde électronique, et b) cartographie de la concentration en Nd <sup>3+</sup> obtenue par analyse par microsonde électronique. ....	143
Figure 105. Profil de concentration en Nd <sup>3+</sup> mesuré par analyse par microsonde électronique. ....	144
Figure 106. Transmittance en fonction de la longueur d'onde, mesurée sur le composite fritté (épaisseur de 2 mm). ....	145
Figure 107. Photographie d'une coupe du composite élaboré sans calcination de l'alumine avant mise en suspension. ....	146
Figure 108. Transmittance en fonction de la longueur d'onde, mesurée sur un composite (épaisseur de 2 mm), élaboré sans calcination de l'alumine avant mise en suspension. ....	146
Figure 109. Schéma de la géométrie plan-plan. ....	171
Figure 110. Etapes de traitement d'image : a) micrographie d'une échantillon obtenue par MEB, b) joints de grains retracés, et c) image inversée. ....	176

## Table des tableaux

---

Tableau 1. Systèmes céramiques transparents courants. ....	24
Tableau 2. Propriétés thermiques de cristaux notables pour des applications laser [10].....	25
Tableau 3. Rapport de branchement des différentes transitions de l'ion Nd <sup>3+</sup> dans le YAG [43]. ....	27
Tableau 4. Récapitulatif des travaux menés sur les guides d'ondes actifs pour applications laser .....	46
Tableau 5. Caractéristiques des poudres utilisées pour l'élaboration des céramiques de YAG:Nd.....	52
Tableau 6. Valeurs de compacité à différents endroits de la céramique crue, pour une pièce non compactée, et une pièce compactée à 100 MPa. ....	63
Tableau 7. Taille de grains moyenne en fonction des paramètres (température et temps de palier) de post-traitement HIP.....	79
Tableau 8. Formulations courantes de suspensions céramiques destinées au procédé de coulage en bande.....	96
Tableau 9. Relevés de valeurs des hauteurs des compacts après sédimentation complète. ....	101
Tableau 10. Influence du liant sur la sédimentation des suspensions.....	105
Tableau 11. Formulations des suspensions pour le procédé de coulage sous pression .....	108
Tableau 12. Analyses chimiques d'un échantillon obtenu par coulage sous pression, et d'un échantillon obtenu par coulage en bande après calcination à 650 °C.....	108
Tableau 13. Paramètres de coulage et épaisseur des bandes après séchage. ....	109
Tableau 14. Paramètres optimaux de la formulation des suspensions pour coulage en bande. ....	119
Tableau 15. Formulation détaillée des suspensions de coulage en bande. ....	120
Tableau 16. Pertes de masse des différents additifs organiques lors d'un traitement thermique à 600 °C et à 800 °C.....	128

## Résumé

### **Céramiques transparentes de YAG:Nd pour applications laser : mise en forme et densification de pièces de grandes dimensions, élaboration d'architectures complexes par coulage en bande.**

Ces travaux ont porté dans un premier temps sur la mise en forme et l'étude de la densification de céramiques transparentes de YAG:Nd de grandes dimensions. Le choix des paramètres de coulage sous pression et de compaction isostatique à froid ont permis de contrôler les dimensions et la microstructure des pièces crues élaborées. Le frittage sous vide de ces céramiques a cependant conduit à une hétérogénéité microstructurale entre le cœur et le bord des échantillons. Plus particulièrement, des pores résiduels ont été détectés au cœur des céramiques, altérant les propriétés optiques. Des post-traitements HIP (Hot Isostatic Pressing) ont alors été mis en œuvre pour mieux contrôler la microstructure des céramiques. Cette voie a démontré son efficacité pour réduire en nombre et en taille les pores résiduels, avec cependant certaines limites concernant notamment la réoxydation des céramiques de grandes dimensions. Finalement, les céramiques élaborées ont montré des performances laser proches de celles des monocristaux de même composition.

Dans un second temps, un procédé de coulage en bande pour l'élaboration de céramiques transparentes de YAG multicouches a été développé. Plus particulièrement, un travail original a été mené sur l'étude de l'influence de la formulation des suspensions sur les propriétés mécaniques des bandes céramiques crues. Cette étude a ainsi permis d'élaborer des bandes pouvant être ultérieurement manipulées et transformées. Une céramique multicouche avec une bande centrale dopée en ion  $\text{Nd}^{3+}$  d'épaisseur contrôlée a alors pu être mise en forme par thermocompression de bandes de différentes compositions (YAG et YAG:Nd). Après déliantage et frittage, une céramique transparente de type « guide d'onde planaire » a finalement été obtenue.

**Mots-clés :** céramiques transparentes, YAG:Nd, pressage isostatique à chaud, coulage en bande, propriétés mécaniques, guide d'onde, laser

## Abstract

### **Nd:YAG transparent ceramics for laser applications : shaping and sintering of large samples, elaboration of complex architectures by tape casting**

The first step of this work was focused on the shaping and sintering of large sized Nd:YAG transparent ceramics. The choice of the pressure casting and cold isostatic pressing parameters allowed to control the thickness and the microstructure of the green bodies. However, vacuum sintering of these parts led to a microstructural heterogeneity between the core and the edge of the samples. More particularly, residual pores have been detected in the core of the ceramics, decreasing the optical properties. Then, HIP (Hot Isostatic Pressing) post-treatments were implemented to control the ceramics microstructure. This route helped to reduce the number and size of residual pores. But limitations appeared, especially concerning the large ceramics. Finally, the obtained ceramics showed laser performances close to those of the single crystals of same composition.

The second part was devoted to the development of a tape casting process for the elaboration of YAG multilayered transparent ceramics. More particularly, the influence of the slurry formulation on the mechanical properties of the green tapes was studied. This original work allowed the shaping of green tapes with good mechanical properties and a controlled organic content. Then, a multilayered ceramic with a central Nd-doped layer could be elaborated by thermolamination of layers with different compositions (YAG and YAG: Nd). After debinding and sintering, a transparent ceramic planar waveguide was finally obtained.

**Keywords :** transparent ceramics, Nd:YAG, hot isostatic pressing, tape casting, mechanical properties, waveguide, laser

