CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis

Thèse de doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de

VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS

Discipline, spécialité selon la liste des spécialités pour lesquelles l'Ecole Doctorale est accréditée :
Molécules et Matière Condensée

Présentée et soutenue par Aurélien KATZ

Le 31/03/2016, à l'ISL - Saint-Louis

Ecole doctorale :
Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

Equipe de recherche, Laboratoire :
Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA)
Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL)

Elaboration de céramiques polycristallines transparentes Er^{3+}:YAG par Spark Plasma Sintering pour applications laser de puissance

JURY

Président du jury
- BOULON, Georges. Professeur. ILM, Université de Lyon.

Rapporteurs
- BERNARD-GRANGER, Guillaume. Docteur, directeur de recherche. CEA, Marcoule.
- GUILLEMET-FRITSCH, Sophie. Docteur, directrice de recherche CNRS. CIRIMAT, Université de Toulouse.

Examinateurs
- HOFFMANN, Michael. Professeur, directeur de laboratoire. IKM, Université de Karlsruhe.

Directeur de thèse
- LERICHE, Anne. Professeur, directrice de laboratoire. LMCPA, UVHC.

Co-encadrant
- BARRAUD, Elodie. Docteur, chef du groupe « Advanced Materials and Mechanical Testing ». ISL, Saint-Louis.
- LEMONNIER, Sébastien. Docteur. ISL, Saint-Louis.
- D'ASTORG, Sophie. Docteur, maître de conférences. LMCPA, UVHC.

Membres invités
- EICHHORN, Marc. Docteur, chef de la Division « Laser et Technologies électromagnétiques ». ISL, Saint-Louis.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Résumé : Cette étude s'intéresse à l'amélioration des performances du laser solide Er^{3+}:YAG, dont la longueur d'onde de 1,64 µm est dite « eye-safe ». L'une des solutions est le remplacement des monocristaux actuellement utilisés comme milieu amplificateur par des céramiques polycristallines Er:YAG transparentes, dont les propriétés thermomécaniques remarquables permettent une meilleure cohérence du faisceau de sortie et de ce fait, une augmentation des performances du laser. Cependant, la réunion des différents critères requis pour obtenir la transparence reste un réel challenge dans l'élaboration de ces céramiques. L'utilisation de poudres commerciales issues de deux voies de synthèse différentes a permis de souligner le rôle primordial des caractéristiques physiques de la poudre sur le comportement à la compaction et au frittage, effectué par Spark Plasma Sintering, tandis que la composition phasique et la pureté chimique conditionnent la qualité optique finale. Il ressort également que la coloration de la céramique observée lors du frittage résulte, non pas d'une contamination au carbone, mais de la formation de lacunes d'oxygène. Enfin, l'analyse et la compréhension du mode d'action du LiF utilisé comme aide au frittage ont permis d'établir des mécanismes réactionnels permettant d'optimiser le cycle de frittage. Cette démarche a conduit à l'obtention de céramiques polycristallines transparentes (Ø = 30 mm, e = 3 mm) à qualité optique élevée avec des valeurs de transmission de 80 % à 400 nm et 84 % à 1100 nm. Sur la base de ces résultats et de la simulation numérique, un changement d'échelle des céramiques (Ø = 50 mm, e = 5 mm) a été effectué dans le but de les évaluer en cavité laser.

Mots-clés : Er:YAG, céramiques polycristallines, métallurgie des poudres, frittage Spark Plasma Sintering, contamination carbone, lacunes d'oxygène, aide au frittage, LiF, mécanismes réactionnels, simulation numérique, cavité laser, laser de puissance, eye-safe

Abstract: This work focus on the improvement of the solid state Er^{3+}:YAG laser performances presenting an "eye-safe" wavelength at 1.64 µm. One way is the replacement of single crystals currently used as gain media by polycrystalline ceramics as they present improved thermo-mechanical properties allowing a longer use of the laser. However, the meeting of different criteria requested to get transparency remains a challenge in the development of these ceramics. The use of commercial powders produced by two different synthesis ways allowed to highlight the essential role of the physico-chemical characteristics of the powder on compaction and sintering behaviors, performed by Spark Plasma Sintering, Phase composition and chemical purity have an influence of the final optical quality. It was also figured out that the gray coloration of the ceramic observed after sintering is caused by the formation of oxygen vacancies, rather than a carbon contamination. Finally, the mode of action of LiF, used as sintering aid to increase optical transmittance, was studied in order to establish reaction mechanisms allowing an optimization of the SPS cycle. This approach helps to reach Er^{3+}:YAG transparent polycrystalline ceramics (Ø = 30 mm, thk = 3 mm) with an optical transmittance of 80 at 400 nm and 84 % at 1100 nm. On the basis of these results and with the help of numerical simulation, an up-scaling of ceramics (Ø = 50 mm, thk = 5 mm) was undertaken in order to evaluate their laser performances through laser cavity tests.

Keywords: Er:YAG, polycrystalline ceramics, powder metallurgy, Spark Plasma Sintering, carbon contamination, oxygen vacancies, sintering aid, LiF, reaction mechanisms, numerical simulation, laser cavity, high power laser, eye-safe

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis et en collaboration avec le Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA) de Maubeuge, faisant partie de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis (UVHC).

Je souhaite remercier chaleureusement Madame Anne Leriche pour avoir dirigé cette thèse et pour m'avoir apporté son soutien et sa confiance tout au long de ces travaux. Je remercie également Madame Sophie d'Astorg pour m'avoir co-encadré au sein du LMCPA durant cette thèse.

Au sein de l'ISL, je tiens tout d'abord à remercier Madame Elodie Barraud de m'avoir accueilli dans son groupe « Advanced Materials and Mechanical Testing (AMT) », de m'avoir donné les moyens de réaliser cette thèse et de m'avoir conseillé. Je remercie également Monsieur Sébastien Lemonnier pour m'avoir encadré au sein du groupe. Je souhaite remercier Monsieur Marc Eichhorn, chef du groupe « Directed Photonics and Applications (DPA) », de m'avoir permis d'acquérir des connaissances dans le domaine des lasers.

Je tiens ensuite à remercier Madame Sophie Guillemet-Fritsch et Monsieur Guillaume Bernard-Granger qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce manuscrit et qui, par leurs remarques et critiques constructives, m'ont permis de mettre en évidence les points d'amélioration de ces travaux de thèse. Je remercie également Monsieur Michael Hoffmann qui a accepté de faire partie des membres du jury malgré la différence de langues et qui m'a apporté des éléments de réflexion sur ces travaux. Enfin, je remercie Monsieur Georges Boulon qui m'a fait le plaisir de présider ce jury et pour ces précieux conseils dans le domaine.

Je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à mener à bien ce projet que ce soit au LMCPA ou à l'ISL, à savoir Yannick Lorgouilloux, Judith Boehmler, Florence Moitrier, Stefano Bigotta, Olivier Müller, Franck Schlesser, Christelle Nicollet ou encore Silke Braun. Merci de m'avoir éclairé sur toutes vos techniques de caractérisation et pour votre aide. Un grand merci également à Boris Couroussé, mon stagiaire, qui a fait preuve de sérieux et de rigueur lors des 6 mois passés ensemble permettant d'améliorer la compréhension du comportement des poudres.

Je remercie également les collaborations universitaires et institutionnelles qui ont apporté leurs compétences scientifiques, à savoir Simon Gree de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M), ainsi que Bertrand Boudart et Yannick Guhel du Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg (LUSAC) pour la spectrométrie Raman, Jean-Marc Le Meins de l'IS2M pour la diffraction des rayons X, Joseph Dentzer de l'IS2M pour la thermodésorption couplée à la spectrométrie de masse, Laurence Serreau et Jean-Louis Heitz du CRITT pour leur aide sur l'analyse microscopique, Francis Kosior de l'IJL pour les sessions de simulation numérique et la société FEE pour la préparation des barreaux lasers. Merci d'avoir enrichi ces travaux et pour votre aide.

Tout comme à la fin d'une saison de championnat de football, d'une compétition ou lors la prestigieuse cérémonie du FIFA Ballon d'Or, il est d'usage d'établir le onze-type, désignant les 11 meilleurs joueurs. Il est donc temps de composer mon équipe-type de ces 3 années (et demi !) de

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

thèse, désignant l'ensemble des personnes qui ont participé à la réussite de ce projet et qui ont compté pour moi. Les joueurs élus, dans un système en 4-3-3 avec une pointe basse, sont :

- Aurélie, mon gardien de but : elle a pris soin de moi et m'a protégé comme le ferait un gardien avec sa cage, empêchant le ballon de franchir la ligne. Elle a été mon dernier rempart pendant cette thèse, prenant un malin plaisir à surveiller que mon travail était bien fait. Merci à toi, je te souhaite plein de bonheur pour la suite car tu le mérites !

- Emmanuel et Maxime S., mes 2 défenseurs centraux : ces 2 « Affefratz » étaient mes piliers pendant cette thèse et sont devenus de vrais amis dans la vie. Tellement de souvenirs, de délires et de complicité avec eux. Je ne peux que les remercier de tout cœur d'avoir défendu mes intérêts et de m'avoir guidé vers la réussite, tout en étant des coéquipiers agréables et drôles dans la vie quotidienne. Des exemples à suivre !

- Thierry et Philippe F., mes 2 latéraux : ils n'ont cessé d'arpenter les couloirs de l'ISL pour venir à ma rescousse. « Titi » pour le premier nommé et « Mac Gyver », « Mac Fly », « Biloute », etc. pour le second sont les joueurs les plus endurants, ne cessant de faire régner la bonne humeur au sein de l'équipe. « Les Anciens », comme j'aimais vous appeler, vous méritez bien votre retraite ! Encore un peu de patience.

- Jean-Charles, mon milieu défensif : il a multiplié les efforts et a toujours été près de moi pour prendre des nouvelles. Sa générosité a fait de lui un coéquipier indispensable, mettant les autres dans les meilleures conditions. Merci « Jiji » d'avoir su tempérer cette thèse, pouvant discuter sérieusement dans certains cas et ayant pu détendre l'atmosphère comme tu savais si bien le faire dans d'autres cas.

- Hippolyte et Mathieu, mes 2 milieux relayeurs : ils ont fait le lien entre l'ancienne et la nouvelle génération de doctorants. Le « Centralien » et le « Roi des blagues pourries » ont été capables de m'épauler sur certaines problématiques scientifiques et de me soutenir lors de soirées plus ou moins arrosées. A vous, je ne peux que vous souhaitez une belle réussite pour la fin de votre thèse.

- Caroline G et Florimond, mes 2 ailiers : ces 2 « Ch'tis » ont décidé de repiquer du Nord vers l'Alsace afin de m'aider à terminer cette thèse. La première a apporté son calme, sa gentillesse et son sérieux dans le bureau (et une bonne odeur de vanille !) me permettant de rédiger dans les meilleures conditions. Le second a su concrétiser mes travaux en apportant un nouveau vent de fraîcheur sur la fin, devenant mon pilier de bar. Bonne continuation à vous !

- Maxime L., mon attaquant de pointe : il est mon successeur, celui qui a l'immense responsabilité de convertir le travail effectué par l'ensemble de l'équipe en de nouvelles avancées technologiques et découvertes scientifiques. Il présente toutes les caractéristiques physiques, techniques et mentales pour jouer ce rôle. Bon courage, je crois en toi « mon poulain » !

Pour être compétitif sur le long terme, une équipe se doit d'avoir un banc composé de remplaçants de qualité. Je souhaite donc remercier les autres doctorants qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de cette thèse, à savoir Léon, Caroline C., Charles et Pierre. La plupart de ces joueurs ont d'ailleurs fait partie de l'équipe « Les Braconniers » ayant remporté avec brio le tournoi ISL 2015. Je n'oublie pas non plus les anciens, Philippe A. alias « La pelleteuse » et Olivier alias « Le

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

rêveur », avec qui j'ai passé de très bons moments au début de ma thèse et bien sûr, Caroline M., à l'origine de ces travaux, qui n'a jamais rechigner à répondre à mes questions et à me fournir de précieux conseils tout au long de la thèse. Un clin d'œil tout particulier à mon joker de luxe, Kurt, mon ami du Nord, qui a toujours pris ses responsabilités lorsqu'il s'agissait d'entrer en jeu pour participer aux embuscades des soirées nocturnes de la région.

Enfin, une grande équipe n'est rien sans son entraîneur ou plutôt, entraîneuse dans ce cas. Ma copine Steph, devenue ma femme au cours de cette thèse, a géré d'une main de maître mes émotions. Elle a été présente dans les temps forts comme dans les temps faibles, elle a su être forte dans les moments les plus difficiles et a été un soutien de tous les instants. Toujours à l'écoute, une grande capacité d'adaptation et un dynamisme permanent font d'elle une personne précieuse et indispensable que tout le monde rêverait d'avoir à ses côtés. La prochaine saison de notre vie se jouera aux Etats-Unis, je me réjouis de vivre cela avec toi !

Pour terminer, je tenais à remercier de tout cœur mes parents sans qui, je ne serais pas où je suis aujourd'hui. Merci Maman et merci Papa de m'avoir accompagné jusque-là, de m'avoir donné les moyens d'y arriver, je vous en serais éternellement reconnaissant !

A mon parrain,
qui doit être fier de moi tout là-haut !

« En persévérant on arrive à tout.. » **Théocrite**

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Sommaire

Glossaire ..... -1-

Introduction générale ..... -3-

Chapitre I – Etat de l'art

1. Laser et milieux lasers ..... - 9 -

1.1. Principe de fonctionnement ..... - 9 -

1.1.1. Définitions ..... - 9 -

1.1.2. Système laser ..... - 9 -

1.1.3. Familles de laser ..... - 11 -

1.2. Milieux actifs des lasers à solide ..... - 11 -

1.2.1. Matrices solides ..... - 11 -

1.2.2. Laser Er:YAG ..... - 13 -

1.2.2.1. Matrice YAG ..... - 13 -

1.2.2.2. Dopant Er^{3+} ..... - 15 -

1.2.2.3. Milieu actif Er:YAG ..... - 16 -

2. Céramiques polycristallines transparentes pour lasers ..... - 18 -

2.1. Historique ..... - 18 -

2.2. Développement des matériaux céramiques lasers ..... - 18 -

2.3. Amélioration des performances des lasers ..... - 20 -

2.4. Conditions d'obtention de la transparence ..... - 22 -

2.4.1. Aspects fondamentaux ..... - 22 -

2.4.1.1. Transmission ..... - 22 -

2.4.1.2. Réflexion ..... - 23 -

2.4.1.3. Absorption ..... - 23 -

2.4.1.4. Diffusion ..... - 24 -

2.4.2. Défauts à l'origine des pertes de transmission ..... - 25 -

2.4.2.1. Phases secondaires ..... - 25 -

2.4.2.2. Porosité ..... - 26 -

2.4.2.3. Joints de grains ..... - 27 -

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

3. Elaboration de céramiques polycristallines transparentes par métallurgie des poudres ..... - 28 -

3.1. Caractéristiques de la poudre ..... - 28 -

3.1.1. Taille et morphologie des particules ..... - 28 -

3.1.2. Etat d'agglomération ..... - 28 -

3.1.3. Pureté ..... - 30 -

3.1.4. Stœchiométrie ..... - 31 -

3.2. Frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) ..... - 32 -

3.2.1. Modélisation numérique des phénomènes SPS ..... - 32 -

3.2.2. Influence des paramètres SPS sur les céramiques transparentes ..... - 34 -

3.2.2.1. Vitesse de chauffe ..... - 35 -

3.2.2.2. Température de frittage ..... - 37 -

3.2.2.3. Temps de maintien ..... - 38 -

3.2.2.4. Pression et température d'application ..... - 38 -

3.3. Post-traitements ..... - 41 -

3.3.1. Recuit sous air ..... - 41 -

3.3.2. HIP ..... - 41 -

3.4. LiF comme aide au frittage ..... - 43 -

3.4.1. Frittage en phase liquide ..... - 43 -

3.4.2. Action du LiF ..... - 44 -

Chapitre II – Caractéristiques physico-chimiques des poudres de départ

1. Choix des poudres ..... - 51 -

2. Caractéristiques morphologiques et structurales des poudres ..... - 51 -

2.1. Taille et morphologie des particules ..... - 51 -

2.2. Etat d'agglomération des particules ..... - 53 -

3. Caractéristiques chimiques des poudres ..... - 56 -

3.1. Composition phasique ..... - 56 -

3.1.1. Poudres brutes ..... - 56 -

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

3.1.2. Evolution avec la température - 57 -
3.2. Pureté - 59 -
3.2.1. Impuretés - 59 -
3.2.2. Espèces volatiles - 60 -
4. Comportement des poudres à la mise en forme et au frittage - 62 -
4.1. Rhéologie - 62 -
4.1.1. Tests de stabilité - 62 -
4.1.2. Comportement au remplissage de la matrice - 63 -
4.1.3. Comportement à la compaction - 64 -
4.2. Aptitude à la mise en forme - 66 -
4.3. Aptitude au frittage - 67 -
5. Bilan - 70 -

Chapitre III - Influence des conditions de frittage SPS sur la qualité optique des céramiques YAG et Er:YAG

1. Relation caractéristiques physico-chimiques des poudres/qualité optique des céramiques - 75 -
1.1. Qualité optique des céramiques - 75 -
1.1.1. Aspect visuel - 75 -
1.1.2. Transmission optique - 76 -
1.2. Analyse microstructurale des céramiques - 77 -
1.2.1. Influence de la poudre - 78 -
1.2.2. Influence de la charge - 79 -
1.2.3. Corrélation caractéristiques physico-chimiques des poudres/microstructures des céramiques - 80 -
2. Influence de l'environnement du procédé SPS sur l'aspect des céramiques - 81 -
2.1. Aspect cœur-couronne des céramiques - 81 -
2.2. Coloration des céramiques - 84 -
2.2.1. Outillage graphite - 84 -

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

2.2.2. Atmosphère - 85 -
2.2.3. Origine de la coloration - 87 -
2.2.3.1. Influence des post-traitements sur la coloration - 87 -
2.2.3.1.a. Recuit sous air - 87 -
2.2.3.1.b. Post-traitement par HIP et combinaison recuit sous air/HIP - 88 -
2.2.3.1.c. Recuit sous air/HIP/recuit sous air - 91 -
2.2.3.1.d. Effet des post-traitements sur la structure des céramiques - 92 -
2.2.3.2. Influence des paramètres SPS sur la coloration - 95 -
2.2.3.2.a. Température de frittage et vitesse de chauffe - 95 -
2.2.3.2.b. Temps de maintien - 95 -
2.2.3.2.c. Origine du carbone - 97 -

Chapitre IV - Influence de l'ajout de LiF sur la microstructure de céramiques YAG transparentes et mécanismes réactionnels

1. Etude de l'influence du LiF - 103 -
1.1. Ajout du LiF - 103 -
1.2. Cinétique de frittage - 103 -
1.3. Microstructures - 105 -
1.4. Qualité optique - 107 -
2. Influence couplée des paramètres SPS et du LiF sur la microstructure - 110 -
2.1. Température - 110 -
2.2. Vitesse de chauffe - 112 -
2.3. Temps de maintien - 113 -
2.4. Bilan - 114 -
3. Evolution du LiF lors du frittage - 115 -
3.1. Poudre obtenue par la voie sulfate - 115 -
3.1.1. Evolution de la composition phasique - 116 -
3.1.2. Fusion du LiF - 118 -
3.1.3. Formation de composés volatils - 120 -

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

3.1.3.1. Feutrine ..... - 121 -
3.1.3.2. Interface piston-spacer ..... - 123 -
3.1.3.3. Mécanismes réactionnels ..... - 124 -
3.1.3.4. Densification et croissance de grains ..... - 126 -
3.1.3.5. Emprisonnement des phases secondaires ..... - 127 -
3.2. Poudre obtenue par la voie pyrolyse ..... - 130 -
3.2.1. Analyse structurale ..... - 130 -
3.2.2. Mécanismes réactionnels ..... - 133 -
4. Optimisation du cycle SPS pour la transparence ..... - 134 -
4.1. Qualité optique et analyse structurale ..... - 135 -
4.2. Influence des paramètres SPS sur les défauts macroscopiques ..... - 138 -
4.2.1. Paliers intermédiaires ..... - 138 -
4.2.2. Vitesse de chauffe ..... - 139 -

Chapitre V - Evaluation des performances des céramiques polycristallines transparentes en cavité laser

1. Changement d'échelle ..... - 145 -
1.1. Augmentation du diamètre ..... - 145 -
1.1.1. Qualité optique ..... - 145 -
1.1.2. Caractéristiques microstructurales ..... - 146 -
1.1.3. Post-traitement HIP ..... - 148 -
1.1.4. Répartition des contraintes ..... - 149 -
1.1.5. Optimisation du cycle SPS ..... - 150 -
1.2. Augmentation de l'épaisseur ..... - 152 -
1.2.1. Qualité optique ..... - 152 -
1.2.2. Optimisation du cycle SPS ..... - 154 -
1.3. Augmentation du diamètre et de l'épaisseur ..... - 157 -
1.4. Propriétés spectroscopiques ..... - 159 -
1.4.1. Transmission ..... - 159 -

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

1.4.2. Absorption ..... - 161 -

1.4.3. Temps de vie ..... - 163 -

2. Performances laser ..... - 165 -

2.1. Préparation des barreaux lasers ..... - 165 -

2.2. Puissance de sortie ..... - 165 -

Conclusion générale ..... -169-

Annexe A – Fiches descriptives des poudres ..... -175-

Annexe B – Techniques de caractérisation ..... -183-

Annexe C – Spark Plasma Sintering (SPS) ..... -189-

Annexe D – Mesures de transmission ..... -193-

Annexe E – Simulation numérique ..... -197-

Valorisation des travaux de thèse ..... -199-

Références ..... -201-

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Glossaire

Laser

SSHCL :	Solid State Heat Capacity Laser

Notations

%m :	pourcentage massique
%mol :	pourcentage molaire
%at :	pourcentage atomique

Matériaux

YAG :	grenat d'yttrium et d'aluminium ($Y_3Al_5O_{12}$)
Er:YAG :	grenat d'yttrium et d'aluminium dopé erbium ($Er^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$)
0,5 %at Er:YAG :	YAG dopé 0,5 %at Er
YAG-P, Er:YAG-P :	poudres YAG non dopées et dopées Er, obtenues à partir de la voie pyrolyse
YAG-S, Er:YAG-S :	poudres YAG non dopées et dopées Er, obtenues à partir de la voie sulfate
YAM :	phase monoclinique ($Y_4Al_2O_9$)
YAP :	phase pérovskite ($YAlO_3$)
Y_2O_3 :	oxyde d'yttrium
Al_2O_3 :	oxyde d'aluminium
LiF :	fluorure de lithium

Procédés de frittage

FAST:	Field Assisted Sintering Technique
SPS :	Spark Plasma Sintering
HP :	Hot Pressing
HIP :	Hot Isostatic Pressing

Techniques de caractérisation

MEB :	microscopie électronique à balayage
EDS :	spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie
DRX :	diffraction des rayons X
Méthode BET :	Brunauer – Emmett – Teller
ATD-ATG :	analyse thermique différentielle-thermogravimétrique
IR :	infrarouge

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Introduction générale

Les travaux présentés dans cette thèse sont issus d'une collaboration entre l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL) et le Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA) de Maubeuge, faisant partie de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis (UVHC). Les expériences se sont déroulées plus précisément à l'ISL, au sein du groupe « Advanced Materials and Mechanical Testing (AMT) » pour la partie élaboration de matériaux par frittage, en coopération avec le groupe « Directed Photonics and Applications (DPA) » pour les mesures lasers.

Le laser haute puissance $Er^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ (Er:YAG) développé à l'ISL est un laser solide visant une grande variété d'applications dans le domaine militaire telles que la télémétrie, les communications satellites et la destruction de cibles, mais également dans le domaine civil, notamment dans le médical en chirurgie réparatrice, le soudage et la découpe d'outillage. Ce laser est à effet thermique pompé par diode laser de type Solid State Heat Capacity Laser (SSHCL). Il a la particularité d'émettre à une longueur d'onde de 1,64 µm, non dangereuse pour les yeux et par conséquent, dite « eye-safe ». Elle correspond à la première fenêtre d'émission à sécurité oculaire dans les longueurs d'onde supérieures à 1,4 µm.

Le milieu amplificateur utilisé actuellement est un monocristal Er:YAG permettant d'atteindre une puissance de sortie de 76 W. Les performances de ce type de lasers sont toutefois limitées en termes de puissance par des effets de lentille thermique. En effet, un échauffement important du cristal peut réduire les performances lasers en détériorant la qualité du faisceau de sortie. Les monocristaux actuellement utilisés dans les lasers de haute puissance sont élaborés par étirage de cristaux, principalement par croissance Czochralski ou Bridgman. Cependant, la méthode est lente (plusieurs semaines) et onéreuse, car il est nécessaire d'atteindre la température de fusion du matériau. De plus, la répartition du dopant dans un monocristal est parfois hétérogène, pouvant ainsi entraîner une ségrégation de celui-ci dans la matrice et empêcher l'utilisation de forts taux de dopage, limitant la gamme d'applications des lasers

Afin de réduire l'échauffement du cristal et ainsi, améliorer la qualité du faisceau laser, les céramiques polycristallines transparentes font l'objet de nombreuses recherches, car elles pourraient avantageusement remplacer les monocristaux. Elles possèdent intrinsèquement de meilleures propriétés mécaniques tout en affichant une qualité optique comparable. Leur voie d'élaboration par métallurgie des poudres permet un gain considérable en énergie puisqu'il n'est pas nécessaire d'atteindre la température de fusion du matériau. De plus, cette approche est particulièrement adaptée à la répartition homogène du dopant dans la matrice, permettant d'atteindre des taux de dopage plus importants. La voie céramique polycristalline est également la voie la plus adaptée au développement de matériaux à gradient de dopage ; elle permet une meilleure répartition de la chaleur dans le milieu actif, ayant pour effet de minimiser le gradient de température et de réduire les contraintes thermomécaniques créées dans le milieu laser.

L'obtention de la transparence n'est possible qu'à travers l'optimisation des propriétés des matériaux lors de leur élaboration et requiert l'absence de défauts tels que des pores, des phases secondaires et des impuretés, sources de pertes de transmission. La porosité et les phases

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

secondaires peuvent causer des phénomènes de diffusion de la lumière à cause d'un indice de réfraction différent de celui du matériau. Les impuretés, selon leur nature, peuvent également entraîner des phénomènes de diffusion ou d'absorption. Ainsi, le choix de la poudre est primordial puisque ses caractéristiques physico-chimiques conditionnent les propriétés finales du matériau. L'état d'agglomération, la taille et morphologie des particules, la pureté et dans certains cas, la composition phasique de la poudre initiale déterminent le comportement à la compaction et au frittage. Ces caractéristiques influent sur le développement microstructural de la céramique, plus particulièrement la taille de grains, la porosité et les phases secondaires, conditionnant les propriétés optiques des céramiques polycristallines transparentes.

Parmi les possibilités offertes par la voie métallurgie des poudres pour consolider les poudres, le frittage naturel (sans charge) est couramment utilisé, mais l'obtention d'un taux de densification proche de 100% n'est pas aisée. Aujourd'hui, des techniques de frittage assisté telles que le Spark Plasma Sintering (SPS), pour lesquelles une charge extérieure est appliquée simultanément au chauffage, sont largement étudiées. Elles permettent d'obtenir des densités très élevées et par conséquent, des céramiques transparentes dans des temps plus courts et pour des températures plus basses que par frittage naturel. Néanmoins, le frittage par SPS s'effectue sous vide, en utilisant un outillage en graphite, ce qui génère une atmosphère riche en carbone, et donc réductrice. Cette dernière peut entraîner l'apparition d'une coloration grise dégradant la qualité optique des céramiques, dont l'origine est encore discutée. Elle est généralement attribuée à la formation de lacunes d'oxygène et/ou à une contamination par le carbone. La solution proposée dans la littérature pour éliminer cette coloration grise est l'utilisation d'une aide au frittage telle que le fluorure de lithium (LiF). Cet additif présente les avantages d'empêcher ou d'éliminer la contamination par le carbone, d'accélérer la cinétique de densification et de favoriser la croissance de grains. Toutefois, les mécanismes d'action par lesquels le LiF permet d'améliorer les propriétés optiques des céramiques transparentes sont encore mal connus.

L'objectif général dans ces travaux de thèse est d'élaborer des céramiques polycristallines YAG dopées 0,5 %at Er transparentes et d'évaluer leurs potentiels en tant que milieu amplificateur pour lasers de puissance, à travers des tests en cavité laser. Pour cela, plusieurs étapes ont été définies :

- comprendre l'influence des caractéristiques physico-chimiques des poudres sur les propriétés optiques des céramiques frittées,
- établir le lien entre les caractéristiques des poudres et leur comportement au frittage en tenant compte des aspects liés au procédé SPS,
- établir les mécanismes réactionnels décrivant le mode d'action du LiF,
- déterminer les conditions d'élaboration optimales pour atteindre une transparence élevée,
- réaliser un changement d'échelle des céramiques transparentes pour l'évaluation de leurs performances en cavité laser.

L'approche retenue consiste en l'identification des relations entre des poudres commerciales issues de deux voies de synthèse différentes, le développement de la microstructure en fonction des conditions d'élaboration par SPS et les propriétés optiques des céramiques polycristallines Er:YAG transparentes. Les paramètres clés pour atteindre une qualité optique élevée requise pour des applications lasers de haute puissance sont définis dans ces travaux de thèse.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Ce manuscrit se décompose en cinq chapitres :

Le *chapitre I* rappellera des notions de base sur les lasers et permettra d'introduire le choix des céramiques polycristallines Er:YAG comme milieu amplificateur dans les lasers solides. Un état de l'art sur l'historique des céramiques polycristallines lasers avec leur développement et leurs performances sera ensuite proposé. Les aspects fondamentaux des conditions d'obtention de la transparence seront présentés et l'influence des aspects expérimentaux, au niveau des caractéristiques des poudres et des conditions d'élaboration SPS, sur la qualité optique des céramiques transparentes sera discutée.

Le *chapitre II* permettra de poser les bases de l'étude en proposant une caractérisation détaillée des poudres issues de voies de synthèse différentes. Une fiche d'identité pour chacune des poudres considérées sera établie via l'utilisation de techniques de caractérisations structurales et d'analyses chimiques, mais également au travers de l'évaluation de leur comportement à la compaction et au frittage.

Le *chapitre III* se focalisera sur l'influence des caractéristiques physico-chimiques des poudres de départ sur les propriétés structurales et optiques des céramiques frittées par SPS. Le comportement des poudres vis-à-vis de la charge uniaxiale sera étudié pour établir un lien poudre-process. Les aspects du procédé SPS liés à l'environnement graphite et son caractère réducteur seront considérés.

Le *chapitre IV* présentera une discussion sur l'influence de l'ajout d'une aide au frittage, plus particulièrement le LiF. Il se décomposera en trois parties exposant successivement le rôle de son ajout sur les caractéristiques microstructurales et sur les propriétés optiques des céramiques YAG et Er:YAG en fonction des paramètres SPS utilisés, une étude sur les mécanismes d'action du LiF lors du frittage en considérant les voies de synthèse des poudres et enfin, des essais d'optimisation du cycle SPS pour atteindre la transparence.

Le *chapitre V* établira une procédure d'élaboration permettant de réaliser un changement d'échelle des céramiques polycristallines 0,5 %at Er:YAG transparentes. Leurs propriétés spectroscopiques seront comparées à celles d'un monocristal élaboré par la méthode Czochralski et leurs performances en termes de puissance de sortie seront évaluées en cavité laser.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Chapitre I

Etat de l'art

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

1. Laser et milieux lasers

1.1. Principe de fonctionnement

1.1.1. Définitions

Il est important d'introduire quelques notions de base afin de comprendre les phénomènes à l'origine de l'effet laser. Le mot « laser » est l'acronyme de « *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (*Amplification de Lumière par Emission Stimulée de Rayonnement*) » et désigne, non seulement le phénomène physique mis en jeu, mais également l'ensemble des appareils produisant un rayonnement cohérent par émission stimulée [1-3].

Sous l'effet d'un rayonnement incident, un atome est susceptible de quitter un état dit excité (2) pour rejoindre l'état dit fondamental (1). Cette transition de niveau d'énergie va s'accompagner de l'émission d'un photon (*Figure I-1a*). Ce processus est dit cohérent car le photon est émis dans le même mode (fréquence, direction de propagation, état de polarisation) que le photon incident et il y a alors une amplification du rayonnement incident [4].

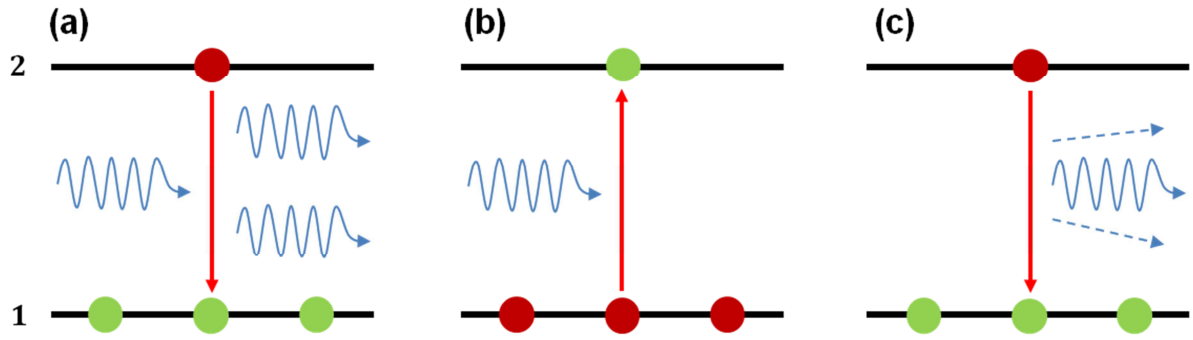


Figure I-1 : Phénomènes (a) d'émission stimulée, (b), d'absorption et (c) d'émission spontanée (d'après [2]) .

Sous l'effet d'un rayonnement incident, le phénomène inverse de « l'émission stimulée », appelé phénomène « d'absorption » peut également se produire. Le passage de l'état fondamental (1) à l'état excité (2) est alors possible par absorption du photon (énergie du faisceau incident) et se traduit par une atténuation du rayonnement incident (*Figure I-1b*). Enfin, un troisième phénomène appelé « émission spontanée » peut également intervenir. Dans ce cas, l'atome quitte naturellement son état excité (2) pour rejoindre l'état fondamental (1). Le photon sera alors émis de manière aléatoire (*Figure I-1c*). Ces deux derniers phénomènes (absorption et émission spontanée) diminuent et/ou perturbent l'amplification de la lumière.

1.1.2. Système laser

Un laser est constitué d'un système de pompage, apportant une source d'énergie, permettant d'amplifier une lumière cohérente à travers un milieu actif placé dans un résonateur optique constitué de deux miroirs (*Figure I-2*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

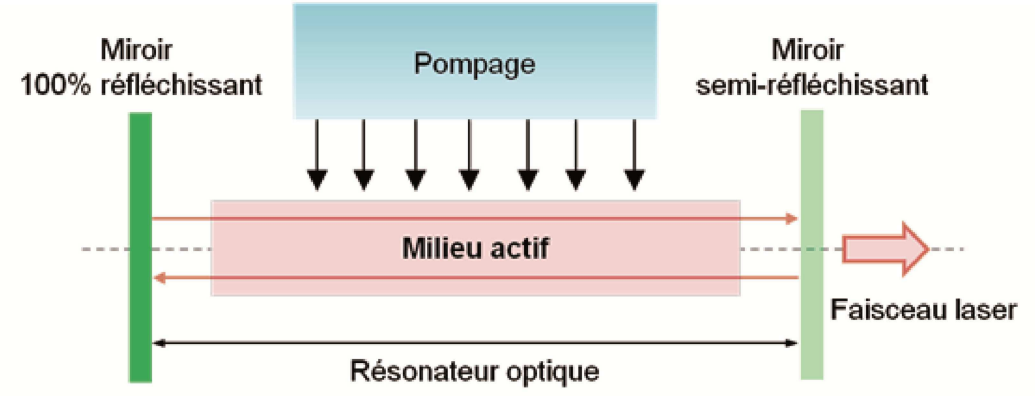


Figure I-2 : Schéma de principe d'un système laser composé d'un mécanisme de pompage et d'un résonateur optique, dans lequel est placé le milieu actif.

Pour produire un effet laser, l'émission stimulée doit être favorisée par rapport aux phénomènes d'absorption et d'émission spontanée. Dans le premier cas, une inversion de population doit être réalisée grâce à un pompage permettant de maintenir les atomes dans un état d'excitation (2). Le pompage peut être effectué selon différentes techniques (électrique, chimique, optique), la méthode optique étant la plus couramment utilisée, car elle permet d'exciter le milieu actif par la lumière. Dans le second cas, une densité de photons très élevée au sein du milieu actif est nécessaire. L'un des miroirs du résonateur optique réfléchit à 100 % la longueur d'onde laser générée, tandis que l'autre est semi-réfléchissant à cette longueur d'onde pour laisser sortir une partie des photons du résonateur permettant l'émission du faisceau laser.

Le fonctionnement d'un laser est généralement décrit par un système à 3 ou 4 niveaux d'énergie comme le montre la *Figure I-3*.

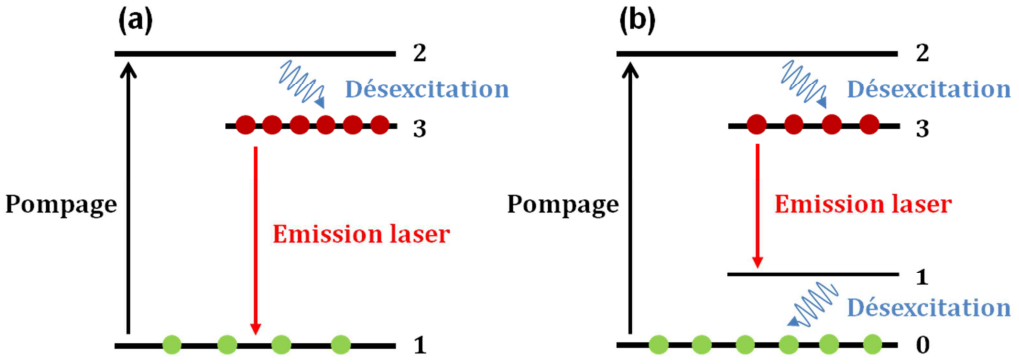


Figure I-3 : Fonctionnement d'un système laser (a) à 3 niveaux et (b) à 4 niveaux (d'après [4]).

Dans un système à 3 niveaux, le pompage permet de peupler le niveau (2) par les atomes issus du niveau fondamental (1). Par relaxation, une désexcitation rapide des atomes se produit du niveau (2) vers le niveau (3), permettant ainsi d'obtenir une inversion de population entre le niveau (3) et le niveau (1) pour créer l'émission laser. Dans un laser à 4 niveaux, le processus est le même jusqu'au niveau (3), mais les atomes présents au niveau (1) se désexcitent très rapidement vers le niveau fondamental (0). Le niveau (1) se trouvant peu peuplé et n'étant plus le niveau fondamental de l'atome, l'inversion de population sera donc plus facile à réaliser dans ce système et le rendement du laser sera meilleur [2].

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

1.1.3. Familles de laser

Les lasers sont classés en fonction de la nature de leur milieu actif (gaz, liquide ou solide), qui conditionne leurs performances en termes de gamme d'émission et de puissance de sortie. Le choix de l'une ou l'autre nature de milieu actif se fera en fonction de l'application visée.

Dans les lasers à gaz, le milieu amplificateur est un gaz à une pression généralement assez basse (quelques millibars) avec un pompage le plus souvent réalisé par décharge électrique. La puissance de sortie dépend du gaz utilisé, les plus courants étant les lasers hélium-néon (He-Ne), argon (Ar) et à gaz carbonique (CO_2), visant des applications dans l'holographie, la découpe/soudure des matériaux ou encore dans la chirurgie.

Les lasers à liquide sont constitués d'un milieu actif dont le liquide est un colorant organique dissous dans un solvant. Le choix du colorant détermine la gamme de couleur du rayon que le laser émettra (ensemble du spectre visible). Ces lasers n'ont cependant pas connu un grand développement jusqu'à présent, ils sont surtout utilisés pour la recherche, en spectroscopie notamment. L'un des plus connus est le laser utilisant la rhodamine 6G comme colorant.

Dans le cadre des travaux menés dans cette thèse sur un laser à effet thermique pompé par diode laser de type Solid State Heat Capacity Laser (SSHCL), ce sont les lasers à solide qui nous intéressent plus particulièrement car ils sont stables, compacts et fournissent un faisceau de très bonne qualité. Ces lasers, pompés optiquement, présentent une forte puissance ainsi qu'une large gamme spectrale, expliquant le fait qu'ils soient très largement utilisés. Toutefois, ils font encore l'objet de nombreux travaux visant à améliorer leurs performances [4]. Des gradients thermiques peuvent apparaître entre les bords et le cœur du milieu actif générant des contraintes thermomécaniques. Ces dernières conduisent à un effet de lentille thermique, se traduisant par une dégradation de la qualité du faisceau laser (phénomènes de divergence) [5, 6]. Néanmoins, il est possible de minimiser cet effet de lentille thermique de par la nature du milieu actif utilisé ; les différentes possibilités sont présentées dans *§ 1.2.1.*

1.2. Milieux actifs des lasers à solide

1.2.1. Matrices solides

Les lasers à solide possèdent un milieu actif constitué d'une matrice cristalline (monocristaux ou céramiques) ou amorphe (verres), dopée par des ions de métaux de transition ou par des terres rares, responsables de l'émission de la lumière. La matrice doit posséder un caractère transparent, ce qui est la condition primordiale pour obtenir un effet laser. Les avantages et inconvénients des trois natures de matrices solides pour laser sont présentés dans le *Tableau I-1*, notamment en termes de procédé d'élaboration, de propriétés thermomécaniques et de leur capacité à incorporer un dopant.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

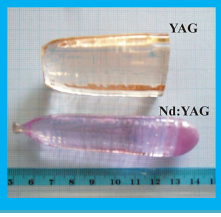
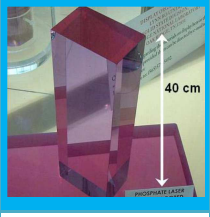
		Monocristaux [7]	Verres [8]	Céramiques [9]
				
Techniques d'élaboration	Température /Durée	-	+	+
		Elevée/Semaines	*Faible/Heures*	*Faible/Heures*
Caractéristiques géométriques	Dimensions	-	+	+
		Limitées par le creuset (L_{max} = 23 cm)	*Limitées par le four*	*Limitées par le four*
Incorporation du dopant	Taux de dopage	-	-	+
	Homogénéité	-	-	+
Propriétés thermo mécaniques	Conductivité thermique	*2-18 W/m·K*	*0,8 W/m·K*	*10-13 W/m·K*
	Module de Young	*160 GPa*	*68 GPa*	*280 GPa*
Propriétés optiques	Qualité optique	+	+	+

Tableau I-1 : Comparaison du procédé d'élaboration, du niveau de dopage, ainsi que des propriétés thermomécaniques et optiques des différentes matrices solides pour laser : monocristaux, verres et céramiques (d'après [10]).

Les céramiques polycristallines affichent une qualité optique comparable à celle des monocristaux et des verres [11], même si leurs microstructures peuvent être à l'origine de pertes par diffusion de la lumière. En revanche, elles présentent une conductivité thermique plus élevée que les verres et proche de celles des monocristaux, ainsi qu'un module d'Young nettement supérieur aux deux autres matrices solides. La mise en œuvre et la mise en forme sont beaucoup plus aisées pour les verres et les céramiques polycristallines que pour les monocristaux, qui sont principalement obtenus par étirage des cristaux [12], dont les techniques les plus connues sont la croissance Bridgman [13-15] et Czochralski [7, 16, 17]. La voie d'élaboration des céramiques par métallurgie des poudres permet un gain considérable en énergie. Comparé aux monocristaux, la durée du traitement est largement réduite pour les céramiques et par rapport aux verres et monocristaux, il n'est pas nécessaire d'atteindre la température de fusion du matériau. De plus, cette voie d'élaboration permet une répartition homogène du dopant dans la matrice et également d'atteindre des taux de dopage

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

plus importants que dans les cas des monocristaux et des verres. Pour ces derniers, le passage par un état fondu conduit à la ségrégation du dopant au sein de la matrice, et ce, même pour des taux de dopage relativement faibles.

Pour finir, l'élaboration de matériaux composites à gradient de dopage apparaît être la solution présentant le plus haut potentiel d'amélioration des lasers, car ces matériaux permettraient de réduire les gradients thermiques à l'origine de l'effet de lentille thermique en homogénéisant la répartition de chaleur dans le volume du matériau. L'échauffement du milieu amplificateur pourrait ainsi être atténué, comme mis en évidence par Ikesue *et al.* [18] dans leurs travaux. Le processus d'élaboration de ces matériaux à gradient de dopage est long et coûteux en passant par la croissance de cristaux. Un monocristal doit être élaboré pour chaque taux de dopage et le traitement pour assembler le composite est extrêmement difficile. Au-delà du gain considérable en énergie, la voie céramique polycristalline pourrait offrir la possibilité de développer ces matériaux à gradient de dopage de manière plus aisée, en une seule étape.

Au vu de cette comparaison, les céramiques polycristallines représentent un réel potentiel d'avancée technologique comme matériaux pour milieux amplificateurs laser. Le choix du matériau de la matrice solide est essentiel car il attribue au milieu actif ses propriétés optiques et thermomécaniques. La sélection du couple matrice/dopant est également primordiale puisqu'elle permet de définir les propriétés spectroscopiques du laser et par conséquent, les applications visées.

1.2.2. Laser Er:YAG

1.2.2.1. Matrice YAG

Les matrices solides se divisent en deux catégories : les céramiques lasers oxydes (grenats, sesquioxydes) et non oxydes (fluorures, chalcogénures). Idéalement, le matériau hôte doit présenter un faible coefficient de dilatation thermique pour éviter une dégradation de la qualité du faisceau laser, associé à une conductivité thermique élevée permettant une dissipation rapide de la chaleur hors du matériau. De plus, une structure cristallographique cubique est préférable pour éviter tout phénomène de biréfringence. Parmi les matériaux répondant à ce cahier des charges, les oxydes de grenat et les sesquioxydes se présentent comme de très bons candidats. Plus particulièrement, le grenat d'aluminium et d'yttrium ($Y_3Al_5O_{12}$ ou YAG), ainsi que les sesquioxydes de scandium (Sc_2O_3), de lutétium (Lu_2O_3) ou d'yttrium (Y_2O_3) présentent un fort potentiel, comme en témoignent leurs propriétés thermiques rassemblées dans le *Tableau I-2*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Matériau	Structure	Coefficient dilatation thermique (10^{-6} m/K)	Conductivité thermique (W/m·K)	Température fusion (°C)
$Y_3Al_5O_{12}$	Cubique Ia-3d	8,2 [19]	12-13 [19]	1930 [20]
Y_2O_3	Cubique Ia3	8,5 [21]	27 [20]	2430 [20]
Sc_2O_3	Cubique Ia3	6,4 [20]	16,5 [21]	2430 [20]
Lu_2O_3	Cubique Ia3	8 [21]	12,2 [21]	2450 [20]

Tableau I-2 : Comparaison des propriétés thermiques de sesquioxydes et du YAG utilisés comme matrice pour milieu amplificateur laser [19-21].

Y_2O_3 possède la conductivité thermique la plus élevée et Sc_2O_3 le coefficient de dilatation thermique le plus faible. Le YAG et Lu_2O_3 présentent des propriétés similaires et apparaissent être un bon compromis pour être utilisés comme matrice pour milieu amplificateur laser. Néanmoins, le YAG affiche une température de fusion inférieure à celles des autres oxydes, conduisant à une mise en œuvre plus facile et plus économique. Ces différents points justifient pourquoi il est aujourd'hui l'un des principaux matériaux utilisés comme matériau pour lasers.

Les principales caractéristiques du YAG, ainsi que ses propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le *Tableau I-3*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Système cristallin	Cubique Ia-3d
Paramètre de maille	12,01 Å
Masse volumique	4,55 g/cm^3
Masse molaire	593,7 g/mol
Volume de maille	1732 Å^3
Température de fusion	1965 °C
Coefficient de dilatation thermique	6,7·10^{-6} m/K
Conductivité thermique	13 W/m·K
Chaleur spécifique	0,59 J/g·K
Résistivité aux chocs thermiques	800-1100 W/m
Diffusivité thermique	0,0041 cm^2/s^2
Module de Young	335 GPa
Dureté Mohs	8,5
Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température	8,9·10^{-6} K^{-1} (à 1060 nm)
Indice de réfraction	1,8347 (à 628 nm) 1,82 (à 1064 nm)
Fenêtre de transmission	0,24-6 µm

Tableau I-3 : Principales caractéristiques et propriétés physico-chimiques du YAG [19].

Les propriétés et caractéristiques remarquables du YAG en font le matériau le plus répandu comme matrice dans les milieux actifs pour les lasers à solide. Le choix du dopant permet ensuite de cibler le domaine d'application du milieu actif et de sélectionner ses propriétés spectroscopiques.

1.2.2.2. Dopant Er^{3+}

Les dopants les plus employés dans les matrices cristallines sont des ions appartenant à la famille des terres rares, car ils permettent des absorptions ou émissions de lumière à caractère fortement monochromatique [22]. Les ions néodyme Nd^{3+} et ytterbium Yb^{3+} sont parmi les plus répandus, mais l'ion erbium Er^{3+} ouvre aujourd'hui d'autres possibilités.

L'ion Er^{3+} présente l'avantage d'émettre à une longueur d'onde dite « eye-safe » (1,64 µm) en comparaison au néodyme (1,06 µm) ou à l'ytterbium (1,08 µm), se situant dans la première fenêtre d'émission (λ > 1,4 µm) favorable pour l'être humain en termes de sécurité oculaire [23]. Les longueurs d'onde > 1,4 µm sont fortement absorbées par la cornée et l'humeur aqueuse de l'œil qui sont principalement composées de liquide. De ce fait, l'intensité du faisceau laser est atténuée de manière significative avant d'atteindre la rétine. Les longueurs d'onde des rayonnements émis avec le dopant Er^{3+} se situant dans la fenêtre de transmission atmosphérique, un très grand nombre d'applications extérieures telles que les communications satellites, la télédétection et la destruction de missiles [24, 25], peuvent être envisagées avec ce type de laser.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

1.2.2.3. Milieu actif Er:YAG

De nombreuses études numériques et spectroscopiques réalisées par Eichhorn *et al.* [24, 26, 27] ont permis de mettre en évidence le potentiel de l'Er:YAG comme candidat pour un laser à effet thermique pompé par diode laser de type SSHCL, à une longueur d'onde dite « eye-safe ». Un laser de haute puissance de ce type a notamment pu être développé à l'ISL en utilisant un monocristal élaboré par la méthode Czochralski. Il a été mis en évidence que l'ion Er présentait des propriétés spectroscopiques optimales en termes d'émission laser et d'absorption de pompe lorsqu'il était incorporé dans une matrice YAG [28]. L'ion Er^{3+} dans le YAG présente de nombreux multiplets d'énergie et sa particularité réside notamment dans les deux niveaux d'énergie les plus bas pour lesquels la transition du multiplet $^4I_{13/2}$ au multiplet fondamental $^4I_{15/2}$ engendre une émission à 1,64 µm comme l'illustre la *Figure I-4a* [23].

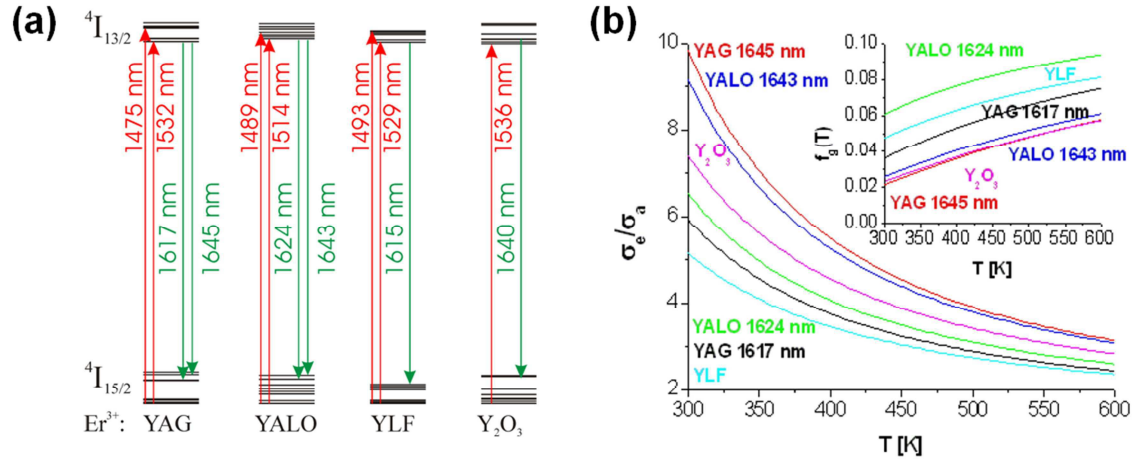


Figure I-4 : Caractéristiques de l'ion Er^{3+} dans différentes matrices avec (a) le diagramme des niveaux d'énergie et (b), le ratio des coefficients d'émission/absorption, ainsi que la population thermique du niveau final en fonction de la température du cristal (d'après [24]) .

Les pertes d'énergie par réabsorption sont faibles lorsque le niveau inférieur de la transition laser est loin du niveau fondamental et lorsqu'un gap existe entre le niveau inférieur de la transition laser et les niveaux proches au niveau fondamental. Cela est le cas de l'ion Er^{3+} incorporé dans la matrice YAG, comparé à YALO ($YAlO_3$, YAP), YLF ($YLiF_4$, fluorure lithium yttrium) ou encore Y_2O_3 (*Figure I-4a*) où les pertes sont plus importantes. De ce fait, la population thermique du niveau d'énergie final est inférieure pour le YAG par rapport aux autres matrices. Le ratio des coefficients d'émission/absorption révèle qu'une faible absorption est requise pour obtenir une émission à 1,64 µm dans le cas de la matrice YAG (*Figure I-4b*). Ce ratio diminue lorsque la température augmente pour tous les types de matrice.

Le *Tableau I-4* rassemble les caractéristiques des ions Er^{3+} et Y^{3+}, lesquelles, très proches, sont favorables à une substitution de l'yttrium par l'erbium. Plus précisément, l'ion Er^{3+} présente une structure électronique identique à celle de l'ion Y^{3+} et un rayon ionique légèrement inférieur, ce qui facilite l'occupation des sites de la structure du YAG.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Ion	Rayon ionique (pm)	Rayon atomique (pm)	Rayon de covalence (pm)	Etat d'oxydation	Electronégativité
Erbium	88,1	175	189 ± 6	3	1,24
Yttrium	89,2	180	190 ± 7	3	1,22

Tableau I-4 : Caractéristiques des ions Er^{3+} et Y^{3+} [22].

La solubilité des ions Er^{3+} en substitution dans le YAG est relativement importante (jusqu'à 50 %at) comparée à d'autres ions de la famille des terres rares tels que Nd^{3+}, Ce^{3+} (≤ 10 %at), permettant d'atteindre de plus forts taux de dopage [29]. Pour cette raison, et grâce aux différentes bandes d'émission de l'ion Er^{3+}, le laser Er:YAG peut être utilisé dans des applications variées (*Tableau I-5*) [30].

	50 %at Er:YAG	0,1-1 %at Er:YAG
Longueur d'onde d'émission	2,94 µm	1,64 µm
Transition laser	$^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
Longueur d'onde de pompe	600-800 nm	1,5 µm
Applications	Médical	Télécommunications

Tableau I-5 : Comparaison des propriétés spectroscopiques des lasers Er:YAG pour un fort (50 %) et un faible (< 1 %) taux de dopage [30].

Un faible taux de dopage (< 1 %at) permet d'émettre aux longueurs d'ondes autour de 1,6 µm dites « eye-safe », tout en générant une puissance et une énergie élevées, autorisant des applications en milieu extérieur telles que les communications satellites, la télémétrie ou encore la télédétection [24]. Un fort taux de dopage de l'ordre de 50 %at du milieu amplificateur laser Er:YAG permet d'atteindre une longueur d'onde d'émission à 2,94 µm, correspondant également à la bande d'absorption de l'eau. Cela permet de diminuer la profondeur de pénétration du faisceau dans les tissus hydratés, rendant ainsi possible des applications dans le médical, en chirurgie réparatrice, dans l'esthétique ou le dentaire [31, 32].

Les céramiques polycristallines Er:YAG présentent un réel intérêt dans le domaine des lasers à solide, grâce aux caractéristiques et aux propriétés que leur confèrent la matrice YAG et le dopant Er^{3+}. Les propriétés thermomécaniques élevées du YAG, associées à sa structure cubique et sa mise en œuvre facile, en font un bon candidat comme matrice solide. L'ion Er^{3+} se substitue aisément à l'ion Y^{3+} grâce à leurs caractéristiques proches ; il présente de nombreuses bandes d'émission permettant de viser une large gamme d'applications, telles que le médical ou les télécommunications. Une particularité du milieu laser Er:YAG est sa capacité à émettre à une longueur d'onde de 1,64 µm considérée comme « eye-safe ».

Grâce à une mise en œuvre différente de celle des monocristaux, les céramiques polycristallines permettent notamment d'atteindre des taux de dopage plus élevés (jusqu'à 50 %at), ainsi qu'une

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

répartition homogène du dopant dans le matériau, et offrent surtout la possibilité d'obtenir des structures à gradient de dopage.

La suite de ce chapitre est un état de l'art du développement des céramiques polycristallines transparentes utilisées en tant que milieu laser, depuis la première céramique obtenue jusqu'à aujourd'hui. Les aspects fondamentaux et expérimentaux de leur élaboration sont discutés, dans le but de définir les points primordiaux pour atteindre une qualité optique élevée.

2. Céramiques polycristallines transparentes pour lasers

2.1. Historique

Une céramique CaF_2 dopée Dy^{2+} fabriquée par Hatch *et al.* [33] en 1964 a été la première céramique polycristalline transparente présentant un effet laser. Un engouement important pour les céramiques transparentes a ensuite été observé dans les années 70, notamment pour les céramiques oxydes. En 1973, Greskovich et Cernoch [34] ont élaboré la première céramique laser oxyde, nommée Yttralox dopée Nd^{3+} (NDY), à partir d'une solution solide de Y_2O_3 (89 %), ThO_2 (10 %) et Nd_2O_3 (1 %). Dans les années 80, des céramiques Y_2O_3 ont principalement été développées par des groupes industriels (Hitachi [35], General Electric [36], …) ainsi que par l'armée américaine [37] pour des applications telles que des enveloppes de lampes, des fenêtres de lance-rockets ou encore des dômes de missiles.

Les années 90 ont été marquées par les travaux des chercheurs japonais Ikesue et Kamata [38], qui ont, en 1995, réalisé une céramique laser de YAG dopée Nd^{3+} avec des propriétés optiques proches de celles d'un monocristal. Ce matériau a été élaboré par frittage naturel sous vide avec le silicate d'éthyle comme aide au frittage. Dans les années qui suivirent, les équipes de recherches japonaises dominèrent le domaine des céramiques transparentes. L'entreprise Konoshima Chemical qui, sous l'impulsion du chercheur Yanagitani [39, 40], a notamment obtenu en 1998 du YAG transparent en synthétisant la poudre par voie chimique, puis en la consolidant par frittage naturel. Dans les années 2000, de nouvelles compositions de céramiques transparentes pour laser ont été développées par les équipes japonaises. Les résultats les plus marquants concernent les sesquioxydes de terres rares, notamment d'yttrium, de lutétium et de scandium dopés Nd^{3+} ou Y^{3+} [41-44].

Afin d'accroître les performances des céramiques polycristallines transparentes pour sources lasers, une amélioration des propriétés optiques des matériaux connus est indispensable pour se rapprocher de la qualité des monocristaux. Le but ultime est de bénéficier de la voie d'élaboration des céramiques polycristallines pour développer de nouveaux matériaux composites à gradient de dopage et ainsi réduire l'échauffement du milieu.

2.2. Développement des matériaux céramiques lasers

En 2004, Lu *et al.* [45] ont présenté une céramique polycristalline laser Nd:YAG élaborée à partir de poudres synthétisées par voie chimique, puis consolidées par frittage naturel. Les auteurs

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

ont comparé les résultats obtenus en termes de puissance à ceux obtenus avec un monocristal Nd:YAG de mêmes dimensions. La puissance laser de 110 W fournie à partir de la céramique polycristalline s'est révélée équivalente, voire légèrement meilleure, à celle obtenue dans un monocristal atteignant 103 W. Plus récemment, en 2012, Liu *et al.* [46] ont également comparé la puissance de sortie entre un monocristal et une céramique Nd:YAG obtenue à partir d'un mélange de poudres commerciales d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), d'yttrium (Y_2O_3) et de néodyme (Nd_2O_3) suivi d'un frittage sous vide. Les résultats obtenus sont comparables puisque la puissance de sortie atteinte est de 2,51 kW pour le monocristal et de 2,44 kW pour la céramique (*Figure I-5*).

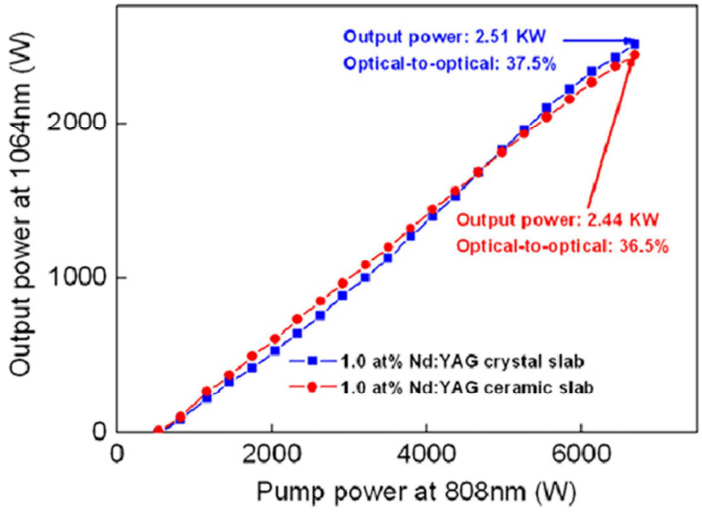


Figure I-5 : Comparaison de la puissance fournie pour un laser Nd:YAG entre une céramique polycristalline et un monocristal [46].

L'utilisation des sesquioxydes (Lu_2O_3, Sc_2O_3, Y_2O_3) comme céramiques lasers a également été étudiée [47-49]. Cette famille possède une conductivité thermique plus élevée que le YAG (*Tableau I-2*), lui conférant un fort potentiel dans les milieux amplificateurs des lasers à haute puissance, mais leur élaboration nécessite d'atteindre des températures plus importantes. Une céramique Lu_2O_3 dopée Yb^{3+} a été élaborée par Sanghera *et al.* [50] en 2011 par pressage à chaud (HP), suivi d'un post-traitement par pressage isostatique à chaud (HIP) pour produire une céramique complètement dense et transparente. Cette céramique présentait un rendement élevé avec une puissance de sortie de 16 W, ce qui représente actuellement le meilleur résultat présenté dans la littérature obtenu pour des céramiques de la famille des sesquioxydes.

Au fil des années, la puissance fournie par les céramiques polycristallines lasers n'a cessé d'augmenter. La puissance de sortie des lasers a débuté dans la gamme du mW au W entre 1995 et 2000, puis a augmenté rapidement pour atteindre le kW après les années 2000 (entreprise Konoshima [38, 51]). Parmi les dernières évolutions, trois groupes - Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Northrop Grumman Corporation (NGC) et Textron - ont permis d'atteindre les 100 kW en 2010 [52]. Depuis, peu d'avancées supplémentaires ont été obtenues comme le montre la *Figure I-6*, représentant l'évolution de la puissance de sortie de différents types de lasers sur les 10 dernières années [53].

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

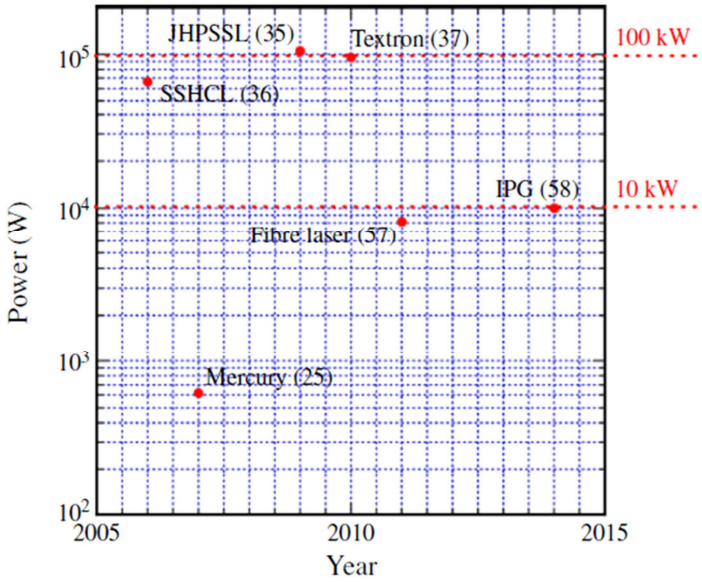


Figure I-6 : Evolution des puissances de sortie atteintes par différents types de lasers lors des 10 dernières années [53].

L'augmentation de la puissance de sortie des lasers a notamment pu avoir lieu grâce :

- au développement de nouvelles techniques de frittage permettant d'améliorer la qualité optique des céramiques,
- aux traitements réalisés sur la poudre initiale afin d'améliorer sa pureté,
- aux modifications apportées à la configuration des lasers à solide amplifiant leur puissance de sortie.

LLNL, NGC et Textron ont développé des cavités laser optimisées de manière à obtenir des réflexions multiples permettant d'amplifier la puissance du laser comme le montre la *Figure* I-7.

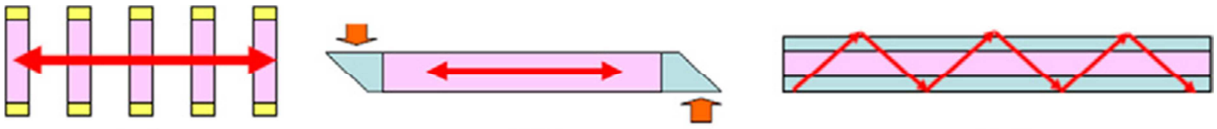


Figure I-7 : Différentes configurations de cavité laser possibles dans les lasers à solide permettant d'amplifier la puissance de sortie [54].

La limitation en termes de puissance est donc aujourd'hui liée aux problématiques du milieu solide utilisé. Dans ce contexte, les matériaux composites à gradient de dopage, développés grâce à la voie d'élaboration des céramiques polycristallines, trouvent un intérêt puisqu'ils permettent d'améliorer l'évacuation de la chaleur dissipée dans le milieu actif.

2.3. Amélioration des performances des lasers

En 2006, puis 2008, Ikesue et Aung [18, 55] ont fabriqué des céramiques composites à gradient de composition. Les auteurs ont comparé l'efficacité de différentes céramiques en intercalant des couches de YAG non dopé et de YAG dopé 1%at Nd. Ils ont ainsi montré que les composites multicouches (2 couches, sandwich et cœur-enveloppe) permettaient une meilleure évacuation de la

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

chaleur avec une puissance de sortie de l'ordre du W (*Figure I-8*). A titre de comparaison, la performance laser d'une céramique polycristalline 1 %at Nd:YAG est de l'ordre du mW [55].

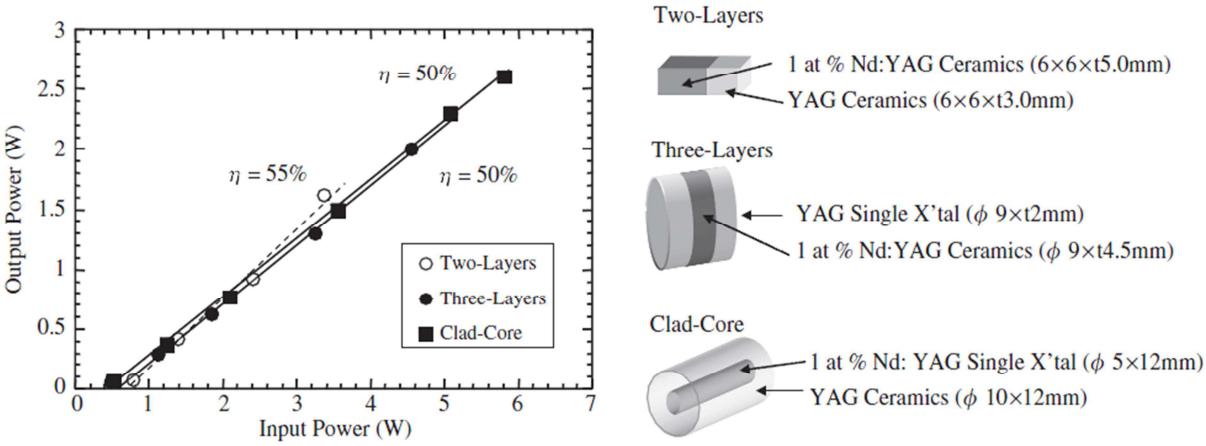


Figure I-8 : Comparaison des puissances de sortie pour différentes configurations de céramiques composites : 2 couches, sandwich et cœur-enveloppe [55].

Ikesue et Aung [18] ont également réalisé des composites multicouches de YAG présentant un gradient de dopage continu après frittage (*Figure I-9a*), diminuant le gradient thermique lors du fonctionnement du laser (*Figure I-9b*).

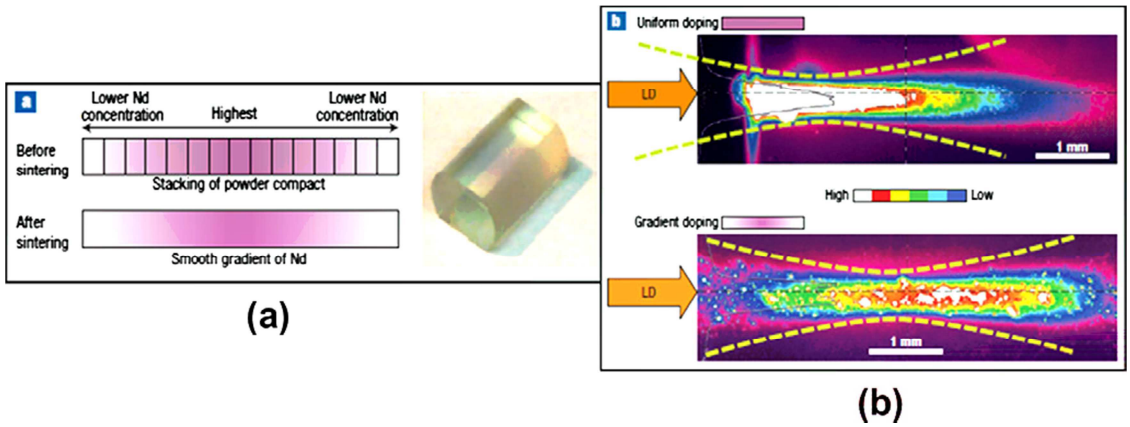


Figure I-9 : (a) Céramique avec un gradient de dopage d'ions Nd^{3+} avant et après frittage, (b) comparaison de la répartition de la chaleur entre une céramique dopée uniformément et une céramique avec un gradient de dopage, lors de leur utilisation en tant que milieu laser [18].

Une meilleure répartition du dépôt de chaleur dans le milieu actif permet de minimiser les contraintes thermiques et ainsi, d'améliorer la qualité du faisceau et les performances du laser. Toutefois, pour atteindre de tels résultats, les matériaux doivent respecter des conditions drastiques en termes de qualité optique. Les conditions d'obtention de la transparence sont détaillées dans le paragraphe suivant.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

2.4. Conditions d'obtention de la transparence

2.4.1. Aspects fondamentaux

La notion de transparence peut être décrite de la manière suivante : un matériau directement posé sur un texte est dit transparent, lorsque le texte peut être lu nettement à travers son épaisseur et translucide si ce même texte peut seulement être deviné (*Figure I-10*).

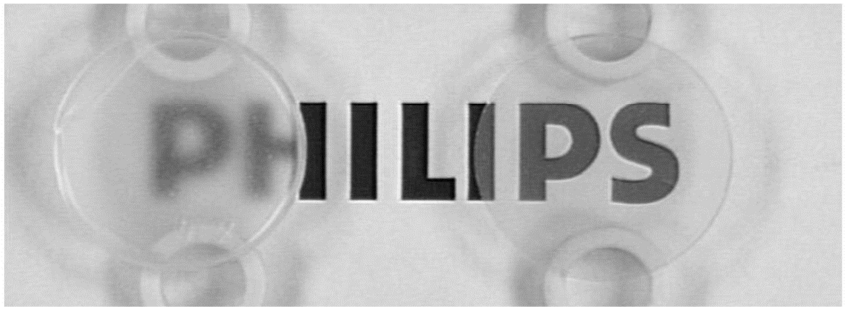


Figure I-10 : Illustration d'un matériau dit translucide à gauche et transparent à droite [56].

D'un point de vue physique, la notion de transparence est exprimée par la transmission, traduisant la capacité d'un faisceau lumineux à traverser le matériau. En présence de défauts intrinsèques ou extrinsèques au matériau, le faisceau lumineux peut subir des phénomènes de réflexion, d'absorption et de diffusion, entraînant une diminution de la transmission. Ces différents phénomènes ainsi que leur origine sont décrits dans la suite du paragraphe.

2.4.1.1. Transmission

La transmission théorique T_{th} d'un matériau peut être calculée suivant l'équation (I-1). Elle est évaluée dans le cas d'un échantillon à faces parallèles éclairé en incidence normale et en considérant comme seules pertes de transmission, les réflexions de Fresnel correspondant aux réflexions sur les surfaces externes de l'échantillon, lors du passage d'un milieu à un autre.

$$T_{th} = \frac{2n_1 n_2}{n_1^2 + n_2^2} \qquad \text{(I-1)}$$

Les deux milieux sont l'air et la céramique YAG dont les indices de réfraction sont respectivement $n_1 = 1$ et $n_2 = 1{,}83$ (dans le visible). La transmission théorique du YAG est donc évaluée à 84 %.

Toutefois, la transmission réelle peut être définie par le rapport entre le flux transmis I et le flux incident I_0 selon l'équation (I-2), dépendant des phénomènes mis en jeu cités précédemment (réflexion, absorption et diffusion) :

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

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Avec *s*, la diffusion en surface

x, l'épaisseur de l'échantillon (en cm)

r, les réflexions de Fresnel : $r = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ où n est l'indice du milieu solide

α, le coefficient d'absorption (en cm^{-1}) : $\alpha = \mu + S_{in} + S_{op}$

où μ correspond à l'absorption propre aux transitions électroniques, S_{in} et S_{op} aux contributions respectivement liées à la diffusion au niveau des hétérogénéités structurales et aux anisotropies optiques.

La transmission réelle d'un matériau dépend donc des défauts présents dans la matière entraînant une atténuation de la transparence. Si la lumière incidente est réfléchie, absorbée ou diffusée, le matériau est translucide. Il est important de définir ces phénomènes d'interaction avec la lumière afin de bien comprendre leur origine.

2.4.1.2. Réflexion

Le phénomène de réflexion se produit lorsque la lumière incidente passe d'un milieu à un autre possédant chacun des indices de réfraction différents. Ce sont les réflexions de Fresnel qui ont été définies auparavant. Mais en tenant compte des réflexions multiples pouvant survenir au sein du matériau [56, 57], le coefficient de réflexion totale r_s est :

$$r_s = \frac{2r}{(1+r)} \tag{I-3}$$

Avec : *r*, les réflexions de Fresnel

Ce coefficient est caractéristique de chaque matériau et va induire une diminution de la transmission notée T_r :

$$T_r = 1 - r_s = \frac{2n}{(n^2+1)} \tag{I-4}$$

Avec : r_s, le coefficient de réflexion totale

n, l'indice de réfraction de la céramique

Cette transmission est caractérisée par l'intensité lumineuse transmise à travers le matériau pour lequel il n'y aurait pas de phénomène d'absorption et de diffusion, correspondant à un matériau sans défaut, ce qui n'est, en pratique, jamais le cas. Il est également à noter que la transmission varie en fonction de la longueur d'onde puisque l'indice de réfraction dépend de celle-ci.

2.4.1.3. Absorption

Les phénomènes d'absorption peuvent se définir par la diminution de l'énergie de l'onde électromagnétique incidente lors de la traversée du matériau, en interagissant avec les constituants

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

élémentaires de la matière (électrons ou noyau atomique). L'intensité absorbée par le matériau dépend également de son épaisseur. En tenant compte de ces phénomènes, la transmission notée T_a peut s'écrire :

$$T_a = (1 - r_s)e^{-\alpha x} \quad \text{(I-5)}$$

Avec : r_s, le coefficient de réflexion totale

α, le coefficient d'absorption (en cm^{-1})

x, l'épaisseur de l'échantillon (en cm)

Selon l'équation (I-5), il apparaît donc que plus l'épaisseur de l'échantillon sera importante, plus il sera difficile d'obtenir une bonne transmission optique. Afin d'augmenter cette épaisseur, il conviendra donc de diminuer les coefficients de réflexion et d'absorption en évitant les défauts.

2.4.1.4. Diffusion

Les phénomènes de diffusion se traduisent par des déviations de la lumière incidente à la sortie du matériau. Lorsque ces phénomènes deviennent trop importants, un matériau peut perdre son caractère transparent pour devenir translucide malgré des coefficients de réflexion et d'absorption faibles. La diffusion de la lumière à travers un échantillon est schématisée *Figure* I-11.

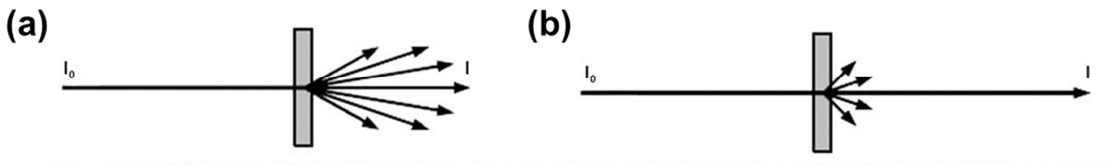


Figure I-11 : Phénomènes de diffusion avec (a) diffusion élevée, faible transmission réelle et (b) faible diffusion, transmission réelle élevée [56].

La mesure de la transmission en ligne réelle, également appelée « Real In-line Transmission (RIT) » est considérée comme la meilleure façon de caractériser la transparence d'un matériau [56]. Elle se distingue de la transmission en ligne, « In-line transmission (IT) » en prenant uniquement en compte les rayons transmis dans un faible angle d'ouverture (≈ 0,5°), comme le montre la *Figure I-12*.

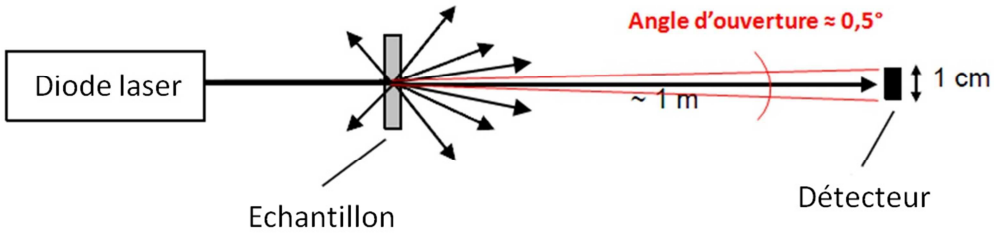


Figure I-12 : Schéma de montage pour la mesure de la transmission réelle, appelée « Real In-line Transmission (RIT) » (d'après [56]).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

La valeur de la « RIT » se calcule selon l'équation (I-6) :

$$RIT = (1 - r_s)e^{-\gamma x} \quad \text{(I-6)}$$

Avec γ, le coefficient de diffusion totale du matériau correspondant à la somme des contributions de toutes les sources de diffusion de la lumière. Celles-ci comprennent surtout les pores et les joints de grains (pour les matériaux biréfringents) :

$$\gamma = \gamma_{pore} + \gamma_{gb} \quad \text{(I-7)}$$

Les sources de diffusion sont multiples, tout comme les défauts à l'origine des phénomènes de réflexion et d'absorption entraînant les pertes de transmission.

2.4.2. Défauts à l'origine des pertes de transmission

Concernant les défauts à l'origine des pertes de transmission, il est à considérer plus particulièrement la rugosité de surface, la porosité, les impuretés et phases secondaires possédant des indices de réfraction différents de celui du matériau, ainsi que les joints de grains. Ces défauts et les phénomènes associés qu'ils produisent sont illustrés *Figure I-13*.

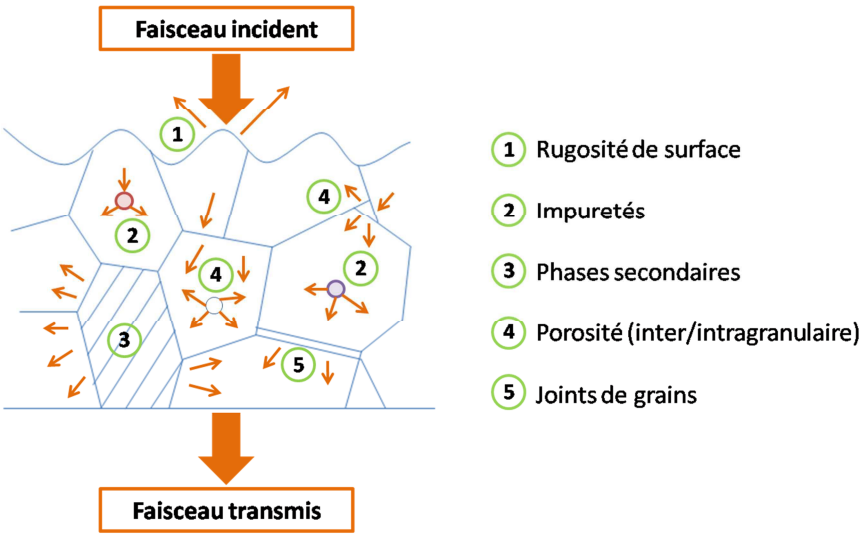


Figure I-13 : Défauts à l'origine des pertes de transmission dans un matériau polycristallin (d'après [21]).

Les pertes de transmission engendrées par la rugosité de surface peuvent être atténuées par le biais d'un polissage optique, ce point ne sera pas développé dans ce manuscrit.

2.4.2.1. Phases secondaires

La présence de phases secondaires dans la structure du matériau peut provoquer un phénomène de diffusion provenant de la différence d'indice entre la matrice et la seconde phase. La formation de phases secondaires peut notamment apparaître lors de l'ajout d'un dopant ou d'une aide au frittage, en présence d'impuretés et dépend également de la composition phasique du matériau.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Afin de limiter la diffusion par une phase secondaire, le dopant ou l'aide au frittage doivent être présents en très faible quantité, sous forme de particules de faible dimension et de distribution en taille étroite. Rubat du Merac *et al.* [58] ont rapporté qu'un taux d'impuretés à l'échelle du ppm pouvait affecter la microstructure du matériau.

2.4.2.2. Porosité

La porosité est l'une des principales sources de diffusion responsables de la perte de transmission optique. Sa contribution est égale à :

$$\gamma_{pore} = \frac{3pC_{sca,p}}{4\pi r_p^2} \quad \text{(I-8)}$$

Avec : p, la porosité totale

$C_{sca,p}$, le coefficient de diffusion d'un pore sphérique

r_p, le rayon des pores

Comme pour les phases secondaires, le phénomène de diffusion dans les pores repose sur la différence d'indice de réfraction entre le milieu et celui des pores (généralement n ≈ 1 en considérant qu'ils sont remplis d'air). Il peut être décrit par les théories de Rayleigh et de Mie. La diffusion de Rayleigh tient uniquement compte de la diffusion par les pores de petite taille devant la longueur d'onde selon la loi (I-9). Il faut donc que la taille des pores soit très largement inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente pour qu'un matériau conserve son caractère transparent.

$$I \propto I_0 \frac{d^6}{\lambda^4} \quad \text{(I-9)}$$

Avec : I, l'intensité du faisceau de lumière diffusée

I_0, l'intensité du faisceau de lumière incidente

d, le diamètre du centre diffusant

λ, la longueur d'onde du faisceau incident

La diffusion de Mie est valable pour toutes les tailles de pores. Elle intervient lorsque la taille des pores est comparable à la longueur d'onde incidente. A noter que la théorie de Mie fait l'hypothèse que les pores sont sphériques et dispersés de manière aléatoire dans le matériau.

En 1999, Ikesue [59] a montré dans une céramique Nd:YAG que le volume poreux résiduel était le principal élément de diffusion de la lumière ; les performances de la céramique devenant moins importantes à partir d'un volume poreux résiduel de $15 \cdot 10^{-3}$ % (soit 150 ppm). Boulesteix *et al.* [60] ont révélé qu'il fallait également considérer la taille des pores et que la porosité devait être inférieure à 10^{-4} % (soit 10 ppm) dans la céramique pour atteindre un rendement laser comparable à celui obtenu avec un monocristal. Bonnefont *et al.* [61] ont relié la transmission élevée de leurs spinelles transparents au faible taux de porosité résiduelle, et plus particulièrement à la très faible taille des pores (< 50 nm). Cette tendance a également été confirmée par Zhang *et al.* [62] qui

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

ont rapporté que la diffusion était extrêmement faible lorsque la porosité était inférieure à 10^{-4} % (soit 10 ppm) ou que la taille de pores était inférieure à 100 nm.

2.4.2.3. Joints de grains

Les joints de grains des céramiques polycristallines peuvent également entraîner des pertes de transmission causées par la variation d'indice de réfraction. Cet indice varie en fonction du milieu traversé et dépend donc de la composition chimique du matériau, de sa structure et de son orientation cristallographique [10]. Plusieurs cas de figure sont à considérer :

- lorsque les grains constituant le matériau possèdent des indices de réfraction différents, une perte de la transmission sera engendrée lors de la traversée de la lumière aux joints de grains, d'un grain à un autre.

- lorsque les grains ont des compositions et structures identiques, deux configurations sont alors possibles :

  - si le matériau est isotrope, l'indice de réfraction des grains est indépendant de leur orientation cristallographique [63]. Néanmoins, le joint de grain doit être le plus fin possible pour ne pas être assimilé à un milieu d'indice différent.

  - si le matériau est biréfringent, l'anisotropie des indices de réfraction des grains entraîne des pertes de transmission. La contribution des joints de grains se définit donc de la manière suivante [56] :

$$\gamma_{gb} = 3 \cdot \frac{\pi^2 r}{\lambda_0^2} \cdot \Delta n^2 \qquad \text{(I-10)}$$

Avec : $2r$, la taille du grain

Δn, la différence d'indices de réfraction entre les grains

λ_0, la longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide

Dans le cas d'un matériau biréfringent, la « RIT » augmente avec la taille de grains, le nombre de joints de grains rencontré par la lumière incidente diminuant, comme cela a été observé par Yoshimura [64]. Cependant, un modèle développé par Apetz et Van Bruggen [56] démontre que la transparence peut être obtenue pour Al_2O_3 possédant des tailles de grains submicroniques, et ce, malgré le nombre important de joints de grains. Ce modèle, basé sur la théorie de diffusion de Mie et l'approximation de Rayleigh-Gans-Debye, est valable lorsque les tailles des grains sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde incidente.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

3. Elaboration de céramiques polycristallines transparentes par métallurgie des poudres

3.1. Caractéristiques de la poudre

Les défauts tels que les impuretés, les phases secondaires et la porosité, peuvent être introduits dans la structure lors du processus d'élaboration des céramiques et sont très souvent liés aux caractéristiques des poudres de départ. D'après Rahaman [65], les caractéristiques importantes des poudres de départ sont la taille et la morphologie des particules composant la poudre, l'état d'agglomération, la pureté et la stœchiométrie.

3.1.1. Taille et morphologie des particules

La taille et la morphologie des particules définissent la surface spécifique de la poudre et participent à la capacité du cru à se compacter. Une poudre avec une surface spécifique élevée a tendance à s'agglomérer, mais présente une réactivité au frittage plus importante [66]. Une poudre composée de fines particules (< 50 nm) sphériques peut donner un cru avec des pores de petite taille et une densité élevée avant frittage [67]. Au contraire, des poudres présentant des particules plus grossières (> 100 nm) favorisent la présence de pores lors de la compaction, pouvant stopper la croissance régulière des grains [68]. Une distribution large en taille de particules est également néfaste, car elle contribue à la formation d'un cru avec une distribution large en taille de pores, rendant difficile la fermeture complète de la porosité lors de la consolidation [67].

La taille et la forme des particules dépendent de la voie de synthèse empruntée [69-71]. Néanmoins, ces caractéristiques peuvent être modifiées par un traitement de la poudre, notamment par broyage [72-75]. Liu *et al.* [76] ont préparé un mélange de poudres α-Al_2O_3, Y_2O_3 et Nd_2O_3 par broyage à différents temps. Le diamètre moyen des particules a diminué de 508 à 400 nm, tandis que la surface spécifique a augmenté de 5,93 à 7,61 m^2/g, respectivement pour des temps de broyage de 2 et 20 h. Le broyage favorise la densification en diminuant la taille des particules, entraînant des temps de frittage plus courts ou des températures plus faibles qu'avec des particules plus larges, tout en atteignant le même degré de densification. Les auteurs ont déterminé un temps de broyage optimum de 12 h pour obtenir des céramiques transparentes Nd:YAG avec une transmission de 83 % à 1064 nm. Une prolongation du temps de broyage n'a plus d'effet sur les particules et n'améliore donc plus la densité. Chen *et al.* [77] ont également montré qu'un temps de broyage de 12 h permettait de casser les particules agglomérées de Yb:YAG, permettant de réduire la porosité après frittage et d'atteindre une transmission de 81 % à 1100 nm. Les auteurs ont observé qu'un temps plus long de broyage entraînait une agglomération de la poudre causée par la fixation de certaines particules fines à la surface des larges particules.

3.1.2. Etat d'agglomération

Deux types d'agglomérats peuvent être distingués [78] :

- Les agglomérats mous, composés de particules liées par des forces faibles (de type Van der Waals) se développant à leur surface. Ils se déforment puis se détruisent sous l'effet d'une charge et ne gênent pas le frittage [79].

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

- Les agglomérats durs, présentant une cohésion relativement importante, liés par des liaisons chimiques fortes (covalentes, ioniques). Leur faible aptitude à se déformer inhibe le frittage.

La présence d'agglomérats peut conduire à des phénomènes de frittage différentiel dû à un empilement hétérogène des particules, favorisant la formation de pores et de fissures au cours du frittage, ainsi qu'une croissance de grains inhomogène [66]. Une répartition bimodale de pores est favorisée lors du frittage d'une poudre composée d'agglomérats durs. Les pores inter-agglomérats grossissent et deviennent difficilement éliminables, alors que les pores intra-agglomérats réduisent en taille [80, 81]. La formation de la porosité au cours du frittage est illustrée *Figure I-14*.

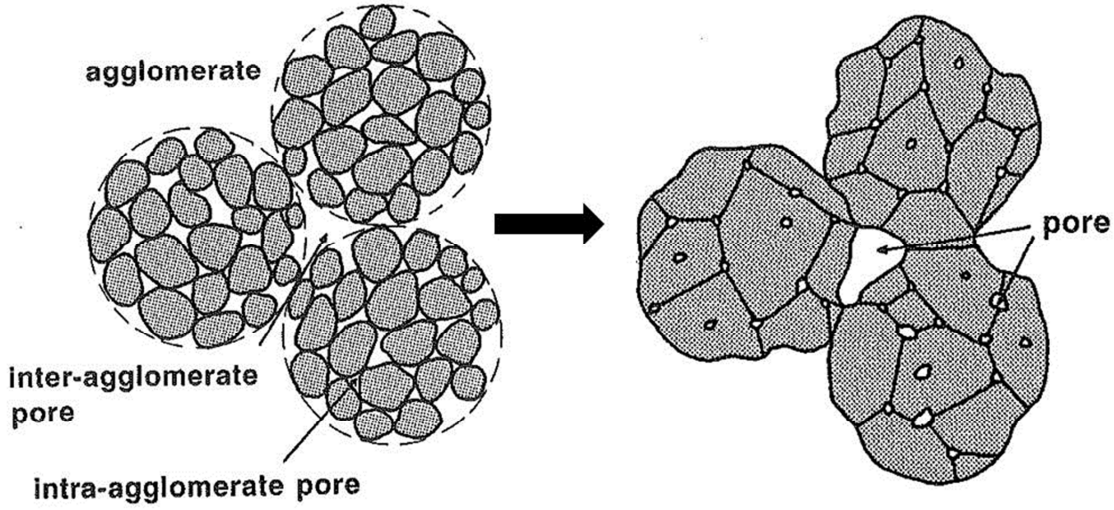


Figure I-14 : Représentation d'une poudre composée d'agglomérats durs, à l'origine de la formation de porosité fermée au cours du frittage (d'après [82]).

L'utilisation d'une poudre agglomérée n'apparaît donc pas favorable à l'obtention de céramiques avec une haute densité, surtout lorsque les agglomérats sont durs. De ce fait, dans de nombreuses études, les auteurs se sont intéressés à la désagglomération ou à la dispersion de la poudre en ayant recours à des techniques telles que le « freeze-drying » (séchage-congélation) [83], le « spray-drying » (séchage-granulation) [84, 85] ou encore le broyage par attrition [72, 86]. Suarez *et al.* [87] ont amélioré la transmission d'échantillons Al_2O_3 en atomisant puis en lyophilisant une poudre commerciale (*Figure I-15*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

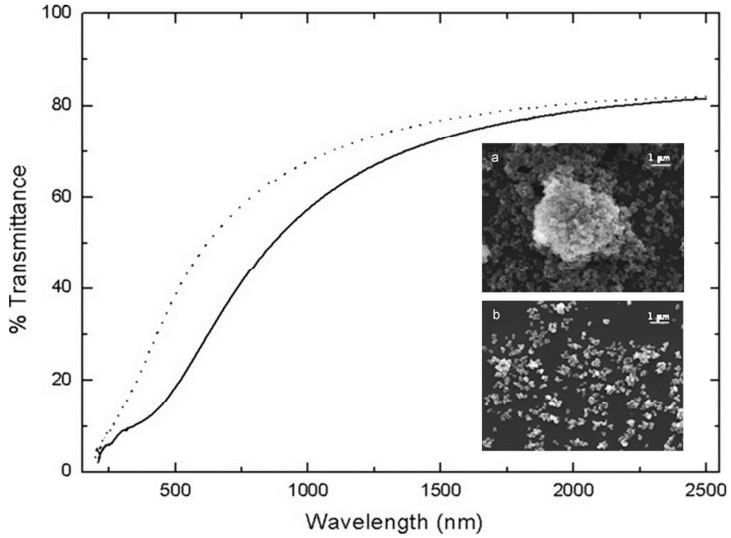


Figure I-15 : Transmission optique d'un échantillon Al_2O_3 fritté sans pré-traitement de la poudre (en trait plein) et avec atomisation puis lyophilisation de la poudre (en pointillés), avec les microstructures associées respectivement notées (a) et (b) (d'après [87]).

La poudre dispersée par atomisation puis lyophilisée présente une distribution en taille étroite avec une taille de particules moyenne autour de 150 nm, alors que la poudre de départ contenait des agglomérats de taille supérieure à 3 µm. La dispersion de la poudre a permis une distribution en taille uniforme des particules et une meilleure compaction du cru, entraînant une réduction de 80 % de la porosité et de 40 % de la taille des pores, se traduisant par une augmentation de 16 % de la transmission à 640 nm.

3.1.3. Pureté

La pureté d'une poudre dépend de son procédé de fabrication [66]. Des espèces moléculaires, issues de l'environnement (oxygène, eau, etc.), des précurseurs ou des solvants utilisés lors de la synthèse, ont tendance à être adsorbés à basse température en surface des particules, plus particulièrement pour les particules présentant des surfaces spécifiques élevées. Certaines espèces peuvent ensuite rester après traitement thermique, même dans des conditions de vide poussées [71]. En général, la plupart des études portant sur la fabrication de poudres comprennent un traitement thermique sous air entre 600°C et 800°C préalable à l'étape de frittage, pour éliminer les résidus organiques issus de la synthèse [88-91].

Rubat du Merac *et al.* [92] ont rapporté que la présence d'impuretés (soufre (S), fer (Fe), calcium (Ca), etc.) dans une poudre de spinelles $MgAl_2O_4$, même en très faible proportion (de l'ordre du ppm), affectait les microstructures après frittage par HP. En effet, les auteurs ont montré que ces impuretés pouvaient ségréger aux joints de grains et aux points triples, sous forme de phases amorphes, générant des pertes par diffusion et conduisant à l'opacité des céramiques. Tewari *et al.* [93] ont également mis en évidence l'influence d'une faible quantité d'anions Cl^- incorporée lors de la synthèse de poudres Al_2O_3. Les auteurs ont indiqué que ces impuretés affectaient la mobilité des joints de grains et le transport de masse lors du frittage, se traduisant par une croissance anormale de grains. Cette dernière est particulièrement néfaste pour les matériaux biréfringents présentant une anisotropie des indices de réfraction, dans lesquels les joints de grains peuvent diffuser la lumière.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Une méthode de décontamination de poudres $MgAl_2O_4$ par traitement thermique sous vide (10^{-1} à 10^{-5} mbar) a été présentée dans un brevet par Kundu *et al.* [94]. Les auteurs ont comparé les analyses chimiques d'une poudre commerciale avant et après traitement sous vide pendant 220 h, dont 69 h à 125°C et le reste du temps à température ambiante. Les variations les plus notables ont été obtenues pour le soufre (S) et le silicium (Si) présents dans la poudre initiale, dont les teneurs ont respectivement diminué de 820 à 520 ppm et de 20 à 6,1 ppm. Une céramique polycristalline transparente a pu être obtenue par HP avec une transmission de 80 %, sans ajout d'aide au frittage, évitant ainsi la formation d'éventuels composés secondaires dégradant les propriétés optiques du matériau.

3.1.4. Stœchiométrie

La stœchiométrie affecte le développement des céramiques transparentes et par conséquent, les propriétés du produit final. De nombreuses études portant sur l'élaboration de $MgAl_2O_4$ par HP ont rapporté la présence de précipités MgO et Al_2O_3, ainsi que des joints de grains riches en Al_2O_3, en faisant varier la composition du matériau initial [95-99]. Les résultats ont révélé l'influence de la composition sur la transparence et les propriétés mécaniques de ces céramiques.

Dans le cas du YAG, il faut tenir compte du système Al_2O_3-Y_2O_3 [100], incluant la formation successive de 3 phases que sont $Y_4Al_2O_9$ (YAM, monoclinique), $YAlO_3$ (YAP, orthorhombique ou hexagonal) et $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG, cubique), comme illustré *Figure I-16*. La stœchiométrie de la poudre initiale dépend du ratio Y/Al dans le système. Les phases Al_2O_3 et Y_2O_3 doivent être mélangées dans des proportions stœchiométriques pour obtenir la phase finale de YAG.

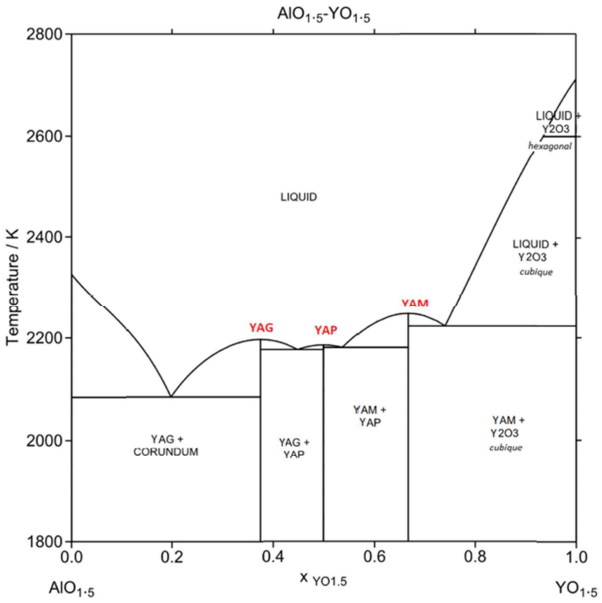


Figure I-16 : Diagramme de phases du système Al_2O_3-Y_2O_3 [10].

Zarzecka-Napierała *et al.* [101] ont étudié l'effet du ratio Y/Al sur les microstructures et les propriétés mécaniques des céramiques YAG frittées sous air. Trois échantillons ont été préparés dont un avec le ratio stœchiométrique (noté « 0 »), un avec un déficit d'Al (noté « - 5 % ») et un avec un excès d'Al (noté « + 5 % »). Les microstructures correspondantes sont présentées *Figure I-17*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

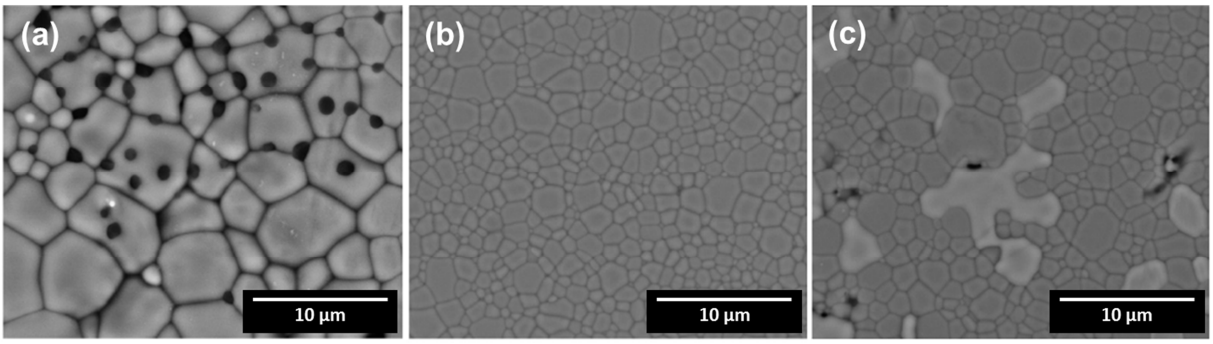


Figure I-17 : Microstructures des céramiques YAG frittées sous air en fonction du ratio Y/Al avec (a) « - 5 % », (b) « 0 » et (c) « + 5 % » [101].

Les auteurs ont mis en évidence la présence d'inclusions intergranulaires de YAP pour « - 5 % » (*Figure I-17a*) et d'inclusions intra/intergranulaires de α-Al_2O_3 pour « + 5 % » (*Figure I-17c*), alors que « 0 » montre une céramique monophasée (*Figure I-17b*). La céramique avec un déficit d'Al présentait la dureté la plus élevée et la ténacité la plus faible.

Plus récemment, Liu *et al.* [102] ont montré l'influence de la non-stœchiométrie de la poudre sur les propriétés optiques de céramiques transparentes YAG. Les auteurs ont mis en évidence qu'un excès en Al_2O_3 avait plus d'influence sur la qualité optique des céramiques que Y_2O_3, les valeurs de transmission diminuant fortement à partir d'un excès de 0,6 %mol et 1,7 %mol, respectivement pour Al_2O_3 et Y_2O_3. La phase secondaire Al_2O_3 a tendance à ségréger aux joints de grains, ce qui freine le frittage en agissant comme un inhibiteur de la croissance de grains et réduit la vitesse d'élimination des pores. La migration des joints de grains devrait être contrôlée par la mobilité des joints lorsque de petits pores mobiles restent attachés aux joints. Dans le cas d'une non-stœchiométrie, des pores plus larges et moins mobiles contrôlent le mouvement des joints et sont piégés dans les grains ou restent à la jonction du grain.

3.2. Frittage par Spark Plasma Sintering (SPS)

La méthode utilisée dans cette thèse pour densifier les matériaux fait partie des techniques de frittage assistées par un courant électrique (ECAS). Plus particulièrement, elle implique l'application d'une faible tension et d'un courant élevé pouvant être direct, alterné, pulsé, etc. Plusieurs appellations sont utilisées dans la littérature pour désigner cette méthode, notamment « Field Assisted Sintering Technique » (FAST) ou encore « Pulsed Electric Current Sintering » (PECS), mais le terme le plus courant, et qu'il a été choisi d'employer dans la suite de ce manuscrit, est « Spark Plasma Sintering » (SPS) [103].

3.2.1. Modélisation numérique des phénomènes SPS

La modélisation des phénomènes thermiques, électriques et mécaniques impliqués lors du frittage par la technologie SPS s'avère être essentielle afin d'établir une corrélation avec les essais expérimentaux en termes de températures et de contraintes principalement.

Grâce aux vitesses de chauffe élevées pouvant atteindre au moins 500°C/min et permettant un chauffage par effet Joule de l'ensemble « matrice + pistons/spacers et échantillon », la technologie SPS est souvent présentée comme permettant un gain en temps et en énergie pour obtenir des

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

matériaux denses. En revanche, le SPS ne permet pas de connaître la température au cœur de l'échantillon. Le contrôle de la température se fait de manière indirecte, car les mesures sont prises à quelques millimètres du cœur de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple et d'un pyromètre. De plus, des gradients de températures peuvent apparaître dans les matériaux frittés par ce procédé, entraînant des hétérogénéités microstructurales.

Dans la dernière décennie, la plupart des travaux modélisant les phénomènes thermiques du SPS se sont concentrés sur la détermination de la distribution en température dans l'outillage graphite, en utilisant la méthode des éléments finis [104-107]. Zavaliangos *et al.* [106] ont mis en évidence que les températures les plus élevées étaient localisées dans la partie des pistons extérieure à la matrice, car le chauffage par effet Joule était concentré dans cette zone (*Figure I-18a*). Lorsque la température augmente, la température maximale est toujours localisée dans les pistons, mais tend à être plus proche de celle de la matrice, puisque l'échantillon est chauffé par conduction de la chaleur (*Figure I-18b*). Lorsque la radiation de la matrice devient plus significative à hautes températures, un gradient de températures radial important (> 100°C) apparaît progressivement (*Figure I-18c*).

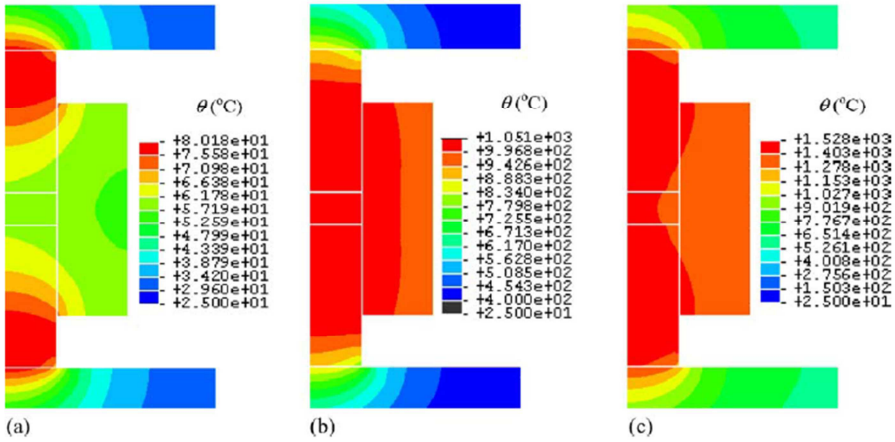


Figure I-18 : Distribution de la température dans l'assemblage pistons/échantillon/matrice pour une température de surface de (a) 56°C, (b) 983°C et (c) 1309°C [106].

La plupart des études [104-108] ont mis en évidence, en comparant la température dans l'échantillon et celle à la surface de la matrice, que les facteurs déterminants influençant la distribution en température dans la « colonne » du SPS étaient la géométrie de l'outillage, ainsi que les propriétés électriques et thermiques de la matrice, plutôt que celles du matériau.

Les travaux cités précédemment se sont basés sur les phénomènes électriques et thermiques exclusivement, en négligeant les phénomènes mécaniques impliqués lors d'un frittage SPS. D'autres études ont pris en compte ces phénomènes et mis en évidence que les contraintes générées par le chargement uniaxial jouaient un rôle essentiel dans le processus de densification [109-111]. L'objectif des premiers articles rapportés dans la littérature, prenant en compte les trois phénomènes (thermiques-électriques-mécaniques), a été de déterminer la distribution des contraintes au sein d'un matériau complètement dense. Mechighel *et al.* [112] ont simulé la variation de volume de l'échantillon, en tenant compte de sa dilatation thermique et en appliquant la charge sur le piston graphite. Ils ont conclu d'une part, que la distribution en température était dépendante de la conductivité de l'échantillon et d'autre part, que la distribution des contraintes était notamment liée au coefficient d'expansion thermique et au module de Young. D'autres études [113, 114] ont confirmé

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

ces conclusions et ont également mis en évidence que les gradients de contraintes dans l'échantillon étaient plus importants que les gradients thermiques. De ce fait, il a été suggéré que les gradients de contraintes jouaient un rôle significatif dans le contrôle des microstructures des échantillons densifiés par SPS.

Des travaux ont ensuite considéré l'aspect mécanique et ont réussi à modéliser l'évolution de la porosité dans l'échantillon avec le temps par différentes méthodes. Rathel *et al.* [115] ont établi une relation entre le déplacement des pistons et l'évolution de la densité du matériau, alors que Maizza *et al.* [116, 117] ont utilisé un maillage mobile pour modéliser le déplacement de l'échantillon pendant le frittage. Le comportement de la poudre a également été modélisé à l'échelle macroscopique en utilisant une loi viscoplastique [118, 119] ou viscoélastique non linéaire ajoutée au fluage [104, 120]. Olevsky *et al.* [121-123] ont développé un modèle 3D électro-thermo-mécanique analysant l'évolution du matériau en fonction des conditions SPS. Les cinétiques de retrait et de croissance des grains, ainsi que les gradients de température, porosité et taille de grains d'une poudre Al_2O_3 ont pu être simulées dans le volume pour différentes vitesses de chauffe (*Figure I-19*).

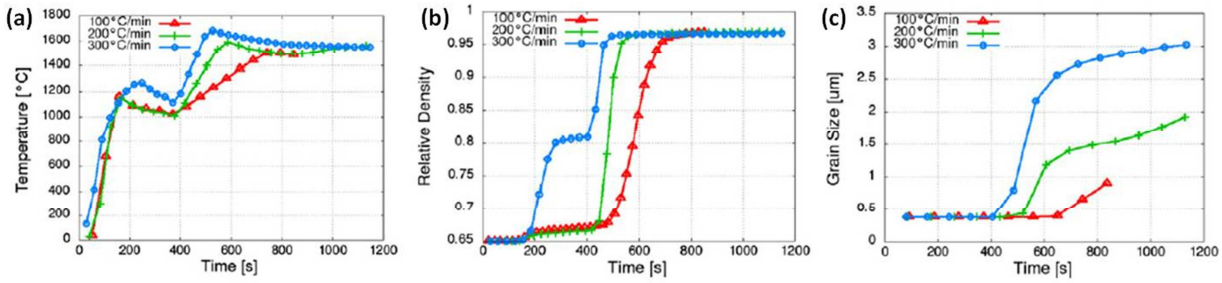


Figure I-19 : Résultats numériques pour un échantillon de 15 mm avec (a) l'évolution de la température au centre de l'échantillon, (b) la densité relative et (c) la taille de grains, pour différentes vitesses de chauffe (d'après [122]).

Une vitesse de chauffe de 300°C/min a permis d'atteindre la température de palier plus rapidement, mais les résultats ont montré que la valeur se stabilisait à une température proche de celle obtenue pour 100 et 200°C/min (*Figure I-19a*). Une densité de 95 % a été obtenue pour tous les échantillons (*Figure I-19b*) et les auteurs ont rapporté que les températures élevées développées pour 100 et 200°C/min, comparées au régime à 300°C/min, entraînent des cinétiques de densification plus rapides. La taille de grains était plus élevée pour le matériau fritté à 300°C/min, car le début de densification a probablement été atteint plus rapidement (*Figure I-19c*).

La limitation des approches précédentes provient du fait qu'elles sont toutes basées sur des lois physiques, seulement valides pour des matériaux avec une densité relative supérieure à 50 % et des poudres constituées de particules sphériques.

3.2.2. Influence des paramètres SPS sur les céramiques transparentes

Dans le but de développer des céramiques polycristallines transparentes présentant une qualité optique élevée, il est essentiel de comprendre l'influence des paramètres SPS sur le développement de la microstructure et ses conséquences sur les propriétés optiques. Aman *et al.* [124] ont appliqué un plan d'expériences pour étudier l'influence des paramètres expérimentaux du SPS sur la densification d'Al_2O_3, afin de mettre en évidence la contribution de chacun sur la densité et la taille des grains du matériau final (*Figure I-20*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

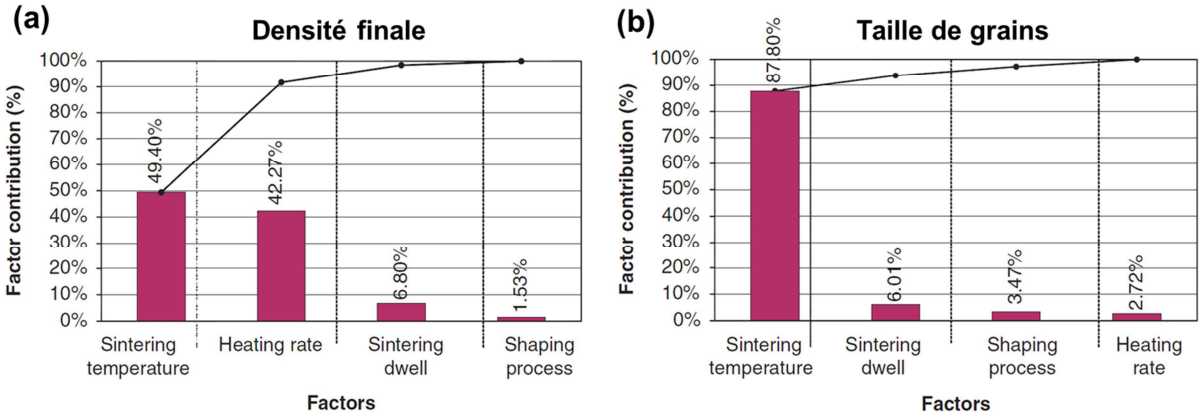


Figure I-20 : Contribution des paramètres SPS sur (a) la densité finale et (b) la taille de grains de céramiques Al_2O_3 (d'après [124]).

Les résultats ont montré qu'environ 90 % des effets des paramètres SPS sur la densité finale étaient attribués à la vitesse de chauffe et à la température de frittage. Des vitesses de chauffe lentes (< 50°C/min) favorisent l'élaboration d'échantillons 100 % denses à basse température et la taille de grains est principalement imposée par la température de frittage. Bien que les contributions des conditions de la mise en forme et du temps de maintien à la température de frittage soient plus faibles, leur considération est tout de même nécessaire pour atteindre des valeurs de transmission élevées et de faibles coefficients de diffusion.

Par la suite, l'influence de chaque paramètre sur l'élaboration des céramiques transparentes sera discutée de manière détaillée.

3.2.2.1. Vitesse de chauffe

Kim *et al.* [125-127] ont étudié l'influence de la vitesse de chauffe sur le frittage des céramiques Al_2O_3 à 1150°C pendant 20 min, sans ajout d'une aide au frittage. Les auteurs ont rapporté que la diminution de la vitesse de chauffe favorisait la diminution de la porosité et de la taille de grains, entraînant une augmentation de la transmission comme le montre la *Figure I-21*.

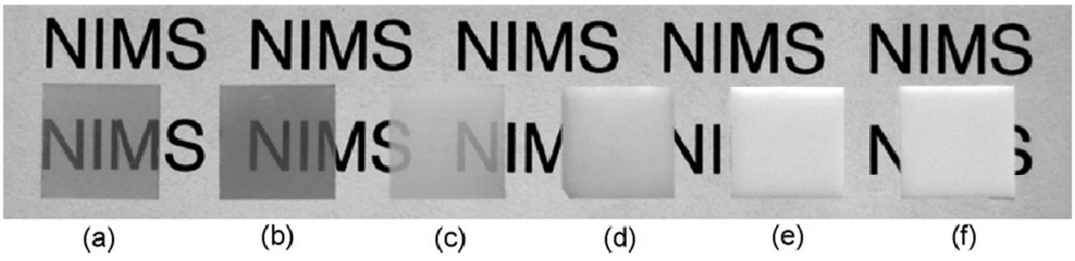


Figure I-21 : Céramiques Al_2O_3 frittées par SPS à 1150°C pendant 20 min et à différentes vitesses de chauffe : (a) 2°C/min, (b) 5°C/min, (c) 10°C/min, (d) 25°C/min, (e) 50°C/min et (f) 100°C/min [126].

Les mêmes auteurs ont estimé une diminution de la porosité résiduelle de 0,5 à 0,02 % et de la taille de grains de 0,55 à 0,29 µm, respectivement pour une vitesse de chauffe de 100 et 10°C/min [126]. Ils ont ainsi mis en évidence qu'une montée en température lente favorisait une microstructure fine et une haute densité. La même évolution de la densité relative et de la taille de grains avec la vitesse de chauffe a été rapportée par Yoshida *et al.* [128] pour Y_2O_3 fritté à des températures comprises entre 850 et 1050°C pendant 1 h, sans aide au frittage. Ils ont montré qu'une vitesse de

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

chauffe lente contribuait à l'élimination de pores résiduels et à l'obtention d'une taille moyenne de grains plus faible.

Morita *et al.* [129, 130] ont attribué la dégradation de la transmission de $MgAl_2O_4$ frittés par SPS sans aide au frittage, aux pertes par diffusion dues aux pores résiduels, et ont rapporté l'intérêt d'utiliser une vitesse de chauffe lente pour atteindre la transparence. Ils ont montré, par l'intermédiaire d'analyses microstructurales, que la porosité résiduelle diminuait de 1,38 à 0,03 % respectivement pour des vitesses de 100 et 2°C/min avec une température de frittage de 1300°C et un temps de maintien de 20 min. En revanche, la taille de grains semblait rester constante et indépendante de la vitesse de chauffe (*Figure I-22*).

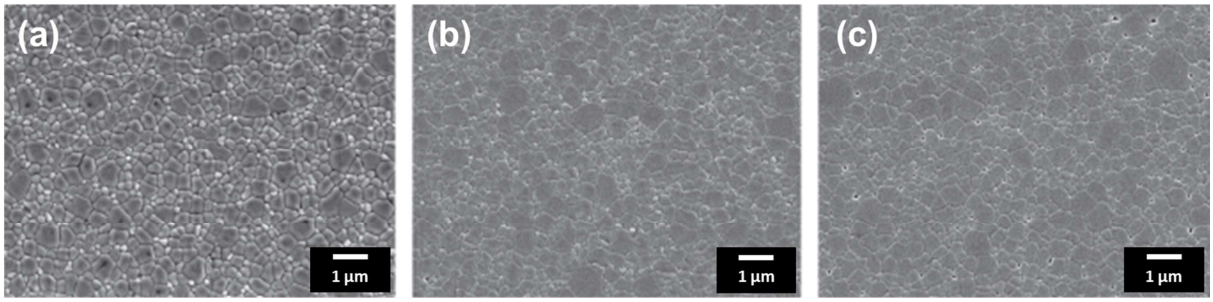


Figure I-22 : Microstructures des céramiques $MgAl_2O_4$ frittées par SPS à 1300°C pendant 20 min et à différentes vitesses de chauffe : (a) 2°C/min, (b) 10°C/min et (c) 100°C/min (d'après [129]).

Ces observations sont en accord avec celles faites dans le cadre de travaux s'intéressant à la densification d'Al_2O_3 par SPS [131-133]. Des densités élevées, proches des valeurs théoriques, ont été obtenues avec des vitesses de chauffe lentes, sans temps de maintien et sans ajout d'une aide au frittage. Toutefois, Zhou *et al.* [132] ont montré que la taille de grains était inversement proportionnelle à la vitesse de chauffe. La *Figure I-23* révèle une taille de grains de 7,6 et 2,4 µm, respectivement pour 50 et 300°C/min, à une température de 1400°C. Les auteurs ont rapporté qu'une vitesse de chauffe rapide réduisait la vitesse de croissance de grains et que le niveau de réduction dépendait de la taille des particules de la poudre initiale, ainsi que de la température de frittage.

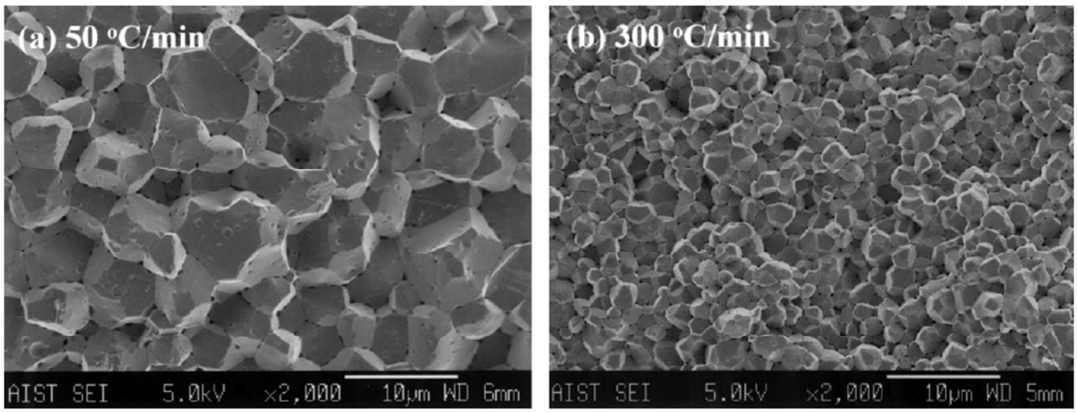


Figure I-23 : Microstructures des céramiques Al_2O_3 frittées par SPS à 1400°C, sans temps de maintien, avec des vitesses de chauffe de (a) 50°C/min et (b) 300°C/min [132].

Shen *et al.* [133] ont également rapporté que cette tendance était amplifiée lorsque la température de frittage était augmentée. Ils ont montré que lorsque la vitesse de chauffe augmentait

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

de 50 à 370°C/min, la taille de grains diminuait de 3 à 2 µm à 1300°C, et de 9,5 à 4 µm à 1400°C. A noter qu'aucun palier n'a été appliqué à la température de frittage.

3.2.2.2. Température de frittage

La *Figure I-20b,* issue du plan d'expériences d'Aman *et al.* [124] étudiant l'influence des paramètres expérimentaux du SPS sur la densification d'Al_2O_3, met en évidence que la température de frittage lors de la consolidation SPS est le facteur ayant le plus d'impact sur la taille de grains. Des études réalisées sur différents matériaux (Al_2O_3, YAG, Y_2O_3) [133-135], ont décrit une évolution de la croissance de grains avec la température en deux régimes, comme illustré *Figure I-24* dans le cas du YAG [134].

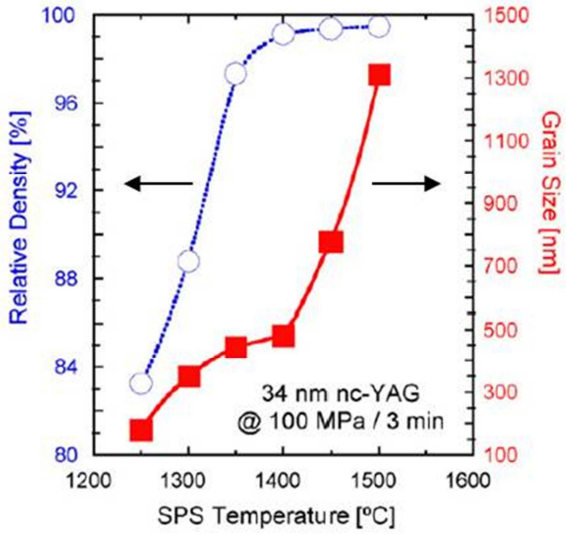


Figure I-24 : Evolution de la densité relative et de la taille de grains en fonction de la température au cours du frittage de céramiques YAG par SPS [134].

Le premier régime de croissance de grains est lent avec une augmentation de la taille de 0,1 à 0,5 µm sur une plage de température de 150°C, entre 1250°C et 1400°C, suivi d'un second régime au cours duquel la croissance est très rapide pour atteindre une taille de grains de 1,3 µm à 1500°C (*Figure I-24*). Ces observations sont à corréler avec l'évolution de la densité où la transition entre les deux régimes intervient au même moment, lorsque la valeur est de 99 %.

Kim *et al.* [136] ont discuté de l'évolution de la porosité et de la taille de grains de $MgAl_2O_4$ avec la température de frittage. Les auteurs ont observé une diminution continue de la porosité lorsque la température augmentait jusqu'à 1250°C puis, une augmentation de la taille et du nombre de pores à partir de 1300°C, due à la rapide croissance des grains. Morita *et al.* [129] ont rapporté que la porosité résiduelle diminuait de 0,5 à 0,05 % jusqu'à 1400°C, puis se stabilisait. Suite à l'apparition d'une croissance de grains rapide au-dessus de 1350°C, il a été montré que le nombre de pores de taille supérieure à 300 nm augmentait avec la température, tandis que la densité de pores était plus faible qu'aux basses températures. La *Figure I-25* illustre l'augmentation de la taille de grains et l'apparition de pores aux joints de grains avec la température.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

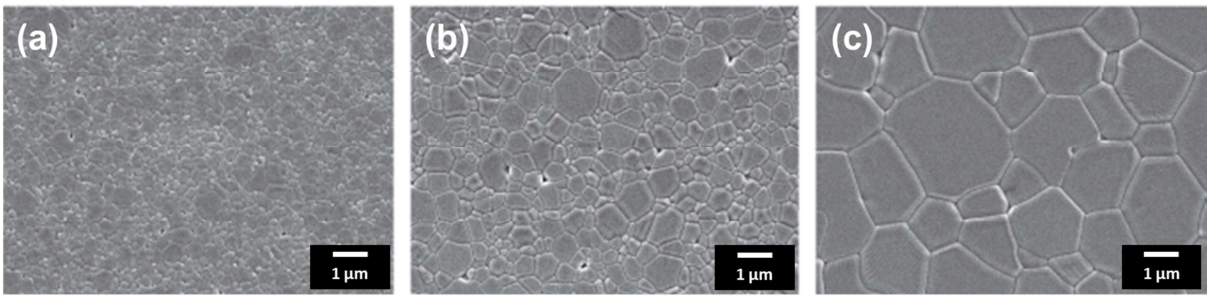


Figure I-25 : Microstructures des céramiques $MgAl_2O_4$ frittées par SPS à 10°C/min avec un temps de maintien de 20 min à différentes températures : (a) 1275°C, (b) 1350°C et (c) 1500°C (d'après [129]).

3.2.2.3. Temps de maintien

Le temps de maintien à la température maximale de frittage joue lui aussi un rôle sur les microstructures des matériaux, mais sa contribution semble moins importante comparée aux autres paramètres que sont la vitesse de chauffe et la température de frittage [124].

Dans des travaux concernant l'influence de plusieurs paramètres SPS sur la densification d'une poudre Al_2O_3, Shen *et al.* [133] ont étudié l'effet d'un temps de maintien compris entre 0 et 40 min à une température de frittage de 1300°C sur la densification et la taille de grains. Des échantillons totalement denses ont été obtenus pour des temps de maintien de 10 min et plus, alors que la croissance des grains était principalement apparue entre 0 et 10 min, avec respectivement une taille de grains de 2,7 et 6 µm. Une faible augmentation à 7 µm a été observée après 40 min de palier. Les auteurs ont également montré que la croissance de grains dépendait de la température, puisque la taille de grains augmentait seulement de 0,5 à 1,5 µm à 1200°C entre 0 et 10 min de palier.

Un temps de maintien à la température de frittage permet donc de compléter la densification et par conséquent, de favoriser la croissance des grains [137-139].

3.2.2.4. Pression et température d'application

Morita *et al.* [140] ont considéré l'effet de la température d'application de la pression sur la densification de $MgAl_2O_4$. En modifiant la température de chargement entre 1000 et 1300°C, la transmission en ligne a pu être améliorée, atteignant des valeurs de 35 % à 550 nm et 75 % à 2000 nm et ce, avec une vitesse de chauffe de 100°C/min. Selon les auteurs, la dépendance de la transmission avec la température de chargement pouvait être attribuée à la diffusion de la lumière par la porosité résiduelle. Comme le montre la *Figure I-26*, une pression appliquée à des températures inférieures à 1100°C conduit à l'obtention d'un échantillon opaque avec la présence de larges pores aux joints de grains. La densité de pores diminue avec l'augmentation de la température de chargement. La transparence est atteinte pour des températures de chargement supérieures à 1200°C.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

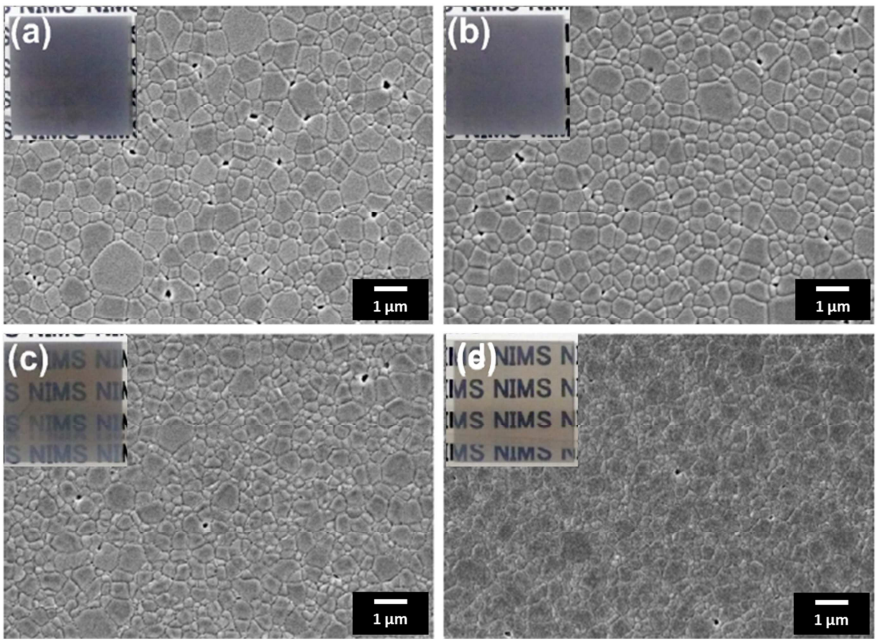


Figure I-26 : Evolution des céramiques $MgAl_2O_4$ frittées par SPS à 100°C/min, 1300°C et 20 min de palier en fonction de la température de chargement avec (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d) 1300°C (d'après [140]).

Lors d'un chargement à haute température, soit 1300°C, la densification a lieu grâce aux phénomènes de déformation plastique et de diffusion des espèces ioniques, permettant d'atteindre une densité élevée, quelle que soit la vitesse de chauffe. Au contraire, à plus faibles températures, soit 1000°C, l'augmentation de la charge a pour effet de générer des frottements interparticulaires conduisant à la formation de forts contacts localement, à l'origine de larges pores fermés [140].

Un résultat similaire à celui présenté *Figure I-26*, a été rapporté par Grasso *et al.* [141]. L'application d'une charge constante a conduit à l'obtention d'une céramique Al_2O_3 hétérogène en densité, présentant une porosité de 0,08 % au bord et 1,26 % au centre et se traduisant par un aspect opaque. En appliquant un cycle thermique identique, mais la pression en deux étapes, les auteurs ont réussi à obtenir une céramique Al_2O_3 homogène et translucide, contenant un taux de porosité inférieure à 0,2 %. Cette approche a permis d'améliorer de manière significative les valeurs de transmission en ligne de 0,33 à 19,8 %.

Wang *et al.* [142] ont étudié plus particulièrement l'influence de la valeur de pré-chargement sur des céramiques $MgAl_2O_4$. Les auteurs ont testé différents pré-chargements, maintenus depuis la température ambiante jusqu'à 1250°C, suivi d'une augmentation de la pression à 100 MPa jusqu'à la température de frittage. Ils ont montré que plus la valeur du pré-chargement était élevée, plus la céramique prenait une coloration foncée au cœur, conduisant à un aspect cœur-couronne. L'explication avancée serait une augmentation de la densité de dislocations au cœur, favorable à la formation de lacunes d'oxygène, et conduisant à une diminution de la transmission. Les auteurs ont conclu qu'un pré-chargement inférieur à 20 MPa était nécessaire avant d'augmenter la valeur à 100 MPa à 1250°C, pour obtenir une transmission optique proche de la valeur théorique.

An *et al.* [42] ont mené une étude sur l'influence du pré-chargement sur Lu_2O_3. La vitesse de chauffe était de 10°C/min et la température de frittage de 1450°C, maintenue pendant 45 min. La charge finale de 100 MPa a été appliquée en 60 s avant d'augmenter la température de 1200 et 1450°C. Les auteurs ont constaté que la densité des crus passait de 42 à 55 % lorsque le pré-

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

chargement augmentait de 10 à 100 MPa, et que la densification démarrait plus rapidement avec un pré-chargement plus élevé. Ce dernier influe sur le réarrangement des particules, tend à casser les agglomérats et entraîne une densification rapide par déformation plastique et glissement des particules lors du frittage. Toutefois, une coloration grise des échantillons, devenant plus marquée avec l'augmentation du pré-chargement, a été attribuée selon les auteurs, à une concentration de défauts de type lacunes d'oxygène plus importante. Une valeur optimale de 30 MPa pour le pré-chargement a été déterminée, avec un maximum de transmission de 60 % à 550 nm et de 79 % à 2000 nm (*Figure I-27*). Selon les auteurs, la combinaison d'une vitesse de chauffe lente, avec l'application d'une pression en deux étapes, a permis d'obtenir une céramique Lu_2O_3 transparente, en limitant la formation des lacunes et en éliminant les pores.

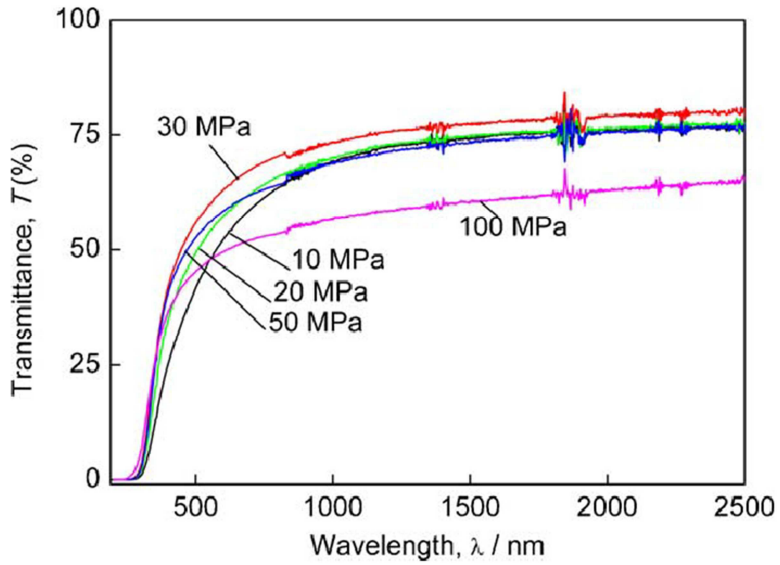


Figure I-27 : Influence du pré-chargement sur la transmission de céramiques Lu_2O_3 frittées par SPS à 10°C/min avec un température de frittage de 1450°C, maintenue pendant 45 min [42].

Les précédents travaux ont permis de mettre en avant l'effet positif d'une pression en deux étapes sur l'évolution microstructurale, en réduisant la porosité plus particulièrement. Les propriétés optiques des céramiques polycristallines transparentes sont ainsi dépendantes de la pression appliquée au cours du cycle SPS, mais également de la température d'application de cette pression.

La porosité est la principale origine des pertes optiques. Grâce à un grand nombre de paramètres variables, le procédé SPS permet un contrôle fin de la microstructure, indispensable à l'obtention d'une céramique polycristalline transparente frittée. En revanche, l'atmosphère de travail, sous vide le plus souvent, et l'utilisation d'outils de frittage graphite, générant une atmosphère riche en carbone, tendent à créer un environnement réducteur. Les études antérieures [143-146] ont rapporté que la qualité optique des céramiques transparentes élaborées par SPS pouvait être altérée par la coloration des échantillons liée à la formation de lacunes d'oxygène pendant le frittage. Toutefois, d'autres travaux ont attribué l'origine de cette coloration à une contamination par le carbone [147-149]. Dans les deux cas, des solutions sont proposées pour traiter ces problèmes : des post-traitements thermiques et l'ajout d'une aide au frittage telle que le fluorure de lithium (LiF).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

3.3. Post-traitements

3.3.1. Recuit sous air

L'influence d'un recuit sous air, suite à un frittage naturel ou sous charge (HP, SPS), a été étudiée pour différents matériaux tels que le YAG [150], l'Al_2O_3 [143] ou encore la zircone (ZrO_2) [144], dans le but d'éliminer la coloration souvent grise des céramiques, attribuée à la présence de lacunes d'oxygène.

La température à laquelle le recuit est effectué a une grande importance sur l'effet du traitement. Savoini *et al.* [146] ont montré qu'un recuit à température trop élevée entraînait des pertes de transmission, et que par conséquent, l'échantillon devenait translucide. Les auteurs ont expliqué que la coalescence des lacunes à haute température, présentes en forte concentration, générait de la porosité favorable à la diffusion de la lumière. Ce comportement a également été observé par Giulia Spina [151] après un recuit sous air pendant 1 h sur une céramique YAG frittée par SPS à 1350°C (*Figure I-28*). La meilleure transmission a été obtenue pour une température optimale de 900°C, alors qu'aucun changement notable n'a été détecté à 800°C et que des températures plus élevées ont été défavorables pour la qualité optique de l'échantillon.

Figure I-28 : Photographies des céramiques YAG frittées par SPS à 1350°C, avant (à gauche) et après (à droite) recuit sous air à 900°C pendant 1h [151].

Récemment, Prakasam *et al.* [43] ont étudié l'influence de la températures de recuit sur des céramiques Lu_2O_3 frittées par SPS à 1700°C. Après un recuit à 1200°C pendant 12 h, des échantillons incolores ont été obtenus, avec une augmentation de la transmission de 5 à 10 %. Cette amélioration a été attribuée à une compensation des lacunes d'oxygène créées par l'atmosphère réductrice du SPS. En revanche, pour des températures de recuit dépassant 1200°C, une opacification des céramiques a été observée et expliquée par l'augmentation de la porosité.

3.3.2. HIP

Après frittage, qu'il soit naturel ou sous charge, un post-traitement par HIP, généralement réalisé sous Ar, peut permettre d'éliminer la porosité résiduelle à l'origine des pertes de transmission et d'améliorer la qualité optique des céramiques transparentes. Certaines conditions doivent néanmoins être réunies afin que le traitement soit profitable.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Suarez *et al.* [152] ont mis en évidence, que l'efficacité du post-traitement par HIP était liée à la densité du matériau pré-fritté ; un compromis devant être trouvé entre les conditions de pré-frittage et celles du post-traitement par HIP. Une densité de 92 % avant post-traitement, combinée à une température HIP de 1700°C, ont permis d'améliorer la densification de la céramique Nd:YAG pour atteindre des valeurs de transmission de 56 % à 680 nm et près de 80 % dans le domaine de l'infrarouge.

Aubry [8] a obtenu des céramiques fluorées CaF_2 transparentes suite à un post-traitement par HIP sur des échantillons frittés naturellement sous vide. Il a montré que la température de frittage devait être parfaitement identifiée et choisie afin de séparer les mécanismes de densification et de croissance de grains. Cela permettait un meilleur contrôle de la densification totale de l'échantillon, réduisant ainsi le volume poreux final et augmentant la transparence de la céramique. Dans ce cas, un frittage sous vide à 600°C plutôt qu'à 900°C, suivi d'un traitement post-HIP à 950°C, a permis d'atteindre une transmission de 17 % contre 4 % à 600 nm.

Mouzon *et al.* [153] ont mis en évidence qu'une autre condition devait être remplie pour que le post-traitement par HIP soit bénéfique. Les résultats sur des céramiques transparentes Yb:Y_2O_3, obtenues par frittage naturel, ont révélé que seule la porosité intergranulaire devait être conservée au cours du pré-frittage pour être efficacement éliminée par l'application d'une pression extérieure au cours du post-traitement par HIP.

Une approche originale, basée sur la combinaison de recuits sous air et d'un post-traitement par HIP, a été proposée par Zhang *et al.* [89] dans le but d'améliorer les propriétés optiques de céramiques transparentes Nd:YAG frittées naturellement sous vide à 1780°C. La *Figure I-29* présente les photos des céramiques suite à la combinaison de ces post-traitements.

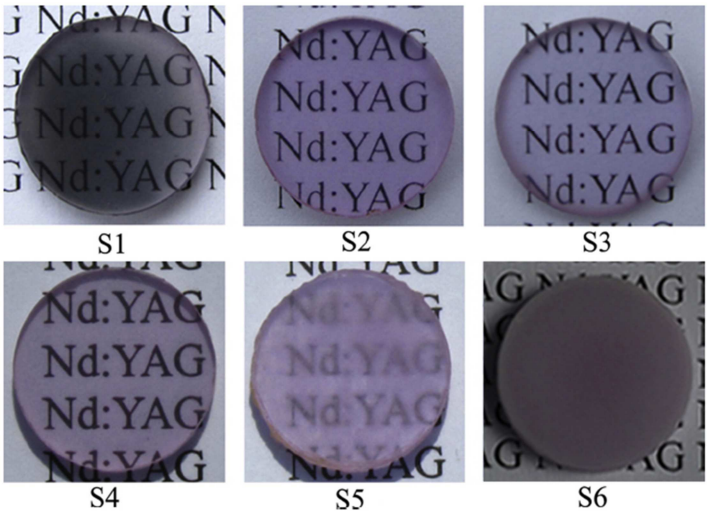


Figure I-29 : Photographies des céramiques Nd:YAG (S1) après frittage naturel à 1780°C, (S2) après recuit sous air à 1450°C, (S3) après recuit sous air à 1450°C + post-HIP à 1700°C, (S4) après recuit sous air à 1450°C + post-HIP à 1700°C + recuit sous air à 1250°C, (S5) recuit sous air à 1350°C et (S6) recuit sous air à 1450°C [89].

D'après les auteurs, un recuit sous air suivi d'un post-traitement par HIP semble permettre de réduire respectivement, les lacunes d'oxygène et la porosité intergranulaire présentes dans l'échantillon (S1) (*Figure I-29*). Les effets de chaque traitement sont regroupés dans le *Tableau I-6*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Echantillon	Traitement	Lacunes d'oxygène	Porosité intergranulaire	Transmission
(S2)	Recuit sous air 1450°C	↘	-	↗
(S3)	(S2) + HIP 1700°C	-	↘	↗
(S4)	(S2) + (S3) + recuit sous air 1250°C	↘	-	↗
(S5)	(S2) + (S3) + recuit sous air 1350°C	↘	↗	↘
(S6)	(S2) + (S3) + recuit sous air 1450°C	↘	↗	↘

Tableau I-6 : Récapitulatif des différents traitements réalisés et leurs effets sur les céramiques Nd:YAG, (d'après [89]).

La couleur grise de l'échantillon (S1) a disparu avec le recuit sous air (S2), ce qui a été expliqué par la diminution du nombre de lacunes d'oxygène à l'origine de l'absorption de la lumière. Le post-traitement par HIP (S3) a ensuite apporté un effet bénéfique à la qualité optique de la céramique en réduisant, voire éliminant, les pores intergranulaires. Dans le but d'éliminer encore plus les lacunes d'oxygène, un second recuit sous air a été effectué à différentes températures. Un recuit à 1250°C (S4) a permis d'améliorer légèrement la transmission de la céramique par l'élimination de lacunes d'oxygène. En revanche, des températures plus élevées à 1350°C (S5) et 1450°C (S6) n'ont pas permis d'améliorer la transmission et ont même un effet négatif qui, d'après les auteurs, serait lié à la diffusion et l'expansion de petits pores résiduels n'ayant pas pu être éliminés par HIP. La transmission des céramiques Nd:YAG obtenues par frittage naturel, puis post-traitées suivant une séquence « recuit + post-traitement HIP + recuit » a augmenté de 51,2 % à 77,2 %.

3.4. LiF comme aide au frittage

3.4.1. Frittage en phase liquide

Une aide au frittage peut être utilisée afin d'améliorer la densification et par conséquent, augmenter la transmission des céramiques transparentes [44, 154-157]. Cet additif peut permettre, grâce à la formation d'une phase liquide, d'accélérer la cinétique de frittage, de promouvoir la croissance de grains et de faciliter la fermeture de la porosité [158-160].

Après la formation et la distribution du liquide au sein du matériau solide, le frittage en phase liquide se décompose en trois étapes : (1) le réarrangement de la phase solide gouverné par les forces capillaires, (2) la densification et l'accommodation de la forme des grains de la phase solide impliquant un mécanisme de dissolution-diffusion-précipitation et (3) l'étape finale de densification conduite par la porosité résiduelle dans la phase liquide, dans laquelle le mûrissement d'Ostwald domine l'évolution de la microstructure (*Figure I-30*) [161].

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

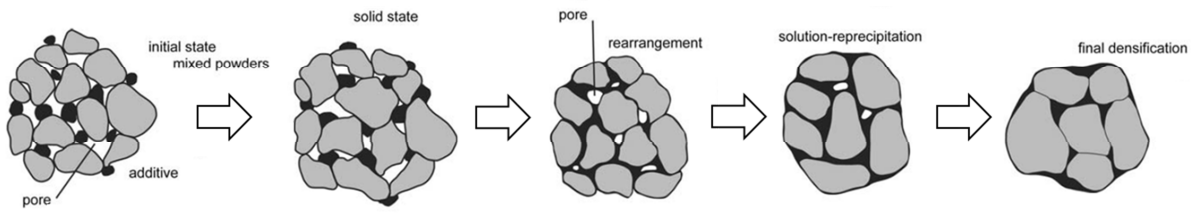


Figure I-30 : Schéma de l'évolution microstructurale du matériau solide lors d'un frittage en phase liquide (d'après [162]).

Le réarrangement des particules est rapide lorsque le liquide se propage et recouvre les surfaces solides. Celui-ci affecte par la suite la densification et le développement microstructural [65, 163]. La seconde étape conduit à plusieurs processus simultanément, dont la dissolution à l'interface liquide/solide, le transfert des espèces dissoutes dans le liquide (diffusion) et la précipitation [82, 164]. Enfin, la densification ralentit considérablement pendant la dernière étape du frittage en phase liquide et le grossissement microstructural devient le processus dominant dû à la dissolution des petits grains et à leur précipitation sur les plus gros [164, 165]. A noter que la solubilité du solide dans le liquide joue un rôle essentiel lors de l'étape de réarrangement car la densification est facilitée lorsque la solubilité est importante [82, 165].

Pour l'élaboration de céramiques transparentes par SPS ou HP avec un environnement graphite, le LiF est couramment utilisé comme aide au frittage. Il conduit à un frittage en phase liquide puisque sa température de fusion (845°C) est nettement inférieure aux températures de frittage nécessaires lors du développement de céramiques oxydes de type YAG, Y_2O_3, Lu_2O_3, etc. [158, 160, 166].

3.4.2. Action du LiF

La quasi-totalité des études discutant du mode d'action du LiF pour des céramiques transparentes élaborées par SPS ou HP, ont avancé que cette aide au frittage présentait principalement deux actions :

- favoriser la densification, ainsi que la croissance de grains, en formant une phase liquide [158, 159, 167],

- éliminer ou éviter la contamination par le carbone (C) issu de l'outillage graphite [147, 168, 169].

Toutefois, les mécanismes d'action étant encore très mal connus, de nombreuses recherches se sont intéressées à la compréhension du rôle du LiF lors de l'élaboration de céramiques transparentes par frittage [167, 170-173].

Dans ses travaux portant sur l'élaboration de $MgAl_2O_4$ transparents par SPS, Meir [174] a montré que la croissance de grains dépendait fortement de la présence de LiF. Une croissance, limitée pour un échantillon sans aide au frittage, a été attribuée à la présence de C aux joints de grains. Les céramiques obtenues sans LiF tendaient à être translucides et grises. Frage *et al.* [138, 168] ont utilisé 0,25 %m de LiF pour obtenir du YAG transparent par SPS. Les transmissions optiques ont

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

atteint 60 et 97 % de la valeur théorique, respectivement pour la céramique sans et avec 0,25 %m de LiF (*Figure I-31*).

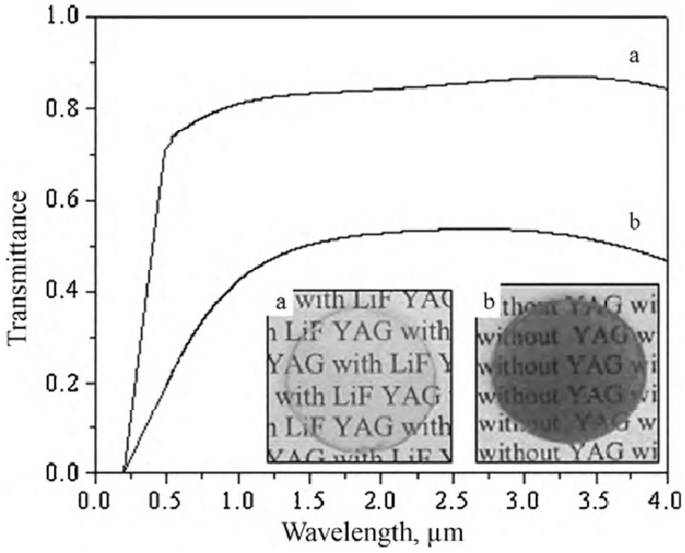


Figure I-31 : Transmission optique des échantillons YAG frittés par SPS a) avec 0,25 %m LiF et b) sans LiF [168].

La qualité optique la plus faible pour l'échantillon YAG sans LiF serait liée à une forte concentration de pores et à la présence de C résiduel. Pour justifier la transmission élevée de la céramique avec 0,25 %m LiF, les auteurs ont émis l'hypothèse que le fluor (F) agirait comme un agent nettoyant, qui, en se combinant avec le C, formerait des espèces volatiles de type $(CF)_n$. Le LiF aurait également un rôle sur les lacunes d'oxygène. L'excès de lithium (Li) serait incorporé au sein de la matrice YAG et F viendrait en substitution de l'oxygène, générant ainsi des lacunes d'oxygène pour équilibrer les charges. Ces deux phénomènes peuvent être décrits selon les équations (I-11) et (I-12) suivantes en utilisant la notation de Kröger-Vink [168] :

$$nC + nLiF \rightarrow nLi''_{Y(Al)} + nV_O^{\bullet\bullet} + (CF)_n \quad \text{(I-11)}$$

$$2LiF \rightarrow 2Li''_{Y(Al)} + 2F_O^{\bullet} + V_O^{\bullet\bullet} \quad \text{(I-12)}$$

Les travaux de Rubat du Merac *et al.* [92], proposent soit une réaction du LiF avec les impuretés présentes dans les poudres initiales (S, Fe, Ca, etc.) en phase vapeur, pour former des espèces volatiles pouvant être éliminées lors du frittage, soit un emprisonnement du LiF en excès s'accumulant aux joints de grains et jouant ainsi le rôle de centres diffusants. Néanmoins, l'évaporation de ces espèces n'a vraisemblablement jamais été démontrée jusqu'à présent.

Esposito *et al.* [169] ont rapporté une étude dans laquelle une approche thermodynamique a été envisagée pour obtenir des $MgAl_2O_4$ transparents par HP, en utilisant du LiF. Les auteurs ont comparé les pressions partielles de différentes espèces susceptibles d'être volatiles en fonction de la température de réaction et ont montré que le scénario le plus favorable serait une évaporation du LiF et que la formation d'un composé de type $(CF)_n$, comme avancé par Frage *et al.* [168], semblait peu probable. Il a été conclu que l'effet nettoyant du LiF serait plutôt lié à la formation d'une phase liquide protégeant le matériau d'une diffusion du carbone dans la structure, plutôt qu'à une élimination du carbone par évaporation d'espèces volatiles carbofluorées.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Une étude approfondie sur l'effet d'1 %m LiF sur la densification de Y_2O_3 par SPS a été réalisée par Marder *et al.* [175] sur une large gamme de températures (700-1500°C). Ces auteurs ont remarqué la présence de phases amorphes aux joints de grains, ainsi que des grains avec des formes sphériques « globules », supposés être riches en LiF, expliquant la dégradation des propriétés optiques à hautes températures. La diminution de la transmission serait liée à l'association d'un frittage rapide, avec la faible solubilité du LiF dans Y_2O_3. Cela entraînerait sa ségrégation aux joints de grains, due à une mobilité plus élevée de ces derniers à hautes températures. Une distribution hétérogène du LiF pourrait également causer une croissance de grains anormale et réduire la transmission optique.

Il est également envisageable que l'aide au frittage réagisse et forme des précipités. Ainsi, lors du frittage de céramiques Y_2O_3 par HP, une phase d'oxyfluorure d'yttrium (YOF) a été identifiée par Weglarz *et al.* [154]. Les auteurs ont aussi suggéré que le LiF n'agissait pas seulement comme une phase liquide qui faciliterait le mouvement des particules, mais aiderait en plus à l'arrangement des grains. De ce fait, il serait essentiel d'appliquer la charge à une température appropriée, lorsque la réaction entre Y_2O_3 et LiF a déjà commencé.

D'après Remainis *et al.* [167], le LiF réagirait avec les impuretés de surface des particules de la poudre initiale pour les éliminer et ainsi améliorer la densification. Lors de sa fusion, il favoriserait la compacité en lubrifiant les particules, permettant un meilleur réarrangement. Cependant, comme cela a été décrit précédemment, le LiF doit être « évacué » du matériau avant la fin de la consolidation, pour éviter une dégradation des propriétés optiques des matériaux frittés. Une procédure permettant de tirer profit du LiF a été rapportée par Rozenburg *et al.* [172] pour le frittage de $MgAl_2O_4$ par HP. Selon les auteurs, un faible chargement devrait être appliqué juste au-dessus de la température de fusion du LiF pour favoriser sa distribution dans la structure. Ensuite, la température et la pression devraient être augmentées simultanément jusqu'à atteindre la pression maximum à 1200°C (*Figure I-32*), afin de laisser le LiF quitter le système avant la fermeture des pores, mais pas avant qu'il ait suffisamment réagi avec le spinelle.

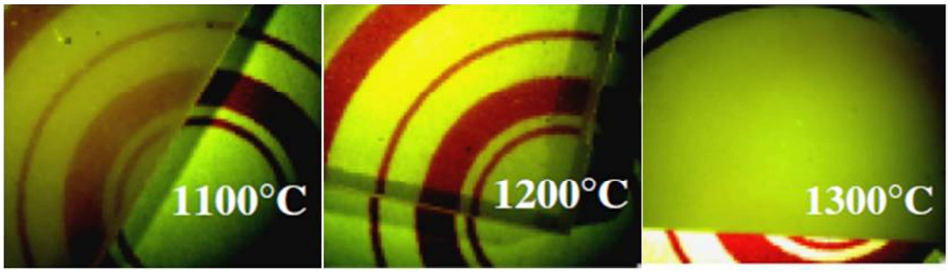


Figure I-32 : Evolution de la qualité optique de spinelles frittés par HP en fonction de la température d'application de la pression maximale [172].

La *Figure I-32* montre que le spinelle est transparent pour une pression maximale appliquée à 1200°C, alors qu'il est translucide pour une pression à 1100°C et opaque à 1300°C.

Il est essentiel, pour le développement de céramiques polycristallines transparentes, d'éviter les phénomènes de diffusion, de réflexion et d'absorption causés par la présence de défauts tels que la porosité, les impuretés et phases secondaires, afin de produire un faisceau laser permettant d'atteindre des puissances élevées. Le procédé de synthèse des poudres conditionne leurs caractéristiques physico-chimiques telles que la pureté ou encore l'état d'agglomération qui vont ensuite influencer leur mise en

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

forme. Il est donc indispensable de contrôler finement les conditions d'élaboration de la poudre, et ce, de manière à comprendre leur influence sur les propriétés recherchées. Pour pallier la coloration des céramiques transparentes lors du frittage SPS, dont l'origine n'est pas encore clairement identifiée, l'application de post-traitements et l'utilisation d'une aide au frittage telle que le LiF sont souvent citées dans la littérature. Toutefois, le mode d'action du LiF n'a pas encore été clairement défini. Des études ont été menées sur les spinelles pour comprendre les mécanismes d'action mis en jeu. En revanche, peu d'études concernent l'effet du LiF dans un système tel que le YAG. Enfin, la modélisation numérique est un outil de plus en plus utilisé pour comprendre et contrôler les phénomènes électro-thermo-mécaniques intervenant lors du frittage par SPS. La simulation permet de prédire la distribution en température dans l'outillage du procédé et de prévoir les gradients de températures et de contraintes au sein de l'échantillon dans le but d'optimiser les propriétés du matériau fritté.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Chapitre II

Caractéristiques physico-chimiques des poudres de départ

De nombreux travaux dans la littérature, relatifs à la métallurgie des poudres appliquée à l'élaboration de céramiques polycristallines transparentes, rapportent que les caractéristiques des poudres de départ sont l'un des points cruciaux à considérer pour obtenir des matériaux polycristallins présentant une qualité optique élevée. De plus, la poudre de départ et le procédé utilisé pour la consolider sont dépendants l'un de l'autre, influençant les propriétés finales du matériau. Néanmoins, une technique de frittage telle que le SPS, offre une large gamme de travail en termes de conditions d'élaboration (vitesse, température, pression, temps), permettant de s'adapter aux caractéristiques variables de différentes poudres.

Dans ces travaux de thèse, une attention toute particulière a été portée au lien entre les caractéristiques physico-chimiques des poudres, associées à leur voie de synthèse et le procédé de mise en forme et de consolidation. Pour cette raison, des poudres commerciales très différentes en termes de process ont été sélectionnées.

Ce chapitre est consacré à la caractérisation détaillée de 4 poudres commerciales (2 par fournisseur), incluant leurs caractéristiques morphologiques et structurales, ainsi que leurs compositions phasique et chimique, dans le but de développer des céramiques polycristallines transparentes YAG non dopées et Er:YAG dopées à 0,5 %at. L'attention sera portée sur l'établissement d'une relation entre les caractéristiques physico-chimiques des poudres, leur comportement à la mise en forme et celui au frittage au cours d'un même cycle.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

1. Choix des poudres

Peu de fournisseurs sur le marché proposent de la poudre de YAG présentant les caractéristiques requises pour des applications optiques et lasers. En se référant à la littérature, Nanocerox est la société la plus fréquemment citée [138, 168, 176-178]. Elle est notamment réputée pour fournir des poudres de très haute pureté grâce à l'utilisation du procédé de pyrolyse à la flamme (Flame Spray Pyrolysis, FSP) [179]. Au cours du procédé, des solutions métalliques sont pulvérisées et brûlées dans une chambre sous air ou sous oxygène, à des températures comprises entre 1200 et 2000°C. Une trempe est ensuite effectuée, permettant l'obtention de nanopoudres non agglomérées, dont la composition chimique est identique à celle des solutions des précurseurs. Dans le but de discuter de l'influence des caractéristiques des poudres sur l'élaboration de céramiques polycristallines transparentes, un second fournisseur employant une voie de synthèse différente pour la production des poudres a été choisi. La société française Baïkowski propose différents matériaux (alumine, spinelle, YAG) obtenus par la voie alun, basée sur l'utilisation de précurseurs à base sulfate. Cette voie de synthèse permet un contrôle fin des mélanges et une certaine homogénéité de la taille des cristallites [180]. Les fiches commerciales descriptives des poudres YAG de chaque fournisseur sont données en *Annexe A*.

Pour cette étude, une poudre YAG non dopée et une poudre YAG dopée 0,5 %at. Er ont été approvisionnées chez chacun des 2 fournisseurs (Nanocerox et Baïkowski). Par la suite, les poudres seront nommées selon une nomenclature faisant référence à la voie de synthèse empruntée et au dopage éventuel telle que :

- YAG-P et Er:YAG-P pour les poudres non dopées et celles dopées Er, obtenues à partir de la voie pyrolyse (Nanocerox)

- YAG-S et Er:YAG-S pour les poudres non dopées et celles dopées Er, obtenues à partir de la voie sulfate (Baïkowski)

Les poudres non dopées serviront dans un premier temps à la réalisation des essais permettant de déterminer et comprendre les mécanismes réactionnels mis en œuvre, ainsi qu'à l'optimisation des conditions nécessaires à l'obtention de la transparence. Les poudres dopées Er seront utilisées dans un second temps, une fois les conditions optimales identifiées (haute qualité optique), pour développer les céramiques transparentes destinées aux évaluations en cavité laser.

2. Caractéristiques morphologiques et structurales des poudres

2.1. Taille et morphologie des particules

Les poudres commerciales brutes ont été observées par MEB, à l'échelle des particules, afin de mettre en évidence les différences de taille et de forme entre les poudres obtenues par pyrolyse et celles issues de la voie sulfate (*Figure II-1*). La taille des particules a été déterminée suivant la méthode de Saltykov [181] ($Ø_{MEB}$), en prenant en compte 30 particules mesurées sur 5 images différentes au même grandissement, soit un total de 150 particules.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Les poudres obtenues par pyrolyse sont composées de particules sphériques avec des tailles moyennes de 55 et 52 nm, respectivement pour YAG-P et Er:YAG-P. Les poudres issues de la voie sulfate présentent quant à elles des particules plus allongées, dont les tailles moyennes atteignent 208 nm pour YAG-S et 271 nm pour Er:YAG-S. Ces valeurs sont proches de celles indiquées sur les fiches techniques, soit 66 nm pour Nanocerox et 200 nm pour Baïkowski.

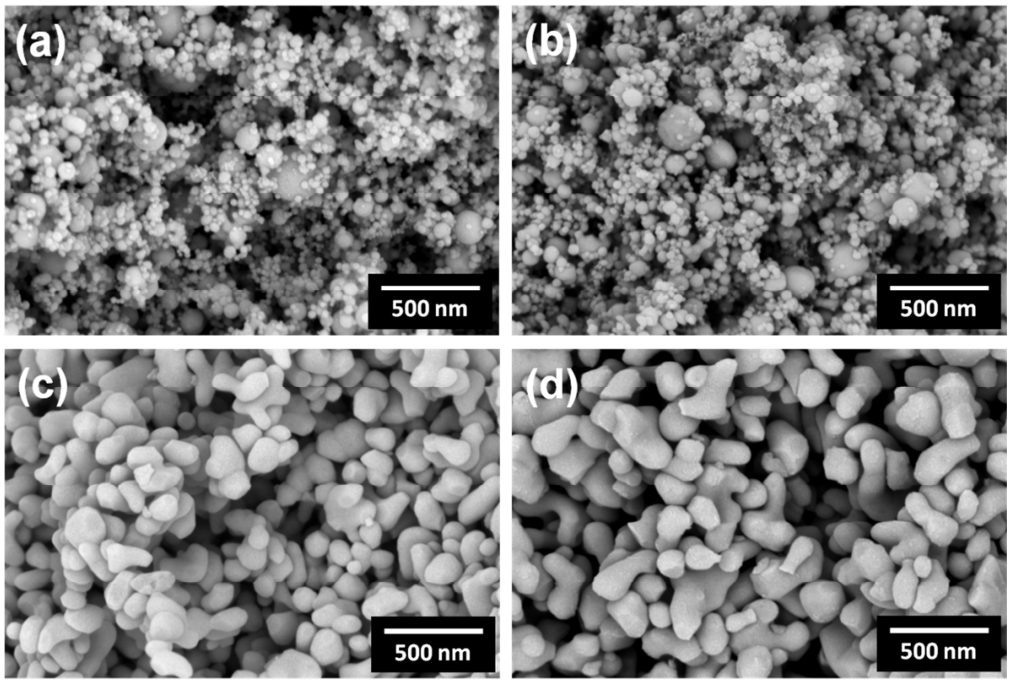


Figure II-1 : Images MEB des poudres (a) YAG-P, (b) Er:YAG-P, (c) YAG-S et (d) Er:YAG-S.

La surface spécifique des poudres commerciales, notée S_{BET}, a été mesurée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) (*Annexe B*). Les valeurs de S_{BET} des poudres YAG-P et Er:YAG-P sont respectivement de 23 et 21 m^2/g et inférieures à 10 m^2/g pour les poudres issues de la voie sulfate. Elles sont en accord avec les valeurs annoncées par les fiches techniques, respectivement de 20 et 9,4 m^2/g. La taille des particules peut être calculée à partir de la surface spécifique de la poudre, notée $Ø_{BET}$, en utilisant la formule suivante :

$$Ø_{BET} = \frac{6 \times 10^3}{\rho \cdot S_{BET}} \qquad \text{(II-1)}$$

Avec : ρ, la masse volumique du YAG de 4,55 g/cm^3.

Les valeurs de S_{BET}, $Ø_{BET}$ et $Ø_{MEB}$ pour les quatre poudres sont regroupées et comparées dans le *Tableau II-1*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

	YAG-P	Er:YAG-P	YAG-S	Er:YAG-S
S_{BET} (m^2/g)	23	21	9	7
$Ø_{BET}$ (nm)	57	62	146	188
$Ø_{MEB}$ (nm)	55	52	208	271

Tableau II-1 : Surfaces spécifiques (S_{BET}), taille des particules calculée par la méthode BET ($Ø_{BET}$) et déterminée par observation MEB ($Ø_{MEB}$) pour les poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S.

Les valeurs de S_{BET} sont plus élevées pour les poudres obtenues par voie pyrolyse que pour celles obtenues par la voie sulfate ; elles sont composées de particules nettement plus fines, comme en témoignent $Ø_{BET}$ et $Ø_{MEB}$. Ces dernières valeurs sont très proches pour les poudres YAG-P et Er:YAG-P, car les particules présentent une morphologie proche de la sphère et la formule (II-1) de $Ø_{BET}$ considère des particules parfaitement sphériques. En revanche, une différence notable existe entre les valeurs $Ø_{BET}$ et $Ø_{MEB}$ pour YAG-S et Er:YAG-S, dont l'origine pourrait provenir de leur forme allongée. Le *Tableau II-1* présente également une variabilité de la taille des particules pour les poudres issues de la voie sulfate. La valeur est plus élevée pour Er:YAG-S, qu'elle soit mesurée par imagerie MEB ou calculée à partir de S_{BET}. L'origine de cette différence peut être liée à l'agglomération des poudres.

2.2. Etat d'agglomération des particules

L'état d'agglomération est généralement qualifié par la distribution en taille des agglomérats déterminée par granulométrie laser. La poudre étant mise en suspension dans un solvant, les conditions dans lesquelles les mesures sont effectuées (type de solvant, méthode de dispersion) peuvent jouer un rôle sur cette distribution granulométrique. Pour cette raison, seule la combinaison d'une mesure par granulométrie laser avec une analyse par imagerie permet d'obtenir un résultat fiable.

Deux modes de dispersion correspondant à deux niveaux de puissance d'ultrasons (US) ont été testés dans l'eau distillée :

- Faibles US : la mesure a été effectuée après 1 min, à 10% de puissance sur le granulomètre laser soit 3,5 W, pour obtenir un état dit de « faible dispersion ».

- Forts US : la mesure a été réalisée après 15 min de sonotrode (puissance = 40 % équivalente à 200 W, t_{on} = 2 s, t_{off} = 2 s), afin de disperser fortement la poudre.

Si les conditions de dispersion des poudres ne sont pas forcément représentatives de leur état lorsque celles-ci sont utilisées lors de la mise en forme et du frittage, les mesures présentées dans ce chapitre permettent néanmoins de caractériser le type d'agglomérats composant chacune des poudres considérées dans l'étude. Les courbes de granulométrie, obtenues pour les 4 poudres, sont présentées en fraction volumique et dans les deux configurations de dispersion (*Figure II-2*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

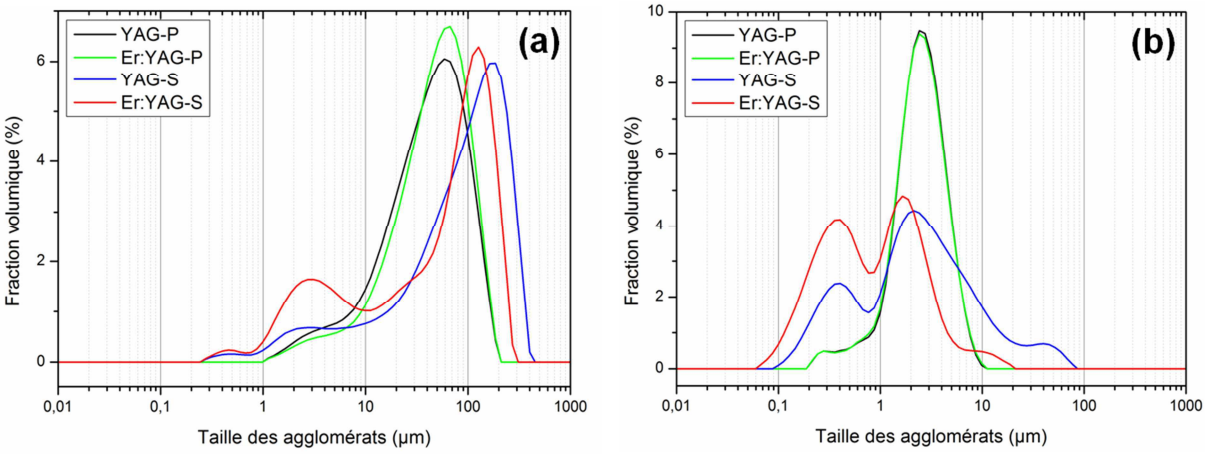


Figure II-2 : Distributions granulométriques des poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S après (a) faibles US et (b) forts US.

Après une faible dispersion, la distribution en taille des agglomérats se situe entre 1 et 200 µm pour YAG-P et est quasiment monomodale avec un pic centré sur 60 µm et un léger épaulement entre 1 et 10 µm. Er:YAG-P présente une répartition similaire. Les poudres obtenues par voie sulfate possèdent de leur côté une distribution granulométrique plus large, comprise entre 0,25 et 450 µm pour YAG-S et entre 0,25 et 300 µm pour Er:YAG-S (*Figure II-2a*). Cette distribution est multimodale, avec un pic principal centré sur 180 µm pour YAG-S et 130 µm pour Er:YAG-S et des pics secondaires à 3 et 0,5 µm pour les deux lots. La poudre Er:YAG-S présente une fraction volumique plus élevée des agglomérats centrés sur 3 µm et un léger épaulement se distingue entre 20 et 30 µm.

Après une forte dispersion, la distribution granulométrique des poudres obtenues par la voie pyrolyse est strictement identique, avec une distribution plus étroite entre 0,2 et 10 µm et monomodale avec un pic centré sur 2,5 µm (*Figure II-2b*). A noter, la présence d'un très faible pic à 0,25 µm. Concernant les poudres provenant de la voie sulfate, la granulométrie est multimodale, avec de légères différences entre les deux lots. La distribution se situe entre 0,09 et 80 µm pour YAG-S et entre 0,06 et 20 µm pour Er:YAG-S. De plus, la proportion de petits agglomérats centrés sur 0,4 µm est plus faible pour YAG-S et la fraction volumique des gros agglomérats est plus élevée. Ces disparités en termes d'agglomération sont en accord avec la différence de taille de particules mise en évidence dans le *Tableau II-1*.

Parallèlement à ces mesures, un prélèvement dans la suspension a été effectué pour chaque état de dispersion, puis observé par MEB afin de corréler les résultats de granulométrie et d'observations microstructurales (*Figure II-3*). Pour faciliter la discussion, et en raison des similitudes des résultats entre les poudres YAG et Er:YAG de chaque fournisseur, seules les images des poudres YAG non dopées sont présentées.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

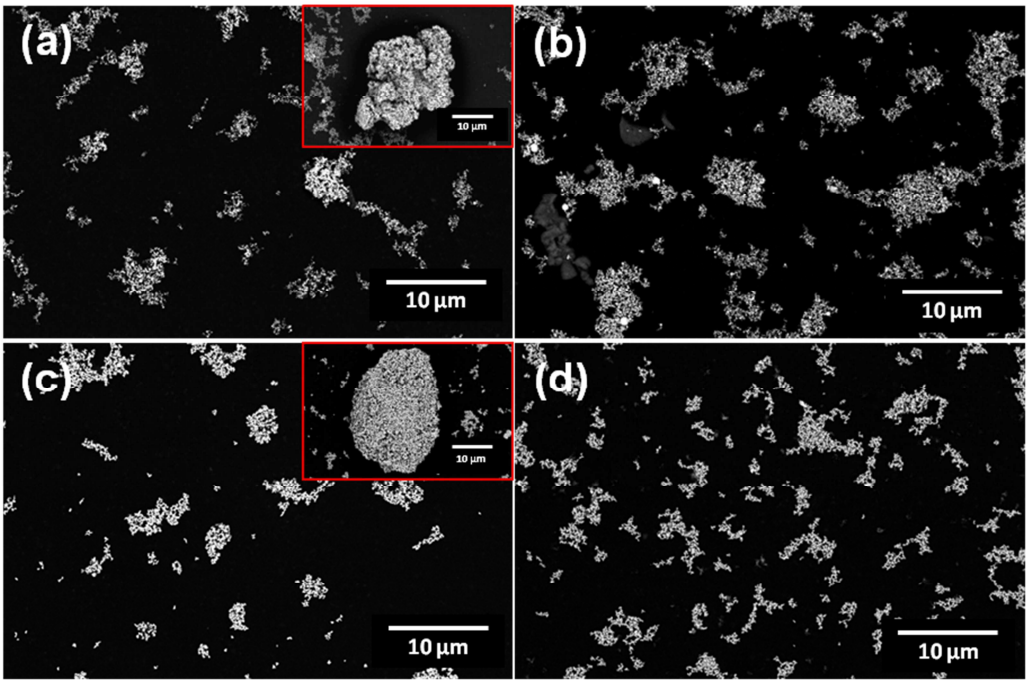


Figure II-3 : Images MEB des poudres commerciales YAG-P et YAG-S, respectivement après (a) et (c) faibles US, (b) et (d) forts US.

Après faible dispersion, les images MEB montrent que, quelle que soit la voie de synthèse considérée, les poudres présentent une large gamme de taille d'agglomérats (*Figure II-3a et c*). Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par granulométrie laser et confirme la présence d'agglomérats de taille supérieure à 10 µm, mais en faible nombre (encadrés rouges *Figure II-3*). Leur forte contribution dans la distribution granulométrique (*Figure II-2a*) est liée au fait que la distribution est donnée en proportion volumique.

Après forte dispersion, les images MEB coïncident également avec l'état d'agglomération. Alors que YAG-P présente des agglomérats de taille moyenne majoritairement entre 1 et 10 µm (*Figure II-3b*), la poudre YAG-S est caractérisée par un mélange de petits (< 1 µm) et moyens (1-10 µm) agglomérats (*Figure II-3d*). De gros agglomérats comme ceux observés après faible dispersion ne sont plus visibles par imagerie.

Les distributions granulométriques révélées par les images MEB montrent que les poudres sont composées d'agglomérats mous, puisqu'une forte dispersion par sonotrode permet de les désagglomérer. Ces agglomérats devraient être déformés et détruits facilement sous l'application d'une charge pour toutes les poudres, indépendamment de leur distribution granulométrique. Ils ne devraient donc pas conduire à la formation de porosité inter-agglomérats, gênant le frittage et empêchant l'obtention d'une céramique avec une haute densité, comme dans le cas des agglomérats durs (*Figure I-14*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

3. Caractéristiques chimiques des poudres

3.1. Composition phasique

3.1.1. Poudres brutes

La composition en phases cristallines des poudres a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes RX, obtenus sous air et à température ambiante, ont été normalisés à partir du pic le plus intense de la phase principale pour chaque poudre (*Figure II-4*).

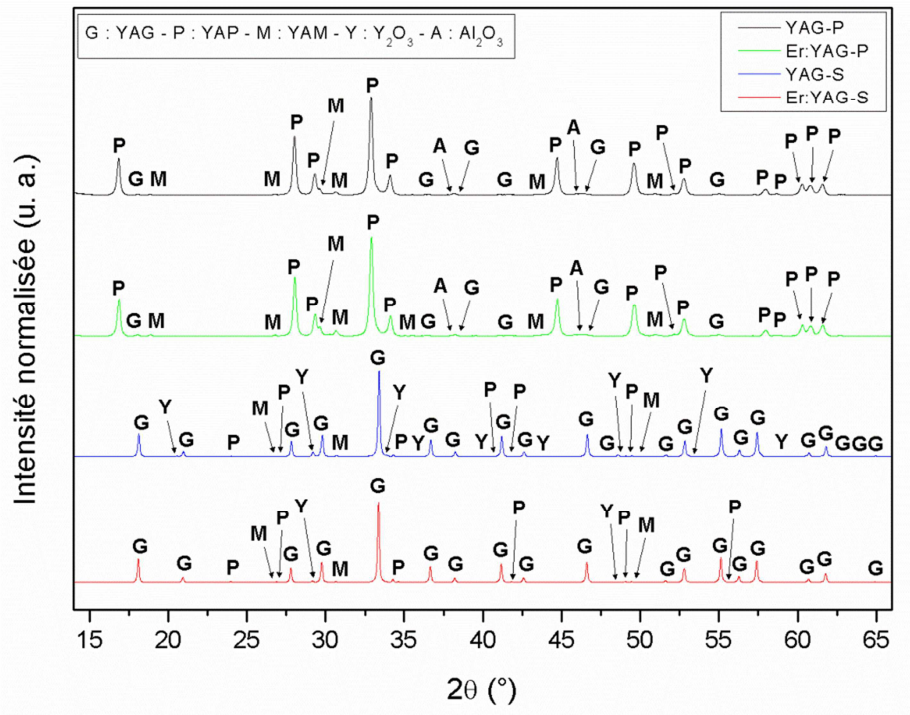


Figure II-4 : Diffractogrammes RX des poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S.

Deux groupes se distinguent en termes de composition phasique, en fonction de la voie de synthèse utilisée. Les diffractogrammes RX de YAG-P et Er:YAG-P sont similaires, mettant en évidence la phase YAP ($YAlO_3$) majoritairement et en plus faible quantité, les phases YAM ($Y_4Al_2O_9$), YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) et alumine (Al_2O_3). Les poudres issues de la voie sulfate présentent, quant à elles, une composition globalement différente, puisque la phase YAG est présente en grande majorité, avec les phases minoritaires YAP, YAM et yttrine (Y_2O_3). Les intensités relatives des pics semblent être différentes entre YAG-S et Er:YAG-S, notamment pour la phase Y_2O_3. Cela pourrait indiquer une fluctuation de la composition phasique entre les deux poudres. A noter que les pics de YAP, indexés pour les poudres YAG-P et Er :YAG-P, ne sont pas les mêmes que ceux des poudres issues de la voie sulfate ; la phase YAP se trouve être sous sa forme hexagonale dans le cas de YAG-P/Er:YAG-P et orthorhombique dans le cas de YAG-S/Er:YAG-S.

Une analyse semi-quantitative des phases présentes dans les poudres, dont la méthode est décrite en *Annexe B*, a été effectuée à partir des diffractogrammes RX. Les résultats obtenus sont réunis dans le *Tableau II-2*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

	YAG (%m)	YAP (%m)	YAM (%m)	Y_2O_3 (%m)	Al_2O_3 (%m)
YAG-P	16	77	6	-	1
Er:YAG-P	12	76	11	-	1
YAG-S	92	2	1	5	-
Er:YAG-S	93	4	1	2	-

Tableau II-2 : Pourcentages des phases présentes dans les poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S, déterminées par analyse semi-quantitative DRX.

La précision de cette méthode est difficile à estimer. Toutefois, des mesures relatives de l'évolution de la concentration d'un composé pour un système donné permettent de mettre en évidence des tendances. En considérant cet aspect, il apparaît que seul le pourcentage du YAM varie de manière significative pour les poudres obtenues par la voie pyrolyse, passant de 6 %m pour YAG-P à 11 %m pour Er:YAG-P. Pour YAG-S et Er:YAG-S, les pourcentages des phases YAP et Y_2O_3 varient d'un lot à l'autre, alors que les valeurs pour YAG et YAM sont très similaires.

3.1.2. Evolution avec la température

Dans le système Al_2O_3-Y_2O_3, et selon le diagramme de phases présenté *Figure I-16*, les réactions successives conduisant à la phase YAG sont les suivantes [90, 182] :

900-1100°C $$2Y_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow Y_4Al_2O_9\ (YAM)$$ (II-2)

1100-1250°C $$Y_4Al_2O_9 + Al_2O_3 \rightarrow 4YAlO_3\ (YAP)$$ (II-3)

1400-1600°C $$3YAlO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Y_3Al_5O_{12}\ (YAG)$$ (II-4)

Toutefois, les gammes de températures de ces réactions rapportées dans la littérature diffèrent selon les auteurs et peuvent être décalées de quelques centaines de degrés vers les plus basses températures, en fonction des conditions d'élaboration [183-189]. Li *et al.* [190] ont mis en évidence que la mobilité des ions Y^{3+} et Al^{3+} des précurseurs Y_2O_3 et α-Al_2O_3 serait le facteur clé contrôlant l'évolution des phases. Cette mobilité dépendrait notamment de la voie de synthèse des poudres, de leur taille et morphologie, ainsi que de l'homogénéité du mélange Y_2O_3 + Al_2O_3 [90, 185]. Wang *et al.* [187] ont également montré que le type de chauffage (thermique par radiation ou par effet Joule, électrique par un courant continu pulsé) et l'atmosphère influençaient le chemin par lequel la phase YAG était obtenue.

Afin de suivre l'évolution des phases en fonction de la température de calcination, un traitement thermique sous air sur les 4 poudres a été réalisé. La diffraction des RX révèle qu'une température de 1300°C est suffisante pour obtenir la phase YAG seule dans les cas de YAG-P et Er:YAG-P, alors que du YAP en faible quantité est encore présent à une température de 1600°C pour YAG-S et Er:YAG-S (*Figure II-5*). A noter que la proportion de la phase YAP est plus importante pour la poudre non dopée. Dans le cas des poudres obtenues par pyrolyse, leur composition phasique

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

semble conduire aux réactions (II-2), (II-3) et (II-4). Pour les poudres issues de la voie sulfate, la disparition des phases YAM et Y_2O_3 initialement présentes indiquent que de l'alumine, amorphe ou en teneur inférieure au seuil de détection des DRX, doit probablement exister pour mener aux réactions (II-2) et (II-3) [187]. Une mauvaise proportion des phases de ces poudres, et donc de la stœchiométrie Y/Al, pourrait toutefois empêcher l'obtention de la phase YAG seule.

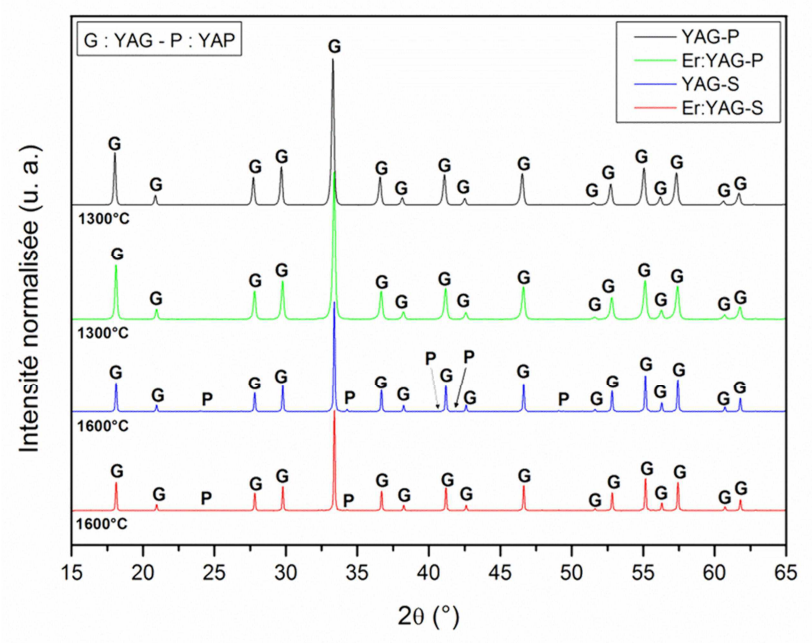


Figure II-5 : Diffractogrammes RX des poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S, après calcination sous air à 1300°C et 1600°C.

En parallèle de la caractérisation des phases cristallines par DRX, des mesures par analyse thermique différentielle (ATD) ont été effectuées sous balayage d'argon (Ar) (*Figure II-6*). La courbe ATD correspondant à la poudre YAG-P présente deux pics exothermiques. Le premier débute à 930°C avec un maximum à 950°C et le second commence à 1070°C avec un maximum à 1110°C. Des valeurs similaires ont été rapportées dans la littérature [69, 184, 191]. Ces pics sont attribués aux réactions conduisant respectivement à la formation de la phase YAP et YAG. La température, à partir de laquelle la phase YAG est obtenue, est inférieure à celle de la réaction (II-4). Ceci pourrait être expliqué par des conditions différentes, notamment en termes d'atmosphère. La courbe ATD de Er:YAG-P présente la même allure, mais la présence du premier pic exothermique n'est pas aussi significative. Les courbes YAG-S et Er:YAG-S ne présentent pas d'augmentation du flux de chaleur et aucun pic exothermique ou endothermique significatif. La diffraction des RX ayant révélé la présence majoritaire de YAG dans ces poudres et les phases YAP et YAM en très faible quantité, (*Figure II-4 et Tableau II-2*), les phénomènes thermiques associés aux réactions (II-2), (II-3) et (II-4) ne sont pas détectées par ATD pour les poudres obtenues par la voie sulfate.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

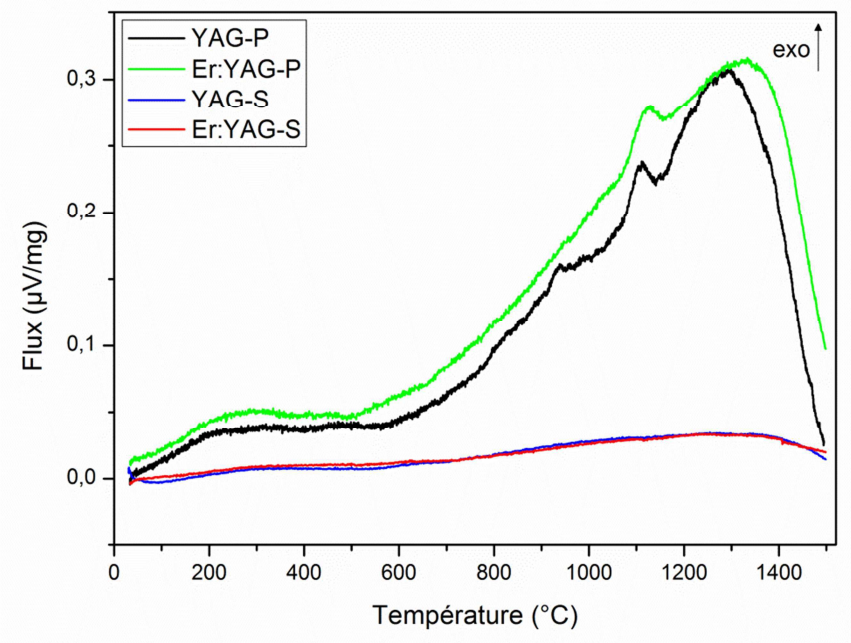


Figure II-6 : Courbes ATD des poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S.

A noter qu'une analyse thermogravimétrique (ATG), effectuée en parallèle, a révélé une très faible perte de masse inférieure à 2 % entre 25 et 200°C dans tous les cas, attribuée à la déshydratation des poudres lors des mesures.

3.2. Pureté

3.2.1. Impuretés

Les certificats d'analyse élémentaire des poudres fournis par les sociétés Nanocerox et Baïkowski (*Annexe A*) indiquent un total d'impuretés inférieur à 50 ppm pour la première citée et environ égal à 300 ppm pour la seconde. Quelle que soit la voie de synthèse, le soufre (S) est l'élément majeur mentionné, à hauteur de 8,2 ppm pour la poudre obtenue par voie pyrolyse et de 250 ppm pour celle issue de la voie sulfate. Une attention particulière a donc été portée à l'évaluation de la teneur en S pour chacune des poudres étudiées. Les mesures ont été effectuées par la Société Française de Céramique (SFC) en utilisant un analyseur carbone/soufre. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le *Tableau II-3*. La limite de quantification pour cet appareil est de 10 ppm et 3 prises d'essai ont été effectuées pour chaque poudre.

	YAG-P	Er:YAG-P	YAG-S	Er:YAG-S
Teneur en soufre (ppm)	< 10	< 10	522 ± 3	207 ± 7

Tableau II-3 : Teneur en soufre des poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S, mesurée à l'aide d'un analyseur carbone/soufre par la Société Française de Céramique (SFC).

Les teneurs en S pour les poudres obtenues par la voie pyrolyse YAG-P sont inférieures à 10 ppm, en accord avec les valeurs indiquées par le fournisseur. Les teneurs en S sont nettement plus élevées pour les poudres obtenues à partir de la voie sulfate, et plus particulièrement pour YAG-S avec 522 ± 3 ppm, contre 207 ± 7 ppm pour la poudre Er:YAG-S. La valeur de 250 ppm donnée par le

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

fournisseur est proche de celle obtenue pour la poudre dopée à l'erbium, mais deux fois inférieure à celle de YAG-S.

3.2.2. Espèces volatiles

Des mesures par thermodésorption couplées à la spectrométrie de masse ont été effectuées sur les poudres non dopées issues de chacune des deux voies de synthèse. Les essais ont été réalisés sous vide jusqu'à une température de 900°C (*Annexe B*). Les composés désorbés, analysés par spectrométrie de masse, révèlent des dégagements extrêmement importants de SO_2 pour la poudre YAG-S à partir de 750°C, avec un pic à 800°C (*Figure II-7*), ce qui confirme la forte teneur en S présentée *Tableau II-3*. A noter que le dégagement n'est pas totalement terminé à 900°C, mais n'a pas pu être enregistré au-delà de cette température, limite de fonctionnement du système.

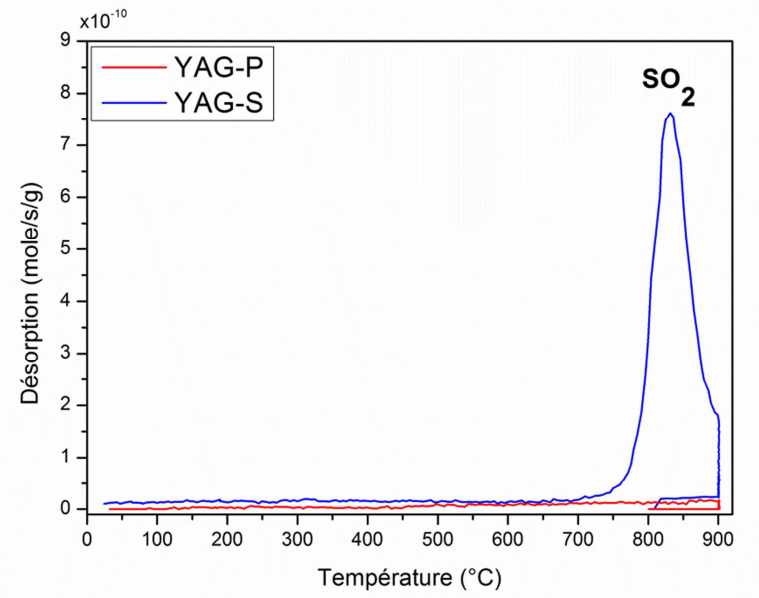


Figure II-7 : Mesures de thermodésorption couplées à la spectrométrie de masse de l'espèce SO_2 pour les poudres commerciales YAG-P et YAG-S.

Compte tenu des voies de synthèse des poudres, la présence de l'élément S en quantité notable pour YAG-S est due à l'utilisation de précurseurs à base sulfate par le fournisseur. L'identification de l'espèce SO_2 donne également des informations sur la forme sous laquelle il serait présent dans la poudre. D'après la société Baïkowski, dans le cas des poudres de spinelles de Mg synthétisées par cette même voie sulfate, l'évolution de la teneur en S est associée à la surface spécifique comme le montre la *Figure II-8* [192].

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

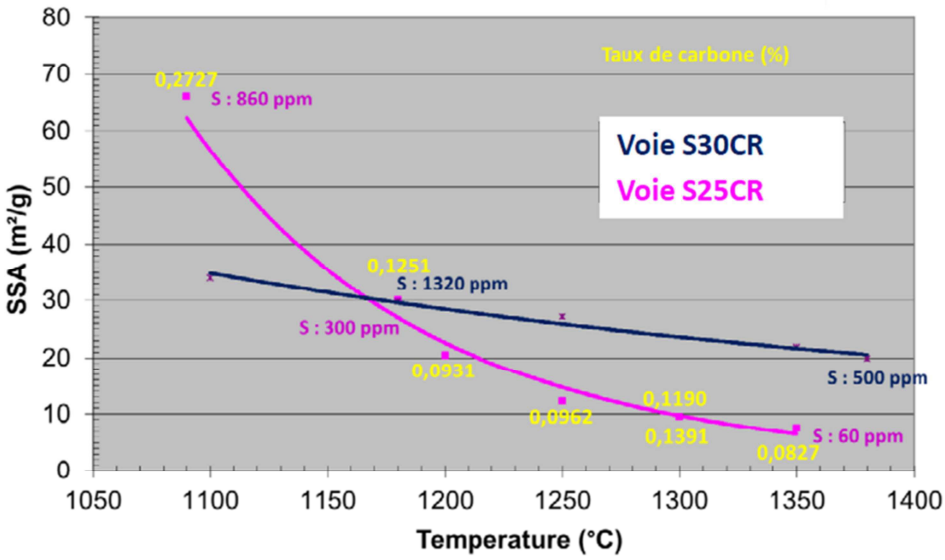


Figure II-8 : Evolution de la surface spécifique et de la teneur en S de poudres de spinelles Baïkowski en fonction de la température [192].

La voie de synthèse de la poudre de spinelle S25CR a été adaptée de la S30CR, permettant d'atteindre une plus grande gamme de surface spécifique (7-60 m^2/g) et de réduire la teneur en S de 500 à 60 ppm, après un traitement thermique à 1350-1400°C. La *Figure II-8* montre que la teneur en S de la poudre est proportionnelle à la valeur de surface spécifique et diminue lorsque la température augmente. Il est donc fortement supposé que le S se trouve en surface des particules de la poudre, plutôt qu'en insertion dans la structure du matériau. Le dégagement d'une espèce telle que SO_2 serait préférentiellement associé à la désorption de sulfates liés aux particules.

Des dégagements de H_2O sont également mis en évidence pour les poudres YAG-P et YAG-S jusqu'à 400°C, par l'intermédiaire de deux pics centrés à 150 et 350°C (*Figure II-9*). Le premier pic correspondrait à de l'eau physisorbée éliminée à faible température. Le second est plus délicat à interpréter ; des dégagements d'eau à haute température sont généralement observés lors de réactions de décomposition de certains produits ou de déshydratation de sels.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

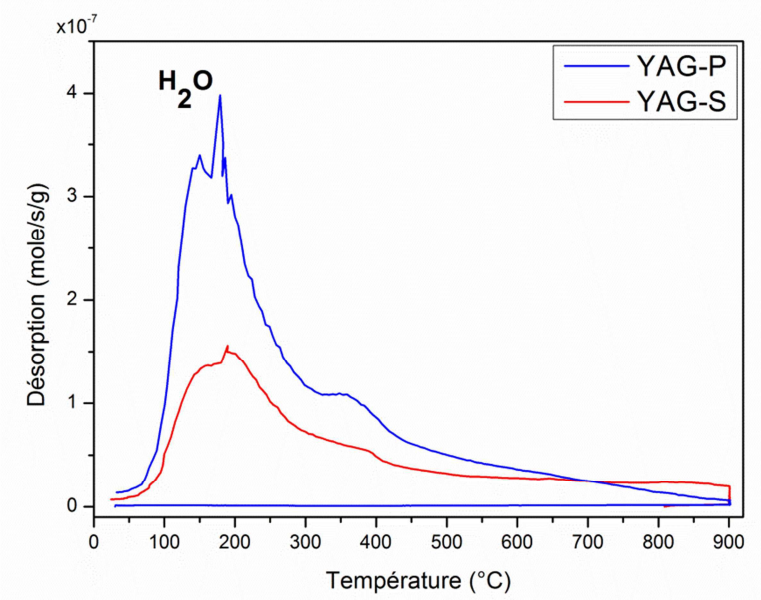


Figure II-9 : Mesures de thermodésorption couplées à la spectrométrie de masse de l'espèce H_2O pour les poudres commerciales YAG-P et YAG-S.

Dans notre cas, il est peut-être plus vraisemblable de penser qu'en fonction de la voie de synthèse employée, la poudre serait plus ou moins hydrophile et par conséquent, la température de désorption pourrait varier très sensiblement. Les dégagements sont nettement plus significatifs pour la poudre obtenue par la voie pyrolyse. Ceci pourrait être expliqué par le fait que les poudres présentant des surfaces spécifiques plus élevées ont plus facilement tendance à adsorber des espèces moléculaires issues de l'environnement, notamment l'humidité de l'air [71].

4. Comportement des poudres à la mise en forme et au frittage

Les différences observées entre les poudres des deux fournisseurs *§ 2.*, au niveau des caractéristiques morphologiques et structurales, pourraient entraîner des différences de comportements lors de leur mise en forme et durant le frittage. Une étude rhéologique a été réalisée afin de caractériser les poudres lors des deux principales étapes avant le frittage SPS que sont le remplissage de la matrice et la compaction.

4.1. Rhéologie

4.1.1. Tests de stabilité

Des tests de stabilité permettant d'observer le comportement des poudres à l'aide d'un arbre d'agitation ont été réalisés au préalable. Les résultats ont montré que les poudres obtenues par la voie pyrolyse étaient stables, avec une bonne capacité d'écoulement, tandis que les poudres issues de la voie sulfate étaient relativement instables, indiquant une tendance de ces poudres à ségréger ou s'agglomérer. Ces tests préliminaires ont également révélé que les 4 types de poudres pouvaient être considérés comme cohésifs. Néanmoins, l'énergie BFE (Basic Flowability Energy), nécessaire pour

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

déplacer la poudre, est dix fois plus élevée pour YAG-S et Er:YAG-S que pour YAG-P et Er:YAG-P (*Figure II-10*). Les poudres issues d'un même fournisseur ne présentent pas de différences notables.

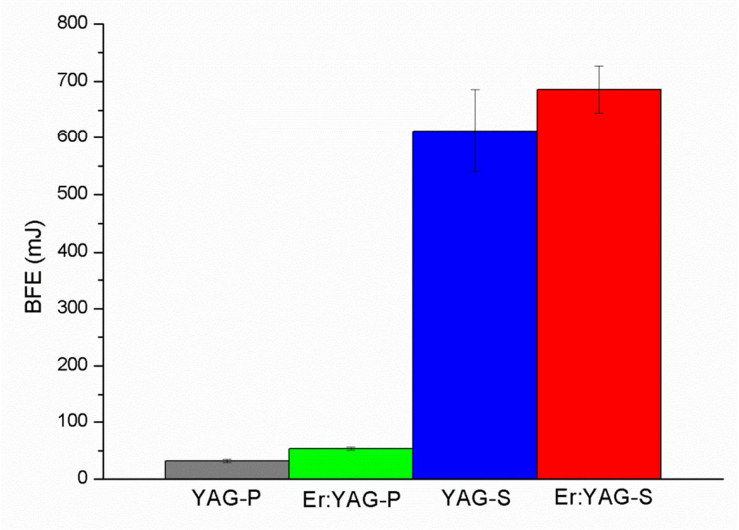


Figure II-10 : Energie de déplacement (BFE) des poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S, obtenue à partir des tests de stabilité réalisé sur un rhéomètre à poudres.

Pour étudier le comportement des poudres avant le frittage SPS, les étapes de remplissage de la matrice et de compaction ont été considérées. Les différents tests réalisés sont décrits en *Annexe B*. A noter que chaque test a été reproduit au moins trois fois et qu'une instabilité des poudres comme celles issues de la voie sulfate, entraîne en règle générale des écart-types plus importants pour les grandeurs mesurées.

4.1.2. Comportement au remplissage de la matrice

Lors de l'étape de remplissage d'une matrice par une poudre, l'évacuation de l'air piégé est à considérer. La perméabilité (PD) caractérise la capacité d'écoulement de la poudre dans la matrice, mais aussi la capacité de l'air à s'échapper du lit de poudre. D'après la *Figure II-11a*, YAG-P et Er:YAG-P présentent une faible perméabilité pouvant entraîner la formation de poches d'air. Ces poudres seraient donc moins favorables au remplissage de la matrice, comparées aux poudres issues de la voie sulfate, notamment YAG-S qui présente la perméabilité la plus élevée. Toutefois, il est important de souligner que les valeurs obtenues pour les 4 poudres sont faibles de manière absolue, comparées à d'autres matériaux étudiés à l'aide d'un rhéomètre à poudres (*données fournisseur non publiées*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

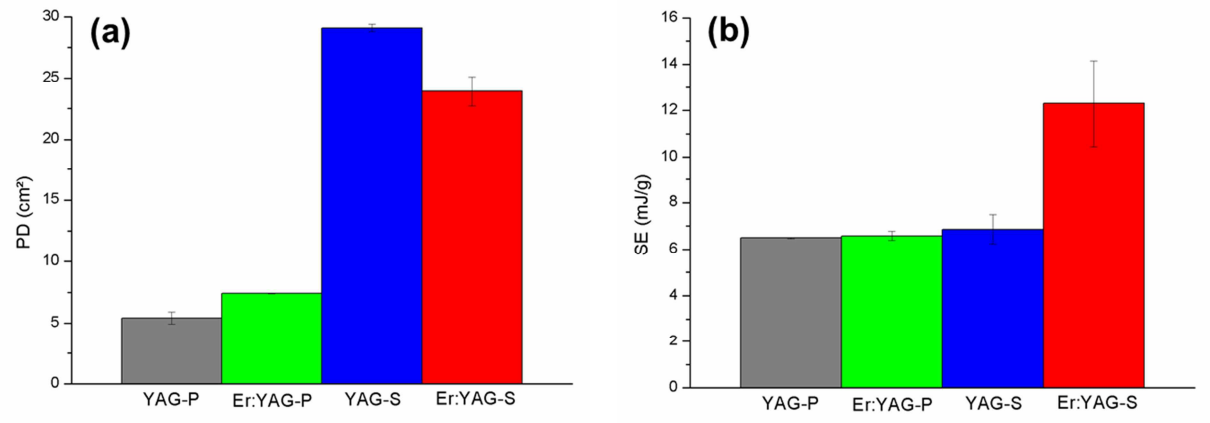


Figure II-11 : (a) Perméabilité (PD) et (b) énergie spécifique (SE) des poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S, obtenues à partir des tests de perméabilité et de stabilité réalisés sur un rhéomètre à poudres.

L'énergie spécifique (SE) donne une idée de la résistance entre des particules non soumises à des contraintes par l'environnement ; une valeur élevée indique des forces élevées entre les particules (« interverrouillage »), non favorable au remplissage de la matrice. La valeur SE dépend fortement de la morphologie des particules. Les poudres issues de la voie sulfate présentent des particules larges et une forme irrégulière, alors que les poudres obtenues par la voie pyrolyse sont composées de particules fines et sphériques (*Figure II-1*). *La Figure II-11b* montre que la poudre Er:YAG-S présente une valeur de SE deux fois plus importante que les autres, mettant en avant une tendance à l'adhésion et à l'assemblage lors de l'organisation des particules. Cette différence peut s'expliquer par une taille de particules plus large pour cette poudre par rapport aux autres (*Tableau* II-1). Il est toutefois surprenant que la valeur de SE pour YAG-S soit similaire à celles de YAG-P et Er:YAG-P (entre 6,49 et 7,22 mJ/g).

4.1.3. Comportement à la compaction

La densité des poudres a été mesurée à partir du rhéomètre à poudres dans 3 situations différentes : après conditionnement (CBD), après tapements (BD tap) et après compression à 15 kPa (CPS 15 kPa) (*Annexe B*). Les valeurs sont regroupées dans le *Tableau II-4*.

	CBD (g/mL)	BD tap (g/mL)	CPS 15 kPa (g/mL)
YAG-P	0,240 ± 0,003	0,261 ± 0,003	0,320 ± 0,004
Er:YAG-P	0,254 ± 0,006	0,271 ± 0,005	0,330 ± 0,005
YAG-S	1,090 ± 0,013	1,240 ± 0,010	1,200 ± 0,006
Er:YAG-S	0,986 ± 0,005	1,150 ± 0,009	1,150 ± 0,002

Tableau II-4 : Densités des poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S, obtenues après conditionnement (CBD), après tapotements (BD tap) et après compression (CPS 15 kPa) sur un rhéomètre à poudres.

Comme attendu, la densité après conditionnement est la plus faible densité obtenue pour les 4 poudres et augmente après tapements et application d'une charge, dû au réarrangement des particules. Les poudres obtenues par la voie pyrolyse affichent une plus faible valeur de CBD, indiquant un faible arrangement des particules. Il est intéressant de souligner que les poudres YAG-S et Er:YAG-S présentent des densités similaires, quelle que soit la méthode de compaction (tapements

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

ou charge), indiquant que ces poudres présentent une bonne capacité à s'auto-organiser. En revanche, les poudres YAG-P et Er:YAG-P atteignent une meilleure densité lorsqu'une charge est appliquée.

La valeur de CPS est représentative du changement de densité en pourcentage lors de l'application d'une charge de 15 kPa (*Figure II-11*). Les valeurs élevées pour les poudres obtenues par la voie pyrolyse, et notamment pour YAG-P, signifient que l'air piégé peut être évacué plus facilement pour ces poudres, car elles sont plus facilement compressibles de par les poches d'air formées lors du remplissage de la matrice. Les particules des poudres issues de la voie sulfate étant « interverrouillées », la compaction a moins d'effet pour une charge de 15 kPa. La valeur de CPS est néanmoins légèrement plus faible pour YAG-S que pour Er:YAG-S.

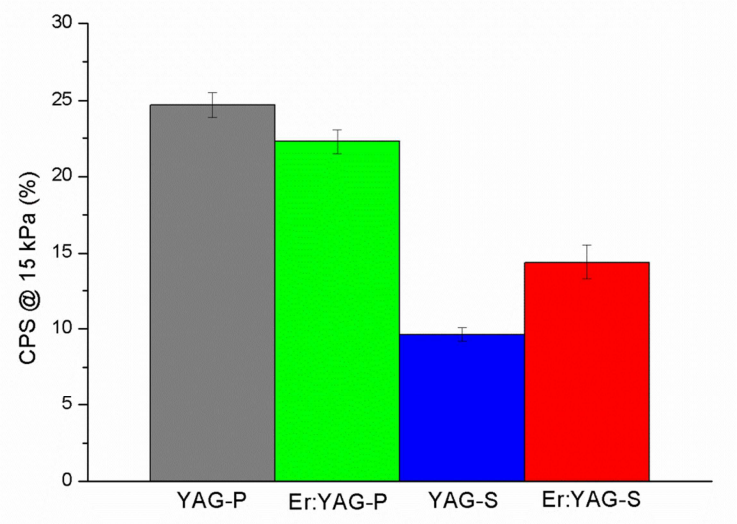


Figure II-11 : Compressibilité (CPS) à 15 kPa des poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S réalisée sur un rhéomètre à poudres.

Pour les poudres YAG-P et Er:YAG-P, l'origine d'un mauvais réarrangement des particules après tapements pourrait provenir de leur distribution granulométrique étroite néfaste. Cependant, leur faible taille et leur morphologie sphérique permettent une augmentation de la densité lorsqu'une charge est appliquée.

Les 4 poudres testées présentent un comportement cohésif. Néanmoins, en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques, certaines semblent plus adaptées au remplissage de la matrice, alors que d'autres apparaissent plutôt favorables à la compaction.

En général, une faible densité combinée à une faible perméabilité et une compressibilité élevée sont les indicateurs d'une poudre cohésive. La comparaison des poudres d'un même fournisseur révèle que YAG-P et Er:YAG-S sont plus cohésives que Er:YAG-P et YAG-S. La tendance générale indique également qu'un mauvais réarrangement des particules après tapements favorise une bonne compaction ; la quantité d'air évacuée est plus importante, permettant l'obtention d'un cru plus homogène et plus favorable au frittage. A partir de ces observations, YAG-P et Er:YAG-S répondent respectivement plus favorablement à cette tendance que Er:YAG-P et YAG-S.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

4.2. Aptitude à la mise en forme

Lors de la consolidation de poudres par frittage SPS, une compaction uniaxiale est appliquée, voire en plus une pré-compaction à froid. Il a été montré dans le *Chapitre I* que les céramiques frittées devaient présenter une très faible porosité résiduelle pour atteindre une transparence élevée. Cette porosité est en partie liée à la qualité de l'arrangement des poudres lors du remplissage et du chargement. Afin d'optimiser la densité avant frittage, et par conséquent la consolidation, le comportement de la poudre à la compaction a été considéré. Des essais de compressibilité sur des comprimés de 12 mm de diamètre ont été réalisés à l'aide d'une presse universelle d'essais mécaniques, à une vitesse de 1 mm/min. Les essais ont été conduits à masse constante de poudre, car des tests préliminaires ont montré que la reproductibilité était meilleure dans ces conditions. Il est important de souligner que ces résultats de compressibilité ne sont pas comparables à ceux de la *Figure II-11* obtenus avec le rhéomètre à poudres, car les valeurs de charge sont différentes. La charge de 15 kPa appliquée avec le rhéomètre étant nettement inférieure à la valeur de départ appliquée par pressage uniaxial, l'arrangement des poudres lors des mesures n'est donc pas le même.

Les courbes de compressibilité, obtenues par pressage uniaxial, présentant l'évolution de la densité relative en fonction de la charge appliquée sont présentées *Figure II-12* en échelles linéaire et logarithmique. La densité relative du cru est calculée à partir de la densité théorique du YAG de 4,55 g/cm^3.

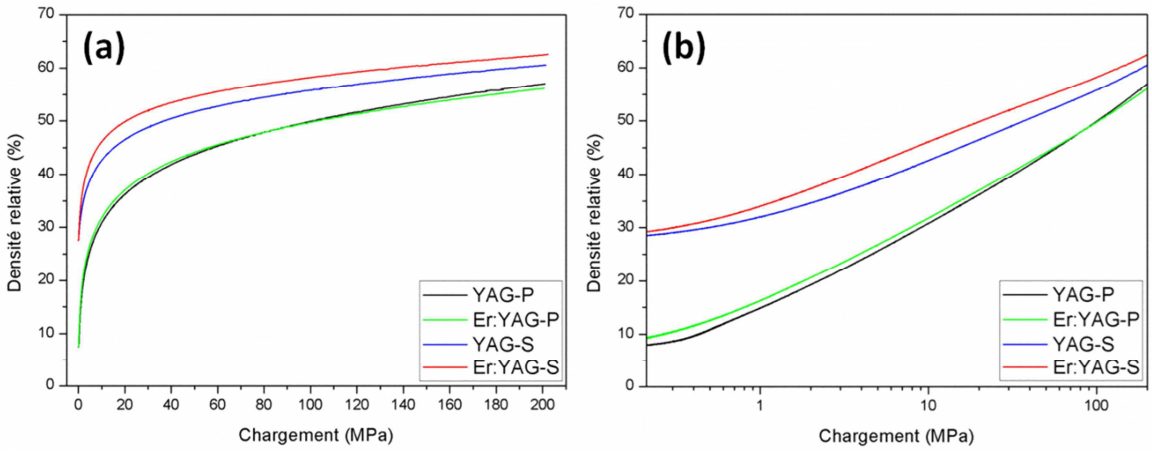


Figure II-12 : Courbes de compressibilité obtenues par pressage uniaxial en échelles (a) linéaire et (b) logarithmique, illustrant le comportement à la compaction des poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S.

La tendance des courbes de compressibilité est similaire quelle que soit la poudre. En revanche, il apparaît clairement deux niveaux de densité différents qui peuvent directement être associés aux deux voies de synthèse. YAG-P et Er:YAG-P présentent des courbes de compressibilité identiques (*Figure II-12a*). Leur densité tassée, correspondant à la valeur avant application de la charge, est de 8 % et leur densité relative est de 48 % pour une charge de 80 MPa. Ces poudres présentent une densité tassée 20 % plus faible que les poudres issues de la voie sulfate et des densités relatives 7 et 10 % inférieures à celles de YAG-S et Er:YAG-S respectivement, pour la charge maximale applicable. Ceci peut être expliqué par le fait que les poudres obtenues par voie pyrolyse possèdent une distribution granulométrique étroite, composée de particules fines (*Figures II-1 et 2*), néfastes à un bon arrangement lors de la compaction. L'écart entre YAG-S et Er:YAG-S pourrait être expliqué par les légères différences en termes de taille de particules et de distribution en taille des

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

agglomérats (*Tableau II-1*, *Figure II-2*) et par les variations mises en évidence entre les deux poudres lors de l'étude de leur comportement rhéologique (*§ 4.1.*).

Il est aussi à souligner que le gain entre la densité tassée sans charge et la densité relative dès 80 MPa est plus important pour les poudres issues de la voie pyrolyse. Le gain est de 40 % pour YAG-P et Er:YAG-P, contre 26 et 29 %, respectivement pour YAG-S et Er:YAG-S, et tend à augmenter avec le chargement.

La *Figure II-12b* représente l'évolution de la densité relative avec la charge appliquée avec une échelle logarithmique et révèle un comportement linéaire des poudres à la compaction à partir de 1 MPa. Cette évolution indique que la compaction est contrôlée par les frictions entre les particules, dominant leur réarrangement [193]. Les frictions sont plus importantes pour des poudres présentant des surfaces spécifiques élevées, confirmant ainsi la densité relative plus faible obtenue pour YAG-P et Er:YAG-P.

4.3. Aptitude au frittage

Pour évaluer l'aptitude des poudres à se consolider, des essais dits « dilatométriques » ont été réalisés par SPS, à l'aide d'un appareil HP D 125 de FCT Systeme GmbH (Rauenstein, Allemagne). Un descriptif précis de l'appareil SPS utilisé est donné en *Annexe C*. Les conditions suivantes ont été utilisées : une vitesse de chauffe de 50°C/min, jusqu'à 1600°C, sans temps de maintien et sous une charge de 50 MPa appliquée tout le long du cycle. Pour illustrer le comportement au frittage des différentes poudres, le retrait est tracé en fonction de la température (*Figure II-13*). Le retrait correspond en réalité au déplacement de l'électrode inférieure comprenant les phénomènes de dilatation thermique et de déformation élastique de l'ensemble « outillage graphite et échantillon », ainsi que la densification de l'échantillon au cours de l'essai.

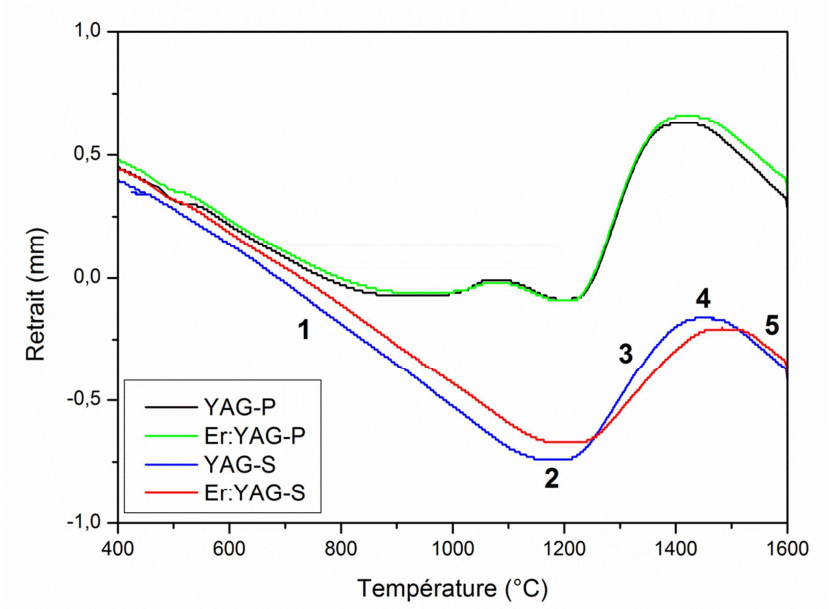


Figure II-13 : Courbes de retrait présentant le comportement au frittage des poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S, dans les conditions des essais SPS dits « dilatométriques ».

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Les courbes de retrait sont analysées brutes, c'est-à-dire sans correction des contributions liées aux outillages. A noter que la contribution de la déformation élastique sur la courbe est négligeable dans ce cas, car la charge a été appliquée dès le début du cycle. Les courbes peuvent globalement être décomposées selon les étapes suivantes :

- 1 : dilatation de l'ensemble « outillage graphite et échantillon ».
- 2 : compensation de la dilatation de l'ensemble « outillage graphite et échantillon » par le retrait associé à un phénomène de densification par frittage.
- 3 : densification du matériau dont l'intensité est supérieure à celle de la dilatation thermique.
- 4 : ralentissement de la densification, compensée par la dilatation thermique de l'ensemble « outillage graphite et échantillon ».
- 5 : dilatation de l'ensemble « outillage graphite et échantillon ».

Les courbes de retrait associées aux 4 poudres présentent globalement la même allure. Cependant, des variations du retrait sont visibles dans le cas des poudres obtenues par voie pyrolyse entre 860 et 1185°C. Un palier est tout d'abord observé suivi d'une légère augmentation du retrait entre 860 et 1050°C, puis un nouveau palier apparaît suivi d'une diminution du retrait entre 1050 et 1185°C, avant le début de la densification. En considérant que le chauffage SPS combiné à l'application d'une charge favorise les réactions du système Al_2O_3-Y_2O_3, ces variations pourraient être attribuées aux réactions successives (II-3) et (II-4) pour former la phase YAG. Dans cette gamme de températures, deux pics exothermiques avaient été mis en évidence par ATD pour la poudre YAG-P (*Figure II-6*), correspondant aux réactions YAM→YAP et YAP→YAG. Pour vérifier ces hypothèses, la poudre YAG-P calcinée sous air à 1300°C pendant 15 min et composée de la seule phase YAG (*Figure II-5*), a été frittée suivant le cycle SPS dit « dilatométrique ». Les courbes de retrait présentant le comportement au frittage de la poudre YAG-P brute et celle calcinée sont comparées *Figure II-15*.

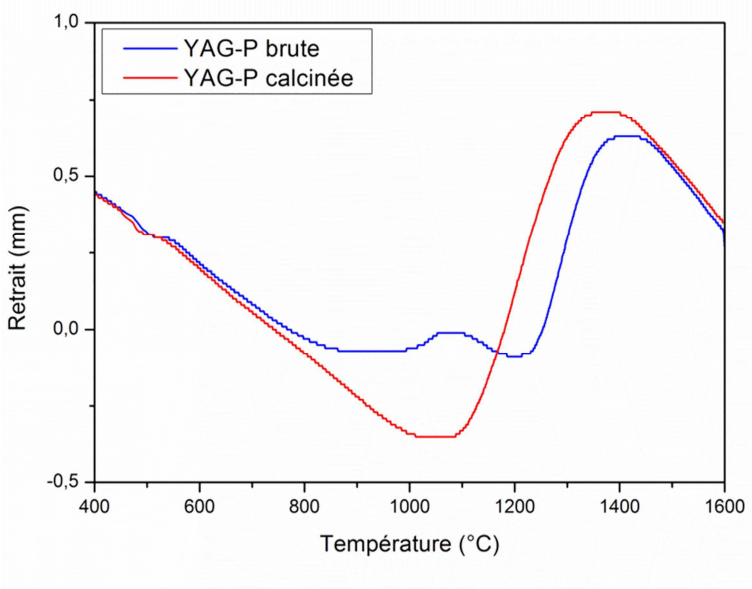


Figure II-14 : Courbes de retrait présentant le comportement au frittage des poudres YAG-P brute et calcinée sous air à 1300°C pendant 15 min, dans les conditions des essais SPS dits « dilatométriques ».

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

La courbe de retrait de la poudre YAG-P calcinée présente la dilatation thermique de l'ensemble « outillage graphite et échantillon », mais les variations du retrait avant le début de la densification ont disparu, ce qui confirme leur lien avec les réactions (II-3) et (II-4).

Les fiches ICDD 00-014-0475, 01-074-1334 et 01-082-0575 ont respectivement été utilisées pour indexer les phases YAM, YAP et YAG sur les diffractogrammes RX présentés *Figure II-4 et 5*. Les volumes de maille pour ces 3 phases sont de 406,39 $Å^3$ pour le YAM, 123,38 $Å^3$ pour le YAP et 1738,43 $Å^3$ pour le YAG, validant ainsi cette hypothèse. En effet, le premier palier correspond à la compensation de la dilatation de l'ensemble « outillage graphite et échantillon » par la réaction YAM→YAP, conduisant à une diminution du volume du système et se traduisant par une augmentation du retrait. Le second palier est ensuite attribué à la compensation entre les deux réactions et la diminution du retrait serait liée à l'augmentation du volume du système due à la réaction YAP→YAG.

Pour les poudres issues de la voie sulfate, la phase YAG étant déjà majoritaire et les autres phases se trouvant en large minorité, il est possible que les phénomènes associés aux éventuelles réactions ne se traduisent par aucun changement de volume sur les courbes de frittage, comme pour les mesures par ATD pour lesquelles aucun signal de flux thermique n'avait été identifié (*Figure II-6*).

Les températures de début et fin de frittage déduites des courbes de retrait présentées *Figure II-13* sont rassemblées dans le *Tableau II-5*.

		YAG-P	Er:YAG-P	YAG-S	Er:YAG-S
Températures de frittage (°C)	Début	1185	1170	1145	1165
	Fin	1440	1440	1470	1520

Tableau II-5 : Températures de début et fin de frittage pour les poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S, déterminées à partir des courbes de retrait présentées Figure II-13.

La température de début de frittage pour YAG-P est légèrement supérieure aux autres poudres, de 10, 40 et 20°C, respectivement par rapport à Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S. En revanche, la température de fin de frittage est identique pour les poudres obtenues par la voie pyrolyse, mais inférieure de 30 et 80°C, comparée à YAG-S et Er:YAG-S. Cette différence indique que la densification se fait sur une gamme de températures plus réduite pour YAG-P et Er:YAG-P, traduisant une cinétique plus rapide. Ce point est confirmé par la pente (*étape 3, Figure II-13*) plus importante pour ces poudres, liée aux caractéristiques des poudres issues de la voie pyrolyse, à savoir, la présence de particules fines et sphériques à l'origine d'une surface spécifique élevée. De ce fait, le nombre de contacts entre les particules est plus important, favorisant la réactivité au frittage. Pour les poudres issues de la voie sulfate, une légère différence est à souligner entre les deux lots ; la pente (*étape 3, Figure II-13*) pour Er:YAG-S est plus faible, correspondant à une cinétique plus lente. Ceci peut avoir pour origine une taille de particules légèrement plus élevée et donc une surface spécifique plus faible (*Tableau II-1*) ou encore la cohésion plus importante pour Er:YAG-S par rapport à YAG-S (*§ 4.1.*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

5. Bilan

Une caractérisation détaillée des 4 poudres sélectionnées pour ces travaux de thèse a permis de mettre en évidence leurs principales différences physico-chimiques récapitulées dans le *Tableau II-6.*

	YAG-P	Er:YAG-P	YAG-S	Er:YAG-S
$Ø_{MEB}$ (nm)	55	52	208	271
Morphologie des particules	Sphérique	Sphérique	Arrondie/allongée	Arrondie/allongée
S_{BET} (m^2/g)	23	21	9	7
Distribution granulométrique (fort US)	Etroite *(0,2-10 µm)* Monomodale *(pic à 2,5 µm)*	Etroite *(0,2-10 µm)* Monomodale *(pic à 2,5 µm)*	Large *(0,09-80 µm)* Bimodale *(pics à 0,4 et 2,2 µm)*	Large *(0,06-20 µm)* Bimodale *(pics à 0,4 et 1,6 µm)*
Composition phasique	<u>YAP</u> + YAG + YAM + Al_2O_3	<u>YAP</u> + YAG + YAM + Al_2O_3	<u>YAG</u> + YAP + YAM + Y_2O_3	<u>YAG</u> + YAP + YAM + Y_2O_3
Teneur en S (ppm)	< 10	< 10	522 ± 3	207 ± 7

Tableau II-6 : Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des poudres commerciales YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S. La phase majoritaire présente dans chacune des poudres est soulignée.

La caractérisation physico-chimique des poudres ainsi que l'analyse de leur comportement à la compaction et au frittage a révélé des différences pouvant être attribuées à leurs méthodes de synthèse. La voie de synthèse par pyrolyse employée par le fournisseur Nanocerox permet d'obtenir des poudres composées de particules fines autour de 50 nm et sphériques, se traduisant par une surface spécifique élevée. Ces caractéristiques favorisent la réactivité au frittage, mais combinées à une distribution granulométrique étroite et monomodale, elles entraînent un mauvais réarrangement des particules lors de la compaction. La phase YAP est la phase cristalline majoritaire et est associée, par ordre décroissant en proportion, aux phases YAG, YAM et Al_2O_3. La composition phasique de ces poudres a permis d'obtenir la phase YAG seule dès 1300°C. Pour finir, leur faible teneur en soufre, élément majeur présent, leur confère une pureté élevée.

La société Baïkowski utilise la voie alun, basée sur des précurseurs sulfates, pour synthétiser ses poudres. Ces dernières sont plus grossières que les poudres obtenues par la voie pyrolyse. Elles sont constituées de particules allongées, avec une taille autour de 200 nm et présentent une distribution granulométrique large et bimodale. Ces caractéristiques favorisent la compaction à froid, conduisant à une densité relative plus élevée avant frittage et entraînant une cinétique de densification plus lente. Ces poudres sont principalement composées de YAG, mais les phases YAP, YAM et Y_2O_3 ont également été identifiées. La proportion de ces phases n'a pas permis l'obtention d'un système monophasique suite à un traitement thermique sous air à 1600°C. De plus, l'utilisation de sulfates pour la synthèse est à l'origine d'une teneur en S élevée pouvant atteindre 500 ppm.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Il a également été mis en évidence l'existence de différences entre les poudres provenant d'un même fournisseur, et plus particulièrement entre les poudres obtenues par la voie sulfate, en termes de taille de particules, d'agglomération, de composition phasique, ainsi qu'au niveau de la teneur en S. Les résultats de cette étude ont notamment montré que de légères variations des caractéristiques physico-chimiques d'une poudre pouvaient avoir des conséquences sur la densité lors de la compaction et la cinétique de densification lors du frittage. Malgré des caractéristiques identiques pour les poudres issues de la voie pyrolyse, entraînant un comportement similaire lors de la mise en forme et du frittage, l'étude de la rhéologie des poudres a tout de même permis de mettre en avant de très légères différences lors des étapes du remplissage de la matrice et de la compaction. La problématique de reproductibilité des poudres devra être considérée avec attention. Un soin particulier devra être porté à l'influence des caractéristiques physico-chimiques différentes mises en évidence dans ce chapitre pour les 4 poudres étudiées, sur leur comportement au frittage et sur les propriétés optiques et structurales des céramiques frittées.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Chapitre III

Influence des conditions de frittage SPS sur la qualité optique des céramiques YAG et Er:YAG

L'état de l'art présenté dans le Chapitre I a mis en évidence qu'un certain nombre de conditions doivent être réunies pour obtenir une céramique transparente. Parmi celles-ci, l'une des plus importantes est l'absence de porosité. En effet, la porosité entraîne des phénomènes de diffusion conduisant à la perte de la transparence, même pour des pores en très faible quantité et de petite taille. Néanmoins, la diffusion est réduite pour un volume poreux < 10^{-4} %vol et une taille de pores < 50 nm [60, 61]. De ce fait, le choix s'est porté vers la technologie de frittage SPS, car, via les applications simultanées d'une pression mécanique et d'un chauffage par effet Joule [103, 194], des densités égales à la densité théorique ou a minima, très proches, sont généralement atteintes et ce, quel que soit le matériau considéré. En outre, ce procédé permet de réduire les temps de cycles et s'inscrit donc parfaitement dans le contexte de remplacement des monocristaux par des céramiques polycristallines moins coûteuses à produire et plus performantes.

Bien que la technologie SPS présente de nombreux avantages, il convient de porter une attention toute particulière aux aspects suivants : l'application d'une charge uniaxiale au cours du frittage, l'utilisation d'un outillage en graphite et le frittage dans une atmosphère sous vide. Dans le premier cas, des risques d'hétérogénéités microstructurales sont à craindre, tandis que dans les deux autres cas, une contamination par diffusion du carbone pourrait se produire et des lacunes d'oxygène pourraient se former. Ces facteurs pourraient avoir pour effet de dégrader la qualité optique des céramiques élaborées.

Dans ce chapitre, les 4 poudres YAG et Er:YAG présentées dans le Chapitre II issues des voies pyrolyse et sulfate ont été consolidées par frittage SPS. Dans un premier temps, les caractéristiques physico-chimiques des poudres de départ ont été reliées aux propriétés structurales et optiques des céramiques frittées et le comportement des poudres vis-à-vis de la charge uniaxiale a été étudié. Dans un second temps, l'influence de l'environnement graphite et de son caractère réducteur sur le comportement des poudres frittées dans les mêmes conditions a été considérée.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

1. Relation caractéristiques physico-chimiques des poudres/qualité optique des céramiques

Les essais dits « dilatométriques » effectués par SPS et présentés *Chapitre II* ont permis de mettre en évidence des différences de comportement au frittage entre les 4 poudres considérées dans cette étude. Afin d'étudier l'impact des caractéristiques physico-chimiques des poudres sur les propriétés optiques des céramiques consolidées, l'influence de la charge appliquée pendant le frittage SPS a été utilisée pour révéler des différences structurales. La qualité optique des échantillons a tout d'abord été examinée et une analyse microstructurale a ensuite été réalisée. Les caractéristiques des poudres étant connues, une corrélation avec les microstructures a ensuite été établie.

Les poudres ont été pesées, de façon à ce qu'une épaisseur finale de 1,5 mm soit atteinte après densification, puis introduites dans une matrice de diamètre 30 mm et pré-compactées sous 70 MPa avant frittage. Un même cycle SPS dit de « dilatométrie » a été appliqué aux 4 poudres étudiées dans ces travaux de thèse, en étudiant l'influence de charges de 30, 50 et 70 MPa, appliquées tout le long du cycle SPS. Une vitesse de chauffe de 50°C/min jusqu'à 1600°C, sans temps de maintien à cette température et un refroidissement non contrôlé ont été appliqués pour chaque cycle. A noter que ces essais ont été effectués sans aide au frittage.

1.1. Qualité optique des céramiques

1.1.1. Aspect visuel

Les photographies des céramiques YAG et Er:YAG (Ø = 30 mm, e = 1,5 mm) frittées par SPS, dans les conditions d'un cycle dit « dilatométrique », sont présentées « à courte distance », posées directement sur une table lumineuse (*Figure III-1a*) et « à longue distance », placées à 20 mm au-dessus de la table lumineuse (*Figure III-1b*).

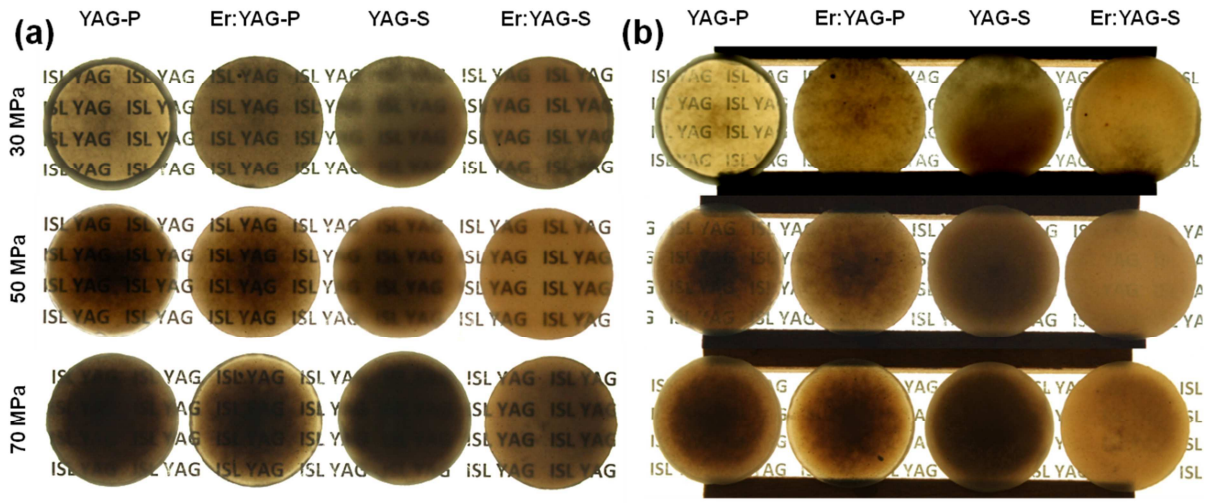


Figure III-1 : Photographies des céramiques YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S frittées par SPS à partir des poudres obtenues par les voies pyrolyse et sulfate et sous différentes charges, (a) directement posées sur une table lumineuse et (b) posées à 20 mm au-dessus de la table lumineuse.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Tous les échantillons affichent une coloration grise-brune, bien qu'elle soit plus marquée dans certains cas. Une distinction entre des aspects cœur-couronne et uniforme peut être faite en fonction de la poudre utilisée et de la charge SPS appliquée.

Lorsque les échantillons sont placés « à courte distance » (*Figure III-1a*), YAG-P révèle un aspect cœur-couronne à 30 MPa avec une excellente transparence au centre et une fine couronne opaque en périphérie. Lorsque la charge augmente à 50 MPa, cette tendance s'inverse puisque le cœur devient sombre et opaque, entouré par une large couronne transparente. A 70 MPa, la tache centrale opaque s'élargit et la couronne restante diminue en épaisseur et devient translucide. L'aspect visuel pour Er:YAG-P évolue de manière similaire avec la charge, à la différence que la céramique est uniforme à 30 MPa et que la couronne restante à 70 MPa est transparente. YAG-S est translucide à 30 et 50 MPa et devient opaque à 70 MPa. Pour cette céramique, une fine couronne apparaît également en périphérie lorsque la charge augmente. Enfin, la céramique Er:YAG-S est uniforme et transparente quelle que soit la charge SPS appliquée.

Lorsque les échantillons sont placés à 20 mm au-dessus de la table lumineuse, soit « à longue distance », les aspects cœur-couronne et uniforme sont également observés (*Figure III-1b*), mais la qualité optique n'est plus la même. La seule céramique présentant une transparence significative « à longue distance » est YAG-P. En effet, elle présente une surface transparente importante pour 30 MPa, se réduisant à la zone couronne pour 50 MPa et disparaît lorsque la charge est à nouveau augmentée à 70 MPa. Les céramiques Er:YAG-P et YAG-S sont, quant à elles, opaques quelle que soit la charge appliquée. Enfin, le texte sous la céramique Er:YAG-S peut être deviné à 30 et 50 MPa en son centre, mais comme pour toutes les autres, elle devient opaque sous une charge supérieure.

1.1.2. Transmission optique

Des mesures de transmission présentées *Figure III-2* ont été effectuées sur les céramiques frittées par SPS, afin de mettre en évidence l'influence de la charge sur la qualité optique. Pour cela, la transmission totale (*Figure III-2a*), prenant en compte l'ensemble de l'échantillon grâce à l'utilisation de la sphère intégrante, a été déterminée (*Annexe D*). Des mesures de transmission en ligne ont également été effectuées au cœur (*Figure III-2b*) et sur la couronne (*Figure III-2c*) des céramiques. Les valeurs de transmission sont données dans le domaine du visible à une longueur d'onde de 650 nm pour les différentes charges étudiées.

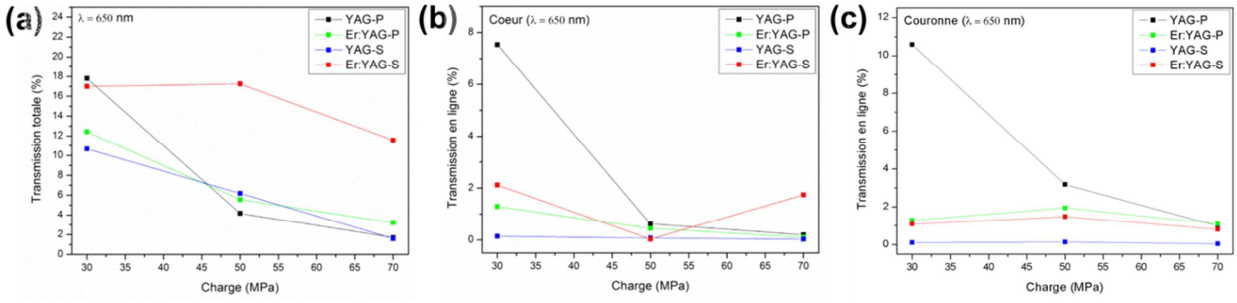


Figure III-2 : Transmission totale (a), transmission en ligne au coeur (b) et sur la couronne (c) des céramiques YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S frittées par SPS (e = 1,5 mm), présentées en fonction de la charge appliquée.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Les transmissions totales (*Figure III-2a*) sont faibles, inférieures à 20 %. Il est à noter que le cycle SPS appliqué ici avait pour seul but d'étudier l'influence de la charge sur la qualité optique des céramiques consolidées à partir de poudres issues de différentes voies de synthèse, et non d'atteindre la transparence. Les valeurs de transmission diminuent lorsque la charge augmente et elles sont plus élevées pour Er:YAG-S, quelle que soit la charge appliquée. YAG-P présente une transmission totale équivalente à Er:YAG-S pour une charge de 30 MPa, grâce à sa large surface transparente.

La transmission en ligne est plus représentative de la qualité optique que la transmission totale, car elle donne une information sur la visibilité à longue distance à travers la céramique. Un filtre avec un trou de 2 mm de diamètre a été utilisé pour ces mesures, afin de viser le cœur et la couronne des céramiques. En considérant une incertitude de mesure de ± 1,5 %, les valeurs obtenues peuvent être considérées comme nulles pour Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S, au cœur et sur la couronne, quelle que soit la charge appliquée (*Figure III-2b et c*). Les transmissions en ligne les plus élevées sont atteintes pour YAG-P à 30 MPa au centre et en périphérie, respectivement 7,5 % et 10,5 %. Comme pour la transmission totale, les valeurs diminuent lorsque la charge augmente.

Une forte charge ne semble donc pas favorable, ni pour atteindre la transparence, ni pour avoir un aspect uniforme des céramiques. Les résultats obtenus pour les mesures de transmission sont en accord avec l'aspect visuel des céramiques (*Figure III-1*).

1.2. Analyse microstructurale des céramiques

La diffraction des RX ne met en évidence que la phase YAG après consolidation des 4 types de poudres, sous une charge de 50 MPa (*Figure III-3*). Les résultats, non présentés ici, obtenus sous 30 et 70 MPa sont identiques.

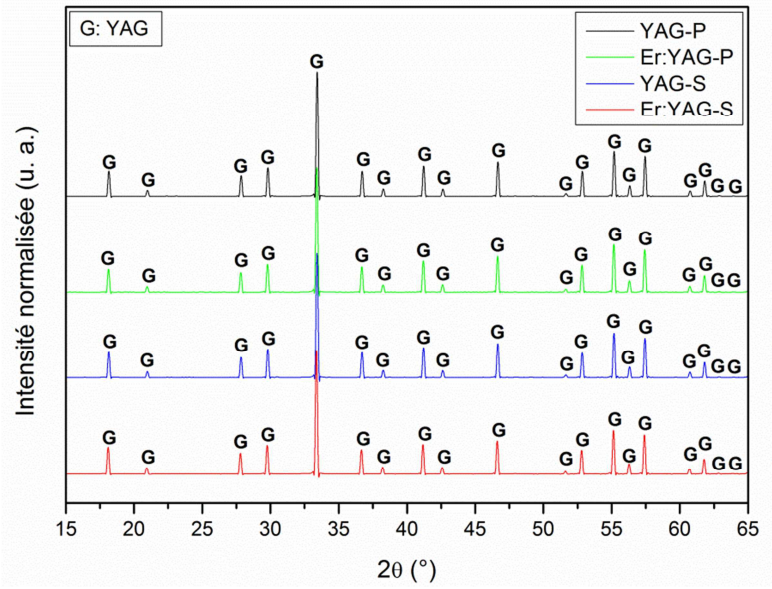


Figure III-3 : Diffractogrammes RX des céramiques YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S frittées par SPS à 50 MPa.

La caractérisation microstructurale par imagerie MEB des céramiques issues du cycle SPS dit « dilatométrique » a été effectuée sur des échantillons polis miroir, attaqués thermiquement sous air à 1400°C, pendant 1 h. La taille des grains a été mesurée par la méthode des intercepts, suivant la

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

norme ASTM E112-12 [195]. 3 images MEB, au même grandissement, ont été utilisées. 50 grains au minimum par image ont été comptabilisés, soit 150 grains pour lesquels une géométrie tétradécaédrique a été considérée.

1.2.1. Influence de la poudre

D'après la *Figure III-1* présentant les photographies des céramiques, 3 comportements différents peuvent être considérés :

- Cas 1 : une bonne transparence « à courte et longue distance »,
- Cas 2 : une bonne transparence « à courte distance », mais opaque « à longue distance »,
- Cas 3 : une mauvaise qualité optique « à courte et longue distance ».

Afin d'alléger l'analyse et ainsi, faciliter la discussion, une céramique a été choisie pour représenter chacun des 3 cas. Pour se placer dans des conditions de consolidation comparables, les céramiques obtenues sous une charge de 30 MPa ont été sélectionnées, et plus particulièrement YAG-P pour représenter le cas 1, Er:YAG-P le cas 2 et YAG-S le cas 3. Leurs microstructures, examinées au cœur et sur la couronne des échantillons, sont présentées *Figure III-4*.

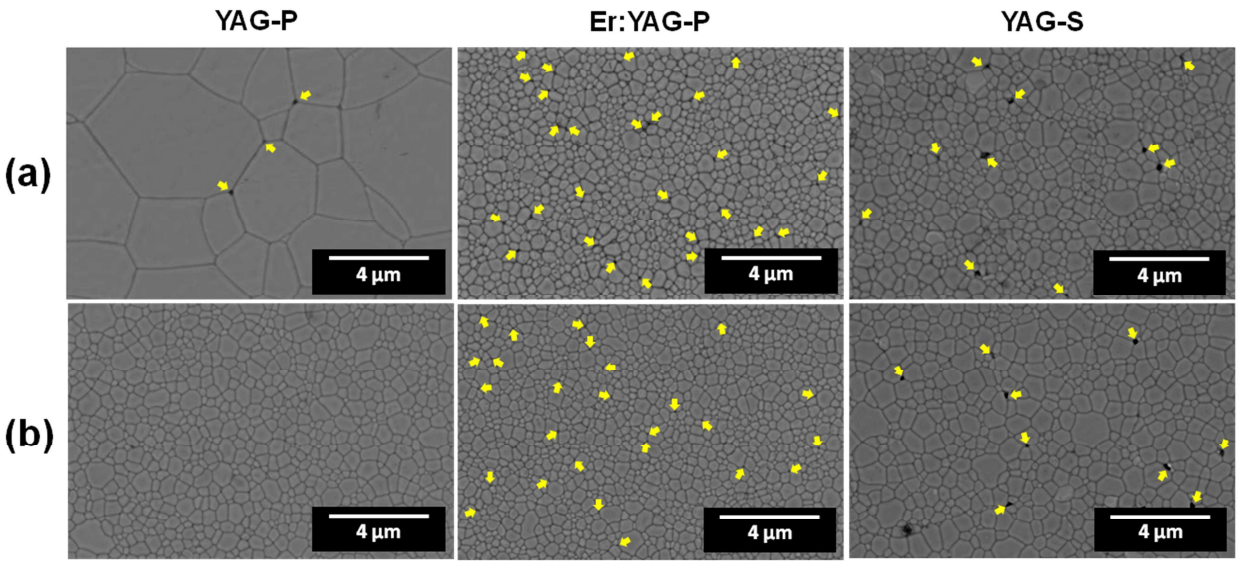


Figure III-4 : Images MEB des microstructures (a) en périphérie et (b) au cœur des surfaces des céramiques YAG-P, Er:YAG-P et YAG-S frittées par SPS à 30 MPa. Les pores sont indiqués par des flèches jaunes.

L'analyse MEB, tout comme le diffractogramme RX (*Figure III-3*), ne révèle pas de phases secondaires mais met en évidence de la porosité résiduelle. Les densités relatives des céramiques frittées par SPS, mesurées par la méthode Archimède, se situent entre 99,7 et 100 % ± 0,5 %, quelles que soient la poudre et la charge. Il est à souligner que la taille de grains n'a pas d'influence sur la transmission des céramiques YAG, le matériau étant isotrope.

La *Figure III-4* révèle quelques pores aux points triples (autour de 200 nm) pour la céramique YAG-P en périphérie, alors que la porosité est absente au cœur. La taille de grains est très différente entre les deux régions pour cet échantillon, 4,9 ± 0,5 µm au bord contre 0,8 ± 0,1 µm au centre. A titre de comparaison, la microstructure entre le centre et la périphérie est plus homogène pour Er:YAG-P ; des grains de taille moyenne de 0,6 ± 0,1 µm, ainsi que des pores de plus petite taille

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

(80 nm en moyenne) et plus nombreux sont observés. La microstructure de YAG-S est également homogène, mais sa taille moyenne de grains est légèrement plus élevée (0,85 ± 0,1 µm) par rapport à Er:YAG-P et surtout, la porosité ne se manifeste pas de la même manière puisque les pores sont plus gros (200 nm en moyenne) et moins nombreux.

La diffusion de Mie (*Chapitre I - § 2.4.2.2.*) permet de relier l'aspect optique des céramiques à la porosité. La diffusion de la lumière causée par les pores devient plus importante lorsque la longueur d'onde de la lumière incidente devient aussi large que le diamètre du pore [56, 196]. Néanmoins, il faut également tenir compte du volume poreux résiduel [60, 61]. De ce fait, la couronne opaque de YAG-P s'explique par la présence de pores aux points triples, relativement gros, alors que le cœur, transparent « à courte et longue distance », ne présente pas de porosité. Er:YAG-P contient de nombreux pores, mais de très petite taille, se traduisant par une bonne qualité optique « à courte distance » et une opacité « à longue distance ». Les microstructures pour YAG-S révèlent la présence de larges pores. Leur nombre est inférieur à Er:YAG-P, mais dans ce cas, la taille des pores justifient la mauvaise qualité optique « à courte et à longue distance ».

L'aspect de la céramique Er:YAG-S est plus complexe car elle correspond aux cas 1 et 2 ; la céramique est transparente « à courte distance » et également « à longue distance », en fonction de la zone observée. Cela s'explique par la différence de porosité observée entre la périphérie et le cœur de la céramique frittée à 30 MPa (*Figure III-5*).

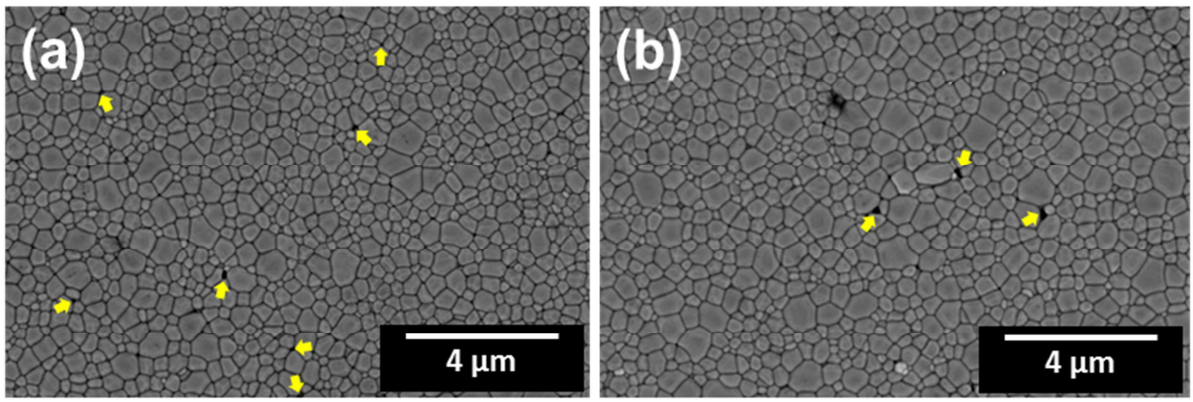


Figure III-5 : Images MEB des microstructures (a) en périphérie et (b) au cœur de la surface de la céramique Er:YAG-S frittée par SPS à 30 MPa. Les pores sont indiqués par des flèches jaunes.

En effet, les pores sont plus petits (130 nm en moyenne) et plus nombreux en périphérie, alors qu'ils sont plus larges (autour de 200 nm) et en faible nombre au cœur.

1.2.2. Influence de la charge

La céramique YAG-P a été sélectionnée pour révéler l'influence de la charge sur les microstructures, car la transparence diminue lorsque la valeur de la charge augmente de 30 à 50 MPa et disparaît à 70 MPa (*Figure III-1*). La *Figure III-6* présente les images MEB en fonction de la charge appliquée.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

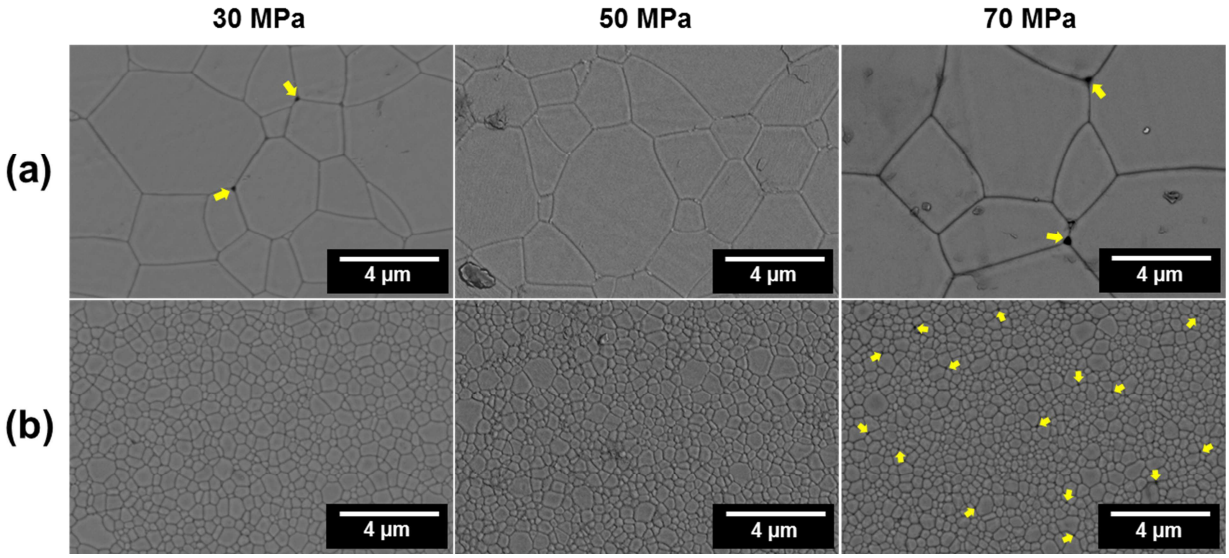


Figure III-6 : Images MEB des microstructures (a) en périphérie et (b) au cœur des surfaces des céramiques YAG-P frittées par SPS à 30, 50 et 70 MPa. Les pores sont indiqués par des flèches jaunes.

En périphérie, des pores sont présents aux points triples, sauf dans le cas de la céramique frittée sous 50 MPa. Ceci est en accord avec la *Figure III-1* où la couronne au bord est transparente pour cette valeur, tandis qu'elle est opaque « à longue distance » à 30 et 70 MPa. Au cœur, de nombreux pores de très petite taille (85 nm en moyenne) apparaissent aux points triples et nœuds quadruples pour une charge de 70 MPa, se traduisant par une opacité de la céramique YAG-P.

1.2.3. Corrélation caractéristiques physico-chimiques des poudres/microstructures des céramiques

Cette analyse microstructurale a pour objectif de mettre en évidence l'existence d'un lien étroit entre caractéristiques physico-chimiques des poudres de départ et qualité optique des céramiques consolidées. Parmi les 4 poudres étudiées, deux familles se distinguent par la voie de synthèse utilisée pour les produire et présentent des caractéristiques physico-chimiques différentes (taille et morphologie des particules, état d'agglomération, etc.), comme détaillé dans le *Chapitre II*. Ces caractéristiques jouent un rôle essentiel sur leurs comportements à la compaction et au frittage et par conséquent, sur la microstructure finale. L'analyse microstructurale a révélé que la porosité était le principal défaut pouvant induire des pertes de transmission dans les conditions de frittage utilisées dans cette étude. La porosité est dépendante de la charge, car cette dernière joue sur le réarrangement des particules, la densification et la croissance de grains [197-201], mais elle est également liée aux caractéristiques des poudres de départ.

Les microstructures hétérogènes entre le cœur et la périphérie obtenues pour les céramiques YAG-P (*Figure III-6*) pourraient être générées par la réactivité élevée au frittage de cette poudre, entraînant une croissance anormale de grains à la fin de la densification [202]. Ce phénomène se manifeste généralement en périphérie, entre les agglomérats larges, où les contraintes sont plus importantes, et est souvent accompagné de porosité. Toutefois, cette différence de microstructures entre le cœur et la périphérie n'apparaît pas sur les images MEB pour Er:YAG-P (*Figure III-4*) ; les grains sont plus fins et des pores résiduels sont présents dans les deux régions de l'échantillon. D'après la littérature, une poudre composée de fines particules sphériques peut donner un cru avec

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

des pores de petite taille et une densité élevée avant frittage [67, 71]. Les deux poudres issues de la voie pyrolyse suivent pourtant le même comportement à la compaction et au frittage (*Figure II-12 et 14*). Les différences, même faibles, observées lors de l'étude rhéologique des poudres (*Chapitre II - § 4.1.*), pourraient expliquer la divergence de microstructures avec YAG-P. En effet, il a été montré que la poudre YAG-P était plus cohésive que la poudre Er:YAG-P et que la quantité d'air échappée était plus importante, permettant l'obtention d'un cru homogène et favorable au frittage. Malgré une différence de microstructures pour YAG-P entre la périphérie et le cœur, la *Figure III-6* confirme l'absence de porosité au cœur de la céramique pour des charges de 30 et 50 MPa.

Des poudres grossières comme YAG-S et Er:YAG-S favorisent la présence de pores lors de la compaction pouvant stopper la croissance régulière des grains lors du frittage [68, 71, 200, 203]. Combinée à une distribution granulométrique large, la microstructure pourrait comprendre une large distribution de taille de pores et de larges pores inter-agglomérats difficilement éliminables lors du frittage [67]. L'imagerie MEB des céramiques frittées à partir des poudres issues de la voie sulfate a néanmoins révélé de légères différences de microstructures entre les deux poudres, notamment en termes de porosité qui était moins importante au cœur de la céramique Er:YAG-P (*Figure III-5*). En se rapportant aux caractéristiques des poudres de départ déterminées au cours du *Chapitre II,* il a été montré que la distribution était légèrement plus étroite pour Er:YAG-S (0,06-20 µm contre 0,09-80 µm), favorable à une meilleure densité du cru lors de la compaction et expliquant ainsi le nombre de pores inférieur pour cette céramique.

Des sensibilités différentes en fonction de la charge appliquée ont été observées, indiquant que les poudres ne présentent pas toutes le même comportement au frittage. La grande variabilité de l'aspect optique avec la charge appliquée pendant le frittage SPS des céramiques frittées à partir des poudres obtenues par pyrolyse peut notamment s'expliquer par une cinétique de densification rapide de YAG-P et Er:YAG-P, traduisant une aptitude au frittage élevée, liée à leur finesse et leur faible agglomération (*Figure II-1 et 2*).

2. Influence de l'environnement du procédé SPS sur l'aspect des céramiques

2.1. Aspect cœur-couronne des céramiques

Il a été mis en évidence que l'aspect cœur-couronne observé sur certaines céramiques (*Figure III-1*) était directement associé à des différences microstructurales, principalement liées à la porosité.

Ces hétérogénéités microstructurales peuvent avoir différentes origines, telles que des gradients de températures et/ou de contraintes potentiellement présents lors d'un frittage par SPS [10, 141, 161]. Dans le cas de $MgAl_2O_4$ transparents frittés par SPS, Wang *et al.* [142] ont également observé l'apparition d'un aspect cœur-couronne avec l'augmentation de la charge. Les auteurs ont attribué cet effet à une densité de dislocations plus importante pour des charges élevées, entraînant la formation de lacunes d'oxygène à l'origine d'une coloration grise. Dans ses travaux de thèse portant sur l'élaboration de SiC par la technique du SPS, Lanfant [204] a également observé un aspect cœur-couronne qu'il a attribué à la réaction entre SiC et l'oxygène présent à la surface des particules de la

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

poudre. Cette réaction serait favorisée par l'atmosphère sous vide du frittage. La périphérie de l'échantillon est plus exposée à l'effet du vide, les pressions partielles des produits gazeux étant maintenues à de très faibles valeurs. L'auteur explique alors la propagation de la réaction d'oxydation du SiC vers le centre de l'échantillon par la porosité ouverte, générant progressivement de nouvelles surfaces exposées au vide.

Comme discuté dans le *Chapitre I - § 3.2.1*, la simulation numérique des phénomènes thermiques, électriques et mécaniques du procédé SPS par la méthode des éléments finis est généralement utilisée, car elle permet d'évaluer les gradients de températures et de contraintes engendrés dans les matériaux frittés durant un essai SPS. Un modèle couplant les 3 phénomènes mis en jeu lors du frittage SPS d'un matériau conducteur tel que l'aluminium a été développé à l'ISL. Celui-ci tient compte de la nature du matériau et des caractéristiques de la poudre grâce au modèle de Cam-Clay modifié [205-207], permettant de prédire le comportement de la poudre lors du frittage. Des essais SPS préliminaires de compression en température sur le matériau sont nécessaires afin de déterminer les paramètres requis par le logiciel COMSOL Multyphysics® pour le modèle de Cam-Clay modifié. Les détails du modèle ont été publiés par Schwertz *et al.* [208].

Dans ces travaux de thèse, le modèle a été adapté à un matériau isolant tel que le YAG, dans le but de simuler la distribution en température et la répartition des contraintes dans l'échantillon dense. Les essais expérimentaux ont été réalisés avec la poudre YAG-S. Les résultats de ces essais, ainsi que les propriétés du YAG utilisées pour les calculs numériques sont fournis en *Annexe E*. La répartition des contraintes radiales obtenue pour chacune des 3 charges considérées est comparée à l'aspect visuel de la céramique YAG-S frittée sous 70 MPa (*Figure III-7*). Les résultats numériques sont donnés à l'état final du calcul, pour un échantillon supposé dense à 100 %.

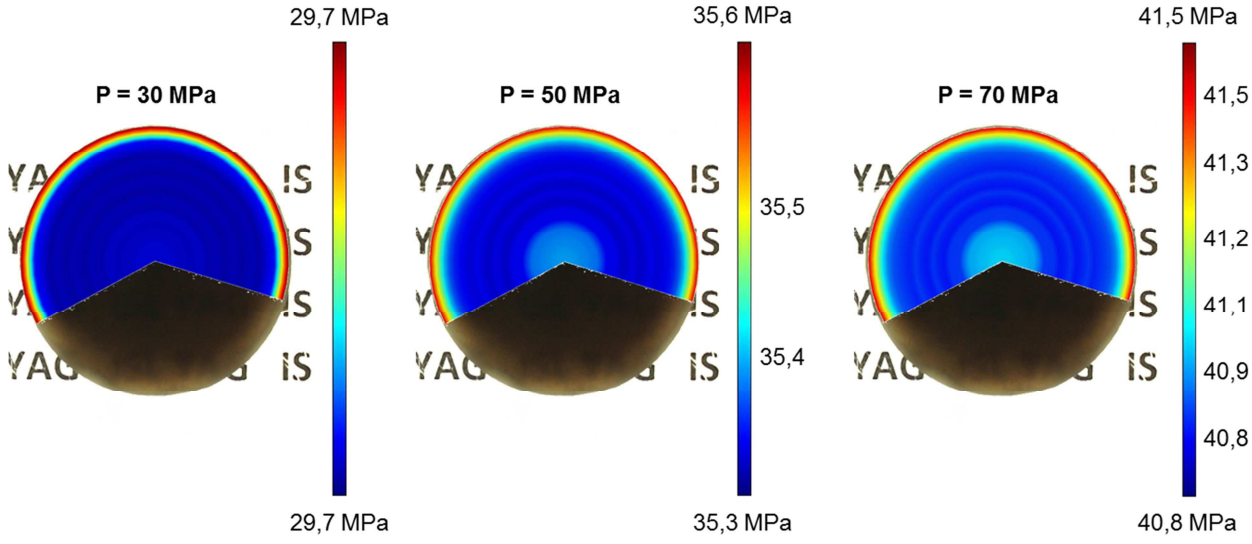


Figure III-7 : Simulation numérique de la répartition des contraintes radiales pour une céramique frittée par SPS, à partir de la poudre YAG-S, sous une charge de 30, 50 et 70 MPa. La répartition des contraintes est comparée à l'aspect visuel de la céramique YAG-S frittée sous 70 MPa.

La simulation révèle une répartition des contraintes radiales sous forme de cercles concentriques, identique, quelle que soit la pression appliquée. 3 zones centrale, intermédiaire et périphérique, respectivement représentées sur la *Figure III-7* par les couleurs bleu ciel, bleu foncé et

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

orange-rouge, ont été définies. Les contraintes les plus élevées apparaissent en périphérie et augmentent avec la charge SPS appliquée. Aucun gradient n'existe pour une pression de 30 MPa et un gradient très faible (< 2 MPa) se manifeste entre les zones pour 50 et 70 MPa. L'aspect visuel de la céramique YAG-S frittée sous 70 MPa est en accord avec la zone orange-rouge en périphérie, se traduisant par des bords clairs et légèrement translucides. La zone centrale bleu ciel n'apparaît pas à 30 MPa et est de plus en plus marquée lorsque la charge augmente. L'origine de cette zone est supposée être liée aux contraintes engendrées par le trou du piston sur l'échantillon, permettant de mesurer la température à l'aide du pyromètre au plus près de l'échantillon. Cette zone n'est pas observée expérimentalement sur la céramique YAG-S, mais elle apparaît pour les céramiques YAG-P et Er:YAG-P, notamment celles frittées sous une charge de 50 MPa (*Figure III-1*). Les simulations n'ayant pas été effectuées sur ces poudres, il est toutefois difficile de tirer des conclusions. Cela confirmerait tout de même les différences de comportement des poudres en fonction de la charge appliquée durant un cycle SPS, probablement liées à leur finesse et leur réactivité au frittage.

La *Figure III-8* présente la répartition de la température de la céramique YAG-S frittée sous différentes charges.

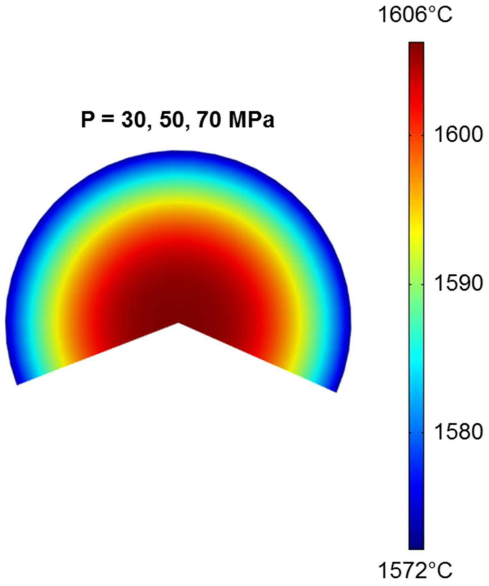


Figure III-8 : Simulation numérique de la répartition de la température pour une céramique frittée par SPS, à partir de la poudre YAG-S, sous une charge de 30, 50 et 70 MPa.

Les résultats numériques mettent en évidence que la température la plus élevée se situe au cœur de l'échantillon. Un gradient de température significatif de 34°C existerait entre le centre et la périphérie et serait identique, quelle que soit la charge appliquée. Toutefois, ce gradient ne semble pas être en accord avec l'analyse microstructurale puisqu'une température plus élevée au cœur aurait dû entraîner une taille de grains plus importante par rapport à la périphérie.

Le modèle utilisé pour prédire le comportement de la poudre au cours du frittage nécessite néanmoins certaines améliorations pour augmenter la précision des résultats. Les résistances de contact et les phénomènes de frottement doivent être pris en compte. Malgré la faible différence de contraintes obtenue entre les zones définies dans la *Figure III-7*, la répartition des contraintes radiales est tout de même en accord avec la qualité optique des céramiques frittées par SPS. De ce fait, l'hétérogénéité des microstructures observée entre le cœur et la couronne se traduisant par un

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

aspect cœur-couronne à l'échelle macroscopique, pourrait probablement être causée par un gradient de contraintes.

2.2. Coloration des céramiques

L'ensemble des céramiques présentées *Figure III-1* est caractérisé par une coloration grise-brune qui nuit à la qualité optique, car elle diminue les valeurs de transmission [209]. L'origine de cette coloration est discutée dans la littérature. Plusieurs hypothèses sont généralement avancées dont le plus souvent la contamination par le carbone provenant de l'outillage graphite d'une part et/ou la formation de lacunes d'oxygène dues à l'atmosphère déficitaire en oxygène (vide, argon) et réductrice (outillage graphite) lors du frittage d'autre part.

2.2.1. Outillage graphite

Les utilisateurs de la technologie SPS emploient majoritairement un outillage en graphite afin de consolider la poudre [43, 128, 135, 136, 210]. Ce matériau est particulièrement intéressant car il est stable chimiquement en température, présente un faible coefficient d'expansion thermique, ainsi qu'une conductivité électrique suffisante pour être traversé par un courant électrique et par conséquent, s'échauffer par effet Joule. Enfin, il présente une conductivité thermique permettant un transfert de chaleur direct au matériau à densifier et affiche une tenue mécanique élevée en compression comme en flexion à haute température (limitée à 80-100 MPa pour le grade 2333 de Mersen).

Il est néanmoins supposé dans la littérature que l'utilisation d'outils en graphite, notamment à haute température, puisse entraîner une contamination par le carbone de l'échantillon au cours du frittage, à l'origine d'une coloration grise des céramiques après consolidation [147-149, 211-213]. Les auteurs de différents travaux portant sur l'élaboration de céramiques polycristallines transparentes par SPS ont émis diverses hypothèses concernant le processus par lequel le carbone pouvait s'introduire dans les matériaux frittés.

Bernard-Granger *et al.* [148] ont supposé, après avoir observé du graphite en surface et au sein de spinelles, que la contamination du carbone proviendrait d'une atmosphère résiduelle riche en CO, générée à partir de l'outillage graphite durant les cycles SPS. D'après les auteurs, la pompe rotative qui génère le vide dans le système SPS et qui évacue les gaz de la chambre de traitement contient des gaz résiduels pouvant entraîner une atmosphère riche en CO_2. Cette dernière s'infiltrerait dans le matériau poreux au début du frittage et le CO_2 se transformerait en CO à pression élevée lors du rétrécissement des pores, se traduisant par une coloration brune foncée. Les particules de carbone précipiteraient ensuite dans le matériau par un mécanisme non élucidé. Meir *et al.* [147] ont suggéré que l'atmosphère riche en carbone dans le SPS, ainsi qu'un possible plasma favoriserait le dépôt de carbone, entraînant la précipitation du carbone au sein du système poreux de spinelles lors du frittage. Dans ce cas, la contamination se manifeste par des taches noires sur les céramiques frittées. Les auteurs ont proposé la réaction endothermique réversible (III-1) à l'origine des taches noires :

$$2CO(g) = C(s) + CO_2(g) \qquad \text{(III-1)}$$

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Bertrand *et al.* [213] se sont également basés sur cette hypothèse pour expliquer la présence de taches noires lors d'une étude de compréhension sur la contamination par le carbone dans les verres et vitrocéramiques tellurites frittés par SPS. Les auteurs ont suggéré que la réaction entre le carbone et l'oxygène résiduel apparaissait au cours de la chauffe et de la densification, lorsqu'un système de porosité ouverte était présent. Plus récemment, Morita *et al.* [211] ont étudié de manière plus complète l'origine de la coloration de spinelles à l'aide de la spectrométrie Raman. Les auteurs ont proposé que la contamination par le carbone ne serait pas causée par la diffusion solide. Pour de faibles vitesses de chauffe (≤ 10°C/min), des traces d'impuretés de CO_3^{2-} dans la poudre de départ resteraient sous forme de carbone vitreux et/ou d'oxyde de graphite dans la céramique. Les valeurs de transmission ont notamment pu être améliorées de 10 % en effectuant un pré-traitement thermique sous air à 1100°C pendant 1 h, permettant de réduire les impuretés minoritaires, et ainsi la coloration de spinelles frittés par SPS [212]. Une contamination supplémentaire par l'évaporation de la phase carbone issue du Papyex® et/ou de la matrice interviendrait également pour des vitesses de chauffe élevées (≥ 50°C/min) [211]. Le carbone gazeux, formé avec l'oxygène résiduel, pénètrerait dans le matériau à des températures inférieures à 1300°C par les canaux de pores ouverts, puis se condenserait dans les pores fermés durant la chauffe sous forme de carbone vitreux et/ou d'oxyde de graphite.

La seconde hypothèse permettant d'expliquer la coloration des céramiques est associée à la formation de lacunes d'oxygène. Celles-ci présentent deux origines, liées à l'atmosphère utilisée au cours du frittage, qui seront discutées dans le paragraphe suivant.

2.2.2. Atmosphère

D'après Guillon *et al.* [214] rapportant les mécanismes et les développements des technologies FAST/SPS, la composition de l'atmosphère de frittage et les pressions partielles de ses constituants auraient un effet sur les défauts de structure et la diffusivité dans le matériau à densifier, pouvant affecter les cinétiques de densification, la croissance de grains, la stabilité phasique, le nombre d'oxydation et la stœchiométrie.

Le frittage, qu'il soit naturel ou sous charge (SPS/HP), est le plus souvent réalisé sous vide [128, 215-219]. Lorsqu'un outillage en graphite est utilisé comme dans le cas de ces travaux de thèse, une réaction avec l'oxygène présent dans le matériau peut survenir au-dessus de 600°C, entraînant une diminution de la pression partielle en oxygène dans la chambre et dans l'outillage [214]. La formation de CO, par la réaction avec l'oxygène ou la réaction avec des oxydes du matériau dans la matrice en graphite, peut favoriser une atmosphère réductrice et un important transport en phase gazeuse peut intervenir entre l'échantillon et la matrice, tant que la porosité ouverte existe. Aussi, ces mécanismes peuvent mener à une réduction des oxydes ou même à une précipitation du carbone dans l'échantillon.

Dans le cas des céramiques transparentes, une coloration grise foncée des échantillons a été attribuée dans la littérature, à la formation de lacunes d'oxygène. Ces lacunes, créées par une atmosphère appauvrie en oxygène lors du frittage, ont pour effet de diminuer la transmission optique [43, 140, 143-145]. La formation des lacunes d'oxygène par une réaction de réduction s'écrit de la manière suivante selon la notation de Kröger-Vink [165] :

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

$$O_O^X \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \quad \text{(III-2)}$$

La formation de ces lacunes serait amplifiée par le frittage avec un outillage en graphite due à la réaction entre le carbone et l'oxygène selon l'équation (III-3) [58] :

$$C + O_O^X \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + CO(g) \quad \text{(III-3)}$$

En revanche, si un très grand nombre d'études suggèrent que les lacunes d'oxygène contribuent à la coloration des céramiques transparentes, très peu ont réussi à le démontrer. Récemment, Attia *et al.* [220] ont rapporté leur rôle sur la coloration de céramiques Y_2O_3 élaborées par SPS. En utilisant une source de rayons X avec un filtre Cu, les auteurs ont observé une coloration rougeâtre sur les céramiques frittées sous cette irradiation. La coloration est réversible et peut être éliminée par traitement du matériau consolidé sous oxygène à haute température ou par irradiation à une longueur d'onde de radiation appropriée. Elle a été attribuée aux centres colorés formés durant le frittage SPS. Des analyses chimiques ont permis aux auteurs d'exclure des effets de contamination, suggérant ainsi un épuisement en oxygène relié à la formation de lacunes d'oxygène. Les centres colorés, caractérisés par de forts coefficients d'absorption, seraient générés par l'association des électrons libres avec les lacunes suivant les équations (III-4) et (III-5), en utilisant la notation de Kröger-Vink [144] :

$$V_O^{\bullet\bullet} + e' \rightarrow V_O^{\bullet}\ (F^+) \quad \text{(III-4)}$$

$$V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \rightarrow V_O^X\ (F^-) \quad \text{(III-5)}$$

Une non-stœchiométrie en oxygène a également été mise en évidence par Alaniz *et al.* [221]. Les auteurs ont attribué l'absorption de leurs échantillons de zircones dans le domaine du visible à la formation de centres colorés. Morita *et al.* [211] ont rapporté que les centres colorés liés aux lacunes d'oxygène contribueraient aussi à la coloration, en plus de la contamination par le carbone. Les auteurs ont mis en évidence les lacunes à l'aide de la spectrométrie par résonance de spin électronique et ont conclu que leur formation n'était pas reliée à l'atmosphère, mais plutôt aux défauts externes générés par le mouvement des dislocations pendant la chauffe rapide sous charge.

Dans le cadre des travaux de cette thèse portant sur le développement d'une céramique oxyde comme le YAG, une différence de composition phasique a été mise en évidence en fonction de l'atmosphère du traitement thermique appliqué. La *Figure III-3*, représentant les diffractogrammes RX des céramiques YAG-P, Er:YAG-P, YAG-S et Er:YAG-S consolidées sous vide par SPS, a révélé l'obtention de la seule phase YAG après frittage, pour toutes les poudres considérées. En revanche, la phase YAP a encore été observée pour les poudres issues de la voie sulfate, après une calcination des poudres sous air à 1600°C (*Figure II-5*). Wang *et al.* [187] ont montré que le type de chauffage (thermique par radiation ou par effet Joule, électrique par un courant continu pulsé), combiné à l'atmosphère de frittage, influençaient l'évolution des phases, notamment la voie par laquelle la phase YAG était obtenue. Il semble donc possible que l'application d'un courant lors du traitement SPS, entraînant un chauffage rapide, associé à une atmosphère appauvrie en oxygène, aient pu favoriser la formation de la phase YAG. Enfin, l'effet de la charge appliquée au cours du

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

frittage SPS est également à considérer. La charge se traduit par un apport d'énergie facilitant le contact entre les particules et pouvant favoriser les réactions du système.

2.2.3. Origine de la coloration

2.2.3.1. Influence des post-traitements sur la coloration

2.2.3.1.a. Recuit sous air

Des traitements thermiques peuvent être appliqués après frittage, afin de réduire, voire éliminer, la coloration brune-grise souvent observée pour les céramiques transparentes et ainsi, améliorer la transmission. Le traitement le plus répandu et utilisé dans la quasi-totalité des études pour réduire ou éliminer cette coloration est le recuit sous air, dont le but est de supprimer les lacunes en comblant le déficit d'oxygène [69, 222-224]. Ce traitement à haute température peut également permettre d'éliminer la pollution par le carbone. Un recuit semble donc indispensable à l'obtention de céramiques polycristallines transparentes élaborées en atmosphère réductrice pour atteindre une qualité optique élevée.

Dans ces travaux de thèse, un recuit sous air a été appliqué sur les céramiques frittées par SPS à partir des poudres obtenues par les voies pyrolyse et sulfate et sous différentes charges. Les conditions du traitement thermique ont été définies en considérant les conditions d'élaboration (température de frittage) et à partir des données de la littérature [135, 182, 184, 225]. La majorité des études, quelque soit le procédé de frittage employé, utilise une température de 200-300°C inférieure à la température de frittage afin de limiter la croissance granulaire avec un temps de maintien pouvant varier entre 1 et 20 h. Le recuit sous air a donc été effectué à 1400°C pendant 1 h et les résultats obtenus sont présentés *Figure III-9*.

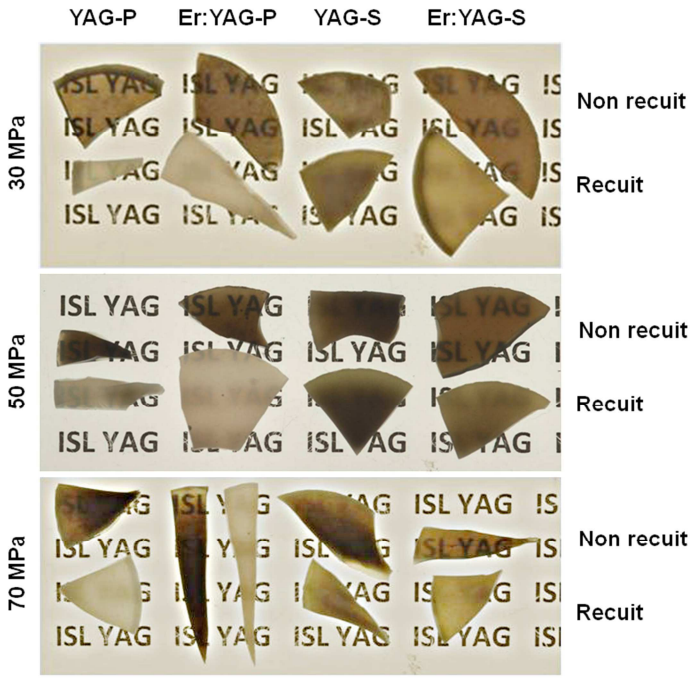


Figure III-9 : Comparaison des céramiques frittées par SPS à partir des poudres obtenues par les voies pyrolyse et sulfate et sous différentes charges, avant recuit et après recuit sous air (1400°C – 1 h).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Après recuit, la coloration brune-grise des céramiques YAG-P et Er:YAG-P frittées sous 30 MPa disparaît complètement, pour laisser place à une couleur blanche ; en revanche le recuit semble avoir moins d'effet sur les céramiques obtenues à partir de la voie sulfate, notamment pour YAG-S. La tendance est la même pour les échantillons frittés sous des charges SPS de 50 et 70 MPa. La *Figure II-13* a montré que le comportement au frittage des poudres était différent ; les températures de début de densification pour YAG-S et Er:YAG-S sont plus faibles de 5 à 40°C et celles de fin, plus élevées de 30 à 80°C (*Tableau II-5*). La cinétique de densification est également plus lente pour ces poudres. De ce fait, la température optimale du recuit devrait probablement être adaptée en fonction des cas. La présence d'impuretés, et notamment le soufre dans les poudres obtenues par la voie sulfate, pourrait également jouer sur l'efficacité du recuit, car elles peuvent affecter la mobilité des joints de grains et le transport de masse [93, 226, 227]. D'après les résultats présentés dans le *Chapitre II*, la poudre YAG-S présente une teneur en S largement supérieure aux autres poudres. Il est probable que l'espèce gazeuse SO_2, formée à partir de la décomposition des ions sulfate à la surface des particules, pourrait être piégée dans la porosité fermée et inhiberait l'action du traitement thermique.

Suite au recuit, si la coloration des échantillons est devenue blanche, notamment pour les céramiques frittées à partir des poudres obtenues par la voie pyrolyse, la qualité optique s'est, quant à elle, nettement dégradée pour tous les échantillons. Zhang *et al.* [145] ont également observé qu'un recuit sous air de zircones translucides conduisait à une diminution des valeurs de transmission. Ces auteurs ainsi que ceux d'autres travaux [146, 228, 229] traitant de l'effet d'un recuit sur la qualité optique de céramiques transparentes ont attribué ce phénomène à une coalescence des lacunes d'oxygène entraînant le développement de pores, à l'origine de cet aspect blanc laiteux. Ce dernier est lié aux phénomènes de diffusion provoqués par la formation de ces pores, comme dans le cas de ces travaux de thèse.

2.2.3.1.b. Post-traitement par HIP et combinaison recuit sous air/HIP

Après le recuit sous air présenté *Figure III-9*, un post-traitement par HIP sous argon (Ar) a été réalisé sur les échantillons, sous une pression maximale de 190 MPa, à 1400°C pendant 15 h. Benameur [230] a notamment montré qu'un traitement HIP sur des spinelles frittés naturellement permettait de réduire la taille des pores de 69 à 55 nm et la porosité résiduelle de 0,0450 à 0,0087 %, en augmentant le temps de 1 et 5 h. L'auteur a révélé qu'un palier de 15 h entraînait une absence totale de porosité.

L'influence d'une séquence de post-traitements « recuit + HIP » a été étudiée sur les échantillons frittées par SPS (*Figure III-10*). Ces derniers ont été comparés avec les céramiques frittées par SPS suivi d'un post-traitement par HIP et celles non post-traitées.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

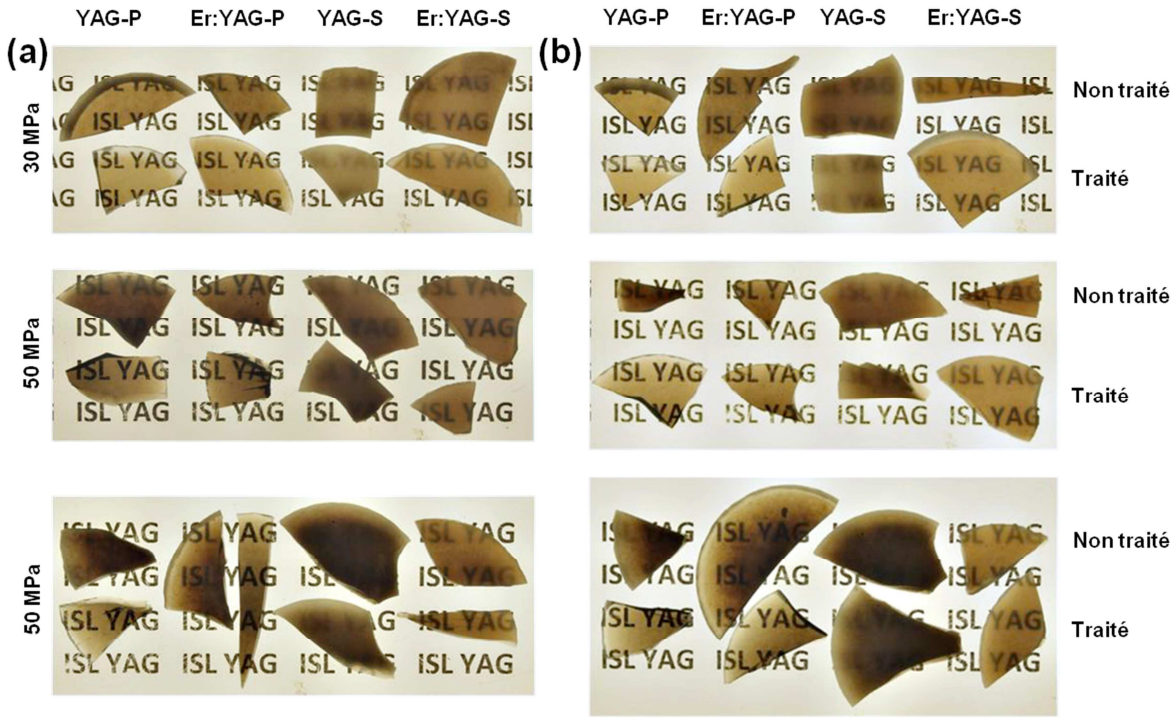


Figure III-10 : Comparaison des céramiques frittées par SPS, à partir des poudres obtenues par les voies pyrolyse et sulfate, et sous différentes charges (a) après HIP sous Ar (1400°C – 15 h – 190 MPa) et (b) après recuit sous air (1400°C – 1 h) + HIP (1400°C – 15 h – 190 MPa).

De manière générale, il apparaît que le post-traitement par HIP permet d'améliorer légèrement la transparence et de diminuer la coloration grise-brune des céramiques frittées à partir des poudres obtenues par voie pyrolyse. Toutefois, l'effet est nettement plus significatif pour YAG-P, consolidé sous 30 MPa. La couronne, opaque et sombre par rapport au cœur, est devenue transparente et claire alors que le centre s'est lui légèrement éclairci.

Une analyse par imagerie MEB de la couronne de la céramique YAG-P et du cœur de la céramique Er:YAG-P consolidée sous 30 MPa par SPS avant et après post-traitement par HIP a été réalisée (*Figure III-11*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

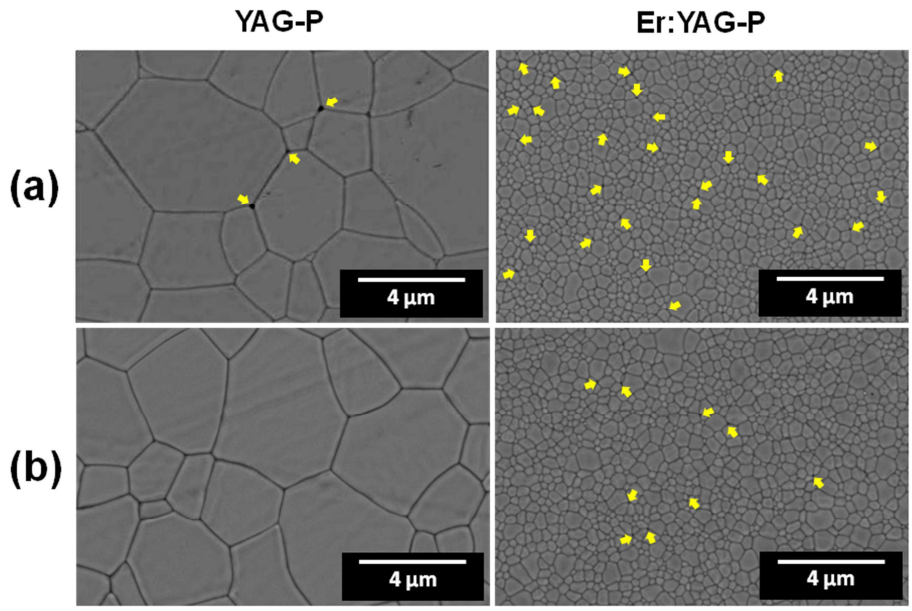


Figure III-11 : Images MEB des microstructures des céramiques YAG-P en périphérie et Er:YAG-P au cœur, frittées par SPS à 30 MPa, (a) avant et (b) après post-traitement par HIP. Les pores sont indiqués par des flèches jaunes.

La *Figure III-11* met en évidence la disparition des pores aux points triples après post-traitement par HIP pour la céramique YAG-P et une diminution de la porosité résiduelle pour Er:YAG-P. Cette analyse est en accord avec les observations de la *Figure III-10* ; la couronne opaque pour YAG-P est devenue transparente et la qualité optique pour Er:YAG-P s'est légèrement améliorée. L'impact de la HIP n'est pas aussi marqué sur YAG-S et Er:YAG-S ; les céramiques sont légèrement plus claires, mais la qualité optique n'est pas améliorée. Ces observations sont similaires, quelle que soit la charge appliquée. Les microstructures de la céramique YAG-S avant et après HIP sont présentées *Figure III-12*. De larges pores intergranulaires sont présents dans la microstructure après le post-traitement, ce qui explique la faible qualité optique de cet échantillon. Le post-traitement par HIP n'est donc pas efficace ou les conditions du traitement ne sont pas adaptées pour les céramiques obtenues à partir des poudres synthétisées par la voie sulfate, car il ne semble pas permettre de supprimer les larges pores intergranulaires présents dans les microstructures après SPS.

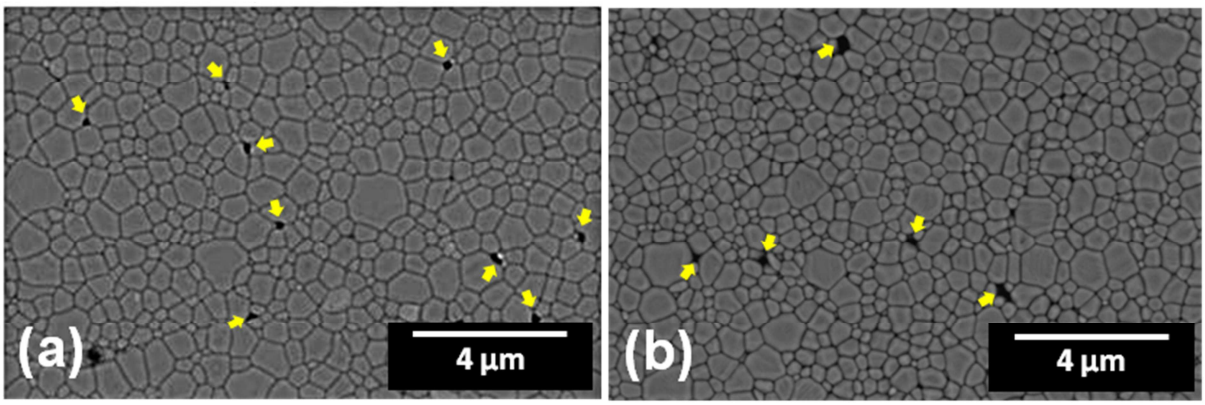


Figure III-12 : Images MEB des microstructures au cœur des céramiques frittées par SPS à 30 MPa, à partir de la poudre YAG-S, avec (a) avant et (b) après post-traitement par HIP. Les pores sont indiqués par des flèches jaunes.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

La *Figure III-10* révèle également que l'aspect des céramiques est le même après HIP et après recuit + HIP, indépendamment de la poudre et de la charge SPS. L'effet du recuit sous air semble donc négligeable par rapport au post-traitement par HIP. La coloration grise-brune éliminée après recuit est à nouveau observée suite au post-traitement par HIP, alors que ce dernier a été réalisé sous atmosphère neutre (Ar) et dans un four Mo. Il est supposé que la coloration grise-brune soit réapparue de par la combinaison d'une atmosphère résiduelle en oxygène et la présence de résidus de Papyex® sur les échantillons créant une atmosphère réductrice.

2.2.3.1.c. Recuit sous air/HIP/recuit sous air

Les échantillons ayant subi les deux post-traitements « recuit + HIP » successifs ont été recuits sous air une seconde fois, dans le but d'éliminer la coloration occasionnée par le traitement HIP. Néanmoins, la température du second recuit a été diminuée par rapport au premier en se basant sur les travaux de Zhang *et al.* [89] portant sur l'élaboration de céramiques transparentes Nd:YAG. Après un recuit sous air à 1450°C et un traitement HIP sous Ar à 1700°C, les auteurs ont montré, pour des températures du second recuit comprises entre 1250 et 1450°C, que des températures trop élevées se traduisaient par un effet négatif via l'expansion de petits pores intergranulaires résiduels restant après le traitement HIP.

Les échantillons présentés *Figure III-9* ayant été traités à 1400°C pour le premier recuit, une température de 1200°C a été sélectionnée pour le second avec un temps de maintien de 20 h (*Figure III-13*).

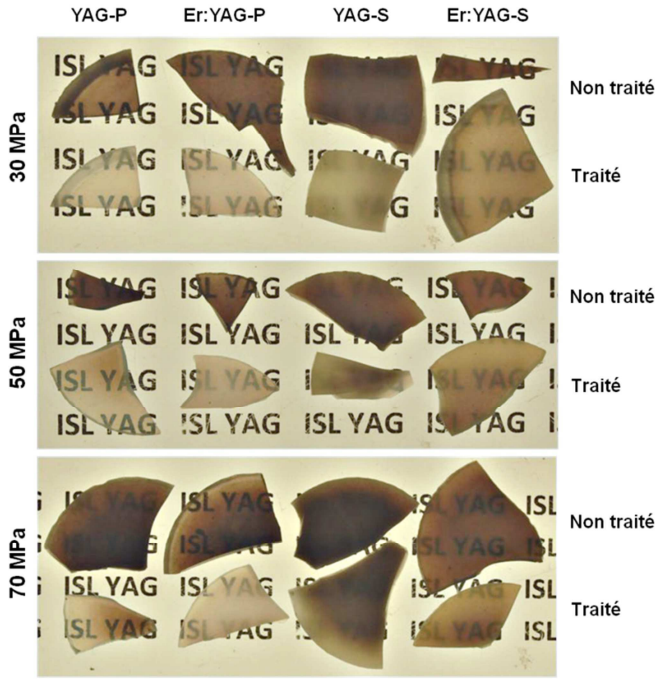


Figure III-13 : Comparaison des céramiques frittées par SPS, à partir des poudres obtenues par les voies pyrolyse et sulfate, et sous différentes charges avant post-traitements et après recuit sous air (1400°C – 1 h) + HIP sous Ar (1400°C – 15 h – 190 MPa) + recuit sous air (1200°C – 20 h).

Après la séquence « recuit + HIP + recuit », la tendance est similaire à celle observée après le premier recuit ; la coloration a disparu quasi-totalement pour les céramiques YAG-P et Er:YAG-P et

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

est seulement réduite pour YAG-S et Er:YAG-S, quelle que soit la charge appliquée durant le frittage SPS. Cependant, ce second recuit à plus basse température semble permettre de conserver la qualité optique obtenue après recuit + HIP. En comparaison avec la *Figure III-9*, la transparence est améliorée pour tous les échantillons, quelle que soit la méthode de synthèse de la poudre.

Le second recuit permettrait d'améliorer la transparence, tout en éliminant la coloration. Une optimisation des conditions de post-traitements, recuit et HIP, en termes de température et temps de maintien, ainsi que du nombre de cycles, pourrait permettre d'améliorer encore la qualité optique des céramiques, en éliminant totalement la coloration. Zhang *et al.* [224] ont notamment montré, sur des poudres Nd:YAG consolidées par frittage naturel à 1750°C sous vide, qu'un recuit sous air entre 1250 et 1450°C permettait d'augmenter la transmission grâce à une forte diminution de la concentration des lacunes d'oxygène, alors que la tendance serait inversée de 1450 à 1500°C en raison du développement de la porosité, lorsque des lacunes, présentes en fortes concentrations, coalescent à haute température.

2.2.3.1.d. Effet des post-traitements sur la structure des céramiques

Une étude spectrométrique a été réalisée afin d'identifier les modifications de structure au sein des céramiques YAG en fonction des différents post-traitements appliqués. Dans un premier temps, des analyses par spectrométrie Raman ont été conduites dans le but d'identifier les groupements présents dans le matériau. Cette technique permet également de mettre en évidence la présence, ou non, de carbone due à une éventuelle contamination et son évolution en fonction des post-traitements. Les spectres obtenus pour la céramique YAG-P frittée par SPS sous 50 MPa par exemple sont présentés *Figure III-14* en fonction des différents post-traitements appliqués. Les mesures ont été réalisées en utilisant des lasers avec une longueur d'onde dans le rouge (λ = 632 nm) et le vert (λ = 514 nm). Le spectre d'un monocristal de YAG non dopé est également ajouté à titre de comparaison.

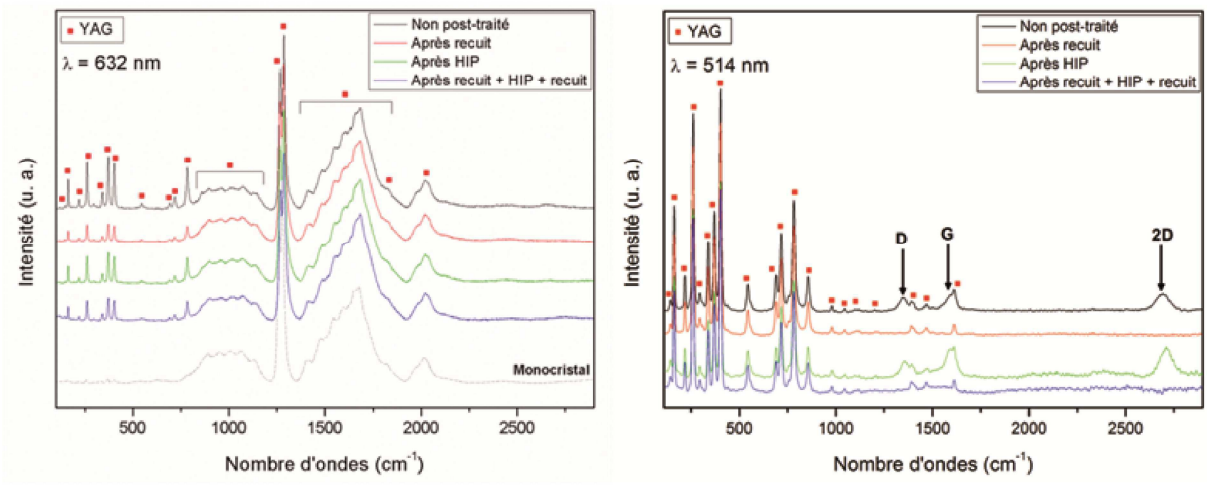


Figure III-14 : Spectres Raman de la céramique YAG-P frittée par SPS sous 50 MPa, en fonction des différents post-traitements, en utilisant à gauche un laser rouge (λ = 632 nm) et à droite un laser vert (λ = 514 nm). Le spectre Raman d'un monocristal de YAG est représenté à gauche.

Les résultats présentés *Figure III-14* montrent des spectres Raman différents en fonction du laser utilisé pour la mesure. Pour une longueur d'onde de 632 nm, les bandes aux nombres d'ondes

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

< 800 cm^{-1} sont de faible intensité, tandis qu'elles sont les plus intenses pour une longueur d'onde de 514 nm. Dans le premier cas, la double bande principale à 1260 et 1280 cm^{-1}, ainsi que les larges bandes centrées à 1000, 1650 et 2015 cm^{-1} observées pour les céramiques, sont attribuées au YAG en se basant sur le spectre du monocristal. Dans le second cas, les bandes à 162, 218, 259, 293, 338, 368, 400, 543, 689, 715 et 780 cm^{-1} sont également attribués au YAG en se référant à la littérature [51, 231, 232]. Certaines de ces bandes apparaissent pour le monocristal de YAG non dopé mais avec une très faible intensité. Les principales bandes du carbone sont les bandes D, G et 2D, apparaissant respectivement autour de 1360, 1580 et 2730 cm^{-1} [233]. Celles-ci sont mises en évidence sur le spectre Raman pour λ = 514 nm à 1345, 1590 et 2700 cm^{-1} pour la céramique non post-traitée et celle post-traitée par HIP, alors qu'elles ne sont pas observées pour λ = 632 nm. Les bandes du C n'apparaissent pas lorsque l'échantillon a subi un recuit sous air ou une séquence de post-traitements « recuit + HIP + recuit » successifs.

Des différences significatives entre les spectres, notamment pour λ = 632 nm, peuvent également être soulignées au niveau de l'intensité des bandes aux nombres d'ondes inférieurs à 800 cm^{-1}. Elles correspondent aux modes de haute énergie liés aux modes de vibration du cristal d'après Lukowiak *et al.* [231]. Ces auteurs attribuent ces variations à de faibles changements dans la structure locale de la céramique et à la présence de défauts engendrés dans leur cas, par la forte pression (entre 2 et 8 GPa) appliquée lors d'un frittage par pressage à chaud.

Dans ces travaux de thèse, l'intensité relative de ces bandes diminue suite à un recuit, un post-traitement par HIP et une combinaison des deux, mais la tendance est plus marquée pour l'échantillon recuit sous air. D'après l'expression (III-6) de l'intensité des modes de vibration en Raman, I_{stokes}, celle-ci est directement proportionnelle au nombre de molécules N [234].

$$I_{stokes} = kNI\frac{(\nu_0 - \nu_v)^4}{\nu_v(1 - exp\frac{-hc\nu_v}{kT})}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_v}\right)^2_{Q_v=0} \quad \text{(III-6)}$$

Avec : k : constante

N : nombre de molécules contribuant au rayonnement diffusé

I : intensité du rayonnement diffusant

ν_0 : nombre d'onde du laser excitateur

ν_v : nombre d'onde de la vibration

$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_v}\right)^2_{Q_v=0}$: section efficace Raman

Si les intensités relatives des bandes changent, les ratios des groupements en présence changent également. Chen *et al.* [235] ont déterminé deux familles en fonction du nombre d'ondes : les modes de vibrations des ions Y^{3+} < 450 cm^{-1} et les modes liés au tétraèdre (AlO_4) > 450 cm^{-1}. De ce fait, les différences d'intensités des bandes inférieures à 800 cm^{-1} observées *Figure III-14*, pourraient être attribuées à des modifications au niveau de la structure du YAG.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Des analyses par spectrométrie infrarouge (IR) ont été effectuées en complément de la spectrométrie Raman, afin de déterminer les différents types de liaisons dans le matériau. Les spectres IR obtenus entre 525 et 850 cm^{-1} pour la céramique YAG-P frittée par SPS à 50 MPa, après recuit sous air et après HIP sont présentés *Figure III-15*.

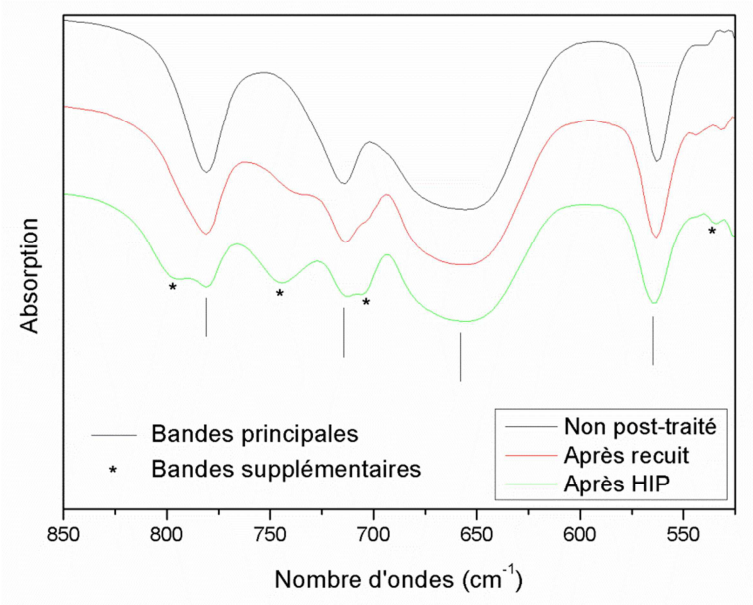


Figure III-15 : Spectres infrarouge (IR) de la céramique YAG-P frittée par SPS sous 50 MPa, après recuit sous air et après HIP entre 525 et 850 cm^{-1}.

L'analyse IR a été focalisée sur les faibles nombres d'ondes, correspondant aux vibrations caractéristiques métal-oxygène de la structure YAG [236]. 4 bandes principales sont communes entre l'échantillon non post-traité, après recuit et après HIP, soit 781, 714, 656 et 563 cm^{-1}. Ces bandes sont caractéristiques des vibrations Y-O et Al-O [231, 237]. La céramique frittée puis post-traitée par HIP, présente quatre bandes supplémentaires à 796, 744, 706 et 535 cm^{-1}. Celles-ci sont nettement moins marquées pour les échantillons frittés puis recuits sous air, mais tout de même identifiables sous forme d'épaulements. Dans sa thèse, Marlot [10] attribue les bandes à 740 et 810 cm^{-1} aux vibrations de l'octaèdre (AlO_6) et celles à 700, 590 et 530 cm^{-1} aux liaisons Y-O pour une poudre YAG synthétisée par co-précipitation puis calcinée à 1100°C. L'apparition de ces bandes indique donc que les post-traitements pourraient modifier la structure du YAG. L'effet de la HIP semble être beaucoup plus significatif qu'un recuit sous air, ce qui pourrait être lié à l'application d'une pression isostatique élevée (190 MPa) lors du post-traitement par HIP [231].

La spectrométrie Raman a révélé la présence de carbone dans la céramique frittée par SPS et celle post-traitée par HIP, et également le fait que le recuit sous air permet d'éliminer la contamination par le carbone. Une diminution des intensités des bandes liées aux ions Y^{3+} et tétraèdre (AlO_4) après post-traitements a également été observée. De même, la spectrométrie IR a révélé l'apparition de bandes supplémentaires après HIP et recuit sous air associées aux liaisons Y-O et aux vibrations de l'octaèdre (AlO_6). La combinaison des deux techniques laisse donc supposer que les post-traitements ont un impact sur la structure du YAG. Néanmoins, un traitement plus approfondi des spectres Raman est nécessaire pour établir un éventuel lien avec les mouvements des lacunes d'oxygène et à la porosité dans les céramiques. Les *Figure III-9, 10 et 13* ont montré qu'un

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

recuit sous air permettait d'éliminer la coloration, tandis qu'un post-traitement par HIP n'avait pas d'effet sur celle-ci. Ce dernier a même provoqué la réapparition de la coloration grise-brune lorsqu'il était appliqué après le recuit. Le post-traitement par HIP ne pouvant pas entraîner un apport de C, il semblerait que la coloration soit plutôt liée à la présence de lacunes d'oxygène.

2.2.3.2. Influence des paramètres SPS sur la coloration

2.2.3.2.a. Température de frittage et vitesse de chauffe

Morita *et al.* [211] ont avancé que la coloration de céramiques $MgAl_2O_4$ transparentes était liée à une contribution des lacunes d'oxygène, associée à la présence de carbone provenant du Papyex® et de la matrice graphite lors de traitements SPS. Les auteurs ont également montré que cette coloration était dépendante des conditions de frittage par SPS et plus particulièrement, que des vitesses ≥ 50°C/min favorisaient l'évaporation de la phase carbone qui pénétrerait dans le matériau à travers les canaux de la porosité ouverte. De plus, le taux de déformation augmenterait avec la vitesse de chauffe, induisant une augmentation de la concentration des centres colorés par un mouvement des dislocations [211]. En revanche, cette concentration diminuerait avec la température de frittage de par la diminution des lacunes d'oxygène contenues dans les céramiques. Dans ces travaux de thèse, l'influence de la température de frittage et de la vitesse de chauffe sur la coloration n'a pas été étudiée.

2.2.3.2.b. Temps de maintien

Les céramiques ayant été frittées sans temps de maintien jusque-là, l'effet d'un palier à la température maximale a été considéré. Plus particulièrement, un palier de 2 h, après un traitement thermique à 1300°C en utilisant une vitesse de chauffe de 100°C/min, a été appliqué à la céramique YAG-P dans le but d'observer son influence sur la coloration. La *Figure III-16* présente les spectres Raman en différentes zones de l'échantillon, obtenus avec un laser de longueur d'onde de 632 nm.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

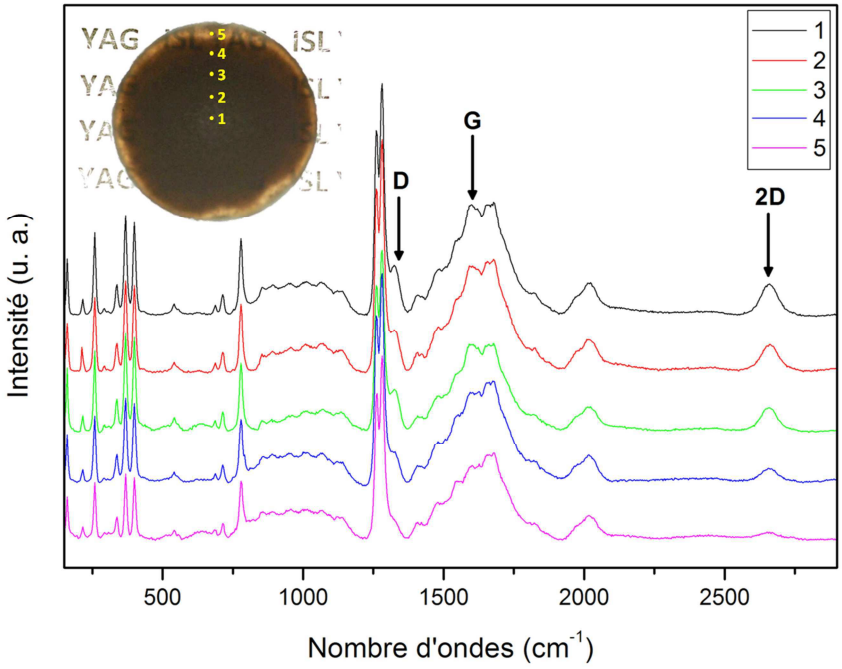


Figure III-16 : Photographie de la céramique YAG-P frittée par SPS à 1300°C, avec une vitesse de chauffe de 100°C/min, un palier de 2 h sous une charge de 50 MPa, ainsi que les spectres Raman pour différentes zones de l'échantillon, obtenus en utilisant un laser rouge (λ = 632 nm).

Après 2 h de palier à 1300°C, la céramique YAG-P apparaît avec une coloration grise-brune et un aspect cœur-couronne ; le centre est sombre et opaque alors que la périphérie est plus claire et transparente. Des mesures par spectrométrie Raman ont été effectuées du centre vers le bord de l'échantillon. Malgré l'utilisation d'un laser rouge (λ = 632 nm), les résultats révèlent la présence de trois bandes supplémentaires à 1330, 1600 et 2650 cm^{-1}, indépendamment de la zone mesurée, par rapport à celles du YAG, respectivement attribuées aux bandes D, G et 2D caractéristiques du carbone [236, 238]. Leurs intensités relatives diminuent progressivement du cœur vers le bord jusqu'à quasiment disparaître. Bien qu'une couronne transparente et légèrement moins colorée soit observée en périphérie (position 5), la coloration et la transparence sont identiques du centre vers le bord (position 1 vers 4). La diminution des intensités relatives des pics de C ne semble donc pas avoir de lien avec la coloration de la céramique.

Pour confirmer l'hypothèse selon laquelle le C n'est pas à l'origine de la coloration grise-brune, un recuit sous air pendant 1 h à 1100°C, soit une température 200°C inférieure à celle de frittage, a été appliqué sur la céramique de la *Figure III-16*. Les photographies des échantillons recuit et non recuit sont présentées *Figure III-17* avec les spectres Raman (laser λ = 632 nm) correspondants, en se focalisant sur la gamme de 1220 et 2900 cm^{-1} afin de suivre l'évolution des bandes du C.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

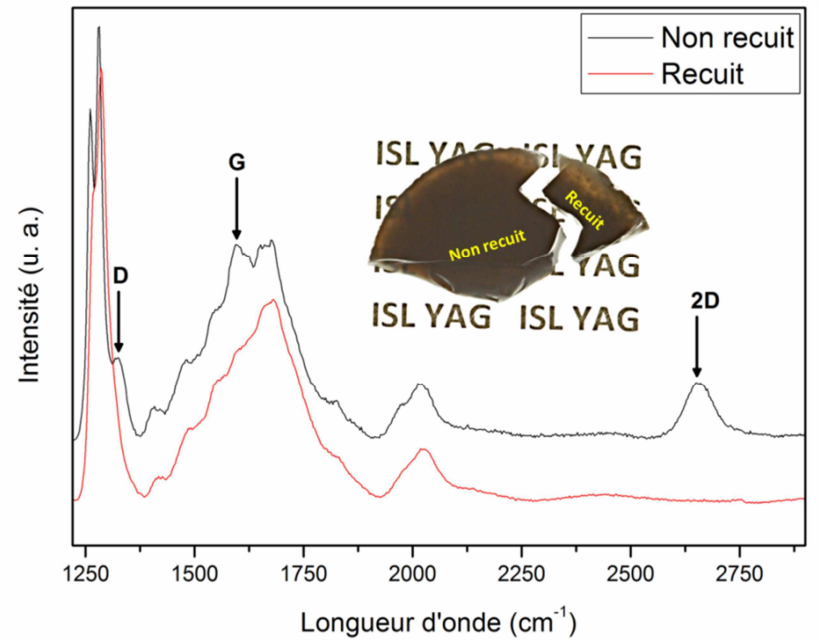


Figure III-17 : Comparaison des spectres Raman de la céramique YAG-P frittée par SPS, avant et après recuit sous air à 1100°C pendant 1 h, obtenus en utilisant un laser rouge (λ = 632 nm).

Les mesures par spectrométrie Raman révèlent la disparition des bandes D, G et 2D attribuées au C pour le spectre de l'échantillon recuit, respectivement à 1330, 1600 et 2650 cm^{-1}, tandis que la coloration grise-brune est encore présente. Cette dernière ne serait donc pas liée à la contamination par le carbone, mais plutôt aux lacunes d'oxygène. Une conclusion similaire a été établie par Langer *et al.* [239] en comparant le comportement d'une céramique Y_2O_3 stabilisée à la zircone frittée par HP et FAST. Les auteurs ont montré par des mesures SIMS, que la diffusion du C était limitée dans l'échantillon, apparaissant seulement en surface pour les deux méthodes de frittage. Cela indiquerait que la diffusion du C serait thermique et que le courant électrique n'avait pas d'effet. Les auteurs ont donc supposé que l'atmosphère réductrice des procédés HP et FAST était à l'origine de la formation de lacunes d'oxygène affectant la coloration des céramiques.

Il est à souligner que les conditions de recuit sous air utilisées *Figure III-17* n'étaient pas optimales pour éliminer les lacunes d'oxygène. Des essais complémentaires, non présentés ici, ont montré qu'un palier de 20 h à 1100°C permettait de réduire légèrement la coloration grise-brune et qu'un traitement thermique à 1400°C pendant 1 h permettait d'éliminer complètement la coloration.

2.2.3.2.c. Origine du carbone

Une analyse par spectrométrie Raman de la céramique YAG-P frittée par SPS à 100°C/min jusqu'à 1300°C avec un palier de 2 h, a permis de mettre en évidence une contamination par le carbone diminuant progressivement du centre vers le bord de l'échantillon. Pour déterminer l'origine du carbone, des morceaux de graphite de l'outillage SPS et du Papyex® ont été analysés par spectrométrie Raman en utilisant un laser de longueur d'onde de 632 nm. La *Figure III-18* compare leurs bandes du C avec celles identifiées dans la céramique YAG-P frittée par SPS.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

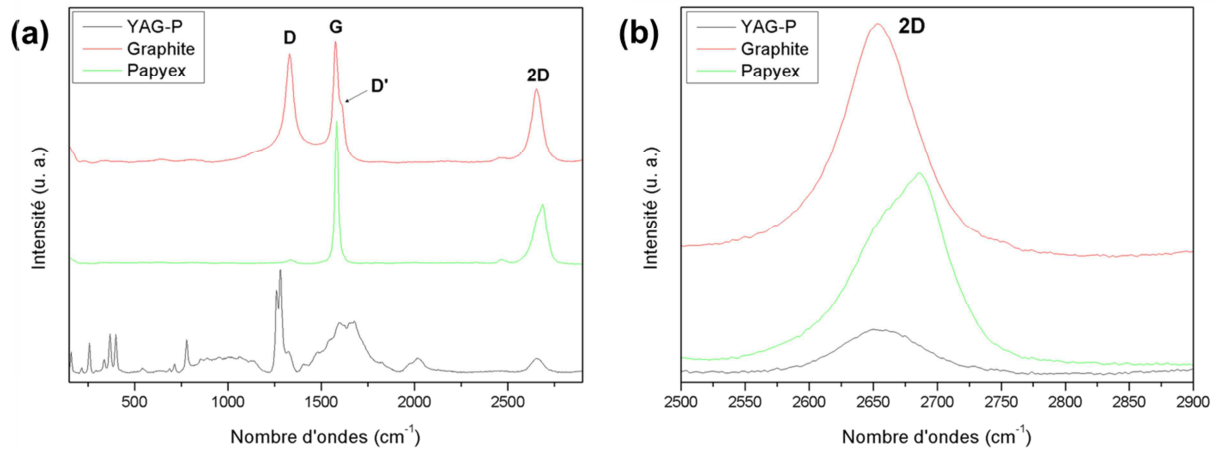


Figure III-18 : Comparaison des spectres Raman de la céramique YAG-P frittée par SPS à 100°C/min jusqu'à 1300°C avec un palier de 2 h, du graphite et du Papyex®, obtenus en utilisant un laser rouge (λ = 632 nm), avec (a) une vue d'ensemble et (b) un agrandissement du pic 2D.

Les bandes D, G et 2D du C, mises en évidence pour la céramique YAG *Figure III-16 et 17,* sont observées dans les cas du Papyex® et de l'outillage graphite (matrice/pistons), comme le montre la *Figure III-18a*. Le graphite présente également un épaulement à 1615 cm^{-1} correspondant à la bande D'. Les spectres révèlent que les intensités relatives des bandes sont différentes, le ratio des bandes D/2D du YAG étant plus proche de celui du graphite que de celui du Papyex®. Selon toute vraisemblance, le C présent dans la céramique YAG provient du graphite, mais la bande D' n'est pas visible car celle-ci doit très probablement être masquée dans les bandes entre 1300 et 1800 cm^{-1}. La *Figure III-18b* compare la forme de la bande 2D qui varie en fonction du matériau analysé. Ferrari *et al.* [240] ont montré qu'un épaulement apparaissait lorsque le nombre de couches de graphène augmente, induisant un décalage de la bande 2D vers les nombres d'ondes plus élevés. Le graphite de la matrice et des pistons peut être considéré comme un bloc massif, d'où la présence d'une seule bande sur le spectre Raman. En revanche, le Papyex® peut être assimilé à une superposition de plusieurs feuillets de graphène, d'où l'apparition d'un épaulement et le décalage de la bande de 50 cm^{-1} vers les nombres d'ondes plus élevés. La forme et la position de la bande 2D du YAG sont semblables à celles du graphite. Au vu de ces observations, la contamination par le carbone dans la céramique serait donc causée plus probablement par l'outillage graphite (matrice et/ou pistons), que par le Papyex®. Apparaissant lors d'un palier à haute température, le mécanisme pourrait être dû à la diffusion solide du C issu du graphite de la matrice et des pistons dans l'échantillon. Toutefois, l'échantillon n'étant pas en contact direct avec l'outillage graphite, le mécanisme serait plus complexe. Le carbone pourrait réagir avec l'oxygène résiduel présent dans l'enceinte ou avec les oxydes du matériau et passer par un état gazeux, sous forme de CO/CO_2. Ces réactions entraîneraient par la même occasion la formation de lacunes d'oxygène selon l'équation (III-3). Le CO se retrouverait alors dans la céramique lors de son infiltration dans le matériau présentant encore de la porosité ouverte.

Les analyses visuelles et microstructurales des céramiques YAG et Er:YAG consolidées par SPS ont permis de mettre plusieurs points en évidence, dépendant à la fois du procédé de frittage, mais également des caractéristiques physico-chimiques des poudres, liées à leur voie de synthèse.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

La présence de porosité est la principale cause de la dégradation de la transparence. L'étude a permis de montrer que la porosité résiduelle dans le matériau fritté était directement liée aux caractéristiques des poudres de départ : taille et forme des particules, mais également distribution granulométrique. La qualité optique des céramiques paraît également dépendante de la sensibilité des poudres vis-à-vis de la charge appliquée lors du frittage. Un aspect cœur-couronne peut notamment apparaître, dont l'origine, d'après la simulation numérique, serait liée à la répartition concentrique des contraintes engendrée par le chargement SPS, plutôt qu'à la distribution en température, conduisant à des hétérogénéités microstructurales.

Une coloration grise-brune des céramiques, réduisant les valeurs de transmission optique, a également été observée. Elle semble être fortement dépendante des conditions d'élaboration par SPS (charge, température de frittage, vitesse de chauffe et temps de maintien). Cette coloration serait causée par la formation de lacunes d'oxygène due à l'atmosphère réductrice pendant le frittage SPS. Une contamination par le carbone apparaît également lorsqu'un palier à haute température est appliqué, favorisant la diffusion du carbone issu de l'outillage graphite, en passant éventuellement par un état gazeux. Néanmoins, il a été montré que sa contribution dans la coloration était mineure voire négligeable.

Une combinaison de post-traitements a permis d'améliorer de manière significative les propriétés optiques des céramiques. Un recuit sous air permet de diminuer, voire éliminer totalement les lacunes d'oxygène et un traitement HIP aide à supprimer la porosité résiduelle. Des analyses spectrométriques ont confirmé que ces post-traitements semblaient modifier la structure du YAG en jouant sur les liaisons Y-O et Al-O du matériau. Il est toutefois difficile pour le moment d'établir un lien, à travers ces spectres, avec le mouvement des lacunes d'oxygène. Un traitement plus approfondi des résultats est actuellement en cours.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Chapitre IV

Influence de l'ajout de LiF sur la microstructure de céramiques YAG transparentes et mécanismes réactionnels

Le LiF est une aide au frittage couramment utilisée pour élaborer des céramiques polycristallines transparentes, plus particulièrement avec les procédés de pressage à chaud tels que Hot Press (HP) et Spark Plasma Sintering (SPS) [44, 138, 166, 241, 242]. L'ajout de LiF permettrait d'éliminer, voire d'empêcher la contamination par le carbone provenant des outils de frittage [147, 168, 169]. Il permettrait également un frittage en phase liquide favorisant la densification et conduisant à une forte croissance des grains [158, 159, 167].

Le grand nombre d'études ayant utilisé le LiF comme aide au frittage, notamment pour l'obtention de céramiques transparentes de type spinelles $MgAl_2O_4$, a souvent avancé les mêmes explications à son action et peu de travaux plus détaillés ont proposé des mécanismes réactionnels [92, 170-173]. Concernant son utilisation dans le cas de l'élaboration de YAG polycristallin plus précisément, très peu d'études sont rapportées dans la littérature et le rôle du LiF sur l'évolution microstructurale est peu explicitée.

Ce chapitre se propose d'analyser les conséquences de l'ajout de LiF aux poudres YAG issues des voies de synthèse pyrolyse laser et sulfate, afin de comprendre son mode d'action et de l'utiliser dans des conditions optimales. Il se divise en trois parties comprenant :

- *une étude de l'influence du LiF sur la densification, ainsi que sur les propriétés optiques des céramiques polycristallines YAG,*

- *une analyse détaillée permettant de suivre l'évolution du LiF dans la microstructure et de proposer des mécanismes réactionnels,*

- *une optimisation du cycle SPS, afin d'atteindre la plus haute qualité optique, en adaptant les conditions de frittage au comportement du LiF.*

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

1. Etude de l'influence du LiF

1.1. Ajout du LiF

Le taux de LiF utilisé dans la littérature pour élaborer des céramiques transparentes est très faible, entre 0,05 et 1 %m [44, 154, 156]. Sur la base de travaux précédemment menés à l'ISL (thèse de C. Marlot [10]), un taux de 0,25 %m LiF, considéré comme optimal, a été retenu dans le cas du frittage de YAG. La poudre de LiF employée provient du fournisseur Sigma Aldrich et présente une pureté de 99,995 %. Elle est composée de particules cubiques de taille moyenne 3,2 ± 0,7 µm, formant des agglomérats (*Figure IV-1a*). Son diffractogramme RX est indexé par la fiche ICDD 00-004-0857 (*Figure IV-1b*).

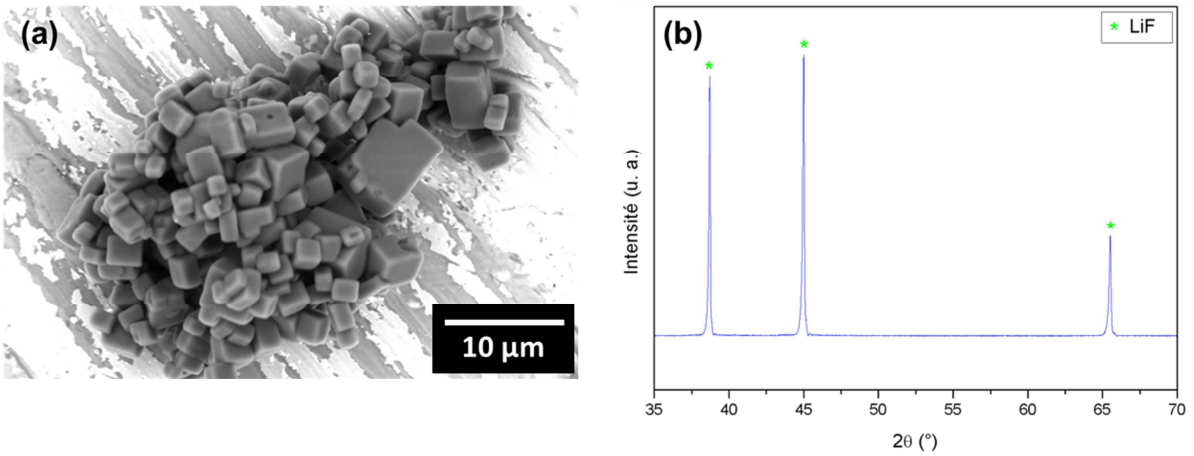


Figure IV-1 : (a) Image MEB et (b) diffractogramme RX de la poudre LiF.

Expérimentalement, l'aide au frittage est ajoutée à la poudre YAG de départ, puis mélangée par broyage manuel à sec, dans un mortier en agate à l'aide d'un pilon. A noter que les températures théoriques de fusion T_f et d'ébullition T_{eb} du LiF sont de 848 et 1672°C [243].

1.2. Cinétique de frittage

Les conditions SPS utilisées sont identiques à celles des essais dits « dilatométriques » présentés *Chapitre III* (50°C/min jusqu'à 1600°C, sous 50 MPa et sans temps de maintien). Les courbes de frittage sans et avec 0,25 %m LiF sont présentées *Figure IV-2* pour les poudres YAG-P et YAG-S. A noter que les courbes sont analysées brutes, sans correction des contributions liées aux outillages.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

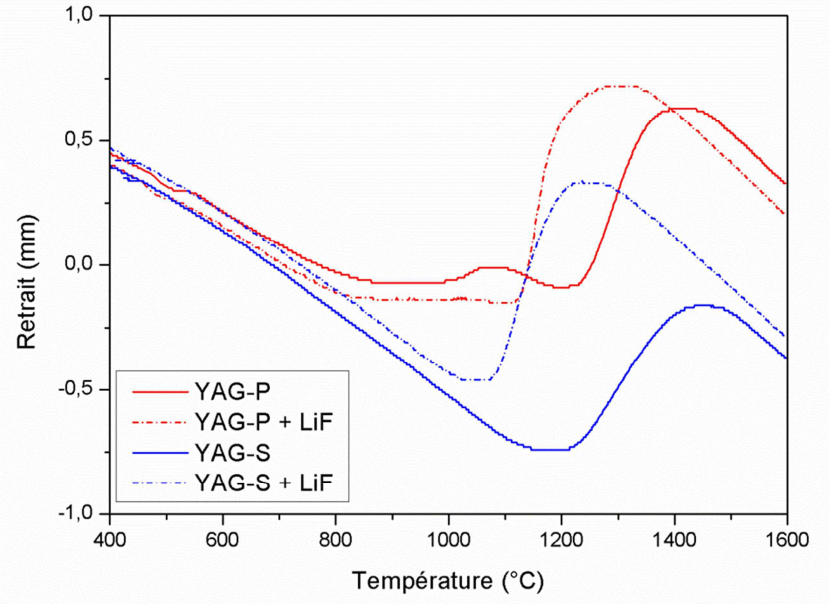


Figure IV-2 : Courbes de frittage des poudres YAG-P et YAG-S frittées par SPS (50°C/min, 50 MPa), sans et avec 0,25 %m LiF.

La courbe YAG-S sans LiF présente la dilatation thermique de l'ensemble « outillage graphite et échantillon » suivi de la densification du matériau débutant à 1145°C et se terminant à 1470°C. Lorsque le LiF est ajouté, la densification est décalée vers les plus basses températures, de 150°C pour le début et de 200°C pour la fin. La pente positive relative à la densification est également plus raide, indiquant une accélération de la cinétique.

Concernant YAG-P sans LiF, la densification est comprise entre 1185 et 1440°C. Elle commence à plus haute température que YAG-S et se termine plus tôt, indiquant une cinétique plus rapide. Avec LiF, le début et la fin du frittage sont décalés de 100°C vers les plus basses températures et la cinétique de densification est accélérée. L'évolution des courbes de retrait pour la poudre obtenue par la voie pyrolyse est cependant différente avant le frittage. La courbe YAG-P sans LiF présente des variations du retrait entre 860 et 1185°C, qui ne se manifestent pas pour YAG-S sans LiF. Comme cela a été mis en évidence dans le *Chapitre II*, ces variations pourraient correspondre aux réactions successives entre Al_2O_3 et les phases YAM puis YAP, pour former la phase YAG. Lorsque le LiF est ajouté, la courbe YAG-P + LiF présente un palier débutant à 860°C, suivi d'une très faible diminution du retrait à 1070°C avant le début du frittage. Le palier est attribué à la réaction entre Al_2O_3 et la phase YAM. Le frittage étant décalé vers les plus basses températures avec l'ajout de LiF, le changement de volume correspondant à la réaction entre Al_2O_3 et la phase YAP n'apparaît plus, car le phénomène est compensé par la densification plus importante du matériau.

L'ajout de LiF permet donc à la fois d'accélérer la cinétique de densification et de décaler le frittage vers les plus basses températures et ce, grâce à la formation d'une phase liquide ; celle-ci permet d'améliorer le réarrangement et le transport de masse de par la réduction de la friction entre les particules [165]. Ce comportement est observé dans d'autres travaux, notamment par Frage *et al.* [168] lors de l'élaboration de céramiques YAG, confirmant ainsi le fort effet de mouillabilité du LiF favorisant la densification du matériau [166].

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

1.3. Microstructures

Pour l'ensemble des analyses microstructurales présentées dans cette étude, la taille des grains des échantillons frittés a été mesurée par la méthode des intercepts, suivant la norme ASTM E112-12 [195], sur une surface polie, puis traitée thermiquement sous air à 1200°C pendant 1 h. 3 images MEB, au même grandissement, ont été utilisées. 50 grains au minimum par image ont été comptabilisés, soit 150 grains pour lesquels une géométrie tétradécaédrique a été considérée.

Les faciès de rupture des céramiques YAG-P et YAG-S, sans et avec 0,25 %m LiF, ont été observés par MEB (*Figure IV-3*).

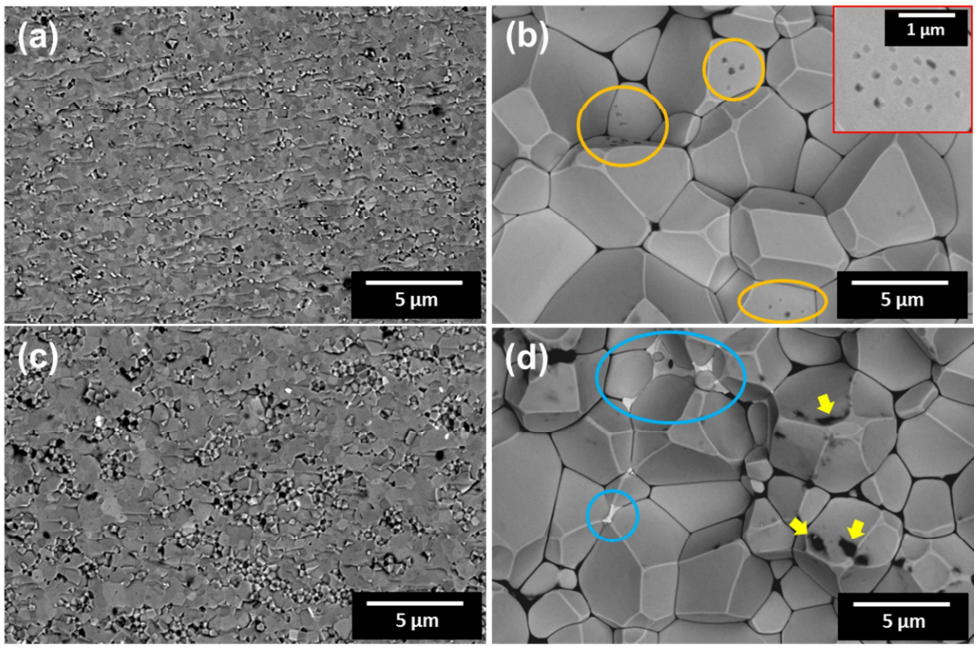


Figure IV-3 : Images MEB des faciès de rupture des céramiques (a) YAG-P sans LiF, (b) YAG-P + 0,25 %m LiF, (c) YAG-S sans LiF et (d) YAG-S + 0,25 %m LiF, frittées par SPS. Les cercles orange et bleus correspondent respectivement aux pores et aux phases secondaires, et les flèches jaunes indiquent des traces noires. L'encadré rouge dans (b) est un zoom de la porosité intragranulaire.

Les céramiques YAG-P et YAG-S sans LiF présentent une taille de grains similaire, respectivement de 0,9 ± 0,2 µm et 0,9 ± 0,1 µm. Lorsque le LiF est ajouté, la taille de grains augmente à 8 ± 0,3 µm pour YAG-P. La croissance de grains est moins importante pour YAG-S en présence de LiF, avec une valeur de 5,7 ± 0,7 µm seulement, alors que la taille de particules pour la poudre issue de la voie sulfate est au départ quatre fois supérieure à celle de la poudre obtenue par la voie pyrolyse. Le grossissement des grains est principalement dû à la diffusion en surface D_s, alors que la diffusion en volume D_v et aux joints de grains D_{jg} favorisent la densification. La faible taille de particules induisant une surface spécifique importante, ainsi que la pureté élevée de YAG-P, tendent à favoriser D_s au cours du frittage, par rapport à D_v et D_{jg} [165].

Les céramiques YAG-P et YAG-S présentent une fracture de type transgranulaire sans LiF, devenant, dans les deux cas, de type intergranulaire lorsque le LiF est ajouté. Cela indique une fragilisation de la structure, dont l'origine pourrait être liée à la diffusion de l'aide au frittage le long des joints de grains et aux impuretés qu'elle aurait pu générer et/ou drainer. Un certain nombre de défauts peuvent être observés lorsque le LiF est ajouté, ce qui n'est pas le cas sans aide au frittage.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Une phase vitreuse de couleur noire est présente pour YAG-P comme pour YAG-S au niveau de certains points triples et quadruples, ainsi qu'au niveau de certains joints de grains (*Figure IV-3b et d*). Une analyse de composition de cette phase vitreuse noire a été effectuée par spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) (*Figure IV-4*).

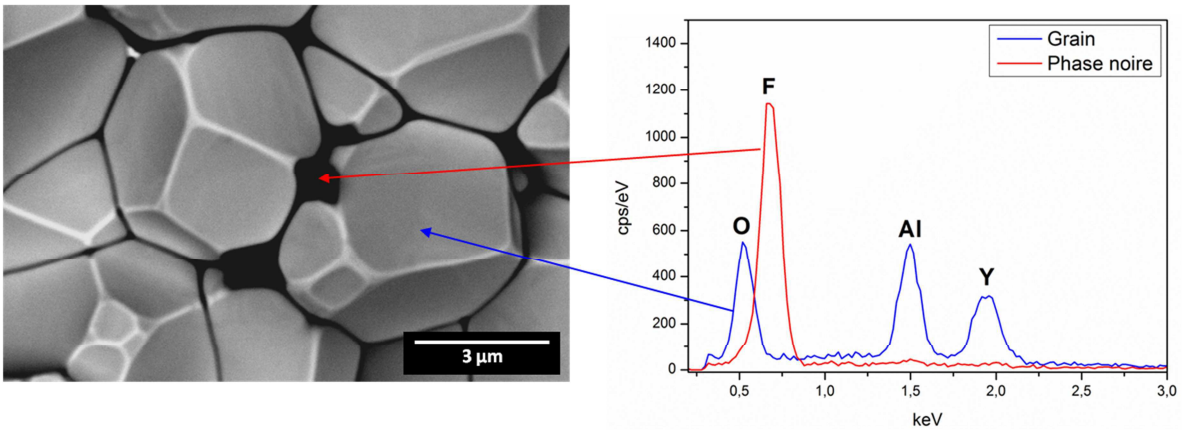


Figure IV-4 : Analyse EDS de la phase vitreuse noire observée sur les faciès de rupture des céramiques YAG-P et YAG-S frittées par SPS avec 0,25 %m LiF.

L'analyse EDS révèle la présence des éléments Y, Al et O provenant des grains de YAG à proximité de la zone d'analyse et la présence d'un pic correspondant au fluor (F), lorsque la phase noire aux joints de grains est pointée. Compte tenu de la couleur de cette phase et du fait que le F ne peut exister seul, il est supposé être associé à un élément léger, non détectable par EDS comme le lithium (Li). La composition de cette phase noire serait donc LiF.

YAG-P + 0,25 %m LiF présente en plus de la porosité intragranulaire (*cercles orange, Figure* IV-3*b*), alors que YAG-S + 0,25 %m LiF montre des phases secondaires aux joints de grains (*cercles bleus, Figure IV-3d*) et quelques traces noires sur les grains (*flèches jaunes, Figure IV-3d*). Une analyse par EDS de ces phases et de ces traces a été réalisée (*Figure IV-5*).

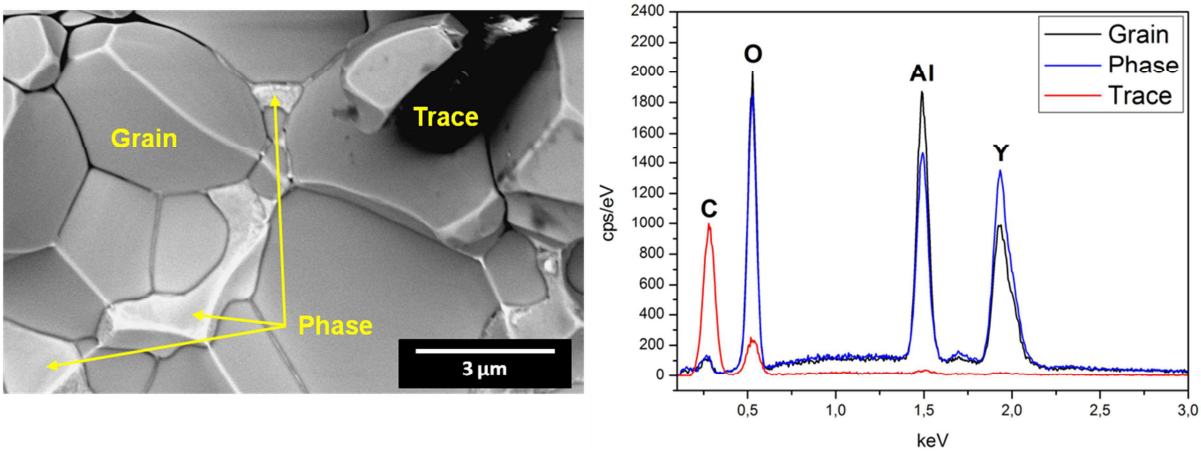


Figure IV-5 : Analyse EDS de la phase secondaire et de la trace noire observées sur un faciès de rupture de la céramique YAG-S + 0,25 %m LiF frittée par SPS.

L'analyse EDS indique la présence de C principalement et O pour la trace noire. Ces traces pourraient correspondre à du C résiduel que le LiF n'a pas pu empêcher d'entrer dans le matériau ou qui n'a pas pu être éliminé par l'action du LiF. Le grain comprend les 3 éléments de la matrice, soit Y,

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Al et O et la composition de la phase aux joints de grains est similaire. Une analyse semi-quantitative par EDS a été effectuée afin de déterminer de manière plus précise la composition chimique de la phase secondaire. Les résultats sont comparés avec ceux du grain dans le *Tableau IV-1*.

	Y (%m)	Al (%m)	O (%m)
Grain	14,2	25,8	60
YAG	*15*	*25*	*60*
Phase secondaire	21,2	18,8	60
YAP	*20*	*20*	*60*

Tableau IV-1 : Analyse semi-quantitative par EDS du grain et de la phase secondaire observés sur le faciès de rupture de la céramique YAG-S + 0,25 %m LiF frittée par SPS présentée Figure IV-5.

L'analyse semi-quantitative par EDS indique que la composition du grain est similaire à celle du YAG, alors que la phase secondaire est proche de la composition théorique du YAP, ce qui est en accord avec la faible différence de contraste chimique observée entre ces deux phases sur l'image MEB (*Figure IV-5*). La présence de YAP dans la céramique frittée révèle que l'ajout du LiF a empêché l'obtention du YAG pur, alors qu'elle était la seule phase observée par DRX lors des essais SPS dits « dilatométriques » sans LiF dans le *Chapitre II*. Le LiF aurait donc déstabilisé le système Al_2O_3-Y_2O_3 dans le cas du frittage de la poudre YAG-S, probablement dû au fait que des phases minoritaires YAP, YAM et Y_2O_3 étaient présentes dans la composition initiale (*Figure II-4*). La *Figure IV-2* a également montré que l'aide au frittage perturbait l'évolution des phases pour la poudre YAG-P puisque le phénomène observé entre 1000 et 1200°C n'était quasiment plus apparent sur la courbe de frittage avec LiF. Toutefois, il ne semble pas que des phases secondaires aient été générées, indiquant que le LiF n'a pas perturbé la composition phasique du système par réaction chimique. De la porosité intragranulaire est cependant apparue pour la céramique YAG-P + 0,25 %m LiF, probablement causée par la frittabilité élevée de la poudre, entraînant une mobilité plus élevée des joints de grains par rapport à celles des pores [227].

1.4. Qualité optique

L'aspect visuel des céramiques frittées par SPS à partir des poudres issues des voies pyrolyse et sulfate, sans et avec ajout de LiF, est présenté *Figure IV-6*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

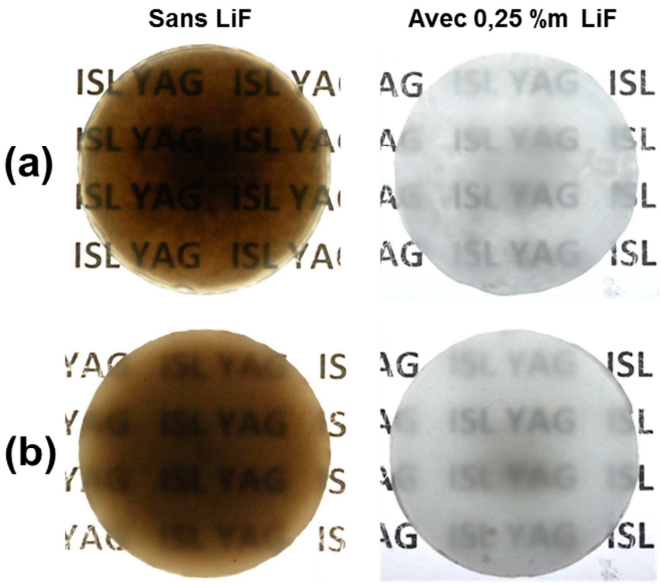


Figure IV-6 : Photographies des céramiques frittées par SPS (50°C/min, 50 MPa), sans et avec 0,25 %m LiF, à partir de la poudre (a) YAG-P obtenue par la voie pyrolyse et (b) YAG-S issue de la voie sulfate.

Le cycle SPS utilisé étant un cycle dit « dilatométrique », il n'est pas optimisé pour atteindre une transparence élevée. Les céramiques YAG-P et YAG-S sans LiF présentent une coloration grise-brune. YAG-P est transparent avec un cœur sombre et opaque, entouré par une large couronne transparente et une fine couronne transparente claire en hyper-périphérie. YAG-S est translucide avec une couronne plus claire en périphérie qu'au cœur. L'origine de leur qualité optique a été discutée dans le *Chapitre II*.

Avec 0,25 %m LiF, YAG-P présente de nombreuses zones tachetées mais le texte sous la céramique est tout de même lisible. YAG-S semble plus homogène mais affiche une moins bonne qualité optique. Dans les deux cas, la faible qualité optique pourrait être attribuée au LiF résiduel présent sous forme de phase vitreuse aux points triples et quadruples ainsi qu'aux joints de grains, agissant comme centres diffusants et dégradant la transparence du matériau [92, 242, 244]. La différence de qualité entre YAG-P et YAG-S pourrait être expliquée par la présence, dans le second cas, de la phase YAP observée aux joints de grains. Dans les deux cas, l'ajout de LiF permet de faire disparaître l'aspect cœur-couronne, même si une légère coloration grise centrale est encore observable et surtout, conduit à l'élimination de la coloration grise-brune des échantillons sans LiF.

L'origine de cette coloration a été discutée dans le *Chapitre III*. Il a été montré qu'une contamination par le carbone pouvait apparaître au sein de la structure, dépendante des conditions d'élaboration. Toutefois, il a été conclu que la coloration des échantillons n'était pas liée à la présence de C, mais était plutôt associée à la formation de lacunes d'oxygène. Une analyse par spectrométrie Raman a été réalisée dans le but de comparer les spectres de la céramique YAG-P frittée par SPS (1600°C, 50°C/min, 50 MPa, pas de palier), sans et avec 0,25 %m LiF (*Figure IV-7*). Les mesures ont été réalisées en utilisant des lasers avec une longueur d'onde dans le rouge (λ = 632 nm) et le vert (λ = 514 nm).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

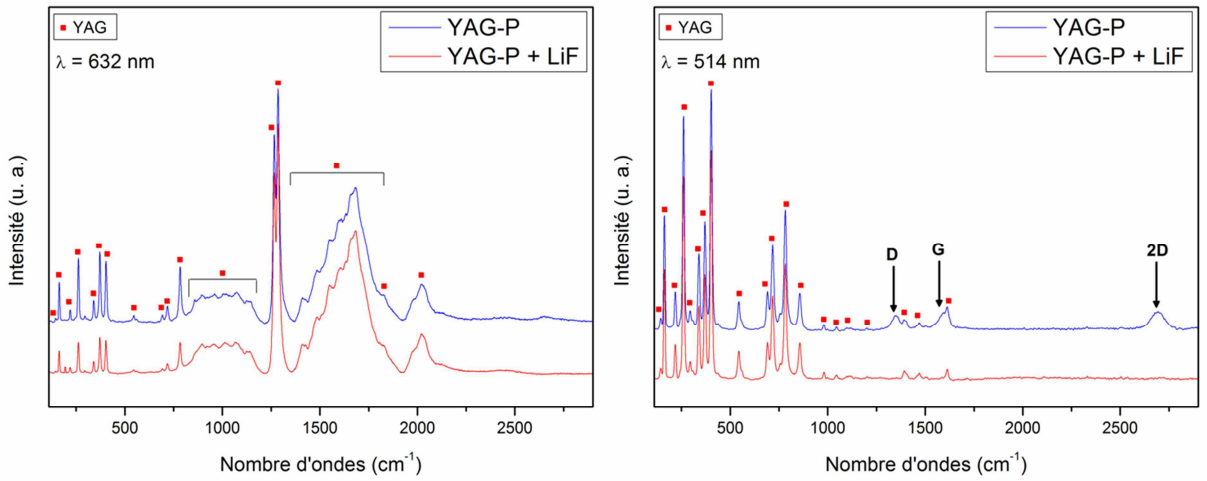


Figure IV-7 : Spectres Raman de la céramique YAG-P frittée par SPS (1600°C, 50°C/min, 50 MPa, pas de palier), sans et avec 0,25 %m LiF, en utilisant à gauche un laser rouge (λ = 632 nm) et à droite un laser vert (λ = 514 nm).

Comme dans le *Chapitre III*, les résultats montrent des spectres Raman différents en fonction du laser utilisé pour la mesure. Alors que seules les bandes attribuées au YAG sont observées pour λ = 632 nm, les bandes du carbone D, G et 2D sont mises en évidence sur le spectre Raman pour λ = 514 nm à 1345, 1590 et 2700 cm^{-1} pour la céramique YAG-P sans LiF. Les bandes du C disparaissent lorsque le LiF est ajouté. Le spectre obtenu en utilisant un laser rouge présente également un autre effet de l'aide au frittage ; les intensités relatives des pics < 800 cm^{-1} correspondant aux modes de vibrations des ions Y^{3+} (< 450 cm^{-1}) et les modes liés au tétraèdre (AlO_4) (> 450 cm^{-1}) [235], diminuent pour la céramique YAG-P + LiF. L'aide au frittage semble avoir une action sur les liaisons Y-O et Al-O, mais il est difficile d'établir un éventuel lien avec le mouvement des lacunes d'oxygène sans un traitement plus approfondi des spectres ou sans analyses complémentaires.

Le LiF est employé dans la littérature pour éviter ou éliminer la contamination par le C dans le cas du développement de céramiques transparentes par HP ou SPS. Frage *et al.* [168] ont émis l'hypothèse que l'élément F de l'aide au frittage agirait comme un agent nettoyant, qui, en se combinant avec le C, formerait des espèces volatiles de type $(CF)_n$. Esposito *et al.* [169] ont conclu que l'effet nettoyant du LiF serait plutôt lié à son action en phase liquide protégeant le matériau d'une diffusion du carbone dans la structure.

Du C résiduel a été observé au sein de la microstructure *Figure IV-5* alors que du LiF avait été employé, ce qui signifie que l'aide au frittage n'a pas agi de manière efficace ou n'a pas été ajouté en quantité suffisante pour contrer la contamination par le carbone. Néanmoins, la coloration grise-brune a pu être éliminée d'après les photographies de la *Figure IV-6*. Ces observations, associées aux spectres Raman (*Figure IV-7, laser λ = 632 nm*), semblent indiquer que le LiF joue également un rôle sur la présence de lacunes d'oxygène conduisant à l'élimination de cette coloration.

Des études sur le développement de $MgAl_2O_4$ utilisant le LiF comme aide au frittage avancent comme hypothèse qu'il pourrait se solubiliser dans la matrice, générant un excès de lacunes d'oxygène [167, 172, 173, 245]. Lors de l'ajout du LiF dans le cas du YAG, le cation Li^+ se substituerait aux cations Al^{3+} ou Y^{3+} dans la matrice YAG, alors que l'anion F^- se substituerait à l'oxygène [168].

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

L'équilibre des charges serait maintenu en entraînant la formation de lacunes d'oxygène selon l'équation (I-12) présentée dans le *Chapitre I*, ce qui favoriserait le transport de masse.

$$2LiF \rightarrow 2Li''_{Y(Al)} + 2F_O^{\bullet} + V_O^{\bullet\bullet} \quad \text{(I-12)}$$

L'élimination complète de la coloration grise-brune liée aux lacunes d'oxygène dans ces travaux de thèse ne corrobore donc pas avec le mécanisme rapporté dans la littérature, puisque celui-ci indique une formation des lacunes. Toutefois, il a été montré que les ions Li^+ pouvaient également entrer dans les sites interstitiels dans le cas de poudres YAG ou Y_2O_3 dopée Er^{3+}, en plus de pouvoir occuper des sites de substitution [246, 247]. En supposant le premier cas, l'équation (I-12) pourrait être simplifiée de la manière suivante, en utilisant la notation de Kröger-Vick :

$$LiF \rightarrow Li'_i + F_O^{\bullet} \quad \text{(IV-1)}$$

De ce fait, si Li^+ entrait en site interstitiel dans la structure du YAG et que F^- comblait les lacunes d'oxygène, l'ajout de LiF expliquerait alors l'élimination de la coloration grise-brune.

Pour mieux comprendre l'effet de l'ajout du LiF dans le YAG, une analyse microstructurale en fonction des conditions d'élaboration SPS a été réalisée.

2. Influence couplée des paramètres SPS et du LiF sur la microstructure

L'influence de la température de frittage, de la vitesse de chauffe et du temps de maintien, couplée à l'ajout de LiF, sur les microstructures des céramiques consolidées a été étudiée. La charge a été fixée à 50 MPa dans tous les cas. Les essais ont été réalisés avec la poudre YAG-S, avec 0,25 %m LiF.

2.1. Température

4 températures de frittage ont été considérées : 1300-1325-1350-1450°C. Ces valeurs ont été sélectionnées car elles se situent dans la gamme de températures proche de la densification totale et où la croissance de grains est la plus importante. La vitesse de chauffe est de 20°C/min et le temps de maintien de 80 min. Les faciès de rupture de ces céramiques sont comparés sur la *Figure IV-8*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

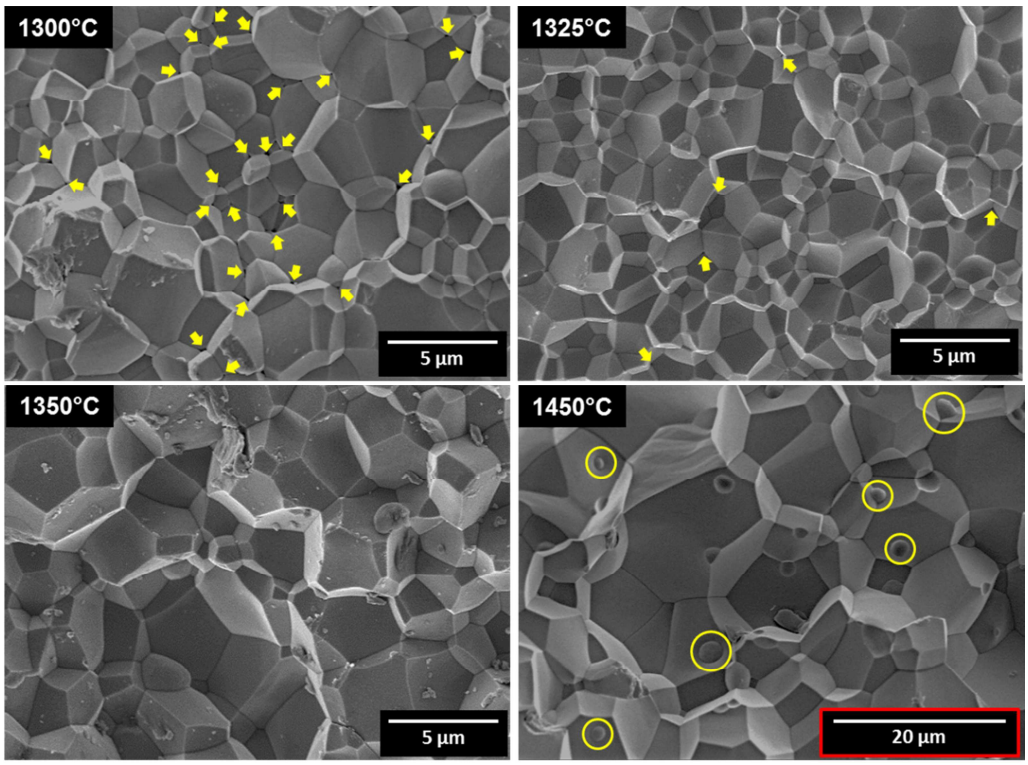


Figure IV-8 : Images MEB des faciès de rupture des céramiques frittées par SPS (20°C/min, 50 MPa, 80 min) à 1300-1325-1350-1450°C avec 0,25 %m LiF, à partir de la poudre YAG-S. Les flèches jaunes indiquent des pores résiduels et les cercles jaunes, des globules.

A 1300°C, la taille de grains est de 5 ± 2,2 µm et de la porosité résiduelle est observée principalement aux points triples et quadruples (*flèches jaunes, Figure IV-8*). Lorsque la température augmente à 1325°C, la taille de grain est du même ordre de grandeur avec une valeur de 4,2 ± 1,3 µm. Néanmoins, le faciès de rupture indique que la porosité a fortement diminué et seulement quelques petits pores aux points triples sont encore présents. A 1350°C, la densification est complète et la croissance de grains est plus marquée avec une taille de 7,3 ± 1,4 µm. Elle augmente à nouveau fortement avec la température, atteignant 14,8 ± 0,4 µm à 1450°C. Pour cette température située à la fin du frittage, de nombreux grains de forme sphérique, que nous nommerons « globules », émergent dans les grains et aux joints de grains (*cercles jaunes, Figure IV-8*). Des « empreintes » où ces globules étaient probablement encastrés sont également observables. Des défauts similaires ont été observés dans la littérature. Dans sa thèse concernant l'élaboration de $MgAl_2O_4$ avec l'ajout de LiF comme aide au frittage, Meir a montré la présence de défauts globulaires suite à un frittage sous air à 1600°C, mais leur origine n'a pas été discutée [174]. Marder *et al.* [175] ont observé des globules lors d'une étude sur la densification d'une poudre Y_2O_3 avec 1 %m LiF par frittage SPS à 1500°C. Les auteurs ont supposé, après avoir mis en évidence la présence de F par EDS dans ces défauts, que les globules étaient riches en LiF. Il a été avancé, pour expliquer leur présence, une ségrégation de l'aide au frittage n'ayant pas pu quitter le système le long des joints de grains, due à leur mobilité plus élevée, lors d'un frittage à haute température.

Des analyses par EDS ont été effectuées sur les globules observés *Figure IV-8* afin d'en déterminer la composition chimique élémentaire. Les résultats des analyses de la matrice oxyde et des globules, menées sur la céramique frittée par SPS à 1450°C, sont présentés *Figure IV-9*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

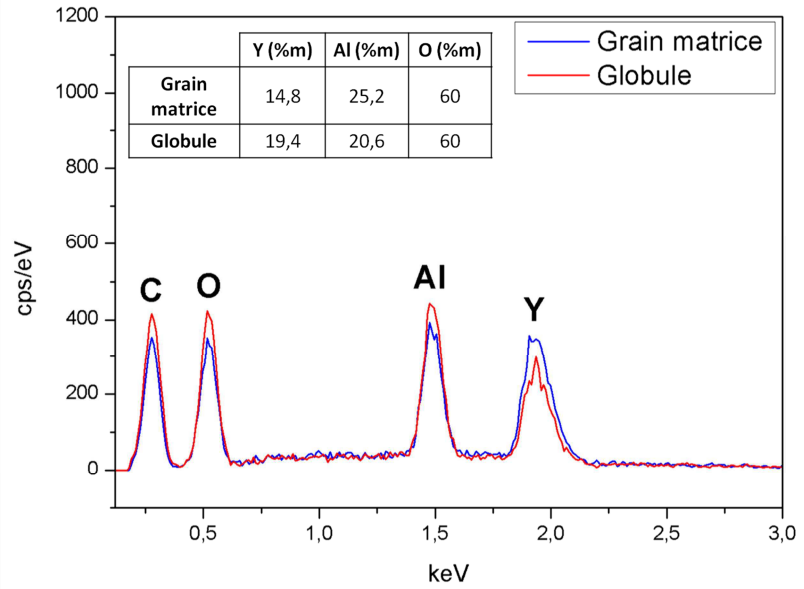


Figure IV-9 : Analyse semi-quantitative par EDS du faciès de rupture de la céramiques frittées par SPS (20°C/min, 50 MPa, 80 min) à 1450°C avec 0,25 %m LiF, à partir de la poudre YAG-S.

Les résultats indiquent la présence des éléments Y, Al et O, ainsi que C pour la matrice comme pour les globules. Le pic de C est probablement attribuable à du C résiduel au sein de la matrice YAG. Bien qu'il n'y ait pas de différences en termes de nature chimique des éléments présents dans les grains et les globules, l'analyse semi-quantitative révèle toutefois une différence de stœchiométrie. La composition des grains de la matrice correspond à celle du YAG ($Y_3Al_5O_{12}$: Y = 15 %, Al = 25 %, O = 60 %), tandis que les globules, affichant un rapport Y/Al de 1, seraient composés de YAP ($YAlO_3$: Y = 20 %, Al = 20 %, O = 60 %). La présence de cette phase est donc à nouveau mise en évidence comme pour la céramique YAG-S + 0,25 %m LiF frittée par SPS selon un cycle dit de « dilatométrie » (*Figure IV-5, Tableau IV-1*), mais sous une autre forme, probablement due aux différences de conditions d'élaboration. Ceci laisse penser que le LiF aurait déséquilibré le système Al_2O_3-Y_2O_3, perturbant l'évolution de la composition phasique de la poudre YAG-S.

2.2. Vitesse de chauffe

Pour ces essais, une température de frittage de 1350°C et un temps de maintien de 80 min ont été fixés. Des vitesses de montée en température de 10-20-50-100°C/min ont été testées. Les faciès de rupture des 4 céramiques frittées par SPS à partir de la poudre YAG-S sont présentés *Figure IV-10*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

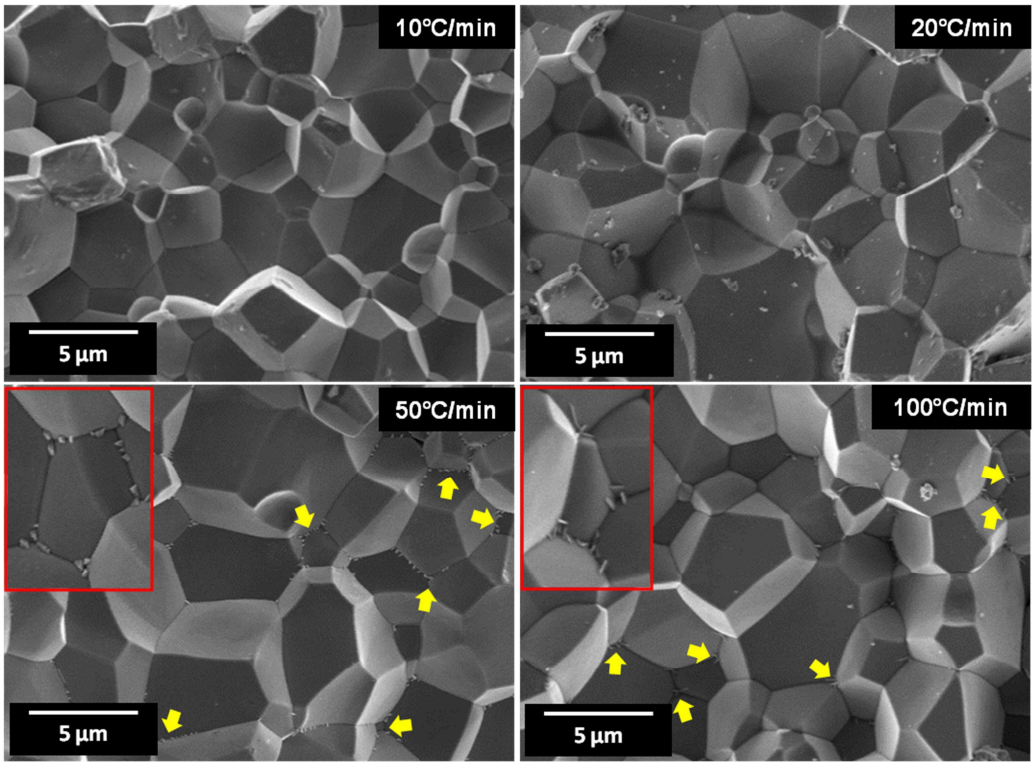


Figure IV-10 : Images MEB des faciès de rupture des céramiques frittées par SPS (1350°C, 50 MPa, 80 min) à 10-20-50-100°C/min avec 0,25 %m LiF, à partir de la poudre YAG-S. Les flèches jaunes indiquent des phases secondaires aux joints de grains, agrandies dans les encadrés rouges.

Pour une vitesse de chauffe de 10°C/min, la microstructure semble « propre » et la taille de grains est de 6 ± 0,3 µm. Le faciès de rupture est similaire pour une vitesse de 20°C/min avec une très légère augmentation de la taille des grains à 7,3 ± 1,4 µm. Pour les vitesses de 50 et 100°C/min, la taille de grains augmente respectivement à 10,1 ± 1,8 µm et 11,6 ± 1,4 µm. Il est également à noter que pour ces vitesses, des phases secondaires de formes allongées sont observées aux joints de grains (*Figure IV-10, flèches jaunes et encadrés rouges*). Leur composition chimique n'a cependant pas pu être déterminée, car le « relief » du faciès de rupture, ainsi que la faible taille et quantité des défauts, n'étaient pas favorables pour réaliser une analyse EDS précise. Ces phases pourraient être liées à la présence du LiF et apparaissent pour des vitesses de chauffe élevées, car un temps de cycle court ne favoriserait pas la diffusion et l'évaporation des espèces le long des joints de grains. A noter que quelques globules composés de la phase YAP sont devinés à cette température de 1350°C.

2.3. Temps de maintien

L'influence du temps de maintien a également été considérée. Des paliers de 0-40-80-120 min ont été testés, pour une vitesse de chauffe de 20°C/min et une température de frittage de 1350°C. Les images MEB des faciès de rupture des céramiques obtenues à partir de la poudre YAG-S avec différents temps de maintien sont rassemblées *Figure IV-11*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

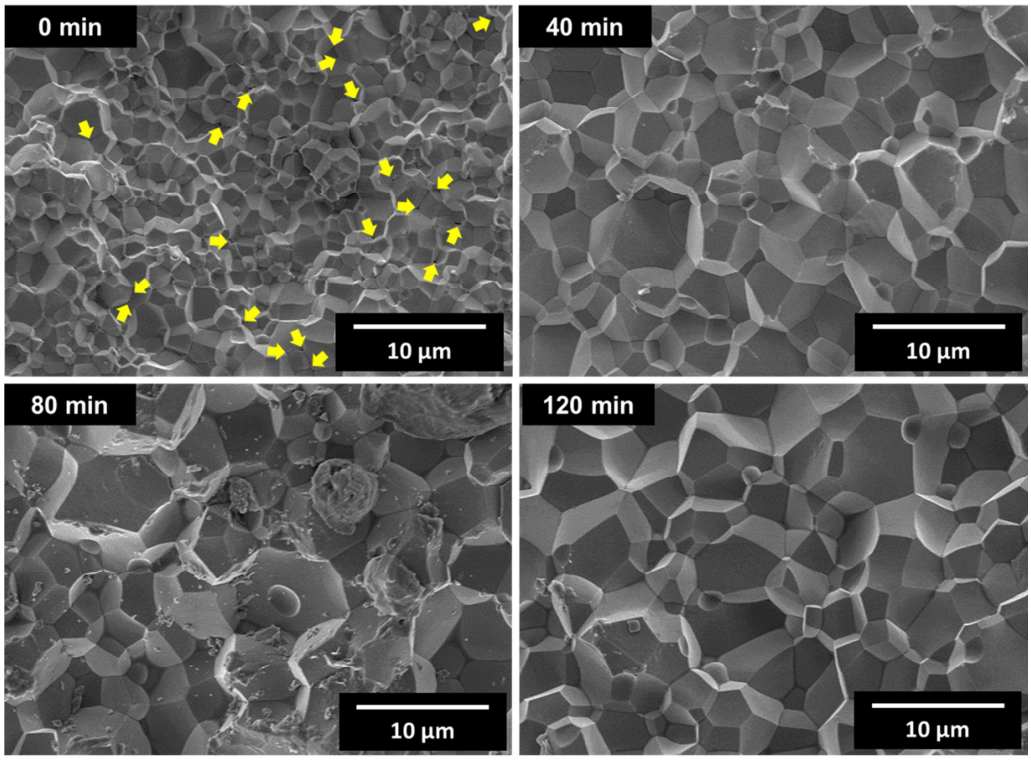


Figure IV-11 : Images MEB des faciès de rupture des céramiques frittées par SPS (1350°C, 50 MPa, 20°C/min) avec un temps de maintien de 0-40-80-120 min avec 0,25 %m LiF, à partir de la poudre YAG-S. Les flèches jaunes indiquent des pores aux points triples et quadruples.

Lorsqu'aucun palier n'est appliqué à la température de frittage de 1350°C, de nombreux pores aux points triples et quadruples sont présents (*flèches jaunes, Figure IV-11*) et la taille de grains est de 4,3 ± 1,9 µm. Après 40 min de palier, la densification est complète et la taille de grains de 8 ± 1 µm indique qu'une croissance de grains importante est intervenue. Après un temps de maintien de 80 min, la microstructure ne semble pas avoir évolué et présente une taille de grains de 7,3 ± 1,4 µm, qui est du même ordre de grandeur, tandis qu'une légère augmentation de la taille de grains à 10,1 ± 2,2 µm peut être observée après un temps de 120 min. Dans tous les cas, les joints de grains sont propres et quelques globules composés de la phase YAP sont observés. Dans ces conditions de frittage, le temps de maintien favorise principalement la densification et la croissance de grains.

2.4. Bilan

Les essais menés, afin de révéler l'influence des paramètres SPS couplés à l'ajout de LiF, ont permis de montrer que la température de frittage et la vitesse de chauffe étaient les paramètres ayant le plus d'impact sur le développement microstructural, comme l'ont rapporté Aman *et al.* [124]. Plus particulièrement, l'augmentation de la température a révélé que la croissance de grains intervenait de manière significative dès lors que la porosité résiduelle avait disparu et par conséquent, qu'une densité proche de la valeur maximale était atteinte [134]. Toutefois, l'ajout du LiF comme aide au frittage à hauteur de 0,25 %m à la poudre YAG-S, conduit à la formation de la phase secondaire YAP apparaissant sous forme de globules dans la matrice YAG à partir de 1350°C. Leur nombre augmente avec la température et ces globules sont largement présents lorsque la

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

température de frittage est fixée à 1450°C, et. La présence de ces phases indique que le LiF perturbe l'évolution des phases du système Al_2O_3-Y_2O_3, en fonction des conditions d'élaboration [248-250].

L'analyse des faciès de rupture a également mis en évidence la présence de phases secondaires de formes allongées aux joints de grains pour des vitesses de chauffe ≥ 50 °C/min. Ces phases n'ont pas pu être analysées de manière précise, mais leur présence doit probablement être liée à l'ajout de LiF. Ces résultats rejoignent ceux de plusieurs auteurs [126, 129, 132] ayant montré que de faibles vitesses de montée en température permettaient d'améliorer les propriétés optiques des céramiques transparentes développées par SPS. Un temps de cycle long favoriserait la diffusion et l'évaporation des espèces aux joints de grains. Les faciès de rupture présentés *Figure IV-10* n'ont pas mis en évidence la présence de pores, ce qui peut s'expliquer par la température de frittage utilisée permettant d'atteindre une densité élevée. La température et la vitesse étant interconnectées, ces paramètres influencent fortement les régimes de densification/croissance de grains [124, 132, 134]. L'augmentation du temps de maintien a permis une augmentation de la densité et de la taille de grains. Toutefois, l'effet de ce paramètre sur la présence de phases secondaires n'a pas pu être mis en évidence, car les essais ont été effectués à 20°C/min et 1350°C, dans des conditions où très peu de globules étaient présents et où les phases secondaires de formes allongées aux joints de grains n'étaient pas susceptibles d'apparaître. La combinaison des essais étant très large, l'influence des paramètres SPS a été étudiée en les considérant indépendants les uns des autres.

Après avoir effectué une analyse microstructurale du système YAG + LiF en fonction des paramètres de frittage permettant de mettre en évidence l'effet du LiF, son évolution lors du frittage a été étudiée à travers des essais arrêtés en température.

3. Evolution du LiF lors du frittage

3.1. Poudre obtenue par la voie sulfate

Des essais arrêtés en température ont été réalisés afin de comprendre plus précisément le mode d'action du LiF au sein de la matrice YAG et d'établir des mécanismes réactionnels. Ces essais de consolidation de la poudre YAG-S ont été effectués à différentes températures entre 800 et 1400°C, tous les 100°C, avec un temps de maintien de 10 min pour stabiliser le système. Une température de 1450°C, pour laquelle des globules composés de YAP ont été observés, a également été sélectionnée. Une vitesse de chauffe de 50°C/min et une charge de 50 MPa ont été appliquées tout le long du cycle. Le taux de 0,25 %m LiF utilisé jusque-là se situe en-dessous de la limite de détection de la plupart des techniques de caractérisation. Une proportion plus importante de LiF, équivalente à 5 %m, a donc été ajoutée afin d'amplifier les phénomènes pouvant apparaître lors du frittage de la poudre céramique et ainsi rendre les produits de réactions détectables. Cette méthode a également été utilisée dans d'autres travaux cherchant à déterminer les mécanismes du LiF durant l'élaboration de $MgAl_2O_4$ transparents par pressage à chaud [170, 173]. Rozenburg *et al.* [171] ont même employé un mélange 60 % $MgAl_2O_4$ – 40 % LiF pour étudier les interactions chimiques entre les deux poudres. De plus, il semble que les mécanismes générant les lacunes d'oxygène sont les plus dépendants de la composition du mélange et par conséquent, du taux de LiF [156]. De ce fait, une étude microstructurale des céramiques YAG avec une forte proportion de LiF a été effectuée pour décrire son évolution et son mode d'action au cours du frittage.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Afin de discuter de l'évolution de la composition phasique avec la température, il est important de rappeler les phases initialement présentes dans la poudre YAG-S. En effet, les résultats du *Chapitre II* ont permis de mettre en évidence le YAG en grande majorité avec les phases minoritaires YAP, YAM et Y_2O_3. La *Figure III-3* a montré que la seule phase YAG était obtenue après un frittage par SPS, supposant qu'une phase amorphe Al_2O_3 était également présente dans le système. La forte teneur en S (522 ppm) dans la poudre YAG-S et le dégagement d'une espèce SO_2 révélée par thermodésorption couplée à la spectrométrie de masse laissent penser que des espèces SO_4^{2-} probablement adsorbées en surface des particules de la poudre sont présentes. Enfin, du LiF a été ajouté.

3.1.1. Evolution de la composition phasique

Le diffractogramme RX de la céramique frittée par SPS à 800°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF, est comparé à celui de la poudre initiale *Figure IV-12*. Les phases cristallisées présentes sont indexées entre 10 et 70° (2θ) où les principaux pics apparaissent. Une analyse semi-quantitative par DRX a également été effectuée pour déterminer la proportion des phases. A noter que les faces supérieure et inférieure de la céramique ont été considérées, définies par rapport à la partie supérieure et inférieure de la « colonne » du SPS (spacers/pistons/matrice/échantillon).

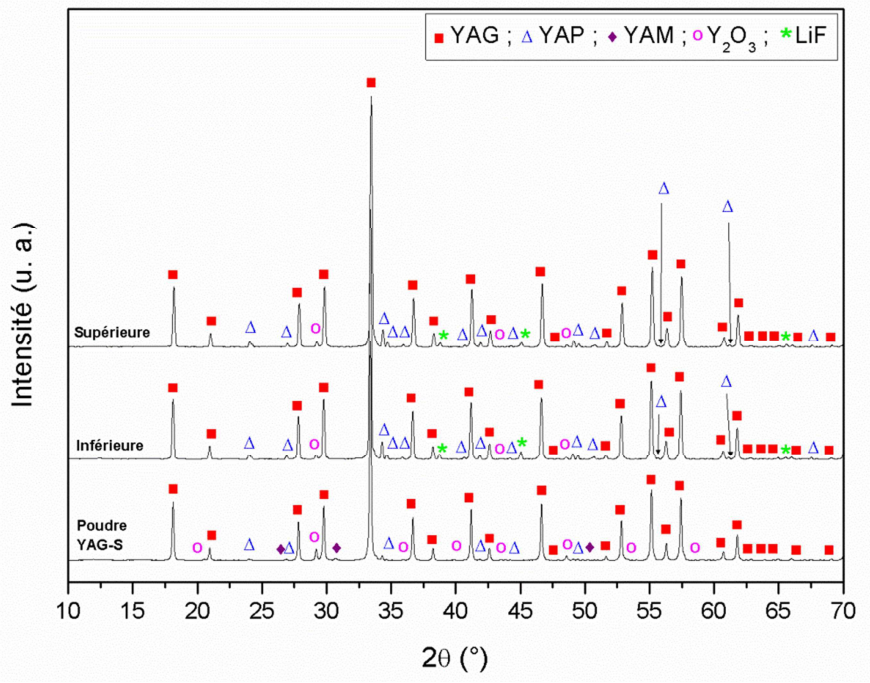


Figure IV-12 : Diffractogrammes RX de la poudre initiale et des faces supérieure et inférieure de la céramique frittée par SPS à 800°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF.

L'analyse semi-quantitative par DRX des céramiques YAG-S + 5 %m LiF révèle, à 800°C, la disparition de la phase YAM initialement présente dans la poudre de départ, la diminution de la phase Y_2O_3 de 5 à 2 % et l'augmentation de la quantité de YAP de 3 à 8 %, alors que dans le même temps, la quantité de YAG semble stable. L'évolution de ces phases laisse penser qu'une phase Al_2O_3 amorphe existe, non détectable par DRX, en référence aux réactions du système Al_2O_3-Y_2O_3. A noter que les pics de diffraction caractéristiques du LiF (*Figure IV-1b*) sont également identifiés sur les deux faces de l'échantillon.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

A 800°C, l'analyse MEB révèle la présence de larges phases noires et de particules cubiques autour de 700 nm en taille (*cercles jaunes, Figure IV-13*), dispersées au sein de la matrice composée de particules arrondies autour de 200 nm de dimensions. La cartographie EDS correspondant à cette image met en évidence que les grains de la matrice sont riches en Y, Al et O, alors que les phases noires sont riches en F. Ces dernières, comme dans le cas de la *Figure IV-4*, sont supposées être du LiF.

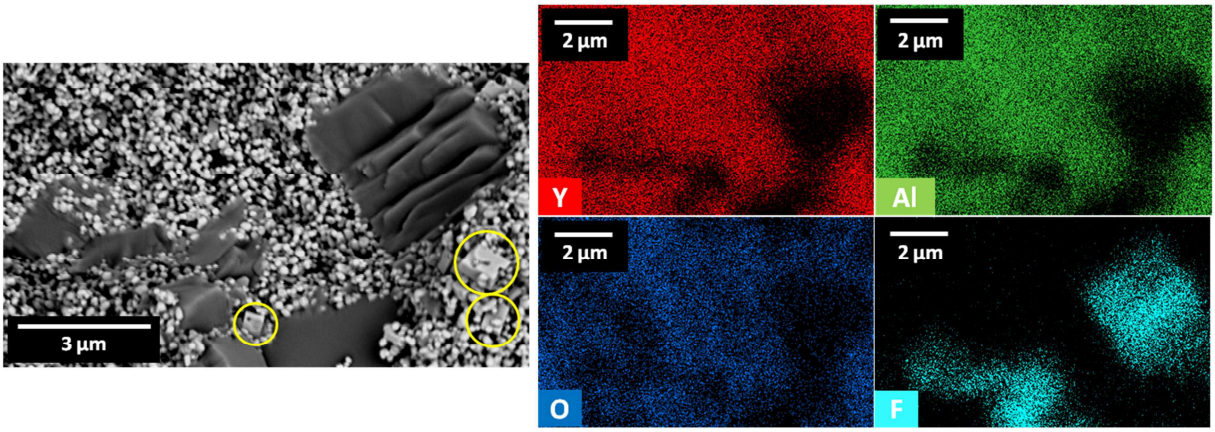
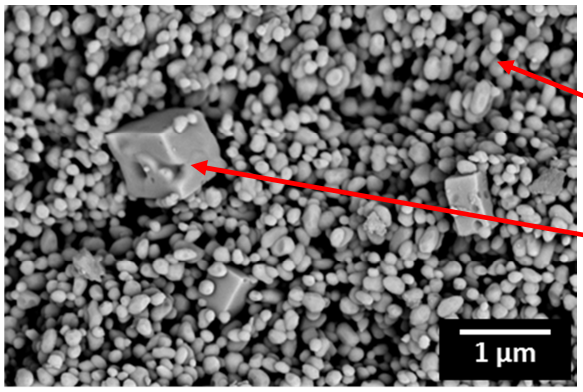


Figure IV-13 : Image MEB et cartographie EDS des phases noires du faciès de rupture de la céramique frittée par SPS à 800°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF. Les cercles jaunes indiquent les particules cubiques.

La cartographie n'ayant pas mis en évidence une différence de composition entre les particules cubiques et les particules arrondies, une analyse semi-quantitative de composition élémentaire par EDS a été effectuée (*Figure IV-14*).



	Y (%m)	Al (%m)	O (%m)
Arrondie	16,1	23,9	60
YAG	*15*	*25*	*60*
Cubique	20,7	19,3	60
YAP	*20*	*20*	*60*

Figure IV-14 : Image MEB du faciès de rupture de la céramique frittée par SPS à 800°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF et l'analyse semi-quantitative par EDS correspondante des particules arrondies et cubiques.

L'analyse EDS révèle une différence de ratio Y/Al entre les deux formes de particules, comme l'indique le tableau de la *Figure IV-14*. Les pourcentages en Y, Al et O obtenus correspondent à la phase YAG ($Y_3Al_5O_{12}$: Y = 15 %, Al = 25 %, O = 60 %) pour la matrice et à la phase YAP ($YAlO_3$: Y = 20 %, Al = 20 %, O = 60 %) pour les cubes. La très faible différence de contraste chimique sur l'image MEB entre les particules cubiques et celles arrondies est en accord avec leur composition.

Ces particules de YAP n'ont pas été observées dans la poudre YAG de départ, alors que du YAP est déjà présent d'après le diffractogramme RX de la *Figure II-4*. Néanmoins, l'augmentation de la proportion de la phase YAP comme indiqué *Figure IV-12* pourrait être corrélée avec l'apparition de

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

ces cubes dans la matrice YAG. A titre de comparaison, un essai SPS à 800°C dans les mêmes conditions a été réalisé sans ajout de LiF. L'analyse MEB du faciès de rupture ne montre pas la présence de particules cubiques de YAP et l'analyse semi-quantitative par DRX indique une diminution de la proportion de Y_2O_3 de 5 à 2 % et l'augmentation du pourcentage de YAM de 1 à 4 %.

Les réactions successives (II-2), (II-3) et (II-4) du système Al_2O_3-Y_2O_3 conduisant à la formation des phases YAM, YAP et YAG sont rappelées :

$$2Y_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow Y_4Al_2O_9\ (YAM) \quad \text{(II-2)}$$

$$Y_4Al_2O_9 + Al_2O_3 \rightarrow 4YAlO_3\ (YAP) \quad \text{(II-3)}$$

$$3YAlO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Y_3Al_5O_{12}\ (YAG) \quad \text{(II-4)}$$

En se basant sur ces équations, il apparaît que la réaction (II-2) se produit dans le cas de la poudre YAG-S frittée par SPS à 800°C sans ajout de LiF. Dans le cas de YAG-S + 5 %m LiF, il semblerait que l'aide au frittage modifie l'évolution des phases. La phase YAM initialement présente dans la poudre de départ et celle formée à partir de la réaction (II-2) disparaissent totalement en réagissant avec Al_2O_3 pour former du YAP suivant la réaction (II-3). Les phases initialement présentes dans le système de départ et celles obtenues à 800°C sont regroupées dans le *Tableau IV-2*.

A température ambiante	A 800°C
YAG(s), YAP(s), YAM(s), Y_2O_3(s), Al_2O_3(s), SO_4^{2-}(s), LiF(s)	YAG(s), YAP(s), Y_2O_3(s), Al_2O_3(s), SO_4^{2-}(s), LiF(s)

Tableau IV-2 : Phases présentes dans le système YAG-S + 5 %m LiF à température ambiante et à 800°C.

3.1.2. Fusion du LiF

La composition phasique des faces supérieure et inférieure de la céramique frittée par SPS à 900°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF, est présentée sur le diffractogramme RX de la *Figure IV-15*. Pour les deux faces, la phase Y_2O_3 n'est plus indexée à 900°C, alors que la proportion de YAP augmente de 8 à 12 %. Une nouvelle phase est identifiée et indexée par la fiche ICCD 01-074-1914 de Li_2SO_4, H_2O, mais seulement sur la face supérieure. Cette différence de composition phasique entre les deux faces de la céramique pourrait être expliquée par une dissymétrie dans la colonne du SPS. Celle-ci pourrait être thermique, causée par l'application du courant par le haut de la colonne, ou par une différence de température de l'eau du circuit de refroidissement, ou mécanique, générée par l'application de la charge uniaxiale par le bas de la colonne.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

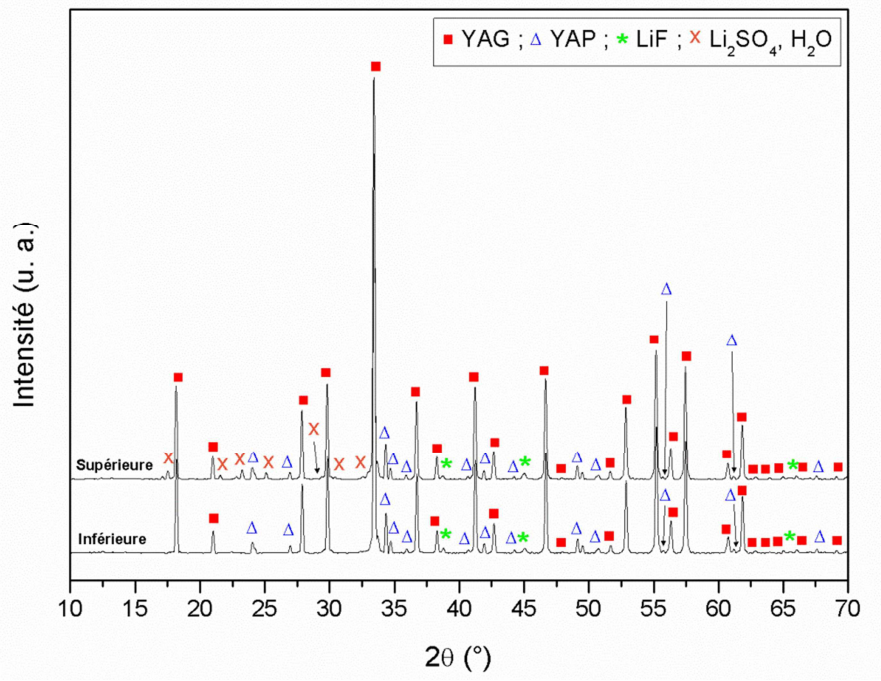


Figure IV-15 : Diffractogrammes RX des faces supérieure et inférieure de la céramique frittée par SPS à 900°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF.

L'analyse chimique de la poudre YAG-S présentée dans le *Chapitre II* a révélé un fort taux de S à hauteur de 522 ppm, associé à la présence de sulfates probablement adsorbés en surface des particules, à l'origine d'un dégagement d'une espèce volatile SO_2 (*Figure II-7*). A 900°C, le LiF fondu (T_f = 848°C, T_{eb} = 1672°C) pourrait réagir avec les impuretés à base de S pour former une phase telle que Li_2SO_4, H_2O. Sa présence est en accord avec sa T_{eb} de 1377°C et celle-ci pourrait également se trouver à l'état liquide (T_f = 859°C) [251]. Cette réaction provoquerait par la même occasion le dégagement d'un composé F_2. Il est important de considérer que les températures d'ébullition des composés en fonction de la pression de l'atmosphère ; les valeurs pour le LiF issues de la littérature, sont présentées dans le *Tableau IV-3* [243].

Pression de l'atmosphère (mbar)	0,01	0,1	1	10	100	1000
Température d'ébullition (°C)	801 (solide)	896	1024	1188	1395	1672

Tableau IV-3 : Températures d'ébullition du LiF en fonction de la pression de l'atmosphère [243].

Le vide durant les essais SPS se situant à un niveau de l'ordre de 0,1 mbar, la T_{eb} du LiF serait en réalité de 896°C, indiquant que l'intervalle de température entre l'état fondu et gazeux de l'aide au frittage est fortement réduit. Parallèlement aux réactions du LiF, les réactions (II-2) et (II-3) se succéderaient pour former la phase YAP, entraînant la disparition de la phase Y_2O_3. Les phases présentes dans le système YAG-S + 5 %m LiF obtenues à 800 et 900°C sont récapitulées dans le *Tableau IV-4*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

A 800°C	A 900°C
YAG(s), YAP(s), Y_2O_3(s), Al_2O_3(s), SO_4^{2-}(s), LiF(s)	YAG(s), YAP(s), Al_2O_3(s), Li_2SO_4(l), LiF(l), SO_2(g), F_2(g)

Tableau IV-4 : Phases présentes dans le système YAG-S + 5 %m LiF à 800 et 900°C.

3.1.3. Formation de composés volatils

Les diffractogrammes RX des faces supérieure et inférieure des céramiques frittées par SPS à 1000 et 1100°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF, sont présentés *Figure IV-16*. La phase Li_2SO_4, H_2O n'est plus observée ; il est possible que cette phase se soit évaporée dans cette gamme de températures. Sa T_{eb} de 1377°C [251] peut être décalée vers les plus basses températures dans une atmosphère sous vide comme durant les essais SPS. La *Figure IV-16* met également en évidence que seules les phases YAG, YAP et LiF sont présentes pour les deux températures. Les proportions de ces phases sur les deux faces des céramiques sont rassemblées dans le *Tableau IV-5*.

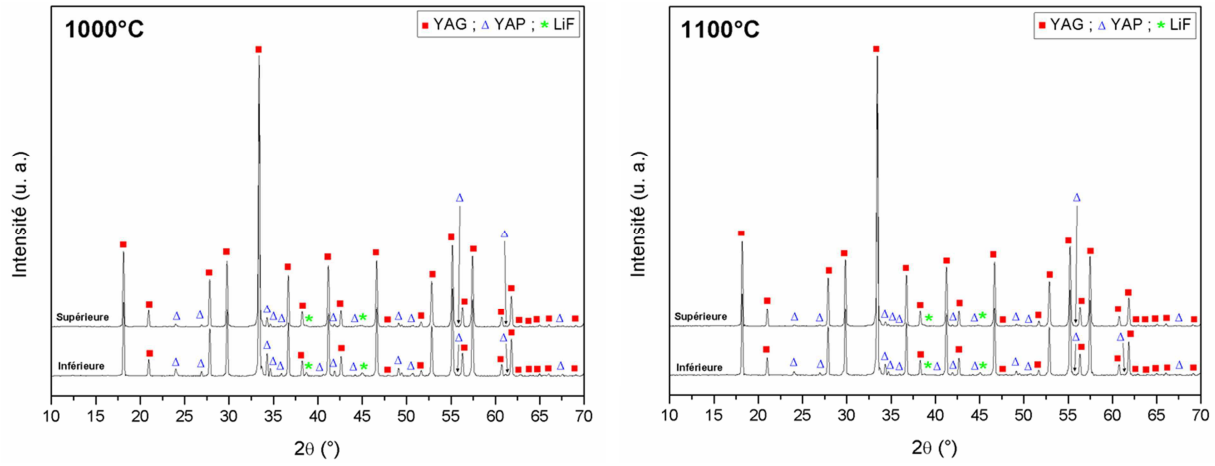


Figure IV-16 : Diffractogrammes RX des faces supérieure et inférieure des céramiques frittées par SPS à 1000 et 1100°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF.

	YAG (%m)		YAP (%m)		LiF (%m)	
	Face sup.	*Face inf.*	*Face sup.*	*Face inf.*	*Face sup.*	*Face inf.*
1000°C	96	90	4	10	0,1	0,2
1100°C	98	95	2	5	0,1	0,2

Tableau IV-5 : Proportions des phases présentes sur les faces supérieure et inférieure des céramiques frittées par SPS à 1000 et 1100°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF, déterminées par analyse semi-quantitative DRX.

De 1000 à 1100°C, la proportion de la phase YAP diminue et celle de la phase YAG augmente, ce qui serait à priori dû à la réaction du YAP avec Al_2O_3 pour former du YAG. Les résultats du *Tableau IV-5* montrent que les proportions de YAG sont plus élevées sur la face supérieure, tandis que les valeurs de YAP sont plus faibles. Il est difficile de conclure quant à la différence de proportions de LiF entre les deux faces, car la méthode d'analyse semi-quantitative par DRX est peu

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

précise. Néanmoins, il semble que la proportion de LiF soit plus importante sur la face inférieure selon les diffractogrammes RX de la *Figure IV-16*.

Les images MEB présentées *Figure IV-17* montrent qu'une augmentation de la température de frittage s'accompagne d'une modification de la morphologie de la phase YAP. Alors que le YAP était sous forme de particules cubiques à 800°C (*Figure IV-14*), il est présent sous forme de grains équiaxes en augmentant la température à 1000 et 1100°C. A noter que la croissance des grains de YAG débute également dans cette gamme de températures.

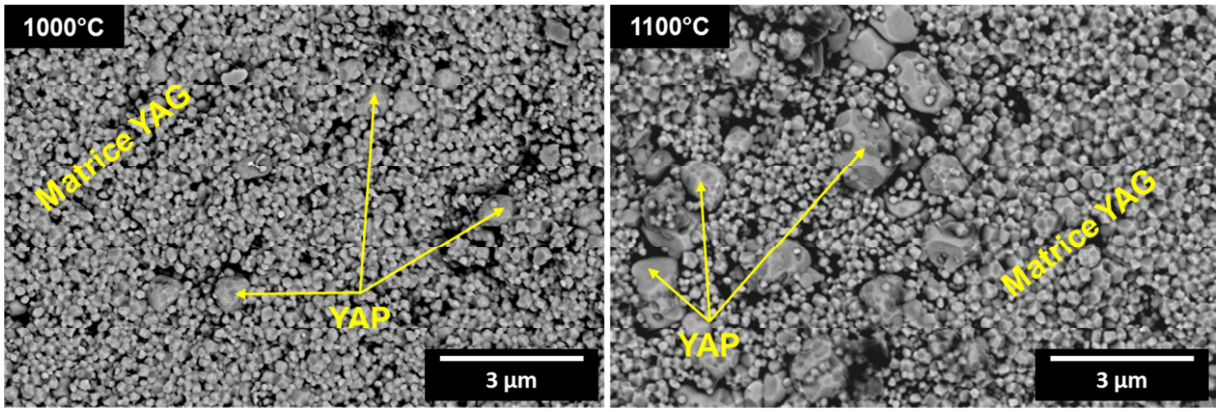


Figure IV-17 : Images MEB des faciès de rupture des céramiques frittées par SPS à 1000 et 1100°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF,

A l'issue des essais SPS réalisés à 1100°C avec 5 %m LiF, des traces blanches ont été observées sur la matrice graphite, à la jonction avec les pistons. Il est à souligner qu'une fine corolle blanche du même type avait déjà été constatée sur la matrice avec 0,25 %m LiF. Une accumulation d'un dépôt blanc a également été retrouvée sur les spacers, à la jonction avec les pistons. De plus, la feutrine entourant la matrice était recouverte d'une fine couche blanche. Une intensification du dépôt blanc a été observée pour les autres essais SPS réalisés à des températures de frittage supérieures. Ces éléments pouvant apporter des informations essentielles sur le comportement du LiF dans la matrice YAG, des analyses complémentaires ont successivement été menées sur la feutrine et sur l'interface piston-spacer.

3.1.3.1. Feutrine

Une faible quantité de la fine couche blanche retrouvée sur la feutrine après traitement SPS à 1100°C a été collectée et analysée par MEB et EDS (*Figure IV-18*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

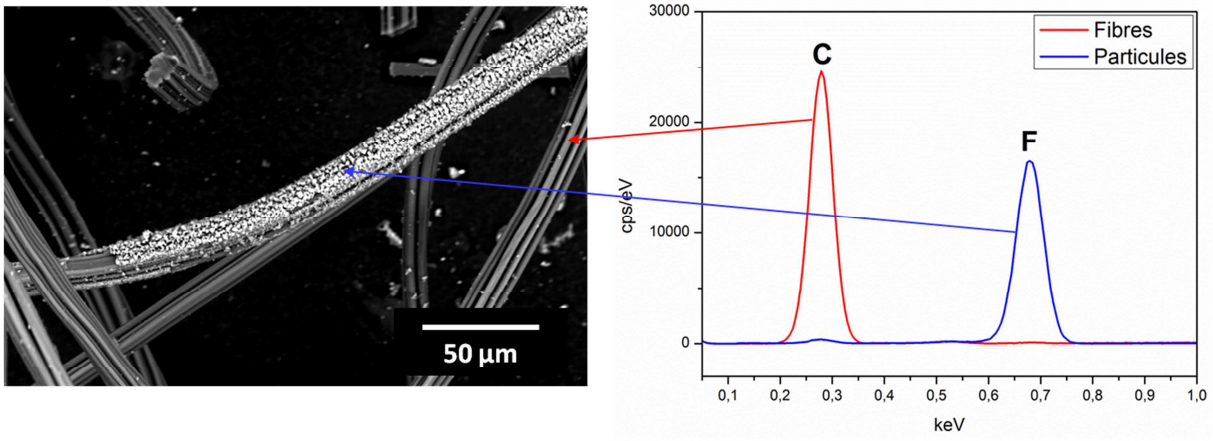


Figure IV-18 : Image MEB et analyse EDS du dépôt blanc collecté sur la feutrine après frittage de la céramique par SPS à 1100°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF.

L'image MEB de la *Figure IV-18* présente des particules blanches réparties sur la surface des fibres de C de la feutrine et créant ainsi un dépôt. L'analyse EDS associée met en évidence le C de la feutrine et indique que le dépôt blanc est riche en F. Une mesure complémentaire par DRX effectuée sur ce dépôt révèle du C et du LiF (*Figure IV-19*). Les particules constituant le dépôt blanc sont donc du LiF.

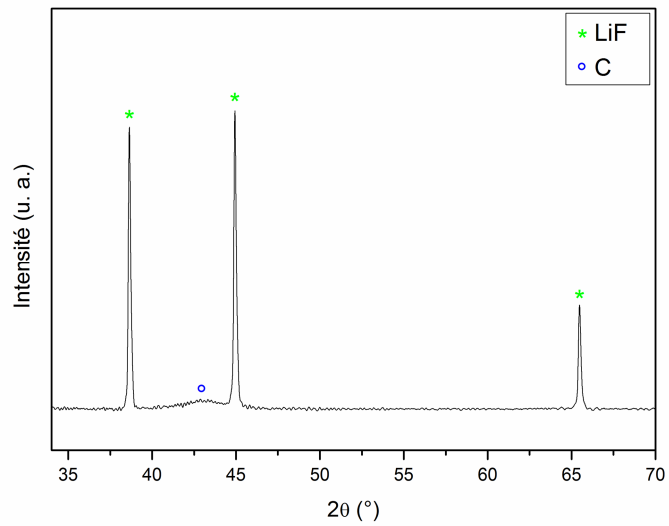


Figure IV-19 : Diffractogramme RX du dépôt blanc collecté sur la feutrine après frittage de la céramique par SPS à 1100°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF,

Une évaporation du LiF hors de la matrice est envisageable à cette température en se référant au *Tableau IV-3*. Ce résultat est en accord avec les travaux d'Esposito *et al.* [169] qui ont récemment montré par une étude thermodynamique, en comparant les pressions partielles de différentes espèces volatiles, que le LiF était le composé le plus apte à quitter le système plutôt que des composés $(CF)_n$, comme le supposaient d'autres études [147, 168]. De ce fait, les auteurs ont conclu sur le fait que l'effet « nettoyant » du LiF serait plutôt lié à la formation d'une phase liquide protégeant les particules d'une contamination par le carbone. En plus de l'approche thermodynamique d'Esposito *et al.* [169], ces travaux de thèse apportent une preuve expérimentale que le LiF peut s'évaporer et quitter la structure.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

En considérant une évaporation des composés Li_2SO_4 et LiF et la réaction (II-4), les phases obtenues à 1000°C dans le système YAG-S + 5 %m LiF sont rassemblées dans le *Tableau IV-6*. Celles présentes à 900°C sont données à titre de comparaison.

A 900°C	A 1000°C
YAG(s), YAP(s), Al_2O_3(s), Li_2SO_4(l), LiF(l), SO_2(g), F_2(g)	YAG(s), YAP(s), Li_2SO_4(g), LiF(g)

Tableau IV-6 : Phases présentes dans le système YAG-S + 5 %m LiF à 900 et 1000°C.

3.1.3.2. Interface piston-spacer

Le dépôt blanc solide observé à l'interface piston-spacer a été récupéré et analysé par EDS (*Figure IV-20*). Les mesures ont été effectuées sur deux zones différentes du dépôt, nommées « Zone 1 » et « Zone 2 ».

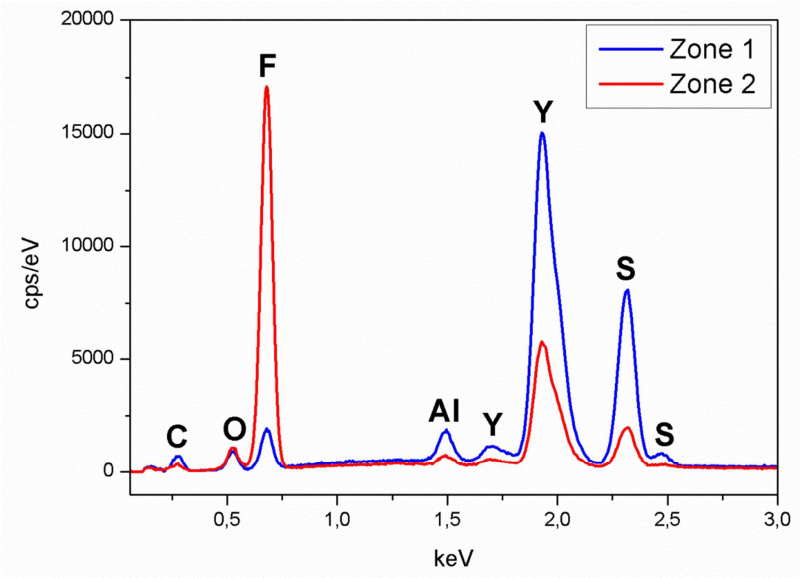


Figure IV-20 : Analyse EDS du dépôt blanc accumulé sur les spacers à la jonction avec les pistons après frittage de la céramique par SPS à 1100°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF.

L'analyse EDS met en évidence la présence des éléments C, O, F, Al, Y et S sur les spacers à la jonction avec les pistons. Le pic de faible intensité de C serait lié à une pollution de l'atmosphère dans l'enceinte, voire à des résidus de graphite lors du prélèvement du dépôt blanc sur les spacers. Les ratios des intensités sur les spectres de la *Figure IV-20* ne sont pas représentatifs et il est donc difficile de mettre en évidence de manière certaine quels sont les éléments associés entre eux. Néanmoins, l'observation des pics correspondant aux éléments métalliques Y et Al de la matrice YAG, combiné à la présence des éléments F et S, laisse supposer que des composés volatils fluorés ou soufrés ont été formés. Dans ces conditions, ces observations prouvent qu'en présence d'impuretés et de LiF, la stœchiométrie du système peut être déstabilisée par la formation et le dégagement de composés volatils riches en Y et Al en dehors du système réactionnel. Le pic intense de F pourrait également correspondre au LiF, en plus d'autres composés, comme l'ont montré les *Figures IV-18 et 19*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

3.1.3.3. Mécanismes réactionnels

La présence des éléments Y et Al à l'extérieur de la matrice avec les éléments S et F pourrait être causée par l'évaporation de composés fluorés et soufrés du type YF_3, AlF_3, Y_2S_3, Al_2S_3, etc.

En se basant sur d'autres travaux concernant l'élaboration de céramiques transparentes utilisant le LiF comme aide au frittage, des composés de ce type n'apparaissent pas dans la littérature pour le YAG. Néanmoins, des mécanismes similaires pour évoquer les problématiques liées au LiF ont été discutés dans le cas du développement de $MgAl_2O_4$ par HP. Des produits de réactions entre la matrice et le LiF ont souvent été rapportés [171, 173, 252, 253]. En analysant par DRX un mélange 50/50 %m $MgAl_2O_4$ et LiF chauffé à 950°C pendant 2 h sous vide, Villalobos *et al.* [252] ont détecté la formation des composés $LiAlO_2$ et MgO. Rozenburg *et al.* [171] ont également révélé par DRX, la présence de la phase $LiAlO_2$, ainsi que de MgF_2, suite au refroidissement à température ambiante d'un mélange composé de 60 %m $MgAl_2O_4$ et 40 %m LiF chauffé à 1000°C sous air. La présence d'une phase liquide résiduelle riche en MgF_2 a été mise en évidence par Esposito *et al.* [253] à l'aide d'une analyse EDS sur un système $MgAl_2O_4$ avec 1 %m LiF fritté à 1600°C sous vide pendant 1 h. D'après Müller *et al.* [173], les mécanismes réactionnels intervenant entre $MgAl_2O_4$ et LiF seraient les suivants :

A 840°C, le LiF fondu réagirait avec $MgAl_2O_4$ pour former la phase liquide MgF_2 et la phase solide $LiAlO_2$ selon l'équation (IV-2) :

$$MgAl_2O_4(s) + 3LiF(l) \rightarrow LiF{:}MgF_2(l) + 2LiAlO_2(s) \quad \text{(IV-2)}$$

Entre 840°C et 1000°C, le LiF restant et MgF_2 deviendraient gazeux :

$$LiF{:}MgF_2(l) \rightarrow LiF(g) + MgF_2(g) \quad \text{(IV-3)}$$

Enfin, au-dessus de 1050°C, une réaction permettant de former une seconde génération de $MgAl_2O_4$ et du LiF gazeux pouvant quitter le système se produirait selon l'équation (IV-4) :

$$MgF_2(g) + 2LiAlO_2(s) \rightarrow MgAl_2O_4(s) + 2LiF(g) \quad \text{(IV-4)}$$

En analysant par spectrométrie de masse sous argon, une poudre $MgAl_2O_4$ contenant 800 ppm de S dans laquelle 1 %m LiF a été ajouté, Rubat du Merac *et al.* [92] ont mis en évidence un dégagement de SO_2 à 1050°C. Les auteurs ont ensuite proposé les équations (IV-5) et (IV-6) dans lesquelles le dégagement d'espèces SO_x à cette température était en adéquation avec la réaction en phase vapeur entre le LiF et des espèces de type sulfate, induisant une réduction vers la phase SO_2 volatile. Selon les auteurs, le LiF et la phase MgF_2 formée pourraient également réagir avec d'autres impuretés (Fe, Ca) suivant les équations (IV-7) et (IV-8).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

$$(Mg,Al)SO_4 + 2LiF(g) \rightarrow (Mg,Al)O + SO_2(g) + Li_2O(g) + F_2(g) \quad \text{(IV-5)}$$

$$(Mg,Al)O + SO_2(g) + Li_2O(g) + F_2(g) \rightarrow (Mg,Al)O + SO_2(g) + 2LiF(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad \text{(IV-6)}$$

$$MgF_2 + CaO \rightarrow CaF_2 + MgO \quad \text{(IV-7)}$$

$$Fe_2O_3 + 4LiF \rightarrow 2FeF_2 + 2Li_2O + \frac{1}{2}O_2(g) \quad \text{(IV-8)}$$

Dans ces travaux de thèse, les possibles composés YF_3, AlF_3, Y_2S_3, Al_2S_3, etc. issus des réactions entre la matrice YAG et le LiF ou les impuretés à base de S, sont considérés et seront écrits sous la forme « (Y, Al)-S, F ». Leurs températures de fusion et d'ébullition à pression atmosphérique sont regroupées dans le *Tableau IV-7* [254-256].

	YF_3	AlF_3	Y_2S_3	Al_2S_3
T_f (°C)	1387	1291	1925	1100
T_{eb} (°C)	2230	1537	-	1500

Tableau IV-7 : Températures de fusion et d'ébullition à pression atmosphérique des composés (Y, Al)-S, F [254-256].

La phase YF_3, même si sa T_{eb} est très élevée, pourrait correspondre aux composés (Y, Al)-S, F, car ses caractéristiques sont proches de celles de la phase MgF_2 (T_f = 1263°C, T_{eb} = 2260°C) [257, 258], supposée exister dans les mécanismes réactionnels des spinelles lorsque LiF est ajouté. Les composés AlF_3 et Al_2S_3 sont également susceptibles d'être volatils à 1100°C, en considérant que T_{eb} est décalée vers les plus basses températures dans une atmosphère sous vide comme dans le SPS. Enfin, Y_2S_3 est l'une des seules espèces, parmi le faible nombre de possibilités existantes, à pouvoir correspondre à la combinaison entre Y et S. Toutefois, sa T_f de 1925°C [254] est élevée par rapport aux conditions de frittage utilisées et très peu d'informations supplémentaires existent sur ce produit. En accord avec les mécanismes réactionnels proposés sur les spinelles, notamment ceux de Rubat du Merac [92], les composés du système YAG-S + 5 %m LiF formés à 1100°C peuvent être regroupées dans le *Tableau IV-8* avec les phases présentes à 1000°C.

A 1000°C	A 1100°C
YAG(s), YAP(s), Li_2SO_4(g), LiF(g)	YAG(s), YAP(s), LiF(g), (Y,Al)-S,F(g)

Tableau IV-8 : Phases présentes dans le système YAG-S + 5 %m LiF à 1000 et 1100°C.

Des techniques complémentaires telles que la microscopie électronique à transmission (MET) combinée à la spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS) seraient profitables pour déterminer la composition exacte de ces composés. Elles permettraient également de confirmer l'hypothèse selon laquelle la phase noire observée *Figure IV-4* le long des joints de grains et composée de F serait du LiF emprisonné dans la structure [259].

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

3.1.3.4. Densification et croissance de grains

Les diffractogrammes RX des faces supérieure et inférieure des céramiques frittées par SPS à 1200, 1300 et 1400°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF, ainsi que l'analyse semi-quantitative par DRX sont présentés *Figure IV-21* et *Tableau IV-9*.

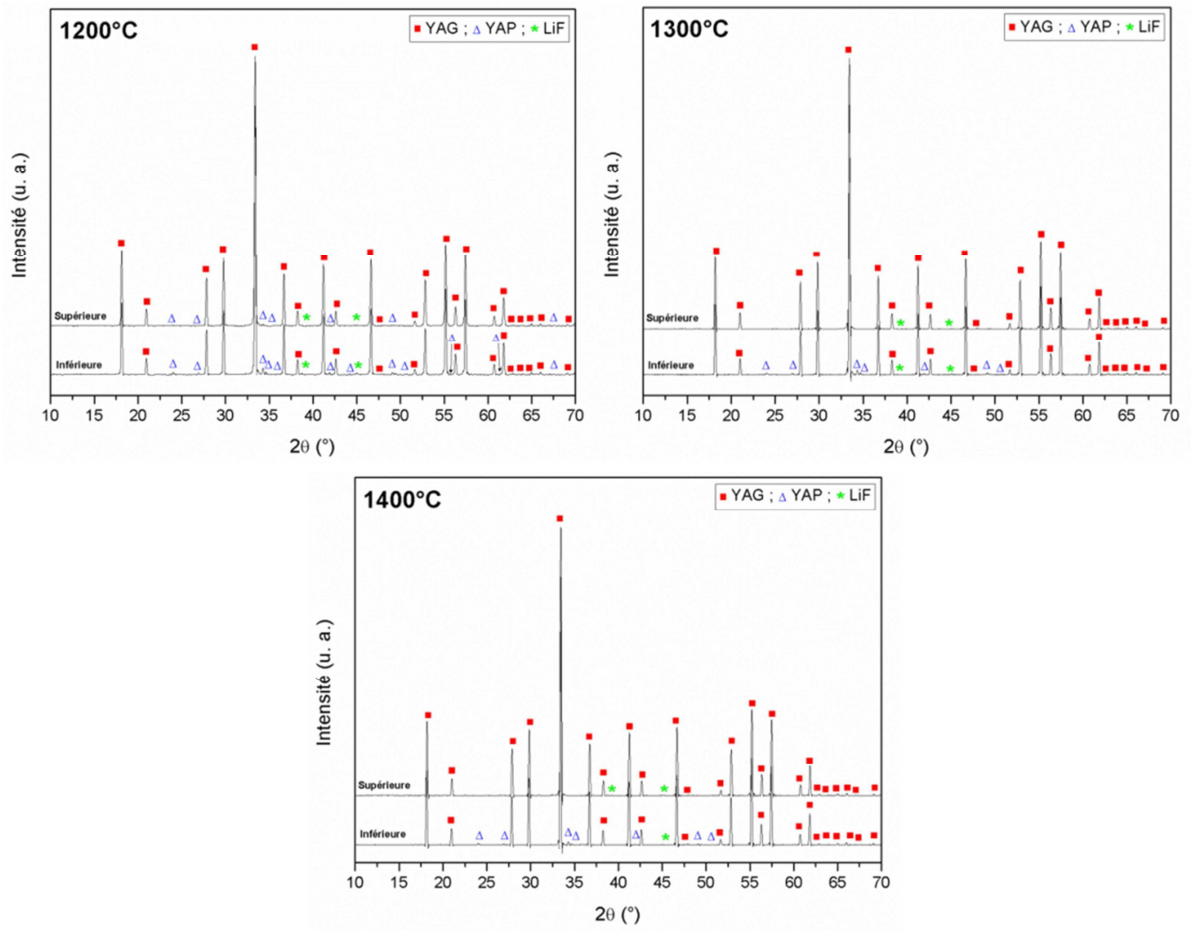


Figure IV-21 : Diffractogrammes RX des faces supérieure et inférieure des céramiques frittées par SPS à 1200, 1300 et 1400°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF.

	YAG (%m)		YAP (%m)		LiF (%m)	
	Face sup.	*Face inf.*	*Face sup.*	*Face inf.*	*Face sup.*	*Face inf.*
1200°C	99	97	0,7	3	0,1	0,2
1300°C	99	98	-	2	0,1	0,2
1400°C	99	98	-	1	0,1	0,1

Tableau IV-9 : Proportions des phases présentes sur les faces supérieure et inférieure des céramiques frittées par SPS à 1200, 1300 et 1400°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF, déterminées par analyse semi-quantitative DRX.

Seules les phases YAG, YAP et LiF sont identifiées pour ces températures. La phase YAG atteint sa proportion maximale dès 1200°C sur la face supérieure et est très légèrement plus faible sur la face inférieure. La phase YAP disparaît à 1300°C sur la face supérieure, tandis que la proportion de cette phase diminue de 3 à 1 % entre 1200 et 1400°C sur la face inférieure. Il est

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

difficile de conclure quant à l'évolution du LiF, mais il semble que la quantité de cette phase soit plus faible sur la face inférieure, car seul le pic de diffraction de plus forte intensité du LiF est encore indexable. Le LiF continuerait à s'échapper de la structure et l'application de la pression par le bas pourrait favoriser son dégagement préférentiellement par le haut. Bien que les pics de diffraction du LiF soient peu visibles sur la *Figure IV-21* de par leur très faible intensité, notamment à 1400°C, il est important de préciser que ces pics ont tout de même pu être indexés à l'aide du logiciel.

Les faciès de rupture des céramiques frittées par SPS à 1200, 1300 et 1400°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF, sont présentés *Figure IV-22*.

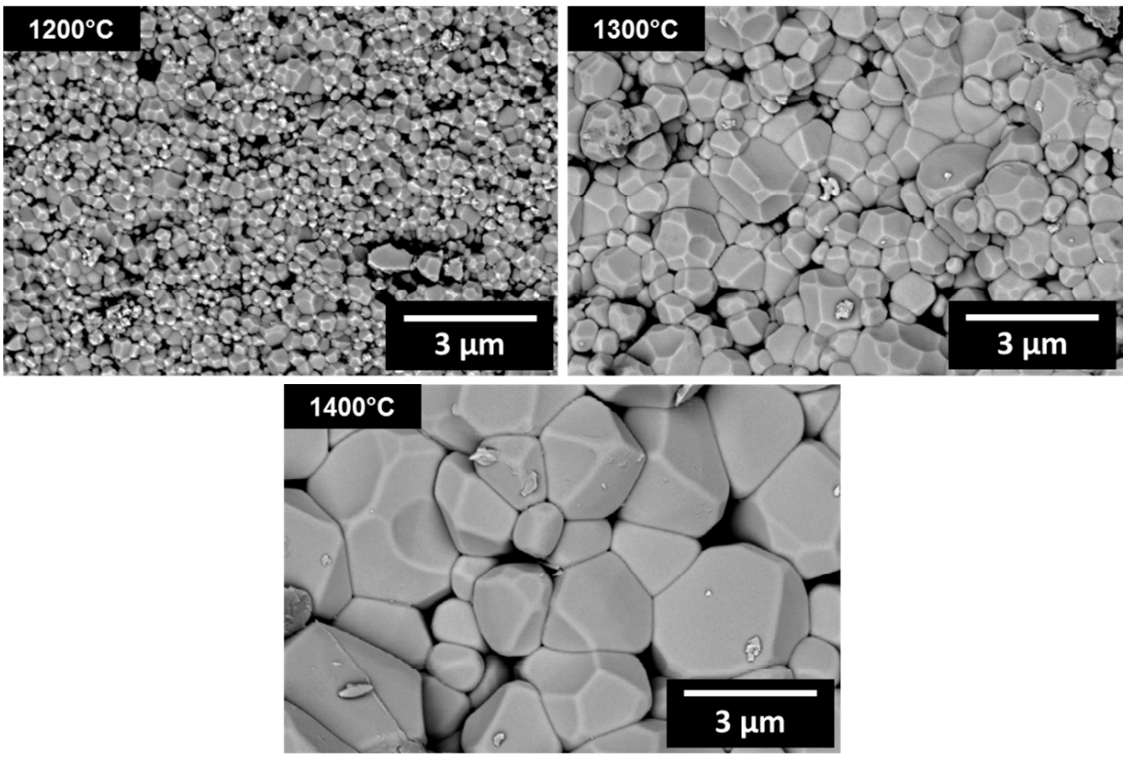


Figure IV-22 : Images MEB des faciès de rupture des céramiques frittées par SPS à 1200, 1300 et 1400°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF,

Dans cette gamme de températures, une densification de la structure apparaît et les grains de YAG deviennent de plus en plus gros. Cette croissance de grains rend difficile l'observation de l'évolution des particules de YAP avec la température.

3.1.3.5. Emprisonnement des phases secondaires

Les diffractogrammes RX des faces supérieure et inférieure des céramiques frittées par SPS à 1450°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF, sont présentés *Figure IV-23.* Un pic de LiF (non visible sur le diffractogramme de par sa très faible intensité) et les pics de la phase YAG sont indexés sur la face supérieure de l'échantillon fritté à 1450°C. Sur la face inférieure, le YAG est également identifié, ainsi que du YAP en faible proportion.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

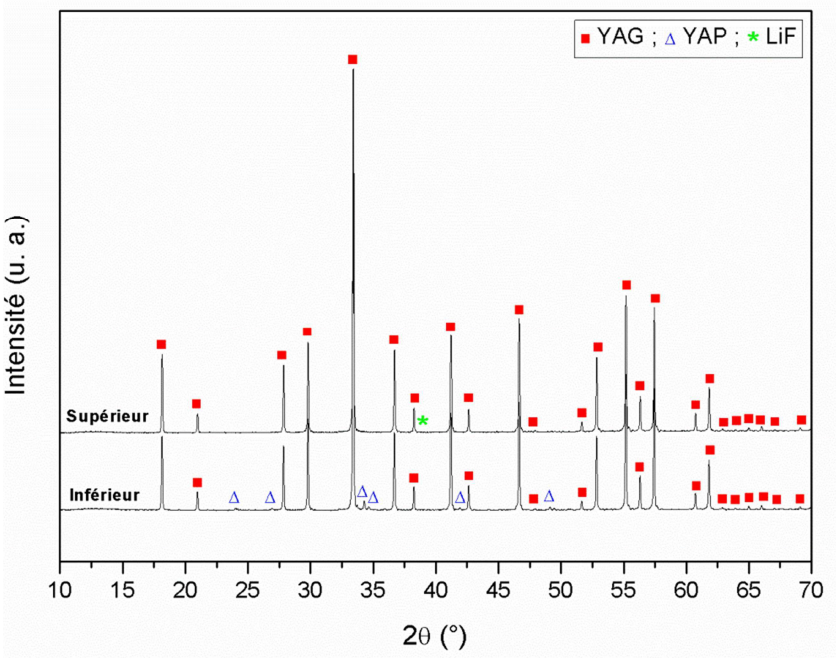


Figure IV-23 : Diffractogrammes RX des faces supérieure et inférieure de la céramique frittée par SPS à 1450°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF.

A partir du faciès de rupture de la céramique frittée à 1450°C, observé par MEB (*Figure* IV-24), deux phases, de contrastes chimiques très différents sont identifiées : l'une présente une couleur grise et claire par rapport aux grains de YAG et se situe le long des joints de grains (Phase A), l'autre est noire et localisée sur les grains (Phase B). A noter que des grains de très faible taille sont présents à la surface et aux bords de la Phase A. L'analyse élémentaire par EDS révèle la présence du F et Y pour la Phase A et seulement la présence de F pour la Phase B. Un pic peu intense de C lié à une pollution de l'atmosphère dans l'enceinte est également présent. Les éléments Al et O sont associés aux grains de YAG, car la profondeur de pénétration du faisceau, liée à la tension d'accélération utilisée pour l'analyse, était importante.

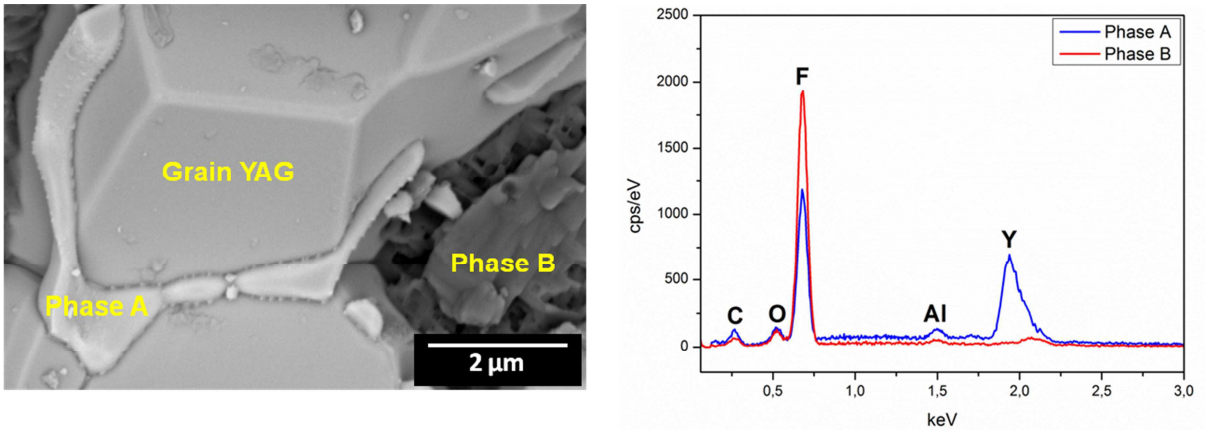


Figure IV-24 : Image MEB et analyse EDS de la Phase A et la Phase B du faciès de rupture de la céramique frittée par SPS à 1450°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF.

Un autre composé nommé Phase C, présentant un contraste chimique similaire à celui de la Phase A, est observé le long des joints de grains sur le même faciès de rupture de la céramique frittée

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

à 1450°C (*Figure IV-25*). La cartographie EDS met en évidence les grains de la matrice riches en Y, Al et O (YAG), alors que la Phase C est composée de Y et S.

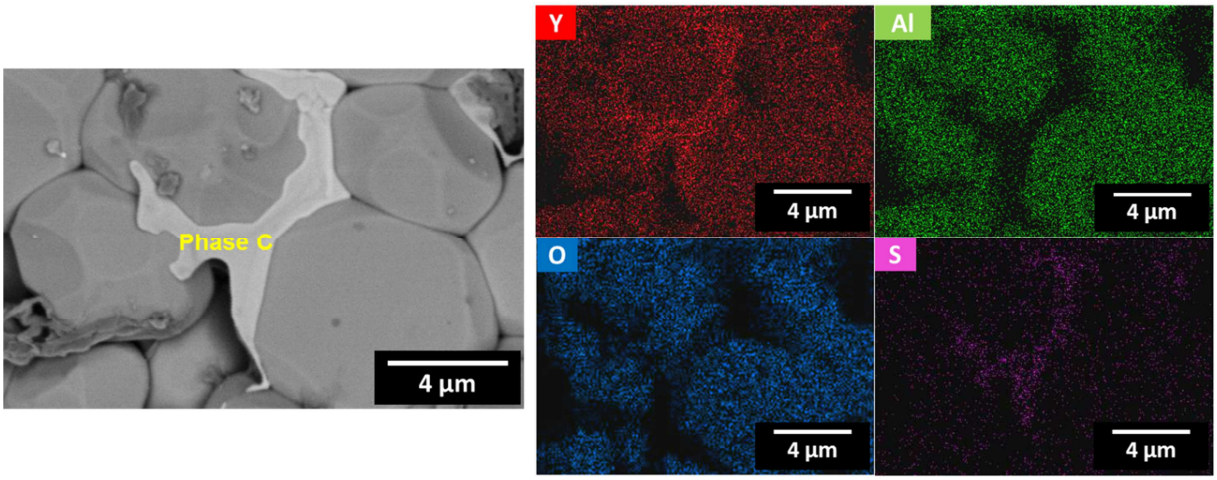


Figure IV-25 : Image MEB et cartographie EDS de la Phase C du faciès de rupture de la céramique frittée par SPS à 1450°C, à partir de la poudre YAG-S avec 5 %m LiF.

Ces éléments F et S, associés à Y, au sein de la matrice YAG par analyse EDS, ont également été identifiés à l'extérieur de la matrice graphite. Ces observations laissent penser que les espèces volatiles YF_3 et Y_2S_3 proposées dans le *Tableau IV-* pourraient exister et auraient donc été piégées dans la structure. Pour la Phase B comme pour la phase vitreuse de couleur noire mise en évidence *Figure IV-3 et 4*, F est supposé être associé à un élément léger car non détecté par EDS d'une part, et la couleur de cette phase indique une faible masse molaire d'autre part. Sa composition est donc très probablement du LiF.

L'augmentation du dépôt blanc sur la matrice graphite avec la température, attribué au LiF (*Figures IV-18 et 19*), traduisant l'évaporation de l'aide au frittage, est en accord avec les diffractogrammes RX entre 1200 et 1450°C montrant la diminution de l'intensité des pics de diffraction de la phase LiF sur la face supérieure et la disparition de ces pics sur la face inférieure (*Figure IV-21 et Tableau IV-*). Toutefois, il semblerait que l'aide au frittage n'ait pas pu quitter complètement la structure avant la fermeture des pores, restant donc emprisonnée au sein de la matrice.

A partir des observations faites lors de l'analyse microstructurale en fonction de la température, le *Tableau IV-10* permet de décrire l'évolution des produits de réactions entre 1100°C et le refroidissement à température ambiante de la céramique YAG-S + 5 %m LiF frittée à 1450°C.

A 1100°C	A 1450°C (après refroidissement)
YAG(s), YAP(s), LiF(g), (Y,Al)-S,F(g)	YAG(s), YAP(s), LiF(s), YF_3(s), Y_2S_3(s)

Tableau IV-10 : Phases présentes dans le système YAG-S + 5 %m LiF à 1100°C et suite au refroidissement de la céramique à 1450°C.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

L'obtention du YAG pur n'a pas pu être atteinte, alors qu'elle était la seule phase observée par DRX lors des essais SPS dits « dilatométriques » sans LiF dans le *Chapitre III*. Une poudre telle que YAG-S, présentant un système multiphasique et des impuretés en forte quantité, favorise des réactions entre le LiF, les phases en présence et le S, entraînant la formation de phases secondaires telles que du YAP, ainsi que des composés solides et liquides devenant volatils à plus haute température, riches en Y et Al.

Les mécanismes réactionnels proposés pour le mélange YAG-S + 5 %m LiF sont similaires à ceux rapportés par plusieurs travaux s'intéressant au développement de $MgAl_2O_4$ transparents avec LiF [92, 169-171] et notamment à l'étape de dissolution-reprécipitation proposée par Müller *et al.* [173]. Une pureté très élevée ainsi qu'une composition monophasique de la poudre de départ semble donc essentielle afin d'éviter une contribution des impuretés pouvant réagir avec la matrice et l'aide au frittage. De ce fait, une approche similaire a été appliquée à la poudre YAG-P afin de comparer l'influence de la voie de synthèse sur les mécanismes réactionnels du LiF.

3.2. Poudre obtenue par la voie pyrolyse

Des essais arrêtés par SPS, aux températures critiques définies à partir des observations faites auparavant sur YAG-S + LiF, ont été conduits sur la poudre YAG-P en ajoutant 5 %m LiF. Trois températures ont été sélectionnées :

- 900°C : le LiF se trouve dans son état liquide et est susceptible de passer à l'état gazeux, dans une atmosphère sous vide, comme durant un essai SPS,
- 1100°C : la porosité dans le matériau est ouverte, donnant la possibilité aux composés volatils formés de s'évaporer,
- 1450°C : le frittage est terminé, entraînant la fermeture du système poreux.

Les résultats du *Chapitre II* ont montré que la poudre YAG-P était composée du YAP majoritairement avec les phases minoritaires YAG, YAM et Al_2O_3. Le LiF a également été ajouté au système.

3.2.1. Analyse structurale

Les diffractogrammes RX des faces supérieure et inférieure des céramiques frittées par SPS à 900, 1100 et 1450°C, à partir de la poudre YAG-P avec 5 %m LiF, sont présentés *Figure IV-26*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

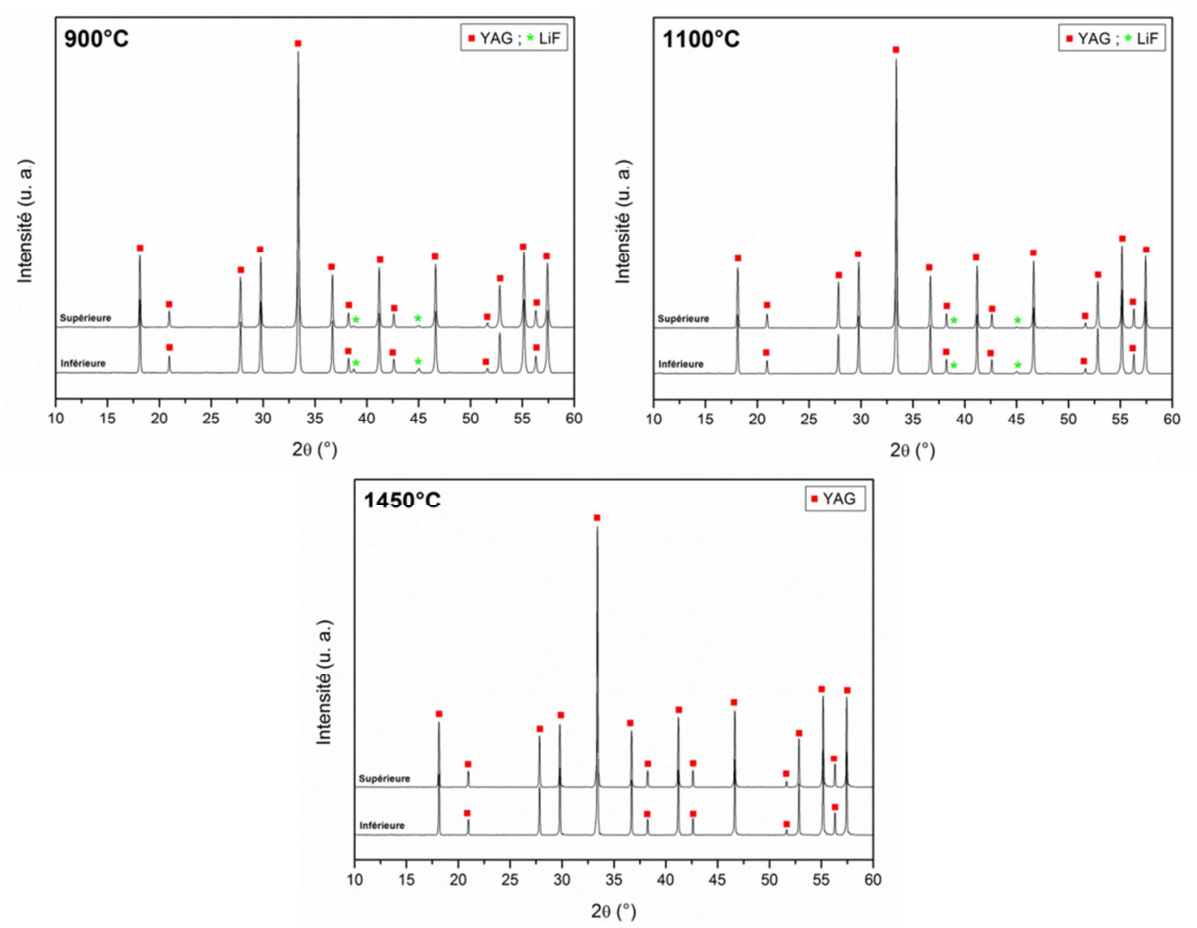


Figure IV-26 : Diffractogrammes RX des faces supérieure et inférieure des céramiques frittées par SPS à 900, 1100 et 1450°C, à partir de la poudre YAG-P avec 5 %m LiF.

A 900°C, seules les phases YAG et LiF sont identifiées sur les diffractogrammes RX. La phase YAG pure a été obtenue, alors qu'il a fallu atteindre une température de 1300°C sous air (*Figure II-5*). De plus, une mesure par ATD sous balayage d'Ar avait montré que la formation de la phase YAG apparaissait à 1070°C pour cette poudre (*Figure II-6*). Comme cela a déjà été supposé, le type de chauffage du SPS, l'application d'une charge et l'atmosphère sous vide doivent probablement influencer le chemin par lequel la phase YAG est obtenue et décaler les cinétiques des réactions vers les plus basses températures [187]. A noter également que l'intensité des pics de diffraction du LiF est plus faible sur la face supérieure, pouvant indiquer un début d'évaporation de l'aide au frittage.

A 1100 et 1450°C, les proportions des phases présentes semblent être équivalentes sur les deux faces. Les diffractogrammes RX montrent que l'intensité des pics de la phase LiF diminue lorsque la température de frittage augmente. La phase YAG seule est indexée à 1450°C. Une analyse MEB des faciès de rupture des céramiques a également été effectuée pour chaque température (*Figure IV-27*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

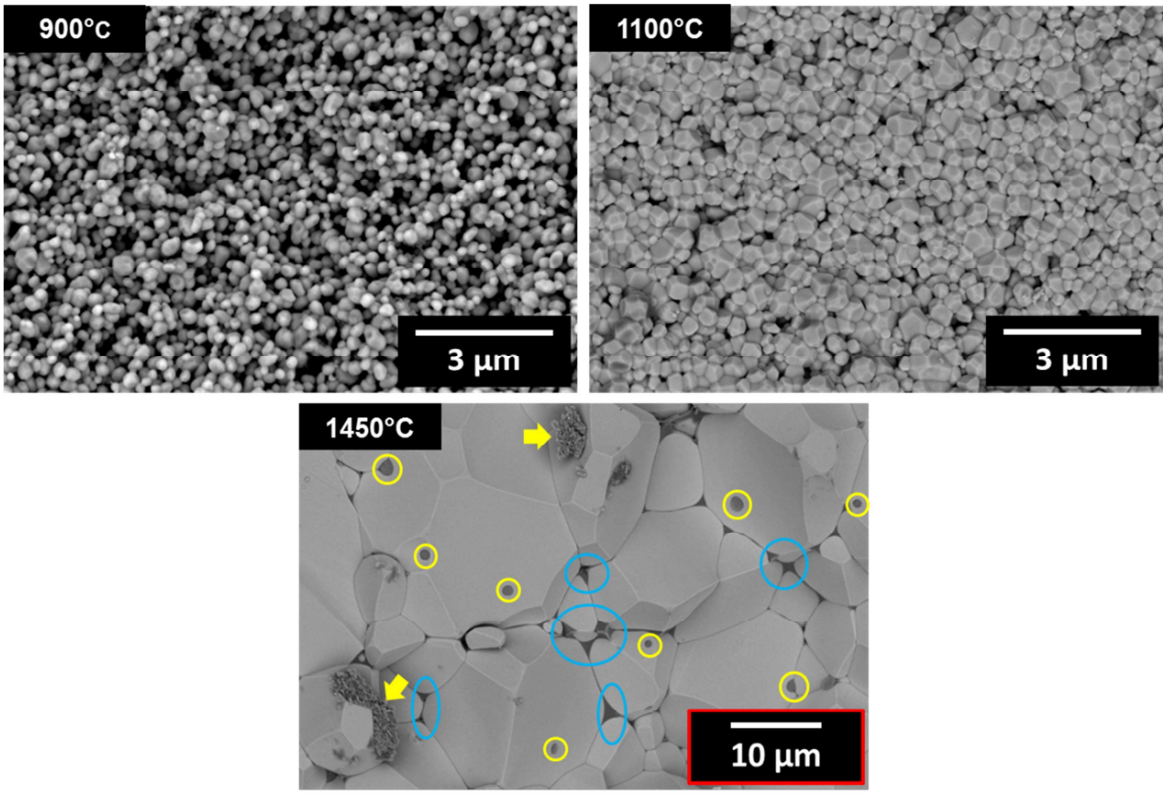


Figure IV-27 : Images MEB des faciès de rupture des céramiques frittées par SPS à 900, 1100 et 1450°C, à partir de la poudre YAG-P avec 5 %m LiF, Les cercles jaunes et bleus correspondent respectivement aux globules noirs et à une phase vitreuse noire, et les flèches jaunes à 1450°C indiquent du carbone résiduel.

A 900°C, les particules de la matrice YAG sont observées et aucune autre phase n'est mise en évidence. La densification se manifeste lorsque la température augmente à 1100°C. Le faciès de rupture à 1450°C montre une croissance de grains importante et révèle la présence de C résiduel indiqué par les flèches jaunes, d'une phase vitreuse noire aux joints de grains et aux points triples comme celle des *Figure IV-3 et 4* attribuée au LiF, ainsi que des globules noirs dans les grains de YAG. Ces derniers diffèrent par leur contraste chimique de ceux des *Figure IV-8 et 9*, observés dans le cas de la poudre YAG-S + 0,25 %m LiF et correspondant à du YAP. L'analyse par EDS de ces globules est présentée *Figure IV-28*.

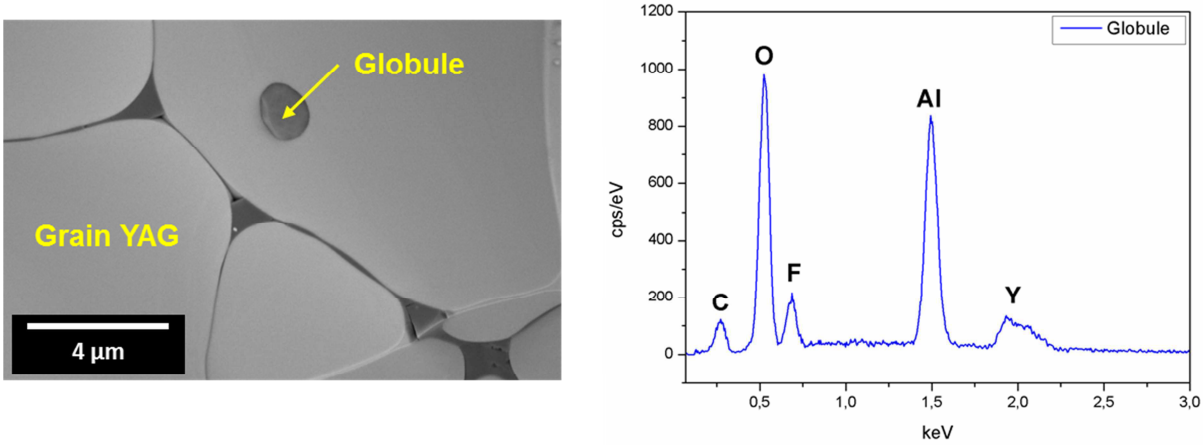


Figure IV-28 : Images MEB du faciès de rupture de la céramique frittée par SPS à 1450°C, à partir de la poudre YAG-P avec 5 %m LiF, avec l'analyse EDS correspondante.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Le spectre EDS révèle la présence de F avec les éléments Y, Al et O des grains de la matrice et du C résiduel. Compte tenu du contraste chimique des globules, ils doivent présenter une masse molaire inférieure à celle du YAG. Il est donc légitime de penser que ces globules sont riches en LiF comme l'ont rapporté Marder *et al.* [175], d'autant plus que Li n'est pas détectable par EDS.

Au même titre que pour les essais de frittage effectués sur YAG-S + 5 %m LiF à 1100°C, des traces blanches ont également été observées sur les surfaces de la matrice graphite, ainsi que sur la feutrine à la même température. Ce dépôt blanc, encore plus marqué à 1450°C, a été collecté puis analysé par EDS (*Figure IV-29*).

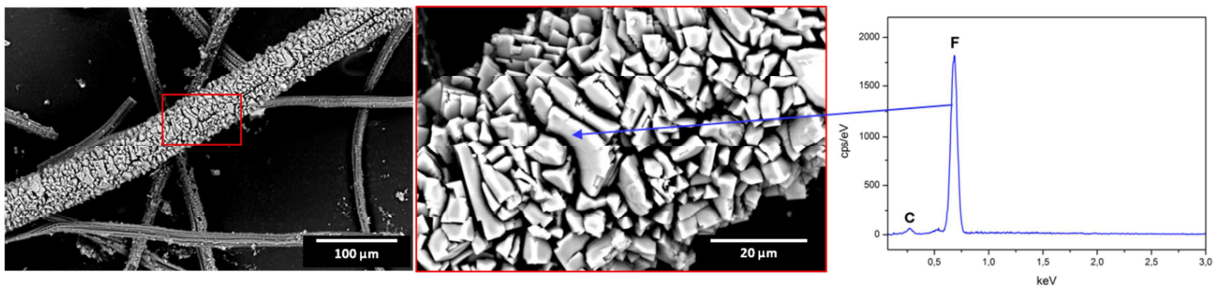


Figure IV-29 : Images MEB et analyse EDS du dépôt blanc collecté sur la feutrine suite au frittage de la céramique par SPS à 1450°C, à partir de la poudre YAG-P avec 5 %m LiF.

L'analyse EDS révèle une forte teneur en F pour les particules blanches et la présence d'un faible pic de C lié à la profondeur de pénétration du faisceau électronique atteignant les fibres carbone de la feutrine. Comme dans le cas de la *Figure IV-19*, l'analyse DRX complémentaire de ces résidus, non présentée ici, a confirmé le LiF.

3.2.2. Mécanismes réactionnels

D'après les *Figure IV-28 et 29*, une évaporation du LiF se produit à 1100°C, mais une petite quantité est emprisonnée le long des joints de grains et également dans les grains de la matrice sous forme de globules. Les mécanismes réactionnels du système YAG-P + 5 %m LiF peuvent donc être décrits par un passage du LiF à l'état liquide (T_f = 848°C), gazeux (T_{eb} = 896°C à une pression de 0,1 mbar) pour quitter le système, puis par un emprisonnement de l'aide au frittage qui n'a pas pu s'échapper totalement de la structure après le refroidissement à température ambiante de la céramique frittée à 1450°C. Le *Tableau IV-11* décrit l'évolution des phases présentes dans le système YAG-S + 5 %m LiF de la température ambiante jusqu'au refroidissement de la céramique frittée à 1450°C.

A température ambiante	A 1450°C (après refroidissement)
YAP(s), YAG(s), YAM(s), Al_2O_3(s), LiF(s)	YAG(s), LiF(s)

Tableau IV-11 : Phases présentes dans le système YAG-P + 5 %m LiF à température ambiante et suite au refroidissement de la céramique à 1450°C.

La comparaison des mécanismes réactionnels entre YAG-S et YAG-P met en évidence des processus considérablement simplifiés lorsqu'une poudre de très haute pureté telle que YAG-P est utilisée. L'évolution des phases n'est pas perturbée par la réaction du LiF avec les impuretés et les

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

phases minoritaires présentes dans le cas de la poudre YAG-S pour former des espèces secondaires telles que YAP, Li_2SO_4, H_2O, YF_3 et Y_2S_3, etc. La phase YAP persiste dans la structure de YAG-S sous forme de grains globulaires (*Figure IV-9*), alors que les globules observés dans le cas de YAG-P sont constitués de LiF (*Figure IV-28*). L'emprisonnement du LiF dans la structure peut être expliqué par l'application d'un cycle de frittage non adapté. Compte tenu du rôle important du LiF et de ses différents changements d'état, une attention particulière doit être portée à la définition du cycle de frittage, afin que les températures, les vitesses de montée en température et l'application de la pression soient compatibles avec les températures de fusion et d'évaporation de l'aide au frittage. Plus précisément, l'étape primordiale est le contrôle de son élimination avant la fermeture de la porosité, pour éviter de le piéger et d'empêcher la formation de phases secondaires agissant comme centres diffusants, dégradant les propriétés optiques des céramiques transparentes.

La comparaison des mécanismes réactionnels du LiF, en fonction de la pureté de la poudre, laisse penser que YAG-P est plus favorable à l'obtention de la transparence que YAG-S lorsque la voie HP ou SPS, utilisant le LiF comme aide au frittage, est employée. Une étude réalisée par Rubat du Merac *et al.* [92], comparant le comportement des poudres $MgAl_2O_4$ issues des voies pyrolyse et sulfate, a mis en évidence l'effet des impuretés de l'ordre du ppm et de la stœchiométrie sur les microstructures de $MgAl_2O_4$. Les auteurs ont rapporté la ségrégation du S, du Ca et du Fe aux joints de grains, ainsi que la formation d'une phase amorphe riche en C, S, Si et K décorant les joints de grains et les points triples. Dans leur cas, l'ajout de LiF a également conduit à une augmentation des pertes de MgO due à la formation d'une espèce volatile MgF_2 et la substitution de Mg et O par Li et F dans la structure. Comme dans le cas de la poudre YAG-S contenant plus de 500 ppm de S, la présence de phases composées de Li, S ou F conduisent à des phénomènes de diffusion et à l'opacité des céramiques.

En se basant sur les mécanismes réactionnels établis précédemment, permettant de comprendre le comportement du LiF au cours du frittage et son mode d'action sur la poudre YAG, une optimisation du cycle de frittage a été réalisée dans le but d'atteindre une transparence élevée.

4. Optimisation du cycle SPS pour la transparence

Une poudre de haute pureté limite la présence de phases secondaires, nuisibles à la qualité optique des céramiques. Pour cette raison, les poudres YAG-P et Er:YAG-P, présentant toutes les deux un taux de S inférieur à 10 ppm, ont été testées. En revanche, au niveau des poudres obtenues par la voie sulfate, seule la poudre Er:YAG-S a été considérée pour la suite de l'étude. Pour rappel, la teneur en S a été estimée à 207 ppm pour cette poudre contre 522 ppm pour YAG-S. Une optimisation des conditions de frittage par SPS dans le but d'atteindre une transparence élevée a été effectuée. Un taux de 0,25 %m LiF a été utilisé et le cycle n°1 illustré *Figure IV-30* a été appliqué.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

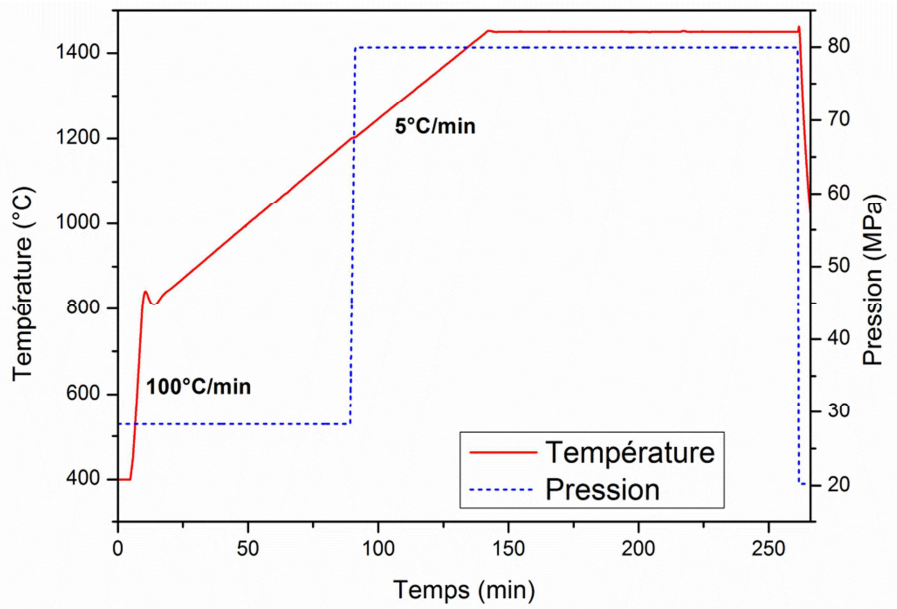


Figure IV-30 : Cycles SPS n°1 en température et pression appliqués aux poudres YAG-P, Er:YAG-P et Er:YAG-S.

Une vitesse de chauffe rapide de 100°C/min a été appliquée jusqu'à 800°C, soit avant la fusion du LiF, puis réduite à 5°C/min jusqu'à la température de frittage. Une montée en température plus lente a été utilisée, car elle permet de réduire la porosité résiduelle et favorise l'obtention d'une microstructure homogène comme évoqué dans le *Chapitre I* et dans la littérature [43, 126, 128, 129]. Les essais présentés *§ 2.2.* concernant l'influence de la vitesse de chauffe sur le comportement du LiF, ont montré qu'une faible rampe favorisait la propreté des microstructures, car un temps de cycle long aide à la diffusion et à l'évaporation des impuretés aux joints de grains. D'après Sanghera *et al.* [260], cela permettrait de réduire le nombre de centres diffusants dans le produit final. Expérimentalement, un overshoot de 40°C est tout de même à souligner à 800°C dû à la cassure de rampe trop importante (*Figure IV-30*). Celui-ci peut être gênant car il est proche de la température de fusion du LiF à 848°C. Une température de frittage de 1450°C a été sélectionnée pour ces essais, par rapport aux courbes de retrait des différentes poudres présentées dans le *Chapitre II*. Le temps de maintien à cette température a été fixé à 2 h pour favoriser la densification, la croissance de grains et l'homogénéité de la microstructure. Le refroidissement est non contrôlé et se fait de manière naturelle. Le cycle de pression suivant a été appliqué : 30 MPa jusqu'à 1200°C, puis une augmentation rapide à 80 MPa. De nombreuses études s'intéressant au développement de céramiques transparentes avec ajout de LiF, expliquent que l'application de la pression à haute température favoriserait l'évacuation de l'aide au frittage et d'autres espèces volatiles avant la fermeture des pores [44, 92, 172, 250]. Enfin, la pression a été relâchée rapidement à la fin du palier pour éliminer les contraintes résiduelles dans le matériau.

4.1. Qualité optique et analyse structurale

Les céramiques YAG-P, Er:YAG-P et Er:YAG-S de 30 mm de diamètre avec une épaisseur de 2 mm après polissage, frittées par SPS en utilisant le cycle n°1 détaillé *Figure IV-30*, sont présentées *Figure IV-31*. A noter que les photographies des échantillons ont été prises sur fond noir pour faire ressortir les défauts.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

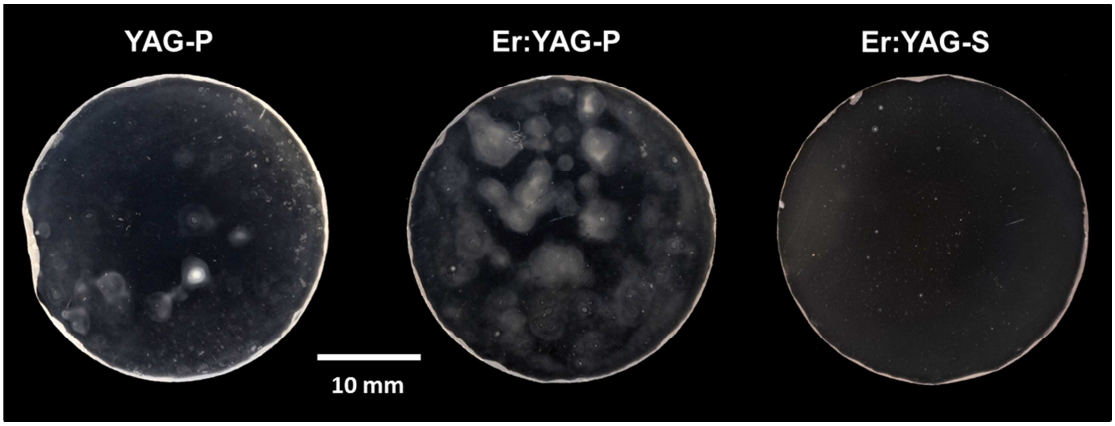


Figure IV-31 : Photographies (sur fond noir pour faire ressortir les défauts) des céramiques frittées par SPS (Ø = 30 mm, e = 2 mm après polissage), à partir des poudres YAG-P, Er:YAG-P et Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF, suivant le cycle n°1 présenté Figure IV-30.

Les 3 céramiques sont transparentes mais, en fonction de la poudre utilisée, différents défauts peuvent être observés. Er:YAG-S est uniforme, avec quelques points opaques localement. Les céramiques YAG-P et Er:YAG-P présentent des taches blanches plus ou moins diffuses, avec des auréoles dans certains cas. Si les défauts ponctuels sont moins nombreux pour la céramique YAG-P, elle présente en revanche un léger voile blanc en périphérie.

Les différents types de défauts (taches, auréoles), observés sur les céramiques YAG-P et Er:YAG-P, ont été examinés par le CRITT Matériaux Alsace à travers une analyse microscopique précise (*Figure IV-32 et 33*). La *Figure IV-32*, présentant une analyse microstructurale d'une tache, révèle que la couronne diffuse, colorée en vert, autour du défaut, correspond à une croissance exagérée de grains.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

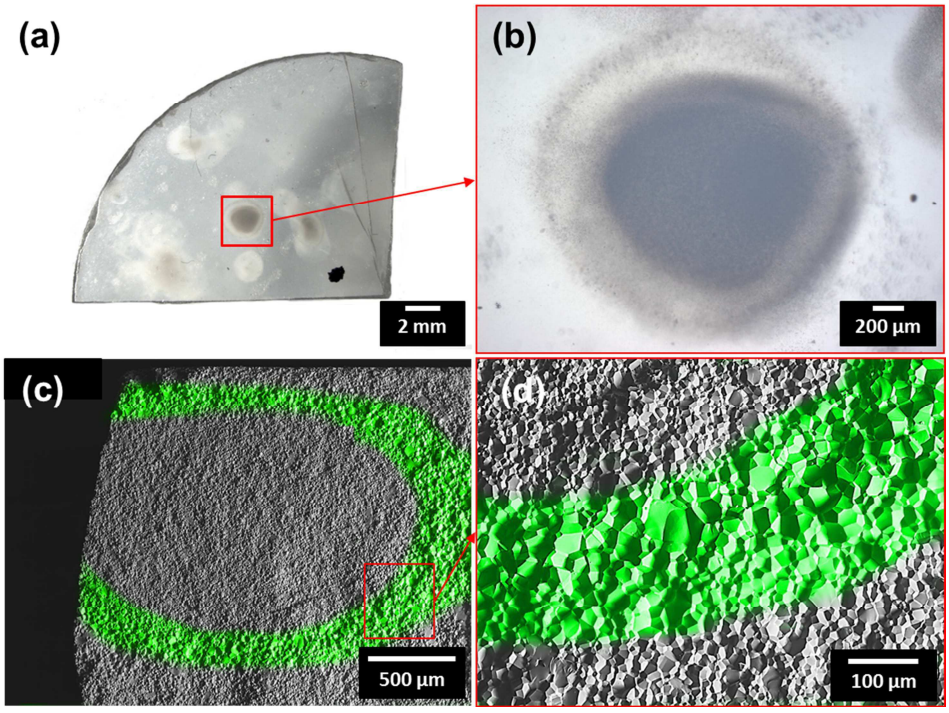


Figure IV-32 : Analyse microscopique d'une tache observée sur une céramique frittée par SPS, à partir de la poudre YAG-P avec 0,25 %m LiF, avec (a) une photographie d'un morceau de la céramique, (b) un zoom d'une tache et (c), (d) les images MEB des microstructures de la tache.

La *Figure IV-33* présentant les images MEB d'une auréole, montre que le centre du défaut est composé de grains de taille plus importante qu'en périphérie.

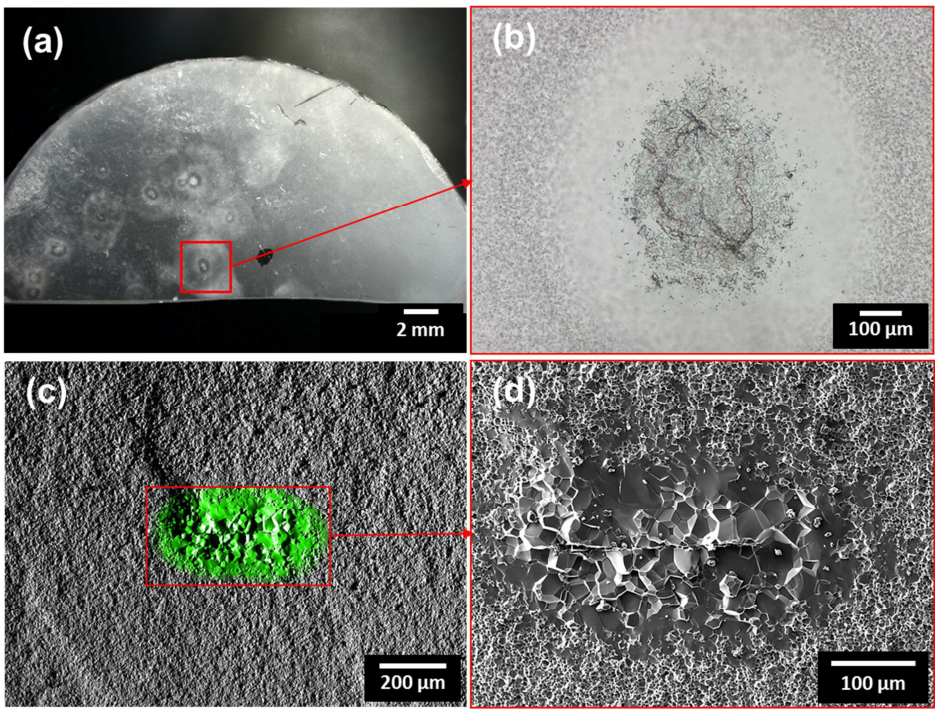


Figure IV-33 : Analyse microscopique d'une auréole observée sur une céramique frittée par SPS, à partir de la poudre YAG-P avec 0,25 %m LiF, avec (a) une photographie d'un morceau de la céramique, (b) un zoom d'une auréole et (c), (d) les images MEB des microstructures de l'auréole.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Ces défauts n'apparaissant que sur les céramiques élaborées avec ajout de LiF, il est légitime de penser que cette croissance anormale de grains est due à la présence de l'aide au frittage. Observée seulement localement, cette surcroissance est probablement due à l'emprisonnement du LiF dans la structure. D'après Marder *et al.* [175], des microstructures inhomogènes de ce type peuvent être occasionnées par la faible fraction volumique des cristaux de LiF dispersés dans la matrice. Dans leur cas, une croissance de grains de Y_2O_3 a été expliquée par la réaction avec l'aide au frittage dans son état fondu dans les régions adjacentes aux cristaux de LiF.

Ces zones de croissance anormale des grains se traduisent par une opacité à l'échelle macroscopique. Toutefois, dans un système cubique tel que le YAG, l'indice de réfraction est le même dans toutes les directions et les joints de grains ne devraient donc pas engendrer de pertes de transmission lorsque la lumière traverse d'un grain à un autre. Par conséquent, la taille de grains ne devrait pas influencer la qualité optique du matériau. Du LiF résiduel pourrait cependant encore se trouver le long des joints de grains ou la stœchiométrie pourrait être différente dans ces zones comme l'ont montré Villalobos *et al.* [252]. Ces auteurs ont observé des défauts similaires, riches en Mg, suite à la réaction de l'Al issu de $MgAl_2O_4$ avec le LiF, entraînant des zones blanches opaques.

4.2. Influence des paramètres SPS sur les défauts macroscopiques

4.2.1. Paliers intermédiaires

A l'origine d'une dégradation de la transparence, ces défauts doivent être évités pour atteindre une qualité optique élevée, requise pour les matériaux utilisés comme milieux amplificateurs dans les lasers. Esposito *et al.* [253] ont rapporté qu'un compromis devait être trouvé entre la quantité de LiF ajoutée, sa distribution homogène dans la matrice et un cycle thermique, par HP dans leur cas, pour tirer profit du LiF, sans induire de réaction avec le matériau à consolider ($MgAl_2O_4$ ici). De nombreux auteurs préconisent deux paliers intermédiaires, à 950 et 1200°C, lors de la montée en température [174, 252, 260]. Le premier palier aurait pour effet d'homogénéiser et de favoriser la diffusion du LiF à l'état fondu dans le matériau avant sa consolidation ; le but étant de « mouiller » la surface de l'ensemble des particules. Le second palier permettrait au LiF à l'état gazeux de s'échapper de la structure, avant que la porosité ne soit totalement fermée. Différentes combinaisons de ces paliers ont été testées sur la poudre YAG-P et les céramiques obtenues sont présentées *Figure IV-34*.

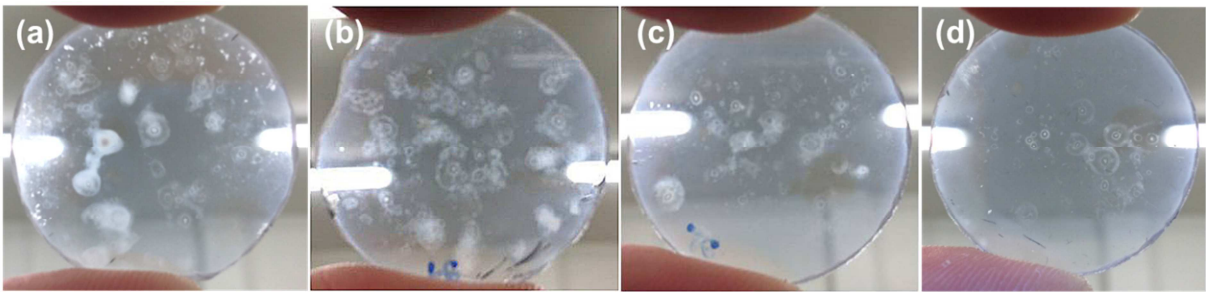


Figure IV-34 : Photographies des céramiques frittées par SPS (Ø = 30 mm, e ≈ 2 mm après polissage), à partir de la poudre YAG-P avec 0,25 %m LiF, en fonction de paliers intermédiaires avec (a) pas de paliers, (b) 30 min à 950°C, (c) 30 min à 950°C + 30 min à 1200°C et (d) 30 min à 950°C + 1h à 1200°C.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Les photographies des céramiques témoignent de l'effet des paliers intermédiaires, à travers l'évolution des défauts macroscopiques, utilisés comme des indicateurs. La céramique frittée sans palier présente quelques taches et auréoles. L'application d'un palier de 30 min à 950°C conduit à l'obtention d'une céramique présentant une meilleure répartition des défauts qui sont plus nombreux, plus petits et seulement sous forme d'auréoles. Cela laisse penser que ce palier a permis d'homogénéiser la distribution du LiF. L'ajout d'un palier de 30 min à 1200°C favorise l'élimination des défauts ; le LiF a eu plus de temps pour quitter le matériau avant la fermeture des pores et la croissance de grains. L'augmentation du temps de ce second palier de 30 min à 1 h contribue à une amélioration de la qualité optique. Quelques auréoles sont cependant encore présentes et une couronne translucide plus marquée apparaît en périphérie lorsque le second palier est appliqué.

4.2.2. Vitesse de chauffe

Frage *et al.* [138] ont étudié l'effet du LiF sur les propriétés optiques de céramiques Nd:YAG, frittées à partir d'une poudre issue du même fournisseur, en faisant varier les paramètres SPS. Les auteurs ont déterminé qu'une température de frittage élevée, un temps de maintien long et une rampe de chauffe lente amélioraient la transmission optique. Toutefois, les photographies des céramiques obtenues n'ayant pas été montrées, il est difficile de juger de la qualité optique des échantillons et des défauts présents ou non. Une transmission optique de 80 % à 1000 nm, soit 97 % de la transmission théorique, ayant été atteinte pour une vitesse de chauffe de 2°C/min dans ces travaux, un essai de frittage a été réalisé en réduisant la vitesse de 5 à 2°C/min (*Figure IV-35*). Les paliers intermédiaires de 30 min à 950°C et de 1 h à 1200°C ont été maintenus.

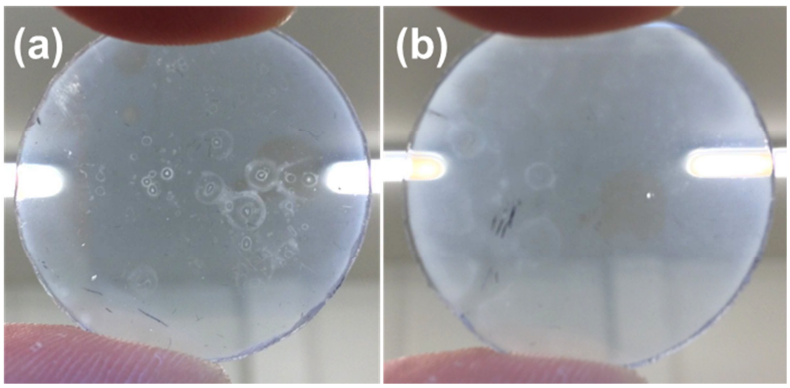


Figure IV-35 : Photographies des céramiques frittées par SPS (Ø = 30 mm, e ≈ 2 mm après polissage), à partir de la poudre YAG-P avec 0,25 %m LiF, avec une vitesse de chauffe de (a) 5°C/min et (b) 2°C/min, en maintenant les paliers intermédiaires de 30 min à 950°C et 1h à 1200°C.

Avec une vitesse de chauffe de 2°C/min, les défauts semblent être atténués par rapport à 5°C/min, mais des auréoles sont encore visibles et la transparence s'est dégradée ; un léger voile blanc est apparu.

Avec la poudre YAG-P, il n'a pas été possible d'obtenir une céramique polycristalline avec une haute qualité optique après un cycle SPS, même optimisé. Les défauts, également observés pour la céramique Er:YAG-P (*Figure IV-31*), n'ont pas pu être éliminés complètement. Il semble que le LiF soit plus réactif durant le cycle SPS, lorsqu'il est mélangé aux poudres issues de la voie pyrolyse. Leur finesse et leur faible agglomération, à l'origine d'une haute réactivité au frittage, ne semblent pas

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

favorables à l'obtention d'une microstructure homogène. Des zones de croissance de grains exagérée observées localement à l'échelle microscopique, se traduisent par des défauts opaques à l'échelle macroscopique. Compte tenu de leur nature, ces défauts, issus probablement d'une mauvaise diffusion du LiF en phase liquide durant l'étape de réarrangement ou de densification, sont ensuite difficilement éliminables durant la dernière étape de frittage. Bien que présentant un taux de soufre non négligeable (207 ppm), la poudre Er:YAG-S consolidée selon le cycle de frittage SPS n°1, répond de manière plus pertinente aux exigences permettant d'atteindre une bonne transparence, comme montré *Figure IV-31*. Les caractéristiques physiques de cette poudre entraînent une densification plus lente, offrant une meilleure compatibilité avec le mode d'action du LiF, se traduisant par une absence de défauts.

L'ajout de LiF aide au réarrangement et au transport de masse à travers son effet mouillant, accélérant la cinétique de densification et favorisant la croissance de grains lors du frittage. Il permettrait d'éliminer la coloration grise apparaissant sur les céramiques obtenues sans aide au frittage, en comblant les lacunes d'oxygène par les anions F-, tandis que les cations Li+ se placeraient dans les sites interstitiels. Il semblerait également que le LiF protège le matériau de la contamination par le carbone en formant une phase liquide empêchant sa diffusion dans la structure, plutôt que par une réaction avec F pour former des espèces volatiles. En effet, le LiF quitte la structure lorsqu'il se trouve dans son état gazeux. Une preuve de son évaporation a d'ailleurs été donnée dans ce chapitre.

Toutefois, le bon déroulement de ce processus va dépendre de deux principaux facteurs. Premièrement, l'évolution du LiF dans la structure dépend des conditions d'élaboration SPS et le cycle doit être adapté aux températures caractéristiques de l'aide au frittage. Des phases secondaires peuvent notamment être retrouvées pour des températures de frittage trop élevées ou des vitesses de chauffe trop rapides. Secondement, les caractéristiques physico-chimiques de la poudre de départ jouent un rôle essentiel sur le mode d'action du LiF. Une étude des mécanismes réactionnels du LiF sur des poudres issues de voies de synthèse différentes, a permis de mettre en évidence l'importance de la pureté et de la composition phasique de la poudre initiale. La présence d'impuretés telles que le soufre ou de phases minoritaires peut déstabiliser la stœchiométrie du système en réagissant avec le LiF, entraînant la formation de phases secondaires et rendant impossible l'obtention de la transparence.

Enfin, la poudre doit présenter un comportement compatible avec celui du LiF, notamment lors des étapes de réarrangement et de densification. Une poudre présentant une réactivité élevée au frittage, comme celle obtenue par la voie pyrolyse, ne favorise pas la diffusion du LiF dans le matériau et peut le piéger localement, provoquant une croissance de grains anormale. Cela se traduit par la formation de défauts opaques à l'échelle macroscopique. Comme le montre la photographie de la céramique polycristalline Er:YAG-S transparente (Figure IV-36), une cinétique de densification plus lente améliore la qualité optique du matériau par une meilleure homogénéité et une diminution des défauts.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

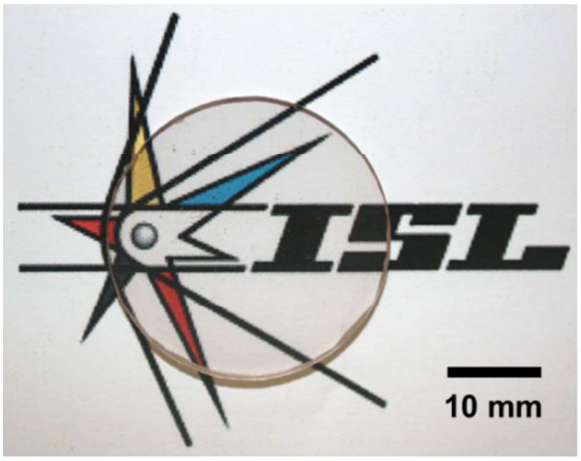


Figure IV-36 : Photographies de la céramique frittée par SPS (Ø = 30 mm, e = 2,1 mm après polissage), à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF, suivant le cycle n°1 présenté Figure IV-30.

Un changement d'échelle pourra donc être réalisé en se basant sur cette céramique de 30 mm de diamètre et d'épaisseur 2,1 mm.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Chapitre V

Evaluation des performances des céramiques polycristallines transparentes en cavité laser

Eichhorn [261] a montré que la longueur optimale d'un barreau d'un monocristal YAG, avec un dopage 0,5 %at Er, était de 60 mm lorsque celui-ci était pompé des deux côtés et de 30 mm si le pompage était réalisé par un côté seulement. Dans le cadre de ces travaux de thèse, la concentration réelle en ions Er^{3+} dans les poudres fournies n'est pas connue ; des pertes en Er sont possibles lors de la synthèse des poudres, la substitution des ions Y^{3+} par Er^{3+} peut ne pas être complète ou la distribution du dopant dans la poudre peut ne pas être homogène.

Un diamètre de 50 mm après frittage a été visé pour les céramiques Er:YAG élaborées par frittage SPS. La section du barreau a été fixée à 3 mm, ce qui implique une augmentation de l'épaisseur des céramiques après frittage, définie à 5 mm. Un changement d'échelle par rapport aux céramiques de 30 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur après polissage présentées Chapitre IV, est donc indispensable afin d'évaluer la qualité de ces céramiques en cavité laser.

Ce chapitre présente une procédure d'élaboration impliquant un changement d'échelle des céramiques polycristallines transparentes YAG dopées 0,5 %at Er et a pour objectif de valider la démarche mise en place dans ces travaux de thèse pour développer des céramiques avec une qualité optique élevée. Des barreaux seront découpés et polis à partir des céramiques présentant les transmissions les plus élevées. Leurs performances seront évaluées par des essais en cavité laser en mesurant la puissance de sortie du laser. Les résultats obtenus seront comparés à ceux des monocristaux et des céramiques polycristallines élaborées par frittage naturel rapportés dans la littérature.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

1. Changement d'échelle

Il a été montré dans le *Chapitre IV* la possibilité d'obtenir des céramiques Er:YAG transparentes avec un diamètre de 30 mm et une épaisseur de 3 mm après frittage, à partir d'un cycle de frittage SPS optimisé. Afin de pouvoir produire des barreaux et des slabs pouvant être intégrés en cavité laser, un changement d'échelle des céramiques frittées a été effectué. Les dimensions visées étant de 50 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur après frittage, l'approche a été divisée en 3 étapes :

1. Augmentation du diamètre de 30 à 50 mm à épaisseur constante (3 mm après frittage)
2. Augmentation de l'épaisseur de 3 à 5 mm à diamètre constant (30 mm)
3. Augmentation du diamètre de 30 à 50 mm et de l'épaisseur de 3 à 5 mm

1.1. Augmentation du diamètre

Les céramiques élaborées à partir de la poudre YAG dopée à 0,5 %at Er issue de la voie sulfate, en ajoutant 0,25 %m LiF, présentaient un faible nombre de défauts macroscopiques comparées aux céramiques YAG-P et Er:YAG-P. Il a donc été choisi de ne considérer le changement d'échelle qu'à partir de la poudre Er:YAG-S. L'objectif étant d'usiner un barreau laser d'une longueur minimum de 30 mm, une céramique de diamètre 50 mm a été visée, en maintenant une épaisseur de 3 mm après frittage. Ce diamètre permettrait également d'extraire plusieurs barreaux dans la même céramique.

1.1.1. Qualité optique

La première étape du changement de diamètre a consisté à appliquer les conditions de frittage SPS du cycle n°1 présenté *Figure IV-30*, considéré être optimal à la poudre Er:YAG-S. Pour rappel, celui-ci se compose d'une vitesse de chauffe de 100°C/min jusqu'à 800°C, suivi d'une vitesse de 5°C/min jusqu'à 1450°C. Un palier de 2 h a été appliqué à cette température et la charge a été augmentée de 30 à 80 MPa à 1200°C. La *Figure V-1* présente les deux céramiques de diamètre 30 et 50 mm, respectivement avec des épaisseurs de 2,1 et 2,2 mm après polissage. La qualité optique de la céramique obtenue a été évaluée. A noter que les photographies des échantillons ont été prises sur fond noir pour faire ressortir les défauts.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

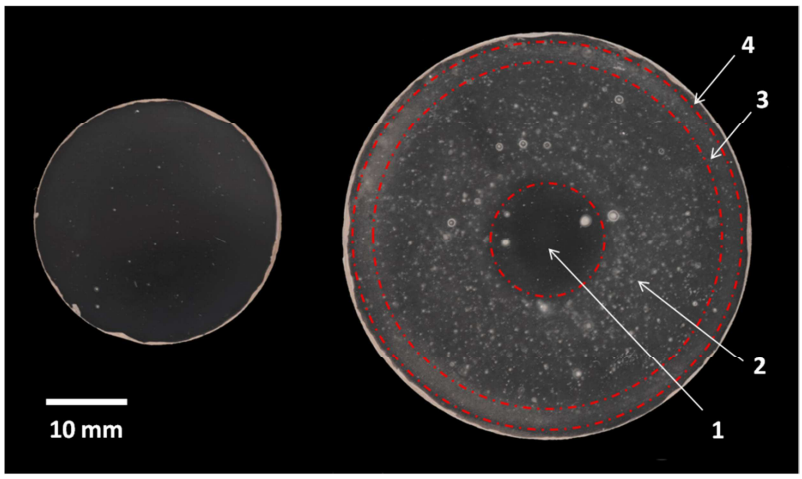


Figure V-1 : Photographies (sur fond noir) des céramiques frittées par SPS dans les conditions du cycle n°1 (Figure IV-30), à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF. Les dimensions sont à gauche Ø = 30 mm, e = 2,1 mm et à droite Ø = 50 mm, e = 2,2 mm.

Alors que la céramique de diamètre 30 mm est transparente et homogène, la céramique de diamètre 50 mm est transparente au cœur, mais présente de nombreux défauts ponctuels macroscopiques radialement. Il semble que l'augmentation du diamètre ait induit un gradient en termes de qualité optique, caractérisé par 4 zones concentriques :

- Zone 1 : cœur transparent de 14 mm de diamètre avec quelques gros défauts ponctuels,
- Zone 2 : large couronne de 14,5 mm de largeur présentant des points opaques localement et de tailles différentes,
- Zone 3 : fine couronne translucide de 2,5 mm de largeur en périphérie,
- Zone 4 : fine couronne transparente de 1 mm et sans défauts en hyper-périphérie.

Il est à souligner que les défauts ponctuels les plus gros sont localisés autour du cœur transparent.

1.1.2. Caractéristiques microstructurales

Une analyse par MEB des différentes zones optiques identifiées dans la céramique de diamètre 50 mm présentée dans la *Figure V-1* a été réalisée afin de caractériser les microstructures (*Figure V-2*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

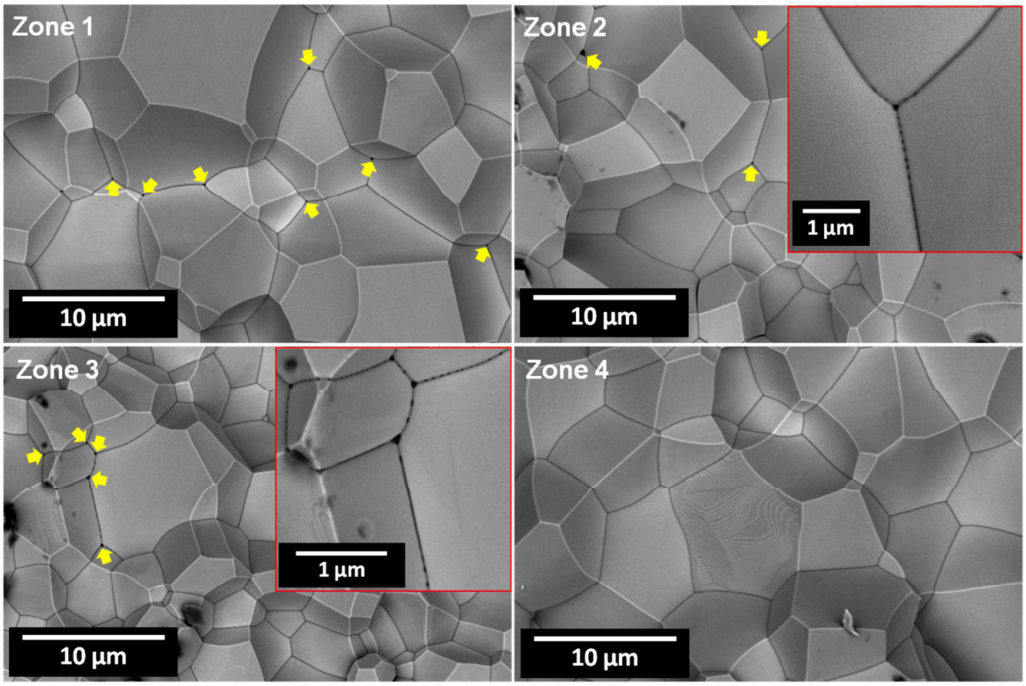


Figure V-2 : Images MEB du faciès de rupture des zones 1, 2, 3 et 4 de la céramique de 50 mm de diamètre frittée par SPS, à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF. Les flèches jaunes indiquent des pores aux points triples et les encadrés rouges sont des agrandissements des joints de grains.

La zone 1 présente de petits pores aux points triples avec une taille moyenne de 150 nm, mais une microstructure propre sans impuretés, ni phases secondaires. La zone 2 est caractérisée par la présence de porosité aux points triples, comme dans la zone précédente, mais avec une taille de pore moyenne plus large de l'ordre de 230 nm. Des traces noires de C résiduel sont observées, ainsi que des « défauts noirs » aux joints de grains. Ces « défauts noirs » sont plus marqués dans la zone 3. Des pores plus larges d'environ 250 nm sont localisés aux points triples, proches des joints de grains décorés des « défauts noirs ». Enfin, la zone 4 est similaire à la zone 1 à la différence près qu'elle ne présente pas de porosité.

Les « défauts noirs » n'ont pas pu être analysés ; ils pourraient correspondre à des pores, mais pourraient également être du LiF n'ayant pas pu quitter le matériau durant la consolidation, en sachant que l'aide au frittage diffuse le long des joints de grains. Le « relief » du faciès de rupture, ainsi que leur faible taille, empêchent une analyse EDS précise. Une image MEB de ces défauts a été prise à plus fort grandissement dans 2 modes différents (CBS : électrons rétrodiffusés et TLD : électrons secondaires), tout en gardant une bonne résolution (*Figure V-3*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

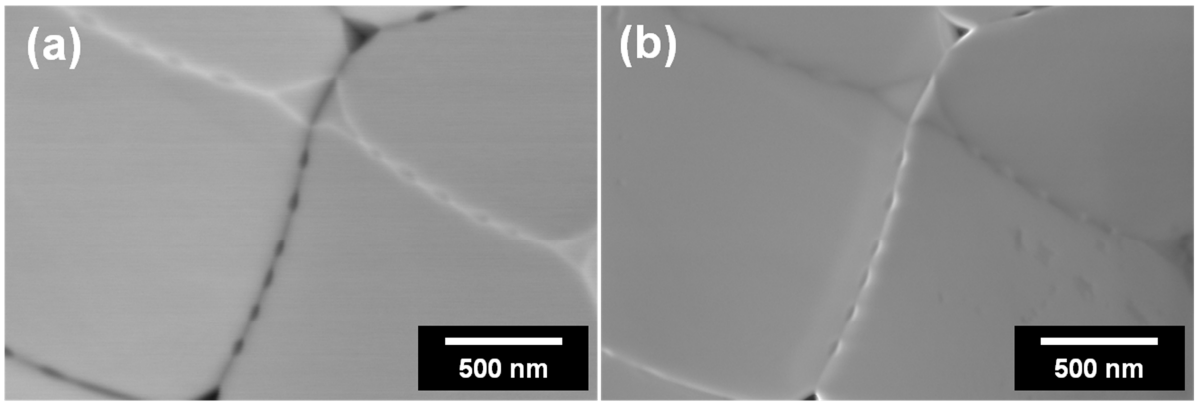


Figure V-3 : Images MEB (a) en mode CBS (électrons rétrodiffusés) et (b) en mode TLD (électrons secondaires) des joints de grains décorés des « défauts noirs » du faciès de rupture de la céramique de 50 mm de diamètre frittée par SPS, à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF.

En comparant les 2 modes d'images utilisés, la *Figure V-3* met en évidence une différence de relief au niveau du joint de grains lorsque les électrons secondaires sont utilisés. Il est néanmoins difficile d'établir une conclusion quant à l'origine de ces « défauts noirs ». Ils pourraient correspondre à des pores provoqués par la vaporisation des poches de LiF situées dans les joints de grains. En effet, lorsque la mouillabilité de la phase liquide sur les grains est faible, celle-ci peut se retrouver emprisonnée sous forme de poches le long des joints de grains [163]. Un fort effet de mouillabilité du LiF sur la densification du YAG a toutefois été rapporté par Frage *et al.* [168]. Lors de la croissance des grains, le déplacement des joints de grains draine les pores qui se retrouvent ensuite aux points triples. Dans ce cas, un temps de traitement thermique insuffisant aurait également pu emprisonner les pores au niveau des joints de grains.

En accord avec ces observations microstructurales, la faible qualité optique des zones 2 et 3 sur la *Figure V-1* serait associée à la porosité. Il a été montré *Figure IV-32 et 33* que les nombreux défauts ponctuels macroscopiques étaient liés à l'emprisonnement du LiF dans la structure entraînant une croissance anormale de grains localement. Les zones 1 et 4 sont transparentes grâce à la propreté des joints de grains et les pores aux points triples dans la zone 1 ne semblent pas affecter la qualité optique car de faible taille.

1.1.3. Post-traitement HIP

Un post-traitement par HIP a été appliqué à la céramique de diamètre 50 mm dans le but d'éliminer les défauts de la structure. Les conditions sont les mêmes que celles utilisées dans le *Chapitre III*, soit une température de 1400°C, maintenue pendant 15 h, sous Ar et avec une pression isostatique de 190 MPa. La *Figure V-4* présente les photographies des morceaux de la céramique avant et après HIP, ainsi que les caractérisations microstructurales MEB de la zone 3 de l'échantillon après HIP.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

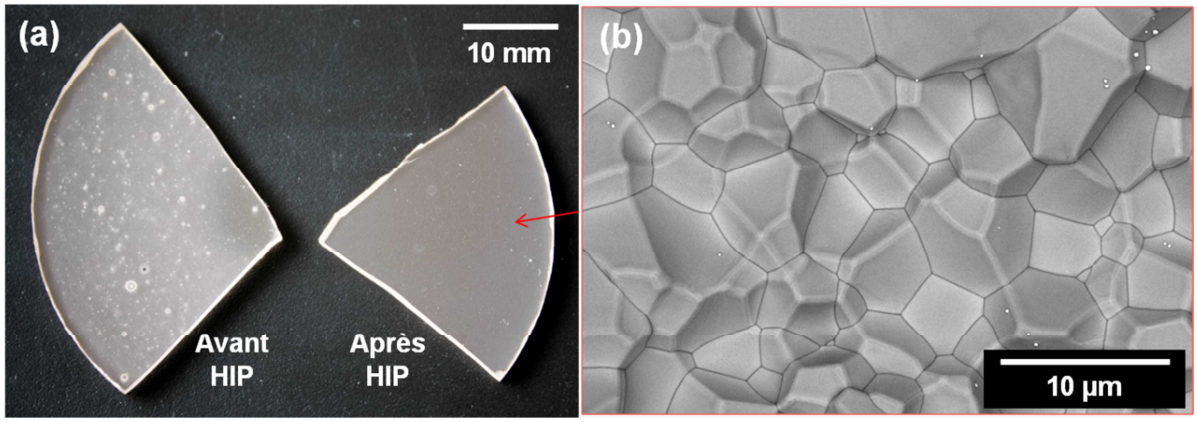


Figure V-4 : (a) Photographies des morceaux de la céramique de 50 mm de diamètre frittée par SPS, à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF, avant et après post-traitement par HIP. (b) Image MEB du faciès de rupture de la zone 3 de l'échantillon après HIP.

Après HIP (*Figure V-4a*), l'échantillon ne montre plus de gradient de transparence à l'échelle macroscopique ; il apparaît plus homogène comparé à l'échantillon avant HIP et présente un nombre de défauts ponctuels fortement réduit. Au niveau microstructural (*Figure V-4b*), l'image MEB de la zone 3 ne révèle plus de pores aux points triples, ni le long des joints de grains. Les grains présentent un aspect arrondi de par l'augmentation de l'énergie superficielle aux joints de grains. Le traitement HIP a permis d'augmenter la qualité optique de la céramique en éliminant la porosité.

1.1.4. Répartition des contraintes

La simulation numérique a été utilisée pour déterminer l'origine du gradient radial en termes de qualité optique, mis en évidence *Figure V-1*. Le modèle, déjà employé dans le *Chapitre III*, a été configuré dans le but de réaliser les calculs sur un échantillon de plus grand diamètre. Les résultats numériques, obtenus en statique sur un échantillon considéré comme totalement dense et à la température de frittage, sont comparés à l'aspect de la céramique de diamètre 50 mm avant HIP (*Figure V-1*).

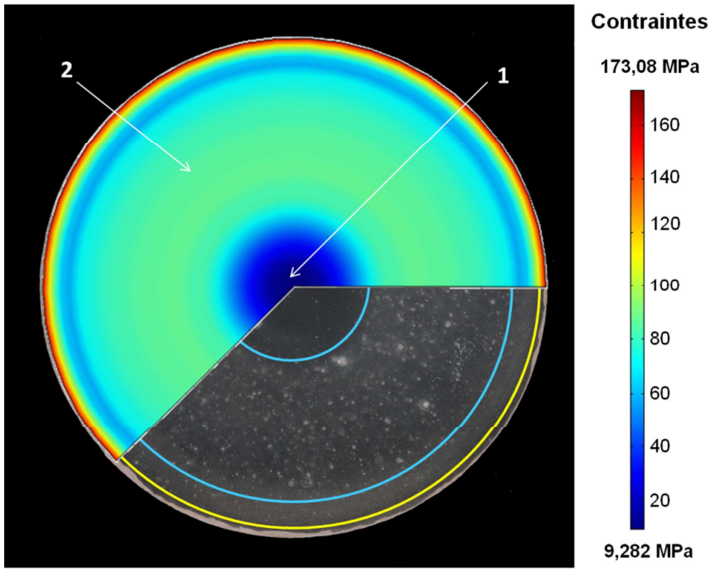


Figure V-5 : Gradient de contraintes obtenu par simulation numérique pour une céramique de 50 mm de diamètre frittée par SPS sous une charge de 80 MPa, à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

La simulation numérique (*Figure V-5*) fait apparaître un gradient radial de contraintes dont la répartition spatiale est identique à celle définie par les 4 zones déterminées précédemment sur la céramique présentée *Figure V-1*. La fine couronne transparente à l'hyper-périphérie (zone 4) est caractérisée par les contraintes les plus élevées. Les valeurs obtenues par simulation numérique entre les zones 1 et 2 pour différentes charges appliquées sont regroupées dans le *Tableau V-1*.

Charge SPS	30 MPa	50 MPa	80 MPa
$\sigma_{zone\ 1}$ (MPa)	4	6	10
$\sigma_{zone\ 2}$ (MPa)	32	53	87
$\Delta_{\sigma zone\ 2\ -\ zone\ 1}$ (MPa)	28	47	77

Tableau V-1 : Contraintes calculées par simulation numérique entre les zones 1 et 2, pour une céramique Er:YAG de 50 mm de diamètre, en fonction de la charge SPS appliquée.

Pour une charge de 80 MPa, telle qu'appliquée au cours du frittage SPS suivant le cycle n°1 considéré comme optimal, la simulation révèle une différence de 77 MPa entre les zones 1 et 2. Ceci peut indiquer que le gradient de contraintes est à l'origine du gradient de transparence de la céramique. Cette différence de contraintes est réduite à 47 et 28 MPa lorsque la charge est respectivement de 50 et 30 MPa. Une diminution de la charge SPS semble donc favorable lors de l'augmentation du diamètre pour conserver une céramique homogène en termes de qualité optique. Comme cela a été discuté dans le *Chapitre III*, l'origine de la zone de faibles contraintes au cœur est supposée être liée à la présence du trou du piston sur l'échantillon, permettant de mesurer la température à l'aide du pyromètre au plus près de l'échantillon. Les contraintes les plus élevées en périphérie pourraient correspondre aux effets de bord causés par les frottements entre le Papyex® et l'échantillon.

1.1.5. Optimisation du cycle SPS

Dans la suite de l'étude, les essais SPS ont été conduits avec le cycle de pression suivant : 8 MPa de la température ambiante jusqu'à 1200°C, puis une augmentation jusqu'à 30 MPa, maintenue jusqu'à la fin du palier de 2 h appliqué à la température de frittage. Différentes vitesses de chauffe ont été testées : 5, 2 et 1°C/min. L'objectif a été de réduire la porosité résiduelle et de favoriser une répartition homogène du LiF dans la structure, ainsi que son évacuation à l'état gazeux. Une rampe intermédiaire à 25°C/min, de 700 à 800°C, a été ajoutée dans le but de réduire l'overshoot en température évoqué dans le *Chapitre IV* lors du changement de rampe à 800°C. Le cycle SPS n°2, optimisé en température et pression pour une céramique de 50 mm de diamètre, est illustré *Figure V-6*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

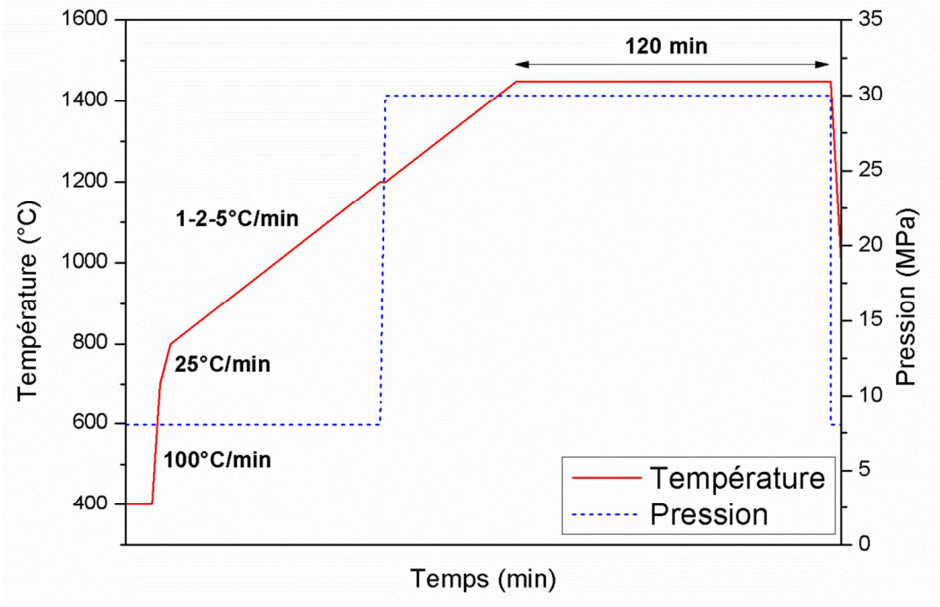


Figure V-6 : Cycle SPS n°2 en température et pression pour le frittage d'une céramique de 50 mm de diamètre.

Un post-traitement par HIP a été appliqué pour toutes les vitesses de chauffe testées dans le but d'éliminer la porosité résiduelle restante après le frittage SPS, ainsi que les traces de LiF et ainsi, améliorer les propriétés optiques du matériau final. Les céramiques de 50 mm de diamètre obtenues après SPS + HIP, avec une épaisseur de 2 mm après polissage, sont présentées *Figure V-7* en fonction de la vitesse de chauffe.

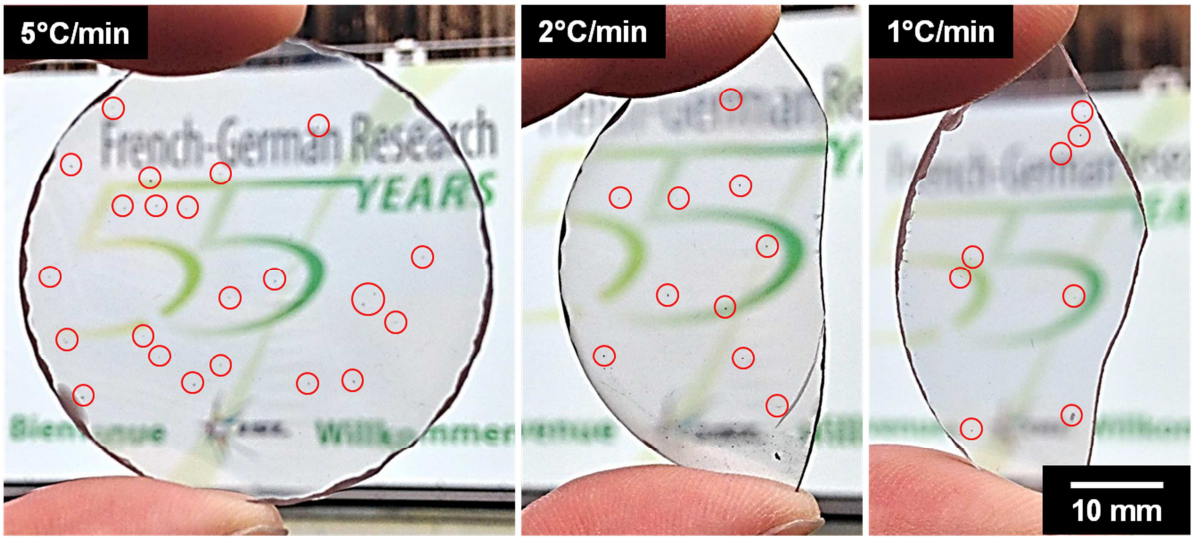


Figure V-7 : Photographies des céramiques de 50 mm de diamètre (e = 2 mm après polissage) frittées par SPS dans les conditions du cycle n°2, à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF, à 5, 2 et 1°C/min et après post-traitement par HIP. Les cercles rouges indiquent les défauts macroscopiques.

Les 3 céramiques sont homogènes en termes de qualité optique et transparentes « à longue distance », quelle que soit la vitesse de chauffe. Le texte en arrière-plan est flou car les photographies sont focalisées sur les échantillons afin de mettre en évidence les défauts. De petits points noirs (*cercles rouges, Figure V-7*) sont observés localement à l'échelle macroscopique ; leur nombre semble

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

diminuer pour les vitesses de chauffe plus faibles. En parallèle, un léger voile (non visible dans les conditions de prises de photographies) apparaît lorsque la rampe de montée en température diminue. La qualité optique de ces céramiques est caractérisée par des mesures de transmission présentées dans le *§ 1.4.1*.

1.2. Augmentation de l'épaisseur

Le polissage des céramiques entraîne une perte de matière importante. Les épaisseurs obtenues sont de 2 mm après polissage, alors que l'objectif fixé dans ces travaux de thèse est d'atteindre une épaisseur de 3 mm minimum pour les barreaux lasers. De ce fait, l'épaisseur visée après frittage a été augmentée de 3 à 5 mm, pour une céramique de diamètre 30 mm, puis de 50 mm.

1.2.1. Qualité optique

Comme pour l'étude concernant l'augmentation du diamètre, la première étape a consisté en l'évaluation de la qualité optique de la céramique Er:YAG-S obtenue dans les mêmes conditions SPS que le cycle n°1 présenté *Figure IV-30* suite à l'augmentation de l'épaisseur. La *Figure V-8* compare les deux céramiques de 30 mm de diamètre avec des épaisseurs de 2,1 et 3,6 mm après polissage, sur fond noir.

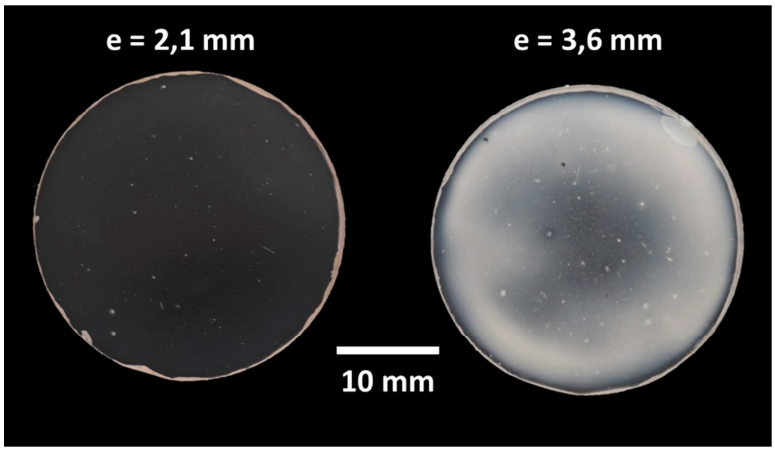


Figure V-8 : Photographies (sur fond noir) des céramiques de 30 mm de diamètre frittées par SPS dans les conditions du cycle n°1 (Figure IV-30), à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF, avec des épaisseurs de 2,1 et 3,6 mm après polissage.

La céramique Er:YAG, obtenue avec une épaisseur de 3,6 mm, présente un gradient de transparence comme cela avait déjà été observé lors de l'augmentation du diamètre ; le cœur est transparent et la périphérie se présente sous la forme d'une large couronne blanche voilée. Les défauts ponctuels sont également plus nombreux et une fine couronne transparente est observée en hyper-périphérie.

Un aspect similaire, avec un voile blanc au centre et une fine couronne transparente en hyper-périphérie, a été observé par Rubat du Merac [262] pour des céramiques $MgAl_2O_4$ de plus forte épaisseur (≈ 5 mm) frittées en ajoutant 1 %m LiF. L'auteur a rapporté que les surfaces de l'échantillon adjacentes au diamètre interne de la matrice et des pistons, frittent et atteignent la porosité fermée plus rapidement que la surface centrale, car les gradients thermiques sont plus élevés et les distances de diffusion sont plus courtes pour l'évacuation des espèces volatiles. Le voile

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

blanc de la *Figure V-8*, plus marqué en périphérie, pourrait donc être lié au LiF emprisonné dans la structure. Une épaisseur plus importante signifie que, à cœur, le « chemin » du LiF pour quitter la structure est plus long. Il est à noter que le voile semble être en surface plutôt que dans le volume, car des étapes de polissage ont montré que ce voile était atténué avec la diminution de l'épaisseur. La charge uniaxiale appliquée et le confinement du matériau dans les outils en graphite pourraient également expliquer que l'aide au frittage s'échappe préférentiellement du cœur vers la périphérie. La fine couronne au bord pourrait être due à des effets de bord comme dans le cas de la céramique de 50 mm de diamètre (*Figure V-5*), où les contraintes les plus élevées apparaissent.

Une analyse microstructurale par MEB combinée à l'EDS a été effectuée au niveau de la couronne et du voile de la céramique de diamètre 30 mm et d'épaisseur 3,6 mm (*Figure V-9*). Le faciès de rupture au niveau de la couronne montre une microstructure propre sans impuretés, ni phases secondaires. La zone voilée de la céramique est caractérisée par la présence de pores aux points triples et les joints de grains sont décorés de « défauts noirs » (*encadré rouge, Figure V-9*). Comme pour la *Figure V-2*, ces défauts sont associés à de la porosité. Des phases noires ont également été retrouvées à la jonction des joints de grains identiques à celles observées *Figure IV-4*. L'analyse EDS correspondante révèle la présence des éléments Y, Al et O de la matrice YAG, ainsi que du F et du C. La faible intensité du pic de C est liée à une pollution de l'atmosphère dans l'enceinte. Pour les mêmes raisons que dans le *Chapitre IV*, le pic de F est attribué à la composition de la phase noire considérée être LiF.

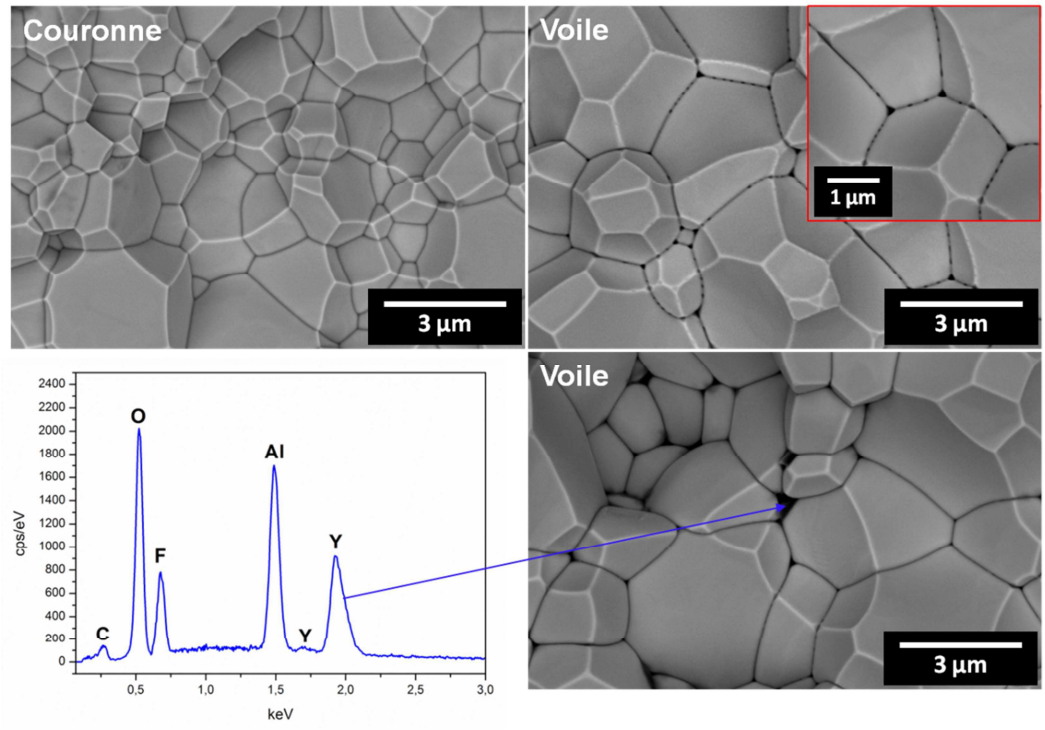


Figure V-9 : Images MEB du faciès de rupture au niveau de la couronne et du voile de la céramique (Ø = 30 mm, e = 3,6 mm après polissage) frittée par SPS, à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF. L'encadré rouge est un agrandissement des joints de grains et l'analyse EDS correspond aux phases noires aux points triples.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

La couronne transparente en hyper-périphérie est donc justifiée par la propreté de la microstructure, tandis que la présence de porosité aux points triples associée au LiF résiduel se traduit par un voile blanc à l'échelle macroscopique.

Il a été montré qu'une augmentation du diamètre nécessitait une optimisation du cycle SPS, malgré l'efficacité d'un post-traitement par HIP. Afin d'atteindre une qualité optique élevée en augmentant l'épaisseur, une modification des conditions d'élaboration en termes de temps et de vitesse de chauffe dans la gamme de températures entre T_f et T_e du LiF semble donc être indispensable dans le but de favoriser la diffusion et l'évaporation de l'aide au frittage. Certains travaux de la littérature rapportent également qu'une application progressive de la pression serait favorable à l'évacuation du LiF [174, 250, 252].

1.2.2. Optimisation du cycle SPS

Suite aux observations microstructurales effectuées *§ 1.2.1.*, deux nouveaux cycles de frittage SPS ont été considérés afin de favoriser l'élimination du LiF :

- « Charge progressive + 5°C/min » : la charge a été appliquée progressivement entre 1000 et 1200°C, correspondant à l'intervalle de températures où le LiF devient volatil et la porosité est encore ouverte.

- « Charge progressive + 2°C/min » : la vitesse de chauffe a été réduite de 5 à 2°C/min, en maintenant l'application progressive de la charge, permettant de mettre en évidence l'apport de chaque modification du cycle SPS.

Les courbes de frittage obtenues à partir des cycles définis précédemment, ainsi que l'aspect des céramiques Er:YAG posées sur une table lumineuse, sont comparés à l'échantillon de la *Figure V-8* élaboré selon le cycle n°1, dont l'essai est nommé « Charge 1200°C + 5°C/min » (*Figure V-10*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

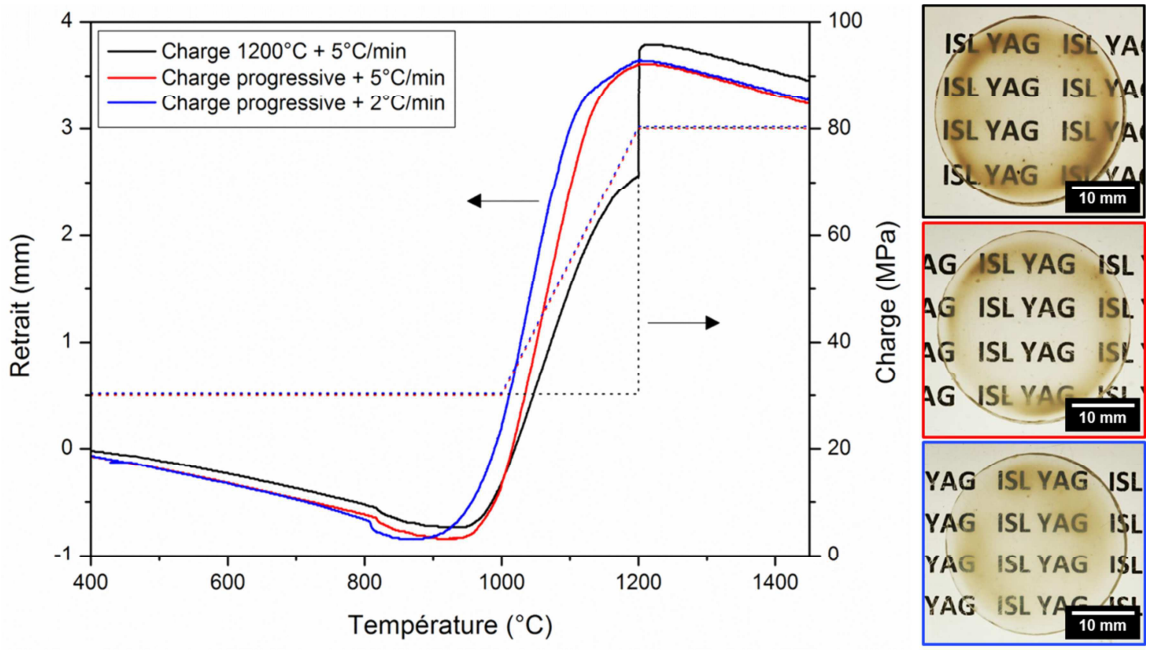


Figure V-10 : Courbes de frittage des céramiques (Ø = 30 mm, e = 5 mm après frittage), à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF, suivant les cycles SPS nommés « charge 1200°C + 5°C/min », « charge progressive + 5°C/min » et « charge progressive + 2°C/min ». Les photographies des échantillons ont été réalisées sur une table lumineuse.

Pour rappel, ce qui est appelé le retrait correspond en réalité au déplacement de l'électrode inférieure de l'appareil SPS. Les phénomènes de dilatation thermique sont identiques pour les 3 cycles, car l'outillage utilisé est le même. La dilatation de l'ensemble « outillage graphite et échantillon » apparaît entre la température ambiante et le début du frittage pour les 3 essais.

Pour le cycle « Charge 1200°C + 5°C/min », la densification se déroule entre 905 et 1200°C. L'application de la charge à 1200°C provoque une forte augmentation du retrait (1,25 mm) avant d'atteindre la température de fin de frittage. Il est important de préciser que ce retrait comprend aussi bien, la déformation élastique de l'ensemble « outillage graphite et échantillon » que la densification du matériau. Néanmoins, la valeur de la charge appliquée à la température de frittage étant la même, la déformation élastique à la fin du cycle sera identique pour les trois cycles testés. La courbe de retrait correspondant au cycle « Charge progressive + 5°C/min » présente une densification progressive entre 905 et 1200°C. La pente positive liée à la densification du matériau est plus importante que pour le cycle n°1, indiquant une cinétique plus rapide, causée par l'augmentation de la charge à partir de 1000°C. Lorsque la vitesse de chauffe est de 2°C/min, la densification débute à 850°C et se termine à 1200°C. Le début du frittage est donc décalé de 50°C vers les plus basses températures par rapport aux deux autres conditions et la cinétique de frittage est identique à celle observée pour une vitesse de 5°C/min et une application progressive de la charge.

Les trois céramiques Er:YAG-S obtenues à partir des trois cycles testés présentent globalement toutes un cœur transparent, une couronne voilée et une périphérie transparente. Les variations des conditions de frittage SPS considérées semblent jouer un rôle important sur l'intensité

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

de la couronne. En effet, le voile intense observé pour une application de la charge à 1200°C s'atténue lorsque la charge est appliquée progressivement. Le voile tend à disparaître lorsque la vitesse de montée en température est réduite de 5 à 2°C/min.

Comme déjà évoqué à partir des résultats présentés *Figure V-9*, la couronne observée sur la céramique obtenue à partir du cycle « Charge 1200°C + 5°C/min » serait due à la porosité et l'emprisonnement du LiF dans la structure. La charge appliquée à haute température favorise une forte augmentation du retrait liée à la déformation élastique, mais également à la densification du matériau qui se traduirait par une fermeture très rapide de la porosité, piégeant le LiF et limitant son élimination. Lorsque la densification se déroule progressivement avec l'application de la charge entre 1000 et 1200°C, l'évacuation du LiF et la densification seraient légèrement favorisées permettant d'obtenir une couronne moins marquée. Enfin, la densification est meilleure pour une vitesse de 2°C/min, car elle a lieu sur un intervalle de températures légèrement plus important, mais surtout sur un intervalle de temps plus long, soit 175 min contre 59 min pour 5°C/min. La fermeture de la porosité serait donc ralentie, ce qui permettrait une meilleure répartition du LiF dans le matériau d'une part et favoriserait son évacuation d'autre part. L'optimisation du cycle SPS en termes de vitesse de chauffe et de température d'application de la pression n'a toutefois pas permis d'éliminer complètement le voile.

Comme dans le cas des céramiques de 50 mm de diamètre, un post-traitement par HIP a donc été appliqué sur la céramique élaborée suivant le cycle SPS « Charge progressive + 2°C/min » dans le but de supprimer les défauts restants après frittage SPS. Les conditions du traitement sont les mêmes, soit une température de 1400°C, maintenue pendant 15 h, sous Ar et avec une pression isostatique de 190 MPa. La céramique, avant et après HIP, posée à 20 mm au-dessus d'une table lumineuse, est présentée *Figure V-11*.

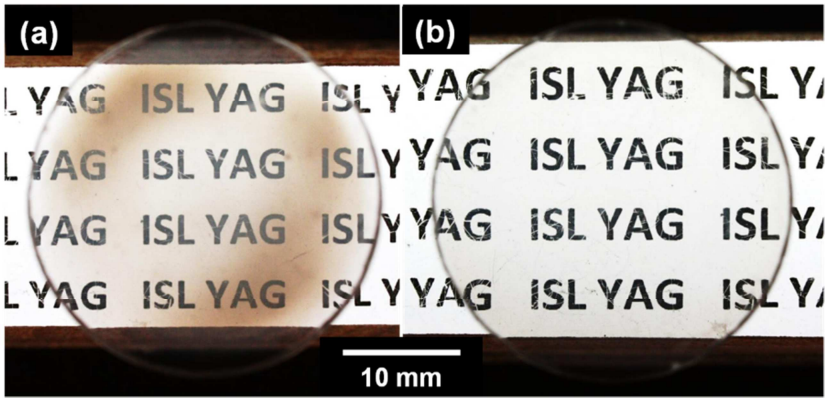


Figure V-11 : Photographies de la céramique élaborée suivant le cycle SPS « Charge progressive + 2°C/min » (Ø = 30 mm, e = 3,4 mm), à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF, (a) avant et (b) après post-traitement par HIP.

Le post-traitement par HIP a permis d'effacer le voile diffus présent après frittage SPS et par conséquent, d'améliorer la qualité optique de la céramique polycristalline. L'image MEB du faciès de rupture de cette céramique après HIP est présenté *Figure V-12*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

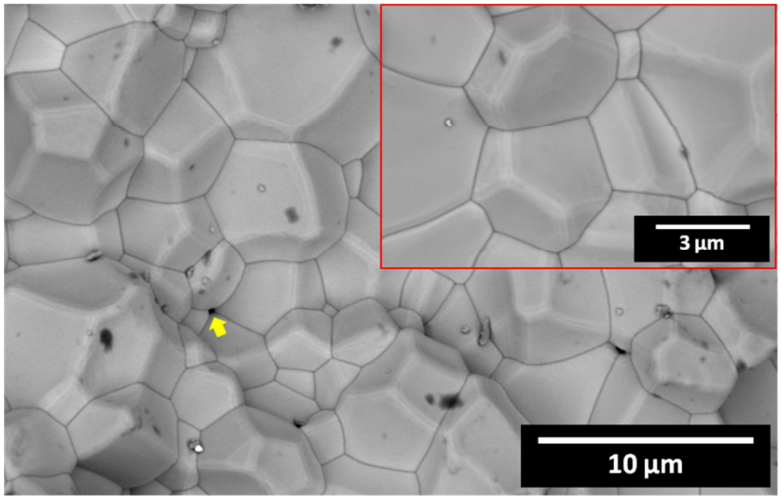


Figure V-12 : Images MEB du faciès de rupture de la céramique (Ø = 30 mm, e = 3,4 mm) frittée par SPS, à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF, après post-traitement par HIP. L'encadré rouge est un agrandissement des joints de grains et la flèche jaune indique un pore aux nœuds quadruples.

L'analyse révèle une microstructure propre au niveau des joints de grains (*encadré rouge, Figure V-12*). La porosité a quasiment disparu ; à l'échelle de l'image présentée, seul un pore aux nœuds quadruples est à noter (*flèche jaune, Figure V-12*). Quelques traces noires correspondant au C résiduel sont encore présentes.

1.3. Augmentation du diamètre et de l'épaisseur

L'approche abordée dans les paragraphes précédents afin de considérer le changement d'échelle, diamètre puis épaisseur, de céramiques Er:YAG-S, a révélé la nécessité d'optimiser certains paramètres SPS dans le but d'empêcher ou limiter l'apparition de défauts dégradant la transparence.

Afin d'élaborer une céramique Er:YAG-S de 50 mm de diamètre avec une épaisseur de 5 mm après frittage SPS, les conditions d'élaboration présentées *§ 1.1.* et *1.2*. ont été considérées. Une pression de 30 MPa a été appliquée afin d'avoir une répartition uniforme des contraintes dans le matériau et de réduire le nombre de défauts ponctuels lors de l'augmentation du diamètre. La pression a été appliquée progressivement de 8 à 30 MPa entre 1000 et 1200°C, afin de diminuer l'intensité du voile sur la céramique apparaissant pour une épaisseur plus importante. Une vitesse de chauffe de 2°C/min a été choisie, car elle se trouve être le meilleur compromis pour un échantillon de 50 mm de diamètre, entre le nombre de défauts et l'intensité du voile, et permet de favoriser la diffusion et l'évaporation du LiF lorsque le « chemin » pour quitter la structure est plus long. Des rampes successives de 100, 25 puis 2°C/min sont conservées afin d'éviter un overshoot de température. Le cycle SPS n°3 optimisé en température et en pression pour obtenir une céramique de plus grandes dimensions (Ø = 50 mm, e = 5 mm après frittage) est illustré *Figure V-13*.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

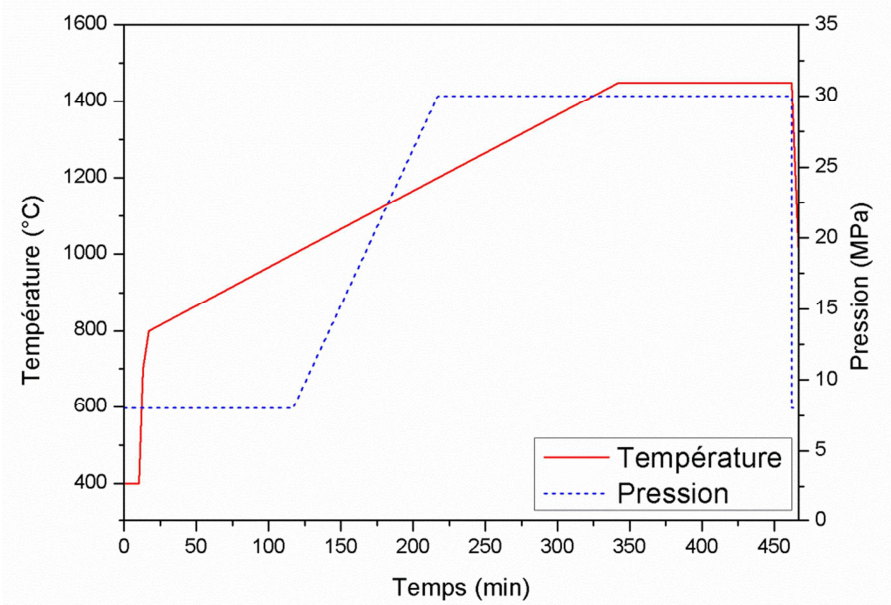


Figure V-13 : Cycle SPS n°3 en température et pression pour l'obtention d'une céramique Ø = 50 mm et e = 5 mm après frittage, à partir d'une poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF.

Après le frittage SPS, la céramique de 50 mm de diamètre et 3,8 mm d'épaisseur présente un voile blanc, mais sur une partie de sa surface totale seulement (*Figure V-14a*) ; ceci pourrait être dû à une application inhomogène de la charge sur l'ensemble de la surface, ne permettant pas l'évacuation complète du LiF. Un post-traitement par HIP dans les mêmes conditions que les *§ 1.1. et 1.2.* (1400°C, 15 h, 190 MPa, sous Ar), a été appliqué dans le but d'éliminer le voile.

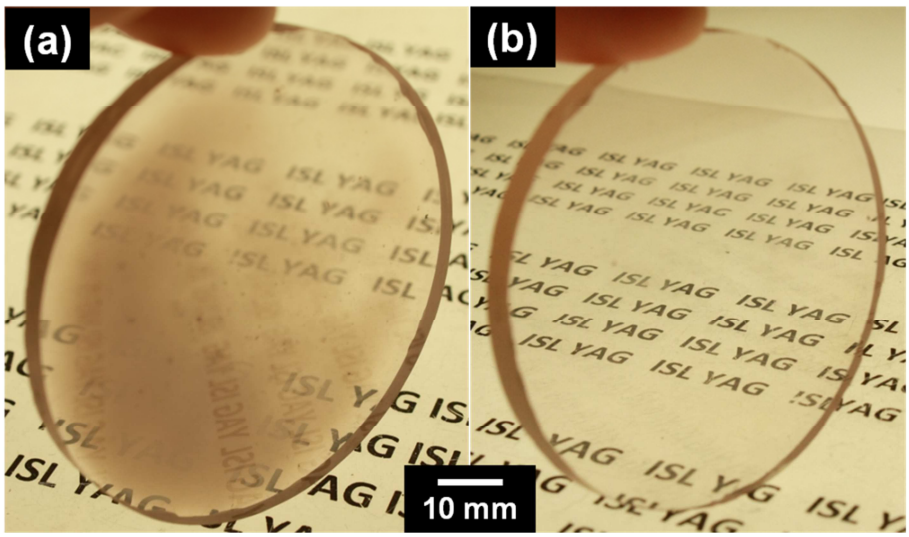


Figure V-14 : Photographies de la céramique (Ø = 50 mm, e = 3,8 mm) frittée par SPS dans les conditions du cycle n°3, à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF, (a) avant et (b) après post-traitement par HIP.

Après le post-traitement par HIP (*Figure V-14b*), le voile a complètement disparu et la céramique de 50 mm de diamètre et 3,8 mm d'épaisseur après polissage, élaborée suivant le cycle SPS n°3 présenté *Figure V-13*, affiche une qualité optique élevée. Une analyse MEB a été effectuée pour caractériser la microstructure de cette céramique (*Figure V-15*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

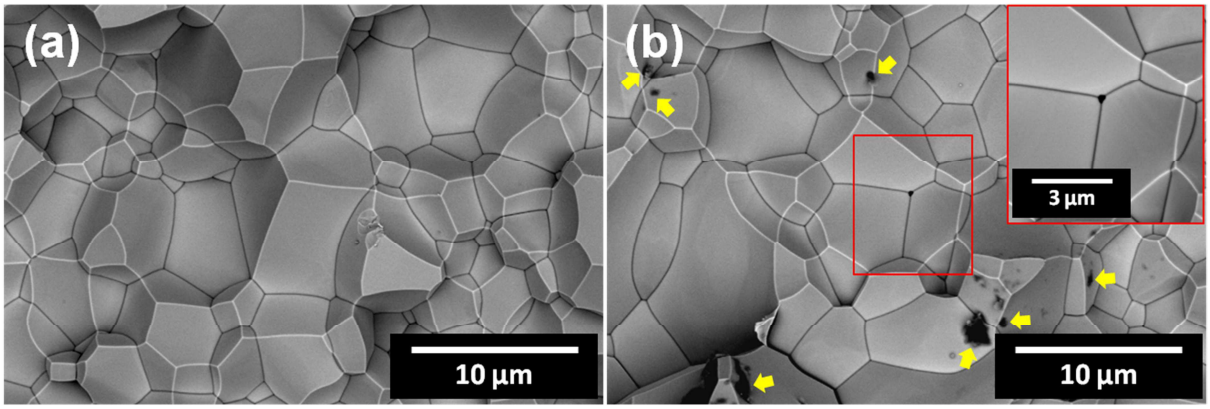


Figure V-15 : (a) et (b) Images MEB prises de manière aléatoire sur deux zones du faciès de rupture de la céramique (Ø = 50 mm, e = 3,8 mm) frittée par SPS, à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF, après post-traitement par HIP. Les flèches jaunes indiquent du C résiduel et l'encadré rouge est un agrandissement d'un pore aux points triples.

Plusieurs zones du faciès de rupture de la céramique ont été examinées. La *Figure V-15a* montre une microstructure propre et sans défauts. Bien qu'en très faible nombre, quelques pores aux points triples présentant une taille d'environ 300 nm ont tout de même été observés (*encadré rouge, Figure V-15b*) et du C résiduel a été retrouvé dans certaines régions (*flèches jaunes, Figure V-15b*). Des microstructures similaires avaient été obtenues sur des céramiques de 30 mm de diamètre et de forte épaisseur (*Figure V-9*), validant ainsi le changement d'échelle. Afin de caractériser de manière plus précise la qualité optique des différentes céramiques frittées par SPS suite aux changements de dimensions, des analyses spectroscopiques ont été réalisées.

1.4. Propriétés spectroscopiques

1.4.1. Transmission

Des mesures de transmission en ligne ont été effectuées sur les céramiques polycristallines transparentes Er:YAG de 50 mm de diamètre avec une épaisseur de 2 mm (*Figure V-7*) et 3,8 mm (*Figure V-14*) après polissage. D'après l'équation (I-2) présentant la loi de Beer-Lambert, la transmission réelle définie par le rapport entre l'intensité du faisceau transmis sur celle du faisceau incident est dépendante de l'épaisseur du milieu traversé. Dans ces travaux de thèse, cette loi a été vérifiée expérimentalement sur une céramique YAG en réalisant des mesures pour différentes épaisseurs d'un même échantillon (*Annexe D*). Afin d'être comparables, les valeurs de transmission ont été normalisées pour une épaisseur de 3 mm selon l'équation suivante :

$$T = T_{th} \cdot \left(\frac{T_{exp}}{T_{th}}\right)^{\frac{e}{e_{exp}}} \quad \text{(V-1)}$$

Avec : T, la transmission normalisée (en %)

T_{th}, la transmission théorique de 84 % pour le YAG, définie par l'équation (I-1)

T_{exp}, la transmission en ligne mesurée (en %)

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

e, l'épaisseur normalisée (en cm)

e_{exp}, l'épaisseur mesurée (en cm)

A notre connaissance, les travaux présentés dans cette thèse sont les premiers concernant des mesures de transmission de matériaux YAG dopés Er consolidés par SPS. Les transmissions normalisées obtenues dans ces travaux de thèse sont comparées à celles de la littérature, également normalisées ici, rapportées pour des céramiques Er:YAG élaborées par frittage naturel à 400 et 1100 nm [263-268] (*Tableau V-2*). A noter qu'une dizaine de mesures de transmission ont été réalisées sur une même céramique transparente, permettant de définir une incertitude de mesure de ± 1,5 % sur les valeurs.

Auteur	Dimensions céramique (mm)	T (λ = 400 nm) (%)	T (λ = 1100 nm) (%)
		e = 3 mm	
Zhou *et al.* (2011)	Ø= 20, e = 2	76,9	84
Li *et al.* (2012)	Ø = 23, e = 3,5	79,7	83
Qin *et al.* (2012)	Ø = 15, e = 3	82	84
Qin *et al.* (2013)	Ø = 15, e = 3	82,4	84,1
Cavalli *et al.* (2013)	Ø = 10, e = 2-3	74,3	79,8
Liu *et al.* (2014)	Ø = 16, e = 4,8	79,1	83
Thèse Katz (2016)	**Ø = 30, e = 3,4**	**73,8 ± 1,5**	**81 ± 1,5**
	Ø = 50, e = 2,1 (5°C/min)	**65,2 ± 1,5**	**74,9 ± 1,5**
	Ø = 50, e = 2 (2°C/min)	**79,5 ± 1,5**	**84 ± 1,5**
	Ø = 50, e = 2,1 (1°C/min)	**80,3 ± 1,5**	**84 ± 1,5**
	Ø = 50, e = 3,8	**75,8 ± 1,5**	**82,7 ± 1,5**

Tableau V-2 : Transmissions en ligne des céramiques obtenues par SPS, à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF, comparées à celles obtenues dans la littérature pour des céramiques élaborées par frittage naturel. Les valeurs sont toutes normalisées pour une épaisseur de 3 mm.

Les valeurs de transmission, normalisées à une épaisseur de 3 mm, pour des céramiques polycristallines Er:YAG obtenues par frittage naturel, sont comprises entre 74,3 et 82,4 % à 400 nm, et entre 79,8 et 84,1 % à 1100 nm. Globalement, les échantillons élaborés par SPS dans cette thèse présentent des résultats comparables à ceux de la littérature. Les céramiques (Ø = 30 mm, e = 3,4 mm et Ø = 50 mm, e = 3,8 mm) se situent légèrement en-dessous des autres à 400 nm, probablement dû à l'augmentation de l'épaisseur rendant plus difficile le maintien d'une transparence élevée, mais les valeurs de transmission sont similaires à 1100 nm. La qualité optique de la céramique (Ø = 50 mm, e = 2,1 mm) frittée à 5°C/min se trouve également être légèrement moins bonne que les autres en raison de la présence de nombreux défauts observés macroscopiquement *Figure V-7*. Il est à noter que le diamètre des échantillons considérés dans ces travaux est de 50 mm, largement supérieur à celui des céramiques rapportées dans la littérature. Pour leur part, les céramiques frittées par SPS à 2 et 1°C/min et de 2 mm d'épaisseur présentent des résultats similaires avec une transmission autour de 80 % à 400 nm et 84 % à 1100 nm. Enfin, le changement d'échelle (Ø = 50 mm, e = 3,8 mm) réalisé avec la poudre Er:YAG-S a permis d'atteindre des transmissions de 75,8 ± 1,5 % et 82,7 ± 1,5 %, respectivement à 400 et 1100 nm. Ces valeurs sont légèrement

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

inférieures à celles obtenues pour des céramiques frittées naturellement dans le domaine du visible, notamment par rapport à Li *et al.* [268] et Liu *et al.* [267] ayant respectivement élaboré des céramiques d'épaisseur de 3,5 mm et 3,8 mm, mais avec des diamètres de 23 et 16 mm, plus faibles que dans ces travaux de thèse.

La courbe de transmission de la céramique Er:YAG-S de 50 mm de diamètre et 3,8 mm d'épaisseur frittée par SPS est comparée à celle d'un monocristal 0,5 %at Er:YAG élaboré par croissance Czochralski (*Figure V-16*).

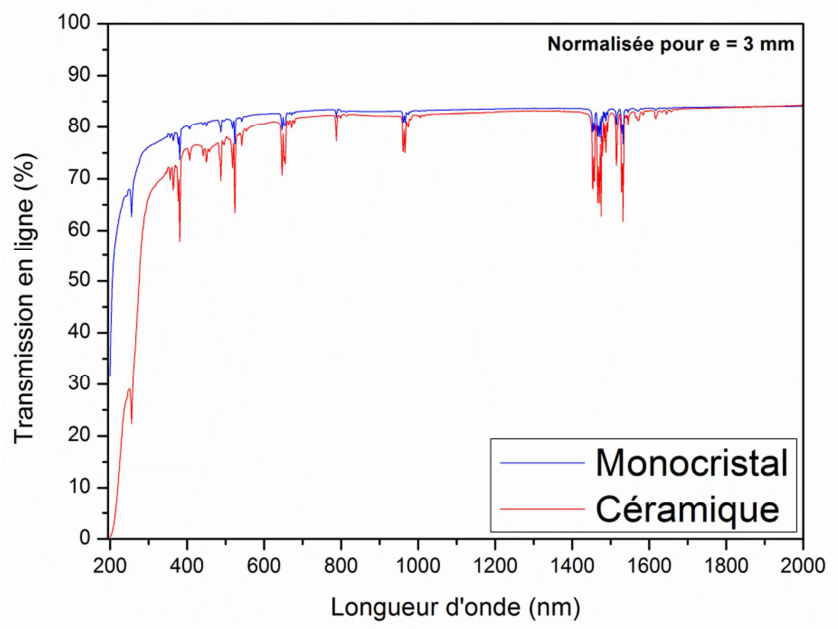


Figure V-16 : Transmission en ligne, normalisée à une épaisseur de 3 mm, d'un monocristal 0,5 %at Er:YAG élaborée par la méthode Czochralski et de la céramique (Ø = 50 mm, e = 3,8 mm) frittée par SPS, à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF.

Les valeurs de transmission entre la céramique et le monocristal sont identiques dans le domaine IR (750-2000 nm) en tenant compte des incertitudes de mesures. En revanche, un écart significatif apparaît dans le domaine visible (390-750 nm), de 5 % à partir de 500 nm, augmentant jusqu'à 30 % dans l'UV (200-390 nm) à une longueur d'onde de 200 nm. Cette différence est attribuée à la porosité présente dans la céramique [61, 134, 218, 269]. En effet, en se basant sur la diffusion de Mie, la diffusion de la lumière causée par les pores devient plus importante lorsque la longueur d'onde de la lumière incidente devient aussi large que le diamètre du pore [56, 196]. Des pores aux points triples, même en très faible nombre, présentant une taille autour de 300 nm, avaient été observés *Figure V-15*. Ces derniers pourraient donc être à l'origine de la perte de transmission dans le visible pour la céramique, tout comme le C résiduel pouvant également absorber la lumière. A noter que les pics d'absorption observés sur les courbes de transmission en ligne sont dus à l'ion Er^{3+}.

1.4.2. Absorption

Les coefficients d'absorption liés aux ions Er^{3+} ont été calculés à partir des courbes de transmission en ligne (*Figure V-16*), suivant l'équation (V-2) rapportée par Qin *et al.* [265] à partir

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

d'une céramique Er:YAG, en prenant en considération les pertes de Fresnel aux surfaces des échantillons.

$$\alpha = \frac{1}{t} ln\left(\frac{(1-r)^2}{2T} + \sqrt{r^2 + \frac{(1-r)^4}{4T^2}}\right) \quad \text{(V-2)}$$

Avec : α, le coefficient d'absorption (en cm^{-1})

$r = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$, les pertes de Fresnel où n est l'indice de réfraction du milieu solide

Les auteurs n'ayant pas donné la valeur de l'indice de réfraction utilisé pour le YAG, les travaux de Zelmon *et al.* [270] ont été considérés dans cette étude. Ces auteurs ont mesuré de manière précise l'indice de réfraction du YAG et vérifié expérimentalement que celui-ci variait en fonction de la longueur d'onde suivant la formule (V-3) :

$$n^2 - 1 = \frac{2{,}28200\lambda^2}{\lambda^2 - 0{,}01185} + \frac{3{,}27644\lambda^2}{\lambda^2 - 282{,}734} \quad \text{(V-3)}$$

La *Figure V-17* présente les spectres d'absorption entre 1350 et 1700 nm du monocristal 0,5 %at Er:YAG élaboré par croissance Czochralski et de la céramique frittée par SPS de 50 mm de diamètre et 3,8 mm d'épaisseur.

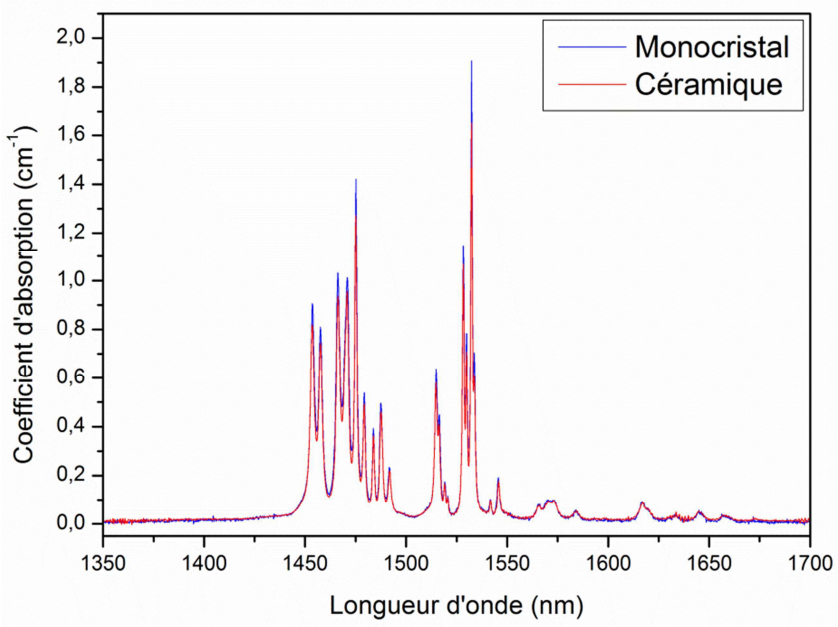


Figure V-17 : Spectres d'absorption du monocristal 0,5 %at Er:YAG élaboré par la méthode Czochralski et de la céramique (Ø = 50 mm, e = 3,8 mm) frittée par SPS, à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF.

Le coefficient d'absorption est de 1,91 cm^{-1} pour le monocristal et 1,65 cm^{-1} pour la céramique frittée par SPS (Ø = 50 mm, e = 3,8 mm) à 1532 nm. La valeur est légèrement plus élevée pour le monocristal, ce qui peut être attribué à une différence de concentration réelle en Er^{3+} entre les deux échantillons ; l'absorption augmentant lorsque la quantité en ions Er^{3+} est plus importante [264, 267].

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

1.4.3. Temps de vie

Des mesures de temps de vie ont été effectuées sur le montage illustré *Figure V-18*. Le temps de vie détermine la probabilité des ions à retourner à leur état fondamental après avoir été excités et permet d'évaluer les mécanismes de désexcitation liés aux défauts dans le matériau. Une valeur proche de celle d'un monocristal est recherchée, car il est considéré comme étant un matériau « parfait », pur et ne présentant pas de défauts.

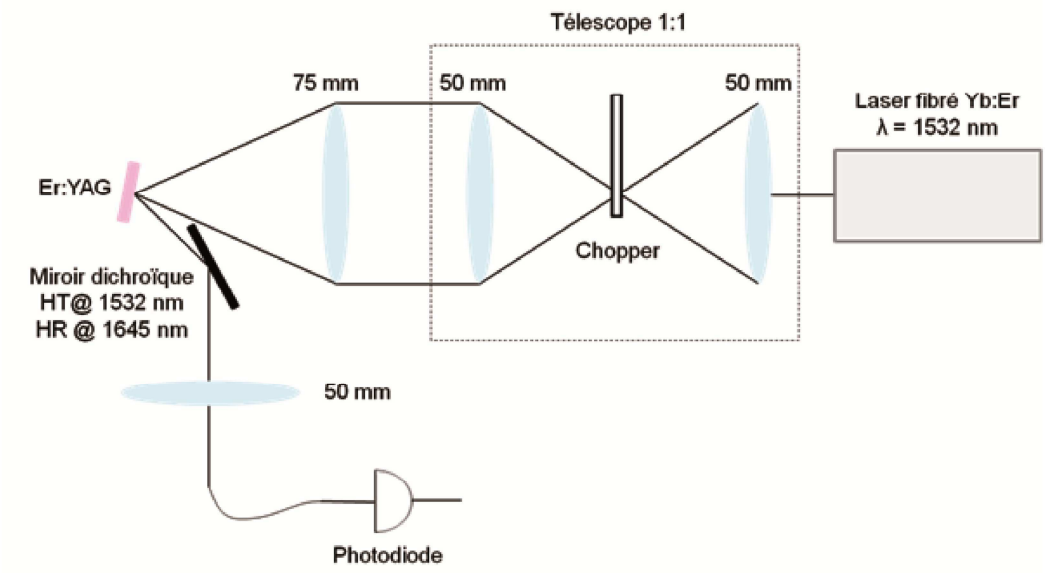


Figure V-18 : Montage des mesures de temps de vie.

Le montage est composé d'un laser fibré Yb:Er émettant à une longueur d'onde de 1532 nm et d'une série de lentilles pour focaliser le faisceau de lumière sur la céramique Er:YAG. Pour moduler l'intensité du faisceau, un chopper a été positionné au point focal d'un télescope 1:1, permettant d'avoir une modulation de la lumière inférieure à 100 µs. Un miroir dichroïque, présentant une haute réflexion à 1645 nm et une haute transmission à 1532 nm, permet de séparer les longueurs d'onde. La photodiode a pour rôle de convertir la photoluminescence à 1645 nm en signal électrique.

La mesure de temps de vie de la céramique de 50 mm de diamètre et 3,8 mm d'épaisseur frittée par SPS est présentée *Figure V-19*, en échelles linéaire et logarithmique. A titre de comparaison, la valeur de temps de vie d'un monocristal 0,5 %at Er:YAG élaboré par croissance Czochralski a également été caractérisée.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

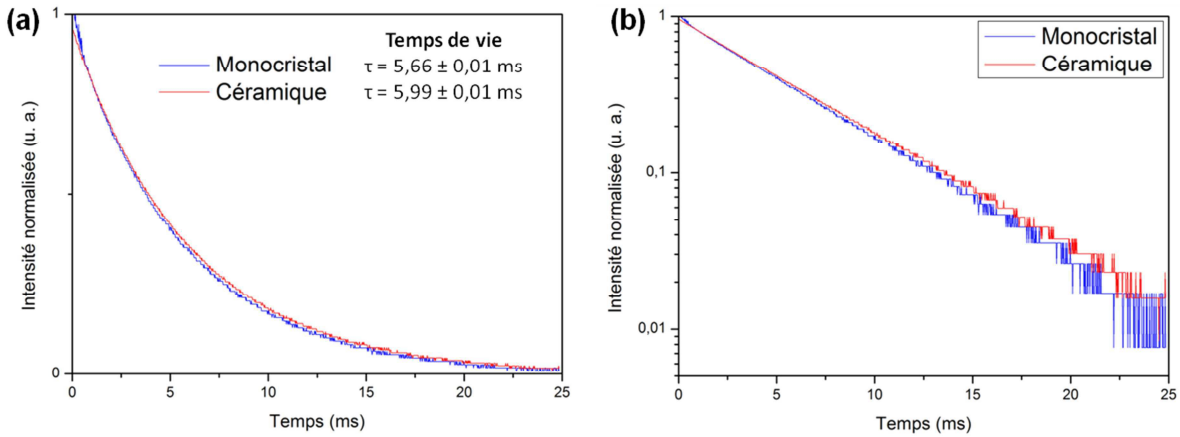


Figure V-19 : Mesures des temps de vie en échelles (a) linéaire et (b) logarithmique d'un monocristal 0,5 %at Er:YAG élaboré par la méthode Czochralski et de la céramique (Ø = 50 mm, e = 3,8 mm) frittée par SPS, à partir de la poudre Er:YAG-S avec 0,25 %m LiF.

Les courbes représentant l'intensité en fonction du temps en échelles linéaire et logarithmique sont similaires pour le monocristal et la céramique Er:YAG. Les temps de vie suivent une évolution exponentielle (*Figure V-19a*) selon la formule suivante :

$$I = I_0 \cdot e^{\frac{-t}{\tau}} \qquad \text{(V-III)}$$

Avec : I, l'intensité du faisceau de lumière mesurée

I_0, l'intensité du faisceau de lumière incidente

t, le temps

τ, le temps de vie

Les temps de vie mesurés sont de 5,66 et 5,99 ± 0,01 ms, respectivement pour le monocristal élaboré par croissance Czochralski et la céramique frittée par SPS. Ces valeurs sont plus faibles que celle de 7,64 ms déterminée par Eichhorn [24]. Le temps de vie peut dépendre des conditions de mesures, cette différence pouvant être attribuée à un pompage trop important lors des mesures expérimentales dans ces travaux de thèse. A titre de comparaison, Qin *et al.* [264] ont déterminé un temps de vie de 6,65 ms pour une céramique 0,5 %at Er:YAG frittée naturellement sous vide. Les auteurs ont également montré que la valeur variait en fonction de la concentration en dopant. Les différentes valeurs de temps de vie peuvent donc aussi être liées à des variations de la concentration réelle en dopant dans les céramiques. La *Figure V-19b* présentant le temps de vie avec une échelle logarithmique confirme que la courbe est une exponentielle du premier ordre, indiquant que la totalité des ions Er^{3+} retournent à leur niveau fondamental et que d'autres mécanismes de transfert d'énergie aux ions n'interviennent pas.

Les propriétés spectroscopiques de la céramique étant proches de celles du monocristal, ses performances ont été évaluées en cavité laser à travers des mesures de puissance de sortie.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

2. Performances laser

2.1. Préparation des barreaux lasers

Il a été montré que la longueur optimale d'un barreau d'un monocristal YAG avec un dopage 0,5 %at Er^{3+} était de 60 mm lorsque celui-ci était pompé des deux côtés. De ce fait, si le pompage est réalisé par un côté seulement, la longueur idéale devrait être de 30 mm [261]. Toutefois, ne connaissant pas les pertes laser pouvant être engendrées dans le matériau, plusieurs longueurs de barreau ont été envisagées. Les premiers essais ont été réalisés en visant une longueur légèrement supérieure de 40 mm, pour compenser le fait que la concentration réelle des céramiques dopées 0,5 %at Er:YAG est inférieure à celle des monocristaux étudiés par Eichhorn [261], comme l'ont révélé les mesures d'absorption.

La photographie du slab, préparé par la société FEE GmbH (Idar-Oberstein, Allemagne), est présentée *Figure V-20*.

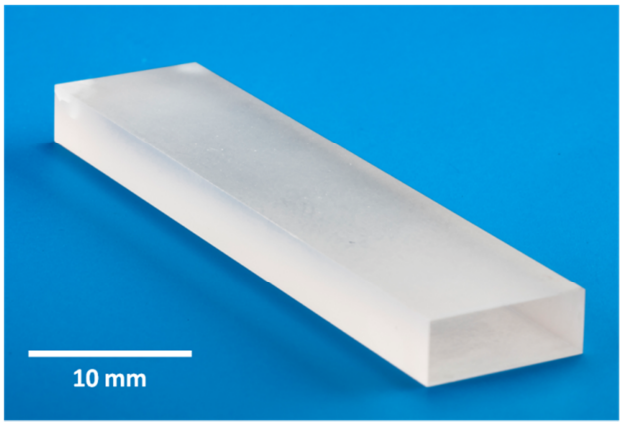


Figure V-20 : Photographie du slab de 10 x 3,2 x 40 mm, à partir de la céramique Er:YAG (Ø = 50 mm, e = 3,8 mm).

Ce slab, obtenu à partir de la céramique de 50 mm de diamètre et 3,8 mm, présente une largeur de 10 mm, une épaisseur de 3,2 et une longueur de 40 mm.

2.2. Puissance de sortie

Très peu d'études dans la littérature ont évalué les performances lasers d'une céramique polycristalline transparente développée par SPS. Toci *et al.* [49] ont étudié les performances laser de céramiques Lu_2O_3 et Y_2O_3 dopées Nd^{3+} frittées par SPS (carré de 8 mm de côté, e = 1 mm). Les auteurs ont comparé les résultats avec ceux obtenus pour des céramiques élaborées par la technique HIP (Ø = 8 mm, e = 3,5 mm). Les résultats ont montré une pente efficace, représentative de la puissance d'entrée convertie en puissance de sortie, significativement plus élevée pour les échantillons obtenus par HIP avec des valeurs entre 11,1 et 16,6 % en fonction de la réflexion du miroir, contre 2,9 et 6,9 % pour l'échantillon fritté par SPS. Il a été conclu que des efforts importants devaient être faits pour améliorer la qualité optique des échantillons développés par SPS, afin que leurs performances laser puissent se rapprocher de celles des céramiques élaborées par HIP. Les auteurs envisagent de poursuivre leurs travaux par la réalisation de monocristaux de composition identique afin de les comparer avec les céramiques.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Sokol *et al.* [271] ont comparé les performances laser d'une céramique 1 %at Nd:YAG élaborée par SPS, en présence de 0,25 %m LiF, avec celles d'une céramique 1 %at Nd:YAG obtenue par frittage naturel. Il est à souligner qu'une pression de 300 MPa a été appliquée par SPS grâce à l'utilisation d'un outillage hybride composé de carbure de silicium et de graphite. Les échantillons étudiés présentaient une épaisseur de 1 mm après polissage et aucune information n'a été donnée concernant la valeur du diamètre. Les résultats ont montré des propriétés optiques proches entre les deux matériaux au niveau des valeurs de transmission et des spectres d'émission. Des divergences ont été observées en termes d'efficacité laser et de seuil de puissance, attribuées à la différence de concentration réelle en Nd^{3+} dans les deux céramiques. Les auteurs ont conclu qu'une oscillation laser efficace, comparable à celle d'une céramique obtenue par frittage naturel, a été atteinte pour la première fois avec une céramique frittée par SPS en utilisant une approche peu coûteuse et permettant un gain de temps. Néanmoins, la céramique frittée par SPS n'a pas été comparée au monocristal, ne permettant pas de conclure quant à la qualité atteinte.

Dans ces travaux de thèse, le barreau laser a été placé dans une cavité pour déterminer la puissance de sortie du laser en utilisant la céramique frittée par SPS comme milieu amplificateur (*Figure V-21*).

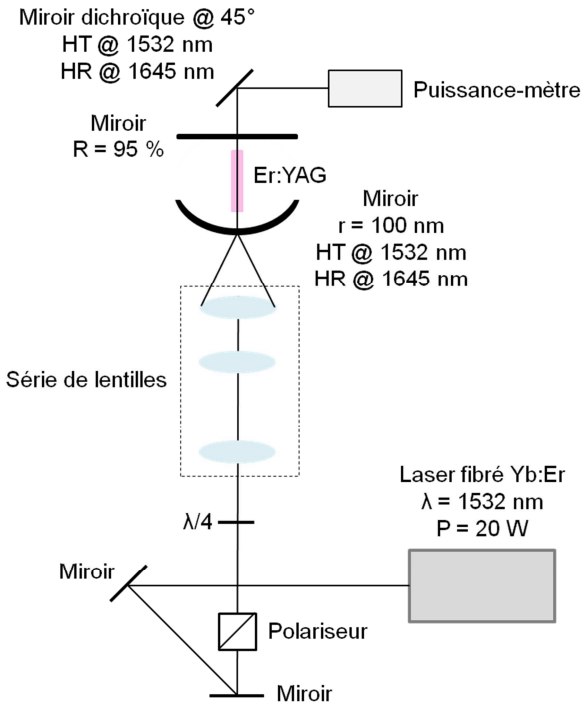


Figure V-21 : Montage utilisé pour évaluer la puissance de sortie du laser avec la céramique Er:YAG frittée par SPS comme milieu amplificateur.

Le montage est composé d'un laser fibré Yb:Er émettant à une longueur d'onde de 1532 nm avec une puissance de 20 W. Deux miroirs sont utilisés pour guider le faisceau. Un polariseur et une lame quart d'onde orientée à 45° ont été utilisés pour éviter les réflexions du faisceau vers la fibre. Une série de lentilles permet d'ajuster la taille du faisceau et de le focaliser vers la cavité laser dans laquelle est placé le barreau laser Er:YAG. Cette cavité comprend un miroir dichroïque avec un rayon de courbure de 100 mm, une haute réflexion à 1645 nm et une haute transmission à 1532 nm, ainsi qu'un miroir réfléchissant le laser à 1645 nm à 95 %, placé après le barreau. La distance entre ces

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

deux miroirs est de 60 mm. Elle a été choisie pour avoir un mode fondamental plus petit que le faisceau de pompe et assurer une opération laser « multimode », plus facile à aligner. Un second miroir dichroïque orienté à 45° a été placé à la sortie de la cavité laser pour diriger le faisceau vers le puissance-mètre et ainsi, mesurer la puissance de sortie du laser.

Les évaluations en cavité laser ayant débuté alors que le manuscrit était en fin de rédaction, des mesures étaient encore en cours le jour du dépôt. Au cours des premiers essais, aucune valeur pour la puissance de sortie du laser n'a pu être relevée. Il semble que les pertes soient plus importantes que le gain laser, indiquant que la céramique polycristalline transparente utilisée comme milieu amplificateur n'a pas été capable d'augmenter la puissance du faisceau.

Pour obtenir un effet laser avec le slab présenté *Figure V-20*, une optimisation des conditions d'essais en cavité est donc nécessaire. Pour pallier les pertes optiques, deux solutions peuvent être envisagées :

- Appliquer un traitement anti-reflet sur le slab pour éviter les pertes de surface.

- Réduire la longueur du barreau laser pour réduire les pertes par diffusion liées à d'éventuels défauts encore présents au sein du matériau. La longueur de 30 mm du barreau pour un dopage à 0,5 %at Er^{3+} est la longueur permettant d'optimiser la puissance extraite par le milieu laser.

Pour une meilleure compréhension du système, il serait également intéressant d'estimer les pertes laser. Afin de mettre en évidence la contribution des pertes de la céramique à une longueur d'onde de 1,64 µm, une céramique YAG non dopée pourrait être placée dans une cavité laser avec un autre milieu actif tel que le monocristal Er:YAG. En évaluant les performances laser sans dopage et avec des échantillons de différentes longueurs, il serait ainsi possible de déterminer les pertes dues aux défauts optiques.

Une autre solution qui reste envisageable est l'évaluation des performances laser d'une autre céramique élaborée par SPS présentant une épaisseur plus fine. Des barreaux laser ont été usinés à partir de l'échantillon de la *Figure V-7* fritté à 2°C/min. Suite à des analyses optiques effectuées par la société FEE (Idar-Oberstein, Allemagne), ce dernier a été défini comme présentant la meilleure qualité optique sur l'ensemble de sa longueur par rapport aux deux autres échantillons obtenus avec une vitesse de chauffe de 5 et 1 °C/min. Deux barreaux d'une longueur de 40 mm et un diamètre de 1 mm ont été obtenus afin d'être testés en cavité laser (*Figure V-22*).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

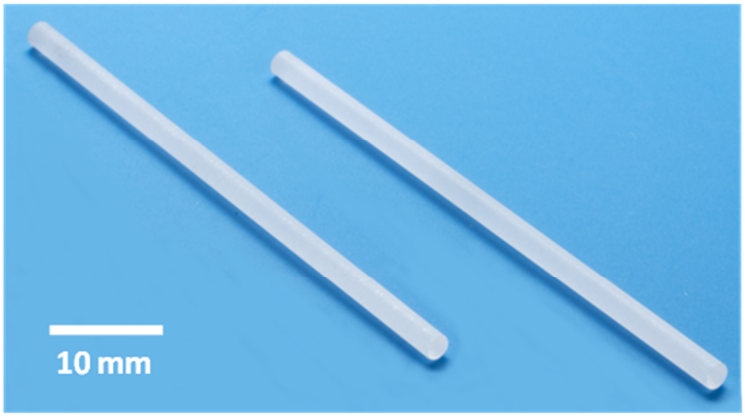


Figure V-22 : Photographie des barreaux laser (Ø = 1 mm, l = 40 mm), usinés à partir de la céramique (Ø = 50 mm, e = 2 mm) frittée par SPS à 2°C/min.

Un changement d'échelle des céramiques polycristallines transparentes YAG dopées 0,5 %at Er développées par SPS a été réalisé. Les essais ont montré qu'il était nécessaire d'optimiser le cycle de frittage et d'appliquer un post-traitement par HIP lorsque le diamètre et/ou l'épaisseur de l'échantillon étaient augmentés. La simulation numérique a permis de montrer qu'un gradient de contraintes était à l'origine d'une hétérogénéité de la qualité optique pour une céramique de 50 mm de diamètre. Ce gradient a été réduit en diminuant la charge SPS au cours du frittage, permettant ainsi d'obtenir une céramique homogène en termes de transparence. Une diminution de la vitesse de chauffe a également contribué à l'obtention d'une bonne qualité optique en favorisant la diffusion et l'élimination du LiF de la structure. Finalement, une céramique de 50 mm de diamètre et 3,8 mm d'épaisseur avec des valeurs normalisées de transmission de 76 et 83 %, respectivement à 400 et 1100 nm, ont été atteintes. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature pour des céramiques polycristallines Er:YAG frittées par voie naturelle, mais présentant des dimensions inférieures. Par rapport à un monocristal élaboré par la méthode Czochralski, les transmissions sont identiques dans le domaine de l'IR, mais elles sont plus faibles pour la céramique frittée par SPS dans le visible et l'UV. Cette différence est probablement liée à la présence de porosité identifiée dans la microstructure de l'ordre de 200 nm.

La comparaison des coefficients d'absorption et des temps de vie entre le monocristal et la céramique a révélé des valeurs très proches, indiquant une qualité optique élevée pour la céramique polycristalline élaborée par SPS. Les légères différences entre le monocristal et la céramique peuvent être attribuées aux variations de la concentration réelle en ions Er^{3+}. Un slab de 10 x 3,2 x 40 mm a été usiné et ses performances ont été évaluées en cavité laser. Cette évaluation ayant débuté à la fin de ces travaux de thèse, des mesures sont encore en cours. A ce jour, des pertes de surfaces et/ou par diffusion trop importantes n'ont pas permis d'obtenir un effet laser. Des solutions telles que l'application d'un traitement antireflet et la réduction de la longueur du barreau sont envisagées dans le but d'augmenter la puissance du faisceau. Des essais complémentaires pour déterminer l'origine des pertes seraient également nécessaires pour une meilleure compréhension.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Conclusion générale

Les études menées dans le cadre de ces travaux de thèse s'inscrivent dans un contexte d'amélioration des performances des lasers solides de type SSHCL, notamment les lasers Er:YAG permettant d'émettre à une longueur d'onde de 1,64 µm dite « eye-safe ». Dans ce contexte, la problématique est la limitation des monocristaux actuellement utilisés comme milieu amplificateur. Leur emploi peut entraîner un échauffement important du cristal par des effets de lentille thermique et réduisant les performances lasers en détériorant la qualité du faisceau de sortie. L'objectif de ces travaux a donc été de développer des céramiques polycristallines transparentes possédant intrinsèquement de meilleures propriétés mécaniques tout en affichant une qualité optique comparable à celles des monocristaux, dans le but de les remplacer. De plus, la voie d'élaboration de ces céramiques par métallurgie des poudres est la voie la plus adaptée au développement de matériaux à gradient de dopage ; ces derniers permettent une meilleure répartition du dépôt de chaleur dans le milieu actif conduisant à minimiser le gradient de température et de réduire les contraintes thermomécaniques créées dans le milieu laser. Tout au long de ces travaux, une attention particulière a été portée à la relation entre les caractéristiques physico-chimiques des poudres de départ, le procédé SPS utilisé pour consolider les poudres et les propriétés structurales et optiques des céramiques obtenues. Les paramètres clés pour atteindre une qualité optique élevée requise pour des applications lasers de haute puissance ont été définis.

Des poudres commerciales YAG non dopées et YAG dopées 0,5 %at Er issues de deux voies de synthèse différentes ont été considérées. Les poudres YAG-P et Er:YAG-P obtenues par la société Nanocerox utilisant la voie pyrolyse et les poudres YAG-S et Er:YAG-S fournies par la société Baïkowski employant la voie sulfate, ont été étudiées. Une caractérisation détaillée de ces poudres a permis de mettre en évidence les différences physico-chimiques attribuées à leurs méthodes de synthèse. Les poudres YAG-P et Er:YAG-P sont composées de particules fines (50 nm) et sphériques, se traduisant par une surface spécifique élevée et une distribution granulométrique étroite et monomodale. Elles présentent une composition phasique permettant d'atteindre la seule phase YAG et sont caractérisées par une pureté très élevée. Les poudres YAG-S et Er:YAG-S sont plus grossières, car elles présentent des particules allongées de taille moyenne de 200 nm et une distribution granulométrique large et bimodale. Une mauvaise proportion des phases, et donc de la stœchiométrie Y/Al, ne permet pas l'obtention de la seule phase YAG suite à un traitement sous air, mais elle est atteinte après frittage SPS. Des différences ont également pu être observées entre les poudres d'un même fournisseur. Celles-ci sont faibles pour les poudres de la voie pyrolyse, mais une étude des propriétés rhéologiques des poudres a tout de même permis de montrer que YAG-P était plus cohésif que Er:YAG-P. Pour les poudres de la voie sulfate, de légères variations ont été constatées à tous les niveaux (taille de particules, agglomération, composition phasique) et plus particulièrement pour la teneur en soufre plus de deux fois plus élevée pour YAG-S par rapport à Er:YAG-S.

Il a été montré que le comportement des poudres à la compaction et au frittage SPS dépendait fortement de leurs caractéristiques physico-chimiques. Les poudres fines et faiblement agglomérées ont révélé une mauvaise capacité à se réarranger lors de la compaction à froid, mais une bonne aptitude au frittage. Ce comportement montre également une forte sensibilité des poudres vis-à-vis de la charge appliquée lors du frittage. Cette dernière peut entraîner un aspect cœur-couronne

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

des céramiques, attribué, grâce à la simulation numérique, à un gradient de contraintes occasionnant des hétérogénéités microstructurales. La tendance est inversée lorsque les poudres issues de la voie sulfate sont utilisées ; leurs caractéristiques favorisent la compaction à froid et entraînent une densification lente, se traduisant par un aspect uniforme de la céramique à l'échelle macroscopique. L'analyse microstructurale des céramiques a révélé que la porosité était le principal défaut dégradant la transparence. La porosité est dépendante de la charge, car cette dernière joue sur le réarrangement des particules, la densification et la croissance de grains. De ce fait, il a été montré qu'une forte charge n'était pas favorable à l'obtention de la transparence dans les conditions d'un cycle SPS dit de « dilatométrie ». De plus, les microstructures observées ne sont pas les mêmes en fonction des poudres de départ, induisant un lien entre leurs caractéristiques et la porosité. YAG-P présente en périphérie des pores aux points triples associés à une croissance de grains anormale, tandis que le cœur contient des grains plus fins sans porosité. Des pores résiduels (80 nm en moyenne) sont constatés pour Er:YAG-P dans les deux régions de l'échantillon. Les céramiques YAG-S et Er:YAG-S présentent de larges pores (200 nm en moyenne), plus ou moins nombreux en fonction de la poudre utilisée. A partir de ces résultats, la meilleure qualité optique a été atteinte avec la poudre YAG-P en appliquant une faible charge (30 MPa).

Les aspects liés au procédé SPS ont également été pris en compte. Il a été montré que l'utilisation d'un outillage en graphite et le frittage dans une atmosphère sous vide entraînaient une coloration grise-brune des céramiques, réduisant les valeurs de transmission optique. Une combinaison de post-traitements a permis d'améliorer de manière significative les propriétés optiques des céramiques. Un recuit sous air et un traitement HIP ont respectivement permis d'éliminer la coloration et de supprimer la porosité résiduelle, augmentant ainsi la transparence. Des analyses spectrométriques, par Raman notamment, ont révélé une contamination par le carbone pour les céramiques non post-traitées, la disparition des bandes liées au carbone suite à un recuit et une modification des liaisons Y-O et Al-O de la structure du YAG. Un traitement plus approfondi de ces résultats est toutefois nécessaire afin d'établir un lien avec le mouvement des lacunes d'oxygène. Des essais supplémentaires ont ensuite permis de conclure que la coloration était causée par la formation de lacunes d'oxygène due à l'environnement réducteur du SPS et que la contribution de la contamination par le carbone était mineure voire négligeable. Par ailleurs, cette dernière a supposé être lié à la réaction entre le carbone graphite et l'oxygène résiduel, entraînant la formation de CO gazeux s'infiltrant dans le matériau lorsque celui-ci présente encore de la porosité ouverte.

Pour pallier la coloration grise-brune et la porosité résiduelle des céramiques, le LiF a été ajouté comme aide au frittage. Il présente plusieurs actions au sein de la structure :

- Aide au réarrangement et au transport de masse par son effet lubrifiant, accélérant la cinétique de densification et favorisant la croissance de grains,
- Protège le matériau de la contamination par le carbone en formant une phase liquide empêchant sa diffusion dans la structure,
- Comble les lacunes d'oxygène par l'anion F^- pendant que Li^+ se place en site interstitiel, éliminant la coloration grise-brune des céramiques.

L'évaporation du LiF a été montrée, indiquant que l'aide au frittage, après avoir agi, quitte la structure lorsqu'il se trouve dans son état gazeux. Il a été montré que le bon déroulement de ce processus dépendait des conditions d'élaboration SPS et que le cycle devait être adapté aux

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

températures caractéristiques du LiF. Des températures de frittage trop élevées ou des vitesses de chauffe trop rapides entraînent notamment la formation de phases secondaires, jouant le rôle de centres diffusants et dégradant la qualité optique des céramiques transparentes. Il en découle qu'il est primordial de contrôler l'élimination du LiF avant la fermeture de la porosité pour éviter son emprisonnement dans la structure.

Une étude de compréhension des mécanismes réactionnels du LiF a également été réalisée sur les poudres issues des voies de synthèse différentes, permettant de mettre en évidence un lien étroit entre les caractéristiques physico-chimiques des poudres et le LiF, plus particulièrement la pureté et la composition phasique. Des impuretés telles que le soufre ou des phases minoritaires comme dans le cas de YAG-S, conduisent à des réactions avec le LiF pour former plusieurs phases secondaires (Li_2SO_4, voire des phases du type YF_3 ou Y_2S_3) ou au piégeage de la phase YAP sous forme de globules. L'évolution des phases du système Al_2O_3-Y_2O_3 n'est pas perturbée lorsqu'une poudre de très haute pureté telle que YAG-P associée à une composition stœchiométrique des phases est utilisée. Des globules constitués de LiF ont été observés dans le cas de YAG-P, mais leur présence était liée à l'utilisation d'un cycle de frittage non adapté.

La comparaison des mécanismes réactionnels entre YAG-S et YAG-P a permis de montrer que les poudres obtenues par la voie pyrolyse étaient plus favorables à l'obtention de la transparence lorsque du LiF était ajouté. Cependant, ces poudres présentent une réactivité élevée au frittage, ne favorisant pas la diffusion du LiF dans le matériau et pouvant le piéger localement. Cela provoque une croissance de grains anormale, se traduisant par la formation de défauts opaques à l'échelle macroscopique. Er:YAG-S a montré un comportement compatible avec celui du LiF, plus particulièrement lors des étapes de réarrangement et de densification. En effet, une cinétique de densification plus lente liée à ses caractéristiques physico-chimiques et une teneur en soufre relativement faible (207 ppm), ont permis d'obtenir une céramique transparente homogène, avec très peu de défauts.

Afin d'évaluer la qualité des céramiques polycristallines transparentes YAG dopées 0,5 %at Er en cavité laser, un changement d'échelle a été effectué en utilisant la poudre Er:YAG-S. Il a été montré qu'une ré-optimisation du cycle de frittage SPS et l'application d'un post-traitement par HIP étaient indispensables lors de l'augmentation du diamètre et/ou de l'épaisseur de l'échantillon. Pour une céramique de 50 mm de diamètre, la simulation numérique a révélé qu'une faible charge favorisait une homogénéité de la qualité optique en termes de transparence. Pour une épaisseur de 5 mm, une diminution de la vitesse de chauffe a contribué à l'obtention d'une bonne qualité optique en favorisant la diffusion et l'évaporation du LiF de la structure. Le post-traitement par HIP a lui permis de supprimer les défauts restants, notamment en éliminant les pores résiduels localisés aux points triples et le long des joints de grains. Une céramique de 50 mm de diamètre et 3,8 mm d'épaisseur avec des valeurs normalisées de transmission de 76 et 83 %, respectivement à 400 et 1100 nm, a ainsi pu être obtenue. Une comparaison des propriétés spectroscopiques avec un monocristal 0,5 %at Er élaboré par la méthode Czochralski a révélé des résultats proches au niveau de la transmission optique, du coefficient d'absorption et du temps de vie. Un barreau laser a été usiné à partir de la céramique de grandes dimensions et ses performances lasers en termes de puissance de sortie ont été évaluées en cavité laser. Ces tests ayant seulement débutées en fin de rédaction du manuscrit, des mesures étaient encore en cours le jour du dépôt. Au cours des premiers essais, aucune valeur pour la puissance de sortie du laser n'a pu être relevée. Il semble que des pertes

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

de surfaces et/ou par diffusion trop importantes dans le matériau n'ont pas permis d'obtenir un effet laser.

Ces travaux de thèse ont montré l'obtention de céramiques polycristallines Er:YAG transparentes présentant une qualité optique élevée. Ce sont, à notre connaissance, les premiers travaux atteignant des propriétés spectroscopiques comparables à celles des monocristaux et des céramiques frittées par voie naturelle, en utilisant la technologie SPS et sur des dimensions plus importantes. Les résultats donnent également des informations sur les caractéristiques physico-chimiques des poudres, nécessaires pour l'obtention de la transparence dans une approche utilisant le LiF comme aide au frittage et le SPS comme technique de frittage. De ce fait, la réalisation de céramiques composites à gradient de dopage est envisageable par la suite.

Malgré les premiers résultats non concluants lors l'évaluation des performances en termes de puissance de sortie en cavité laser, des solutions sont envisageables pour pallier les pertes optiques et atteindre l'effet laser : l'application d'un traitement antireflet et la réduction de la longueur du barreau. Une optimisation des conditions des tests est nécessaire, car il ne semble pas aussi aisé de remplacer les monocristaux par les céramiques polycristallines.

Le processus d'élaboration des céramiques transparentes utilisé dans ces travaux présente encore des possibilités d'amélioration afin d'éviter l'application d'un post-traitement par HIP pour éliminer les défauts résiduels. L'optimisation du mélange des poudres YAG + LiF, réalisé par voie sèche jusque-là, est une voie à explorer. Le passage par une phase liquide pour homogénéiser le mélange permettrait de favoriser la répartition de l'aide au frittage au sein du matériau. L'influence de la pré-compaction des crus a été très peu étudiée dans ces travaux, alors que la densité avant frittage pourrait être un paramètre clé dictant les mécanismes de densification/croissance de grains au cours du traitement thermique. Afin d'atteindre la densité la plus élevée et la plus homogène pour le cru, un pressage isostatique à froid pourrait être considéré. Une étude préliminaire doit cependant être mise en place pour déterminer la démarche permettant d'introduire le cru dans la matrice graphite dans les meilleures conditions. Le cycle SPS mériterait encore d'être optimisé, notamment dans les gammes de températures essentielles à l'action du LiF sous sa forme liquide puis dans son état gazeux.

Enfin, des techniques supplémentaires telles que la microscopie électronique en transmission ou la spectroscopie d'impédance complexe seraient nécessaires pour déterminer la composition exacte des différentes phases supposées dans ces travaux et étudier de manière plus approfondie l'influence du LiF sur les joints de grains.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Annexe A

–

Fiches descriptives des poudres

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Les fiches descriptives des poudres concernent les informations données sur les sites internet des fournisseurs. Les informations spécifiques à chacun des lots étudiés n'ont pas été fournies.

nanocerox®

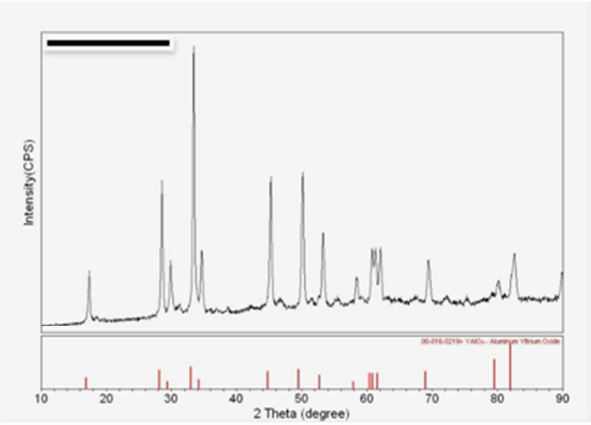
Nanopowder Analysis Results: 1 at% Nd:YAG

Prep Date: June 2011

Formula: $Y_{2.97}Nd_{0.03}Al_{5.00}O_{12}$

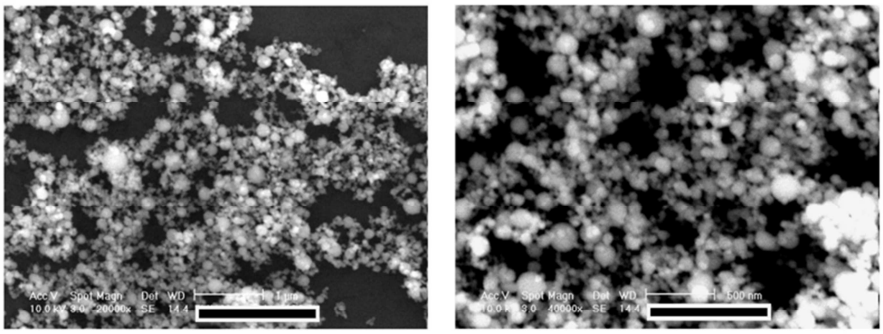
1) SSA: 20 m^2/g **APS: 66 nm**
reference density: 4.552 g/cm^3

2) XRD:



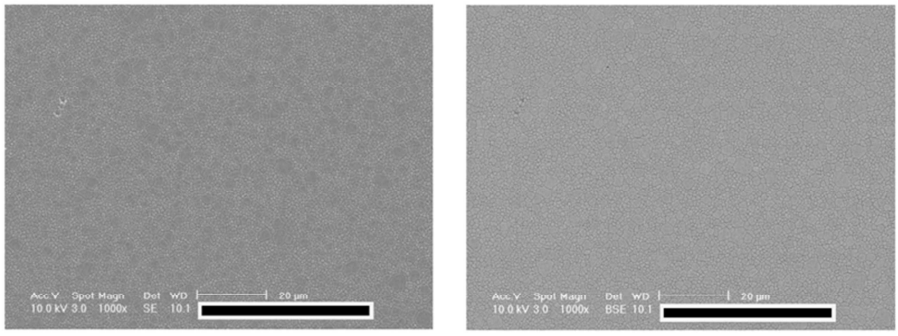
Confidential to Nanocerox Inc.

3) SEM: Powder Morphology



Confidential to Nanocerox Inc.

4) SEM: Air Sintered Stoichiometry Check



Confidential to Nanocerox Inc.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

5) GDMS:

ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
~~H~~		Zn	0.60	Pr	0.71
Li	<0.1	Ga	0.30	Nd	~7000
Be	<0.1	Ge		Sm	0.075
B	0.80	As	<0.5	Eu	0.080
~~C~~		Se		Gd	0.15
~~N~~		Br		Tb	≤1
O	Major	Rb		Dy	0.16
F	1.1	Sr	<0.2	Ho	0.030
Na	0.70	Y	Major	Er	0.050
Mg	0.85	Zr	0.30	Tm	0.020
Al	Major	Nb	<0.1	Yb	0.030
Si	8.0	Mo	0.31	Lu	0.040
P	1.0	Ru		Hf	<0.1
S	8.2	Rh		Ta	≤10
Cl	6.5	Pd		W	<0.1
K	0.50	Ag	<0.5	Re	
Ca	1.6	Cd		Os	
Sc	<0.05	In		Ir	
Ti	0.15	Sn	<0.5	Pt	
V	0.025	Sb	≤1	Au	
Cr	0.80	Te		Hg	
Mn	0.037	I		Tl	
Fe	1.5	Cs		Pb	<0.1
Co	0.012	Ba	<0.1	Bi	<0.1
Ni	0.15	La	0.30	Th	<0.05
Cu	0.18	Ce	0.027	U	<0.05

*Inhomogeneous

All other elements <0.1ppmw, each

GDMS Summary

Totals	ppmw
Total Impurities	**50**
Volatiles (H,C,N,O,F,P,S,Cl,Br,I)	17
Metals	33
Transition Metals	15
Alkali/Alkaline Earths	4
Rare Earths (Lanthanides/Actinides)	3

Author : Long Nguyen
Date: July 8, 2011

nanocerox®

Confidential to Nanocerox Inc.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

BAIKOWSKI

TECHNICAL INFORMATION

Product Code **YAG**

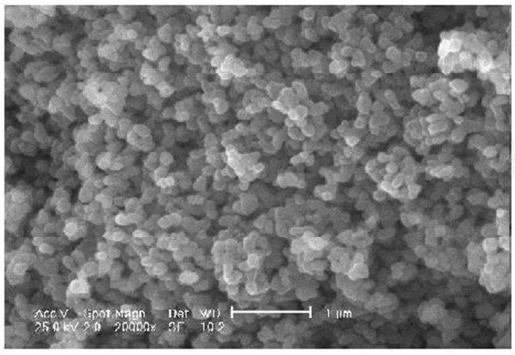
BAIKALOX OXIDES

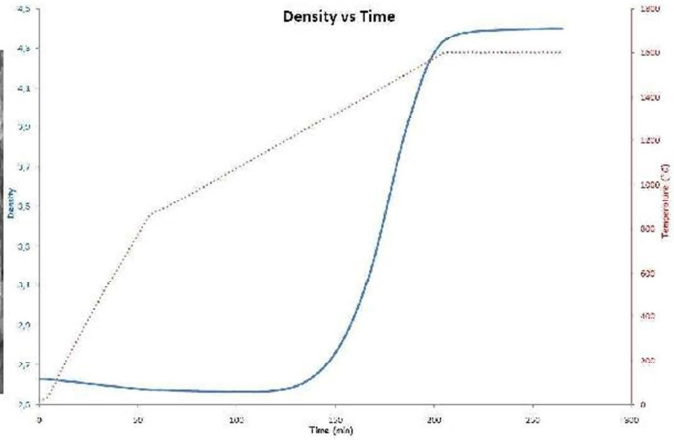
	Typical values
Chemical composition	$Y_3Al_5O_{12}$
BET Specific Surface Area (m^2/g)	9.4
Agglomerate Size Distribution / By Horiba — d10 (µm)	0.15
d50 (µm)	0.18
d90 (µm)	0.23

Sulfur Content (ppm)	250

Chemical analysis ICP (ppm)	
Fe	3
Na	1
Si	33
Ca	< 1
K	4

Main applications Technical Ceramics





March 2009 - Typical values are given by Baikowski as an indication only. Such values are not contractual.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

YAG

Through a proprietary synthesis route, **Baikowski** produces industrial rare earth aluminum garnet powders (rare earth and transition metal doped YAG, LuAG) with highly controlled properties:

– **Guaranteed** chemical and crystallographic **phase purity**: 4N alumina and 4N rare earths for high control of YAG crystallographic phase purity

– **Homogeneous & submicronic** crystallites sizes: d50 ~200nm

– **Optimized** ceramic properties:
- **Low temperature** sintering → 97% theoretical density at 1600°C/1h
- **Homogeneous** microstructure with small crystallites → 700 nm after 1600°C/1h
- **Tightly controlled** porosity for additives, without impact on crystalline growth

– **Optimized** incorporation (distribution and location) of any activator (alone or mixture) leading to highly efficient phosphorescent materials

$[Y_{(3-x)}A_{(x)}Al_5O_{12}$ (A=Ce, Eu, Pr, Gd) ; $Y_{(3-x)}A_{(x)}Al_{(5-y)}B_{(y)}O_{12}$ (A=Ce, B=Cr) ; $Y_{(3)}Al_{(5-y)}A_{(y)}O_{12}$ (A= Ni, Co, V, Tb)]

– **Fine tuning** of in-line transmission (ILT), playing with sintered alumina crystallites size.

– Rare earth aluminum garnet available as **de-agglomerated** powders, **hi-concentration** slips or **ready to press** granules, suitable for **all ceramic manufacturing** processes.

These advanced materials turned into **innovative ceramic convertors** at industrial scale provide improvements in newest LED generation.

Typical values are given by Baikowski as an indication only. Such values are not contractual

FRANCE BP 501 - F-74339 LA BALME DE SILLINGY CEDEX | Tel +33 (0)4 50 22 69 02 I Fax +33 (0)4 50 22 28 92
USA 6601 Northpark Blvd Suite H – CHARLOTTE NC 28216 | Tel +1 704 587 71 00 I Fax +1 704 587 71 06
JAPAN 6-17-13 Higashinarashino - Narashino-shi - CHIBA-KEN 275-0001 | Tel +81 474 738 150 I Fax +81 474 738 153
CHINA Room 1502 - Harbour Ring Plaza - 18 Middle XiZang Road - 200001 SHANGHAI | Tel +(86) 21 6289 2883 I Fax +(86) 21 6289 2615
WWW.BAIKOWSKI.COM

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

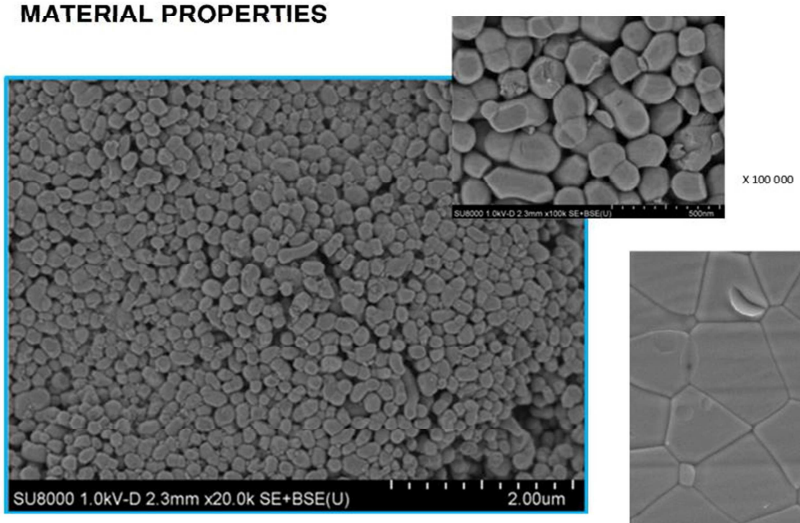
MAIN APPLICATIONS

Laser Ceramics

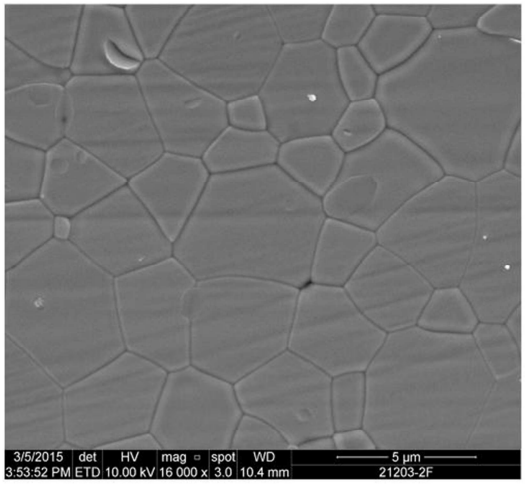
Phosphors coatings

Ceramics converters for LED

MATERIAL PROPERTIES



Homogeneous and **sub-micron** sized particles



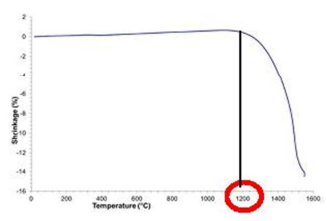
Sintered YAG

Formula	$Y_3Al_5O_{12}$	
Particle size distribution (µm) (by Horiba)	d10 d50 d90	0.08 ± 0.01 0.15 ± 0.04 0.26 ± 0.08

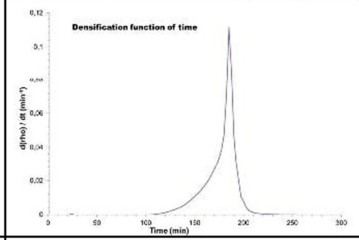
High phase purity	Na	<10
	K	<10
Chemical analysis (ppm/YAG)	Fe	<10
	Si	<50
	Ca	<10
	Cu+Cr+Zn	<5

PROCESSABILITY

Crystallites size, size distribution, chemical purity



Sintering from 1200 °C



High sintering speed

⇨ **Ready to press** granules suitable for **all ceramic manufacturing** processes

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Annexe B

–

Techniques de caractérisation

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations par MEB ont été réalisées avec un appareil de la société FEI, modèle NNS540. Les échantillons ont préalablement été métallisés au platine pour les rendre conducteurs. Les images ont été effectuées en mode diffraction d'électrons rétrodiffusés avec une tension d'accélération de 5 ou 10 kV.

Les analyses élémentaires dispersives en énergie (EDS) ont été effectuées à l'aide d'un dispositif de la marque Bruker de type XFlash® 6|30 avec une tension d'accélération de 5 kV permettant de réduire au maximum la profondeur de pénétration du faisceau.

2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par DRX ont été conduites avec un appareil Bruker D8 Advance. Les mesures ont été effectuées avec un pas de 0,01° et un temps de 2 s à chaque pas. Une source au Cu avec un rayonnement K_α = 1,54056 Å et un détecteur LynxEye avec une fente avant de 0,5° ont été employés.

Des analyses semi-quantitatives ont été réalisées à partir des diffractogrammes RX afin de déterminer le pourcentage massique des phases en présence dans les poudres de départ. La méthode utilisée considère la hauteur du pic le plus intense pour chaque phase et normalise les intensités par rapport à la largeur du plus grand pic de la phase majoritaire. La proportion de chaque phase est ensuite déterminée par le ratio des intensités des pics de la phase correspondante par rapport à l'ensemble des phases présentes en tenant compte de leur densité.

Dans le cas du système Al_2O_3-Y_2O_3, les densités de chaque phase ont été déterminées à partir des fiches ICDD. Les valeurs pour chaque phase sont regroupées dans le *Tableau B-1*.

Phase	Fiche ICDD	Densité (g/cm³)
YAG	01-070-7794	4,560
YAP (Orthorhombique)	01-087-1288	5,390
YAP (Hexagonal)	01-074-1334	4,411
YAM	00-014-0475	4,524
Y_2O_3	01-089-5592	5,043
Al_2O_3	01-075-0921	3,662

Tableau B-1 : Densités utilisées pour chaque phase lors de l'analyse semi-quantitative par DRX, obtenues à partir des fiches ICDD correspondants.

Cette analyse semi-quantitative est basée sur l'hypothèse que toutes les phases sont cristallisées et détectées, supposant une somme de 100 %. De plus, la méthode ne tient pas compte de l'intensité de tous les pics, mais seulement du pic principal.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

3. Méthode Brunauer – Emmett – Teller (BET)

La surface spécifique des poudres a été mesurée avec un appareil Micromeritics, ASAP 2020, utilisant la méthode BET. Un dégazage sous vide pendant 4 h à 250°C a été effectué au préalable pour éliminer les traces d'humidité et les résidus organiques.

4. Granulométrie laser

Un granulomètre laser Mastersizer 3000 de la société Malvern a été utilisé pour déterminer la distribution en taille des particules. Les mesures ont été réalisées dans l'eau distillée et ont été reproduites au moins 3 fois. Afin de comparer l'état d'agglomération entre les différentes poudres, les résultats des mesures ont été focalisés sur l'obscuration (valeur de 8 % environ), définie comme étant le paramètre le plus important par le fournisseur. Deux modes de dispersion correspondant à deux niveaux de puissance d'ultrasons (US) ont été testés :

- Faibles US : la mesure a été effectuée après 1 min, à 10% de puissance sur le granulomètre laser soit 3,5 W, pour obtenir un état dit de « faible dispersion ».

- Forts US : la mesure a été effectuée après 15 min de sonotrode (puissance = 40 % équivalente à 200 W, t_{on} = 2 s, t_{off} = 2 s), afin de disperser fortement la poudre.

L'indice de réfraction retenu pour le YAG afin de calculer la taille des particules est de 1,83.

5. Analyse thermique différentielle-thermogravimétrique (ATD-ATG)

Les analyses thermiques des poudres ont été réalisées au Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA) de Valenciennes dans des creusets en alumine sous un balayage d'argon (20 mL/min) et avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. L'appareil utilisé est un Labsys Evo provenant de la société Setaram.

6. Presse quasi-statique

Des essais de compressibilité ont été effectués avec une presse quasi-statique K9400, 5500 Series de Instron afin d'évaluer le comportement à la compaction des poudres. Les mesures ont été réalisées à masse constante de poudres, dans une matrice de diamètre intérieur de 12 mm et une vitesse de 1 mm/min. Une densité théorique de 4,55 pour le YAG a été considérée pour déterminer l'évolution de la densité relative en fonction du chargement.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

7. Polissage

Après frittage, les céramiques ont été polies à l'aide d'une polisseuse semi-automatique EcoMet 300 de Buehler suivant 3 étapes :

- 35 µm avec de l'eau
- 9 µm avec une solution diamantée
- 3 µm avec une solution diamantée

8. Méthode Archimède

Les densités relatives des céramiques frittées ont été mesurées par la méthode Archimède, dans l'eau distillée et en considérant une densité théorique de 4,55 pour le YAG. Les mesures ont été reproduites au moins 3 fois pour chaque échantillon. L'incertitude de mesure de cette méthode est de ± 0,5 %.

9. Spectrométrie Raman

Les mesures de spectrométrie Raman ont été effectuées à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) avec un appareil LabRam 300 de la marque Horiba, ainsi qu'au Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg (LUSAC) avec un appareil InVia Renishaw.

Les conditions de mesure utilisées sont regroupées dans le *Tableau B-2* :

	IS2M	LUSAC
Longueur d'onde du laser	632 nm	514 nm 632 nm
Puissance du laser	8 mW	50 mW
Réseau	600 traits/mm	1800 traits/mm
Résolution spectrale	4,5 cm^{-1}	0,1 cm^{-1}
Objectif	LWD (longue focale) Grossissement x50	Grossissement x50

Tableau B-2 : Conditions utilisées pour les mesures par spectrométrie Raman à l'IS2M et au LUSAC.

10. Spectrométrie infrarouge (IR)

Les mesures de spectrométrie IR ont été réalisées à l'aide d'un appareil Bruker, Tensor 27 sur les céramiques frittées directement, en mode ATR (*Attenuated Total Reflectance*), limitant la gamme de nombre d'ondes entre 500 et 4000 cm^{-1}.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

11. Thermodésorption couplée à la spectrométrie de masse

Des mesures de thermodésorption couplée à la spectrométrie de masse ont été effectuées à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) à partir d'un montage mis en place par le laboratoire. Les échantillons ont été placés dans un tube en quartz au sein d'un four puis chauffés avec une vitesse de 2°C/min sous vide (10^{-5} à 10^{-7} bar) jusqu'à 900°C. Le dégagement des composés gazeux lors de la montée en température a continuellement été analysé quantitativement par un spectromètre de masse. Ce dernier a préalablement été calibré par différentes espèces (N_2, H_2, CO, CO_2, O_2, etc.). La pression totale des gaz échappés durant la chauffe a été mesurée en fonction de la température en utilisant une jauge Bayard-Alpert. Cette pression totale a ensuite été comparée à la somme des pressions partielles des espèces déduites de l'analyse quantitative du spectromètre de masse. La masse totale de chaque gaz échappé a ensuite été calculée en intégrant les courbes de thermodésorption.

12. Rhéomètre

Le comportement rhéologique des poudres a été étudié à l'aide d'un rhéomètre FT4 de la société Freeman Technology. 4 tests ont été réalisés au total et chaque test a été effectué au moins 3 fois sur chaque poudre. A noter que la poudre a été conditionnée avant chaque test par un passage de l'arbre d'agitation, afin d'effacer l'historique de la poudre et éliminer le facteur humain. Les différents tests sont listés ci-après :

- Stabilité et écoulement : mesure la densité, la stabilité et l'énergie nécessaire pour déplacer la poudre.
- Perméabilité : mesure la capacité de l'air à traverser la poudre après application d'une charge de 15 kPa.
- Consolidation : mesure la densité et l'énergie nécessaire pour déplacer une poudre après 50 tapements.
- Compressibilité : mesure du changement de densité en pourcentage lors de l'application d'une charge de 15 kPa.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Annexe C

–

Spark Plasma Sintering (SPS)

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

L'appareil SPS utilisé dans le cadre de cette thèse est un modèle HP D 125 de la société FCT Systeme GmbH (Rauenstein, Germany) et est présenté *Figure C-1*.

Figure C-1 : Appareil SPS de type HP D 125 (FCT Système GmbH) utilisé à l'ISL.

Le procédé SPS combine l'application d'un courant électrique pulsé à travers l'ensemble de l'outillage, avec une pression uniaxiale permettant de chauffer la poudre par effet Joule. Cette dernière est introduite dans une matrice généralement en graphite car celle-ci présente un bon compromis entre une bonne tenue mécanique à haute température (jusqu'à 2000°C) et une bonne conductivité électrique. La nuance de graphite utilisée dans cette thèse est le grade 2333, fourni par la société MERSEN. L'atmosphère de la chambre peut également varier puisque le frittage est généralement réalisé sous vide mais peut être sous atmosphère neutre (argon, azote) ou encore sous hydrogène. Les caractéristiques du SPS de l'ISL sont regroupées dans le *Tableau* C-1.

Dimensions outillage (mm)	Ø 30 min. – Ø 150 max.
Pression max. (kN)	1250 (≈ 125 T)
Vitesse de chauffe max. (°C/min)	500 max.
Tension max. (V)	8
Intensité max. (A)	24 000

Tableau C-1 : Caractéristiques de l'appareil de frittage SPS de l'ISL.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Annexe D

–

Mesures de transmission

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Un spectrophotomètre Cary 7000 de la marque Agilent a été utilisé pour réaliser des mesures de transmission des céramiques transparentes, sur une gamme de longueur d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge en passant par le visible. Une incertitude de mesure de ± 1,5 % a été définie.

Le spectrophotomètre peut mesurer différents types de transmission. A l'aide d'une sphère intégrante, il est possible d'obtenir la transmission totale (*Figure D-1a*). La céramique est placée devant la sphère et toute la lumière transmise sera récupérée par le détecteur. La transmission dite « réelle » caractérise le mieux la qualité optique de la céramique (*Figure D-1b*). Pour cela, un détecteur mesure la quantité de lumière traversant l'échantillon.

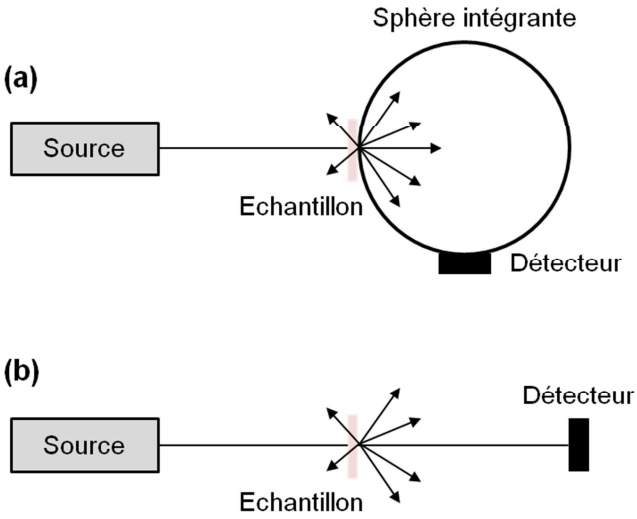


Figure D-1 : Différents montages du spectrophotomètre permettant de mesurer (a) la transmission totale et (b) la transmission réelle[56].

La transmission est dépendante de l'épaisseur de l'échantillon mesuré selon la loi de Beer-Lambert (D-1).

$$T_{exp} = T_{th} \cdot e^{\alpha e_{exp}} \qquad \text{(D-1)}$$

Avec : T_{exp}, la transmission expérimentale (en %)

T_{th}, la transmission théorique (84 % pour le YAG)

α, le coefficient d'absorption (en cm^{-1})

e_{exp}, l'épaisseur de l'échantillon mesuré (en cm)

Dans ces travaux de thèse, la loi de Beer-Lambert a été vérifiée expérimentalement en réalisant des mesures de transmission totale sur une même céramique polie à différentes épaisseurs, entre 2,7 et 0,8 mm (*Figure D-2*). Les valeurs sont données pour une longueur d'onde de 650 nm.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

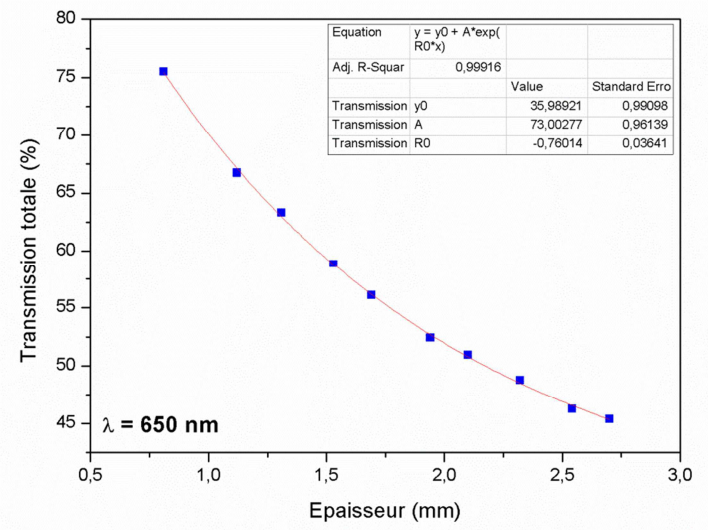


Figure D-2 : Mesures de la transmission totale en fonction de l'épaisseur pour une même céramique polie de 2,7 à 0,8 mm, à une longueur d'onde de 650 nm.

Les valeurs de transmission sont rapportées pour différentes épaisseurs dans la littérature. Dans le but de pouvoir se comparer aux autres études, les transmissions peuvent être normalisées pour une épaisseur donnée suivant l'équation (D-2) :

$$T = T_{th} \cdot \left(\frac{T_{exp}}{T_{th}}\right)^{\frac{e}{e_{exp}}} \qquad \text{(D-2)}$$

Avec : T, la transmission normalisée (en %)

e, l'épaisseur normalisée (en cm)

Pour e = 0,8 mm, la transmission totale normalisée pour des épaisseurs comprises entre 1,1 et 2,7 mm varie entre 69 et 72 %, correspondant aux incertitudes de mesure de ± 1,5 % (*Figure D-3*). Ces résultats permettent de montrer que la normalisation de la transmission est réalisable afin de comparer nos valeurs avec les valeurs trouvées dans la littérature.

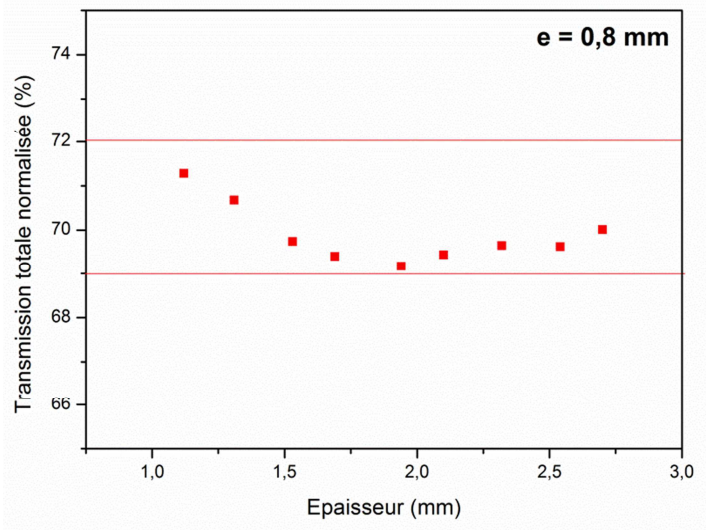


Figure D-3 : Normalisation de la transmission totale mesurée Figure D-2 pour une épaisseur de 0,8 mm.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Annexe E

–

Simulation numérique

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

CONFIDENTIEL ISL jusqu'au 31/03/2021

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Un modèle permettant de simuler les phénomènes thermiques, électriques et mécaniques impliqués lors du frittage par la technologie SPS a été développé à l'ISL. Celui-ci utilise la méthode de Cam-Clay modifié pour simuler la composante mécanique et prédire le comportement des poudres à la densification au cours du cycle thermique. Au préalable, des essais de frittage par SPS comprenant des cycles de charge/décharge à différentes températures ont été réalisés afin de représenter le modèle théorique de Cam-Clay. L'objectif de ces essais est de déterminer les principaux paramètres expérimentaux κ, λ, e_0 et Pc_0 spécifiques à chaque poudre, à intégrer dans le modèle numérique (*Figure E-1*).

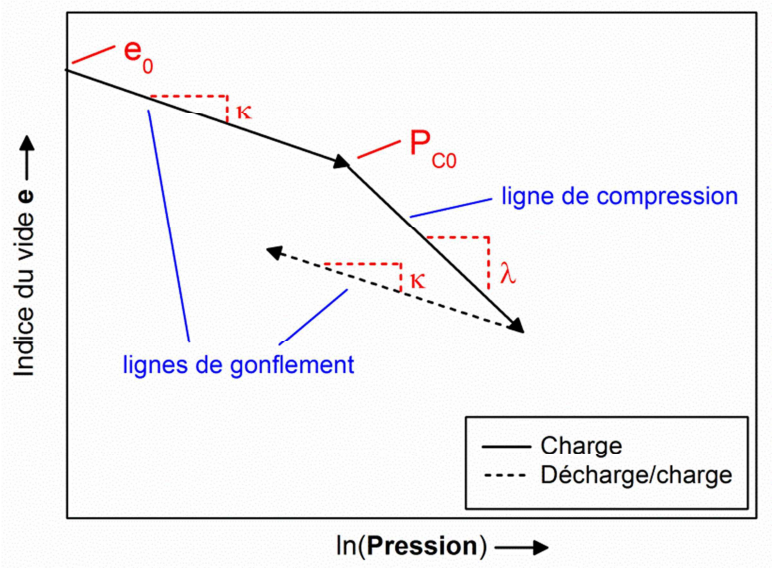


Figure E-1 : Cycles de charge/décharge pour la méthode Cam-Clay modifié, d'après [208].

Pour le YAG, des essais expérimentaux en appliquant deux valeurs de charges de 50 et 80 MPa ont été étudiées :

- pour valider la méthode de Cam-Clay modifié à différentes charges,
- pour considérer l'ensemble des charges jusqu'à la valeur maximale applicable avec l'utilisation d'un outillage en graphite (Mersen, Grade 2333).

Les paramètres λ, κ et e_0 obtenus pour le YAG ont été tracés en fonction de la température et la charge (*Figure E-2*). Pc_0 correspond aux charges appliquées, soit 50 et 80 MPa.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

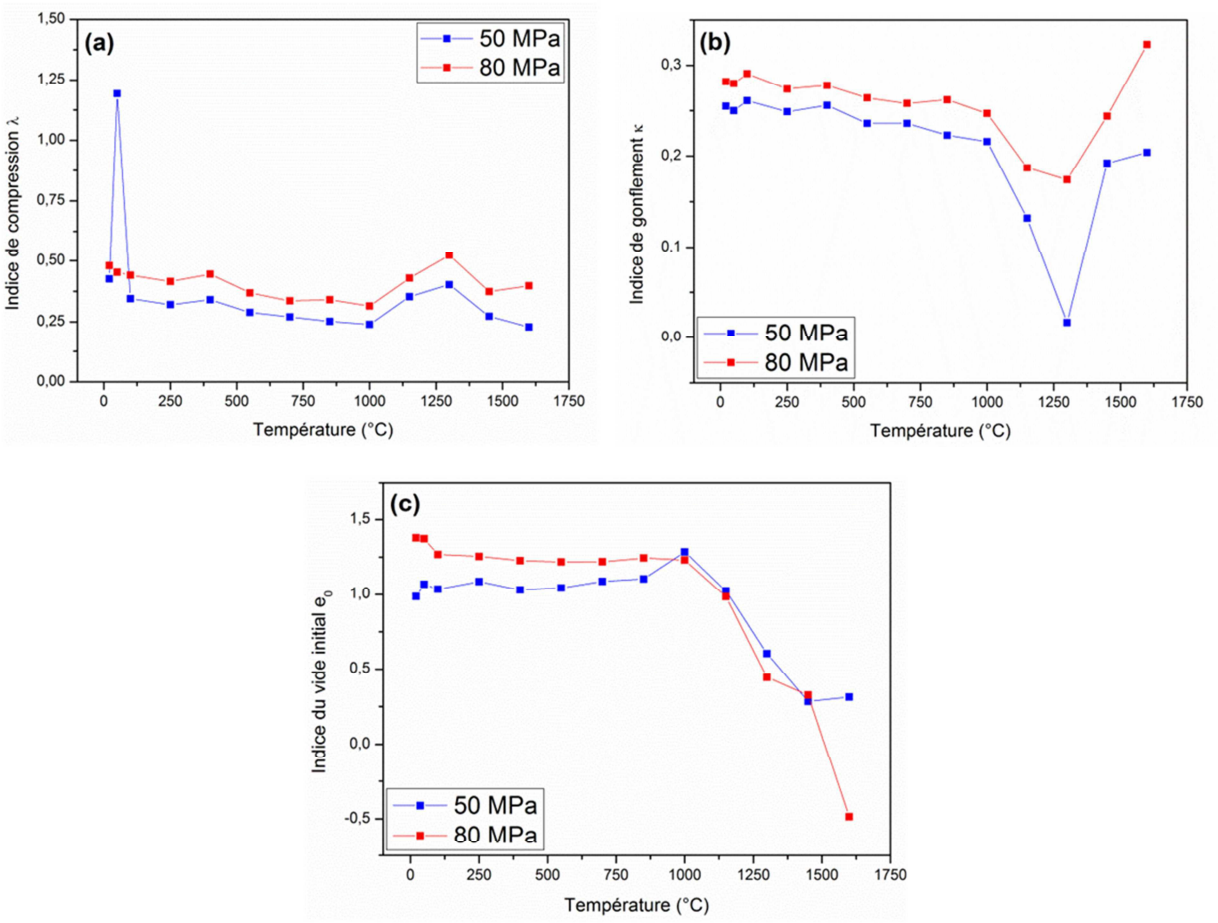


Figure E-2 : Paramètres expérimentaux de la méthode de Cam-Clay modifié obtenus pour le YAG, avec (a) l'indice de compression λ, (b) l'indice de gonflement κ et (c) l'indice du vide initial e_0.

Les autres propriétés du YAG utilisées dans ce modèle sont fournies dans le *Tableau E-1*.

Capacité calorifique à pression constante	
Conductivité thermique	13 W/(m·K)
Conductivité électrique	10^{-16} S/m
Coefficient de dilatation thermique	$6{,}7 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}
Masse volumique	4550 kg/m^3
Module de Young	$315 \cdot 10^9$ Pa
Coefficient de Poisson	0,22

Tableau E-1 : Propriétés du YAG utilisées dans le modèle de simulation.

Références

1. Schwertz, M., Katz, A., Sorrel, E., Lemonnier, S., Barraud, E., Carradò, A., d'Astorg, S., Leriche, A., Nardin, M., Vallat, M.-F., and Kosior, F., Coupled Electro-Thermo-Mechanical Finite Element Modeling of the Spark Plasma Sintering Technique. *Metall and Materi Trans B,* 2015: p. 1-11.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Valorisation des travaux de thèse

Articles

Katz, A., Barraud, E., Lemonnier, S., d'Astorg, S., Leriche, A. Effect of LiF Addition on the Development of YAG Transparent Ceramics by Spark Plasma Sintering. *Proceedings of the European Powder Metallurgy Congress and Exhibition,* 21-24 septembre 2014. Salzbourg (Autriche).

Schwertz, M., Katz, A., Sorrel, E., Lemonnier, S., Barraud, E., Carradò, A., d'Astorg, S., Leriche, A., Nardin, M., Vallat, M.-F., and Kosior, F. Coupled Electro-Thermo-Mechanical Finite Element Modeling of the Spark Plasma Sintering Technique. *Metallurgical and Materials Transactions B,* 2015. p. 1-11.

Katz, A., Barraud, E., Lemonnier, S., d'Astorg, S., Leriche, A. Influence of Powder Characteristics on Microstructural and Optical Properties of YAG and Er:YAG Transparent Polycristalline Ceramics Obtained by Spark Plasma Sintering. *Journal of European Ceramic Society*, soumission prévue en juin 2016.

Katz, A., Barraud, E., Lemonnier, S., d'Astorg, S., Leriche, A. Effect of LiF Addition on the Development of YAG Transparent Polycristalline Ceramics by Spark Plasma Sintering. *Journal of European Ceramic Society*, soumission prévue en juin 2016.

Katz, A., Barraud, E., Lemonnier, S., d'Astorg, S., Leriche, A. Spectroscopic Properties of Up-Scaled Er:YAG Transparent Polycrystalline Ceramics Developed by Spark Plasma Sintering. *Journal of European Ceramic Society*, soumission prévue en juin 2016.

Communications par affiche

Katz, A., Barraud, E., Lemonnier, S., d'Astorg, S., Leriche, A. Mode of action of LiF during the consolidation of YAG transparent ceramics by Spark Plasma Sintering (SPS). *European Powder Metallurgy Congress and Exhibition*, 21-24 septembre 2014. Salzbourg (Autriche).

Katz, A., Barraud, E., Lemonnier, S., d'Astorg, S., Leriche, A. Mode d'action du LiF durant l'élaboration de céramiques transparentes YAG par Spark Plasma Sintering (SPS). *Matériaux*, 24-28 novembre 2014. Montpellier (France).

Katz, A., Barraud, E., Lemonnier, S., d'Astorg, S., Leriche. Optical properties of Er:YAG transparent polycrystalline ceramics developed by SPS. *14th International Conference of the European Ceramic Society*, 21-25 juin 2015. Tolède (Espagne).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Communications orales

Katz, A., Barraud, E., Lemonnier, S., d'Astorg, S., Leriche. Influence of SPS parameters on the densification of YAG ceramics for laser applications. *European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes*, 8-13 septembre 2013. Séville (Espagne).

Katz, A., Barraud, E., Lemonnier, S., d'Astorg, S., Leriche. Influence of SPS parameters on the densification of YAG ceramics for laser applications. *Workshop on Field Assisted Sintering Techniques*, 4 novembre 2013. Maubeuge (France).

Katz, A., Barraud, E., Lemonnier, S., d'Astorg, S., Leriche. Mode of action of LiF during the development of YAG transparent ceramics by Spark Plasma Sintering (SPS). *3rd International Workshop on Spark Plasma Sintering*, 16-18 juillet 2014. Toulouse (France).

Katz, A., Barraud, E., Lemonnier, S., d'Astorg, S., Leriche. Mode of action of LiF during the development of YAG transparent ceramics by Spark Plasma Sintering (SPS). *5th International Congress on Ceramics*, 17-21 août 2014. Pékin (Chine).

Katz, A., Barraud, E., Lemonnier, S., d'Astorg, S., Leriche. Elaboration de céramiques transparentes Er:YAG par SPS pour applications laser. *Journées annuelles du Groupe Français des Céramiques*, 24-26 mars 2015. Dijon (France).

Katz, A., Barraud, E., Lemonnier, S., d'Astorg, S., Leriche. Effect of powder characteristics on the development of Er:YAG transparent polycrystalline ceramics by Spark Plasma Sintering. *14th International Conference of the European Ceramic Society*, 21-25 juin 2015. Tolède (Espagne).

Katz, A., Barraud, E., Lemonnier, S., d'Astorg, S., Leriche. Effect of powder characteristics on the development of Er:YAG transparent polycrystalline ceramics by Spark Plasma Sintering. *4th French-German Workshop on Oxide, Dielectrics and Laser Crystals*, 11 septembre 2015. Saint-Louis (France).

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

Références

1. Boulon, G., Sources lasers à l'état solide. Fondements. *Techniques de l'ingénieur : Optique physique,* 2006.

2. Dangoisse, D., Hennequin, D. and Zehnlé-Dhaoui, V., *Les lasers : Cours et exercices corrigés*. Dunod, 1998.

3. Prenel, J.-P., Physique du laser. *Techniques de l'ingénieur : Optique physique,* 1999.

4. Bretenacker, F. and Treps, N., *Le laser*. EDP Sciences, 2010.

5. Iffländer, R., *Solid-State Lasers for Materials Processing*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.

6. Koechner, W. and Bass, M., *Solid-State Lasers : A Graduate Text*. Springer, 2003.

7. Kostić, S., Lazarević, Z. Ž., Radojević, V., Milutinović, A., Romčević, M., Romčević, N. Ž. and Valčić, A., Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals. *Mater. Res. Bull.,* 2015. **63**: p. 80-87.

8. Aubry, P., Elaboration de céramiques transparentes fluorées activées à l'ytterbium pour application laser. Thèse de doctorat d'université : Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2009.

9. http://www.konoshima.co.jp/eng/ceramics/index.html, *consulté le 02/06/2015.*

10. Marlot, C., Elaboration de céramiques transparentes Er:YAG : Synthèse de poudre par co-précipitation et frittage SPS. Thèse de doctorat d'universitéUniversité de Bourgogne, 2013.

11. Fantozzi, G., Niepce, J.-C. and Bonnefont, G., *Les céramiques industrielles : Propriétés, mise en forme et applications*. Dunod, 2013.

12. Hautcoeur, A., *Les monocristaux : Elaboration et mise en oeuvre*. Article en ligne : http://www.geminterest.com, *consulté le 02/07/2015.*

13. Manuilov, N. and Peshev, P., Bridgman-Stockbarger growth and spectral characteristics of vanadium-doped yttrium-aluminium garnet (YAG) single crystals. *Mater. Res. Bull.,* 1989. **24**(12): p. 1549-1555.

14. Petrova, D., Pavloff, O. and Marinov, P., Optical quality and laser characteristics of YAG:Nd crystals grown by the Bridgman-Stockbarger method. *J. Cryst. Growth,* 1990. **99**(1–4, Part 2): p. 841-844.

15. Yoshimura, M., Sakata, S.-i., Iba, H., Kawano, T. and Hoshikawa, K., Vertical Bridgman growth of Al_2O_3/YAG:Ce melt growth composite. *J. Cryst. Growth,* 2015. **416**: p. 100-105.

16. Eakins, D. E., Held, M., Norton, M. G. and Bahr, D. F., A study of fracture and defects in single crystal YAG. *J. Cryst. Growth,* 2004. **267**(3–4): p. 502-509.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

17. Banerjee, J. and Muralidhar, K., Role of internal radiation during Czochralski growth of YAG and Nd:YAG crystals. *International Journal of Thermal Sciences,* 2006. **45**(2): p. 151-167.

18. Ikesue, A. and Aung, Y. L., Ceramic laser materials. *Nature Photonics,* 2008. **2**(12): p. 721-727.

19. Kalisky, Y., *The physics and engineering of solid state lasers*. SPIE, 2006.

20. Laversenne, L., Nouvelle méthode de chimie combinatoire pour l'optimisation des propriétés spectroscopiques des ions terres rares laser Yb^{3+}, Er^{3+} et Ho^{3+} dans des fibres monocristallines de sesquioxydes réfractaires M_2O_3 (M=Y, Sc, Lu, Gd). Thèse de doctorat d'université : Université Claude Bernard-Lyon 1, 2002.

21. Bravo, A.-C., Elaboration de céramiques transparentes de Yb:Sc_2O_3 pour applications laser. Thèse de doctorat d'université : Université de Limoges, 2008.

22. Maestro, P. and Lévêque, A., Terres rares. *Techniques de l'ingénieur,* 1993.

23. Sennaroglu, A., *Solid-state lasers and applications*. CRC Press, 2007.

24. Eichhorn, M., Quasi-three-level solid-state lasers in the near and mid infrared based on trivalent rare earth ions. *Appl. Phys. B,* 2008. **93**(2-3): p. 269-316.

25. LaFortune, K. N., Hurd, R. L., Fochs, S. N., Rotter, M. D., Pax, P. H., Combs, R. L., Olivier, S. S., Brase, J. M. and Yamamoto, R. M., Technical challenges for the future of high energy lasers. *Proceedings SPIE* 6454, *High Energy/Average Power Lasers and Intense Beam Applications*, 2007.

26. Eichhorn, M., Fredrich-Thornton, S. T., Heumann, E. and Huber, G., Spectroscopic Properties of Er^{3+}:YAG at 300-550 K and their Effects on the 1.6 µm Laser Transitions. *Appl. Phys. B,* 2008. **91**(2): p. 249-256.

27. Eichhorn, M., Numerical Modeling of Diode-End-Pumped High-Power Er^{3+}: YAG Lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics,* 2008. **44**(9): p. 803-810.

28. Eichhorn, M., First investigations on an Er^{3+}:YAG SSHCL. *Appl. Phys. B,* 2008. **93**(4): p. 817-822.

29. Saladino, M. L., Caponetti, E., Martino, D. C., Enzo, S. and Ibba, G., Effect of the dopant selection (Er, Eu, Nd or Ce) and its quantity on the formation of yttrium aluminum garnet nanopowders. *Opt. Mater.,* 2008. **31**(2): p. 261-267.

30. http://www.scientificmaterials.com/products/er-yag.php, *consulté le 12/01/2015.*

31. Wagner, J. A., Paasch, U., Bodendorf, M. O., Simon, J. C. and Grunewald, S., Treatment of keloids and hypertrophic scars with the triple-mode Er:YAG laser: A pilot study. *Medical Laser Application,* 2011. **26**(1): p. 10-15.

32. Bornstein, E., Proper use of Er:YAG lasers and contact sapphire tips when cutting teeth and bone: scientific principles and clinical application. *Dent Today.,* 2004. **23**(8): p. 86-89.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

33. Hatch, S. E., Parsons, W. F. and Weagley, R. J., Hot-Pressed Polycrystalline CaF_2:Dy^{2+} Laser. *Appl. Phys. Lett.,* 1964. **5**(8): p. 153-154.

34. C. Greskovich, J. P. C., Improved polycrystalline ceramic laser. *J. Appl. Phys.,* 1973. **44**: p. 4599.

35. Toda, G., Matsuyama, I. and Tsukuda, Y., Method for producing highly pure sintered polycrystalline yttrium oxide body having high transparency. *US Patent 3873657*, 1975.

36. Greskovich, C. D. and O'Clair, C. R., Yttrium oxide ceramic body. *US Patent 4755492 A*, 1988.

37. Dutta, S. K. and Gazza, G. A., Method for production of transparent yttrium oxide. *US Patent 3878280 A*, 1975.

38. Ikesue, A., Kinoshita, T., Kamata, K. and Yoshida, K., Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers. *J. Am. Ceram. Soc.,* 1995. **78**(4): p. 1033-1040.

39. Yanagitani, T., Yagi, H., Imagawa, S. and Kubo, H., Corrosion resistant ceramic and a production method thereof. *EP 0926106 A1*, 1999.

40. Yanagitani, T. and Yagi, H., Rare earth garmet sintered compact. *EP 1588993 A1*, 2005.

41. Serivalsatit, K., Fabrication of transparent ceramic laser media for high energy laser applications. Thèse de doctorat d'université : Graduate School of Clemson University, 2010.

42. An, L., Ito, A. and Goto, T., Two-step pressure sintering of transparent lutetium oxide by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2011. **31**(9): p. 1597-1602.

43. Prakasam, M., Viraphong, O., Michau, D., Veber, P., Velázquez, M., Shimamura, K. and Largeteau, A., Yb^{3+} doped Lu_2O_3 transparent ceramics by spark plasma sintering. *Ceram. Int.,* 2013. **39**(2): p. 1307-1313.

44. An, L., Ito, A. and Goto, T., Effect of LiF addition on spark plasma sintering of transparent Nd-doped Lu_2O_3 bodies. *J. Asian Ceram. Soc.,* 2014. **2**(2): p. 154-157.

45. Lu, J., Yagi, H., Takaichi, K., Uematsu, T., Bisson, J. F., Feng, Y., Shirakawa, A., Ueda, K. I., Yanagitani, T. and Kaminskii, A. A., 110 W ceramic Nd^{3+}:$Y_3Al_5O_{12}$ laser. *Appl. Phys. B,* 2004. **79**(1): p. 25-28.

46. Liu, W., Li, J., Jiang, B., Zhang, D. and Pan, Y., 2.44 kW laser output of Nd:YAG ceramic slab fabricated by a solid-state reactive sintering. *J. Alloys Compd.,* 2012. **538**: p. 258-261.

47. Futami, Y., Yanagida, T., Fujimoto, Y., Pejchal, J., Sugiyama, M., Kurosawa, S., Yokota, Y., Ito, A., Yoshikawa, A. and Goto, T., Optical and scintillation properties of Sc_2O_3, Y_2O_3 and Lu_2O_3 transparent ceramics synthesized by SPS method. *Radiat. Meas.,* 2013. **55**(0): p. 136-140.

48. Alombert-Goget, G., Guyot, Y., Guzik, M., Boulon, G., Ito, A., Goto, T., Yoshikawa, A. and Kikuchi, M., Nd^{3+}-doped Lu_2O_3 transparent sesquioxide ceramics elaborated by the Spark Plasma Sintering (SPS) method. Part 1: Structural, thermal conductivity and spectroscopic characterization. *Opt. Mater.,* 2014. **41**: p. 12-16.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

49. Toci, G., Vannini, M., Ciofini, M., Lapucci, A., Pirri, A., Ito, A., Goto, T., Yoshikawa, A., Ikesue, A., Alombert-Goget, G., Guyot, Y., and Boulon, G., Nd^{3+}-doped Lu_2O_3 transparent sesquioxide ceramics elaborated by the Spark Plasma Sintering (SPS) method. Part 2: First laser output results and comparison with Nd^{3+}-doped Lu_2O_3 and Nd^{3+}-Y_2O_3 ceramics elaborated by a conventional method. *Opt. Mater.,* 2015. **41**: p. 12-16.

50. Sanghera, J., Frantz, J., Kim, W., Villalobos, G., Baker, C., Shaw, B., Sadowski, B., Hunt, M., Miklos, F., Lutz, A., and Aggarwal, I., 10% Yb^{3+}-Lu_2O_3 ceramic laser with 74% efficiency. *Opt. Lett.,* 2011. **36**(4): p. 576-578.

51. Lu, J., Ueda, K.-i., Yagi, H., Yanagitani, T., Akiyama, Y. and Kaminskii, A. A., Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) nanocrystalline ceramics—a new generation of solid state laser and optical materials. *J. Alloys Compd.,* 2002. **341**(1–2): p. 220-225.

52. Sanghera, J., Kim, W., Villalobos, G., Shaw, B., Baker, C., Frantz, J., Sadowski, B. and Aggarwal, I., Ceramic Laser Materials. *Materials,* 2012. **5**(2): p. 258-277.

53. Le Garrec, B., Challenges of high power diode-pumped lasers for fusion energy. *High Power Laser Science and Engineering,* 2014. **2**(28).

54. Sanghera, J., Kim, W., Villalobos, G., Shaw, B., Baker, C., Frantz, J., Sadowski, B. and Aggarwal, I., Ceramic laser materials: Past and present. *Opt. Mater.,* 2012. **35**(4): p. 693-699.

55. Ikesue, A. and Aung, Y. L., Synthesis and Performance of Advanced Ceramic Lasers. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2006. **89**(6): p. 1936-1944.

56. Apetz, R. and van Bruggen, M. P. B., Transparent Alumina: A Light-Scattering Model. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2003. **86**(3): p. 480-486.

57. Krell, A., Hutzler, T. and Klimke, J., Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2009. **29**(2): p. 207-221.

58. Rubat du Merac, M., Kleebe, H.-J., Müller, M. M. and Reimanis, I. E., Fifty Years of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions during Processing of Transparent Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Spinel. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2013. **96**(11): p. 3341-3365.

59. Ikesue, A. and Yoshida, K., Influence of pore volume on laser performance of Nd:YAG ceramics. *J. Mater. Sci.,* 1999. **34**(6): p. 1189-1195.

60. Boulesteix, R., Maître, A., Baumard, J. F., Rabinovitch, Y. and Reynaud, F., Light scattering by pores in transparent Nd:YAG ceramics for lasers: correlations between microstructure and optical properties. *Opt. Express,* 2010. **18**(14): p. 14992-15002.

61. Bonnefont, G., Fantozzi, G., Trombert, S. and Bonneau, L., Fine-grained transparent $MgAl_2O_4$ spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders. *Ceram. Int.,* 2012. **38**(1): p. 131-140.

62. Zhang, W., Lu, T., Wei, N., Wang, Y., Ma, B., Li, F., Lu, Z. and Qi, J., Assessment of light scattering by pores in Nd:YAG transparent ceramics. *J. Alloys Compd.,* 2012. **520**: p. 36-41.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

63. Kodera, Y., Hardin, C. L. and Garay, J. E., Transmitting, emitting and controlling light: Processing of transparent ceramics using current-activated pressure-assisted densification. *Scripta Mater.,* 2013. **69**(2): p. 149-154.

64. Yoshimura, H. N. and Goldenstein, H., Light scattering in polycrystalline alumina with bi-dimensionally large surface grains. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2009. **29**(2): p. 293-303.

65. Rahaman, M. N., *Ceramic Processing and Sintering - Second Edition*. CRC Press, 2003.

66. Boch, P., *Matériaux et processus céramiques*. Hermès Science, 2001.

67. Krell, A., Hutzler, T., Klimke, J. and Potthoff, A., Fine-Grained Transparent Spinel Windows by the Processing of Different Nanopowders. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2010. **93**(9): p. 2656-2666.

68. Abdizadeh, H., Elaboration et caractérisation de composites duplex "Composites laminaires tri-couches à base d'alumine". Thèse de doctorat d'universitéUniversité de Lyon, 1997.

69. Spina, G., Bonnefont, G., Palmero, P., Fantozzi, G., Chevalier, J. and Montanaro, L., Transparent YAG obtained by spark plasma sintering of co-precipitated powder. Influence of dispersion route and sintering parameters on optical and microstructural characteristics. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2012. **32**(11): p. 2957-2964.

70. Hassanzadeh-Tabrizi, S. A., Low temperature synthesis and luminescence properties of YAG: Eu nanopowders prepared by modified sol-gel method. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China,* 2011. **21**(11): p. 2443-2447.

71. Kelly, J. P. and Graeve, O. A., Effect of Powder Characteristics on Nanosintering, in *Sintering*, Springer, 2013. **35**(4): p. 57-95.

72. Huang, H., Gong, H., Tang, D. and Tan, O. K., Synthesis and characterization of yttrium aluminum garnet by high-energy ball milling. *Opt. Mater.,* 2009. **31**(5): p. 716-719.

73. Kong, L. B., Ma, J. and Huang, H., Low temperature formation of yttrium aluminum garnet from oxides via a high-energy ball milling process. *Mater. Lett.,* 2002. **56**(3): p. 344-348.

74. Shan, Y., Wang, G., Liu, G., Sun, X., Xu, J. and Li, J., Hot-pressing of translucent Y-α-SiAlON ceramics using ultrafine mixed powders prepared by planetary ball mill. *Ceram. Int.,* 2014. **40**: p. 11743-11749.

75. Bagayev, S. N., Kaminskii, A. A., Kopylov, Y. L. and Kravchenko, V. B., Problems of YAG nanopowders compaction for laser ceramics. *Opt. Mater.,* 2011. **33**(5): p. 702-705.

76. Liu, J., Lin, L., Li, J., Liu, J., Yuan, Y., Ivanov, M., Chen, M., Liu, B., Ge, L., Xie, T., Kou, H., Shi, Y., Pan, Y., and Guo, J., Effects of ball milling time on microstructure evolution and optical transparency of Nd:YAG ceramics. *Ceram. Int.,* 2014. **40**(7, Part A): p. 9841-9851.

77. Chen, X., Lu, T., Wei, N., Lu, Z., Chen, L., Zhang, Q., Cheng, G. and Qi, J., Systematic optimization of ball milling for highly transparent Yb:YAG ceramic using co-precipitated raw powders. *J. Alloys Compd.,* 2015. **653**: p. 552-560.

78. Bernache-Assollant, D., *Chimie-physique du frittage*. Hermès Paris, 1993.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

79. Mroz, T. J., Hartnett, T. M., Wahl, J. M., Goldman, L. M., Kirsch, J. and Lindberg, W. R., Recent Advances in Spinel Optical Ceramic. *Proc SPIE* 5786, *Window and Dome Technologoes and Materials IX*, 2005.

80. Dynys, F. W. and Halloran, J. W., Influence of Aggregates on Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.,* 1984. **67**(9): p. 596-601.

81. Ciftcioglu, M., Akinc, M. and Burkhart, L., Effect of Agglomerate Strength on Sintered Density for Yttria Powders Containing Agglomerates of Monosize Spheres. *J. Am. Ceram. Soc.,* 1987. **70**(11): p. C-329-C-334.

82. Randall, M. G., *Sintering: Theory and Practice*. Wiley, 1996.

83. Gong, H., Zhang, J., Tang, D.-Y., Xie, G.-Q., Huang, H. and Ma, J., Fabrication and laser performance of highly transparent Nd:YAG ceramics from well-dispersed Nd:Y_2O_3 nanopowders by freeze-drying. *J. Nanopart. Res.,* 2011. **13**(9): p. 3853-3860.

84. Esposito, L., Piancastelli, A., Costa, A. L., Serantoni, M., Toci, G. and Vannini, M., Experimental features affecting the transparency of YAG ceramics. *Opt. Mater.,* 2011. **33**(5): p. 713-721.

85. Serantoni, M., Piancastelli, A., Costa, A. L. and Esposito, L., Improvements in the production of Yb:YAG transparent ceramic materials: Spray drying optimisation. *Opt. Mater.,* 2012. **34**(6): p. 995-1001.

86. Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. and Taheri-Nassaj, E., Effects of Milling and Calcination Temperature on the Compressibility and Sinterability of a Nanocrystalline Al_2O_3–$Y_3Al_5O_{12}$ Composite Powder. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2008. **91**(11): p. 3546-3551.

87. Suárez, M., Fernández, A., Menéndez, J. L., Nygren, M., Torrecillas, R. and Zhao, Z., Effect of freeze-drying treatment on the optical properties of SPS-sintered alumina. *Ceram. Int.,* 2013. **39**(6): p. 6669-6672.

88. Trunec, M., Maca, K. and Chmelik, R., Polycrystalline alumina ceramics doped with nanoparticles for increased transparency. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2014. **35**(3): p. 1001-1009.

89. Zhang, W., Lu, T., Ma, B., Wei, N., Lu, Z., Li, F., Guan, Y., Chen, X., Liu, W. and Qi, L., Improvement of optical properties of Nd:YAG transparent ceramics by post-annealing and post hot isostatic pressing. *Opt. Mater.,* 2013. **35**(12): p. 2405-2410.

90. Liu, Q., Liu, J., Li, J., Ivanov, M., Medvedev, A., Zeng, Y., Jin, G., Ba, X., Liu, W., Jiang, B., Pan, Y., and Guo, J., Solid-state reactive sintering of YAG transparent ceramics for optical applications. *J. Alloys Compd.,* 2014. **616**: p. 81-88.

91. Liu, W., Zhang, W., Li, J., Kou, H., Shen, Y., Wang, L., Shi, Y., Zhang, D. and Pan, Y., Influence of pH values on (Nd + Y):Al molar ratio of Nd:YAG nanopowders and preparation of transparent ceramics. *J. Alloys Compd.,* 2010. **503**(2): p. 525-528.

92. Rubat du Merac, M., Reimanis, I. E., Smith, C., Kleebe, H.-J. and Müller, M. M., Effect of Impurities and LiF Additive in Hot-Pressed Transparent Magnesium Aluminate Spinel. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.,* 2013. **10**(S1): p. E33-E48.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

93. Tewari, A., Nabiei, F., Cantoni, M., Bowen, P. and Hébert, C., Segregation of anion (Cl^-) impurities at transparent polycrystalline α-alumina interfaces. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2014. **34**(12): p. 3037-3045.

94. Kundu, A. and Harmer, M. P., Methods for decontamination of powders. *US Patent 8440584 B1*, 2013.

95. Chiang, Y.-M. and Kingery, W. D., Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate Spinel: I, Grain Growth Studies. *J. Am. Ceram. Soc.,* 1989. **72**(2): p. 271-277.

96. Shimada, M., Endo, T., Saito, T. and Sato, T., Fabrication of transparent spinel polycrystalline materials. *Mater. Lett.,* 1996. **28**(4–6): p. 413-415.

97. Jung, I.-H., Decterov, S. and Pelton, A., Critical thermodynamic evaluation and optimization of the MgO-Al_2O_3, CaO-MgO-Al_2O_3, and MgO-Al_2O_3-SiO_2 Systems. *J Phs Eqil and Diff,* 2004. **25**(4): p. 329-345.

98. Krell, A., Waetzig, K. and Klimke, J., Influence of the structure of $MgO{\cdot}nAl_2O_3$ spinel lattices on transparent ceramics processing and properties. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2012. **32**(11): p. 2887-2898.

99. Salem, J. A., Transparent Armor Ceramics as Spacecraft Windows. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2013. **96**(1): p. 281-289.

100. Alkebro, J., Multiphase oxide ceramics in the alumina-yttria system. Thèse de doctorat d'universitéInstitut National Polytechnique de Lorraine, 2002.

101. Zarzecka-Napierała, M., Bućko, M. M. and Haberko, K., The effect of non-stoichiometry on microstructure and selected properties of YAG polycrystals. *Ceram. Int.,* 2012. **38**(3): p. 2589-2592.

102. Liu, J., Cheng, X., Li, J., Xie, T., Ivanov, M., Ba, X., Chen, H., Liu, Q., Pan, Y. and Guo, J., Influence of non-stoichiometry on solid-state reactive sintering of YAG transparent ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2015. **35**(11): p. 3127-3136.

103. Orrù, R., Licheri, R., Locci, A. M., Cincotti, A. and Cao, G., Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Mater. Sci. Eng., R,* 2009. **63**(4–6): p. 127-287.

104. Wolff, C., Mercier, S., Couque, H. and Molinari, A., Modeling of conventional hot compaction and Spark Plasma Sintering based on modified micromechanical models of porous materials. *Mech. Mater.,* 2012. **49**: p. 72-91.

105. Pavia, A., Durand, L., Ajustron, F., Bley, V., Chevallier, G., Peigney, A. and Estournès, C., Electro-thermal measurements and finite element method simulations of a spark plasma sintering device. *J. Mater. Process. Technol.,* 2013. **213**(8): p. 1327-1336.

106. Zavaliangos, A., Zhang, J., Krammer, M. and Groza, J. R., Temperature evolution during field activated sintering. *Mater. Sci. Eng., A,* 2004. **379**(1–2): p. 218-228.

107. Tiwari, D., Basu, B. and Biswas, K., Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering. *Ceram. Int.,* 2009. **35**(2): p. 699-708.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

108. Molénat, G., Durand, L., Galy, J. and Couret, A., Temperature Control in Spark Plasma Sintering: An FEM Approach. *Journal of Metallurgy,* 2010. **2010**: p. 9.

109. Quach, D. V., Avila-Paredes, H., Kim, S., Martin, M. and Munir, Z. A., Pressure effects and grain growth kinetics in the consolidation of nanostructured fully stabilized zirconia by pulsed electric current sintering. *Acta Mater.,* 2010. **58**(15): p. 5022-5030.

110. Li, W., Olevsky, E., McKittrick, J., Maximenko, A. and German, R., Densification mechanisms of spark plasma sintering: multi-step pressure dilatometry. *J. Mater. Sci.,* 2012. **47**(20): p. 7036-7046.

111. Wang, X., Casolco, S. R., Xu, G. and Garay, J. E., Finite element modeling of electric current-activated sintering: The effect of coupled electrical potential, temperature and stress. *Acta Mater.,* 2007. **55**(10): p. 3611-3622.

112. Mechighel, F., Pateyron, B., Ganaoui, M. E. and Kadja, M., Study of thermo-electrical and mechanical coupling during densification of a polycrystalline material using COMSOL. *COMSOL Conference*, 2008.

113. Antou, G., Mathieu, G., Trolliard, G. and Maitre, A., Spark plasma sintering of zirconium carbide and oxycarbide: Finite element modeling of current density, temperature, and stress distributions. *J. Mater. Res.,* 2009. **24**(2): p. 404-412.

114. Muñoz, S. and Anselmi-Tamburini, U., Temperature and stress fields evolution during spark plasma sintering processes. *J. Mater. Sci.,* 2010. **45**(23): p. 6528-6539.

115. Räthel, J., Herrmann, M. and Beckert, W., Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST). *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2009. **29**(8): p. 1419-1425.

116. Maizza, G., Grasso, S., Sakka, Y., Noda, T. and Ohashi, O., Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters of pure ultrafine WC powder. *Sci. Tech. Adv. Mater.,* 2007. **8**(7–8): p. 644-654.

117. Maizza, G., Grasso, S. and Sakka, Y., Moving finite-element mesh model for aiding spark plasma sintering in current control mode of pure ultrafine WC powder. *J. Mater. Sci.,* 2009. **44**(5): p. 1219-1236.

118. Song, Y., Li, Y., Zhou, Z., Lai, Y. and Ye, Y., A multi-field coupled FEM model for one-step-forming process of spark plasma sintering considering local densification of powder material. *J. Mater. Sci.,* 2011. **46**(17): p. 5645-5656.

119. Mondalek, P., Silva, L. and Bellet, M., Modélisation numérique des phénomènes de chauffage et de densification durant le procédé de frittage flash. *10e Colloque National en Calcul des Structures*, 2011.

120. Giuntini, D., Olevsky, E., Garcia-Cardona, C., Maximenko, A., Yurlova, M., Haines, C., Martin, D. and Kapoor, D., Localized Overheating Phenomena and Optimization of Spark-Plasma Sintering Tooling Design. *Mater.,* 2013. **6**(7): p. 2612-2632.

121. Olevsky, E. A., Bradbury, W. L., Haines, C. D., Martin, D. G. and Kapoor, D., Fundamental Aspects of Spark Plasma Sintering: I. Experimental Analysis of Scalability. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2012. **95**(8): p. 2406-2413.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

122. Olevsky, E. A., Garcia-Cardona, C., Bradbury, W. L., Haines, C. D., Martin, D. G. and Kapoor, D., Fundamental Aspects of Spark Plasma Sintering: II. Finite Element Analysis of Scalability. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2012. **95**(8): p. 2414-2422.

123. Olevsky, E., Bogachev, I. and Maximenko, A., Spark-plasma sintering efficiency control by inter-particle contact area growth: A viewpoint. *Scripta Mater.,* 2013. **69**(2): p. 112-116.

124. Aman, Y., Garnier, V. and Djurado, E., A Screening Design Approach for the Understanding of Spark Plasma Sintering Parameters: A Case of Translucent Polycrystalline Undoped Alumina. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.,* 2010. **7**(5): p. 574-586.

125. Kim, B. N., Hiraga, K., Morita, K. and Yoshida, H., Spark plasma sintering of transparent alumina. *Scripta Mater.,* 2007. **57**(7): p. 607-610.

126. Kim, B.-N., Hiraga, K., Morita, K. and Yoshida, H., Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2009. **29**(2): p. 323-327.

127. Kim, B., Fabrication of Transparent Ceramics Using Spark Plasma Sintering. *Advances in Optical Materials*, 2011.

128. Yoshida, H., Morita, K., Kim, B.-N., Hiraga, K., Yamanaka, K., Soga, K. and Yamamoto, T., Low-Temperature Spark Plasma Sintering of Yttria Ceramics with Ultrafine Grain Size. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2011. **94**(10): p. 3301-3307.

129. Morita, K., Kim, B.-N., Yoshida, H. and Hiraga, K., Spark-Plasma-Sintering Condition Optimization for Producing Transparent $MgAl_2O_4$ Spinel Polycrystal. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2009. **92**(6): p. 1208-1216.

130. Morita, K., Kim, B. N., Hiraga, K. and Yoshida, H., Fabrication of transparent $MgAl_2O_4$ spinel polycrystal by spark plasma sintering processing. *Scripta Mater.,* 2008. **58**(12): p. 1114-1117.

131. Stanciu, L. A., Kodash, V. Y. and Groza, J. R., Effects of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of α-Al_2O_3 and $MoSi_2$ powders. *Metall. Mat. Trans. A,* 2001. **32**(10): p. 2633-2638.

132. Zhou, Y., Hirao, K., Yamauchi, Y. and Kanzaki, S., Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina. *Scripta Mater.,* 2003. **48**(12): p. 1631-1636.

133. Shen, Z., Johnsson, M., Zhao, Z. and Nygren, M., Spark Plasma Sintering of Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2002. **85**(8): p. 1921-1927.

134. Chaim, R., Kalina, M. and Shen, J. Z., Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2007. **27**(11): p. 3331-3337.

135. An, L., Ito, A. and Goto, T., Transparent yttria produced by spark plasma sintering at moderate temperature and pressure profiles. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2012. **32**(5): p. 1035-1040.

136. Kim, B. N., Hiraga, K., Morita, K., Yoshida, H., Miyazaki, T. and Kagawa, Y., Microstructure and optical properties of transparent alumina. *Acta Mater.,* 2009. **57**(5): p. 1319-1326.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

137. Li, J., Chen, Q., Feng, G., Wu, W., Xiao, D. and Zhu, J., Optical properties of the polycrystalline transparent Nd:YAG ceramics prepared by two-step sintering. *Ceram. Int.,* 2012. **38, Supplement 1**: p. S649-S652.

138. Frage, N., Kalabukhov, S., Sverdlov, N., Kasiyan, V., Rothman, A. and Dariel, M. P., Effect of the spark plasma sintering (SPS) parameters and LiF doping on the mechanical properties and the transparency of polycrystalline Nd-YAG. *Ceram. Int.,* 2012. **38**(7): p. 5513-5519.

139. Guillard, F., Allemand, A., Lulewicz, J.-D. and Galy, J., Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2007. **27**(7): p. 2725-2728.

140. Morita, K., Kim, B.-N., Yoshida, H., Zhang, H., Hiraga, K. and Sakka, Y., Effect of loading schedule on densification of $MgAl_2O_4$ spinel during spark plasma sintering (SPS) processing. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2012. **32**(10): p. 2303-2309.

141. Grasso, S., Hu, C., Maizza, G., Kim, B.-N. and Sakka, Y., Effects of Pressure Application Method on Transparency of Spark Plasma Sintered Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2011. **94**(5): p. 1405-1409.

142. Wang, C. and Zhao, Z., Transparent $MgAl_2O_4$ ceramic produced by spark plasma sintering. *Scripta Mater.,* 2009. **61**(2): p. 193-196.

143. Jiang, D., Hulbert, D. M., Anselmi-Tamburini, U., Ng, T., Land, D. and Mukherjee, A. K., Optically Transparent Polycrystalline Al_2O_3 Produced by Spark Plasma Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2008. **91**(1): p. 151-154.

144. Anselmi-Tamburini, U., Woolman, J. N. and Munir, Z. A., Transparent Nanometric Cubic and Tetragonal Zirconia Obtained by High-Pressure Pulsed Electric Current Sintering. *Adv. Funct. Mater.,* 2007. **17**(16): p. 3267-3273.

145. Zhang, H., Kim, B.-N., Morita, K., Hiraga, H. Y. K. and Sakka, Y., Effect of sintering temperature on optical properties and microstructure of translucent zirconia prepared by high-pressure spark plasma sintering. *Sci. Tech. Adv. Mater.,* 2011. **12**(5): p. 1-6.

146. Savoini, B., Ballesteros, C., Muñoz Santiuste, J. E., González, R. and Chen, Y., Thermochemical reduction of yttria-stabilized-zirconia crystals: Optical and electron microscopy. *Phys. Rev. B,* 1998. **57**: p. 13439–13447

147. Meir, S., Kalabukhov, S., Froumin, N., Dariel, M. P. and Frage, N., Synthesis and Densification of Transparent Magnesium Aluminate Spinel by SPS Processing. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2009. **92**(2): p. 358-364.

148. Bernard-Granger, G., Benameur, N., Guizard, C. and Nygren, M., Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering. *Scripta Mater.,* 2009. **60**(3): p. 164-167.

149. Kim, B.-N., Morita, K., Lim, J.-H., Hiraga, K. and Yoshida, H., Effects of Preheating of Powder Before Spark Plasma Sintering of Transparent MgAl2O4 Spinel. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2010. **93**(8): p. 2158-2160.

150. Zeng, X., Zhao, G., Xu, J., Li, H., He, X., Pang, H. and Jie, M., Effect of air annealing on the spectral properties of $Ce:Y_3Al_5O_{12}$ single crystals grown by the temperature gradient technique. *J. Cryst. Growth,* 2005. **274**(3–4): p. 495-499.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

151. Spina, G., Transparent YAG and composite ceramic materials in the system Alumina-YAG-Zirconia. Thèse de doctorat d'université : Université de Lyon, 2012.

152. Suárez, M., Fernández, A., Menéndez, J. L., Nygren, M., Torrecillas, R. and Zhao, Z., Hot isostatic pressing of optically active Nd:YAG powders doped by a colloidal processing route. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2010. **30**(6): p. 1489-1494.

153. Mouzon, J., Dujardin, C., Tillement, O. and Odén, M., Synthesis and optical properties of $Yb_{0.6}Y_{1.4}O_3$ transparent ceramics. *J. Alloys Compd.,* 2008. **464**(1–2): p. 407-411.

154. Weglarz H., Wajler A., Tomaszewski H., Mozdzonek M. and Librant Z., Sintering Studies of Transparent Yttria Ceramics. *Ceram. Mater.,* 2011. **63**(1): p. 123-126.

155. Xue, J., Liu, Q. and Gui, L., Lower-Temperature Hot-Pressed Dy-α-Sialon Ceramics with an LiF Additive. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2007. **90**(5): p. 1623-1625.

156. Sutorik, A. C., Gilde, G., Cooper, C., Wright, J. and Hilton, C., The Effect of Varied Amounts of LiF Sintering Aid on the Transparency of Alumina Rich Spinel Ceramic with the Composition $MgO{\cdot}1.5\ Al_2O_3$. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2012. **95**(6): p. 1807-1810.

157. Lefever, R. A. and Matsko, J., Transparent yttrium oxide ceramics. *Mater. Res. Bull.,* 1967. **2**(9): p. 865-869.

158. Carnall, E., The densification of MgO in the presence of a liquid phase. *Mater. Res. Bull.,* 1967. **2**(0): p. 1075-1086.

159. Anderson, H. and Proudian, M., Sintering of LiF Fluxed $SrTiO_3$. *Mater. Sci. Res.,* 1984: p. 281-292.

160. Guha, J. P. and Anderson, H. U., Reaction During Sintering of Barium Titanate with Lithium Fluoride. *J. Am. Ceram. Soc.,* 1986. **69**(8): p. C-193-C-194.

161. Fang, Z. Z., *Sintering of Advanced Materials - Fundamentals and Processes*. Woodhead Publishing, 2010.

162. German, R., Suri, P. and Park, S., Review: liquid phase sintering. *J. Mater. Sci.,* 2009. **44**(1): p. 1-39.

163. Kang, S.-J. L., *Sintering - Densification, Grain Growth, and Microstructure*. Elsevier, 2005.

164. Bernache-Assollant, D. and Bonnet, J.-P., Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide. *Techniques de l'Ingénieur*. **AF 6 621**: p. 1-12.

165. Rahaman, M. N., *Sintering of Ceramics*. CRC Press, 2007.

166. Hart, P. E., Atkin, R. B. and Pask, J. A., Densification Mechanisms in Hot–Pressing of Magnesia with a Fugitive Liquid. *J. Am. Ceram. Soc.,* 1970. **53**(2): p. 83-86.

167. Reimanis, I. and Kleebe, H.-J., A Review on the Sintering and Microstructure Development of Transparent Spinel ($MgAl_2O_4$). *J. Am. Ceram. Soc.,* 2009. **92**(7): p. 1472-1480.

168. Frage, N., Kalabukhov, S., Sverdlov, N., Ezersky, V. and Dariel, M. P., Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2010. **30**(16): p. 3331-3337.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

169. Esposito, L., Piancastelli, A., Miceli, P. and Martelli, S., A thermodynamic approach to obtaining transparent spinel ($MgAl_2O_4$) by hot pressing. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2015. **35**(2): p. 651-661.

170. Reimanis, I. E. and Kleebe, H.-J., Reactions in the sintering of $MgAl_2O_4$ spinel doped with LiF. *Int. J. Mater. Res.,* 2007. **98**(12): p. 1273-1278.

171. Rozenburg, K., Reimanis, I. E., Kleebe, H. J. and Cook, R. L., Chemical Interaction Between LiF and $MgAl_2O_4$ Spinel During Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2007. **90**(7): p. 2038-2042.

172. Rozenburg, K., Reimanis, I. E., Kleebe, H.-J. and Cook, R. L., Sintering Kinetics of a $MgAl_2O_4$ Spinel Doped with LiF. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2008. **91**(2): p. 444-450.

173. Müller, M. M. and Kleebe, H.-J., Sintering Mechanisms of LiF-Doped Mg–Al-Spinel. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2012. **95**(10): p. 3022-3024.

174. Meir, S., Fabrication of Transparent Magnesium Aluminate Spinel by the Spark Plasma Sintering Technique. Thèse de doctorat d'universitéBen-Gurion University of the Negev, 2008.

175. Marder, R., Chaim, R., Chevallier, G. and Estournès, C., Effect of 1% LiF additive on the densification of nanocrystalline Y_2O_3 ceramics by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2011. **31**(6): p. 1057-1066.

176. Chaim, R., Marder-Jaeckel, R. and Shen, J. Z., Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering A,* 2006. **429**(1–2): p. 74-78.

177. Chaim, R., Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. *Materials Science and Engineering A,* 2007. **443**(1–2): p. 25-32.

178. Even-Zur, O. T. and Chaim, R., Effect of green density and electric field direction on densification of YAG nano-powders by spark plasma sintering. *J. Mater. Sci.,* 2009. **44**(8): p. 2063-2068.

179. http://www.nanocerox.com/flame_spray_pyrolysis.htm, *consulté le 07/01/2016.*

180. Vivet, A., Paday, F. and Bonneau, L., Design des matières premières poudres au regard des propriétés recherchées pour la transparence. *Journée Technique des Céramiques Transparentes, Paris*, 2015.

181. Underwood, E., E., Quantitative Stereology for Microstructural Analysis, in *Microstructural Analysis: Tools and Techniques*, 1973: p. 35-66.

182. Lee, S.-H., Kochawattana, S., Messing, G. L., Dumm, J. Q., Quarles, G. and Castillo, V., Solid-State Reactive Sintering of Transparent Polycrystalline Nd:YAG Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2006. **89**(6): p. 1945-1950.

183. Kinsman, K. M., McKittrick, J., Sluzky, E. and Hesse, K., Phase Development and Luminescence in Chromium-Doped Yttrium Aluminum Garnet (YAG:Cr) Phosphors. *J. Am. Ceram. Soc.,* 1994. **77**(11): p. 2866-2872.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

184. Li, J., Chen, F., Liu, W., Zhang, W., Wang, L., Ba, X., Zhu, Y., Pan, Y. and Guo, J., Co-precipitation synthesis route to yttrium aluminum garnet (YAG) transparent ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2012. **32**(11): p. 2971-2979.

185. Kupp, E. R., Kochawattana, S., Lee, S.-H., Misture, S. and Messing, G. L., Particle size effects on yttrium aluminum garnet (YAG) phase formation by solid-state reaction. *J. Mater. Res.,* 2014. **29**(19): p. 2303-2311.

186. Liu, B., Li, J., Ivanov, M., Liu, W., Ge, L., Xie, T., Kou, H., Zhuo, S., Pan, Y. and Guo, J., Diffusion-controlled solid-state reactive sintering of Nd:YAG transparent ceramics. *Ceram. Int.,* 2015. **41**(9, Part A): p. 11293-11300.

187. Wang, R., Wang, Y., Fu, Z., Wang, H., Wang, W., Zhang, J. and Zhu, J., Phase evolution of YAG powders obtained by gel combustion combined with field-assisted rapid synthesis technique. *Ceram. Int.,* 2015. **41**(6): p. 7289-7295.

188. Fan, G. F., Tang, Y. Q., Lu, W. Z., Zhang, X. R. and Xu, X., Reduce synthesis temperature and improve dispersion of YAG nanopowders based on the co-crystallization method. *J. Alloys Compd.,* 2015. **618**: p. 1-6.

189. Medraj, M., Hammond, R., Parvez, M. A., Drew, R. A. L. and Thompson, W. T., High temperature neutron diffraction study of the Al_2O_3–Y_2O_3 system. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2006. **26**(16): p. 3515-3524.

190. Li, M.-J., Wu, Y.-C., Yen, F.-S. and Huang, C.-Y., Influence of ionic mobility on the phase transformation route in $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) stoichiometry. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2011. **31**(12): p. 2099-2106.

191. Li, J.-G., Ikegami, T., Lee, J.-H. and Mori, T., Low-Temperature Fabrication of Transparent Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Ceramics without Additives. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2000. **83**(4): p. 961-963.

192. Bonneau, L., Design des matières premières poudres au regard des propriétés recherchées pour la céramique. *GFC - École « Céramiques Techniques », Porquerolles*, 2015.

193. Niesz, D. E., A Review of Ceramic Powder Compaction. *KONA Powder and Particle Journal,* 1996. **14**: p. 44-51.

194. Munir, Z. A., Quach, D. V. and Ohyanagi, M., Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2011. **94**(1): p. 1-19.

195. ASTM, *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. 2013.

196. Prakasam, M., Viraphong, O., Michau, D. and Largeteau, A., Critical parameters to obtain Yb^{3+} doped Lu_2O_3 and ZnO transparent ceramics. *Ceram. Int.,* 2014. **40**(1, Part B): p. 1859-1864.

197. Lange, F. F., Sinterability of Agglomerated Powders. *J. Am. Ceram. Soc.,* 1984. **67**(2): p. 83-89.

198. Lange, F. F., Densification of powder compacts: An unfinished story. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2008. **28**(7): p. 1509-1516.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

199. Krell, A. and Klimke, J., Effects of the Homogeneity of Particle Coordination on Solid-State Sintering of Transparent Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2006. **89**(6): p. 1985-1992.

200. Aman, Y., Garnier, V. and Djurado, E., Influence of green state processes on the sintering behaviour and the subsequent optical properties of spark plasma sintered alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2009. **29**(16): p. 3363-3370.

201. Lallemant, L., Fantozzi, G., Garnier, V. and Bonnefont, G., Transparent polycrystalline alumina obtained by SPS: Green bodies processing effect. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2012. **32**(11): p. 2909-2915.

202. Mouzon, J., Lindbäck, T. and Odén, M., Influence of Agglomeration on the Transparency of Yttria Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2008. **91**(10): p. 3380-3387.

203. Cuccu, A., Montinaro, S., Orrù, R., Cao, G., Bellucci, D., Sola, A. and Cannillo, V., Consolidation of different hydroxyapatite powders by SPS: Optimization of the sintering conditions and characterization of the obtained bulk products. *Ceram. Int.,* 2015. **41**(1, Part A): p. 725-736.

204. Lanfant, B., Elaboration et étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone. Thèse de doctorat d'universitéUniversité Paris Sud, 2014.

205. Tripodi, M. A., Puri, V. M., Manbeck, H. B. and Messing, G. L., Triaxial testing of dry, cohesive powder and its application to a modified Cam-clay constitutive model. *Powder Technol.,* 1994. **80**(1): p. 35-43.

206. Suebsuk, J., Horpibulsuk, S. and Liu, M. D., Modified Structured Cam Clay: A generalised critical state model for destructured, naturally structured and artificially structured clays. *Comput. Geotech.,* 2010. **37**: p. 956-968.

207. Navarro, V., Candel, M., Barenca, A., Yustres, A. and García, B., Optimisation procedure for choosing Cam clay parameters. *Comput. Geotech.,* 2007. **37**(7): p. 524-531.

208. Schwertz, M., Katz, A., Sorrel, E., Lemonnier, S., Barraud, E., Carradò, A., d'Astorg, S., Leriche, A., Nardin, M., Vallat, M.-F., and Kosior, F., Coupled Electro-Thermo-Mechanical Finite Element Modeling of the Spark Plasma Sintering Technique. *Metall. Mater. Trans. B,* 2015: p. 1-11.

209. Krell, A., Klimke, J. and Hutzler, T., Transparent compact ceramics: Inherent physical issues. *Opt. Mater.,* 2009. **31**(8): p. 1144-1150.

210. Whiffen, R. K., Antić, Ž., Milićević, B., Pošarac-Marković, M., Janaćković, D., Dramićanin, M. D., Brik, M. G., Steins, I. and Veljović, D., Polycrystalline $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_2O_3$:Eu^{3+} ceramics fabricated by Spark Plasma Sintering: Densification and microstructure development. *Ceram. Int.,* 2014. **40**(6): p. 8853-8862.

211. Morita, K., Kim, B.-N., Yoshida, H., Hiraga, K. and Sakka, Y., Spectroscopic study of the discoloration of transparent MgAl2O4 spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) processing. *Acta Mater.,* 2015. **84**: p. 9-19.

212. Morita, K., Kim, B.-N., Yoshida, H., Hiraga, K. and Sakka, Y., Influence of pre- and post-annealing on discoloration of $MgAl_2O_4$ spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS). *J. Eur. Ceram. Soc.,* En cours de publication.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

213. Bertrand, A., Carreaud, J., Delaizir, G., Duclère, J.-R., Colas, M., Cornette, J., Vandenhende, M., Couderc, V. and Thomas, P., A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS). *J. Am. Ceram. Soc.,* 2014. **97**(1): p. 163-172.

214. Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierning, G., Räthel, J. and Herrmann, M., Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments. *Adv. Eng. Mater.,* 2014. **16**(7): p. 830-849.

215. Wang, J., Zhang, J., Luo, D., Yang, H., Tang, D. and Kong, L. B., Densification and microstructural evolution of yttria transparent ceramics: The effect of ball milling conditions. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2015. **35**(3): p. 1011-1019.

216. Tsukuma, K., Transparent $MgAl_2O_4$ Spinel Ceramics Produced by HIP Post-Sintering. *J. Ceram. Soc. Jpn.,* 2006. **114**(1334): p. 802-806.

217. Liu, M., Wang, S. W., Tang, D. Y., Chen, L. D. and Ma, J., Fabrication and Microstructures of YAG Transparent Ceramics. *Science of Sintering,* 2008. **40**: p. 311-317.

218. Liu, B., Li, J., Ivanov, M., Liu, W., Liu, J., Xie, T., Zhuo, S., Pan, Y. and Guo, J., Solid-state reactive sintering of Nd:YAG transparent ceramics: The effect of Y_2O_3 powders pretreatment. *Opt. Mater.,* 2014. **36**(9): p. 1591-1597.

219. Suarez, M., Fernandez, A., Menendez, J. L. and Torrecillas, R., Transparent Yttrium Aluminium Garnet Obtained by Spark Plasma Sintering of Lyophilized Gels. *Journal of Nanomaterials,* 2009. **2009**: p. 5.

220. Attia, M. A. A., Garroni, S., Chiriu, D., Ricci, C., Delogu, F., Orrù, R. and Cao, G., X-ray induced color change on dense yttria samples obtained by spark plasma sintering. *Chem. Phys. Lett.,* 2015. **618**: p. 108-113.

221. Alaniz, J. E., Perez-Gutierrez, F. G., Aguilar, G. and Garay, J. E., Optical properties of transparent nanocrystalline yttria stabilized zirconia. *Opt. Mater.,* 2009. **32**(1): p. 62-68.

222. Fu, Y., Li, J., Liu, Y., Liu, L., Zhao, H. and Pan, Y., Effect of air annealing on the optical properties and laser performance of Nd:YAG transparent ceramics. *Opt. Mater. Express,* 2014. **4**(10): p. 2108-2115.

223. Lu, Z., Lu, T., Wei, N., Zhang, W., Ma, B., Qi, J., Guan, Y., Chen, X., Wu, H. and Zhao, Y., Effect of air annealing on the color center in Yb:$Y_3Al_5O_{12}$ transparent ceramics with MgO as sintering additive. *Opt. Mater.,* 2015. **47**: p. 292–296.

224. Zhang, W., Lu, T., Wei, N., Ma, B., Li, F., Lu, Z. and Qi, J., Effect of annealing on the optical properties of Nd:YAG transparent ceramics. *Opt. Mater.,* 2012. **34**(4): p. 685-690.

225. Varun, D. V., Transparent Ceramics: Magnesium Alumnate. Thèse de doctorat d'université : University of Kerla, 2008.

226. He, J., Li, X., Liu, S., Zhu, Q., Li, J.-G. and Sun, X., Effects of pre-treatment of starting powder with sulfuric acid on the fabrication of yttria transparent ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2015. **35**(8): p. 2369–2377.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

227. Zamir, S., The Influence of Cation Additives on Grain-Boundary Mobility in Yttrium Aluminum Garnet (YAG). *J. Am. Ceram. Soc.,* 2015. **98**(1): p. 324-330.

228. Zhang, H. B., Kim, B. N., Morita, K., Yoshida, H., Lim, J. H. and Hiraga, K., Optimization of high-pressure sintering of transparent zirconia with nano-sized grains. *J. Alloys Compd.,* 2010. **508**(1): p. 196-199.

229. Zhang, H., Kim, B.-N., Morita, K., Yoshida, H., Hiraga, K. and Sakka, Y., Fabrication of Transparent Yttria by High-Pressure Spark Plasma Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2011. **94**(10): p. 3206-3210.

230. Benameur, N., Elaboration et caractérisations d'un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infrarouge. Thèse de doctorat d'université : Université des Sciences et Technologies de Lille, 2009.

231. Lukowiak, A., Wiglusz, R. J., Maczka, M., Gluchowski, P. and Strek, W., IR and Raman spectroscopy study of YAG nanoceramics. *Chem. Phys. Lett.,* 2010. **494**(4–6): p. 279-283.

232. Palmero, P., Bonelli, B., Fantozzi, G., Spina, G., Bonnefont, G., Montanaro, L. and Chevalier, J., Surface and mechanical properties of transparent polycrystalline YAG fabricated by SPS. *Mater. Res. Bull.,* 2013. **48**(7): p. 2589-2597.

233. Wang, Y., Alsmeyer, D. C. and McCreery, R. L., Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chem. Mater.,* 1990. **2**(5): p. 557-563.

234. Loridant, S., Bases de la spectroscopie Raman I. *Ecole thématique "Raman, Surfaces, Interfaces : Applications à la catalyse, la corrosion et l'électrochimie", Autrans*, 2011.

235. Chen, Y. F., Lim, P. K., Lim, S. J., Yang, Y. J., Hu, L. J., Chiang, H. P. and Tse, W. S., Raman scattering investigation of Yb:YAG crystals grown by the Czochralski method. *Journal of Raman Spectroscopy,* 2003. **34**(11): p. 882-885.

236. Muliuoliene, I., Mathur, S., Jasaitis, D., Shen, H., Sivakov, V., Rapalaviciute, R., Beganskiene, A. and Kareiva, A., Evidence of the formation of mixed-metal garnets via sol–gel synthesis. *Opt. Mater.,* 2003. **22**(3): p. 241-250.

237. Gong, H., Tang, D.-Y., Huang, H. and Ma, J., Agglomeration Control of Nd:YAG Nanoparticles Via Freeze Drying for Transparent Nd:YAG Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2009. **92**(4): p. 812-817.

238. Maragó, O. M., Bonaccorso, F., Saija, R., Privitera, G., Gucciardi, P. G., Iatì, M. A., Calogero, G., Jones, P. H., Borghese, F., Denti, P., Nicolosi, V., and Ferrari, A. C., Brownian Motion of Graphene. *ACS Nano,* 2010. **4**(12): p. 7515-7523.

239. Langer, J., Hoffmann, M. J. and Guillon, O., Electric Field-Assisted Sintering in Comparison with the Hot Pressing of Yttria-Stabilized Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2011. **94**(1): p. 24-31.

240. Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., and Geim A. K., The Raman Fingerprint of Graphene. *Phys. Rev. Lett.,* 2006. **97**.

241. Hart, P. E. and Pask, J. A., Effect of LiF on Creep of MgO. *J. Am. Ceram. Soc.,* 1971. **54**(6): p. 315-316.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

242. Majima K., N. N., Watanabe M., Katsuyama S., Nagai H., Effect of LiF addition on the preparation of Y_2O_3 by the vacuum hot pressing method. *J. Alloys Compd.,* 1993. **193**(1): p. 280-282.

243. Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics - 89th Edition*. CRC Press, 2008-2009.

244. Gilde, G., Patel, P., Patterson, P., Blodgett, D., Duncan, D. and Hahn, D., Evaluation of Hot Pressing and Hot Isostastic Pressing Parameters on the Optical Properties of Spinel. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2005. **88**(10): p. 2747-2751.

245. Gritsyna, V. T., Kazarinov, Y. G., Moskvitin, A. O. and Reimanis, I. E., Point Defects in Magnesium Aluminates Spinel Ceramics Doped with Lithium Fluoride. *Acta Phys. Pol., A,* 2010. **117**: p. 161-165.

246. Yang, M., Sui, Y., Wang, S., Wang, X., Sheng, Y., Zhang, Z., Lü, T. and Liu, W., Enhancement of upconversion emission in $Y_3Al_5O_{12}$:Er^{3+} induced by Li^+ doping at interstitial sites. *Chem. Phys. Lett.,* 2010. **492**(1–3): p. 40-43.

247. Chen, G. Y., Liu, H. C., Somesfalean, G., Sheng, Y. Q., Liang, H. J., Zhang, Z. G., Sun, Q. and Wang, F. P., Enhancement of the upconversion radiation in Y_2O_3:Er^{3+} nanocrystals by codoping with Li^+ ions. *Appl. Phys. Lett.,* 2008. **92**(11): p. 113114.

248. Reimanis, I. E., Rozenburg, K., Kleebe, H.-J. and Cook, R. L., Fabrication of transparent spinel: the role of impurities. 5786, *Window and Dome Technologies and Materials IX, Proceedings of SPIE*, 2005.

249. Kassas A., Bernard J., Lelievre C., Houivet D. and Hamieh T., Sintering Study of Ceramic Material Based on Magnesium Titanate in Presence of Lithium Fluoride Additives. *J. Mater. Sci. Eng. A,* 2012. **2**(7): p. 550-559.

250. Villalobos, G., Sanghera, J., Bayya, S. and Aggarwal, I., Magnesium aluminate transparent ceramic having low scattering and absorption loss*. US20060217260 A1*, 2006.

251. https://www.americanelements.com/lithium-sulfate-10377-48-7, *consulté le 12/01/2016.*

252. Villalobos, G. R., Sanghera, J. S. and Aggarwal, I. D., Degradation of Magnesium Aluminum Spinel by Lithium Fluoride Sintering Aid. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2005. **88**(5): p. 1321-1322.

253. Esposito, L., Piancastelli, A. and Martelli, S., Production and characterization of transparent MgAl2O4 prepared by hot pressing. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2013. **33**(4): p. 737-747.

254. Perry, D. L., *Handbook of Inorganic Compounds, Second Edition*. CRC Press, 2011.

255. http://www.sputtertargets.net/Public/docx/aluminum-fluoride-msds.docx., *consulté le 18/02/2016.*

256. https://www.americanelements.com/aluminum-sulfide-1302-81-4, *consulté le 18/02/2016.*

257. https://www.americanelements.com/yttrium-fluoride-13709-49-4, *consulté le 13/01/2016.*

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL

258. https://www.americanelements.com/magnesium-fluoride-window-7783-40-6, *consulté le 13/01/2016.*

259. Chen, T. C., Qian, M. and Stoebe, T. G., An electron energy loss spectroscopy (EELS) study of thermal effects in LiF:Mg,Cu,P phosphors. *J. Phys.: Condens. Matter,* 1999. **11**(29): p. L341-L347.

260. Sanghera, J., Villalobos, G., Kim, W., Bayya, S., Sadowski, B. and Aggarwal, I., Hot-pressed transparent ceramics and ceramic lasers*. US8277878 B2*, 2012.

261. Eichhorn, M., Thermal lens effects in an Er^{3+}:YAG laser with crystalline fiber geometry. *Appl. Phys. B,* 2008. **94**(3): p. 451-457.

262. Rubat du Merac, M., The role of impurities, LiF, and processing on the sintering, microstructure, and optical properties of transparent polycrystalline magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel. Thèse de doctorat d'universitéColorado School of Mines, 2014.

263. Zhou, J., Zhang, W., Wang, L., Shen, Y., Li, J., Liu, W., Jiang, B., Kou, H., Shi, Y. and Pan, Y., Fabrication, microstructure and optical properties of polycrystalline Er^{3+}:$Y_3Al_5O_{12}$ ceramics. *Ceram. Int.,* 2011. **37**(1): p. 119-125.

264. Qin, X., Yang, H., Zhou, G., Luo, D., Yang, Y., Zhang, J., Wang, S., Ma, J. and Tang, D., Fabrication and properties of highly transparent Er:YAG ceramics. *Opt. Mater.,* 2012. **34**(6): p. 973-976.

265. Qin, X., Yang, H., Shen, D., Chen, H., Zhou, G., Luo, D., Zhang, J., Wang, S., Ma, J. and Tang, D., Fabrication and Optical Properties of Highly Transparent Er:YAG Polycrystalline Ceramics for Eye-Safe Solid-State Lasers. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.,* 2013. **10**(1): p. 123-128.

266. Cavalli, E., Esposito, L., Hostaša, J. and Pedroni, M., Synthesis and optical spectroscopy of transparent YAG ceramics activated with Er^{3+}. *J. Eur. Ceram. Soc.,* 2013. **33**(8): p. 1425-1434.

267. Liu, J., Liu, Q., Li, J., Ivanov, M., Ba, X., Yuan, Y., Lin, L., Chen, M., Liu, W., Kou, H., Shi, Y., Chen, H., Pan, Y., Cheng, X., and Guo, J., Influence of doping concentration on microstructure evolution and sintering kinetics of Er:YAG transparent ceramics. *Opt. Mater.,* 2014. **37**: p. 706-713.

268. Li, J., Zhou, J., Pan, Y., Liu, W., Zhang, W., Guo, J., Chen, H., Shen, D., Yang, X. and Zhao, T., Solid-State Reactive Sintering and Optical Characteristics of Transparent Er:YAG Laser Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2012. **95**(3): p. 1029-1032.

269. Morita, K., Kim, B.-N., Yoshida, H., Hiraga, K. and Sakka, Y., Influence of Spark Plasma Sintering (SPS) Conditions on Transmission of $MgAl_2O_4$ Spinel. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2015. **98**(2): p. 378-385.

270. Zelmon, D. E., Small, D. L. and Page, R., Refractive-index measurements of undoped yttrium aluminum garnet from 0.4 to 5.0 μm. *Appl. Opt.,* 1998. **37**(21): p. 4933-4935.

271. Sokol, M., Kalabukhov, S., Kasiyan, V., Dariel, M. P. and Frage, N., Functional Properties of Nd:YAG Polycrystalline Ceramics Processed by High-Pressure Spark Plasma Sintering (HPSPS). *J. Am. Ceram. Soc.,* En cours de publication.

Toute reproduction ou diffusion interdite sans autorisation de l'ISL