

Université de Limoges
ED 653 - Sciences et Ingénierie (SI)
Institut de recherche sur les céramiques CNRS IRCER UMR 7315

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Matériaux céramiques et traitement de surface

Présentée et soutenue par
Florian Delaunay

Le 16 décembre 2024

**Élaboration de céramiques transparentes d'oxydes de
terres rares pour l'optique :**
**Étude de nouveaux additifs de frittage à base de fluor et
synthèse de nanopoudres par réacteur continu**

Thèse co-dirigée par Alexandre Maître et Rémy Boulesteix

JURY :

Président du jury

Mme Sophie Guillemet-Fritsch, Directrice de Recherche CNRS, CIRIMAT, Université Paul Sabatier Toulouse III.

Rapporteurs

Mme Marie Colmont, Maîtresse de Conférences, UCCS, Institut centrale Lille.
M Alexandre Allemand, Ingénieur Chercheur, CESTA, CEA Le Barp.

Examineurs

M Vincent Couderc, Directeur de Recherche CNRS, XLIM, Université de Limoges.
M Rémy Boulesteix, Maître de Conférences, IRCER, Université de Limoges.
M Alexandre Maître, Professeur des Universités, IRCER, Université de Limoges.

Invités

M Pierre Bonnet, Maître de Conférences, ICCF, Université de Clermont Auvergne.

À ma famille, celle que j'ai eu la chance d'avoir et celle que j'ai choisi.

On ne fait jamais attention à ce qui a été fait ; on ne voit que ce qui reste à faire
Marie Curie

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) à Limoges. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Philippe Thomas, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur de l'IRCER, pour m'avoir accueilli dans ses locaux.

Je remercie également Madame Sophie Guillemet-Fritsch, Directrice de Recherche au CNRS, d'avoir accepté de présider mon jury. Mes remerciements vont aussi à Madame Marie Colmont, Maîtresse de Conférences, UCCS, Institut centrale Lille, et à Monsieur Alexandre Allemand, Ingénieur Chercheur, CESTA, CEA Le Barp pour avoir lu attentivement mon manuscrit et en avoir fait le rapport.

Je souhaite remercier Messieurs Alexandre Maître et Rémy Boulesteix, respectivement Professeur des Universités et Maître de conférences à l'Université de Limoges, de m'avoir accompagné tout au long de ces années de thèse. Merci d'avoir su vous rendre disponible quand j'en avais besoin, de m'avoir soutenu et d'avoir partagé vos connaissances scientifiques. Apprendre à vos côtés a été pour moi une expérience inestimable que ce soit d'un point de vue personnel et professionnel.

Je remercie également Madame Véronique Jubera, Professeure des Universités à l'Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (Université de Bordeaux), Monsieur Pavel Loiko, Chargé de recherche au Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (Université de Caen), Messieurs Pierre Bonnet, Maître de conférence, Nicolas Bâtisse, Maître de conférences, Marc Dubois, Professeur des Universités, à Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, pour vos apports sur les différentes thématiques de ces travaux de thèse.

Dans le cadre de mes vacances réalisées à L'ENSIL-ENSCI, je souhaite remercier Madame Gaël Delaizir, Professeur des Universités et Gisèle Lecomte-nana, Maître de conférences, d'avoir accepté d'être mes responsables pédagogiques, leurs bonnes humeurs et leur soutien.

Je remercie aussi tous mes amis du laboratoire qui ont su me soutenir et m'ont permis de changer d'air quand les choses n'allaient pas. Je pense notamment à Paul, Antoine, Dylan, Tom, Louis, Dorian, Emma, Alice, Nathan, Mathieu, Anis, Marion, Hatim, Mickaël, les Maximes, Delphine, Aya et Clément car c'est en grande partie grâce à vous que j'ai pu arriver au bout.

Je remercie aussi tous les amis que j'ai pu me faire au cours de mes études qui me suivent depuis un certain temps maintenant. Je pense dans un premier temps à mes camarades de l'ENSIL-ENSCI et notamment mes camarades de promo Nicolas, Sarah et Tits. Par la suite aux incroyables membres de la famille de l'ambiance Juju la best, la diva et son style incomparable, fanto et le basic fit disparu, les deux saloperies de fillot du sheitan et leur sandwich raclette, soso, les winx, chachou, sachoe, mon chasseur de monstre préféré joujou le moufescroc, dani dan, la captain, lola, Boubou (voleur) et les petits nouveaux. Un gros bisou aux rouges. Les frérots de la prépa, le bloc'h et le porte de la bâtiment, le bachelard et ses appels conceptuels, la réolonade et sa conduite, le burn's meilleur coloc, la sista capu, le hakan sauvage et morgan le fourbe. Les potes de très longues dates, Blondel mon pote de

plus longue durée, Thibault la saloperie de corse, Eon le croate fou, Arthur mon père Noël préféré et Maxime traître à la patrie.

Je vais achever mes remerciements par ma famille. Ma mère, mon frère, mes grands-parents, mes oncles et mes cousines qui ont su être un soutien indéfectible tout au long de ma vie et qui sans eux je ne serais jamais arrivé là où j'en suis aujourd'hui.

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des matières

Introduction générale.....	21
Chapitre I. Etat de l'art.....	23
I.1. Introduction.....	24
I.2. Les céramiques transparentes pour l'optique.....	24
I.2.1. Historique.....	24
I.2.2. Applications optiques.....	25
I.2.2.1. Scintillateurs.....	25
I.2.2.2. Lasers solides.....	26
I.2.2.2.1. Amplificateurs de lasers solides.....	26
I.2.2.2.2. Absorbants saturables.....	27
I.2.2.2.3. Composants magnéto-optiques.....	28
I.3. Caractéristiques physico-chimiques des céramiques transparentes.....	29
I.3.1. Généralités.....	29
I.3.2. Les grenats de terres rares.....	30
I.3.3. Les sesquioxydes de terres rares.....	31
I.3.4. Relation entre transparence et microstructure des céramiques.....	32
I.3.4.1. Notion de transparence.....	32
I.3.4.2. Conditions microstructurales à la transparence.....	33
I.3.4.2.1. La rugosité de surface.....	34
I.3.4.2.2. Joints de grains.....	34
I.3.4.2.3. La porosité.....	34
I.3.4.2.4. Les inclusions solides.....	35
I.4. Procédés d'élaboration des céramiques transparentes.....	36
I.4.1. Synthèse chimique des poudres.....	37
I.4.1.1. Le procédé d'ablation laser.....	37
I.4.1.2. Le procédé par voie sol-gel.....	37
I.4.1.3. Le procédé de spray-pyrolyse ou pyrolyse laser.....	37
I.4.1.4. La synthèse hydrothermale.....	38
I.4.1.5. La réaction en phase solide.....	39
I.4.1.6. Précipitation en voie liquide.....	39
I.4.2. Procédés de mise en forme.....	40
I.4.2.1. Mise en forme en voie sèche.....	40
I.4.2.2. Mise en forme en voie liquide.....	41
I.4.2.3. Mise en forme par fabrication additive.....	42
I.4.3. Procédés de frittage.....	44
I.4.3.1. Généralités.....	44
I.4.3.2. Aspects fondamentaux.....	45
I.4.3.2.1. Les différents stades du frittage.....	45
I.4.3.2.2. Mécanismes de densification et de grossissement granulaire.....	47
I.4.4. Méthodes de frittage des céramiques transparentes.....	50
I.4.4.1. Application d'une charge au cours du frittage.....	50
I.4.4.1.1. Pressage à chaud (HP) et Spark Plasma Sintering (SPS).....	51
I.4.4.1.2. Pressage isostatique à chaud (HIP).....	52
I.4.4.2. Utilisation d'additifs de frittage.....	54
I.4.4.2.1. Frittage en phase solide.....	54

I.4.4.2.2. Frittage en phase liquide	55
I.4.4.2.3. Cas des additifs fluorés	57
I.5. Conclusion et démarche scientifique.....	58
Chapitre II. Influence du fluor et de ses dérivés sur le frittage de sesquioxydes de terres rares	61
II.1. Introduction	62
II.2. Etat de l'art : frittage des sesquioxydes de terres rares en présence ou non de fluor	62
II.2.1. Frittage naturel des sesquioxydes de terres rares	63
II.2.2. Frittage sous charge	64
II.2.3. Frittage en présence d'additifs fluorés	64
II.2.4. Réactivité du système TR-O-F.....	65
II.3. Etude du comportement au frittage naturel sous air de Y_2O_3 et Lu_2O_3 purs.....	67
II.3.1. Caractérisations physico-chimiques des poudres	67
II.3.2. Analyses dilatométriques.....	69
II.3.3. Evolution microstructurale au cours du frittage	71
II.4. Influence de l'ajout de composés fluorés sur le frittage naturel sous air de Y_2O_3	73
II.4.1. Choix de l'additif fluoré	73
II.4.2. Etude de la réactivité en température du composé YF_3	76
II.4.3. Etude du comportement au frittage de Y_2O_3 en présence de YF_3	79
II.4.3.1. Evolution microstructurale	80
II.4.3.2. Analyses par MET	83
II.4.3.3. Analyses par DRX.....	85
II.4.3.4. Conclusions	87
II.5. Elaboration de céramiques transparentes à base de Y_2O_3 et Lu_2O_3 par frittage sous charge.....	88
II.5.1. Etude du frittage SPS de $Ho:Y_2O_3$ pur ou dopé par YF_3	88
II.5.1.1. Protocole expérimental	88
II.5.1.2. Comportement au frittage SPS et évolution microstructurale	89
II.5.1.3. Analyses par spectroscopie UV-Vis-NIR	93
II.5.1.4. Analyses des frittés par RMN du fluor	94
II.5.2. Frittage par post-HIP de $Ho:Y_2O_3$ pur ou dopé par YF_3	96
II.5.2.1. Protocole.....	96
II.5.2.2. Résultats	96
II.5.3. Elaboration de céramiques transparentes de $Ho:Lu_2O_3$	97
II.5.3.1. Frittage par SPS de $Ho:Lu_2O_3$ pur ou dopé par YF_3	97
II.5.3.2. Frittage par post-HIP de $Ho:Lu_2O_3$ pur ou dopé par YF_3	101
II.5.4. Etude des propriétés optiques des céramiques de $Ho:Y_2O_3$	102
II.5.4.1. Analyses par photoluminescence Visible-IR.....	102
II.5.4.2. Mesure du coefficient d'absorption	103
II.5.4.3. Durée de vie de fluorescence dans le domaine du moyen IR.....	104
II.5.5. Conclusions.....	106
II.6. Etude du frittage SPS de Lu_2O_3 traité par fluoration directe.....	107
II.6.1. Fluoration en phase gaz/plasma des poudres de Lu_2O_3	107
II.6.2. Caractéristiques des poudres de Lu_2O_3 après fluoration « gaz » ou « plasma »	107
II.6.3. Comportement au frittage des poudres de Lu_2O_3 après fluoration	109
II.7. Conclusions	113
Chapitre III. Synthèse de nanopoudres de YAG en voie liquide	115

III.1. Introduction	116
III.2. Procédés de synthèse des poudres en voie liquide et mécanismes associés	118
III.2.1. Mécanismes de précipitation	118
III.2.1.1. La solubilisation et l'olation.....	119
III.2.1.2. La nucléation.....	120
III.2.1.3. La croissance.....	120
III.2.1.4. La maturation	121
III.2.2. Traitement du précipité	122
III.2.2.1. Lavage et séchage des précipités	122
III.2.2.2. Calcination des poudres.....	123
III.2.3. Réacteur de synthèse de poudre en voie liquide	124
III.2.3.1. Réacteur « Batch »	124
III.2.3.2. Réacteurs continus	124
III.2.4. Bilan et démarche.....	126
III.3. Synthèse de nanopoudres par coprecipitation inverse en réacteur batch.....	126
III.3.1. Synthèse du précurseur de YAG	126
III.3.1.1. Mode opératoire	126
III.3.1.2. Rendement de précipitation et analyses du précipité	127
III.3.1.3. Décomposition thermique du précipité	129
III.3.1.4. Conclusions	131
III.3.2. Influence des paramètres de synthèse	132
III.3.2.1. Influence de la concentration en ions métalliques	132
III.3.2.2. Influence de la nature chimique du contre-ion	134
III.3.3. Influence de la température de synthèse	135
III.3.4. Influence de la nature chimique de l'agent précipitant	138
III.3.4.1. Etude du processus de précipitation	139
III.3.4.2. Etude de la calcination des précurseurs.....	141
III.3.5. Influence de l'humidité sur la calcination des précurseurs	146
III.3.6. Conclusions sur la coprecipitation en réacteur batch	147
III.4. Synthèse du YAG avec un réacteur piston.....	148
III.4.1. Mode opératoire	148
III.4.2. Caractérisations physico-chimiques des précipités.....	149
III.4.3. Comportement thermique des précurseurs.....	152
III.4.4. Effet du temps de maturation.....	155
III.4.5. Conclusions.....	156
III.5. Comportement au frittage des poudres synthétisées.....	157
III.5.1. Analyse dilatométrique sous vide	157
III.5.2. Analyses microstructurales.....	159
III.5.3. Comportement au frittage sous charge.....	160
III.6. Conclusions	162
Conclusion générale.....	163
Références bibliographiques	165
Annexe 1 : Matériels et méthodes	183
IV.1. Protocole de mesure de pertes au feu	184
IV.2. Protocole de broyage et de freeze-granulation de la poudre de Lu ₂ O ₃	184
IV.3. Détermination du débit des pompes du réacteur continu.	186
IV.4. Détermination du volume d'agent précipitant nécessaire	186

IV.5. Analyses structurales par diffraction des rayons X.....	187
IV.6. Mesure de surface spécifique	188
IV.7. Granulométrie laser	188
IV.8. Poussée d'Archimède.....	189
IV.9. Analyses Microscopiques	190
IV.9.1. Microscopie électronique à balayage	190
IV.9.2. Calcul de taille de grains	190
IV.9.3. Microscopie électronique en transmission.....	191
IV.10. Spectroscopie FTIR.....	192
IV.11. Analyses thermiques	192
IV.11.1. Analyses dilatométrique	192
IV.11.2. Analyses ATD/ATG	193
IV.12. Matériel utilisé.....	194
Annexe 2 : Données brutes	195
V.1. Analyse XPS de la poudre de Lu ₂ O ₃ après fluoration plasma et gaz.....	196
V.2. Indexation du cliché de diffraction des électrons (SAED).....	198

Table des illustrations

Figure 1 : Première céramique transparente de Lucalox à base d'alumine [1].	24
Figure 2 : Schéma de principe d'un détecteur à scintillation [12].	26
Figure 3 : Schéma d'une cavité laser.	26
Figure 4 : Schéma de principe de la création d'une impulsion dans un laser Q-switch [40].	28
Figure 5 : Spectres de sections efficaces d'absorption des cristaux dopés par les ions de transition les plus utilisés comme absorbants saturables [38].	28
Figure 6 : Représentation de l'effet Faraday : rotation d'une polarisation rectiligne [41].	29
Figure 7 : Unité asymétrique de la structure grenat du YAG [57].	31
Figure 8 : Coupe isopléthe Al_2O_3 - Y_2O_3 dans le diagramme de phase ternaire Al-Y-O [58].	31
Figure 9 : Structure bixbyite de Lu_2O_3 [22].	32
Figure 10 : Echantillons d'alumine translucide (à gauche) et transparent (à droite)	33
Figure 11 : Représentation des pertes de transmission optique provoquées par les défauts microstructuraux dans les céramiques polycristallines [60].	33
Figure 12 : Résultats de calcul de RIT par la théorie de Mie pour une céramique de YAG en fonction des caractéristiques de la porosité résiduelle [62].	34
Figure 13 : RIT par la méthode VDH pour une matrice de YAG contenant différentes fractions volumiques f_v de phase secondaire d'alumine sous forme d'inclusions sphériques	35
Figure 14 : Modèle d'évolution de la microstructure pour la densification de différents types de pores : (A) compact granulaire, (B) et (C) Densification des pores de taille plus petite (type 1 et 2) à basse température, (D) densification des pores plus grands (type 3) à haute température [62].	36
Figure 15 : schéma du mécanisme du procédé de spray pyrolyse [77].	38
Figure 16 : Schéma de montage d'un procédé de synthèse hydrothermale conventionnel (A) et assisté par micro-onde (B) [73].	38
Figure 17 : Micrographies MEB de poudre de $Eu:Y_2O_3$ synthétisée par coprecipitation inverse à différentes températures : température ambiante (A) et à 80°C (B) [89].	39
Figure 18 : Exemples de céramiques transparentes obtenues par pressage uniaxial [92,93].	40
Figure 19 : Pièces crues et frittées mises en forme par coulage sous pression (a)	42
Figure 20 Exemples de céramiques transparentes de $MgAl_2O_4$ obtenues par stéréolithographie (a) et de $Er:YAG$ par robocasting sous éclairage naturel (b) et sous UV (c) [99,101]	43
Figure 21 : Céramiques transparentes de $Yb:YAG/Lu:YAG$ obtenues par impression jet d'encre avec un guide d'onde riche en ytterbium (A) et avec un dopage hémisphérique (B) [103,104].	44

Figure 22 : Exemple d'échantillons cru de YAG:Ho puis totalement dense après traitement thermique de frittage et polissage [106].	44
Figure 23 : Les différents types de frittage [105].	45
Figure 24 : Différentes évolutions morphologiques possibles lors du traitement thermique d'un compact granulaire [105].	46
Figure 25 : Evolution schématique de la densité relative	46
Figure 26 : Représentation des différents chemins de diffusion lors du frittage naturel. Les flèches rouges symbolisent les mécanismes densifiants et les flèches noires les non densifiants.	47
Figure 27 : Evolution d'un couple pore/joint de grains lors du frittage naturel du YAG. Le pore passe d'une position intergranulaire (a) à une position intragranulaire (c) à la suite de la séparation due à une mobilité du joint de grains plus importante (b) [109].	49
Figure 28 : Micrographies MEB mettant en évidence l'évolution de la microstructure de céramiques de Nd:YAG après frittage pendant 5 h aux températures de : 1580°C (a), 1630°C (b), 1680°C (c) et 1730°C (d) [109].	49
Figure 29 : Micrographie MEB d'un échantillon d'alumine dopé yttrine et silice présentant un grossissement anormal de grains à la suite d'une séparation pore/joint de grain [117].	50
Figure 30 : Représentation schématique de l'enceinte de frittage HP (mode de chauffage en bleu) ou SPS (mode de chauffage en orange) [106].	51
Figure 31 : Micrographies MEB et photographies associées de céramiques de Nd :YAG fabriquées par frittage naturel et frittage SPS [62].	51
Figure 32 : Photographies d'échantillons de Ho:Lu ₂ O ₃ frittés par SPS contaminés au carbone (A) et réoxydé à 975°C pendant 45 h (B) [106].	52
Figure 33 : Représentation schématique du montage de « post-HIP ».	53
Figure 34 : Micrographies MEB et photographies correspondantes de céramiques de Nd :YAG fabriquées par frittage naturel (1) et post-HIP (2) [62].	53
Figure 35 : Trajectoires de frittage de Nd:YAG avec différents taux de silice [113].	56
Figure 36 : Echantillons de MgAl ₂ O ₄ frittés par SPS à 1100°C avec différents additifs de frittage de type halogénure alcalin [141].	58
Figure 37 : Echantillons de Yb:Y ₂ O ₃ transparents frittés à 1600 °C par HP et préparés avec et sans LiF comme additifs de frittage [166].	64
Figure 38 : Micrographies MEB montrant la microstructure de céramiques de Nd:Lu ₂ O ₃ préparées par SPS avec : 0% (a), 0,5% (b), 1% (c) et 2% (d) massique de LiF comme additif de frittage [142].	65
Figure 39 : Diagramme de phases calculé de la coupe isoplèthe Y ₂ O ₃ -YF ₃ .	66
Figure 40 : Diffractogrammes de RX des poudres de Y ₂ O ₃ et de Lu ₂ O ₃ avant broyage.	68
Figure 41 : Micrographies MET de la poudre de Y ₂ O ₃ (A), MEB de la poudre de Lu ₂ O ₃ avant broyage (B), MEB (C) et MET (D) de la poudre de Lu ₂ O ₃ après broyage.	69
Figure 42 : Analyses dilatométriques anisothermes sous air de compacts granulaires	70

Figure 43 : Micrographies MEB des microstructures des échantillons d'yttrine après frittage sous air à 1500 °C et 1700 °C pendant 1 h.	72
Figure 44 : Trajectoire de frittage d'un échantillon d'yttrine fritté sous air.	72
Figure 45 : Micrographies MEB des poudres de YF ₃ (A), Li ₂ SiF ₆ (B) et Na ₃ AlF ₆ (C).	73
Figure 46 : Micrographies MEB des échantillons frittés à 1700 °C pendant 1 h en fonction de l'additif de frittage utilisé : pur (A), YF ₃ (B), Li ₂ SiF ₆ (C), Na ₃ AlF ₆ (D) et son analyse EDS (E).	75
Figure 47 : Courbes ATG de la décomposition de Y(CF ₃ COO) ₃	77
Figure 48 : Diffractogramme des rayons X d'une pastille de YF ₃ après traitement thermique à 1400 °C pendant 5 h sous air dans un creuset en alumine.	78
Figure 49 : Analyse ATG/DSC anisotherme couplée spectrométrie de masse de YF ₃ sous hélium.	78
Figure 50 : Analyses dilatométriques sous air de céramiques d'yttrine pure	80
Figure 51 : Micrographies MEB des échantillons d'yttrine frittés pendant 1 h à 1500 °C et à 1700 °C pour différents taux de YF ₃ : aucun additif (A : 1500 °C ; B : 1700 °C),	81
Figure 52 : Evolution de la taille de grains en fonction de la température et du taux de dopage en YF ₃ des échantillons frittés sous air pendant 1 h.	81
Figure 53 : Evolution de la densité relative en fonction de la température et du taux de dopage en YF ₃ des échantillons frittés sous air pendant 1 h.	82
Figure 54 : Trajectoires de frittage de Y ₂ O ₃ en fonction du taux de dopage en YF ₃ . Les échantillons ont été frittés sous air pendant 1 h à différentes températures avec en noir la zone de séparation pore/joint de grains.	83
Figure 55 : Micrographies MET d'échantillons de Y ₂ O ₃ contenant 4500 ppm YF ₃ et frittés sous air à 1400 °C pendant 1 heure (A) ; les clichés de diffraction des électrons correspondant aux zones 1 (B) et 2 (C).	84
Figure 56 : Indexation du cliché de diffraction électronique de la Figure 55D, indexé pour Y ₂ O ₃ (A), Y ₆ O ₅ F ₈ (B), Y ₇ O ₆ F ₈ (C) et la superposition des phases détectées (D).	85
Figure 57 : Micrographies MET d'échantillons de Y ₂ O ₃ avec 4500 ppm YF ₃ frittés sous air à 1700 °C pendant 1 h (A) avec le cliché de diffraction des électrons correspondant (B)	85
Figure 58 : Diffractogrammes des rayons X complets des échantillons de Y ₂ O ₃ contenant 0, 0,45 et 1 % de YF ₃ après traitement thermique à 1700 °C pendant 1h sous air.	86
Figure 59 : Diffractogrammes des rayons X concentrés sur le pic de diffraction de plus haute intensité des échantillons de Y ₂ O ₃ contenant 0, 0,45 et 1 % de YF ₃ après traitement thermique à 1700 °C pendant 1 h sous air.	86
Figure 60 : Cycle thermique utilisé dans l'étude du comportement au frittage SPS des poudres de sesquioxides de terres rares.	89
Figure 61 : Courbes dilatométrique SPS en fonction du temps lors du frittage de Y ₂ O ₃ en présence de YF ₃ ou non.	90
Figure 62 : Courbes dilatométrique SPS en fonction de la température lors du frittage de Y ₂ O ₃ en présence de YF ₃ ou non.	91

Figure 63 : Photographies des échantillons SPS avant et après réoxydation de Y_2O_3 pure (A et B) et en présence de 4500 ppm de YF_3 (C et D).....	91
Figure 64 : Photographies des échantillons SPS avant et après réoxydation de $Ho:Y_2O_3$ pure (A et B) et en présence de 4500 ppm de YF_3 (C et D).	92
Figure 65 : Micrographies MEB des échantillons frittés SPS de Y_2O_3 (A), $Ho:Y_2O_3$ (B), Y_2O_3 avec 4500 ppm de YF_3 (C) et $Ho:Y_2O_3$ avec 4500 ppm de YF_3 (D) après réoxydation.	92
Figure 66 : Courbes de transmission des échantillons de $Ho:Y_2O_3$ en présence ou non de YF_3 avant et après réoxydation sur la gamme de longueur d'onde 0,5 – 2,5 μm	94
Figure 67 : Courbes de transmission des échantillons de $Ho:Y_2O_3$ en présence ou non de YF_3 avant et après réoxydation sur la gamme de longueur d'onde 2 – 3 μm	94
Figure 68 : Spectres RMN du fluor 19 pour les échantillons frittés SPS avec 4500 ppm de YF_3 avant et après réoxydation (avec lissage).	95
Figure 69 : Photographies des échantillons de Y_2O_3 et $Ho:Y_2O_3$ pur (respectivement A et B) et en présence de 4500 ppm de YF_3 (respectivement C et D) après post-HIP.....	96
Figure 70 : Micrographies MEB des échantillons frittés post-HIP de Y_2O_3 (A), $Ho:Y_2O_3$ (B), Y_2O_3 avec 4500 ppm de YF_3 (C) et $Ho:Y_2O_3$ avec 4500 ppm de YF_3 (D).	97
Figure 71 : Courbes dilatométrique SPS en fonction du temps lors du frittage de Lu_2O_3 en présence de YF_3 ou non.	98
Figure 72 : Courbes dilatométrique SPS en fonction de la température lors du frittage de Lu_2O_3 en présence de YF_3 ou non.	98
Figure 73 : Photographies des échantillons SPS avant et après réoxydation de Lu_2O_3 pur (A et B) et en présence de 4500 ppm de YF_3 (C et D).....	99
Figure 74 : Photographies des échantillons SPS avant et après réoxydation de $Ho:Lu_2O_3$ pur (A et B) et en présence de 4500 ppm de YF_3 (C et D).	99
Figure 75 : Micrographies MEB des échantillons frittés SPS de Lu_2O_3 (A), $Ho:Lu_2O_3$ (B), Lu_2O_3 avec 4500 ppm de YF_3 (C) et $Ho:Lu_2O_3$ avec 4500 ppm de YF_3 (D) après réoxydation.	100
Figure 76 : Courbes de transmission des échantillons de $Ho:Lu_2O_3$ en présence ou non de YF_3	100
Figure 77 : Photographies des échantillons de Lu_2O_3 et $Ho:Lu_2O_3$ pur (respectivement A et B) et en présence de 4500 ppm de YF_3 (respectivement C et D) après post-HIP.....	101
Figure 78 : Micrographies MEB des échantillons après post frittage HIP d'échantillons de Lu_2O_3 (A), $Ho:Lu_2O_3$ (B), Lu_2O_3 avec 4500 ppm de YF_3 (C) et $Ho:Lu_2O_3$ avec 4500 ppm de YF_3 (D) après réoxydation.	101
Figure 79 : Schéma énergétique de l'ion Ho^{3+} [182].....	102
Figure 80 : Spectres de photoluminescence de haute résolution obtenus sur des céramiques de $Ho:Y_2O_3$ dans le domaine du visible.....	102
Figure 81 : Sections efficaces d'émission des céramiques de $Ho:Y_2O_3$	103
Figure 82 : Spectres d'absorption IR de céramiques de $Ho:Y_2O_3$	104
Figure 83 : Décroissance de la fluorescence du multiplet 5I_6 des céramiques de $Ho:Y_2O_3$..	105

Figure 84 : Décroissance de la fluorescence du multiplet 5I_7 des céramiques de Ho:Y ₂ O ₃ ..	106
Figure 85 : Diffractogrammes des RX des poudres de Lu ₂ O ₃ avant et après fluoration gaz et plasma.	108
Figure 86 : Profil XPS F1s des poudres de LuO ₃ après fluoration plasma (a) et gaz (b).	108
Figure 87 : Pourcentage atomique en fonction du temps d'acquisition pour les poudres de Lu ₂ O ₃ après fluoration plasma (a) et gaz (b).	109
Figure 88 : Courbes dilatométrique en fonction du temps lors du frittage SPS de Lu ₂ O ₃ avant et après fluoration plasma ou gaz.	110
Figure 89 : Courbes dilatométrique en fonction de la température lors du frittage SPS de Lu ₂ O ₃ avant et après fluoration plasma ou gaz.	110
Figure 90 : Micrographies MEB des céramiques de Lu ₂ O ₃ frittées SPS à partir d'une poudre de Lu ₂ O ₃ brute (A), après fluoration gaz (B) ou plasma (C).	111
Figure 91 : Diffractogrammes des RX des céramiques de Lu ₂ O ₃ frittées par SPS	112
Figure 92 : Spectres RMN des céramiques de Lu ₂ O ₃ frittées par SPS à partir d'une poudre de Lu ₂ O ₃ fluorée ou non, avant et après réoxydation.	113
Figure 93 : Illustration de la réactivité du système Y ₂ O ₃ -YF ₃ lors du frittage.	114
Figure 94 : Schéma du processus de formation de la phase YAG à partir de phases intermédiaires dans le processus de calcination du précipité (issu de la coprécipitation des précurseurs), présentant un déséquilibre local des éléments Y et Al d'après [190].	116
Figure 95 : Illustration des différentes étapes de la précipitation en voie liquide d'après [200].	119
Figure 96 : Domaines de prédominance des principaux mécanismes de croissance, M : Mononucléaire, P : Polynucléaire, D: Diffusion. Avec a, b et c des exemples de mécanisme lors de différentes précipitations [200].	121
Figure 97 : Evolution du pH au cours de la maturation [194].	122
Figure 98 : Illustration du mécanisme de formation d'agglomérats lors du séchage après un lavage à l'eau (A) ou à l'éthanol (B) [204].	123
Figure 99 : Schémas des différents types de réacteurs continus [207].	125
Figure 100 : Processus de mélange des réactifs dans un connecteur en T pour différente pression : (A) 1,12 bar ; (B) 1,88 bar ; (C) 2,11 bar ; (D) 2,48 bar ; (E) 2,77 bar et (F) 4,27 bar [208].	125
Figure 101 : Schéma du montage de coprécipitation reposant sur l'utilisation d'un réacteur batch.	127
Figure 102 : Micrographies MET de précipités secs synthétisés avec de l'AHC comme agent précipitant : synthèse de YAG dans cette étude (A), d'une synthèse d'alumine (B) [211] et d'une synthèse d'yttrine (C) [212].	128
Figure 103 : Spectre FTIR du précipité sec synthétisé avec de l'AHC comme agent précipitant.	129
Figure 104 : Analyse combinée ATD-ATG sous air du précipité synthétisé	130

Figure 105 : Diffractogramme de rayon X de la poudre synthétisée avec de l'AHC comme agent précipitant puis calcinée à 1100°C sous air pendant 2 h.....	130
Figure 106 : Micrographies MET (A et B), MEB (C) et spectre EDS (D) de la poudre synthétisée.....	131
Figure 107 : Micrographies MEB des poudres calcinées en fonction de la concentration en ions métalliques (A = 3,8 mol.L ⁻¹ , B = 0,57 mol.L ⁻¹ , C = 0,19 mol.L ⁻¹ , D = 0,057 mol.L ⁻¹ ,.....	133
Figure 108 : Diffractogrammes des rayons X des poudres synthétisées avec de l'AHC comme agent précipitant puis calcinées à 1100°C sous air pendant 2 h en fonction de la concentration en sels métalliques.....	134
Figure 109 : Micrographies MEB des poudres d'yttrine calcinées à 1100°C pour différentes compositions de sels d'yttrium : chlorure (A), mélange (B) et nitrate (C).....	135
Figure 110 : Spectres FTIR des précipités synthétisés à des températures de 20°C ou 60°C avec de l'AHC comme agent précipitant.....	137
Figure 111 : Micrographies MET des poudres synthétisés à 20 °C (A) et 60 °C (B) avec de l'AHC comme agent précipitant après calcination à 1100°C.....	137
Figure 112 : Diffractogrammes des rayons X des poudres synthétisées à différentes températures avec de l'AHC comme agent précipitant après calcination à 1100°C pendant 2 h.....	138
Figure 113 : Spectres FTIR des précurseurs séchés en fonction de la nature chimique.....	140
Figure 114 : Micrographies MET et clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée correspondant (en insert) des précurseurs en fonction de l'agent précipitant utilisé.....	141
Figure 115 : Analyses ATD des précipités en fonction de la nature de l'agent précipitant...	142
Figure 116 : Analyses ATG (A) et DTG (B) sous air des précipités en fonction de l'agent précipitant.....	142
Figure 117 : Diffractogrammes des rayons X des poudres calcinées à 1100°C.....	143
Figure 118 : Micrographies MET et clichés de diffractions électronique (en insert) des poudres calcinées en fonction de l'agent précipitant : AW (A), AHC (B) et TMAH (C).....	144
Figure 119 : Clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) (A) et son indexation (B) pour une poudre calcinée et synthétisée avec de l'ammoniaque comme agent précipitant.....	145
Figure 120 : Micrographies MEB et MET des poudres de YAG calcinées à 1100°C sous : (A : MEB ; C : MET) air ambiant et (B : MEB ; D : MET) air sec.....	146
Figure 121 : Diffractogrammes des rayons X des poudres synthétisées avec l'AHC et calcinées à 1100°C en fonction de l'atmosphère utilisée.....	147
Figure 122 : Schéma du montage de coprécipitation par réacteur dit « piston ».....	149
Figure 123 : Evolution du pH au cours de la précipitation en fonction.....	149
Figure 124 : Spectres FTIR des différents précurseurs après séchage pour les différents types de réacteurs.....	151
Figure 125 : Micrographies MET et clichés de diffraction électronique associés pour différents précurseurs séchés : Batch (A), piston à 20 °C (B) et 60 °C (C).....	151

Figure 126 : Analyses couplées ATD/ATG sous air des précurseurs séchés Ba, P20 et P60.	152
Figure 127 : Diffractogrammes des rayons X des poudres calcinées en fonction du type de réacteur.....	153
Figure 128 : Micrographies MET et clichés de diffraction électronique des poudres calcinées : Batch (A), piston à 20 °C (B) et 60 °C (C).....	154
Figure 129 : Micrographies MEB des poudres calcinées à 1100°C en fonction du temps de maturation : 30 minutes (A), 1h (B), 1h30 (C), 12h (D) et 24h (E).....	155
Figure 130 : Evolution de la taille moyenne des particules en fonction du temps de maturation.	156
Figure 131 : Retrait relatif linéaire (a) et vitesse de retrait linéaire (b) des échantillons Ba, Pf20 et Pf60.	158
Figure 132 : Micrographies MEB des échantillons Ba (a), Pf20 (b) et Pf60 (c).....	159
Figure 133 : Photographie de l'échantillon transparent de YAG Pf60.....	160
Figure 134 : Micrographie MEB des échantillons Ba (a), Pf20 (b) et Pf60 (c)	161
Figure 135 : Evolution de la taille des agglomérats en fonction du temps de broyage planétaire de la poudre de Lu ₂ O ₃	185
Figure 136 : Montage de freeze-granulation.	185
Figure 137 : lyophilisateur Beta 2-8 LD plus, Christ, Osterode am Harz, Allemagne.....	186
Figure 138 : Pompes péristaltiques labS3, Shenchen, Innofluid, Kuchen, Allemagne.....	186
Figure 139 : Schéma d'un diffractomètre de type Bragg-Brantano [230].....	187
Figure 140 : Diffractomètre D8 Advance Da Vinci, Brüker, Billerica, Massachusetts, États-Unis en montage Bragg-Brentano.	187
Figure 141 : Appareil de physisorption Micromeritics, Norcross, GA, USA.	188
Figure 142 : Granulomètre laser LA950, Horiba, Kyoto, Japon.....	189
Figure 143 : Montage de mesure de densité relative par poussée d'Archimède : Montage d'imprégnation (A) et montage de pesée de la masse immergée (B).....	189
Figure 144 : Traitement informatique pour le calcul de la taille de grains : Microstructure avant traitement (A), après détourage des grains (B) et après binarisation (C).....	190
Figure 145 : Microscope haute résolution utilisé est un 2100F, JEOL, Kyoto, Japon [3].	192
Figure 146 : Spectromètre FT-IR Spectrum one, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA.....	192
Figure 147 : Dilatomètre Sestys Evo, SETARAM Instrumentation, Caluire, France.	193
Figure 148 : Thermobalance STA four graphite, NETZSCH, Selb, Allemagne.....	194
Figure 149 : Analyse XPS de la poudre de Lu ₂ O ₃ après fluoration gaz.....	196
Figure 150 : Analyse XPS de la poudre de Lu ₂ O ₃ après fluoration plasma.	197

Table des tableaux

Tableau 1 : Principaux fabricants de céramiques transparentes et produits associés.....	25
Tableau 2 : Principaux ions terres rares et la longueur d'onde d'émission laser correspondante [21].	27
Tableau 3 : Constante de Verdet pour différents oxydes de terres rares [42–46].....	29
Tableau 4 : Propriétés structurales et thermomécaniques de céramiques transparentes [49,50].	30
Tableau 5 : Evolution de la conductivité thermique avec le dopage en Yb^{3+} [22].	32
Tableau 6 : Récapitulatif des principaux additifs de frittage utilisés pour la fabrication de céramiques transparentes (adapté de Hostaša <i>et al.</i> [132]).....	56
Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques des poudres.	68
Tableau 8 : Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des poudres de Y_2O_3 et de sels fluorés.	74
Tableau 9 : Densités relative et tailles de grain des échantillons d'yttrine frittés en présence d'espèces fluorées.....	76
Tableau 10 : Résultats des analyses ICP-OES des effluents de réaction de précipitation du YAG.	128
Tableau 11 : Concentrations en ions métalliques utilisées.....	132
Tableau 12 : Composition des sels métalliques utilisés pour la synthèse d'yttrine.	135
Tableau 13 : Influence de la température de synthèse sur la composition des effluents de réaction et du rapport Y/Al attendu dans le précipité pour un synthèse de YAG à base d'AHC.....	136
Tableau 14 : Concentrations en Al^{3+} et Y^{3+} dans les effluents, le rendement de la précipitation et le rapport Y/Al correspondant pour chaque agent précipitant.	139
Tableau 15 : Caractéristiques structurales et morphologiques des poudres après calcination en fonction de l'agent précipitant.	145
Tableau 16 : Concentration en Y et Al dans les effluents, rendement de précipitation et ratio Y/Al attendu dans le précipité pour le réacteur batch à 20°C et piston à 20°C et 60°C.	150
Tableau 17 : Caractéristiques structurales et morphologiques des poudres calcinées à 1100°C.	154
Tableau 18 : Caractéristiques structurales et microstructurales des échantillons frittés à 1700 °C.....	160
Tableau 19 : Caractéristiques microstructurales des échantillons frittés post-HIP.	161
Tableau 20 : Distances interatomiques et les composés indexables	198

Introduction générale

Depuis 1960, les céramiques transparentes ont su trouver une place particulière dans le développement de diverses technologies en lien avec des applications optiques. En effet, ces céramiques peuvent être utilisées soit pour leur transparence et leurs bonnes propriétés mécaniques comme dôme de missile, protection balistique, joaillerie ou pour leurs propriétés de luminescence dans des dispositifs lasers, des scintillateurs. Contrairement aux matériaux concurrents (*i.e.* verres, monocristaux), les céramiques transparentes allient les excellentes propriétés thermomécaniques des monocristaux et la possibilité d'être fabriquées sous la forme de pièces de grande taille tout comme les verres. La grande variété de compositions possibles permet d'adapter les propriétés du matériau à l'application souhaitée.

Toutefois, la transparence des céramiques est souvent délicate à atteindre et rend leur fabrication difficile. En effet, la présence résiduelle de défauts (impuretés, porosités, ...) dans les céramiques vient dégrader la transparence du matériau. Dès lors, la minimisation de ces défauts est cruciale. Pour ce faire, l'ensemble du procédé de fabrication des céramiques doit être adapté et mérite une attention toute particulière. Tout d'abord, la poudre utilisée doit disposer de propriétés physico-chimiques qui répondent à un cahier des charges strict. En effet, l'utilisation de nanopoudres pures et réactives s'avère nécessaire. Dès lors, pour les céramiques dont la composition n'est pas commune, une étape de synthèse de la poudre est indispensable. De par sa simplicité et le grand nombre de variable d'ajustement qu'elle offre, la synthèse en voie liquide se présente comme la méthode idéale. Cependant, le changement d'échelle peut s'avérer difficile avec cette voie en raison de l'hétérogénéité des poudres obtenues et des quantités réduites de poudres ainsi produites. De plus, afin d'éliminer tout défaut résiduel, les procédés de mise en forme et de frittage doivent être optimisés en fonction des propriétés physico-chimiques des poudres utilisées. Cependant, les températures de fusion relativement élevées de ce type de matériau forcent le traitement de frittage à s'effectuer à des températures d'autant plus élevées. Pour pallier ce problème, des additifs de frittage sont couramment ajoutés afin de faciliter la fabrication de céramiques transparentes.

Parmi les myriades de compositions de céramiques transparentes possibles (fluorures, oxydes, sulfures...), les grenats ($Y_3Al_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$...) et sesquioxydes de terres rares (Al_2O_3 , Y_2O_3 , Lu_2O_3 ...) apparaissent comme des matériaux bien adaptés pour des applications optiques. En effet, ces matériaux présentent une forte résistance aux chocs thermiques et une conductivité thermique élevée.

Ainsi, le premier chapitre se focalisera sur l'établissement d'un état de l'art sur les céramiques transparentes à applications optiques. Après avoir présenté les différentes applications des céramiques transparentes, les différentes compositions d'intérêt seront détaillées en portant un intérêt particulier sur les grenats et sesquioxydes de terres rares. Enfin, l'accent sera porté sur les différents procédés de synthèse des poudres, de mise en forme et de frittage dont l'utilisation permet d'atteindre la transparence.

Le deuxième chapitre portera sur l'influence du fluor et de ses dérivés sur le comportement au frittage de sesquioxydes de terres rares. Après avoir étudié le comportement au frittage naturel des poudres utilisées, l'influence du fluor et de ses dérivés sur les mécanismes de frittage sera

mis en avant. Par la suite, des céramiques transparentes seront élaborées par frittage sous charge. Enfin, leurs propriétés spectroscopiques seront étudiées.

Dans un dernier chapitre, la mise en œuvre de différents procédés de synthèse des poudres nanométriques de YAG sera examinée. Tout d'abord, un procédé de synthèse d'une poudre de YAG à l'aide d'un réacteur batch sera développé. Puis, l'utilisation d'un réacteur continu de type piston sur la pureté et la morphologie des poudres de YAG synthétisées sera étudiée. Enfin, l'aptitude au frittage des différentes poudres produites par les deux configurations de réacteur fera l'objet d'une attention toute particulière.



<https://www.konoshima.co.jp/eng/ceramics/yag.html> 2023

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, un état de l'art sur les céramiques transparentes sera présenté, de leur fabrication à leurs applications et propriétés.

Dans un premier temps, une rétrospective sur les céramiques transparentes pour applications optiques sera proposée, mettant en avant leurs avantages et inconvénients. Ces différentes applications (milieux amplificateurs de lasers, scintillateurs, absorbants saturables) seront détaillées par la suite. Différentes compositions de céramiques seront ensuite énumérées avec leurs propriétés et intérêts pour les applications optiques.

La seconde partie détaillera le lien entre la microstructure des céramiques et leurs propriétés optiques. Une présentation des procédés de fabrication adaptés pour obtenir la transparence sera réalisée en mettant en avant les différents verrous technologiques liés à la synthèse de la poudre, la mise en forme ainsi que le frittage des céramiques.

I.2. Les céramiques transparentes pour l'optique

I.2.1. Historique

C'est seulement à partir du XX^e siècle que l'on voit apparaître les premières céramiques réellement transparentes (voir Figure 1). Plus particulièrement, à partir des années 1960, la fabrication de composants en céramiques polycristallines transparentes a débuté.

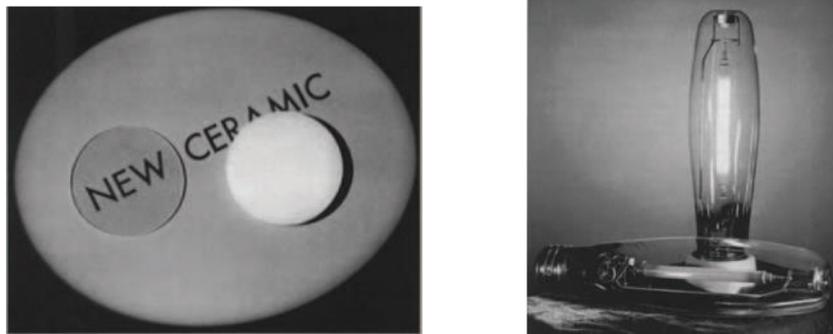


Figure 1 : Première céramique transparente de Lucalox à base d'alumine [1].

Coble a été le premier à élaborer une céramique polycristalline transparente au cours de la même période [1,2]. Il s'agissait d'une céramique à base d'alumine qui devait être utilisée comme fenêtre à la fois transparente et résistante à haute température. Lefever élabore en 1967 la première céramique transparente de type sesquioxyde de terre rare à base d'yttrium (Y_2O_3) [3]. Cette découverte a conduit à un fort développement industriel des céramiques transparentes à base d'yttrium dans les années 70 [4].

Quelques années plus tard, de nombreuses compositions de céramiques transparentes ont été élaborées telles que : $MgAl_2O_4$ [5,6], AION [7], YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) [8], ZnSe [9], [10] ZrO_2 , PLZT ($Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$) [11], etc. De nos jours, des pièces de taille centimétrique à décimétrique sont produites avec une transparence proche de la transparence théorique grâce à

l'optimisation des procédés de fabrication de certaines céramiques comme le présente le Tableau 1.

Tableau 1 : Principaux fabricants de céramiques transparentes et produits associés.

Pays	Compagnie	Principaux produits
France	Solcera	MgAl ₂ O ₄
Allemagne	Ceramtec ETEC	MgAl ₂ O ₄
États-Unis	Surmet Corporation	MgAl ₂ O ₄ , ALON
Japon	Konoshima	YAG, TGG, Y ₂ O ₃
Chine	Bright Crystals Technology	MgAl ₂ O ₄

I.2.2. Applications optiques

Les céramiques transparentes présentent une multitude d'applications notamment optiques. Elles peuvent être classées en deux catégories : passives ou actives. La transparence et les propriétés thermomécaniques du matériau constituent l'essentiel des propriétés recherchées pour des applications passives. Le blindage, la bijouterie, les enveloppes de lampes ou les dômes de missiles sont des exemples courants d'applications passives des céramiques transparentes. Dans certains cas, une propriété supplémentaire peut être recherchée, on parle alors de céramiques fonctionnelles pour des applications actives. Des utilisations comme scintillateurs, milieux amplificateurs lasers, composants magnéto-optiques et absorbants saturables sont caractéristiques des céramiques dites actives. Dans cette partie les applications des céramiques actives et les systèmes céramiques associés seront détaillés.

I.2.2.1. Scintillateurs

Les scintillateurs constituent la pièce maîtresse des détecteurs de rayonnement. En effet, le scintillateur permet de voir des rayons invisibles pour l'œil humain en convertissant l'énergie apportée par des photons (X ou γ), de particules α , des électrons ou des neutrons en lumière visible. Placé entre la particule ionisante et un photodétecteur, le scintillateur permet de convertir la particule ionisante en flash de lumière qui sera par la suite transformé en impulsion électrique par un photodétecteur comme le montre la Figure 2. Les scintillateurs présentent de nombreuses applications dans l'imagerie médicale, la sécurité du territoire (radiographie, contrôle de matière radioactive) ou bien la calorimétrie [12].

La haute densité et les bons rendements de conversion des céramiques transparentes en font des matériaux d'intérêt pour les applications de scintillation. De plus, les techniques d'élaboration des céramiques transparentes permettent d'envisager une amélioration de la résolution et de la sensibilité des scintillateurs en augmentant leur taille mais aussi en adaptant le dopage en ion luminescent. Les sesquioxides de terres rares (Eu:Lu₂O₃, Yb:Lu₂O₃, Er:Lu₂O₃, Y₂O₃, Sc₂O₃) [13–16] et les grenats (GYGAG, LuAG, LuGGAG) [17–20] sont les familles de céramiques

transparentes les plus couramment utilisées dans le développement de scintillateurs à base de céramiques transparentes.

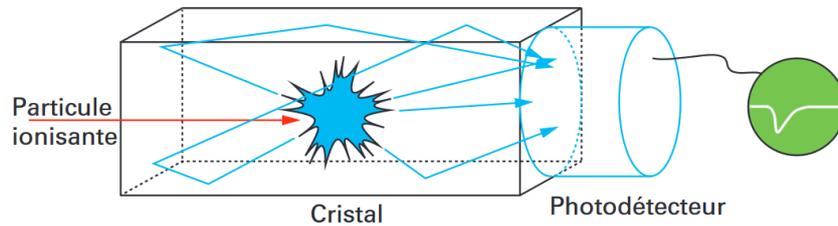


Figure 2 : Schéma de principe d'un détecteur à scintillation [12].

I.2.2.2. Lasers solides

I.2.2.2.1. Amplificateurs de lasers solides

Dans le cas des lasers solides, la source d'émission du faisceau laser est appelée « cavité laser » ou « résonateur optique ». Celle-ci se compose de trois éléments principaux : le milieu amplificateur, le système de pompage et les miroirs (Figure 3). Le milieu amplificateur, élément central du laser, est constitué d'une matrice solide contenant un ou plusieurs ions luminescents qui détermineront les caractéristiques d'émission et la qualité du faisceau laser. La longueur d'onde d'émission laser étant fixée par les ions luminescents, le Tableau 2 liste les différents ions terres rares utilisés dans le cadre de l'émission laser avec les domaines spectraux associés.

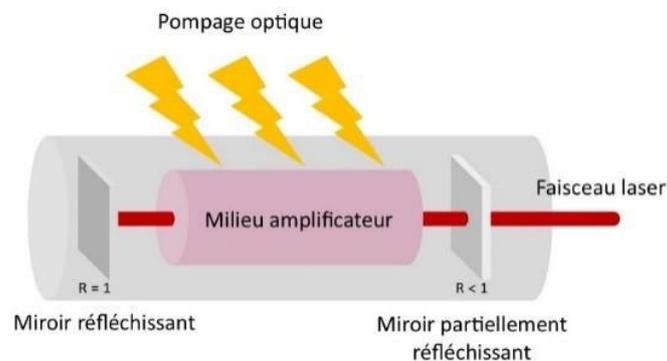


Figure 3 : Schéma d'une cavité laser.

La découpe de précision, les lasers médicaux, l'instrumentation scientifique sont des exemples d'applications courantes des lasers solides. Le développement et la démocratisation de l'utilisation de ce type de laser ont été rapides ces dernières années. Les lasers à milieu amplificateur solide représentent aujourd'hui près de la moitié des lasers utilisés.

Compte-tenu de leurs grandes compacité et fiabilité, les verres, les monocristaux et les céramiques polycristallines sont utilisés comme matrice pour les milieux amplificateurs. Cependant, dans le cas des lasers solides de puissance, le matériau constituant la matrice doit présenter une bonne conductivité thermique, un faible coefficient de dilatation thermique et une bonne résistance aux chocs thermiques afin de supporter l'échauffement induit lors du fonctionnement du laser et de favoriser l'évacuation de la chaleur.

Tableau 2 : Principaux ions terres rares et la longueur d'onde d'émission laser correspondante [21].

Terre rare	Ions trivalents	Configuration électronique	Longueur d'onde laser	Domaine spectral
Ytterbium	Yb ³⁺	[Xe]4f ¹³	1,0-1,1 μm	Proche infrarouge
Thulium	Tm ³⁺	[Xe]4f ¹²	2 μm	Proche infrarouge
Néodyme	Nd ³⁺	[Xe]4f ³	0,9 μm ; 1,06 μm ; 1,3 μm	Proche infrarouge
Europium	Eu ³⁺	[Xe]4f ⁶	1,6 μm ; 3 μm	Proche infrarouge
Holmium	Ho ³⁺	[Xe]4f ¹	2 μm	Proche infrarouge
Praséodyme	Pr ³⁺	[Xe]4f ²	0,52 μm ; 0,6 μm ; 0,64 μm ; 0,72 μm	Visible
Erbium	Er ³⁺	[Xe]4f ¹¹	0,55 μm	Visible
Cérium	Ce ³⁺	[Xe]4f ¹	0,3 μm	Ultraviolet

Parmi les différents types de matériaux, les céramiques polycristallines présentent d'excellentes propriétés thermomécaniques. De plus, la grande versatilité de leurs procédés de fabrication les rendent particulièrement intéressantes pour fabriquer des milieux amplificateurs avec une architecture complexe et/ou sous forme de pièces de grande taille. L'utilisation de céramiques avec une architecture complexe rend possible un meilleur contrôle de la température du milieu amplificateur lors de l'émission laser en augmentant considérablement l'efficacité de l'émission et en améliorant la qualité du faisceau par réduction du phénomène de lentille thermique [22]. Différentes familles de céramiques transparentes existent, les plus couramment utilisées sont les grenats (YAG, YSAG, LuAG...) [23–27], les oxydes de terres rares (Y₂O₃, Sc₂O₃, Lu₂O₃) [5,28–33] et les fluorures (CaF₂ et autres) [34–37].

I.2.2.2.2. Absorbants saturables

Un absorbant saturable est un matériau dont la transmittance varie selon l'intensité du rayon auquel il est exposé. L'intérêt de ce type de matériau est de transformer les lasers avec une émission continue en laser avec une émission impulsionnelle dite déclenchée (commutateur Q). Le principe de la création d'une impulsion dans un laser Q-switch est illustré en Figure 4. Ce type de matériau permet d'accumuler l'énergie dans la cavité laser en bloquant l'émission laser jusqu'à un certain niveau où cette énergie sera relâchée sous la forme d'une impulsion dite « géante ». La composition du matériau utilisé comme absorbant saturable est déterminée par la longueur d'onde d'émission du laser. La Figure 5 présente différents spectres de section efficace d'absorption des ions de transition les plus utilisés. Différentes familles de céramiques transparentes sont couramment utilisées telles que les grenats (Cr:YAG, V:YAG, GSGG, LuAG), les séléniures (Fe:ZnSe) et les spinelles (Co:MgAl₂O₄) [38,39].

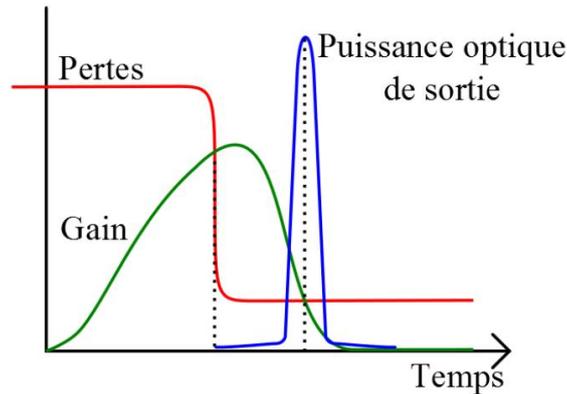


Figure 4 : Schéma de principe de la création d'une impulsion dans un laser Q-switch [40].

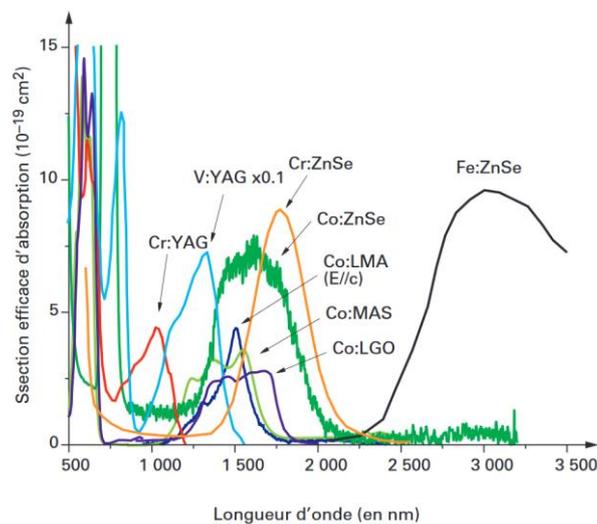


Figure 5 : Spectres de sections efficaces d'absorption des cristaux dopés par les ions de transition les plus utilisés comme absorbants saturables [38].

I.2.2.2.3. Composants magnéto-optiques

Parmi les nombreuses applications des matériaux transparents, ceux disposant d'une constante de Verdet élevée, d'un effet Cotton-Mouton ou d'une rotation Faraday importante peuvent être utilisés dans les diverses applications de la magnéto-optique. Cette dernière est définie comme la modification de la propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau sous l'effet d'un champ magnétique comme l'illustre la Figure 6 [41]. La rotation d'une polarisation rectiligne β s'exprime selon l'équation suivante :

$$\beta = VdB \quad \text{Eq. (1)}$$

avec V la constante de Verdet ($\text{rad.m}^{-1}.\text{T}^{-1}$), d la distance parcourue par l'onde électromagnétique dans le matériau (m) et B le champ magnétique (T).

La constante de Verdet d'un matériau représente la faculté dont il dispose pour induire la rotation d'une polarisation. Cette constante varie en fonction de la température et de la longueur d'onde.

Les composants magnéto-optiques font partie intégrante des systèmes à lasers solides au même titre que les absorbants saturables ou les milieux amplificateurs. Ces composants comme l'isolateur optique est utilisé pour éliminer les réflexions parasites dans une cavité laser. Les céramiques transparentes comme les grenats (TAG, TGG), les sesquioxydes (Dy_2O_3 , Tb_2O_3) et les pyrochlores ($\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) présentent des caractéristiques intéressantes pour ce type d'application. La constante de Verdet associée à chacun de ces composés est donnée dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Constante de Verdet pour différents oxydes de terres rares [42–46].

Terre rare	$\text{Tb}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}$	TGG	Tb_2O_3	Dy_2O_3	$\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$
Constante de Verdet ($\text{rad}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$)	-172.72	187.6	-427.3	-322.1	50
Longueur d'onde de transition effective (nm)	633	532	633	633	1064

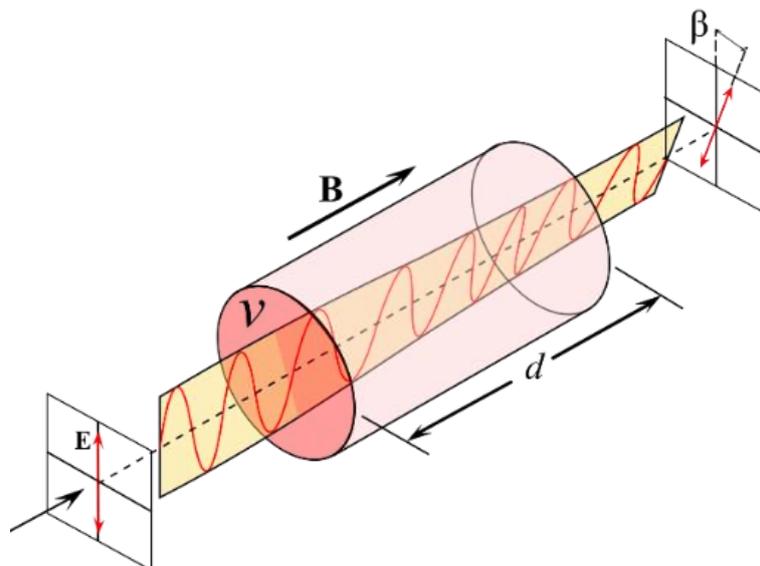


Figure 6 : Représentation de l'effet Faraday : rotation d'une polarisation rectiligne [41].

En résumé, les céramiques transparentes présentent des domaines d'utilisations variés tels que la santé, les capteurs atmosphériques, la découpe et la sécurité du territoire. Cette diversité d'applications est rendue possible grâce aux propriétés physico-chimiques uniques qu'elles présentent, qui seront détaillées par la suite.

I.3. Caractéristiques physico-chimiques des céramiques transparentes

I.3.1. Généralités

Les céramiques sont caractérisées par leur dureté mais aussi leur fragilité. Elles présentent souvent une résistance thermomécanique élevée ainsi que des propriétés optiques similaires,

voire supérieures, à celles des monocristaux ayant une structure et une composition chimique équivalente [23,47,48]. Les céramiques offrent de nombreux avantages par rapport aux monocristaux obtenus par croissance cristalline : des températures d'élaboration plus basses, des temps de fabrication plus courts, la possibilité d'incorporer des taux plus élevés d'ions luminescents et une grande versatilité des procédés de fabrication permettant de multiples architectures. Pour les applications optiques, plusieurs grandes familles de céramiques ont émergé : les fluorures, les sulfures, les sélénures, les alumines, les spinelles, les grenats et les sesquioxydes de terres rares (Tableau 4). Les fluorures présentent de bonnes propriétés thermomécaniques toutefois les conditions de synthèse et de fabrication demeurent délicates. Les grenats et les sesquioxydes de terres rares seront présentés par la suite.

Tableau 4 : Propriétés structurales et thermomécaniques de céramiques transparentes [49,50].

Matériau	Structure cristalline	Densité théorique (g.cm ⁻³)	Temperature de fusion (°C)	Module d'Young (GPa)	Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
α -Al ₂ O ₃ (Monocristallin)	Hexagonal	3,987	2040	400	5	36
α -Al ₂ O ₃ (Polycristallin)	Hexagonal	3,987	2040	400	6	33-37
MgAl ₂ O ₄	Spinnelle	3,578	2140	290	5,6	25
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Grenat	4,56	1940	280	4,2	12-13
Y ₂ O ₃	Bixbyite	5,03	2410	165	6,6	12-13
Lu ₂ O ₃	Bixbyite	9,42	2430	180	8,0	12-13
Sc ₂ O ₃	Bixbyite	3,86	2430	200	6-9	12-13
CaF ₂	Fluorine	3,18	1500	76	18,9	10
MgF ₂	Fluorine	3,18	1265	140	10,4	9
ZnS	Cubique	4,08	1186 (Sublimation)	75	7,0	27

I.3.2. Les grenats de terres rares

Le YAG ou grenat d'yttrium et d'aluminium reste l'un des matériaux le plus utilisé en optique active en raison de ses bonnes propriétés thermiques et de sa température de fusion relativement basse par rapport aux autres grenats. De plus, cette phase peut être facilement dopée avec de nombreux ions luminescents. Ainsi, plusieurs matériaux céramiques à base de YAG ont été

développés avec différents ions de terres rares luminescents comme Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} ou Ce^{3+} . Ces systèmes permettent de couvrir une large gamme de longueurs d'onde laser allant de 300 nm à 3 μm [22,51–56].

D'un point de vue chimique et structural, les grenats de terres rares et d'aluminium ont une formule chimique de type $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ noté ReAG où Re^{3+} est une ou plusieurs terres rares comme Y^{3+} , Lu^{3+} et Sc^{3+} ou des ions luminescents comme Ho^{3+} , Nd^{3+} ou Er^{3+} . L'unité asymétrique de cette structure se compose de 3 sites présentés en Figure 7 : i) un site dodécaédrique occupé par un ion Re^{3+} entouré de 8 O^{2-} , ii) un site octaédrique occupé par un ion Al^{3+} entouré de 6 O^{2-} , iii) un site tétraédrique occupé par un deuxième Al^{3+} cette fois-ci entouré de 4 O^{2-} . La structure grenat est cubique et à ce titre possède des propriétés physiques isotropes.

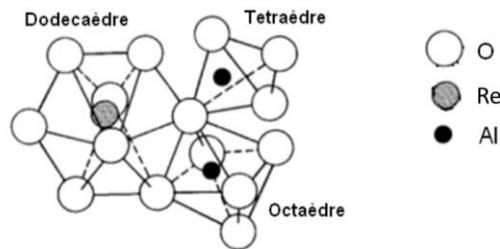


Figure 7 : Unité asymétrique de la structure grenat du YAG [57].

D'un point de vue thermodynamique, le YAG est un composé défini à fusion congruente dans le système ternaire Y-Al-O présenté en Figure 8. Ainsi, il est nécessaire de contrôler parfaitement sa composition et de respecter un rapport stœchiométrique $\text{Y}/\text{Al} = 0,6$ si l'on souhaite obtenir la phase YAG pure. Dans le cas contraire, la formation de phases secondaires (YAP ou Al_2O_3) est observée ce qui nuit à la transparence du matériau.

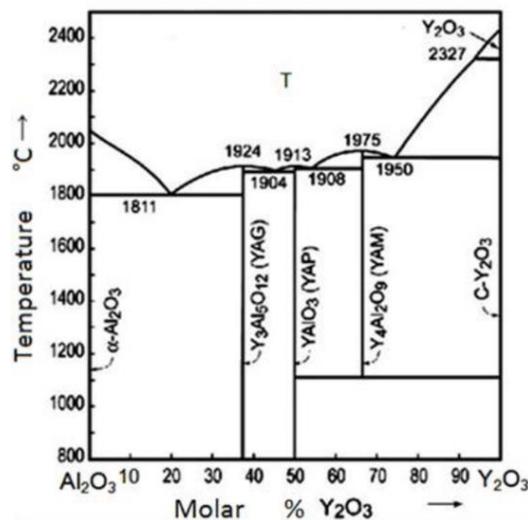


Figure 8 : Coupe isoplèthe Al_2O_3 - Y_2O_3 dans le diagramme de phase ternaire Al-Y-O [58].

I.3.3. Les sesquioxydes de terres rares

Les sesquioxydes de terres rares notés Re_2O_3 ont une structure cristalline cubique appelée bixbyite de groupe d'espace $Ia-3$. Cette structure cristalline particulière est présentée en Figure 9 pour le composé Lu_2O_3 . La maille cristalline de la structure bixbyite contient deux sites

cubiques non centrosymétriques appelés C_2 et S_6 et un autre centrosymétrique C_{3i} . Les centres des sites sont occupés par l'ion terre rare entouré par 6 anions O^{2-} et 2 lacunes anioniques $V_O^{\circ\circ}$. La bixbyite possède une structure cristalline de symétrie cubique ce qui confère des propriétés physiques isotropes à la famille des sesquioxydes de terres rares.

Comme pour les grenats, le site cationique peut être occupé par une multitude de terres rares. En effet, les sesquioxydes de terres rares forment des solutions solides lors de l'incorporation d'ions terres rares luminescents permettant la formation d'oxydes mixtes sans phases secondaires. En revanche, il est important de noter que l'introduction d'une autre terre rare dans le matériau provoque une distorsion de la maille cristalline. Cette distorsion amène une diminution de la conductivité thermique proportionnelle à la différence de masse atomique et de rayon ionique entre les terres rares.

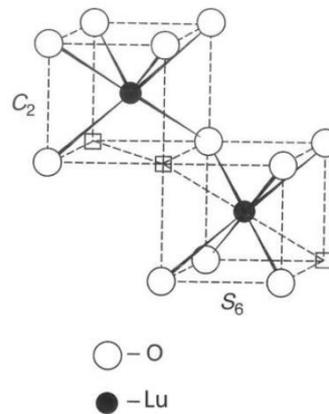


Figure 9 : Structure bixbyite de Lu_2O_3 [22].

Le Tableau 5 compare la conductivité thermique de sesquioxydes de terres rares non dopés et dopés à hauteur de 3%. La conductivité thermique peut être divisée par deux pour Y_2O_3 et Sc_2O_3 en présence d'un ajout de 3% atomique de Yb. Or pour Lu_2O_3 la diminution n'est que d'une dizaine de pourcent car le lutétium et l'ytterbium ont des rayons ioniques et une masse atomique similaire.

Tableau 5 : Evolution de la conductivité thermique avec le dopage en Yb^{3+} [22].

Matériau	Conductivité thermique du matériau non dopé ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Conductivité thermique du matériau dopé à 3% at en Yb ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Sc_2O_3	15,5	6,4
Y_2O_3	12,8	7,4
Lu_2O_3	12,2	10,8

I.3.4. Relation entre transparence et microstructure des céramiques

I.3.4.1. Notion de transparence

Un matériau est appelé transparent s'il laisse entrevoir nettement un texte ou un objet à travers lui lorsque celui-ci est placé à une distance de quelques millimètres au minimum de l'objet. Dans le cas où l'objet ou le texte paraît flou à travers le matériau, on dit de celui-ci qu'il est

translucide (Figure 10) [59]. Une définition plus générale est qu'un milieu peut être qualifié de transparent si celui-ci permet la formation d'une image non distordue d'un objet sur un capteur placé derrière lui. Cela s'explique par le fait que le rayonnement électromagnétique provenant de l'objet subit un minimum d'interaction avec le milieu solide traversé avant d'atteindre le capteur. Ainsi, pour sélectionner un matériau pour ses qualités optiques, une certaine plage de longueur d'onde doit être fixée. De manière générale, cette plage de longueur d'onde comprend le visible (400-800 nm) mais peut être étendue au proche UV (100 nm) et à l'infrarouge lointain (15 μm) selon les applications.

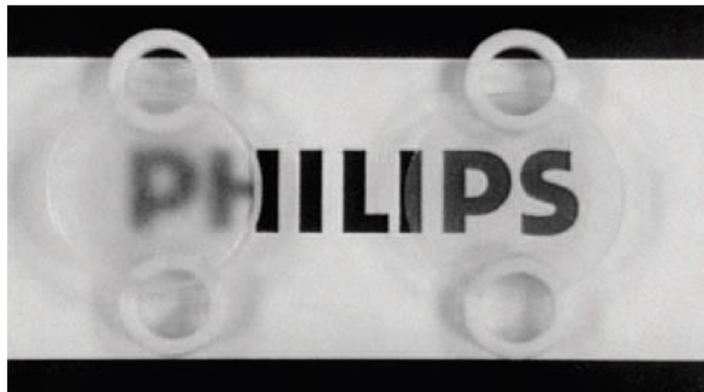


Figure 10 : Echantillons d'alumine translucide (à gauche) et transparent (à droite) de 0,8 mm d'épaisseur [59].

I.3.4.2. Conditions microstructurales à la transparence

La transparence d'un matériau étant définie par sa capacité à transmettre la lumière, les rayons incidents ne doivent pas être diffusés, absorbés ni réfléchis pour conserver la propriété de transparence du matériau. Toutefois, il existe de nombreux défauts microstructuraux qui affectent la transmission de la lumière et rendent le matériau translucide voire opaque. Ces défauts pouvant altérer la transmission peuvent être divisés en quatre catégories comme illustré à la Figure 11 : i) la rugosité de surface, ii) les impuretés et les phases secondaires, iii) la porosité, iv) la diffusion aux joints de grains.

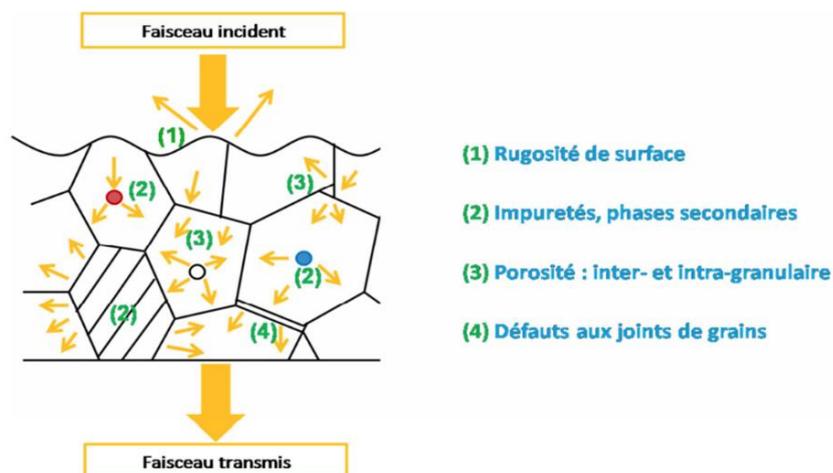


Figure 11 : Représentation des pertes de transmission optique provoquées par les défauts microstructuraux dans les céramiques polycristallines [60].

I.3.4.2.1. La rugosité de surface

Une pièce présente une transmission maximale lorsque ses faces sont parfaitement polies, planes et parallèles. Pour les céramiques, la rugosité de surface peut être maîtrisée à l'aide des techniques de polissage mécano-chimique. Néanmoins, le polissage n'est pas la seule méthode pour réduire la rugosité de surface. En effet, le dépôt d'un traitement antireflet sur la surface de la pièce peut réduire les réflexions de Fresnel. La principale méthode employée est le dépôt de différents matériaux diélectriques de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur par CVD ou PECVD sur la surface de l'échantillon. Ces traitements anti-reflet ont pour avantage de diminuer le coefficient de réflexion de la lumière sur un domaine de longueur d'onde spécifique.

I.3.4.2.2. Joints de grains

La différence d'orientation cristalline entre les grains pour les céramiques dont la structure cristalline n'est pas isotrope, provoque une variation de l'indice de réfraction lorsque la lumière traverse un joint de grain et donc un phénomène de réfraction. Il existe alors 2 principales stratégies pour réduire ces effets [61] : la réduction de la taille de grains qui doit être faible devant la longueur d'onde de la lumière transmise ou l'obtention de céramiques avec des microstructures très grossières qui conduisent toutefois à diminuer leurs propriétés mécaniques. L'utilisation d'un matériau avec une structure cristalline cubique est donc un avantage pour le développement des céramiques transparentes car ce type de structure est isotrope, affranchissant le matériau des problèmes de diffusion ou de réfraction de la lumière aux joints de grains.

I.3.4.2.3. La porosité

Les pores induisent une forte dispersion de la lumière au sein du matériau à cause de la différence importante d'indices de réfraction entre ces derniers et la matrice solide. La transmission de la lumière en ligne (RIT) à une longueur d'onde donnée est très fortement affectée par le taux et la taille des pores comme le présente la Figure 12 [62].

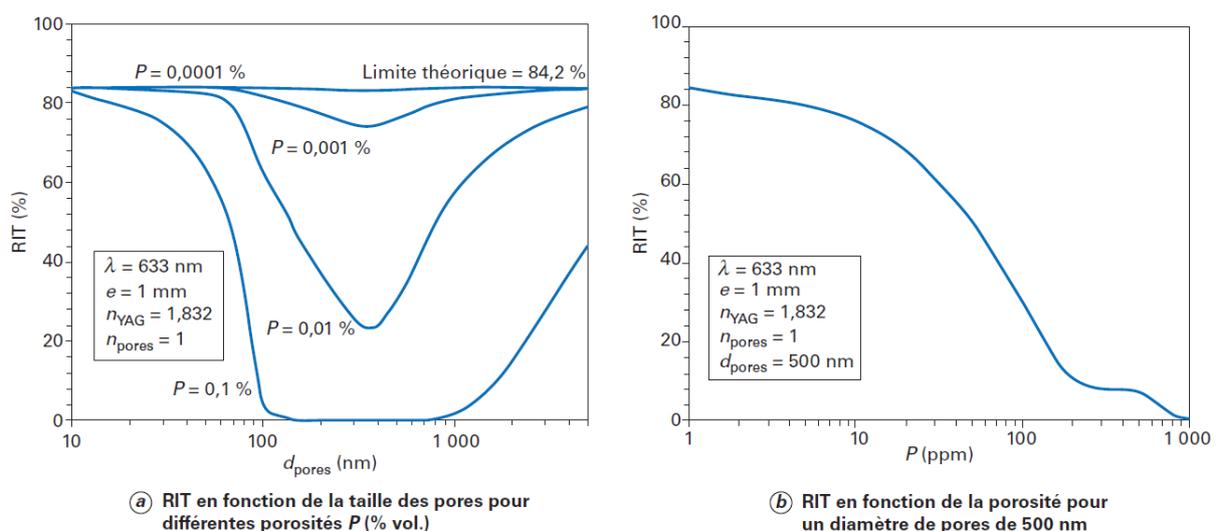


Figure 12 : Résultats de calcul de RIT par la théorie de Mie pour une céramique de YAG en fonction des caractéristiques de la porosité résiduelle [62].

Ainsi, l'obtention d'une céramique transparente repose principalement sur l'élimination totale de la porosité (*i.e.* taux résiduel inférieur à 1 ppm), et/ou sur une réduction drastique de la taille des pores (*i.e.* en dessous d'une dizaine de nanomètres) pour ne pas trop affecter la transparence du matériau.

I.3.4.2.4. Les inclusions solides

Les inclusions solides et les phases secondaires conduisent aussi à une diffusion de la lumière et à une diminution de la transparence des céramiques. Cependant, la différence d'indice de réfraction entre les différentes phases solides présentes dans le matériau reste plus faible que dans le cas des pores, rendant ce type de défaut moins critique. La Figure 13 montre l'impact de la fraction volumique et de la taille de grains d'une phase secondaire d'alumine sur la transparence d'une céramique de YAG. En comparant la Figure 12 et la Figure 13, il apparaît que la diminution de la transparence liée à la présence de défauts microstructuraux est bien moins intense dans le cas des phases secondaires. A titre d'exemple, une fraction volumique de 0,1% de précipités d'alumine dans le YAG conduit à une diminution de la transparence de l'ordre de 10% à une longueur d'onde de 1 μm , contre une diminution de presque 100% dans le cas de la porosité. Ainsi, la porosité apparaît clairement comme le défaut principal à éliminer lors de la fabrication de céramiques afin d'atteindre la transparence.

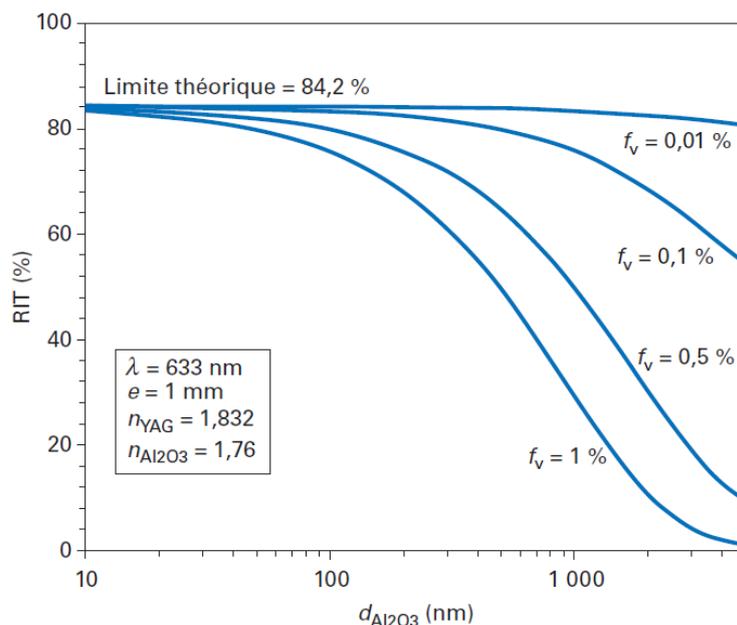


Figure 13 : RIT par la méthode VDH pour une matrice de YAG contenant différentes fractions volumiques f_v de phase secondaire d'alumine sous forme d'inclusions sphériques de diamètre variable d [62].

En résumé, l'élaboration d'un matériau à structure cristalline cubique (comme le YAG ou les sesquioxydes de terres rares), monophasé et exempt de porosité, est essentielle pour l'obtention de céramiques transparentes. Cependant, la fabrication d'une telle céramique requiert une maîtrise du procédé de fabrication.

I.4. Procédés d'élaboration des céramiques transparentes

Afin d'obtenir une céramique transparente, le choix du procédé d'élaboration doit répondre à un certain nombre de critères bien définis. Il doit favoriser la pureté, l'homogénéité microstructurale et l'élimination de la porosité. La porosité résiduelle étant la principale source de perte de transparence, les procédés de synthèse de poudres utilisés doivent conduire à des poudres pures, réactives et homogènes. Ensuite, le procédé de mise en forme doit être adapté à la fabrication d'un compact granulaire homogène d'un point de vue microstructural et chimique. Enfin, la méthode de frittage utilisée doit permettre une densification totale du matériau soit une élimination complète de la porosité.

Il est essentiel, dans un premier temps, de se concentrer sur deux aspects majeurs : i) la synthèse de poudres pures, réactives et homogènes, ii) la mise en œuvre de processus de mise en forme optimisés pour éviter tout défaut dans les pièces avant le frittage. Premièrement, il convient de noter que la réactivité lors du frittage n'est pas la même pour une particule de poudre isolée que pour un ensemble plus ou moins compact de ces mêmes particules. Pour une particule isolée, sa réactivité augmente avec la diminution de son rayon amenant à la réduction de la température de frittage. Dans le cas d'un ensemble de particules, la réactivité est également fonction de son homogénéité, qui tend à augmenter la température de frittage lorsqu'elle se dégrade. Ce phénomène s'explique principalement par un phénomène de frittage différentiel, c'est-à-dire une différence de réactivité entre les zones de compacité élevée (agglomérats ou agrégats) et celles de compacité plus faible (zones inter-agglomérats) entraînant l'apparition de porosités de grandes tailles comme le montre la Figure 14. Par conséquent, l'absence d'agglomérat et de défaut d'empilement granulaire est fondamentale pour l'élimination de la porosité lors du frittage.

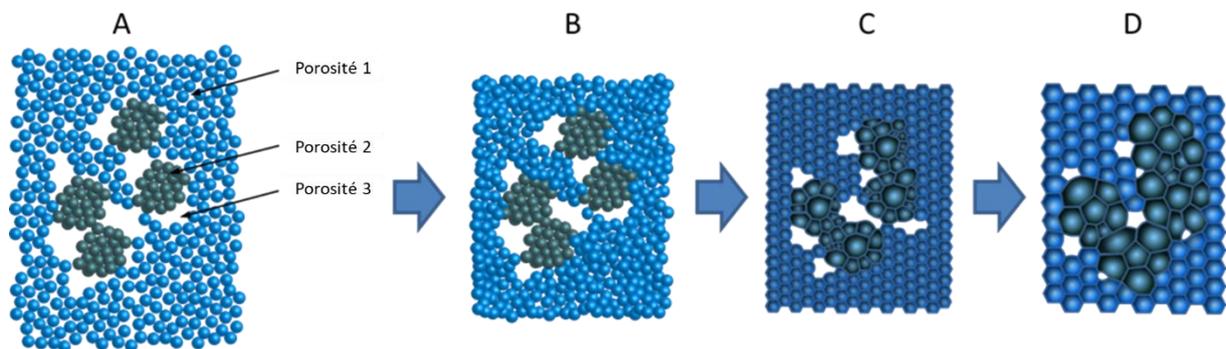


Figure 14 : Modèle d'évolution de la microstructure pour la densification de différents types de pores : (A) compact granulaire, (B) et (C) Densification des pores de taille plus petite (type 1 et 2) à basse température, (D) densification des pores plus grands (type 3) à haute température [62].

Cependant, il est difficile de synthétiser des particules céramiques isolées voire peu agrégées, notamment lorsqu'elles ont une taille submicrométrique, voire nanométrique. Les interactions entre particules deviennent également plus fortes lorsque leur taille diminue, ce qui ne favorise pas leur réarrangement lors de l'étape de mise en forme du compact granulaire. En d'autres termes, l'homogénéité du compact granulaire tend à diminuer avec la taille de la particule. De plus, le réarrangement des particules lors de la mise en forme est fortement influencé par leur morphologie. En effet, l'utilisation de particules aciculaires ou lamellaires est généralement

source de défauts d'empilement. En résumé, il existe un optimum de taille des particules qui mène à un maximum de réactivité au frittage du compact granulaire et permet d'envisager l'élimination totale de la porosité. En outre, l'utilisation d'une poudre admettant plusieurs populations de taille de particule amène intrinsèquement à diminuer l'homogénéité du compact granulaire lors de la mise en forme et peut amener à un phénomène de frittage différentiel. La fabrication de céramiques transparentes repose donc sur la maîtrise de l'ensemble des étapes de fabrication des matériaux céramiques, de la synthèse de poudres à la densification par frittage du compact granulaire.

I.4.1. Synthèse chimique des poudres

De très nombreux procédés de synthèse de poudres ont été développés pour l'élaboration de céramiques aux compositions très variées. Afin d'éviter la présence de défauts microstructuraux dans le matériau, la poudre doit présenter des caractéristiques spécifiques : une haute pureté chimique et structurale (*i.e.* absence de phases secondaires), une morphologie sphérique, des particules fines ($<1\mu\text{m}$) et non agglomérées avec une distribution granulométrique monodispersée. Parmi les procédés de synthèse existants, seuls ceux ayant conduit à l'obtention de céramiques transparentes seront présentés ci-après.

I.4.1.1. Le procédé d'ablation laser

Ce procédé repose sur l'ablation de matière d'un matériau cible par un laser pulsé à haute puissance. La composition de la cible est celle recherchée pour la poudre soit par l'utilisation d'une poudre grossière de composition identique ou d'un mélange de poudres permettant la formation de la phase recherchée après ablation [63]. La puissance du laser permet de venir arracher de la matière à la cible, qui fond la plupart du temps, permettant la formation de nanoparticules sphériques et de pureté contrôlée [64]. Ce procédé possède néanmoins des limites qui restreignent son développement comme le coût des équipements et la faible quantité de poudre produite. Malgré ces inconvénients, ce procédé reste intéressant car il a permis d'obtenir des céramiques transparentes notamment à base de sesquioxyde de lutétium [65–67].

I.4.1.2. Le procédé par voie sol-gel

Le procédé sol-gel consiste à former un réseau polymérique appelé gel à partir de précurseurs liquides qui réagissent ensemble. Les précurseurs les plus couramment utilisés sont des alkoxydes ou des nitrates (procédé « Pechini » [68]). Le gel ainsi formé par polymérisation est traité pendant quelques heures à des températures comprises entre 800 et 1300°C afin de former la phase cristallisée souhaitée. Bien que cette technique permette l'élaboration de nanopoudres pures et bien cristallisées, elle présente néanmoins des limites : i) un coût de mise en œuvre élevé, ii) la formation de poudres généralement agglomérées voir agrégées, iii) l'utilisation de produits chimiques toxiques dans certains cas. Cette technique a toutefois permis l'élaboration de céramiques transparentes de sesquioxyde de lutétium et de YAG dopés ou non [69–72].

I.4.1.3. Le procédé de spray-pyrolyse ou pyrolyse laser

Le procédé de spray-pyrolyse repose sur la nébulisation de solutions aqueuses sous la forme de fines gouttelettes qui sont acheminées par un gaz porteur vers un four, une flamme ou un laser

qui permet la conversion thermique des précurseurs en nanoparticules suivant le mécanisme présenté en Figure 15. Ce procédé permet l'obtention de nanopoudres pures, sphériques et bien dispersées. Cependant, il comporte quelques désavantages à savoir : i) une quantité de poudre produite assez faible, ii) une température de croissance des particules difficilement contrôlable, iii) la difficulté à former des céramiques non-oxydes comme les sulfures [73]. Le procédé de spray pyrolyse a montré son efficacité pour élaborer des céramiques transparentes, notamment pour l'élaboration de spinelles telles que $MgAl_2O_4$ et de sesquioxydes comme Lu_2O_3 [50,74–76].

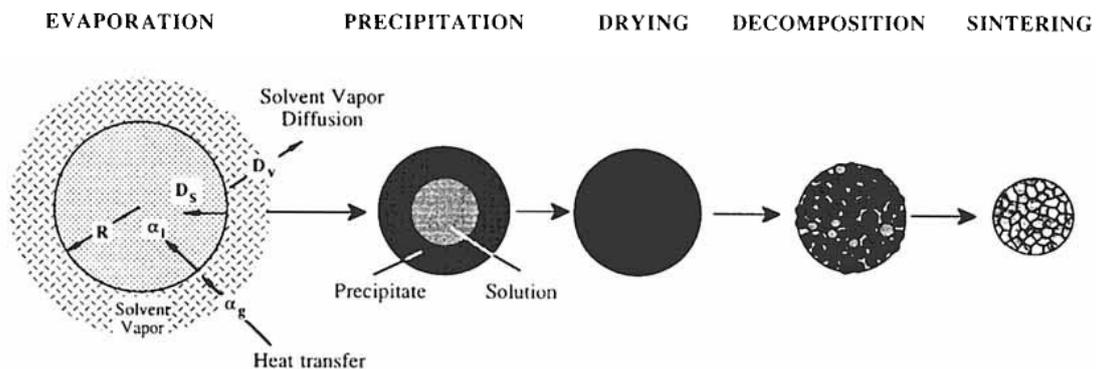


Figure 15 : Schéma du mécanisme du procédé de spray pyrolyse [77].

I.4.1.4. La synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale repose sur la formation de nanoparticules à partir de précurseurs liquides sous pression élevée (de 40 à 100 MPa) et à une température comprise entre 300 et 600°C (généralement 400°C pour le YAG [78]). La synthèse peut s'effectuer en solution aqueuse et/ou avec des solvants organiques comme l'éthanol, l'éthylène ou le glycol par exemple. La synthèse hydrothermale possède plusieurs avantages : i) elle permet notamment d'éviter la formation d'agglomérats durs, ii) elle conduit à la formation de poudres avec des particules monodispersées et de tailles nanométriques. Ces avantages en font une méthode de synthèse adaptée à l'élaboration de céramiques transparentes comme ZnS , ALON et Y_2O_3 [79–83].

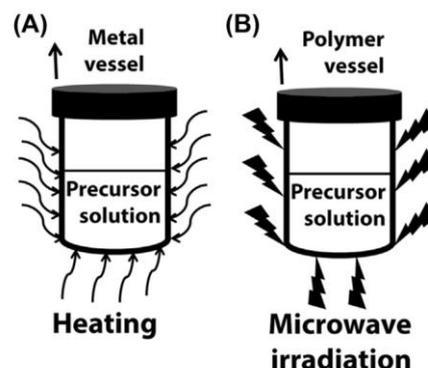


Figure 16 : Schéma de montage d'un procédé de synthèse hydrothermale conventionnel (A) et assisté par micro-onde (B) [73].

I.4.1.5. La réaction en phase solide

La réaction en phase solide est la technique la plus utilisée dans l'industrie car il s'agit du procédé de fabrication le moins coûteux pour obtenir des poudres d'oxydes mixtes tels que les grenats ou les spinelles. En effet, il a été montré que le mélange en proportion stœchiométrique de poudres d'oxydes primaires, traitées thermiquement, permet l'obtention de poudre d'oxydes mixtes pures et homogènes utilisables pour l'élaboration de céramiques transparentes [84,85]. Toutefois, comme toute méthode d'élaboration, elle peut présenter certains défauts comme l'obtention de poudres avec une réactivité limitée, des hétérogénéités chimiques et microstructurales locales. Une étape supplémentaire de broyage permet de réduire ces défauts, mais cette étape peut apporter des impuretés à la poudre.

I.4.1.6. Précipitation en voie liquide

La précipitation en voie liquide consiste à modifier progressivement les conditions physico-chimiques, comme le pH et le potentiel redox, d'une solution de manière à former un précipité solide. 4 types de précipitation peuvent être distingués : la précipitation directe, la précipitation inverse, la précipitation homogène et la précipitation par microémulsion.

La première est basée sur l'ajout d'un précipitant à une solution de sels métalliques tandis que la deuxième repose sur l'ajout d'une solution de sels métalliques à une solution précipitante. Quant à la précipitation homogène, elle repose sur la thermohydrolyse d'une base. De son côté, la synthèse par microémulsion est basée sur le principe de la précipitation inverse : la solution précipitante est mélangée avec un solvant organique afin de former une microémulsion, stabilisée par des surfactants et des co-surfactants. Cette voie a l'avantage de diviser le milieu réactionnel en microgouttelettes qui servent de microréacteurs pour la formation des particules [86].

Le nombre important de paramètres ajustables (e.g. type de précurseurs, pH, concentration et température) permet de modifier les caractéristiques morphologiques et physico-chimiques des poudres synthétisées comme le montre la Figure 17 [87–89]. Le précipité ainsi obtenu doit être converti en poudre de phase cristallisée par un traitement thermique entre 800 et 1300°C.

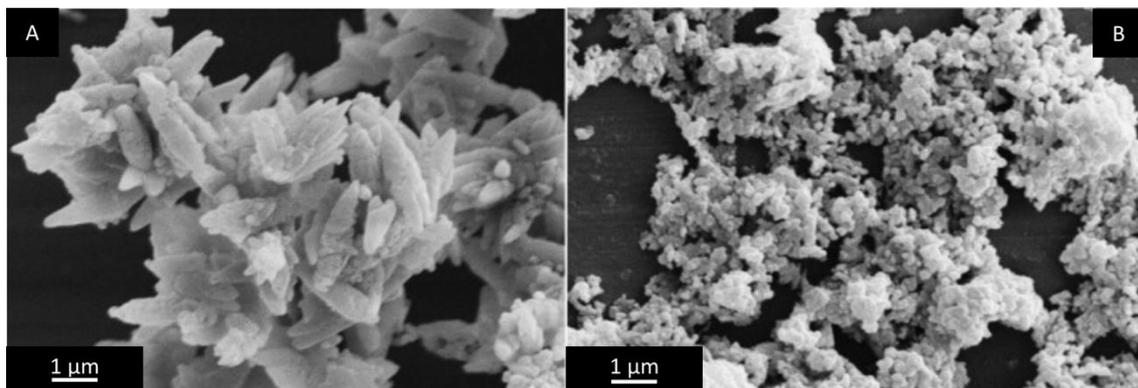


Figure 17 : Micrographies MEB de poudre de $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$ synthétisée par coprecipitation inverse à différentes températures : température ambiante (A) et à 80°C (B) [89].

Compte-tenu de la simplicité de mise en œuvre et de la multitude de paramètres ajustables, ce procédé de synthèse est le plus couramment utilisé pour la synthèse de poudres destinées à la

fabrication de céramiques transparentes. Cependant, dans le cas de la synthèse de composés définis d'oxydes mixtes comme le YAG, la fabrication d'une poudre pure (parfaitement stoechiométrique) est difficile. De plus, l'augmentation des volumes de synthèse peut engendrer des hétérogénéités morphologiques et chimiques.

I.4.2. Procédés de mise en forme

Afin d'obtenir une pièce manipulable à l'état cru, une étape de mise en forme des poudres est nécessaire. Néanmoins, pour obtenir une céramique transparente après frittage, la pièce crue doit être constituée d'un empilement de particules régulier et homogène. Ainsi, le procédé de mise en forme doit être choisi avec précaution.

Deux principales voies de mise en forme de poudres pour obtenir des céramiques transparentes peuvent être distinguées : la voie sèche ou la voie liquide [90]. Ces dernières années, l'intérêt pour des voies de mise en forme dites « net shape » telle que la fabrication additive s'est développée. Bien que cette méthode ouvre la voie à des formes et des tailles variées, il reste délicat d'obtenir par fabrication additive une pièce crue sans défaut ni porosité et *in fine* des céramiques transparentes de haute qualité optique [91].

I.4.2.1. Mise en forme en voie sèche

Le principe de la mise en forme en voie sèche repose sur l'application d'une force mécanique sur une poudre placée dans un contenant qui confère sa forme à la pièce céramique crue.

Le pressage uniaxial et le pressage isostatique représentent les techniques principalement utilisées [8]. Le pressage uniaxial repose sur la compression d'une poudre placée entre deux pistons dans une matrice métallique. Ce type de pressage permet d'appliquer des pressions jusqu'à 500 MPa. Les avantages de cette technique sont la simplicité et le faible coût d'utilisation.

Le pressage isostatique repose sur la compression isostatique d'une poudre à travers une gaine déformable et étanche. La pression appliquée à la poudre est généralement comprise entre 200 et 400 MPa, cette pression est apportée par un fluide.

Afin d'améliorer la coulabilité des poudres, le remplissage du contenant et la réorganisation des particules lors du pressage, les poudres utilisées sont préalablement granulées, par atomisation ou par freeze-granulation, afin d'obtenir des granules quasi-sphériques dont la taille est comprise entre 100 et 500 μm . La Figure 18 présente des céramiques transparentes de différentes compositions et formes obtenues par pressage uniaxial.

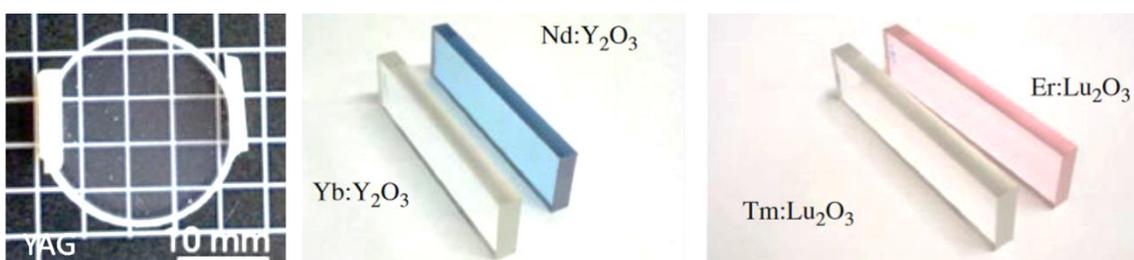


Figure 18 : Exemples de céramiques transparentes obtenues par pressage uniaxial [92,93].

Ce procédé peut être d'ailleurs facilement utilisé pour la fabrication de céramiques à gradient de composition grâce à un pressage séquentiel de différentes couches de poudres possédant des compositions différentes [22]. La pièce crue obtenue est ensuite cofrittée. Il en résulte une pièce transparente à gradient de dopage, permettant d'améliorer certaines propriétés du système laser.

I.4.2.2. Mise en forme en voie liquide

Les procédés de mise en forme par voie liquide reposent sur la mise en suspension des poudres, cette dernière étant ensuite coulée dans un moule afin d'obtenir une pièce. La mise en suspension des poudres a pour avantage de favoriser la mobilité des particules lors du coulage et de la formation de la pièce. La mobilité des particules permet d'obtenir des pièces crues avec une microstructure plus homogène et avec moins de défauts microstructuraux que les pièces obtenues par voie sèche. De plus, la large gamme de procédés utilisant la voie liquide permet de fabriquer des pièces de grande taille et de forme complexe. Parmi les procédés de mise en forme en voie liquide, quatre principaux procédés de coulage sont utilisés pour l'élaboration de céramiques transparentes :

a) le coulage sur moule poreux est la méthode la plus conventionnelle et la plus simple des techniques de mise en forme par voie liquide. L'utilisation d'un moule poreux permet d'éliminer le solvant de la suspension grâce à la force de succion issue de la pression capillaire apportée par la porosité du moule. Une fois le solvant éliminé de la suspension, une pièce crue se forme à la surface du moule ;

b) le coulage sous pression, qui est une variante du coulage sur moule poreux, consiste à accélérer la migration du liquide de la suspension, à travers une membrane ou un moule poreux, sous l'effet d'une pression externe de quelques dizaines de MPa sur la suspension. Cette variante présente l'avantage d'accéder à des cinétiques de formation du cru plus élevées que le coulage sur moule poreux. L'augmentation de la vitesse de formation de la pièce crue permet de diminuer les hétérogénéités chimiques et microstructurales pouvant apparaître par sédimentation dans le cadre d'un coulage sur moule poreux classique [94] ;

c) le coulage-gélification consiste à ajouter un monomère organique dans la suspension qui permet par une réaction de polymérisation-réticulation de former un gel. De manière générale, les monomères utilisés sont des polysaccharides, des amines, des amides, des citrates ou des époxydes. La réaction est initiée dans la suspension soit par un chauffage soit par ajout d'un catalyseur. L'avantage de cette technique est la possibilité de former une pièce crue qui épouse exactement la forme du moule et donc de fabriquer des pièces de formes complexes [94]. La Figure 19 donne quelques exemples de céramiques transparentes obtenues par la technique de coulage sous pression et par coulage-gélification ;



Figure 19 : Pièces crues et frittées mises en forme par coulage sous pression (a) et coulage-gélification (b) [62].

d) *la dernière technique* utilisée est le coulage en bande. Dans ce cas, une suspension contenant des liants et plastifiants est déposée sur un support plan afin de former des bandes crues. L'avantage de cette voie est la possibilité d'assembler les bandes par thermocompression et de densifier l'assemblage par co-frittage. Au final, il devient possible par cette voie de produire des matériaux à gradient de composition chimique [95].

I.4.2.3. Mise en forme par fabrication additive

Quel que soit le procédé employé pour fabriquer un objet par impression 3D, le principe reste le même. À partir d'un fichier numérique décrivant la géométrie, tel que la CAO (Conception Assistée par Ordinateur) ou la tomographie, l'objet est construit verticalement par l'addition successive de couches minces et cohésives entre elles. Cette approche présente de nombreux avantages, notamment des coûts de production réduits, un temps de production global plus court par rapport aux méthodes traditionnelles, une grande flexibilité pour optimiser les propriétés de l'objet, la possibilité de créer des structures complexes en une seule pièce, des résolutions dimensionnelles élevées et une utilisation minimale de matière. Les procédés de fabrication additive se distinguent par deux caractéristiques principales : le type de matériau de base utilisé (poudre, suspension, pâte, feuille ou filament) et la méthode d'application de ce matériau pour construire l'objet (fusion, extrusion, découpe, projection ou photopolymérisation) [96,97].

Les procédés de mise en forme par fabrication additive peuvent se séparer en deux catégories : les procédés de mise en forme en voie sèche et ceux en voie liquide. Les deux principales techniques utilisant la voie sèche sont le procédé de frittage laser en poudre (Selective Laser Sintering) et celle reposant sur la projection d'un liant. Cependant, le procédé de frittage laser à partir de poudre provoque des microfissures dans les pièces crues tandis que la technique par projection de liant ne permet pas l'obtention d'un compact granulaire dense avec des poudres submicrométriques. Par conséquent, les techniques de fabrication additive par voie sèche ne sont pas adaptées pour la réalisation de céramiques transparentes.

La fabrication additive par voie liquide inclue plusieurs procédés tels que le robocasting, la stéréolithographie ou la technique par dépôt jet d'encre.

Le principe d'extrusion 3D ou robocasting, repose sur l'extrusion d'un cordon de pâte céramique sur un plateau par une buse. Le déplacement de la buse sur le plateau permet de former strate par strate la pièce céramique. La forme et la taille du cordon extrudé, qui peut aller de quelques centaines de micromètres à plusieurs dizaines de millimètres, ainsi que la précision de la buse, la tenue mécanique et le retrait au séchage du matériau sont les paramètres influençant la précision dimensionnelle de la pièce finale. Ce type de procédé a permis l'obtention de céramiques transparentes de Al_2O_3 , Y-TZP et de Lu/Er:YAG comportant des gradients de concentration en ions luminescents [98–100]. La consolidation du cordon au sein de chaque strate est une étape importante du procédé et peut reposer sur plusieurs approches :

- le changement de phase qui s'appuie sur la solidification lors du refroidissement de la pièce ou sur la photopolymérisation d'une phase organique contenue dans la pâte extrudée ;
- l'évaporation rapide d'un solvant contenu dans la pâte ;
- le comportement rhéologique de la pâte avec la recherche d'un comportement fortement rhéofluidifiant.

La technique de photopolymérisation, également connue sous le nom de stéréolithographie, implique l'application d'une pâte céramique contenant une résine photopolymérisable sur un substrat. Ensuite, un laser UV est utilisé pour photopolymériser sélectivement les zones d'intérêt de cette couche, créant ainsi la pièce céramique.

Cette méthode donne accès à des formes complexes avec un excellent état de surface et une haute résolution dimensionnelle (10-100 μm). Cependant, sachant que les espèces organiques représentent de 40 à 50 % du volume de la pièce crue, une étape de déliantage est nécessaire avant frittage. De plus, la fabrication de pièces de grande taille peut s'avérer complexe. Ce procédé a notamment permis d'obtenir des céramiques transparentes de MgAl_2O_4 et de Nd:YAG [101,102].

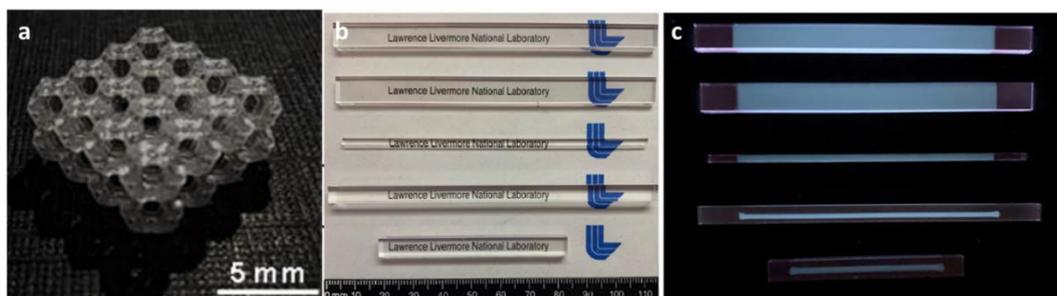


Figure 20 Exemples de céramiques transparentes de MgAl_2O_4 obtenues par stéréolithographie (a) et de Er:YAG par robocasting sous éclairage naturel (b) et sous UV (c) [99,101]

Enfin, le procédé d'impression jet d'encre est basé sur la projection goutte à goutte par une buse, d'une encre chargée en céramique ou d'une solution de précurseurs du matériau souhaité. Cette technique permet de réaliser des pièces avec une précision de l'ordre de 40 micromètres. Afin d'atteindre cette résolution, un soin particulier doit être apporté à la formulation des encres. Pour cela, trois types d'encre ont été développés :

- les encres à changement de phase, reposent sur une transition de phase liquide-solide lors du refroidissement de l'encre après son dépôt. En effet, une phase organique à bas point de fusion

contenant les particules céramiques est stockée dans un réservoir chauffant avant le dépôt par impression ;

- les encres en suspension dont le composant principal est un composé organique volatil tel que l'alcool ou une cétone. C'est le séchage rapide du solvant qui permet de solidifier la pièce ;

- les encres UV sont des suspensions de particules céramiques contenant des monomères et un photo-initiateur. La polymérisation par UV permet de consolider la pièce.

Les encres en suspension sont les plus utilisées dans le domaine céramique. L'ajout d'additif dans la formulation de la suspension permet d'ajuster les propriétés rhéologiques de celle-ci. Une adaptation de cette technique a permis d'obtenir des céramiques transparentes de Yb:YAG/Lu:YAG présentées en Figure 21 [103,104].

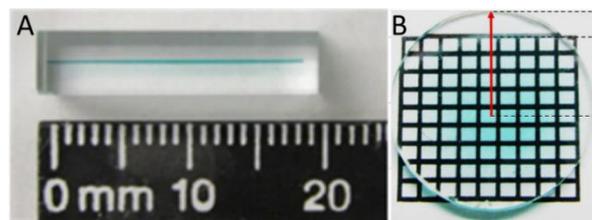


Figure 21 : Céramiques transparentes de Yb:YAG/Lu:YAG obtenues par impression jet d'encre avec un guide d'onde riche en ytterbium (A) et avec un dopage hémisphérique (B) [103,104].

I.4.3. Procédés de frittage

I.4.3.1. Généralités

L'étape de frittage a pour objectif de consolider et densifier l'échantillon en le portant à haute température pour activer le transport de matière par diffusion tout en restant en dessous de sa température de fusion. Les mécanismes associés sont conditionnés par la minimisation de l'énergie de surface d'un compact granulaire. En effet, un système dense est plus stable qu'un système poreux [105]. Le frittage peut se décomposer en deux étapes : la première consiste en la formation de ponts (ou cous) entre les grains qui permettent la consolidation du matériau ; la seconde repose sur la densification partielle ou totale par diffusion des espèces ioniques et/ou atomiques au niveau de ces ponts. Pour les céramiques transparentes, la densification totale se traduit par la transparence du matériau après frittage et polissage comme le montre la Figure 22.



Figure 22 : Exemple d'échantillons cru de YAG:Ho puis totalement dense après traitement thermique de frittage et polissage [106].

On distingue deux classes de frittage selon la nature des changements de phase qui se produisent au cours du traitement thermique du compact granulaire (voir résumé à la Figure 23 [105,107]):

- **le frittage en phase solide** : tous les constituants demeurent solides dans ce cas. La densification est obtenue par la modification de la forme des grains. Ce processus de frittage peut être monophasé, c'est-à-dire impliquant un seul constituant, ou polyphasé, impliquant plusieurs constituants. Si le matériau conserve sa composition chimique après frittage, on parle de frittage non-réactif. En revanche, la poudre initiale peut être composée d'un mélange de plusieurs composés chimiques. Dans ce scénario, le traitement thermique provoque la formation a minima d'un nouveau composé chimique et sa densification. On qualifie alors ce processus de frittage-réactif. Le frittage réactif est un procédé courant pour la fabrication de céramiques transparentes de YAG et a fait l'objet de nombreux travaux à l'IRCER [27,93,108–113].
- **le frittage en phase liquide** : ce mode de frittage implique la formation d'une phase liquide à des températures intermédiaires. Cette phase liquide peut être permanente (*i.e.* prévue par le diagramme d'équilibre correspondant) ou transitoire (*i.e.* intervenir de manière locale et disparaître au cours du traitement thermique). La phase liquide facilite la migration des espèces, favorise la densification et contribue à la coalescence des grains. Ce type de frittage est utilisé lorsque des matériaux à point de fusion élevé doivent être consolidés ou lorsque des propriétés spécifiques liées à la présence de la phase liquide sont recherchées.

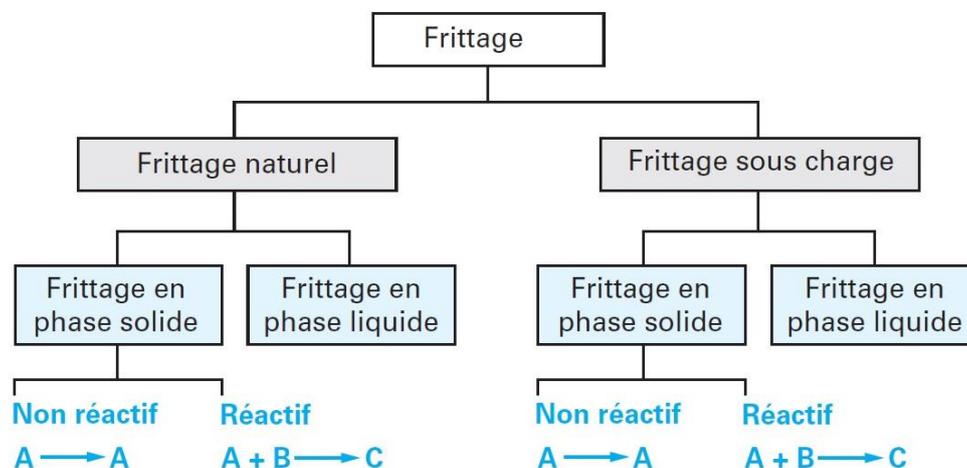


Figure 23 : Les différents types de frittage [105].

I.4.3.2. Aspects fondamentaux

I.4.3.2.1. Les différents stades du frittage

Pendant le processus de frittage, le compact granulaire peut subir diverses transformations morphologiques comme exposé en Figure 24.

Dans certains cas, lors du traitement thermique, il est possible d'observer une augmentation excessive et prématurée de la taille des grains. Cela entraîne une réactivité considérablement réduite et limite fortement la densification. Ce phénomène de grossissement granulaire

s'accompagne en effet d'une diminution de la surface spécifique, ce qui diminue la réactivité du compact granulaire. Ce type de phénomène se produit généralement dans des échantillons présentant une distribution granulométrique très dispersée et une compacité initiale insuffisante, ou sous l'effet de certains additifs de frittage favorisant la croissance granulaire ou limitant la densification.

Le deuxième scénario possible est divisé en deux étapes :

- i) la première correspond à la formation de liaisons intergranulaires sans augmentation significative de la taille des grains. Cette étape, appelée consolidation, lie les particules entre elles par la formation de ponts solides. Pendant ce processus, la surface spécifique apparente diminue légèrement et la densité relative évolue peu.
- ii) la deuxième étape est associée à la densification du matériau, elle est accompagnée par conséquent par une forte diminution de la porosité. La surface spécifique apparente diminue alors progressivement au fur et à mesure que la densité relative du matériau augmente, le tout s'accompagnant d'un retrait important de la pièce.

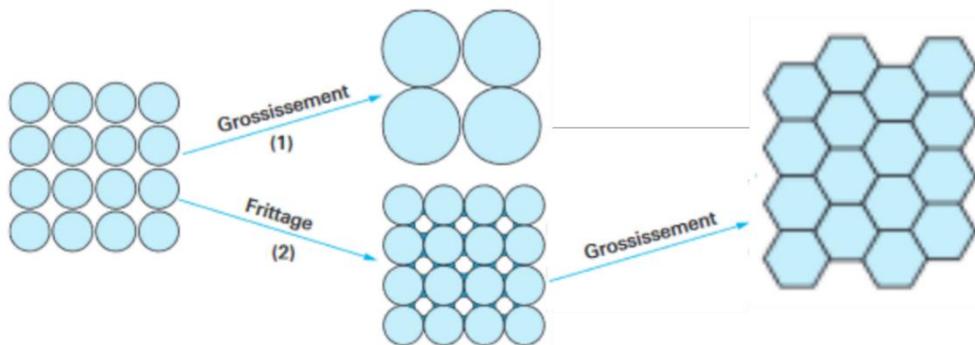


Figure 24 : Différentes évolutions morphologiques possibles lors du traitement thermique d'un compact granulaire [105].

Dans la réalité, il est impossible d'isoler le grossissement granulaire ou la densification, car ils entrent directement en concurrence dès les premières étapes du frittage comme illustré en Figure 25.

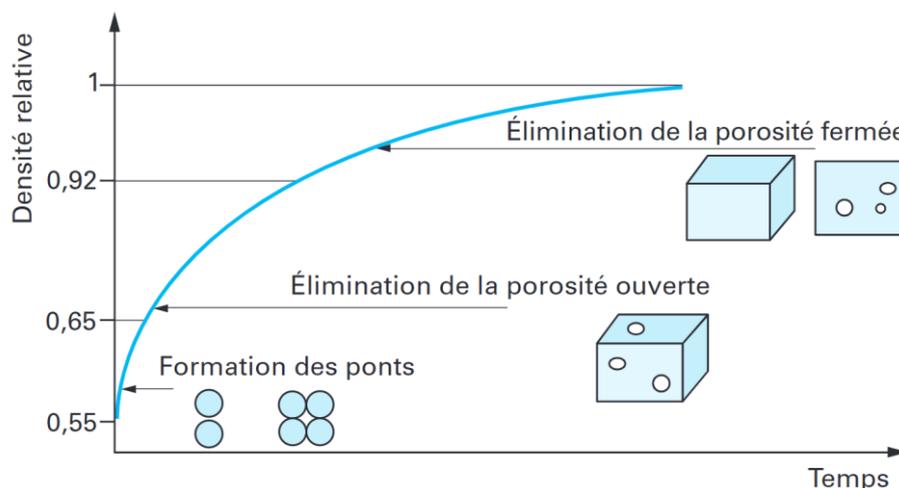


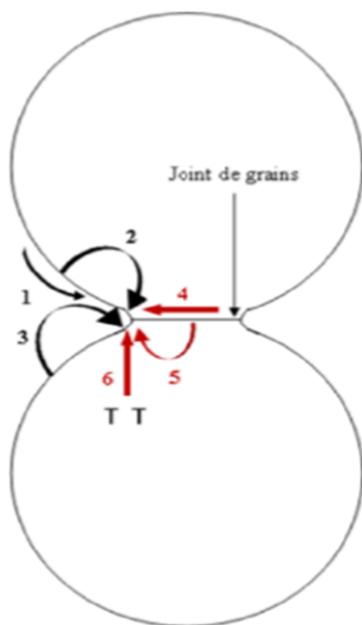
Figure 25 : Evolution schématique de la densité relative durant le traitement thermique de frittage [105].

Il est possible de distinguer 3 stades lors du frittage en régime isotherme :

- i) la première étape du processus implique la consolidation des empilements, au cours de laquelle les premiers ponts se forment. La durée de cette étape varie en fonction de la réactivité de la poudre utilisée ;
- ii) la deuxième étape du processus consiste à éliminer la porosité ouverte. Cette étape permet d'atteindre des densités proches de 90% de la densité théorique. À la fin de cette phase, la majorité de la porosité sera aux joints de grains ;
- iii) dans la troisième et dernière étape, la porosité est éliminée à la fois par le transport de matière et par le processus de grossissement granulaire, si celui-ci n'est pas anormal.

I.4.3.2.2. Mécanismes de densification et de grossissement granulaire

Le frittage naturel est un processus où l'échantillon est chauffé par convection ou rayonnement, sans l'application de pression ou de contrainte extérieure. La température joue un rôle activateur sur la densification et le grossissement granulaire. Pendant le frittage, il existe plusieurs chemins de diffusion possibles pour la matière, comme illustré dans la Figure 26. Ces chemins de diffusion peuvent être associés soit à des mécanismes densifiants soit à des mécanismes non-densifiants (ou consolidants).



Mécanisme	Chemin de diffusion	Soudre de matière	Type de mécanisme
1	Diffusion en volume	Surface	Consolidant
2	Diffusion en volume	Surface	Consolidant
3	Transport en phase vapeur	Surface	Consolidant
4	Diffusion au joint de grains	Joint de grains	Densifiant
5	Diffusion en volume	Joint de grains	Densifiant
6	Diffusion en volume	Dislocations	Densifiant

Figure 26 : Représentation des différents chemins de diffusion lors du frittage naturel. Les flèches rouges symbolisent les mécanismes densifiants et les flèches noires les non densifiants.

Parmi ces deux catégories, il est préférable de privilégier les chemins 4, 5 et 6. Toutefois, il est important de noter que le chemin 6 apparaît dans le cas d'une déformation plastique des grains céramiques. Or, la déformation plastique d'une céramique n'est généralement pas atteinte, car les dislocations restent non denses et peu mobile dans les réseaux cristallins associés. Ces voies de diffusion favorisent la résorption de la porosité et donc la densification de l'échantillon. Dans

ce contexte, l'équation (2) établie par Coble [114] peut être utilisée pour déterminer la cinétique de densification du matériau en fonction du type de mécanisme et de l'évolution de la densité relative $f(\rho)$.

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} = A \frac{D \cdot f(\rho)}{TG^m} \quad \text{Eq. (2)}$$

avec ρ la densité relative à un instant t , donnant la vitesse de densification normalisée $\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t}$, A une constante, G la taille des grains, m un exposant lié au chemin de diffusion impliqué dans la densification et D le coefficient de diffusion de l'espèce limitante dépendante de la température selon une loi de type Arrhenius.

Cette loi met en évidence le rôle des différents paramètres de la densification d'un compact granulaire. Une faible taille de grains G favorise la densification, montrant l'intérêt de travailler avec des particules de départ fine. Le coefficient de diffusion D peut être modifié par l'incorporation volontaire ou non d'espèces différentes du matériau de base. L'ajout d'une espèce appelée additif de frittage permet d'influencer les cinétiques de densification et/ou de grossissement granulaire du matériau. L'ajout de TiO_2 dans de l'yttrine ou de MgO dans Al_2O_3 sont des cas bien connus d'additifs favorisant la densification et permettant au matériau d'atteindre sa densité théorique à la fin du frittage [1,2,115].

Lors du stade ultime du frittage (Figure 25), la densification devient de moins en moins prédominante et cède la place au phénomène de grossissement granulaire. À ce stade, deux scénarios sont possibles :

- les pores et les joints de grains se déplacent à la même vitesse, maintenant ainsi la porosité sous forme intergranulaire. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que les pores entrent en collision les uns avec les autres, ce qui les fait grossir. Parallèlement, la densification se poursuit. Dans ce cas, le grossissement est considéré comme normal et son évolution peut être modélisée par l'équation (3) suivante, connue sous le nom de loi de croissance [116] :

$$G^n - G_0^n = kt \quad \text{Eq. (3)}$$

avec G la taille de grains à un instant t , G_0 la taille de grains initiale, $k = k_0 e^{-Ea/RT}$ et n l'exposant de grossissement granulaire qui dépend du chemin de diffusion prédominant ;

- les joints de grains ont une mobilité nettement supérieure à celle des pores. Ainsi, une séparation se produit entre les pores et les joints de grains, ce qui entraîne le piégeage de la porosité à l'intérieur des grains (Figure 27). La porosité devient donc intra-granulaire et ne peut pas être éliminée efficacement lors du processus de frittage [109].

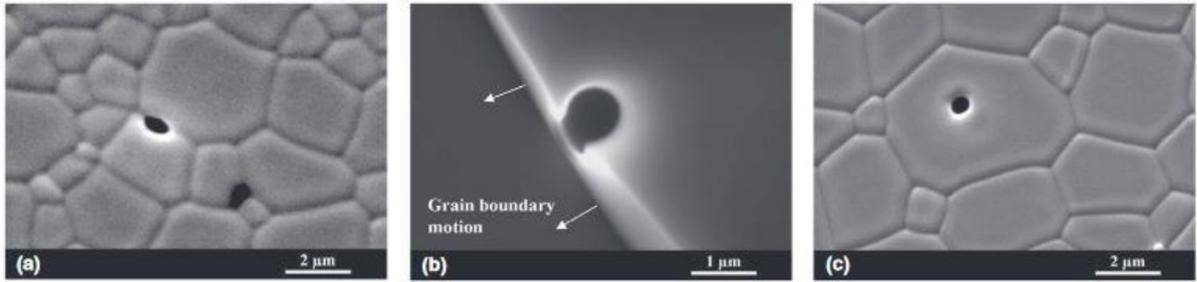


Figure 27 : Evolution d'un couple pore/joint de grains lors du frittage naturel du YAG. Le pore passe d'une position intergranulaire (a) à une position intragranulaire (c) à la suite de la séparation due à une mobilité du joint de grains plus importante (b) [109]

L'équation (3) fait apparaître les paramètres influençant le grossissement granulaire à savoir : la température, le temps, l'énergie d'activation et l'exposant n , ces deux derniers dépendant du mécanisme contrôlant ce phénomène. La Figure 28 permet de visualiser le phénomène de grossissement granulaire dû à l'élévation de la température de frittage pour des céramiques de Nd:YAG fritté pendant 5 h [109]. Ces différents paramètres expérimentaux sont à contrôler au risque de voir apparaître un grossissement granulaire anormal illustré en Figure 29 sur un échantillon d'alumine dopé yttrine et silice [117].

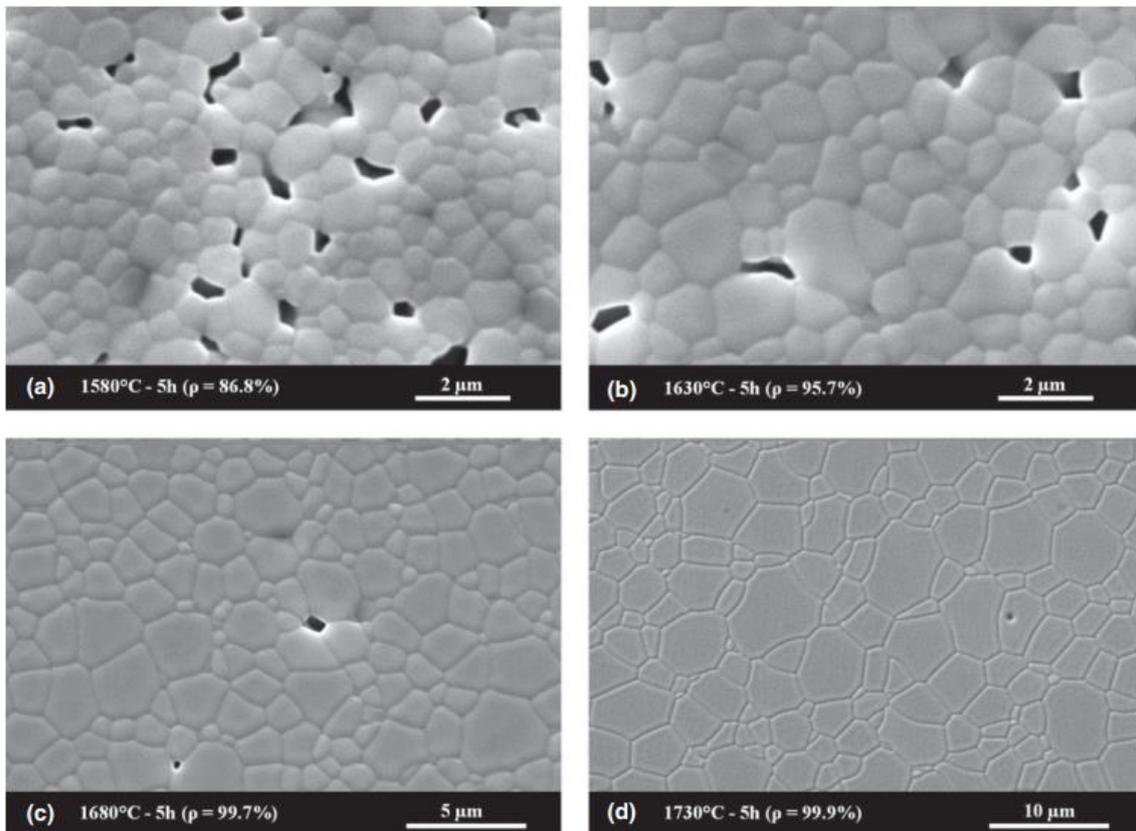


Figure 28 : Micrographies MEB mettant en évidence l'évolution de la microstructure de céramiques de Nd:YAG après frittage pendant 5 h aux températures de : 1580°C (a), 1630°C (b), 1680°C (c) et 1730°C (d) [109].

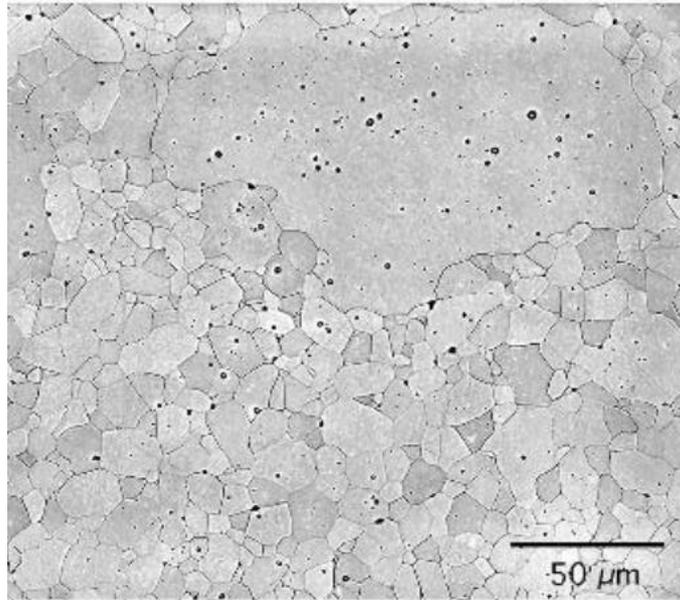


Figure 29 : Micrographie MEB d'un échantillon d'alumine dopé yttrine et silice présentant un grossissement anormal de grains à la suite d'une séparation pore/joint de grain [117].

I.4.4. Méthodes de frittage des céramiques transparentes

Dans le but d'améliorer la transparence des céramiques, favoriser la densification par rapport au grossissement granulaire est essentiel. La microstructure des céramiques obtenues doit être exempte de défauts, ce qui implique l'élimination des pores et la prévention de la formation de porosité intragranulaire. Pour atteindre cet objectif, deux stratégies peuvent être combinées : le recours au frittage sous charge et l'utilisation d'additifs de frittage.

I.4.4.1. Application d'une charge au cours du frittage

À la différence du frittage naturel, qui repose uniquement sur l'effet de la température pour la densification, le frittage sous charge utilise une deuxième force motrice, qui est la pression (appliquée par un gaz) ou la contrainte (appliquée par une presse mécanique). Par conséquent, l'équation (1) est modifiée pour donner l'équation (4) :

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} = A' \frac{D}{kTG^n} (\Phi(\rho)\sigma)^m \quad \text{Eq. (4)}$$

avec σ la contrainte uniaxiale appliquée (ou P la pression de gaz pour le HIP), Φ le facteur d'intensification de contrainte dépendant de la densité relative et du mode d'empilement des particules dans le compact granulaire, k la constante de Boltzmann et m l'exposant de contrainte lié au mécanisme de densification impliqué. Cette force supplémentaire permet de réduire la température optimale de frittage du matériau, limitant ainsi le grossissement granulaire qui se produit à des températures plus élevées, et permettant finalement de maintenir une microstructure fine [118].

En raison de cette propriété, le procédé de frittage sous charge est largement utilisé pour la densification de céramiques réfractaires, telles que les céramiques non-oxydes (carbures, nitrures, ...) [119–121].

I.4.4.1.1. Pressage à chaud (HP) et Spark Plasma Sintering (SPS)

Le Hot Pressing (HP) ou pressage à chaud et le Spark Plasma Sintering (SPS), permettent à l'aide d'une presse d'appliquer une contrainte uniaxiale pendant le processus de frittage. L'échantillon pulvérulent ou cru est introduit dans une matrice généralement en carbone. Dans le cas du frittage HP, des résistors en graphite permettent de chauffer l'échantillon céramique par convection/rayonnement (Figure 30). Le frittage SPS utilise de son côté un mode de chauffage résistif à l'aide d'un courant électrique pulsé de très haute intensité (dépassant parfois les 10 kA) passant à travers la matrice contenant l'échantillon et/ou à travers l'échantillon si ce dernier est conducteur électrique.

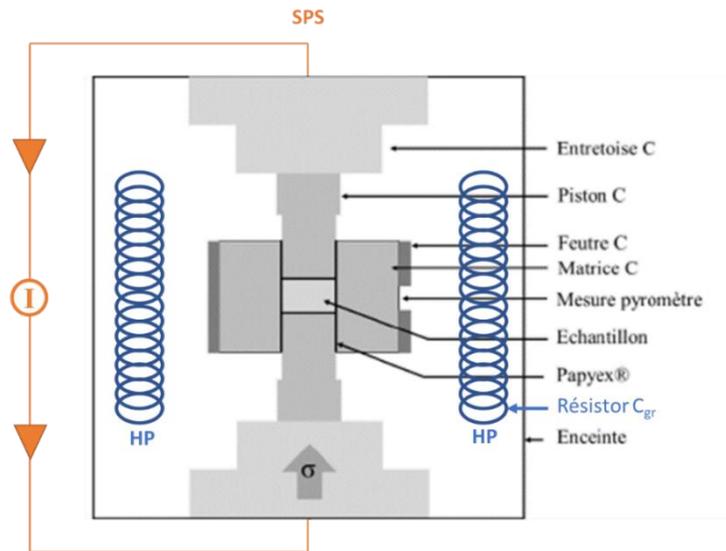


Figure 30 : Représentation schématique de l'enceinte de frittage HP (mode de chauffage en bleu) ou SPS (mode de chauffage en orange) [106].

Grâce au système de chauffage spécifique du SPS, il est possible d'atteindre des rampes de montée en température de plusieurs centaines de degrés Celsius par minute. C'est pourquoi on le qualifie souvent de technique de frittage "flash". Cet atout fait du frittage par SPS la technique privilégiée pour produire rapidement et économiquement des pièces denses tout en maintenant un contrôle précis de la taille des grains comme le montre la Figure 31 [62].

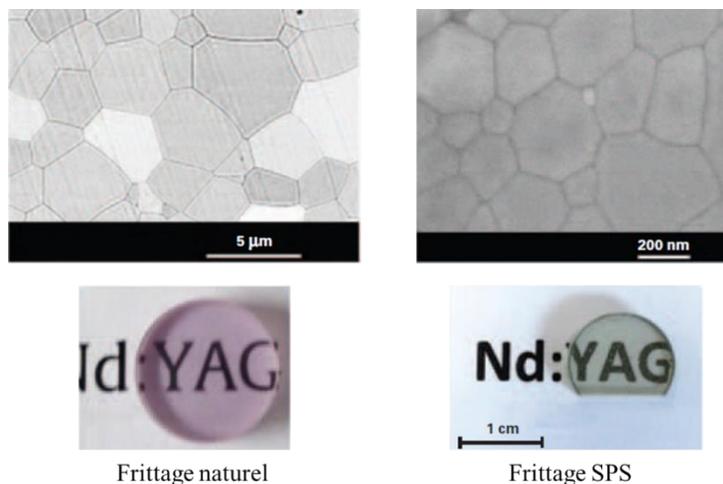


Figure 31 : Micrographies MEB et photographies associées de céramiques de Nd:YAG fabriquées par frittage naturel et frittage SPS [62].

L'utilisation de ces techniques est relativement limitée pour les céramiques transparentes en raison de l'omniprésence du graphite, qui peut induire une pollution au carbone du matériau. Un traitement de réoxydation post-frittage peut se révéler nécessaire pour éliminer cette contamination comme l'illustre la Figure 32 [106,122]. De plus, la taille et la forme des céramiques produites avec cette méthode sont grandement limitées par la matrice.

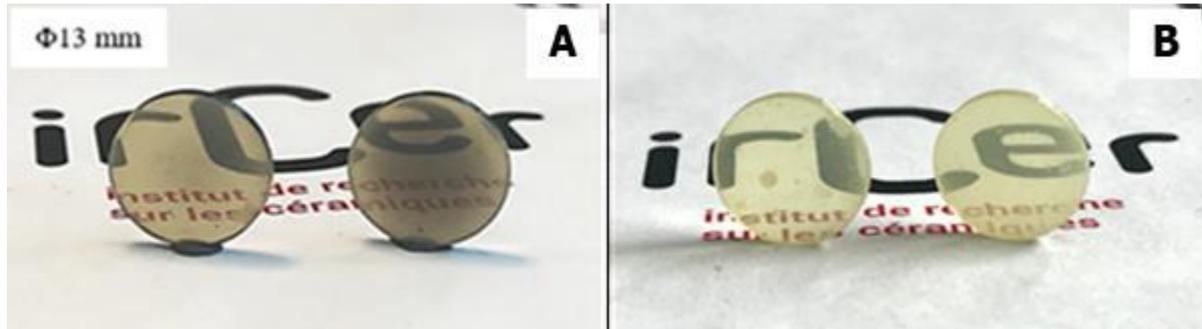


Figure 32 : Photographies d'échantillons de Ho:Lu₂O₃ frittés par SPS contaminés au carbone (A) et réoxydé à 975°C pendant 45 h (B) [106].

De plus, ces méthodes de frittage peuvent s'appliquer à des échantillons ayant subi préalablement un frittage naturel sous air ou sous vide. Dans ce cas de figure, on parle alors de post-frittage SPS ou HP. En effet, ces méthodes sont mises en œuvre afin d'éliminer la porosité résiduelle à condition qu'elle soit fermée et située aux joints de grains et ne s'appliquent qu'à des échantillons pré-frittés dont la densité relative serait supérieure à 92 %. De ce fait, le HP et le SPS sont utilisés sous la forme d'un traitement thermique ultérieur pour achever la densification du matériau. Une multitude de céramiques transparentes ont été fabriquées à partir de cette méthodologie. Ainsi, Li *et al.* ont obtenu une céramique transparente de Nd:YAG par post-HP qui a donné lieu par la suite à un effet laser [123]. Des céramiques transparentes de sesquioxides d'yttrium et de lutétium dopés à l'holmium et à l'ytterbium de qualité laser ont également été produites par ce procédé [124–126]. Cependant, la qualité optique des céramiques obtenues selon cette voie reste limitée, notamment à cause de la contamination au carbone, qui reste difficile à éliminer totalement.

I.4.4.1.2. Pressage isostatique à chaud (HIP)

Le principe du Hot Isostatic Pressing (HIP) ou du pressage isostatique à chaud, repose sur l'application d'une pression uniforme sur toute la surface apparente de l'échantillon à l'aide d'un gaz (comme l'argon ou l'oxygène) avec des niveaux de chargement élevés (*i.e.* pouvant atteindre 4000 bars). Dans ce type de procédé, représenté sur la Figure 33, le chauffage est assuré par des résistors soit au final par convection/rayonnement. L'encapsulation de l'échantillon est effectuée dans une gaine étanche mais déformable (cuivre, acier, silice, etc.) afin de transmettre intégralement la pression à l'échantillon lors du traitement thermique.

Une seconde technique repose sur l'utilisation d'un échantillon pré-fritté, dont la porosité est fermée ce qui permet de s'exempter de l'utilisation d'une gaine, ce type de traitement est appelé post-HIP. L'un des avantages principaux de cette technique réside dans sa capacité à fabriquer des pièces présentant des formes complexes et des tailles qui ne sont limitées que par les dimensions de l'enceinte de frittage.

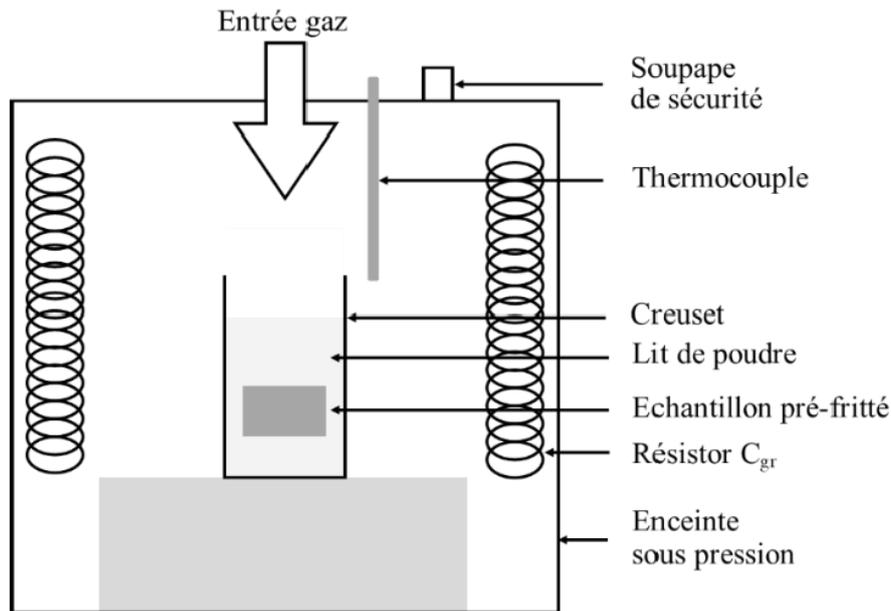


Figure 33 : Représentation schématique du montage de « post-HIP » [106].

Contrairement au pressage à chaud ou Hot Pressing (HP) qui exige l'insertion de l'échantillon dans une matrice en graphite, le traitement de post-HIP sur des céramiques pré-frittées est effectué dans des creusets remplis de poudre qui agit comme une barrière de diffusion. Par conséquent, cela permet de limiter la contamination au carbone (provenant du résistor en graphite) et la réduction de l'échantillon grâce à l'utilisation d'un gaz inerte et donc limiter l'utilisation d'un traitement de réoxydation post-frittage. De plus, cette technique permet d'avoir un contrôle sur la taille de grain comme le montre la Figure 34.

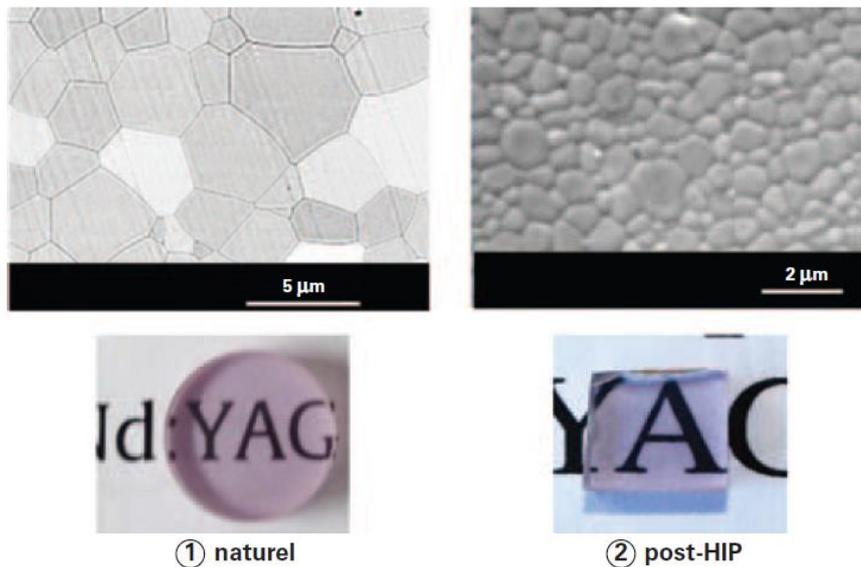


Figure 34 : Micrographies MEB et photographies correspondantes de céramiques de Nd :YAG fabriquées par frittage naturel (1) et post-HIP (2) [62]

Ce type de procédé a permis de produire une grande variété de céramiques transparentes à base de grenats pour des applications laser et, plus particulièrement, des céramiques de Nd:YAG à l'IRCER [127]. Une multitude de sesquioxydes ont pu être aussi élaborés à l'aide de cette

méthode. [128–130]. Toci *et al.* ont montré que le post-HIP était plus efficace que le post-SPS sur des céramiques de Nd:Lu₂O₃ au regard de leurs performances laser, avec une pente d'efficacité laser de 16,6 % pour les échantillons post-HIP contre 2,9 % pour les échantillons SPS [131]. En revanche, Bigotta *et al.* ont effectué un frittage SPS suivi d'un post-HIP ce qui a permis d'obtenir des céramiques de Er :YAG hautement transparentes [52].

I.4.4.2. Utilisation d'additifs de frittage

Les additifs de frittage sont utilisés pour réduire la température de frittage et éliminer la porosité plus efficacement [132]. Dans le cas des céramiques pour des applications optiques et laser en particulier, il est crucial qu'aucune phase secondaire ne subsiste dans le matériau fritté. Ainsi, les additifs doivent être solubles dans la matrice ou éliminés du matériau lors de l'étape de frittage. Il devient alors nécessaire de connaître avec précision la limite de solubilité des différents additifs dans la matrice céramique [133].

I.4.4.2.1. Frittage en phase solide

Les additifs de frittage qui forment une solution solide avec la phase majoritaire viennent substituer les espèces chimiques présentes dans le réseau cristallin afin de modifier les cinétiques et/ou les mécanismes de transport de matière lors du frittage. Généralement, la substitution a comme objectif la création de défauts structuraux, permettant d'augmenter la cinétique de densification et/ou de la limiter la croissance granulaire [105]. Coble *et al.* ont proposé dans les années 1960 d'ajouter un faible pourcentage de MgO dans une céramique de Al₂O₃ pour limiter la croissance granulaire ce qui amena à la fabrication de la première céramique transparente [1,2]. Barry *et al.* ont montré que l'ajout de MgO avait pour principal rôle de réduire la mobilité des joints de grains permettant ainsi une meilleure élimination de la porosité en limitant la formation de porosité intragranulaire [134]. MgO a pu être étudié dans d'autres systèmes tels que le YAG. Dans ce cas, les cations Mg²⁺ se substituent aux ions Al³⁺ sur les sites octaédriques favorisant la formation de lacunes d'oxygène. [135].

MgO n'est cependant pas le seul additif permettant d'inhiber la croissance granulaire. Des travaux récents menés par C. Perrière à l'IRCER ont montré l'intérêt d'un ajout de CaO pour le frittage sous vide d'une céramique de YAG [93]. Les additifs peuvent parfois être combinés. Ainsi, Zhou *et al.* ont déterminé un ratio optimal d'ajouts combinés de MgO et de CaO lors du frittage naturel du YAG [136]. Des ajouts de MgO et de CaO restent globalement efficaces pour le YAG.

Sc₂O₃ et La₂O₃ peuvent être introduits avec des taux très élevés (de l'ordre de la dizaine de pourcent) dans des réseaux cristallins de sesquioxydes de terres rares sans former de phases secondaires. Même si ces taux élevés sont questionnables (certains parlent alors d'oxyde mixte plus que d'additif de frittage), l'emploi de La₂O₃ permet de baisser la température de frittage. Ainsi des céramiques transparentes de Y₂O₃ ont pu être obtenues à une température de 1500 °C [137].

ZrO₂ trouve son utilité dans le frittage de Y₂O₃ en condition réductrice. Les milieux réducteurs favorisant la formation de lacunes d'oxygène, l'introduction de la zircone permet de limiter leur apparition. En effet, l'introduction d'un ion tétravalent dans l'yttrine provoque la formation de

lacunes en yttrium conduisant à une augmentation de la mobilité dans le sous réseau cationique. Bernard-Granger *et al.* ont fabriqué des céramiques transparentes de $\text{La}_{0,18}\text{Y}_{1,82}\text{O}_3$ avec ZrO_2 comme additif de frittage et ont montré que la densification était alors contrôlée par la formation de ces défauts aux joints de grains [138]. Gasnier *et al.* a montré qu'un ajout de TiO_2 est efficace pour le frittage des sesquioxydes en favorisant la formation de lacunes d'yttrium lors du frittage [115]. Finalement, ce phénomène conduit à limiter la croissance granulaire au profit de la densification des céramiques de sesquioxydes.

I.4.4.2.2. Frittage en phase liquide

Le traitement thermique de céramiques en présence de certains additifs de frittage peut provoquer la formation d'une phase liquide en quantité faible par rapport à la phase solide. Deux cas peuvent être distingués : i) l'ajout d'un additif avec une température de fusion intrinsèquement plus faible que la température de frittage ; ii) l'introduction d'un additif pouvant réagir avec la matrice céramique pour former une phase liquide [62]. La formation de la phase liquide permet dans un premier temps de faciliter le réarrangement des particules. Dans l'hypothèse où cette phase fluide peut se distribuer à travers la microstructure de la céramique. Si sa viscosité est faible et sa capacité à mouiller les grains est élevée, cette étape se déroule rapidement. En parallèle, des ponts se forment entre les grains et les forces capillaires entraînent un glissement des particules solides les unes par rapport aux autres.

À la fin du réarrangement, une interface solide/liquide se forme entraînant une réduction importante de l'étendue des interfaces solide/gaz et une augmentation nette de la compacité du matériau. Une dissolution du solide à l'interface solide/liquide sous l'effet des forces de compression (liées aux différentes tensions de surface) et une précipitation de la matière dissoute à l'interface liquide/gaz au niveau des pores (*i.e.* au niveau des surfaces libres, sans pression extérieure) peut intervenir et favoriser la densification du matériau [107]. Cependant, la coalescence due à la dissolution des petites particules et à leur précipitation sur les plus grosses (phénomène de mûrissement d'Ostwald) peut amener à un fort grossissement granulaire et rapidement limiter l'aptitude à la densification du matériau. À la fin du processus de densification, la phase liquide peut être éliminée par solubilisation dans le réseau de la phase solide ou par évaporation. On parle alors de phase liquide transitoire. SiO_2 (ou TEOS) est l'additif en phase liquide le plus couramment utilisé pour le frittage des grenats tels que le YAG. L'addition de SiO_2 favorise la densification, l'élimination de la porosité mais aussi le grossissement granulaire (Figure 35) [110,113,139]. Ce grossissement granulaire peut devenir problématique en piégeant la porosité au sein des grains, rendant son élimination difficile [109]. Dans le cas du YAG fritté sous vide, une partie de la silice se substitue à l'aluminium et l'autre s'évapore [108,140].

Le Tableau 6 regroupe les additifs de frittage les plus couramment utilisés pour la fabrication de céramiques transparentes de YAG et de sesquioxydes de terres rares (Y_2O_3 et Lu_2O_3). Différents additifs de frittage en phase solide (CaO , MgO , La_2O_3 et ZrO_2) et en phase liquide (TEOS, SiO_2 , B_2O_3 et LiF) y sont présentés.

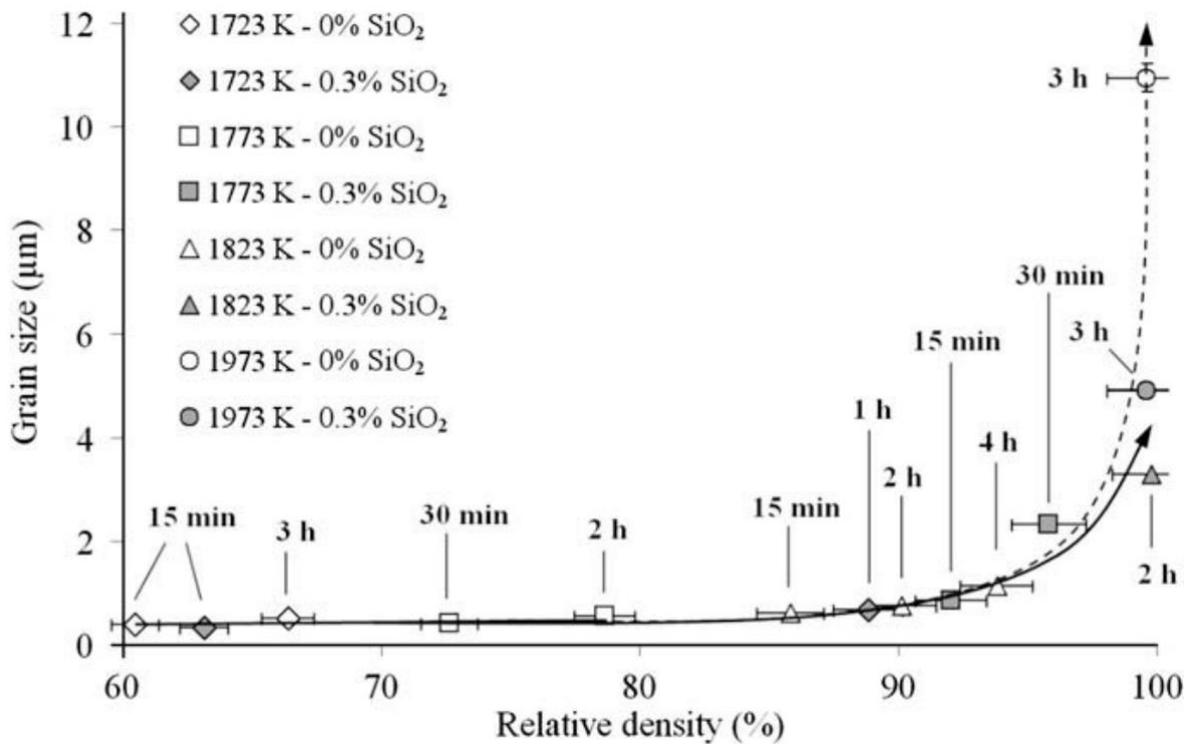


Figure 35 : Trajectoires de frittage de Nd:YAG avec différents taux de silice [113].

Tableau 6 : Récapitulatif des principaux additifs de frittage utilisés pour la fabrication de céramiques transparentes (adapté de Hostaša *et al.* [132])

Matériau	Additif	Quantité typique	Procédé de frittage
YAG	TEOS	0,05-0,3 %massique	Sous vide
		(0,17-1 %massique de TEOS)	Sous vide + HIP
	MgO	0,03-0,05 %massique	Sous vide
	CaO	0,028-0,14 %massique	Sous vide
	CaO + MgO	0,04 %molaire CaO	Sous vide
		0,16 %molaire MgO	
	SiO ₂ + MgO	0,11-0,15 %massique SiO ₂	Sous vide
		0,08-0,1 %massique MgO	Sous vide + HIP
	SiO ₂ + B ₂ O ₃	0,1 %massique TEOS	Sous vide
		0,4 %massique B ₂ O ₃	
LiF	0,25 %massique	SPS	
La ₂ O ₃ + TEOS	0,8 %massique La ₂ O ₃	Sous vide	
	N/A		

	ZrO ₂	3 % molaire	Sous vide
Y ₂ O ₃	ZrO ₂ + MgO	1,6 % massique ZrO ₂ 0,1 % massique MgO	Sous vide
	LiF	1 % massique	HP
	LiF	0,3 % massique	SPS
Lu ₂ O ₃	LiF	0,2 % massique	SPS

I.4.4.2.3. Cas des additifs fluorés

Bien que SiO₂ soit l'additif le plus couramment utilisé dans le cas du frittage naturel, LiF et d'autres composés fluorés trouvent une utilité dans le frittage sous charge comme le HP ou SPS. Ces équipements étant principalement des équipements en graphite (moules, pistons), leur utilisation provoque une contamination au carbone voir Figure 32. Dans ce contexte, les additifs de frittage fluorés combinent deux avantages majeurs : ils préviennent de la contamination au carbone comme le montre la Figure 36 [125,141,142] et ils favorisent les cinétiques de densification des sesquioxydes de terre rares.

Les composés fluorés présentent un point de fusion à relativement basse température (800-1400°C [143]), notamment LiF (840°C). Ils peuvent donc mener à une phase liquide à basse température. Une fois la température de fusion dépassée, la phase liquide tend à recouvrir les grains. D'après certaines études, le carbone ayant diffusé depuis l'équipement (matrice, Papyex) au sein de la porosité de l'échantillon peut réagir avec le fluor pour former un gaz de type (CF)_n, ce qui permet d'éliminer le carbone [144,145]. De par sa petite taille, le cation Li⁺ en excès peut entrer en solution solide dans la matrice cristalline de l'échantillon entraînant la formation de lacunes d'oxygène par un mécanisme de compensation de charges [146]. Dans le cas où LiF resterait en excès, il peut éventuellement être éliminé par évaporation, rester sous forme de phases secondaires ou entrer en solution solide dans le réseau cristallin du matériau [147,148]. Marder *et al.* ont montré que l'utilisation de LiF dans le frittage de Y₂O₃ favorise la densification à basse température en permettant le glissement des particules sous la contrainte appliquée par les équipements de frittage sous charge [149]. A température intermédiaire, LiF ségrégerait aux joints de grains et favoriserait la densification. Cependant, à haute température, les avantages de LiF seraient annihilés. En effet, dans ces cas, la densification ferait place à un grossissement granulaire exagéré qui viendrait encapsuler le LiF dans les grains de Y₂O₃. Ces mécanismes restent toutefois sujet à controverse dans la bibliographie, car insuffisamment étayés par l'expérience [146,149].

Nečina *et al.* ont comparé l'effet de différents halogénures alcalins sur le frittage de MgAl₂O₄ par SPS [141]. L'introduction de LiF permet d'aboutir à la plus haute transmittance optique parmi les additifs testés tout en provoquant une croissance excessive des grains. Ce dernier phénomène a été imputé à l'introduction des ions lithium dans le réseau cristallin, car il a été aussi observé dans le cas d'un dopage par LiCl.



Figure 36 : Echantillons de $MgAl_2O_4$ frittés par SPS à $1100^\circ C$ avec différents additifs de frittage de type halogénure alcalin [141].

Par ailleurs, Goldstein *et al.* ont utilisé MgF_2 comme additif de frittage lors du frittage naturel de céramiques de $MgAl_2O_4$. Ils ont ainsi montré que MgF_2 avait un rôle d'inhibiteur de croissances des grains [150]. La volatilité des fluorures les rend intéressants pour limiter la présence de phases secondaires issues de l'incorporation d'additifs de frittage. Cette approche a été testée pour le YAG avec un mélange AlF_3/YF_3 ajouté conjointement avec SiO_2 . Cet ajout a permis d'améliorer la transparence des céramiques de YAG, bien que quelques impuretés à base de fluor aient été détectées dans les frittés [151].

I.5. Conclusion et démarche scientifique

Cette étude bibliographique a montré que le développement des céramiques transparentes présente un fort intérêt pour de nombreuses applications. En raison de leurs bonnes propriétés optiques et thermomécaniques, les grenats et sesquioxydes de terres rares constituent des phases céramiques prometteuses pour des applications dans le domaine des lasers de puissance ou encore des scintillateurs. Cependant, leurs performances peuvent être limitées par la difficulté à les élaborer sous forme de céramiques ultra transparentes (RIT proche de la limite théorique) du fait des nombreux défauts microstructuraux qui peuvent apparaître lors des différentes étapes de leur élaboration et subsister après l'étape ultime de frittage.

Parmi ces étapes critiques, la synthèse des poudres et le traitement de frittage des empilements granulaires constituent des points particuliers de vigilance. En effet, les propriétés physicochimiques des poudres ont une forte influence sur les différentes étapes du procédé de fabrication des céramiques transparentes. La synthèse d'une poudre répondant au cahier des charges dressé précédemment (fine, monophasée, ...) constitue donc un passage obligé pour l'obtention d'un compact granulaire homogène et réactif. Notamment, l'utilisation de la méthode de coprécipitation inverse, dont la facilité à être mise en œuvre et le grand nombre de paramètres ajustables permettraient de mieux contrôler les caractéristiques physico-chimiques des poudres. Cependant, l'augmentation des volumes de synthèse pose des problèmes d'homogénéité de la poudre. Ainsi, le développement d'un nouveau type de réacteur de synthèse en continu pourrait constituer une solution prometteuse. Dès lors, le traitement thermique de frittage des compacts granulaires ainsi obtenus se présente alors comme une étape aussi décisive que délicate. Parmi les nombreuses stratégies existantes, le couplage du frittage sous charge et de l'utilisation d'additifs de frittage constituerait la stratégie la plus efficace pour maîtriser la microstructure des céramiques. Plus particulièrement, l'utilisation d'additifs fluorés lors du frittage sous charge permettrait de restreindre la contamination carbonée issue de l'équipement.

Ce travail de thèse portera donc dans un premier chapitre sur l'étude de l'aptitude au frittage de sesquioxydes de terres rares en présence de fluor et de ses dérivés par frittage naturel ou par le

procédé SPS qui garantit le contrôle de la taille des grains. Enfin, la synthèse de nanopoudres de YAG par coprécipitation en voie liquide avec un nouveau design de réacteur continu sera étudiée dans un second chapitre. Ce dernier chapitre mettra aussi en avant l'influence des paramètres du procédé de synthèse sur les caractéristiques des poudres et sur leur aptitude au frittage.

Chapitre II. Influence du fluor et de ses dérivés sur le frittage de sesquioxydes de terres rares



II.1. Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude des mécanismes de frittage de céramiques de la famille des sesquioxydes de terres rares (TR_2O_3 avec $\text{TR} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Ho}, \dots$) en fonction de différents paramètres, notamment des méthodes de frittage (conventionnelle ou non) et l'emploi ou non de fluor comme additif de frittage.

En effet, le contrôle des propriétés optiques des céramiques transparentes passe par l'élimination des défauts microstructuraux tels que les pores et les phases secondaires. Les sesquioxydes de terres rares, par leurs propriétés thermomécaniques élevées et leur facilité à être dopés par des ions luminescents de la même famille (Ho^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} , etc.), sont des candidats de choix pour différentes applications optiques (milieu amplificateur de laser, absorbant saturable, etc.). Cependant, leur température de fusion proche de 2400°C nécessite généralement l'emploi de températures de frittage élevées. Les principaux leviers permettant de réduire cette température consistent à employer des poudres fines et réactives de taille submicrométrique, des méthodes de frittage sous charge et/ou des additifs de frittage.

Concernant les additifs de frittage, les composés TiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 et LiF sont les plus couramment utilisés pour favoriser la densification des sesquioxydes de terres rares [132]. Ces additifs sont introduits dans des proportions faibles (quelques ppm à quelques pourcents), de manière à éviter la formation de phases secondaires nuisibles à la transparence du matériau. A titre d'exemple, G. Gasnier a étudié dans sa thèse l'effet de l'ajout de TiO_2 sur le frittage de l'yttrine (Y_2O_3) et avait noté une augmentation notable de sa vitesse de densification en présence de cet additif [115]. Ce phénomène a été attribué à la formation de lacunes d'yttrium et d'oxygène du fait de l'incorporation de l'ion Ti^{4+} à la place de l'ion Y^{3+} et de la compensation de charges entre ces deux ions. Plus récemment, les mécanismes de densification par SPS (Spark Plasma Sintering) de céramiques de $\text{Ho:Lu}_2\text{O}_3$ ont été étudiés à l'IRCER par L.Viers pendant sa thèse [106]. Ces travaux ont permis d'identifier les mécanismes de frittage associés, d'établir les paramètres de frittage optimaux pour la densification de ces céramiques, et d'obtenir des échantillons transparents. Toutefois, les céramiques obtenues présentaient encore des défauts microstructuraux et/ou des contaminations, notamment au carbone, causées par l'équipement. En perspective de ces travaux, il a été préconisé d'utiliser des additifs de frittage adéquats. En particulier, L.Viers a proposé de recourir à des additifs de frittage à base de fluor, pour éviter ces problèmes de contaminations et atteindre une ainsi meilleure transparence. Ainsi, ce chapitre s'est concentré sur le frittage de sesquioxydes de terres rares en présence ou non d'additifs fluorés. Il convient dans un premier temps de dresser un rapide bilan de la littérature récente sur ce sujet.

II.2. Etat de l'art : frittage des sesquioxydes de terres rares en présence ou non de fluor

Sur la base de l'état de l'art du chapitre 1, différentes stratégies peuvent être envisagées pour contrôler le frittage et *in fine* la microstructure des céramiques :

- i. le contrôle de l'atmosphère de frittage : soluble ou non dans la matrice céramique, oxydante, neutre ou réductrice ;



- ii. l'utilisation d'additifs de frittage en phase solide, conduisant à une augmentation des cinétiques de diffusion (en volume ou aux joints de grains) des espèces à l'état solide ;
- iii. l'utilisation d'additifs de frittage conduisant à la formation d'une phase liquide transitoire ou non, qui favorise le réarrangement des grains puis la diffusion des espèces ;
- iv. l'utilisation d'un frittage sous charge, permettant de réduire la température de frittage grâce à une augmentation des cinétiques de densification sous l'effet de la pression (uniaxiale, biaxiale ou isostatique).

Ces différentes stratégies ont été explorées pour l'étude du frittage des oxydes de terres rares, en particulier Y_2O_3 , et il convient de rappeler ici les principaux résultats issus de la littérature.

II.2.1. Frittage naturel des sesquioxydes de terres rares

La température de fusion élevée des oxydes de terres rares comme l'yttrine Y_2O_3 mène à des températures de frittage naturel très élevées, de l'ordre de 2000 °C ou plus. En règle générale, la densification est achevée lorsque la valeur de la densité relative avoisine 97 %. Ce ralentissement de la densification est généralement provoqué par deux phénomènes : (1) le grossissement granulaire ; (2) le piégeage d'un gaz non soluble lié au choix de l'atmosphère de frittage [115,152]. Dans le premier cas, il est possible de limiter le grossissement granulaire en incorporant des additifs en faibles proportions tels que La_2O_3 , qui ségrègent aux joints de grains et ralentissent leur migration au cours du frittage [137]. Un procédé de frittage en deux étapes permet aussi de limiter drastiquement le grossissement granulaire et d'obtenir des matériaux denses à microstructure fine [130,153]. Dans le deuxième cas, l'augmentation de la pression de gaz dans les pores freine la densification [154]. Ainsi, un contrôle rigoureux de l'atmosphère de frittage peut s'avérer nécessaire, notamment pour la densification de Y_2O_3 dont le frittage doit être préférentiellement mené sous oxygène, sous vide ou hydrogène [155]. Dans le cas d'une atmosphère réductrice, l'oxyde d'yttrium devient déficitaire en oxygène amenant à un équilibre de création de lacunes selon l'Eq.(5):



Une sous-stœchiométrie en oxygène est alors observée se traduisant par une formule de type Y_2O_{3-x} et une coloration généralement grisâtre à noire du matériau. Cette dernière est due à la formation de paires électrons-lacunes d'oxygène qui absorbent la lumière dans le domaine visible (l'échantillon devient conducteur électronique) [156,157].

Comme dans de nombreuses céramiques, la cinétique de densification de Y_2O_3 est fortement liée à la diffusion des espèces à l'état solide, et il convient donc de s'y intéresser. Dans ce matériau, le coefficient d'autodiffusion de l'oxygène est très supérieur à celui de l'yttrium [158]. L'ion Y^{3+} constitue donc l'espèce limitante de la densification. De manière à favoriser le frittage de l'yttrine, il est possible d'incorporer des additifs de frittage qui vont conduire à une augmentation de leur cinétique de diffusion, tel que TiO_2 [115].

II.2.2. Frittage sous charge

La densification incomplète de l'yttrine a incité l'emploi du frittage sous charge. Dans la partie I.4.4.1, différentes techniques de frittage sous charge ont été présentées. Le pressage à chaud (HP) fait partie des premières techniques utilisées pour la fabrication d'yttrine dense. Dutta *et al.* ont montré la possibilité de fabriquer des céramiques transparentes dans la gamme de températures 1300-1500 °C à l'aide de cette technique [159]. Par la suite, des techniques plus délicate à mettre en œuvre comme le HIP ont été utilisées, soit par encapsulation soit sous la forme d'un post-frittage [160,161]. Plus récemment, des céramiques transparentes d'yttrine ont pu être produites par frittage SPS [162,163].

Chaim *et al.* ont étudié les mécanismes de frittage de Y_2O_3 par SPS [164]. A basse température, l'yttrine se densifierait par glissement des particules sous l'effet de la contrainte et par diffusion en surface des grains. A plus haute température, l'yttrine densifierait par déformation plastique. Rouxel *et al.* ont confirmé que l'yttrine pouvait présenter un comportement superplastique dans le cas d'utilisation d'une poudre nanométrique [165]. En parallèle, la mobilité des joints de grain est activée ce qui peut conduire à la formation de porosité fermée lorsque les joints de grains se séparent des pores [164].

II.2.3. Frittage en présence d'additifs fluorés

D'après la bibliographie, les composés fluorés (tels que le LiF) sont usuellement employés pour le frittage sous charge de nombreuses céramiques en raison de leur capacité à diminuer la contamination de l'échantillon au carbone par l'équipement. Balabanov *et al.* ont étudié le frittage de céramiques transparentes de $Yb:Y_2O_3$ par pressage à chaud (ou Hot Pressing) en présence de LiF [20]. Les photographies des échantillons frittés à 1600 °C avec et sans LiF sont présentés en Figure 37.

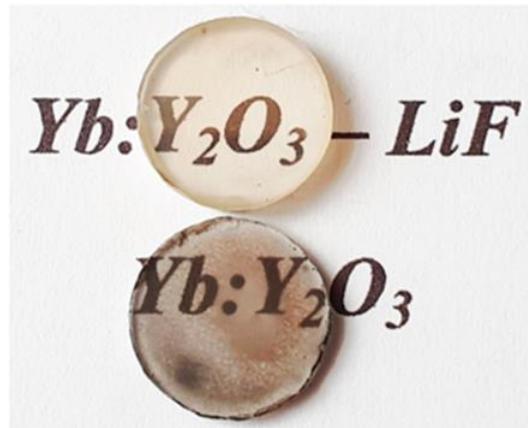


Figure 37 : Echantillons de $Yb:Y_2O_3$ transparents frittés à 1600 °C par HP et préparés avec et sans LiF comme additifs de frittage [166].

La Figure 37 met en évidence le rôle important des fluorures sur la limitation de la coloration parasite par l'équipement. En effet, l'échantillon de $Yb:Y_2O_3$ sans additif fluoré présente une couleur brunâtre, caractéristique d'après les auteurs de la présence de carbone tandis que l'échantillon fluoré est incolore.

En complément, la Figure 38 expose les micrographies MEB de céramiques de Nd:Lu₂O₃ en fonction du taux de LiF après frittage SPS [142]. Dans cette étude, les auteurs ont montré que pour une même température de traitement, l'ajout de LiF provoque une accélération du grossissement granulaire en fin de frittage.

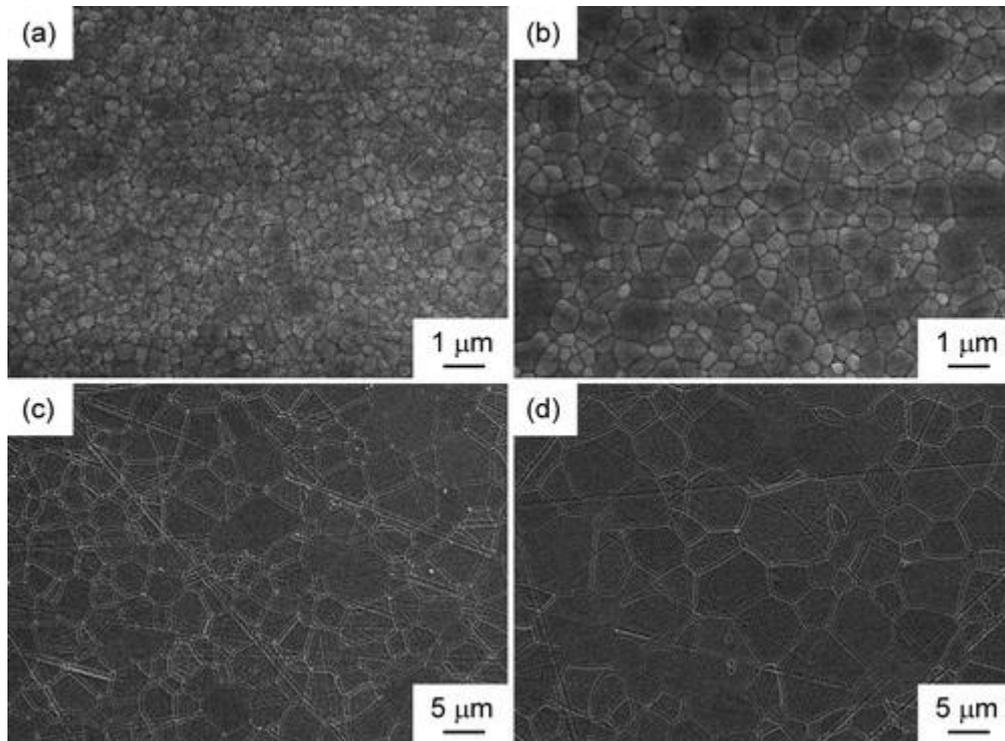


Figure 38 : Micrographies MEB montrant la microstructure de céramiques de Nd:Lu₂O₃ préparées par SPS avec : 0% (a), 0,5% (b), 1% (c) et 2% (d) massique de LiF comme additif de frittage [142].

D'autres auteurs, Marder *et al.*, avancent aussi qu'une phase liquide pourrait se former pendant le frittage de Y₂O₃ en présence de LiF [149]. Leurs résultats indiquent que LiF faciliterait le réarrangement des particules en début de frittage, ce qui accélérerait la densification. Cependant, à plus haute température, le LiF ségrégerait aux joints de grains et finirait piéger au sein des grains à cause du grossissement granulaire exacerbé.

Il apparaît ainsi que le LiF présenterait des effets bénéfiques en début de frittage des sesquioxydes de terre rare. Cependant, Nečina *et al.* ont montré que le cation associé au fluor avait un rôle prépondérant sur les mécanismes de densification des spinelles en présence d'additifs fluorés [167]. Pour ces raisons, seul l'effet du cation associé au fluor sur les mécanismes de frittage est étudié dans la littérature. Dans ce contexte, comme aucune étude ne porte sur le rôle spécifique du fluor, il est légitime de se demander si l'ajout de fluor seul aurait un impact aussi notable sur la réactivité au frittage des céramiques, en particulier des sesquioxydes de terre rare.

II.2.4. Réactivité du système TR-O-F

Ce paragraphe vise à préciser l'état des connaissances sur la réactivité des systèmes TR-O-F, avec TR = Ln, Y ou Sc. En premier lieu, la Figure 39 expose le diagramme de phases calculé du système Y₂O₃-YF₃ [168]. Pour des proportions faibles de fluor, le diagramme de phases montre un domaine restreint (0,06 % at et à 2000 K) d'existence d'une solution solide (en bleu

sur la Figure 39). Pour des proportions plus élevées, ce même diagramme de phases comporte plusieurs composés définis : YOF ($T_{\text{fusion}} = 2550 \text{ }^\circ\text{C}$) et des structures de formule $\text{Y}_x\text{O}_{x-1}\text{F}_{x+2}$, avec $4 \leq x \leq 7$ ($1840 \text{ }^\circ\text{C} < T_{\text{fusion}} < 2030 \text{ }^\circ\text{C}$, appelées phases *Vernier*). Pour les taux de fluor les plus élevés, la température de fusion chute jusqu'à une valeur proche de 1140°C , proche de la température de fusion du composé YF_3 (*i.e.* 1155°C).

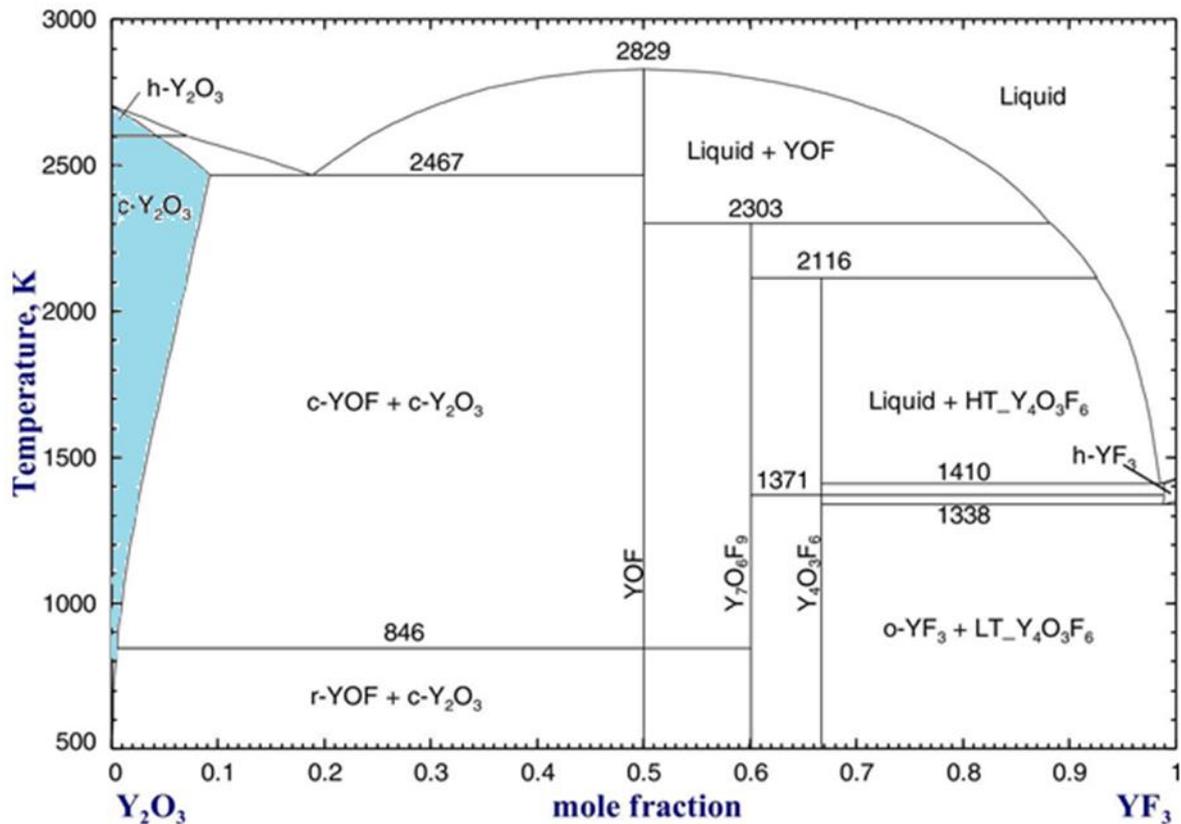


Figure 39 : Diagramme de phases calculé de la coupe isoplèthe $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-YF}_3$ du système ternaire Y-O-F [168].

D'un point de vue expérimental, le fluor peut être introduit dans le réseau cristallin de l'oxyde de terre rare selon deux manières [169] :

- par réaction en phase solide : un mélange de poudres d'oxydes, d'oxyfluorures et/ou de fluorures est traité thermiquement. La réaction entre les poudres permet l'introduction du fluor dans l'oxyde selon l'équation (6) :



- par fluoration : l'oxyde de terre rare réagit avec un agent de fluoration (plasma, gaz, ou liquide). Un agent fluorant est un composé contenant un ou plusieurs atomes de fluor et est caractérisé par sa faculté à transmettre ce fluor à un matériau. La nature de la technique de fluoration utilisée dépend donc de l'état physique de l'agent fluorant, des conditions de synthèse et du matériau à fluorer. L'agent de fluoration réagit généralement avec le sesquioxyde de terres rares pour former un fluorure et/ou un oxyfluorure selon les équations suivantes (7-9) :



Généralement, les additifs de frittage sont incorporés à taux faible, du dixième à quelques pourcents massiques. Dans ces conditions, d'après le diagramme de phases présenté ici, l'additif de frittage pourrait s'incorporer en solution solide dans la matrice du sesquioxyde de terre rare. La présence de composés oxyfluorés dans ce diagramme indique toutefois que des phases secondaires préjudiciables à la transparence du matériau pourraient apparaître si la solution solide (composition à l'équilibre) avec l'additif de frittage fluoré n'est pas formée en fin de frittage. De plus, ce diagramme indique qu'il doit être possible de former une phase liquide à basse température si l'additif de frittage est incorporé sous forme de YF_3 pulvérulent, celui-ci fondant vers 1155°C .

Au regard de ces éléments, la démarche scientifique de ce chapitre repose sur les étapes suivantes :

- i) dans un premier temps, une étude du frittage naturel sous air de céramiques à base de TR_2O_3 pur sera effectuée et servira de référence ;
- ii) par la suite, l'impact de l'incorporation d'un fluorure (YF_3) à ces céramiques sera étudié. Une attention particulière sera portée à la réactivité du système en température et à la formation d'une solution solide en fin de frittage ou non ;
- iii) puis, une étude du comportement au frittage non conventionnel (SPS et post-HIP) sur des céramiques de Y_2O_3 et de Lu_2O_3 en présence de YF_3 sera menée ;
- iv) enfin, l'impact du mode d'ajout du fluor (fluoration par voie gazeuse, par plasma) sur le comportement au frittage de ces mêmes céramiques sera étudié.

II.3. Etude du comportement au frittage naturel sous air de Y_2O_3 et Lu_2O_3 purs

Dans ce paragraphe, les caractéristiques physico-chimiques et l'aptitude au frittage de poudres de Y_2O_3 et Lu_2O_3 de morphologies différentes ont été comparées. L'évolution microstructurale des compacts granulaires au cours de leur frittage sera examinée en fonction des paramètres du procédé : morphologie des poudres, composition chimique, atmosphère de frittage, pression appliquée, etc.

II.3.1. Caractérisations physico-chimiques des poudres

Dans cette étude, les céramiques ont été élaborées à partir d'une poudre de Y_2O_3 (Solvay, France) et de Lu_2O_3 (Auer Remy, Lehmann & Voss & Co., Allemagne) par frittage naturel sous air. La poudre de Lu_2O_3 a été caractérisée avant et après une étape de broyage et de freeze granulation (protocoles de broyage et freeze granulation présentés en Annexe 1.2). Ce procédé est connu pour améliorer la capacité de la poudre à être mise en forme par voie sèche (pressage). En effet, la morphologie sphérique des granules obtenus favorise leur écoulement et leur réarrangement au sein du moule de pressage. Les caractéristiques physico-chimiques des

poudres, telles que leur densité, leur surface spécifique et leur taille moyenne de particules, ont été déterminées à l'aide de diverses techniques (*i.e.* pycnométrie à l'hélium, surface spécifique BET et granulométrie laser). Les résultats de ces analyses sont répertoriés dans le Tableau 7.

Lot	Densité théorique	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille de particule calculée à partir de la S_{BET} (nm)	Taille de particule moyenne mesurée par granulométrie laser (nm)	Perte au feu (%massique)
Y_2O_3	5,01	19	60	470	2,81
Lu_2O_3	9,42	4	168	5000	0,79
Lu_2O_3 après broyage	9,42	6	107	150	1,43

Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques des poudres.

Les pertes au feu à 1400°C sous air (non négligeables) mesurées suggèrent la présence d'espèces volatiles (hydroxydes et carbonates, cf. thèse L. Chrétien [170]) au sein des poudres. La présence de ces espèces est liée à la forte affinité de la plupart des oxydes de terres rares avec l'humidité (poudres hygroscopiques) et le dioxyde de carbone [171]. Ainsi, les oxydes de terres rares peuvent former des hydroxydes et des carbonates par réaction avec l'atmosphère [172].

Le diffractogramme des rayons X présenté en Figure 40 indique que les poudres de Y_2O_3 et de Lu_2O_3 sont monophasées. L'absence de pic de diffraction associés aux carbonates et hydroxydes ne suffit pas à exclure leur présence, les valeurs modérées de perte au feu indiquent en effet qu'ils sont présents en faible quantité. Ils peuvent être aussi présents potentiellement sous forme amorphe.

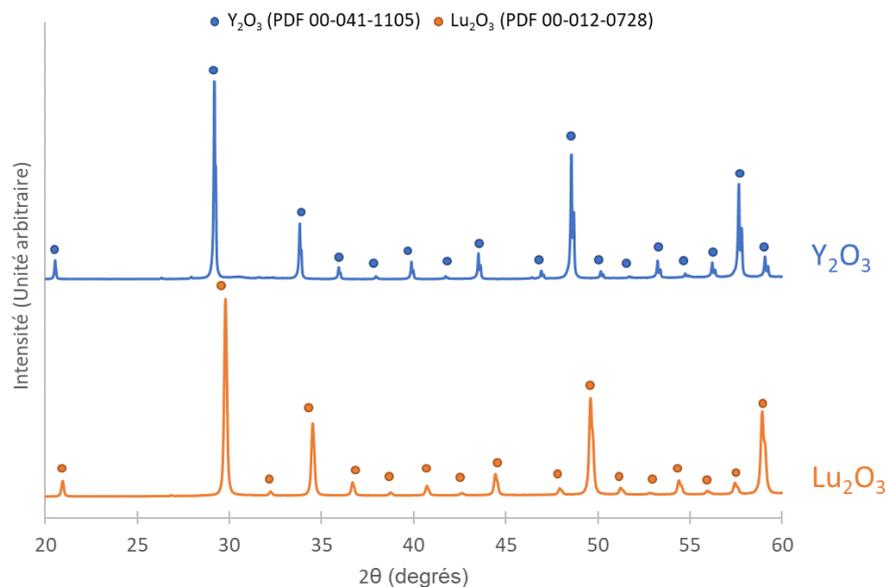


Figure 40 : Diffractogrammes de RX des poudres de Y_2O_3 et de Lu_2O_3 avant broyage.

La taille de grain et l'état d'agglomération des poudres ont été observés sur les micrographies MET et MEB présentées en Figure 41. Les cristallites de Y_2O_3 ont une taille de 40-80 nm et sont de morphologie sphérique. La poudre apparaît significativement agglomérée comme en témoigne l'écart entre le diamètre calculé à partir de la surface spécifique BET et le diamètre de particules observé par MET. La poudre de Lu_2O_3 avant broyage se présente sous la forme d'agrégats d'une taille proche de 10 μm , constitués de particules submicrométriques. La taille moyenne des particules estimée sur le cliché MEB est de 120 nm. Cette valeur n'est pas très éloignée de la taille de particule calculée par BET, ce qui indique que ces agrégats sont poreux avec une porosité accessible par le gaz lors de la mesure. Après broyage et granulation, la poudre de Lu_2O_3 se trouve sous forme de particules sphériques d'une taille moyenne de 2 μm qui se compose d'agrégats polycristallins relativement denses et de faible taille. La taille moyenne de la poudre après broyage déterminée par granulométrie laser est de 150 nm, ce qui est similaire au diamètre moyen des agrégats observés par MET.

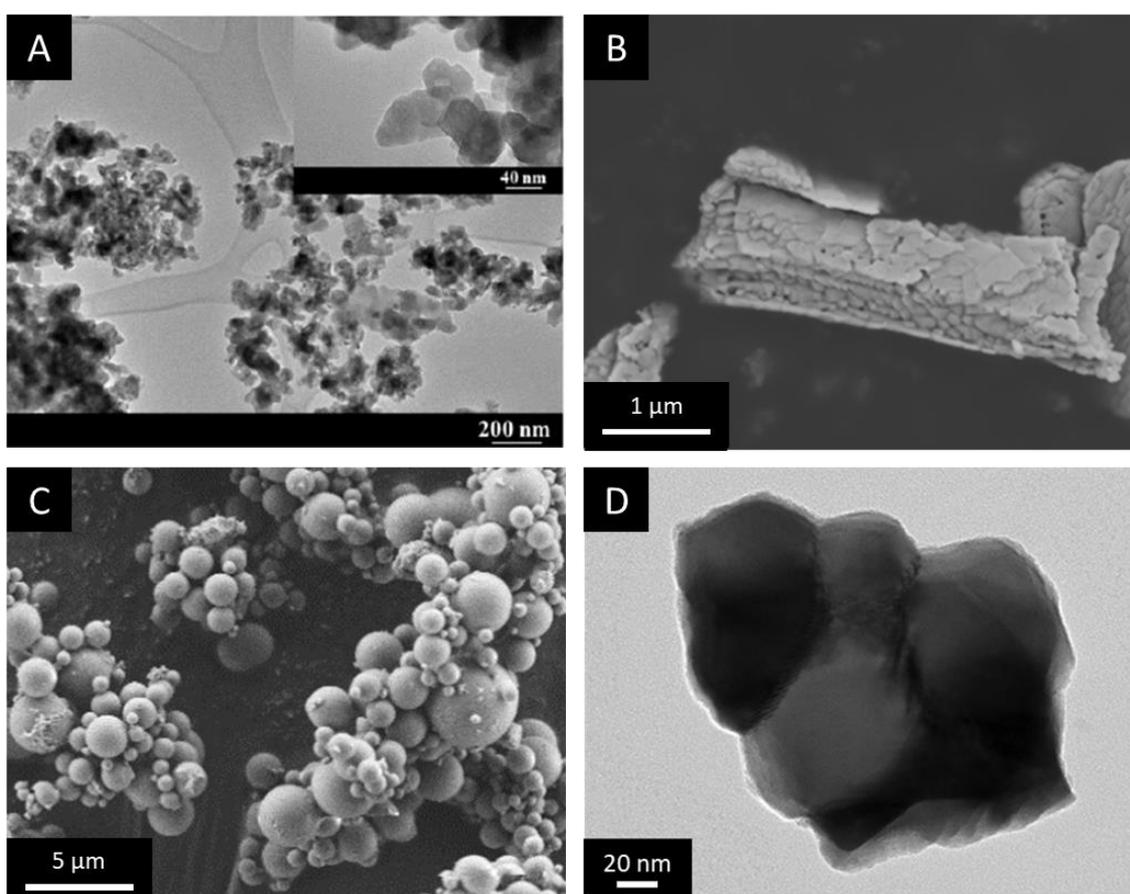


Figure 41 : Micrographies MET de la poudre de Y_2O_3 (A), MEB de la poudre de Lu_2O_3 avant broyage (B), MEB (C) et MET (D) de la poudre de Lu_2O_3 après broyage.

II.3.2. Analyses dilatométriques

Dans un premier temps, des analyses dilatométriques anisothermes ont été réalisées sur des pastilles de 10 mm de diamètre mises en forme par pressage uniaxial à 130 MPa. L'analyse a été menée avec une rampe de montée en température de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à une température de 1750°C . Le retrait linéaire relatif (ou déplacement) $\Delta L/L_0$ et la vitesse de retrait linéaire (correspondant à la dérivée temporelle du retrait linéaire relatif) $d(\Delta L/L_0)/dt$ ont été déterminés.

La Figure 42 expose le retrait relatif et la vitesse de retrait des poudres de Y_2O_3 et Lu_2O_3 avant et après broyage.

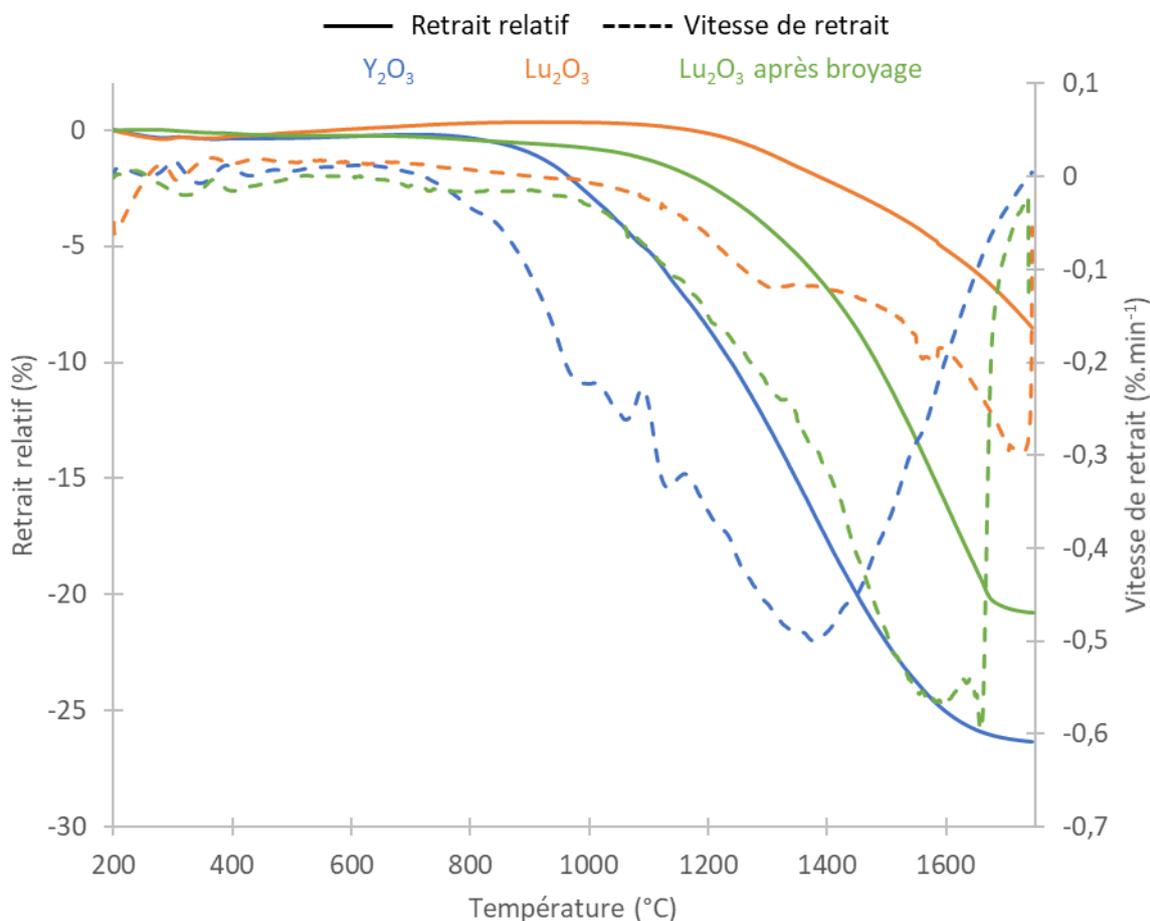


Figure 42 : Analyses dilatométriques anisothermes sous air de compacts granulaires obtenues à partir des poudres de Y_2O_3 , Lu_2O_3 et Lu_2O_3 broyées.

A partir de cette figure, on peut relever que l'échantillon d'yttrine présente un retrait linéaire relatif de 25 % après frittage. Pour des températures inférieures à 800°C, l'échantillon présente une légère dilatation correspondant à la dilatation thermique du matériau. A 800 °C, une rupture de pente est observée avec une augmentation progressive et de plus en plus rapide du retrait, ce qui correspond à la densification du compact granulaire. La densification s'effectue sur une plage de températures de 800 °C à 1750 °C, avec un pic de densification à 1380 °C correspondant au maximum de la vitesse de retrait.

L'échantillon de Lu_2O_3 présente quant à lui une température de début de frittage de 1200 °C, soit 400 °C de plus par rapport à celle de Y_2O_3 . De plus, le retrait relatif final de l'échantillon de Lu_2O_3 est de 8 % contre 26 % pour l'yttrine. Après frittage à 1750 °C, l'échantillon de Lu_2O_3 présente une densité relative de 64,5 % déterminée par poussée d'Archimède. Ainsi, il est possible de conclure que la poudre de Lu_2O_3 présente une mauvaise aptitude au frittage, provenant de son état d'agrégation de départ.

Pour l'échantillon de Lu_2O_3 broyé, une différence peut être observée dès 200°C . En effet, cet échantillon montre un faible retrait ($\sim 2\%$ à 1000°C). Le faible retrait observé peut s'expliquer par le départ d'espèces volatiles présentes dans la poudre (*e.g.* dispersant utilisé au cours du broyage, hydroxydes de surface). La poudre broyée montre une température de début de frittage de 1000°C soit 200°C de moins que la poudre brute. La courbe de retrait relatif de la poudre broyée indique que l'échantillon a fini de se densifier vers 1700°C avec un retrait de relatif de 21% . Le pic de densification est atteint pour cet échantillon à 1600°C .

L'importance de la taille de particule et de l'état d'agrégation de la poudre est mise en évidence par le biais de ces analyses dilatométriques. En effet, l'échantillon d'yttrine est celui qui montre le plus fort retrait et la température de début de frittage la plus basse. En cause, la taille moyenne des particules plus faible et le meilleur état d'agglomération de la poudre de départ permettant d'obtenir des compacts granulaires réactifs et homogènes. Cet effet est confirmé par le broyage de la poudre de Lu_2O_3 qui a permis d'augmenter la réactivité de la poudre en réduisant la taille des agrégats. Ces derniers étant toutefois déjà préfrittés (denses), leur réactivité reste inférieure à celle de la poudre d'yttrine.

II.3.3. Evolution microstructurale au cours du frittage

La poudre de Y_2O_3 étant la poudre la plus réactive, l'évolution microstructurale des compacts granulaires obtenue à partir de cette poudre a été étudiée au cours de leur frittage. Les échantillons crus obtenus par pressage isostatique à 100 MPa ont été frittés dans un four sous air à différentes températures allant de 1400°C à 1700°C pendant 1 heure avec une rampe de montée et de descente en température de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Après frittage, la densité relative des échantillons a été déterminée par poussée d'Archimède dans l'éthanol absolu et en utilisant la masse volumique théorique de l'yttrine ($5,01\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Les échantillons ont ensuite été polis et ont subi un nouveau traitement thermique 100°C en dessous de la température de frittage avec un palier en température de 15 minutes afin de révéler leur microstructure. Cette opération vise à mettre en évidence les joints de grains, sans altérer la taille initiale des grains. La microstructure des échantillons a été examinée à l'aide d'un MEB. A partir de ces données, les trajectoires de frittage (taille moyenne de grains $G = f(\text{densité relative } \rho)$) ont été tracées afin de distinguer les différentes étapes du frittage.

La Figure 43 présente les micrographies MEB des échantillons d'yttrine frittés à 1500°C et 1700°C pendant 1 h. L'échantillon d'yttrine fritté à 1500°C présente une microstructure homogène avec des pores intergranulaires ($\approx 0,23\ \mu\text{m}$) de taille inférieure à celle des grains ($\approx 0,76\ \mu\text{m}$). A ce stade du frittage, aucune porosité dont le diamètre serait supérieur à la taille des grains n'est observé, traduisant la grande homogénéité de l'empilement granulaire initial. L'échantillon d'yttrine fritté à 1700°C présente une microstructure homogène avec des porosités intergranulaires mais aussi intragranulaires (indiqué par une flèche rouge sur la Figure 43) indiquant qu'à cette température de frittage une séparation pores/joints de grains peut être observée.

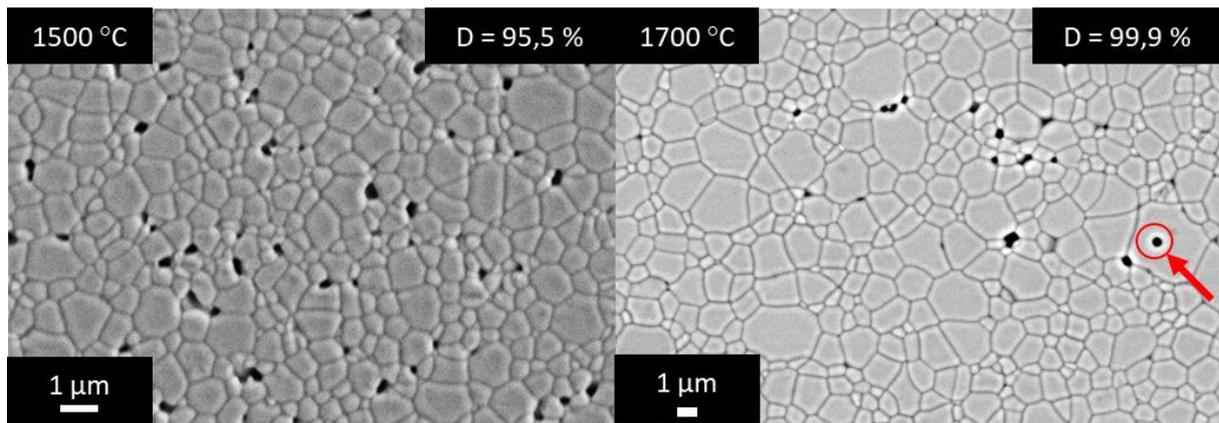


Figure 43 : Micrographies MEB des microstructures des échantillons d'yttrine après frittage sous air à 1500 °C et 1700 °C pendant 1 h.

En se basant sur les observations en microscopie électronique à balayage et les densités relatives mesurées, la trajectoire de frittage des échantillons d'yttrine frittés sous air a été représentée sur la Figure 44.

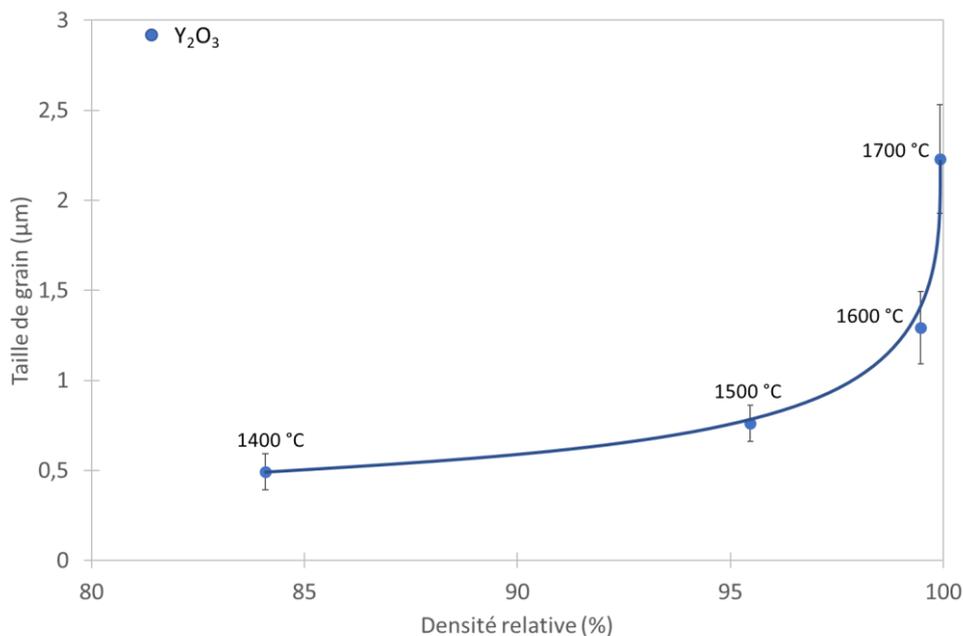


Figure 44 : Trajectoire de frittage d'un échantillon d'yttrine fritté sous air.

La Figure 44 montre que la densification est favorisée par rapport au grossissement granulaire jusqu'à 1500 °C. A partir de 1500 °C, une accélération du grossissement granulaire peut être observée et s'accompagne d'un ralentissement de la densification des échantillons. Ce ralentissement est aussi visible sur les courbes dilatométriques présentées en Figure 42. Les micrographies de la Figure 43 montrent également que le domaine de température pour lequel le grossissement granulaire s'accélère (1550 °C-1600 °C) s'accompagne aussi de la formation de porosité intragranulaire.

En résumé, ce premier paragraphe montre qu'il est possible d'obtenir des céramiques denses de sesquioxydes de terres rares par frittage naturel sous air à des températures raisonnables (1700°C), à condition d'utiliser des poudres très fines et de surface spécifique élevée (> 18

$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Cependant, l'apparition de porosité intragranulaire au cours du frittage constitue un frein à l'obtention de céramiques transparentes. Sur la base de ces résultats, le comportement au frittage naturel de Y_2O_3 sera étudié par la suite en présence de fluor afin de mieux comprendre les mécanismes et la réactivité de ce système.

II.4. Influence de l'ajout de composés fluorés sur le frittage naturel sous air de Y_2O_3

Ce paragraphe porte sur l'étude du frittage naturel sous air de Y_2O_3 en présence de fluor introduit sous forme de sels fluorés. Une première partie du travail a consisté à choisir un additif fluoré parmi différents sels contenant du fluor.

II.4.1. Choix de l'additif fluoré

Trois composés fluorés ont été sélectionnés pour cette étude : Na_3AlF_6 , Li_2SiF_6 et YF_3 . La cryolite (Na_3AlF_6) est un additif réputé pour réduire la température de frittage d'une multitude de systèmes et pourrait donc s'avérer intéressant pour l'yttrine [173,174]. Le silicium et le lithium sont très couramment utilisés sous forme de SiO_2 et LiF comme additif de frittage, ainsi leur couplage sous la forme de Li_2SiF_6 est susceptible de montrer un effet bénéfique sur le frittage. De plus, ce composé ayant une température de fusion faible ($100\text{ }^\circ\text{C}$), l'apparition d'une phase liquide à basse température pourrait se montrer avantageuse. Enfin, YF_3 partageant le même cation avec Y_2O_3 , cela permettrait d'étudier le rôle de l'anion F^- . A ce stade, il est important de mentionner que le LiF ne sera pas utilisé, celui-ci ayant été largement étudié dans la littérature.

La Figure 45 expose les micrographies MEB des poudres de YF_3 , Li_2SiF_6 et Na_3AlF_6 . La poudre de YF_3 se compose de particules aciculaires d'une longueur de $0,75\text{ }\mu\text{m}$ pour un rayon de $0,2\text{ }\mu\text{m}$. Le Li_2SiF_6 se présente quant à lui sous la forme de plaquettes d'une taille moyenne de $15\text{ }\mu\text{m}$ et de $3\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Enfin, la poudre de Na_3AlF_6 est constituée de particules sphériques d'une taille moyenne de 300 nm .

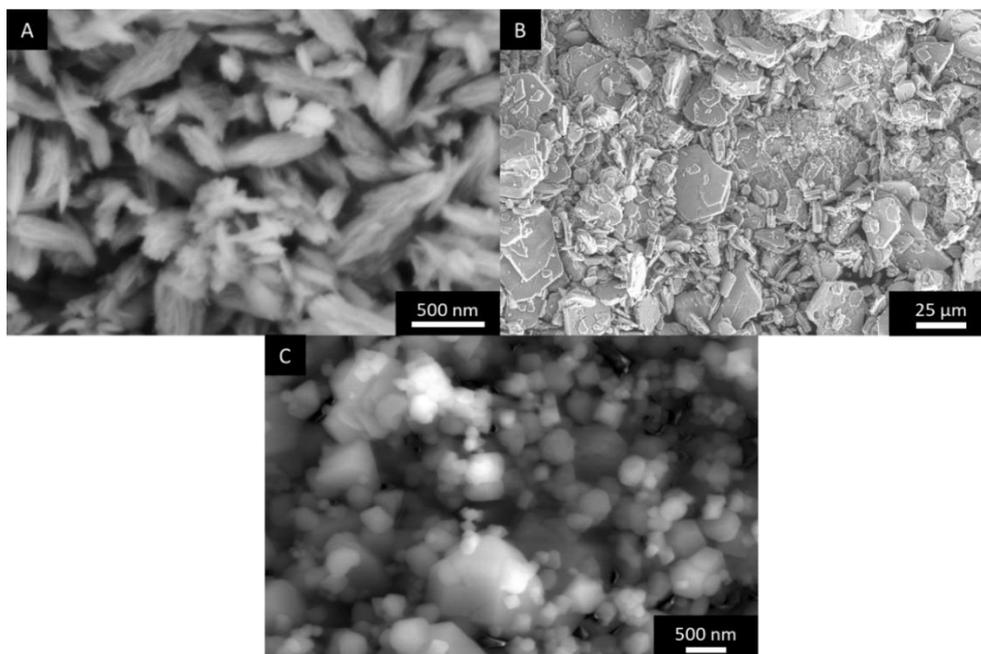


Figure 45 : Micrographies MEB des poudres de YF_3 (A), Li_2SiF_6 (B) et Na_3AlF_6 (C).

Les caractéristiques physico-chimiques des poudres sont répertoriées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des poudres de Y_2O_3 et de sels fluorés.

Poudre	Morphologie	Taille moyenne de particule (MEB)	Température de fusion ($^{\circ}C$)	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)
Y_2O_3	Sphérique	60 nm	2425	5,01
YF_3	Aciculaire	L : 750 nm R : 200 nm	1155	4,01
Na_3AlF_6	Sphérique	300 nm	1011	2,95
Li_2SiF_6	Plaquette	L : 15 μm E : 3 μm	100	2,33

Les poudres ont été mélangées puis désagglomérées dans un mortier en agate avec de l'éthanol. L'additif fluoré a été introduit en respectant une proportion de 3000 ppm massique, valeur typique pour ce type d'additif comme le reporte Hostaša *et al.* [132]. Le mélange a été mis à sécher dans une étuve à $65^{\circ}C$ pendant 24 h. La poudre a été ensuite mise en forme par pressage uniaxial à une charge appliquée de 130 MPa. Des pastilles de 20 mm de diamètre ont été obtenues à l'issue de cette étape. Les échantillons ont finalement subi un traitement thermique à $1700^{\circ}C$ pendant 1 h sous air.

Les micrographies MEB des échantillons frittés puis révélés thermiquement sont présentées en Figure 46. En premier lieu, les images révèlent que l'ensemble des échantillons présentent des porosités intra et intergranulaires indiquant que la zone de séparation pore/joint de grains a été dépassée à cette température de frittage. Cependant, des différences sont notables sur les microstructures obtenues en fonction de l'additif utilisé. Dans le cas de l'utilisation de YF_3 , un grossissement granulaire exacerbé peut être observé Figure 46B. De plus, celui-ci s'accompagne de la formation d'une quantité de porosité intragranulaire plus importante. Le même phénomène peut être observé pour les échantillons contenant Li_2SiF_6 et Na_3AlF_6 , mais avec un grossissement granulaire plus modéré.

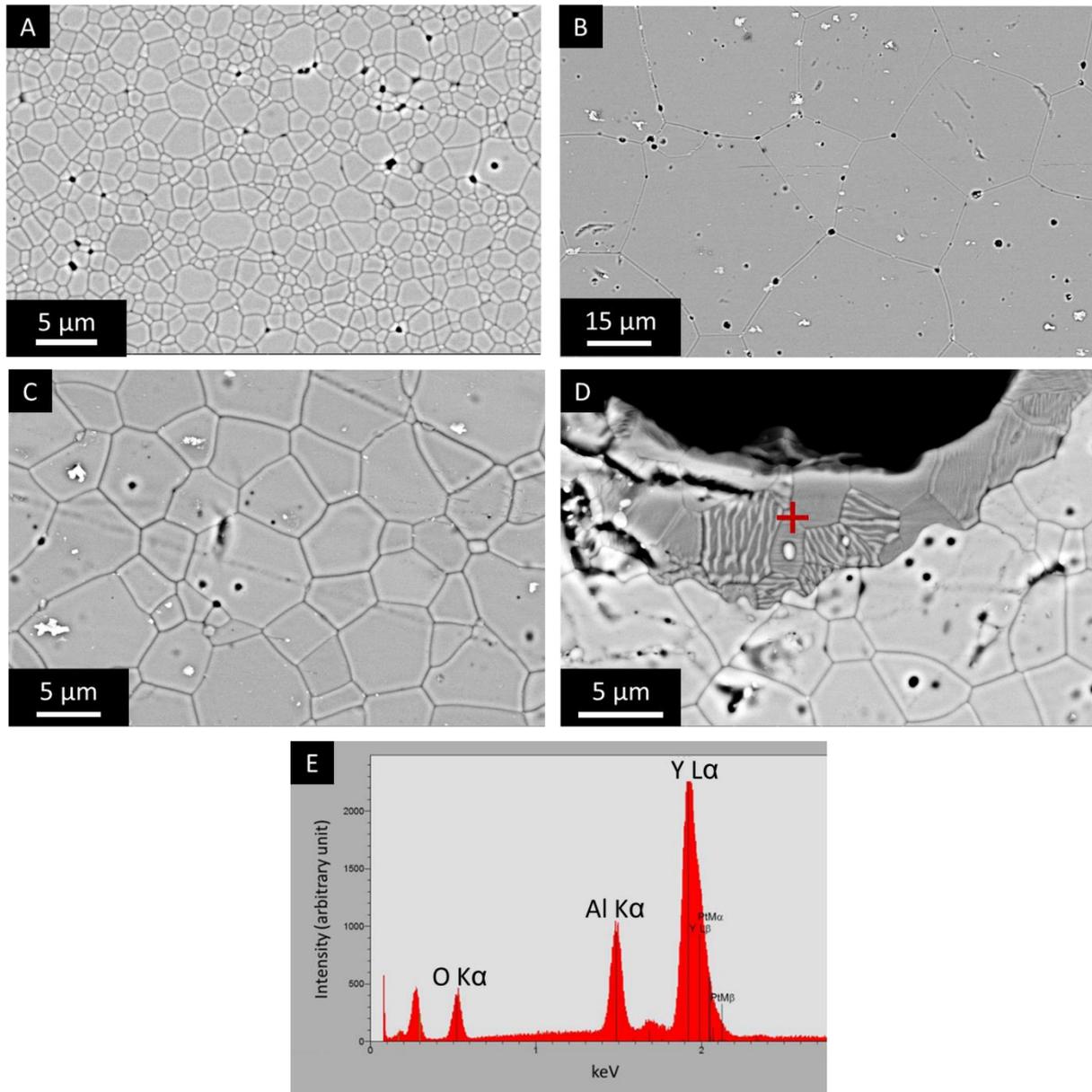


Figure 46 : Micrographies MEB des échantillons frittés à 1700 °C pendant 1 h en fonction de l'additif de frittage utilisé : pur (A), YF_3 (B), Li_2SiF_6 (C), Na_3AlF_6 (D) et son analyse EDS (E).

Pour l'échantillon obtenu avec Na_3AlF_6 comme additif (voir Figure 46D), des porosités de taille très importante sont observées. Ces pores de grande taille sont accompagnés d'une couronne (zone sombre sur la micrographie). L'analyse chimique EDS (croix rouge sur la Figure 46D) de cette couronne révèle une forte concentration en yttrium et aluminium et l'absence de trace de sodium. Par ailleurs, les microstructures en lattes observées sur certains grains sont typiques des composés eutectiques YAG/Alumine ($T_{\text{fusion}} = 1811 \text{ °C}$) après refroidissement [175,176]. Des analyses complémentaires par MET et microdiffraction électronique seraient nécessaires afin d'identifier précisément les phases observées. Il est toutefois possible de supposer qu'une réaction entre Y_2O_3 et Na_3AlF_6 a pu se produire amenant à la formation de NaF et d'un composé d'yttrium et d'aluminium (YAG, YAP et/ou YAM, voire YAG/Alumine). Le NaF ayant une température d'évaporation proche de 1700 °C, les porosités de grande dimension pourraient alors être corrélées aux traces du NaF après évaporation.

Par la suite, des mesures de densité relative par poussée d'Archimède ont été effectuées sur les échantillons. Le Tableau 9 regroupe les valeurs de densité relative mesurées avec la taille de grain associée. Les données du Tableau 9 mettent en valeur que les échantillons comprenant une espèce fluorée sont le siège d'un grossissement granulaire exacerbé, notamment l'échantillon comprenant YF_3 (taille moyenne des grains 10 fois supérieure en présence de YF_3 par rapport à Y_2O_3). Les densités relatives des échantillons contenant des espèces fluorées sont plus basses que celles de l'yttrine pure.

Ces résultats montrent que les espèces fluorées sélectionnées favorisent le grossissement granulaire à 1700°C au détriment de la densification lors d'un frittage sous air. L'emploi de YF_3 a toutefois permis l'obtention de céramiques denses (densité relative > 99 %) et exemptes de phases secondaires. Etant donné que YF_3 semble être le plus adapté au frittage de Y_2O_3 , une étude plus détaillée du comportement au frittage de Y_2O_3 en présence de cette espèce fluorée a été menée et fait l'objet du paragraphe suivant.

Tableau 9 : Densités relative et tailles de grain des échantillons d'yttrine frittés en présence d'espèces fluorées

Additif	Aucun	YF_3	Na_3AlF_6	Li_2SiF_6
Densité relative (%)	99,9	99,4	96,9	95,5
Taille de grains (μm)	2,3	25	9,5	8,3

II.4.2. Etude de la réactivité en température du composé YF_3

Dans ce paragraphe, le comportement de YF_3 en température a été étudié afin de préciser son domaine de stabilité thermique et d'interpréter sa possible réactivité avec le Y_2O_3 au cours d'un traitement thermique de frittage.

D'après la bibliographie, lorsque YF_3 est soumis à un traitement thermique sous air, celui-ci se décompose en Y_2O_3 . Eloussifi *et al.* ont étudié la décomposition du composé $Y(CF_3COO)_3$ en Y_2O_3 en fonction de la pression partielle en oxygène et de l'humidité [177]. Le composé YF_3 étant un intermédiaire réactionnel de cette réaction, il est utile de s'y intéresser. La Figure 47 présente les courbes ATG de la décomposition de $Y(CF_3COO)_3$ pour différentes atmosphères obtenues par ces auteurs.

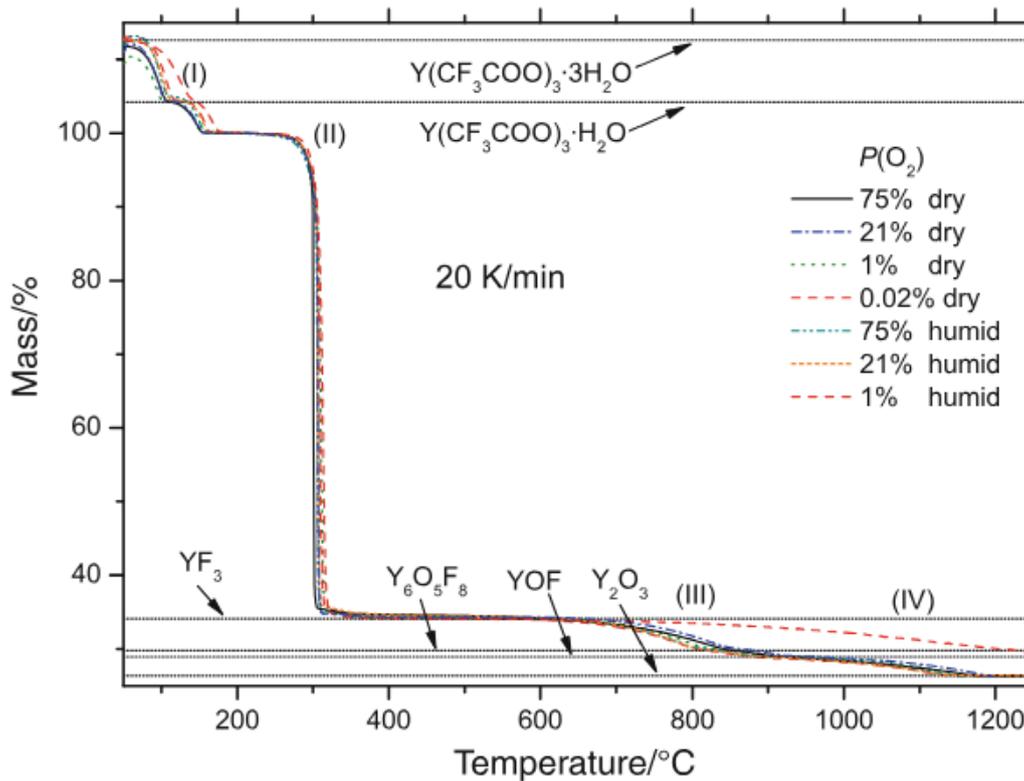


Figure 47 : Courbes ATG de la décomposition de $Y(CF_3COO)_3$ pour différentes pressions en oxygène et humidité [177].

A basse température ($T < 200\text{ °C}$), le thermogramme est caractérisé par une première perte de masse associée à la déshydratation du composé, réaction noté I. Pour une température de 300 °C , la décomposition du composé $Y(CF_3COO)_3$ en YF_3 est observée avec une perte de masse de l'ordre de 35 %. Au-delà de 600 °C , la décomposition de YF_3 en Y_2O_3 se déroule en 2 étapes (notées III et IV). La première (III) consiste en la décomposition progressive de YF_3 en YOx en passant par la formation des phases de Vernier de formule : $Y_xO_{x-1}F_{x+2}$ avec $4 < x < 7$. Eloussifi *et al.* ont montré que cette réaction est indépendante de la pression partielle en oxygène et de l'humidité et intervient entre 600 °C et 800 °C . Au final, la transformation de YOx en Y_2O_3 est observée dans la zone notée IV. La cinétique de cette dernière transformation dépend fortement des conditions expérimentales. Elle intervient généralement pour des températures comprises entre 900 °C et 1200 °C mais peut être fortement ralentie par une $P(O_2)$ et une humidité faible. En conclusion de leurs travaux, ces mêmes auteurs ont indiqué que YF_3 n'est pas stable en température et tend à s'oxyder pour former Y_2O_3 et un gaz fluoré, même pour des $P(O_2)$ relativement faibles.

Afin d'étudier la réactivité de la poudre de YF_3 utilisée dans cette étude, une mesure de perte au feu a été réalisée sur une pastille placée dans un creuset fermé en alumine porté à 1400 °C pendant 5 h sous air. Après traitement, une perte de masse de l'ordre de 25 % a été mesurée indiquant qu'il y a bien eu une décomposition de YF_3 . La Figure 48 présente le diffractogramme des rayons X de l'échantillon après traitement thermique. La pastille se compose de Y_2O_3 , YOx et $Y_4Al_2O_9$. La décomposition de YF_3 en Y_2O_3 est donc observée, mais celle-ci reste partielle dans ces conditions étant donné que la présence résiduelle de YOx résiduel est détectée. Par ailleurs, une phase $Y_4Al_2O_9$ a été identifiée, indiquant qu'il y a eu une réaction entre le creuset

en alumine et YF_3 . L'analyse DRX ayant été réalisée sur le dessus de la pastille (surface sans contact avec le creuset), le fluor a donc réagi avec l'alumine pour former une espèce volatile, probablement de $AlF_3(g)$ qui a ensuite réagi avec la surface de l'échantillon.

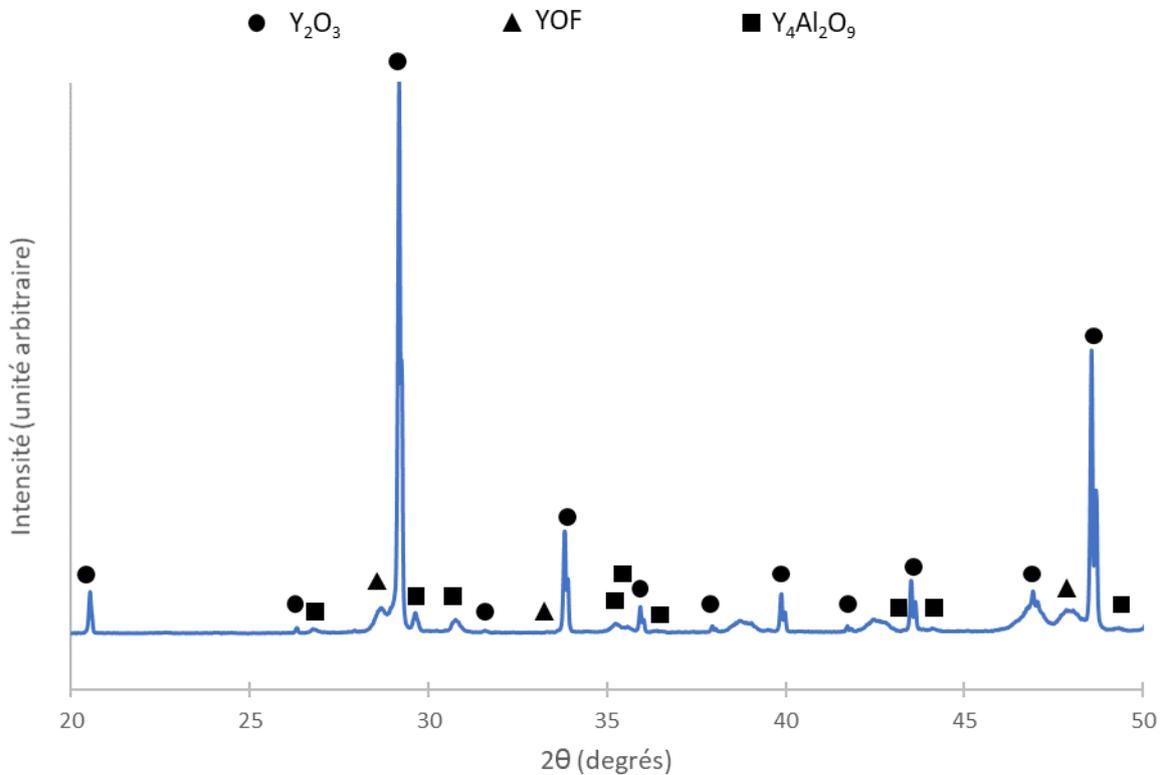


Figure 48 : Diffractogramme des rayons X d'une pastille de YF_3 après traitement thermique à 1400 °C pendant 5 h sous air dans un creuset en alumine.

De manière complémentaire des analyses ATG/DSC couplées avec un spectromètre de masse ont été réalisées sous hélium à l'ICCF (Institut de chimie de Clermont-Ferrand) afin de mieux comprendre le comportement thermique de YF_3 sous faible PO_2 .

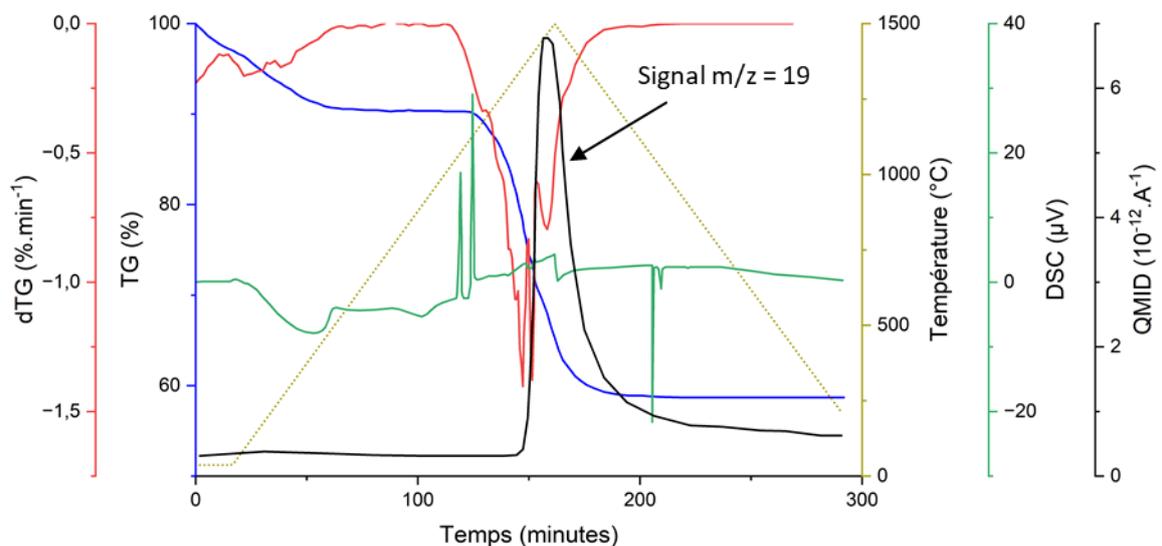
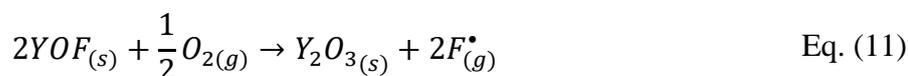
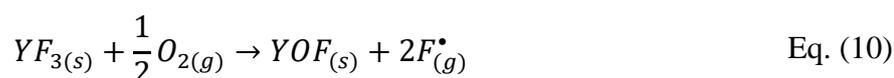


Figure 49 : Analyse ATG/DSC anisotherme couplée spectrométrie de masse de YF_3 sous hélium.

Le thermogramme DSC de la Figure 49 met en évidence 2 pics endothermiques lors de la montée de température. Le premier à 1075 °C correspond au changement de phase de h-YF₃ (hexagonal) en o-YF₃ (orthorhombique) [168]. Le second à 1130 °C est associé à la fusion de YF₃. Des pics exothermiques similaires sont observables au refroidissement à 1060 °C et 1021 °C. Ces pics correspondent successivement à la solidification puis au changement de phase (o-YF₃ en h-YF₃), qui sont des phénomènes réversibles. La présence de ces transformations au refroidissement révèle la présence d'une quantité résiduelle de YF₃. Le décalage observé vers les plus basses températures de ces deux phénomènes, de l'ordre de 50 °C, doit correspondre simplement au retard lié à la vitesse de refroidissement utilisée (10 °C.min⁻¹).

Le thermogramme TG révèle la présence de trois pertes de masse. La première perte, de l'ordre de 10 %, se produit entre 20 et 400 °C et peut s'expliquer par le départ de l'eau adsorbée ou d'autres espèces volatiles contenues dans la poudre. La seconde perte a lieu à partir de 1130°C, juste après la fusion de YF₃, et semble s'arrêter au refroidissement à 1060°C lors de sa solidification. La perte de masse totale s'élève alors à 35 %. Il est à noter que la cinétique de perte de masse au-delà de 1060 °C augmente progressivement avec la température comme le montre l'allure de la courbe dérivée dTG. Cette dernière indique aussi que cette perte de masse est due à deux phénomènes consécutifs, un premier vers 1380°C puis un second vers 1480°C. Ces deux phénomènes doivent correspondre au mécanisme de décomposition en deux étapes avancées par Eloussifi et *al.* qui ont aussi étudié la décomposition du Y(CF₃COO)₃ sous atmosphère neutre [177]. Leur étude a montré que le composé YF₃ se dissocie de la même manière que sous air mais avec une cinétique beaucoup plus lente.

La spectrométrie de masse met en évidence un départ gazeux associé aux pertes de masse avec un signal caractéristique du fluor (rapport m/z = 19). Aucun autre signal n'est observable, indiquant que le départ gazeux correspondrait à du fluor atomique et non du difluor F_{2(g)}. YF₃ doit donc se décomposer en Y₂O₃ en produisant des radicaux fluorés F[•]_(g) selon les réactions suivantes :



Au final, ces analyses ont permis de mettre en évidence l'instabilité de YF₃ en température et de préciser la nature de cette décomposition ainsi que les domaines de prédominance en température. Le paragraphe suivant porte maintenant sur l'étude du frittage sous air de Y₂O₃ en présence de YF₃.

II.4.3. Etude du comportement au frittage de Y₂O₃ en présence de YF₃

Ce paragraphe a porté sur le suivi du frittage de Y₂O₃ en présence de YF₃ et aux mécanismes associés.

II.4.3.1. Evolution microstructurale

Une série d'échantillons a été mise en forme selon le protocole explicité au paragraphe II.4.1 pour des taux de YF_3 variant entre 2000 ppm et 4500 ppm molaire (4500 ppm molaire équivalent à 3000 ppm massique). Dans un premier temps, des analyses dilatométriques d'échantillons de Y_2O_3 pur ou contenant 4500 ppm de YF_3 ont été menées (Figure 50). Sur la base de l'observation de la Figure 50, on peut relever que les courbes de retrait linéaire des deux échantillons sont relativement proches avec une température de début de frittage vers 800 °C et de fin de frittage vers 1700 °C. Les retraits linéaires finaux sont proches de 26 % dans les deux cas, en accord avec les valeurs de densité relative mesurées après frittage (Tableau 9). Cependant, il est intéressant de noter que les courbes de vitesse de retrait sont quasiment superposées jusqu'à 1100 °C, puis divergent sensiblement. En effet, la vitesse de retrait de l'échantillon contenant du fluor augmente moins vite à partir de cette température, et un décalage vers les plus hautes températures de 50 °C du maximum de vitesse de retrait peut être observé pour cet échantillon. Ainsi, l'ajout du composé YF_3 tend à provoquer un ralentissement de la densification de l'yttrine à partir d'une température de 1250 °C.

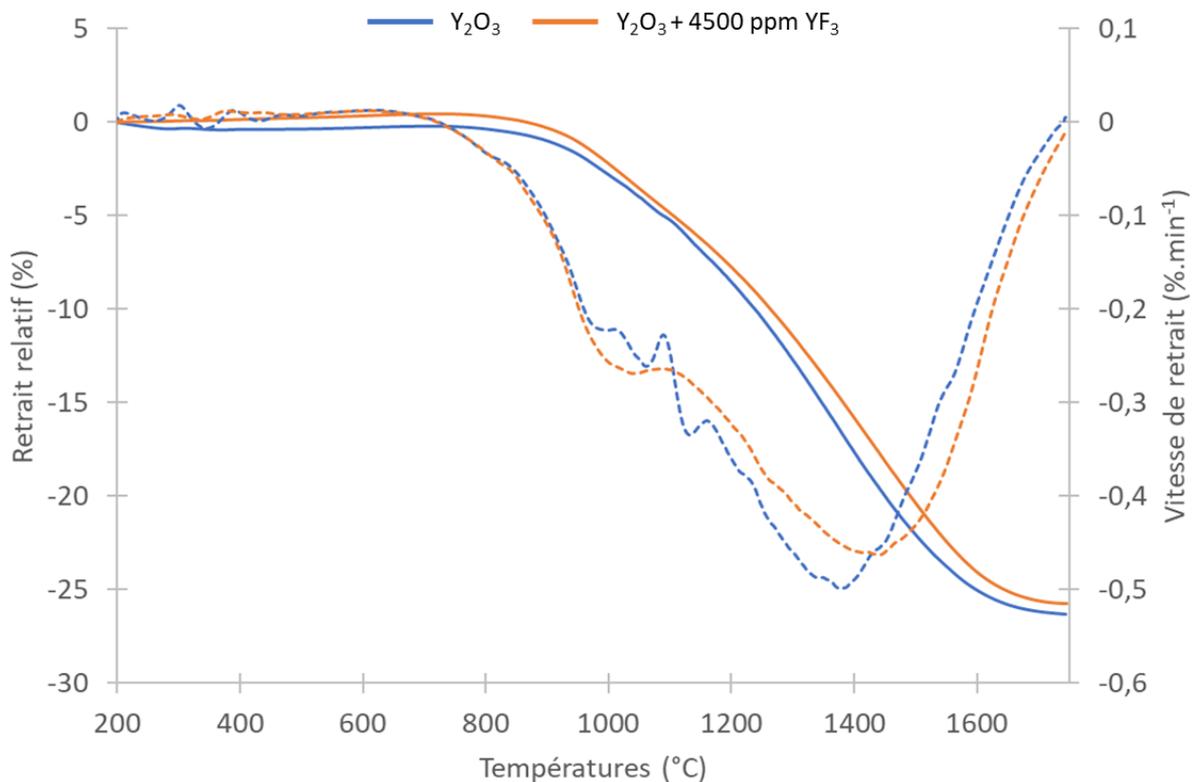


Figure 50 : Analyses dilatométriques sous air de céramiques d'yttrine pure ou contenant 4500 ppm de YF_3 .

Afin de déterminer l'influence du fluorure d'yttrium (YF_3) sur les différentes étapes du frittage de l'yttrine, des échantillons ont été frittés sous air pendant 1 h à différentes températures : 1400°C, 1500°C, 1600°C et 1700°C. La microstructure des échantillons ainsi traités a été analysée par MEB et leur densité relative déterminée par poussée d'Archimède.

La Figure 51 regroupe les micrographies MEB des échantillons frittés aux températures de 1500°C et 1700°C. L'ajout de YF₃ comme additif ne permet pas d'empêcher la formation de porosités fermées dans le matériau à 1700 °C (flèches rouges sur la Figure 51).

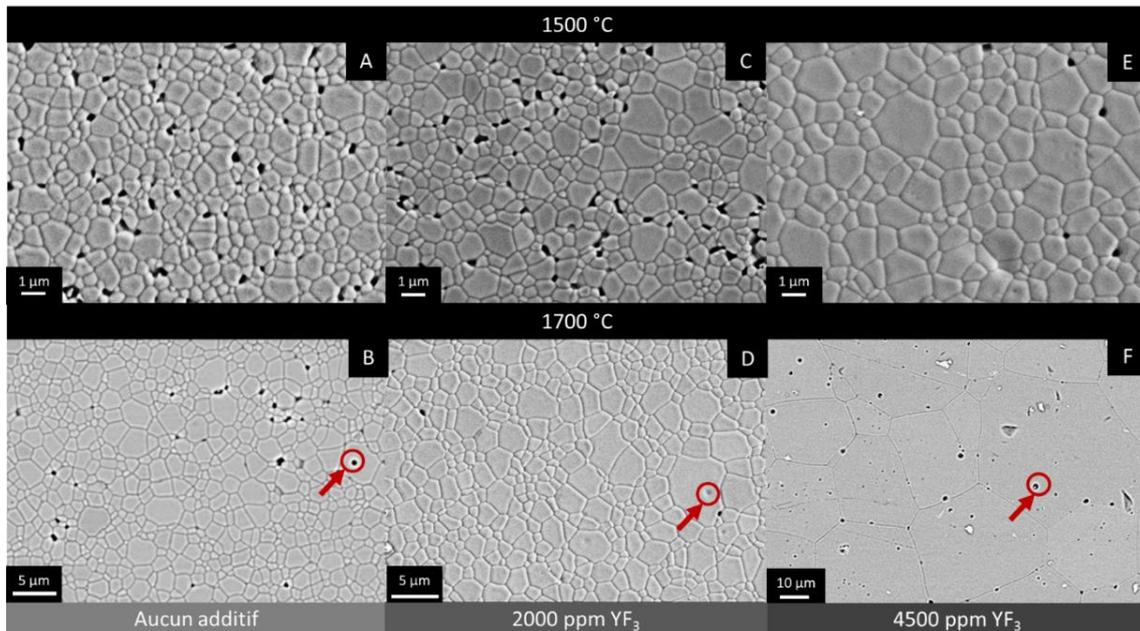


Figure 51 : Micrographies MEB des échantillons d'yttrine frittés pendant 1 h à 1500 °C et à 1700 °C pour différents taux de YF₃ : aucun additif (A : 1500 °C ; B : 1700 °C), 2000 ppm (C : 1500 °C ; D : 1700 °C), 4500 ppm (E : 1500 °C ; F : 1700 °C).

La Figure 52 récapitule l'évolution de la taille de grains en fonction de la température de frittage des échantillons frittés 1 h avec différents taux de dopage en YF₃. L'augmentation de la température induit un phénomène de grossissement granulaire pour les trois compositions étudiées. Le grossissement granulaire est exacerbé entre 1600 °C et 1700 °C dans le cas de l'échantillon contenant 4500 ppm de YF₃. Bien que la taille de grain soit plus élevée dans le cas d'un dopage de 2000 ppm de YF₃, son effet reste limité pour ce taux.

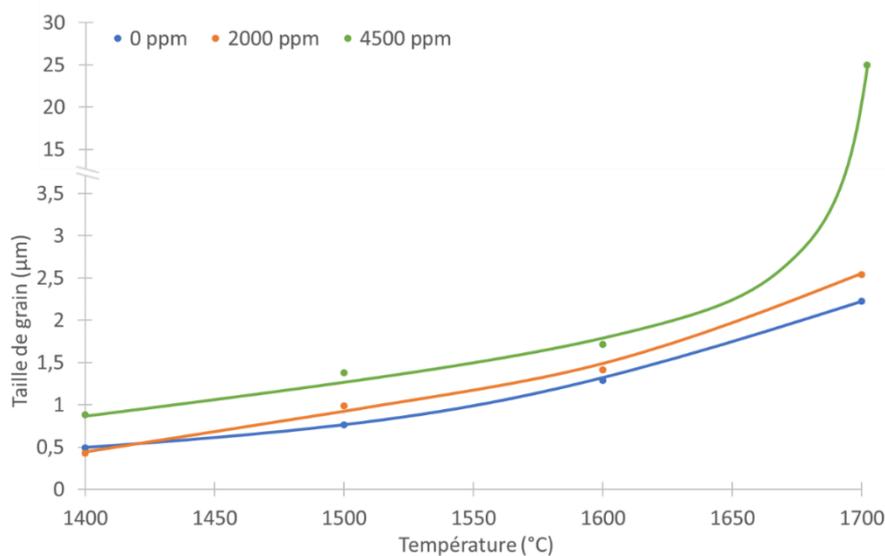


Figure 52 : Evolution de la taille de grains en fonction de la température et du taux de dopage en YF₃ des échantillons frittés sous air pendant 1 h.

De manière similaire, la variation de la densité relative en fonction de la température et du taux de dopage en YF_3 est illustrée sur la Figure 53. L'augmentation du taux de dopage induit un ralentissement de la densification. En effet, l'yttrine pure est dense dès 1600 °C alors que l'échantillon contenant le plus fort taux de fluor n'est dense qu'à 97 % à cette température.

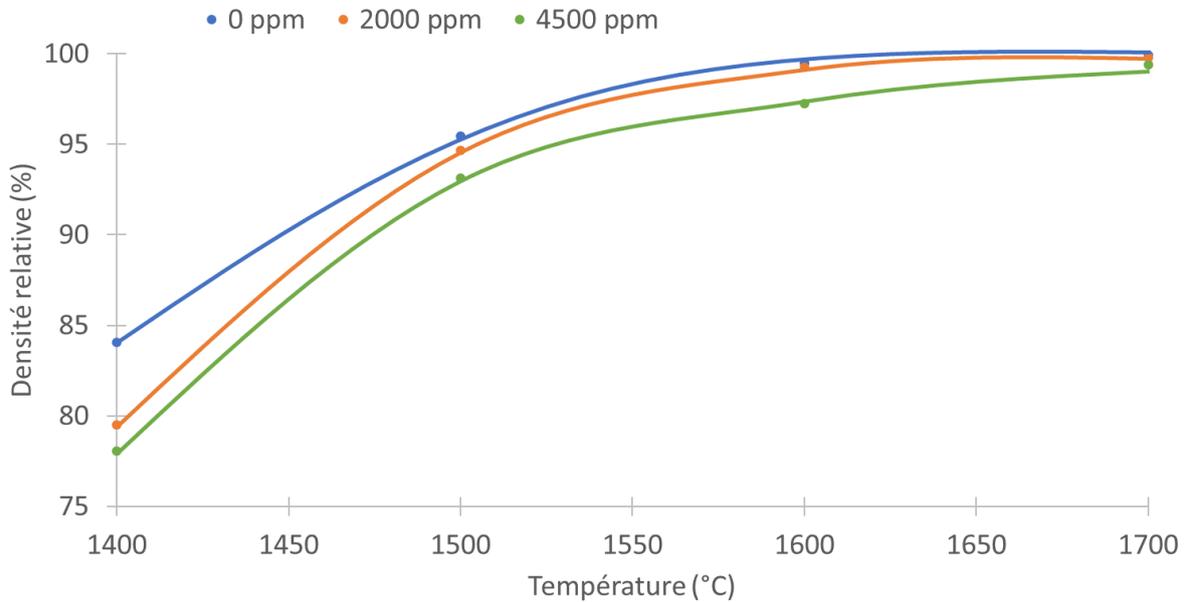


Figure 53 : Evolution de la densité relative en fonction de la température et du taux de dopage en YF_3 des échantillons frittés sous air pendant 1 h.

En se basant sur les observations MEB et les densités relatives mesurées, les trajectoires de frittage ont été tracées pour différents taux de dopage en YF_3 sur la Figure 54. Ces résultats montrent que l'introduction de YF_3 influence significativement les trajectoires de frittage, qui se décalent vers le haut et la gauche, soit vers des tailles de grains plus grandes et des densités relatives plus faibles. Ainsi, YF_3 favorise le grossissement granulaire par rapport à la densification de céramiques de Y_2O_3 . De plus, le grossissement granulaire montre une nette accélération à haute température (> 1600 °C) avec l'augmentation du taux de YF_3 . Ce grossissement granulaire favorise la formation de porosité intragranulaire, ce qui traduit la traversée de la zone de séparation pore-joint de grain après 1600 °C dans ce cas.

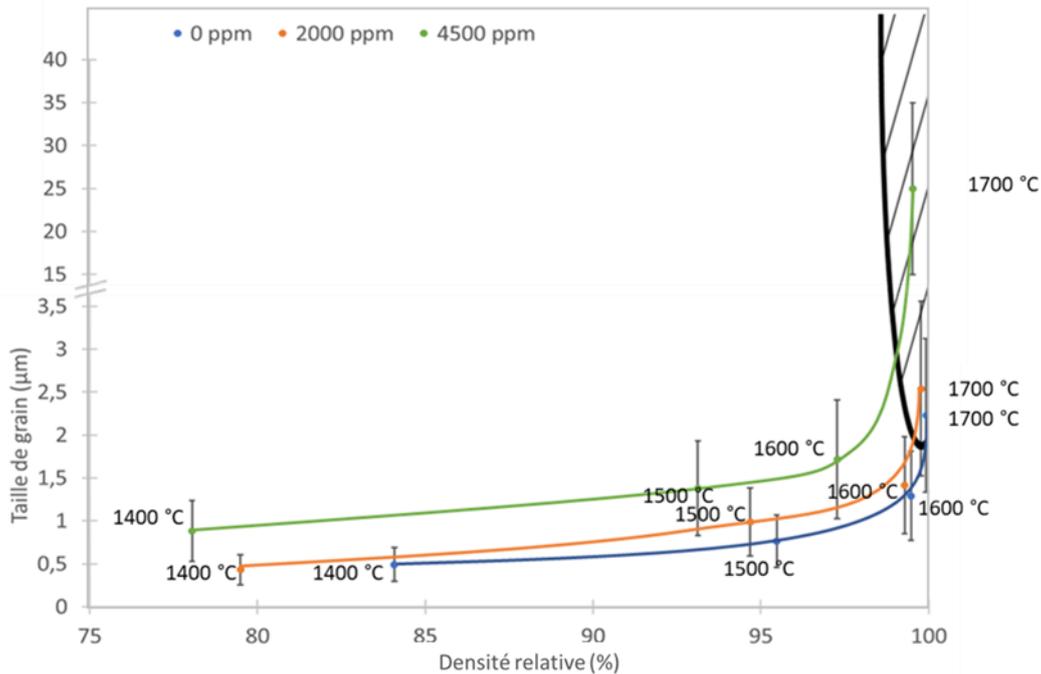


Figure 54 : Trajectoires de frittage de Y_2O_3 en fonction du taux de dopage en YF_3 . Les échantillons ont été frittés sous air pendant 1 h à différentes températures avec en noir la zone de séparation pore/joint de grains.

L'ensemble de ces résultats montre que le taux de dopage en YF_3 a un impact notable sur l'évolution microstructurale au cours du frittage naturel sous air des céramiques de Y_2O_3 . Afin de mieux cerner le rôle de cet additif sur les mécanismes de frittage de l'yttrine, des analyses complémentaires ont été menées par MET et DRX.

II.4.3.2. Analyses par MET

Les échantillons contenant 4500 ppm YF_3 et frittés sous air pendant 1 heure à 1400°C et 1700°C ont été analysés par MET. Des lames de dimension 10x10 µm et d'une épaisseur de quelques dizaines nanomètres ont été réalisées à l'aide d'un MEB FIB (Focused Ion Beam). La Figure 55 expose les micrographies MET de l'échantillon fritté à 1400 °C.

La Figure 55A montre deux zones différentes :

- la zone 1 correspond à deux grains de Y_2O_3 indexés grain 1 et grain 2. Le cliché de diffraction en sélection d'aire à la Figure 55B réalisé sur le grain 1 indique que ces grains sont bien cristallisés ;
- en surface des grains sur la Figure 55A, une couche de nature différente et d'épaisseur environ 10 nm est visible (zone 2). La Figure 55C montre le cliché de diffraction électronique de cette zone, et révèle qu'elle est polycristalline. Les analyses élémentaires locales menées par EDS n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de fluor dans l'une ou l'autre des zones observées pour cet échantillon.

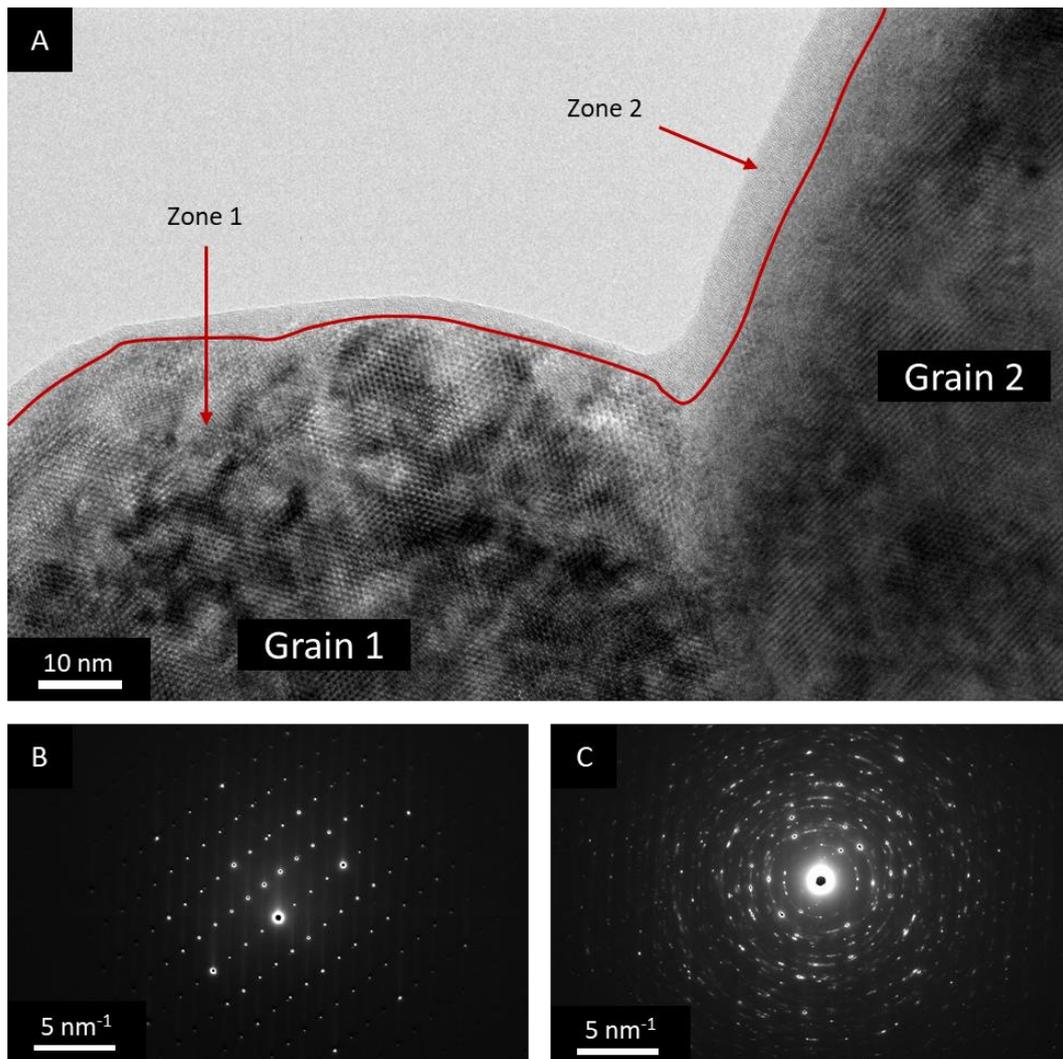


Figure 55 : Micrographies MET d'échantillons de Y_2O_3 contenant 4500 ppm YF_3 et frittés sous air à 1400 °C pendant 1 heure (A) ; les clichés de diffraction des électrons correspondant aux zones 1 (B) et 2 (C).

Le cliché de diffraction des électrons en aire sélectionnée de la Figure 55C a été indexé en Figure 56. L'ensemble des distances interatomiques diffractées ont été comparées aux plans de diffraction des phases dont la présence était suspectée (détails en V.2). L'indexation du cliché de diffraction met en évidence la présence de Y_2O_3 , $Y_6O_5F_8$ et $Y_7O_6F_9$. Les phases fluorées indexées font partie des nombreuses phases vernier existantes entre 62 et 67 % molaire de YF_3 (cf. diagramme de phase à la Figure 39). La présence de ces phases indique qu'il existe donc une réaction entre le composé YF_3 et l'yttrine pour des températures proches de 1400 °C. Cette température étant supérieure à la température de décomposition de YF_3 (réactions 6 et 7 page 26), les phases oxyfluorées observées pourraient provenir d'une réaction entre l'yttrine et le fluor gazeux atomique formé. Ce type de réaction expliquerait la morphologie des phases oxyfluorées, observées sous la forme d'une couche d'épaisseur homogène à la surface des grains d'yttrine.

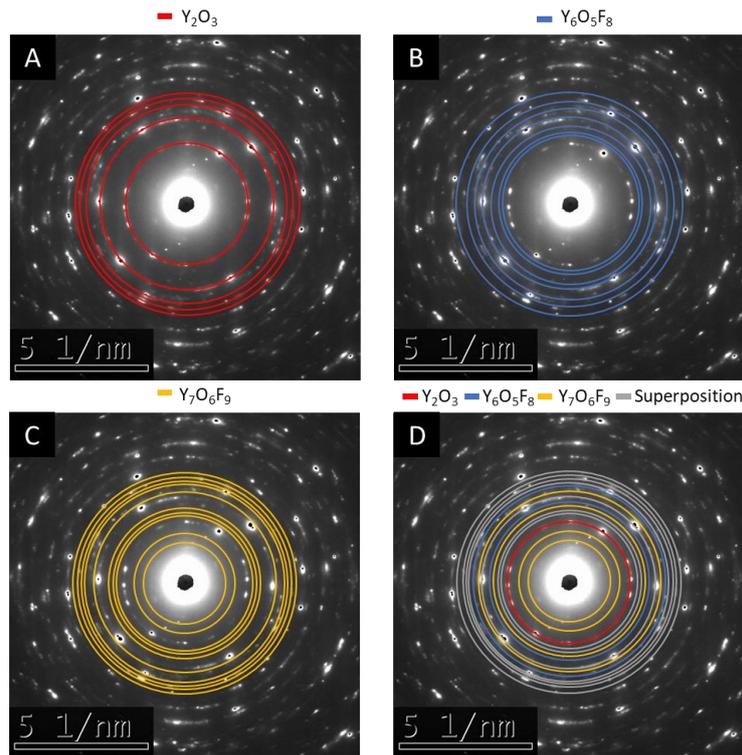


Figure 56 : Indexation du cliché de diffraction électronique de la Figure 55D, indexé pour Y_2O_3 (A), $Y_6O_5F_8$ (B), $Y_7O_6F_9$ (C) et la superposition des phases détectées (D).

La Figure 57 expose la micrographie MET d'un échantillon fritté à 1700 °C pendant 1 h avec un cliché de diffraction en sélection d'aire sur le grain de gauche. La phase polycristalline observé à la surface des grains à 1400 °C n'est pas observée à cette température. Le cliché de diffraction indique que les grains sont cristallisés dans le système cristallin $Ia-3$ (Y_2O_3 bixbyite).

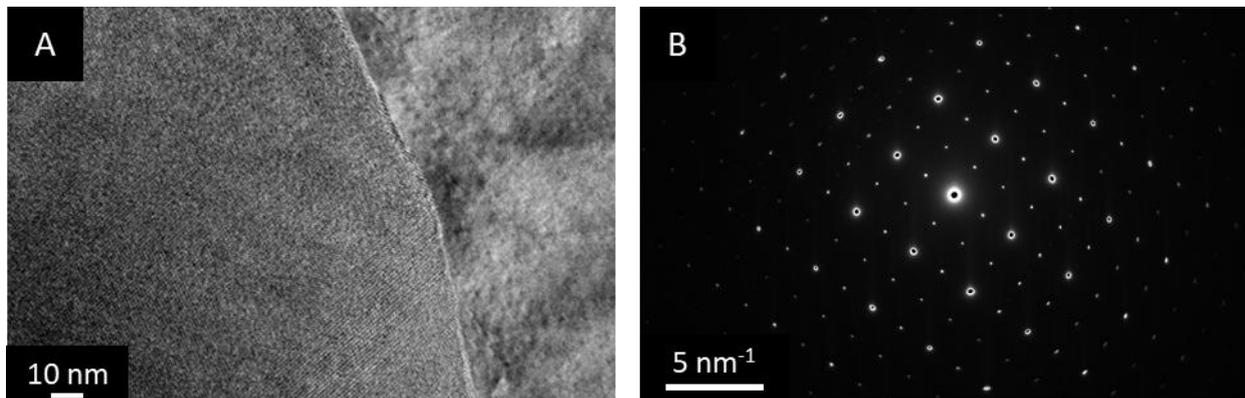


Figure 57 : Micrographies MET d'échantillons de Y_2O_3 avec 4500 ppm YF_3 frittés sous air à 1700 °C pendant 1 h (A) avec le cliché de diffraction des électrons correspondant (B)

II.4.3.3. Analyses par DRX

En complément des analyses MET qui n'ont pas permis de révéler la présence de fluor à 1700 °C, la Figure 58 expose les diffractogrammes des rayons X d'échantillons de Y_2O_3 après traitement thermique à 1700 °C pendant 1 h sous air avec différents taux de dopage : 0, 0,45 et 1% molaire de YF_3 . Les diffractogrammes sont très similaires et mettent en évidence l'absence de phase secondaire cristallisée pour les deux taux de dopages en YF_3 utilisés.

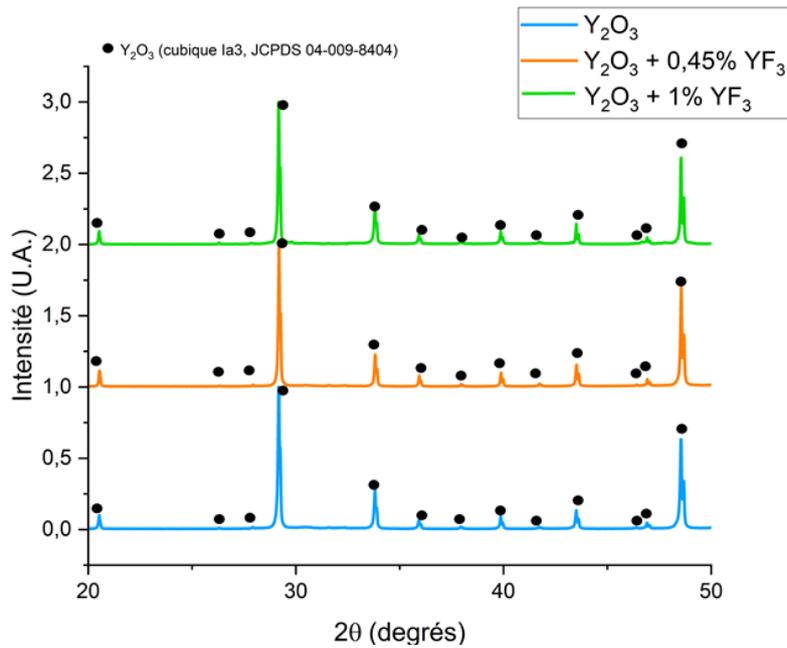


Figure 58 : Diffractogrammes des rayons X complets des échantillons de Y_2O_3 contenant 0, 0,45 et 1 % de YF_3 après traitement thermique à 1700 °C pendant 1h sous air.

La Figure 59 montre un zoom des diffractogrammes des rayons X de la Figure 58, concentré sur le pic de plus haute intensité observée pour un angle de 29,2°. Un décalage du pic vers les plus grands angles avec l'augmentation du taux de fluor est observé, sans élargissement notable. L'ajout de YF_3 conduit donc à une diminution du paramètre de maille des céramiques d'yttrine, ce qui pourrait s'expliquer par une incorporation du fluor dans le réseau cristallin du matériau, c'est-à-dire par la formation d'une solution solide.

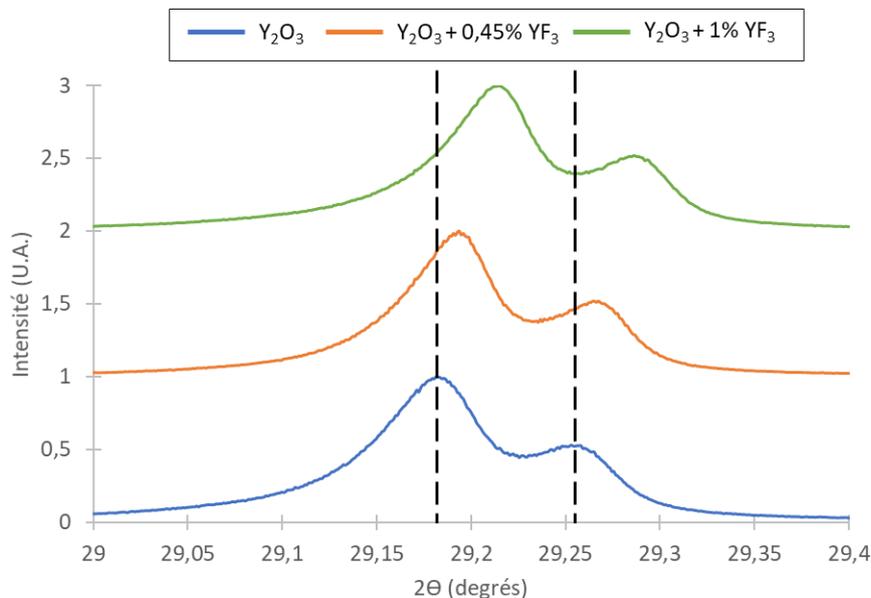


Figure 59 : Diffractogrammes des rayons X concentrés sur le pic de diffraction de plus haute intensité des échantillons de Y_2O_3 contenant 0, 0,45 et 1 % de YF_3 après traitement thermique à 1700 °C pendant 1 h sous air.

De manière à étayer cette hypothèse, il est utile de rappeler ici que la structure cristalline bixbyite de Y_2O_3 présente 2 types de sites de substitution possibles pour le fluor : les 12 sites occupés par l'oxygène (sites a) et les 4 lacunes (sites b) (Figure 9). Comme Baek *et al.* pour l'étude du diagramme de phase Y_2O_3 - YF_3 , il est alors possible de supposer que le fluor puisse entrer en solution solide sur l'un ou l'autre de ces sites. A partir de ce modèle, il est possible de déduire l'écriture de trois solutions solides homogènes dans le système Y_2O_3 - xYF_3 , avec x le pourcentage molaire de YF_3 introduit dans le système. Celles-ci sont notées d'après la notation de Kröger-Vink de la manière suivante :

Hypothèse 1 : (fluor en substitution sur les sites a (oxygène) et b (lacune)) :



Hypothèse 2 : (fluor en substitution sur les sites b avec formation de lacunes d'oxygène) :



Hypothèse 3 : (fluor en substitution sur le site a de l'oxygène avec formation de lacunes d'yttrium) :



où F_b' correspond à un anion de fluor situé sur le site b (lacunes) de la structure bixbyite, générant ainsi une charge négative supplémentaire. Ainsi, suivant ces hypothèses, l'incorporation de fluor pourrait potentiellement s'accompagner de la formation de lacunes sur le réseau anionique ou cationique, voire d'aucune lacune.

D'après la bibliographie, la diffusion de l'yttrium dans le réseau est limitante lors de l'étape de frittage. L'introduction d'ion tétravalent dans le réseau (titane, zirconium, ...) est une stratégie courante pour faciliter la densification de l'yttrine. Ainsi, l'introduction d'ion tétravalent provoque la formation de lacunes dans le sous réseau de l'yttrium facilitant la diffusion de celui-ci. En conséquence la densification de l'yttrine s'en trouve facilitée. Cependant, pour un dopage au fluor, nous n'observons pas une amélioration de la densification mais au contraire un ralentissement. Dès lors, l'introduction du fluor selon l'hypothèse 3 semble être la moins susceptible de s'être produite. Des analyses complémentaires, par exemple par RMN ou RPE permettant de préciser l'environnement du fluor seraient nécessaires afin de confirmer ces hypothèses.

II.4.3.4. Conclusions

Cette partie a montré que l'ajout de fluor sous la forme YF_3 a un impact relativement modéré sur le frittage naturel de Y_2O_3 . En effet, au stade intermédiaire du frittage à des températures comprises entre 1200 °C et 1500°C, le fluor favorise modérément le grossissement granulaire au détriment de la densification. Dans cette gamme de température, les résultats obtenus montrent que le composé YF_3 doit se décomposer, et que le gaz fluoré formé viendrait réagir à la surface des grains d'yttrine pour former une couche d'épaisseur nanométrique de phases oxyfluorées de type Vernier. Au stade final du frittage vers 1700 °C, la présence de fluor se traduit par un grossissement granulaire exagéré et rapide ce qui favorise la formation de porosité

fermée intragranulaire. A 1700 °C, les analyses ont montré que le fluor devait entrer en solution solide dans la phase d'yttrine amenant probablement à la substitution et/ou la formation de lacunes en oxygène.

Finalement, l'ajout de fluor sous forme de YF_3 dans l'yttrine ne montre pas d'effet positif sur sa densification par frittage naturel sous air, et tend même à la limiter. Sur la base de ces résultats, le paragraphe suivant s'intéressera au comportement de ces mêmes compositions lors d'un frittage sous charge (SPS ou HIP).

II.5. Elaboration de céramiques transparentes à base de Y_2O_3 et Lu_2O_3 par frittage sous charge

Dans cette partie, le comportement au frittage sous charge de Y_2O_3 en présence ou non de YF_3 a été étudié. Une première partie portera sur le comportement au frittage SPS de l'yttrine en présence de YF_3 et l'influence d'un post traitement de type post-HIP de l'yttrine sera plus particulièrement étudié. Puis, une deuxième étude portera sur le frittage SPS et post-HIP de Lu_2O_3 en présence de YF_3 .

II.5.1. Etude du frittage SPS de $Ho:Y_2O_3$ pur ou dopé par YF_3

II.5.1.1. Protocole expérimental

Dans cette étude, quatre différentes compositions ont été testées. La première correspondant à l'yttrine pure et la seconde à de l'yttrine dopée à l'holmium avec un taux fixé à 0,5 % molaire afin de pouvoir étudier les propriétés optiques de ces céramiques. Les poudres de Y_2O_3 , Ho_2O_3 et YF_3 ont été dans un premier temps mélangées dans un mortier en agate avec de l'éthanol avant d'être mises à sécher dans une étuve à 65 °C pendant 24 h. Le mélange ainsi obtenu a ensuite été pressé uniaxialement sous une charge appliquée de 50 MPa afin d'obtenir une pastille de 10 mm de diamètre. Les pastilles obtenues ont ensuite été soumises à un pressage isostatique à froid sous 100 MPa afin d'améliorer l'homogénéité et la compacité du compact granulaire.

Après avoir mis les pastilles dans une matrice SPS, les échantillons ont été frittés à 1400 °C pendant 30 min sous une contrainte de 130 MPa selon le cycle exposé en Figure 60. La température de la matrice SPS étant contrôlée à l'aide d'un pyromètre ne fonctionnant qu'à partir de 570 °C, un premier palier de 3 minutes est réalisé à 600 °C pour effectuer un suivi de la température correct. L'application d'une montée en température et en pression rapide pendant le frittage amenant une contrainte trop importante (*cf.* thèse L.Viers [106]), le cycle de frittage sera décomposé en plusieurs étapes. Dans un premier temps, la température de 1200°C est atteinte rapidement à l'aide d'une rampe de montée en température de 100°C.min⁻¹. Un court palier de 3 minutes est appliqué afin d'éviter un over shoot trop important dès que la température de 1200°C est atteinte. Afin d'atteindre une température de 1400 °C et une pression de 130 MPa, une montée en température de 5°C.min⁻¹ et en pression de 3,25 MPa.min⁻¹ est appliquée. Bien que l'application d'une montée en température et pression lente s'accompagne d'une croissance granulaire plus importante, cela permet une meilleure résorption de la porosité et permet de limiter la contrainte appliquée au matériau (*cf.* thèse L.Viers [106]). Le temps de palier est fixé à 30 minutes.

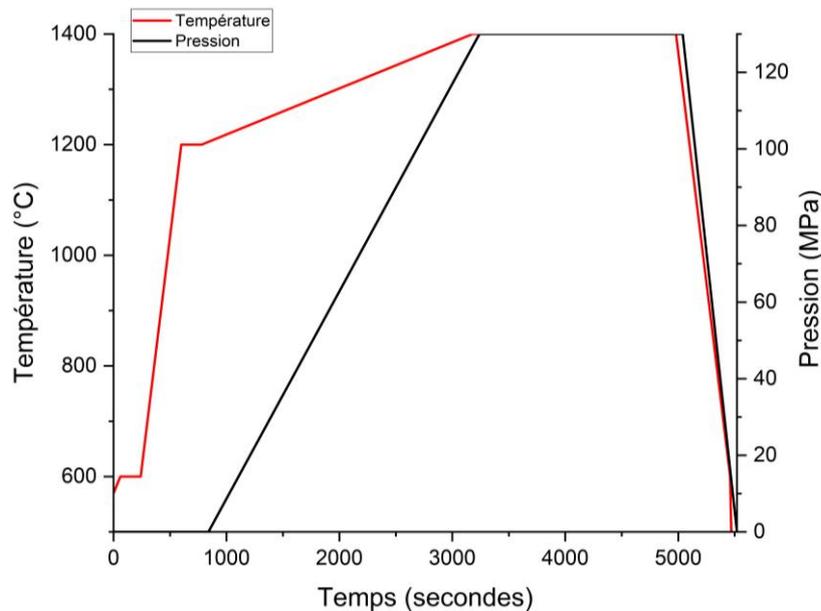


Figure 60 : Cycle thermique utilisé dans l'étude du comportement au frittage SPS des poudres de sesquioxydes de terres rares.

Après frittage, les échantillons ont été réoxydés à 975°C sous air pendant 48 heures afin d'éliminer la contamination et la réduction du matériau amené par l'équipement. Par la suite les échantillons ont été polis puis révélés thermiquement à 1200°C pendant 15 minutes sous air.

II.5.1.2. Comportement au frittage SPS et évolution microstructurale

Le retrait relatif, la température et la pression appliquée ont été tracés en fonction du temps en Figure 61 et en température en Figure 62 pour les échantillons de Y_2O_3 en présence ou non de YF_3 . La courbe de retrait relatif peut être décomposée en 5 zones notés I à V sur la Figure 61. Dans la zone I, un début de retrait est observé à partir de 800 °C, cette température correspond à la température de début de frittage. Cette dernière est similaire à celle observée par dilatométrie, ce qui peut s'expliquer par l'absence de pression significative appliquée dans cette gamme de température lors du frittage par SPS. La zone II montre une cinétique de retrait plus lente, qui s'explique par la stabilisation ou l'évolution lente de la température (palier à 1200°C et augmentation lente jusqu'à 1250 °C). Une augmentation rapide du retrait est observable en zone III entre 1250°C et 1310°C. Cette progression rapide est liée à l'application progressive de la pression sur l'échantillon. Une rupture de pente de la courbe de retrait est observable au passage à la zone IV à une température de 1310°C, pour laquelle la vitesse de retrait devient brusquement 2,5 fois plus lente. Une estimation de la densité relative du matériau à cette température donne une valeur proche de 85 %. Dans son étude de frittage SPS de céramiques de $Ho:Lu_2O_3$, L.Viers a montré que pour des valeurs de densité relative proches de 80 %, une modification des mécanismes de frittage s'opère passant d'une densification assisté par la diffusion à une densification contrôlée par la déformation plastique [106]. De plus, Chaim et *al.* ont pu observer un phénomène similaire attribué à la déformation plastique des grains lors de leur étude du frittage SPS de Y_2O_3 [164]. Etant donné les similitudes de propriétés physico-chimiques et morphologiques entre les poudres d' Y_2O_3 utilisées dans cette étude et celles de

Lu_2O_3 utilisées par L. Viers et de Y_2O_3 par Chaim et *al.*, une telle modification des mécanismes de frittage pourrait expliquer le changement de vitesse de retrait observé. Enfin en zone 5, qui correspond au palier de température et de pression, le retrait relatif ne varie que très peu ce qui semble indiquer que la densification reste très limitée dans ce domaine.

Concernant l'influence de l'ajout de YF_3 à l'yttrine, une différence significative est observée dans les domaines I et II, plus précisément pour des températures comprises entre 800°C et 1300°C . Pour ces températures, il est clair que l'échantillon contenant le fluorure d'yttrium voit sa vitesse de retrait légèrement augmenter par rapport à l'yttrine pure dans le domaine I, conduisant à un écart maximal de retrait de l'ordre de -5% au niveau du palier intermédiaire de température à 1200°C . Les courbes retrouvent ensuite un décalage identique à la valeur relevée en début de cycle. Cette observation, qui n'avait pas été relevée lors de l'étude du frittage naturel de ces composés, est donc spécifique au frittage sous charge.

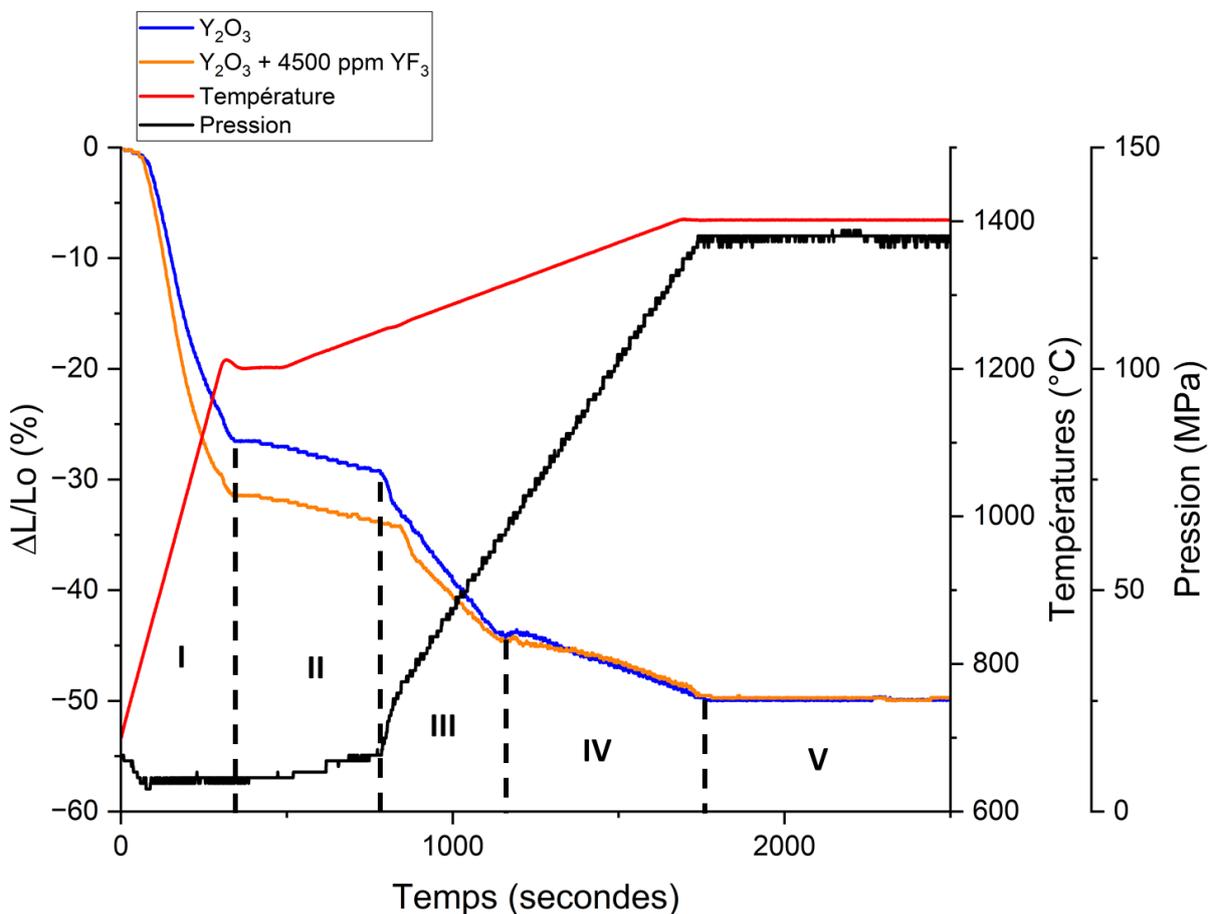


Figure 61 : Courbes dilatométrique SPS en fonction du temps lors du frittage de Y_2O_3 en présence de YF_3 ou non.

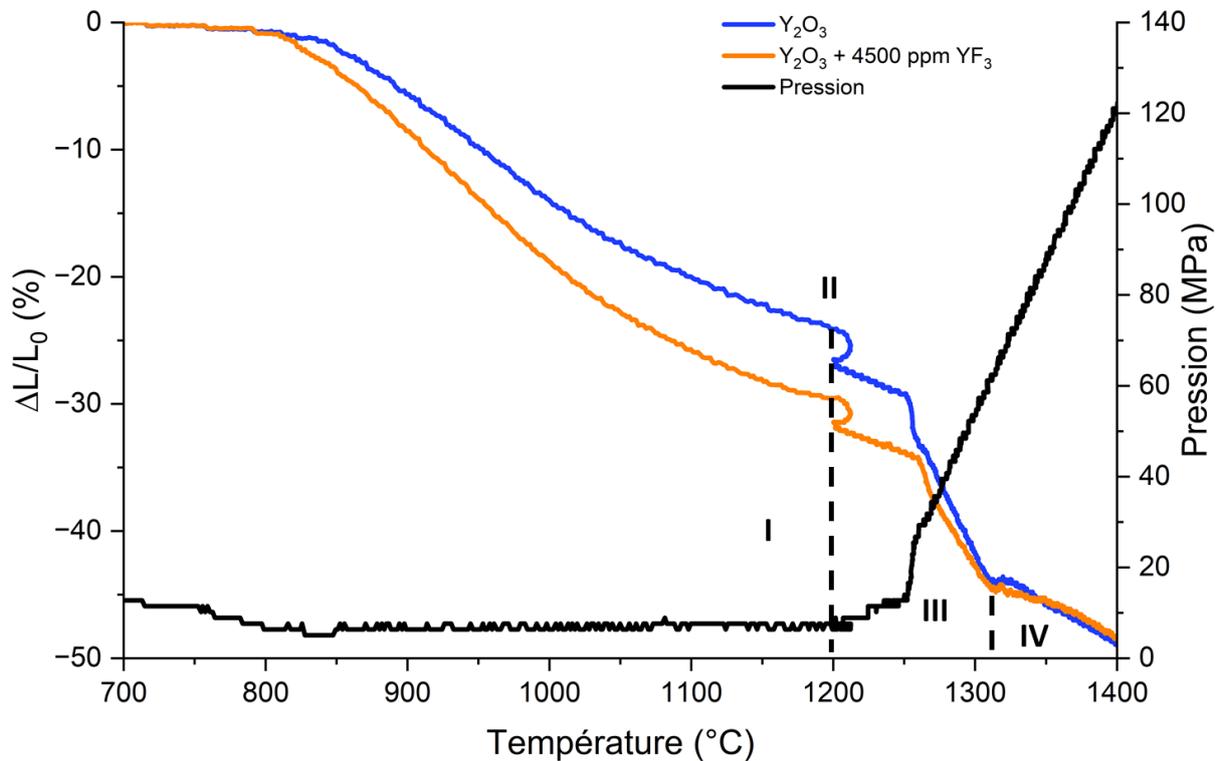


Figure 62 : Courbes dilatométrique SPS en fonction de la température lors du frittage de Y_2O_3 en présence de YF_3 ou non.

La Figure 63 et Figure 64 exposent respectivement les photographies des échantillons de Y_2O_3 et $Ho:Y_2O_3$ obtenus après frittage SPS avant et après réoxydation. L'ensemble des échantillons étant transparents, la densification totale du matériau a donc été permise par frittage SPS.

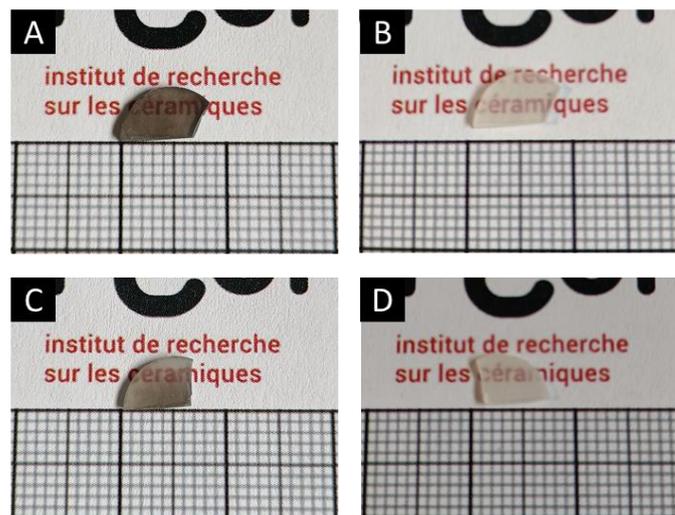


Figure 63 : Photographies des échantillons SPS avant et après réoxydation de Y_2O_3 pure (A et B) et en présence de 4500 ppm de YF_3 (C et D).

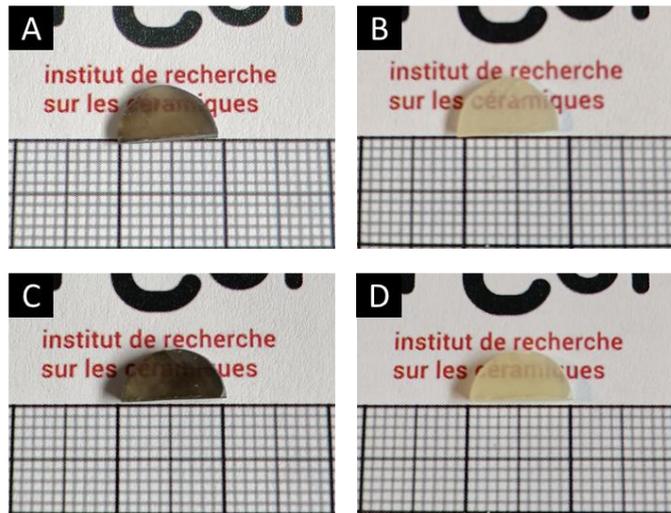


Figure 64 : Photographies des échantillons SPS avant et après réoxydation de Ho:Y₂O₃ pure (A et B) et en présence de 4500 ppm de YF₃ (C et D).

Après révélation thermique des joints de grains, les échantillons ont été observés par MEB. Les micrographies et la taille de grains des échantillons sont présentées en Figure 65. L'ajout de YF₃ amène une augmentation importante de la taille de grain, de 0,68 à 3,68 μm pour Y₂O₃ et de 0,98 à 3,66 μm pour Ho:Y₂O₃. En revanche, aucune porosité inter- ou intra-granulaire n'a été observée. Comme le laissait supposer la transparence des échantillons, la porosité résiduelle doit être présente en proportion trop faible pour être détectée par cette technique, et/ou alors la taille des pores est trop faible et nécessiterait des analyses complémentaires par MET pour être mise en évidence comme l'a montré L. Viers dans sa thèse [106].

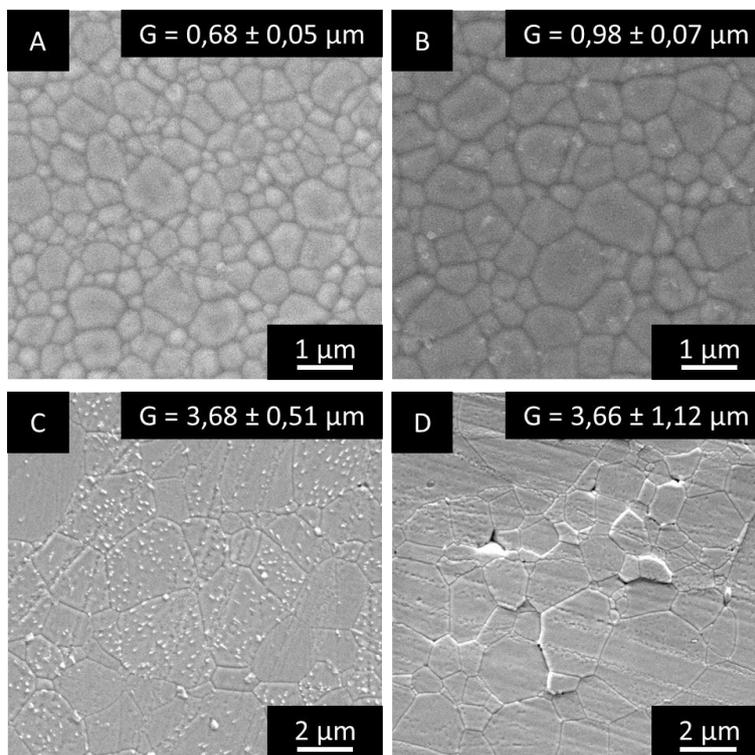


Figure 65 : Micrographies MEB des échantillons frittés SPS de Y₂O₃ (A), Ho:Y₂O₃ (B), Y₂O₃ avec 4500 ppm de YF₃ (C) et Ho:Y₂O₃ avec 4500 ppm de YF₃ (D) après réoxydation.

L'augmentation de la taille de grain avec l'ajout de YF_3 a pu aussi être observée pour le frittage naturel sous air de Y_2O_3 . Cependant, à température de frittage équivalente, le grossissement granulaire observé est nettement plus important lors du frittage SPS ($0,88 \mu\text{m}$ pour du frittage naturel sous air contre $3,68 \mu\text{m}$ pour du frittage SPS). Il est à noter que les échantillons de Y_2O_3 et de $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3$ avec du YF_3 présentent cependant une taille de grain similaire contrairement aux échantillons sans YF_3 . Toutefois, la répartition de la taille de grain est élargie dans le cas de l'échantillon de $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3$. La méthode de mélange a probablement induit une hétérogénéité de la concentration en YF_3 sein du compact granulaire causant un grossissement granulaire localement exacerbé rendant la comparaison de la microstructure avec l'échantillon sans holmium difficile.

En résumé, l'incorporation de YF_3 conduit à une augmentation significative de la cinétique de densification et de grossissement granulaire de l'yttrine lors du frittage SPS. En considérant les résultats de la partie II.4.2 qui a mis en évidence la fusion du YF_3 vers 1150°C suivi immédiatement de sa décomposition en fluor atomique gazeux, cette phase liquide aurait ici le temps de jouer un rôle favorable à la densification de l'yttrine à basse température, probablement par un mécanisme de réarrangement des grains. Comme observé pour le frittage naturel, le fluor gazeux pourrait réagir à la surface des grains d'yttrine pour former un oxyfluorure d'yttrium. On pourrait alors imaginer que cette couche superficielle amorphe, plus fusible, moins rigide, favoriserait ainsi le réarrangement granulaire voire la déformation plastique avant de rentrer en solution solide. Dès lors, cette solution solide conduirait aussi à un grossissement granulaire exacerbé à l'issue du frittage par SPS. Concernant la diminution de la coloration noire des échantillons frittés, le fluor gazeux formé pourrait aussi réagir avec le carbone résiduel et amener à son élimination en formant du $\text{CF}_{4(g)}$, à moins que le fluor ne limite simplement la formation de lacunes d'oxygènes.

II.5.1.3. Analyses par spectroscopie UV-Vis-NIR

Les échantillons étant transparents, leurs propriétés optiques ont pu être étudiées. La Figure 66 expose les courbes de transmission des échantillons de $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3$ avec et sans YF_3 avant et après réoxydation sur la gamme de longueur d'onde $0,5\text{-}2,5 \mu\text{m}$. Les échantillons de $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3$ en sortie de SPS présente une transmission équivalente en présence ou non du fluor, qui s'améliore après réoxydation.

Après réoxydation, les courbes de transmission des échantillons sont relativement similaires dans l'infrarouge. Cependant l'échantillon contenant YF_3 présente une transmission légèrement inférieure à l'échantillon de $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3$ dans le domaine du visible (25% contre 35% à 600 nm). La présence plus importante de défauts résiduels dans la microstructure de l'échantillon dopé en présence de YF_3 peut être à l'origine d'un tel écart notamment en favorisant le grossissement granulaire au détriment de la densification (*cf.* partie II.4 lors de l'étude de frittage naturel sous air).

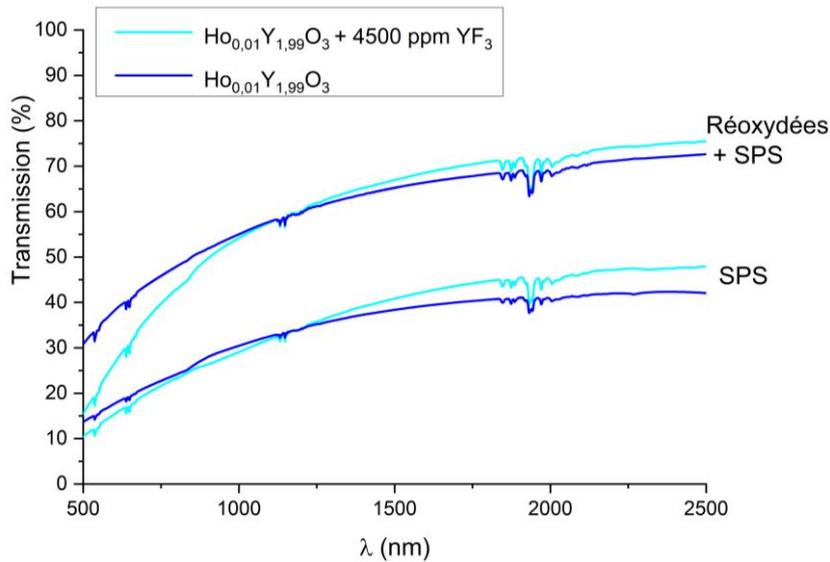


Figure 66 : Courbes de transmission des échantillons de Ho:Y₂O₃ en présence ou non de YF₃ avant et après réoxydation sur la gamme de longueur d'onde 0,5 – 2,5 μm.

Les courbes de transmission des échantillons dans la gamme de longueur d'onde de 2 à 3 μm sont affichées en Figure 67. Les échantillons présentent là aussi une transmission similaire sur cette gamme de longueur d'onde. Toutefois, les échantillons fluorés présentent une bande d'absorption à 2,9 μm. Cette bande présente avant et après réoxydation est caractéristique de la présence de groupements -OH, mais son lien avec le dopage au fluor reste incertain. Des analyses complémentaires par RMN du fluor ont donc été menées afin de préciser l'origine de cette bande d'absorption.

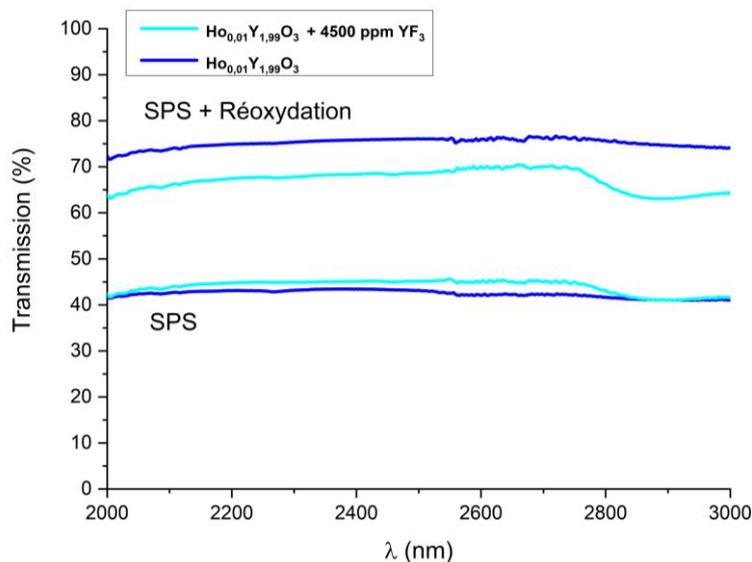


Figure 67 : Courbes de transmission des échantillons de Ho:Y₂O₃ en présence ou non de YF₃ avant et après réoxydation sur la gamme de longueur d'onde 2 – 3 μm.

II.5.1.4. Analyses des frittés par RMN du fluor

En complément, des analyses par RMN du fluor 19 ont été réalisées à l'ICCF de Clermont-Ferrand. Des échantillons frittés de Y₂O₃ avec 4500 ppm de YF₃ avant et après réoxydation ont été broyés à l'aide d'un mortier en agate puis analysés par RMN.

La Figure 68 montre les spectres RMN obtenus pour les échantillons frittés par SPS de Y_2O_3 avec 4500 ppm de YF_3 avant et après réoxydation. L'intensité étant faible et bruitée, un lissage a été effectué. Les déplacements chimiques sont rapportés par rapport au composé CF_3Cl (référence). Un déplacement chimique de faible intensité mais caractéristique à -78,5 ppm est observé pour les deux échantillons. Cette contribution ne peut pas être associée à la présence de YF_3 dans le matériau (déplacement de -56,9 et -68,1 ppm, [178]), ni de CF_4 (déplacement de -62,3 ppm, [179]) dont le dégagement est suspecté dans la bibliographie. Cette contribution pourrait en revanche être associée à l'acide trifluoroacétique (CF_3COOH , déplacement de -78,5 ppm, [180]). Toutefois, la largeur de la contribution indique un manque d'homogénéité chimique de l'environnement du fluor. La présence d'un tel composé organique est étonnante à la vue des températures de frittage (1400 °C) et de réoxydation (975 °C) utilisées. Toutefois, du fluor gazeux issu de la décomposition du YF_3 a pu réagir avec les impuretés volatiles (carbonates et hydroxydes) présentes dans les poudres initiales de Y_2O_3 pour former cet acide, qui serait finalement resté piégé dans la porosité du matériau. De plus, Eloussifi *et al.* ont mis en évidence la formation du même composé en phase gazeuse lors de leur étude de la décomposition du $Y(CF_3COO)_3$ [177]. En conséquence, la bande d'absorption identifiée sur les courbes de transmission présentées à la Figure 67 pourrait provenir de ce composé qui présente un groupement -OH et une bande d'absorption située autour de 3 μm [181].

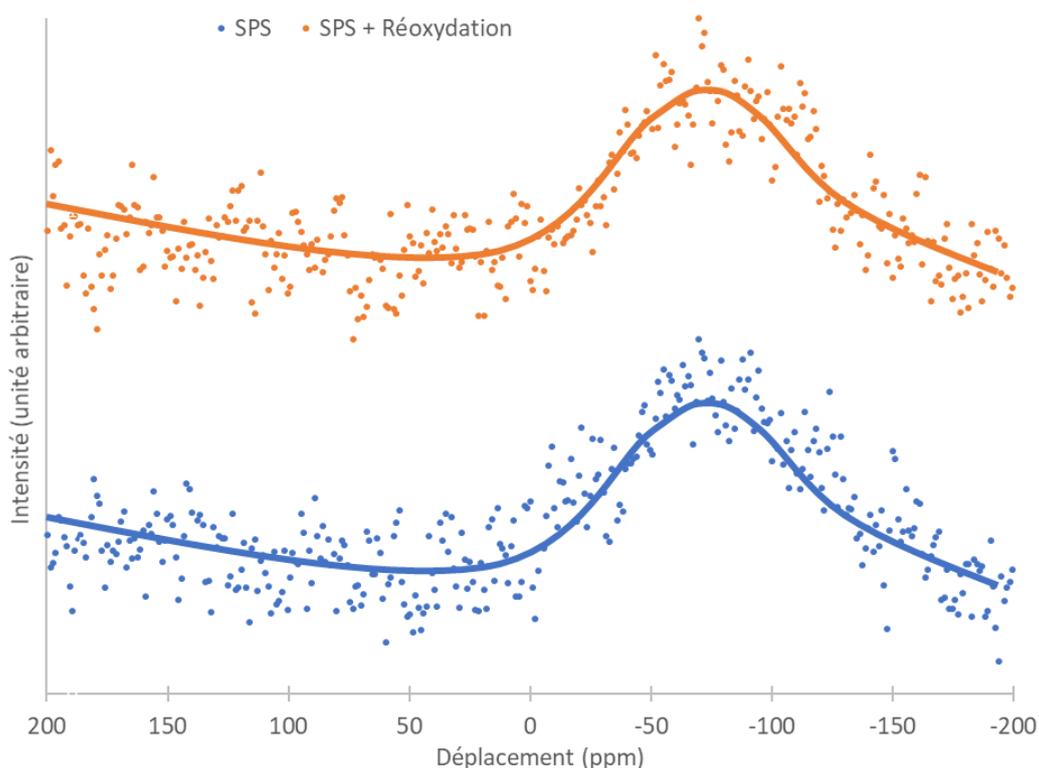


Figure 68 : Spectres RMN du fluor 19 pour les échantillons frittés SPS avec 4500 ppm de YF_3 avant et après réoxydation (avec lissage).

Ces résultats plaident donc pour une réaction entre le fluor et le carbone présent comme impureté, mais avec dégagement sous forme de $CF_3COOH_{(g)}$ et non $CF_{4(g)}$. Ils montrent aussi que l'élimination du carbone par cette réaction n'est probablement pas totale dans nos conditions de frittage. Des analyses par RMN du proton et par résonance paramagnétique

électronique permettraient de confirmer la présence de ce composé, et par la suite de préciser les mécanismes de réaction solide-gaz au cours du frittage dans les systèmes TR-O-F.

II.5.2. Frittage par post-HIP de Ho:Y₂O₃ pur ou dopé par YF₃

II.5.2.1. Protocole

Des échantillons de Y₂O₃ dopés avec 0,5% de Ho₂O₃ ont été élaborés par post-HIP. Les échantillons préfrittés sous air à 1600 °C pendant 1 h, pour lesquels la densité relative est supérieure à 99 % et aucune porosité intragranulaire n'est observée, ont été placés dans un creuset en tungstène dans un lit de poudre de Y₂O₃, puis post-frittés par HIP (sous-traitance par la société Quintus Technologies en Suède). Le cycle de frittage appliqué aux échantillons est alors de 1720 °C sous 190 MPa d'argon pendant 30 min.

II.5.2.2. Résultats

La Figure 69 expose les photographies des échantillons de Y₂O₃ et Ho:Y₂O₃ avec et sans 4500 ppm de YF₃ après post-frittage HIP. La transparence a pu être atteinte pour l'ensemble des échantillons indiquant une densification totale des céramiques et notamment l'élimination totale de la porosité fermée résiduelle. L'utilisation d'un lit de poudre a permis de protéger les échantillons de la contamination au carbone issue de l'équipement comme le met en évidence l'absence de coloration grisâtre parasite.

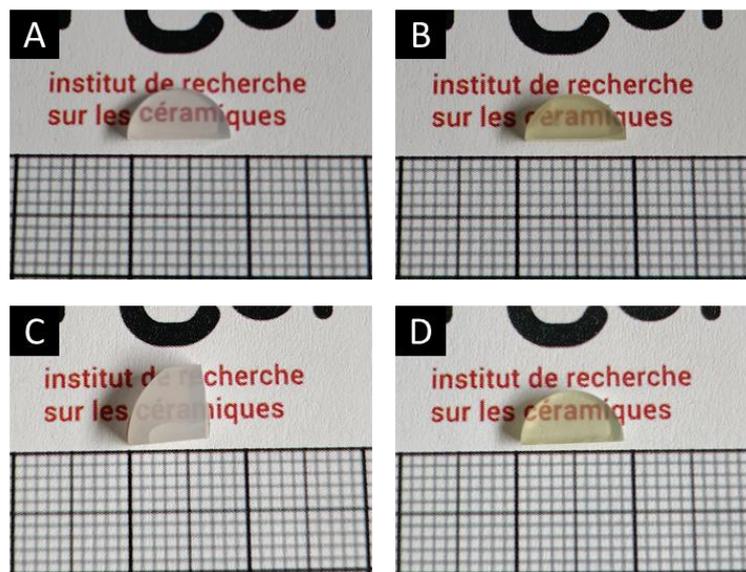


Figure 69 : Photographies des échantillons de Y₂O₃ et Ho:Y₂O₃ pur (respectivement A et B) et en présence de 4500 ppm de YF₃ (respectivement C et D) après post-HIP.

Les micrographies des échantillons après révélation thermique des joints de grains sont présentées en Figure 70. L'incorporation de l'holmium et du fluor provoque une augmentation de la taille de grain comme il a pu être observées par frittage SPS. Les micrographies MEB mettent en avant l'absence de porosité dans les échantillons, cela étant corroboré par la transparence des échantillons.

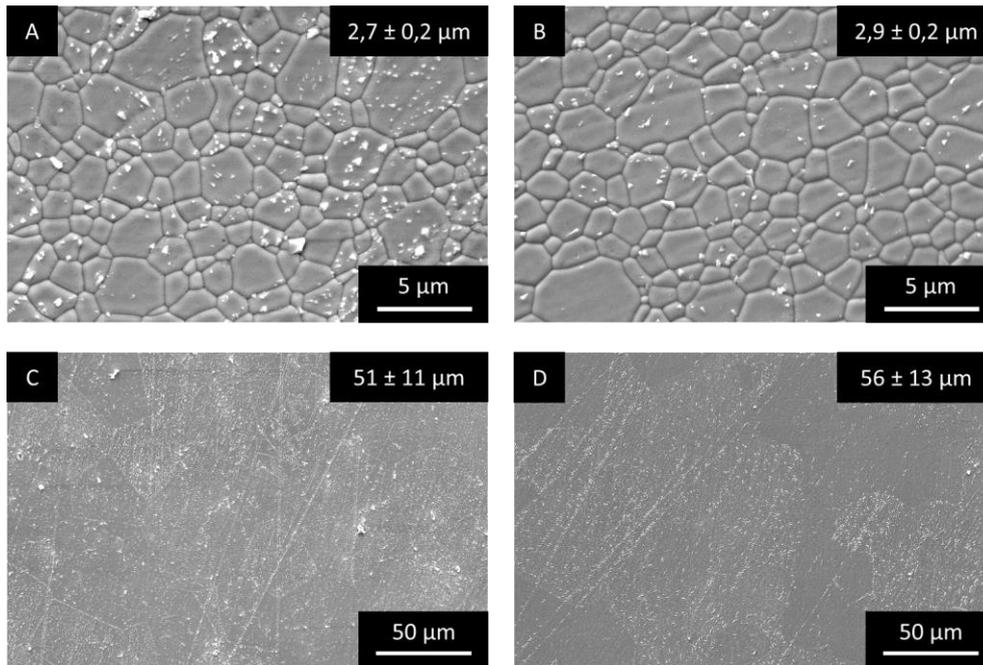


Figure 70 : Micrographies MEB des échantillons frittés post-HIP de Y_2O_3 (A), $Ho:Y_2O_3$ (B), Y_2O_3 avec 4500 ppm de YF_3 (C) et $Ho:Y_2O_3$ avec 4500 ppm de YF_3 (D).

En comparant ces résultats avec les échantillons frittés sous air, il apparaît que les conditions de frittage post-HIP favorisent la densification du matériau sans pour autant limiter le grossissement granulaire. Malgré ce grossissement granulaire, aucune porosité intergranulaire n'est toutefois observée du fait de l'élimination rapide des pores sous l'effet de la pression appliquée. Les conditions utilisées, incluant un traitement post-HIP, permettent bien l'obtention de céramiques transparentes.

II.5.3. Elaboration de céramiques transparentes de $Ho:Lu_2O_3$

II.5.3.1. Frittage par SPS de $Ho:Lu_2O_3$ pur ou dopé par YF_3

De la même manière que dans la partie II.5.2.1, deux séries de d'échantillons de Lu_2O_3 ont été élaborées par frittage SPS en présence ou non de YF_3 . Les courbes dilatométriques enregistrées au cours du traitement thermique sont exposées en Figure 71 et Figure 72. Elles mettent en évidence que Lu_2O_3 suit la même séquence de variations dimensionnelles que Y_2O_3 (cf. II.5.1.2). De la même manière, il est possible de relever que la vitesse de retrait augmente dans les zones I et II en présence de YF_3 , puis un rattrapage est observé en zone III où les retraits deviennent quasiment identiques. Aussi, le même point d'inflexion de la vitesse de retrait est observé autour de 1300 °C. Cette similitude indique que ces deux matériaux présentent certainement des mécanismes de frittage identiques.

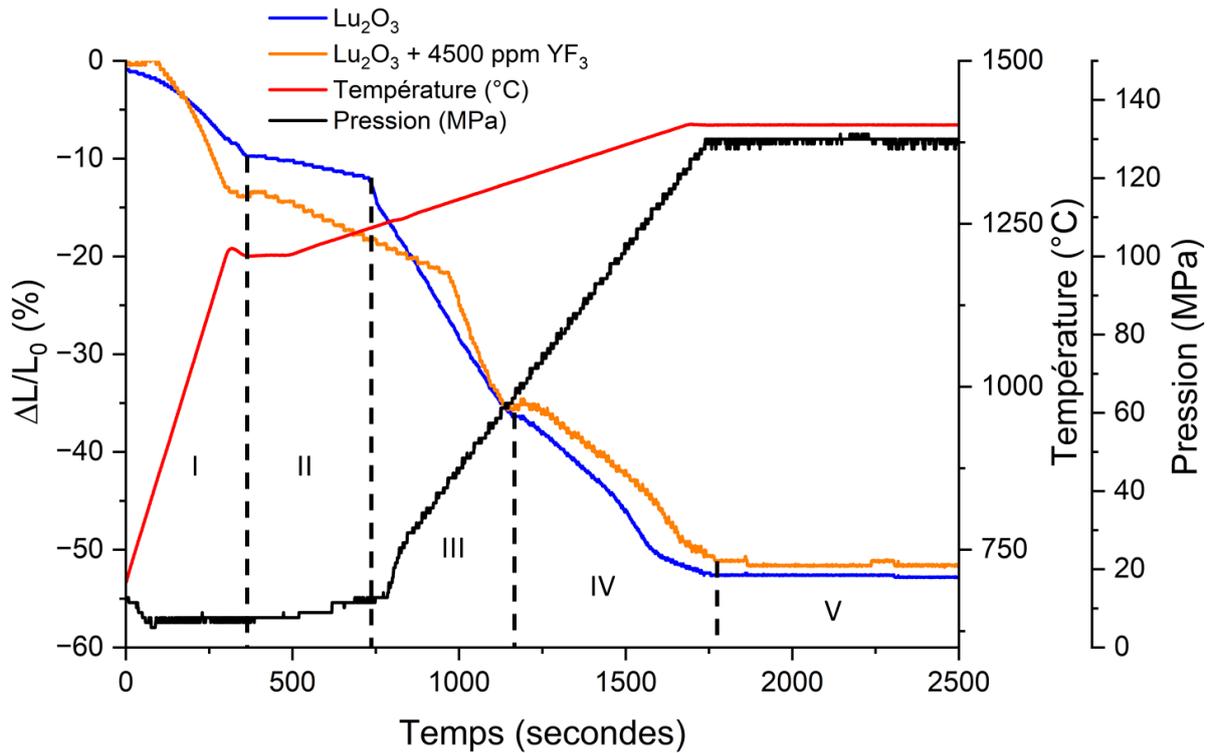


Figure 71 : Courbes dilatométrique SPS en fonction du temps lors du frittage de Lu_2O_3 en présence de YF_3 ou non.

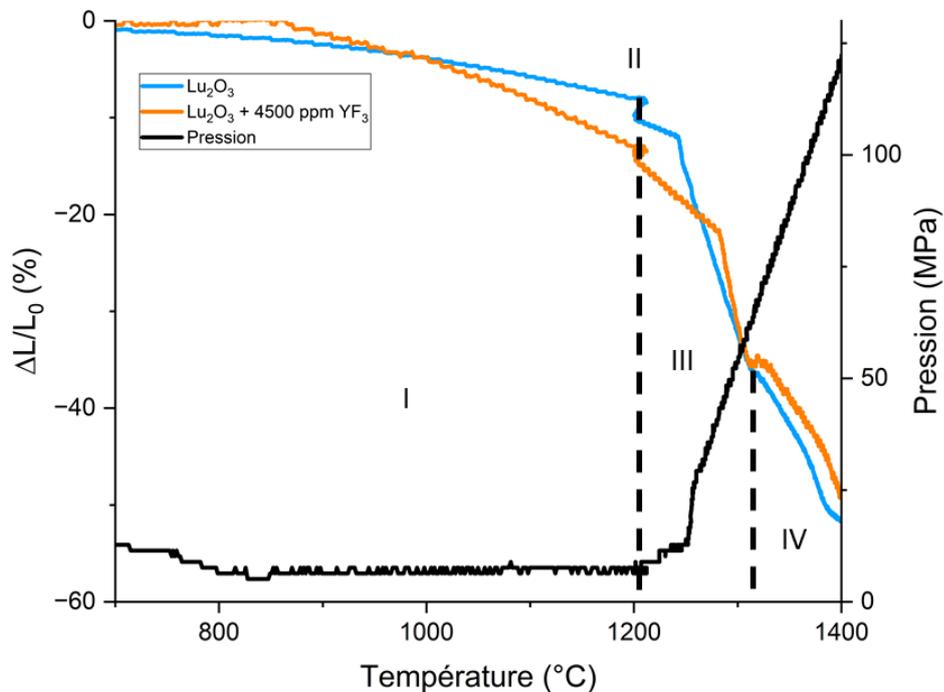


Figure 72 : Courbes dilatométrique SPS en fonction de la température lors du frittage de Lu_2O_3 en présence de YF_3 ou non.

Les Figure 73 et Figure 74 exposent respectivement les photographies des échantillons de Lu_2O_3 et $\text{Ho}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ obtenus après frittage SPS avant et après réoxydation. L'ensemble des

échantillons étant transparents, la densification totale du matériau a donc été permise par frittage SPS. De la même manière que pour l'yttrine, les échantillons contenant du fluor présentent une couleur grisâtre nettement moins importante laissant supposer que YF_3 a joué un rôle protecteur contre la contamination au carbone provenant de l'équipement, et/ou a permis de limiter la formation de lacunes d'oxygène.

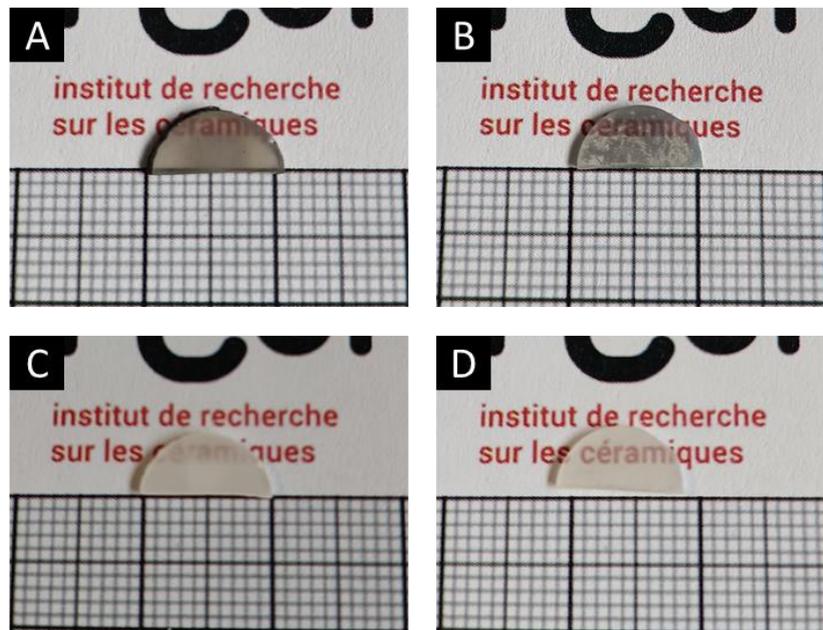


Figure 73 : Photographies des échantillons SPS avant et après réoxydation de Lu_2O_3 pur (A et B) et en présence de 4500 ppm de YF_3 (C et D).

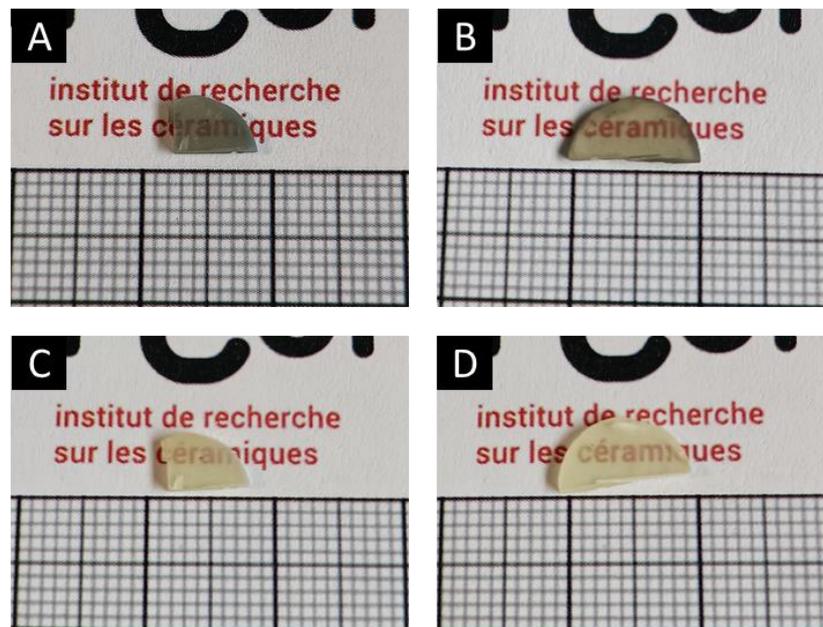


Figure 74 : Photographies des échantillons SPS avant et après réoxydation de $Ho:Lu_2O_3$ pur (A et B) et en présence de 4500 ppm de YF_3 (C et D).

Après révélation thermique des joints de grains, les échantillons ont été observés par MEB. Les micrographies et la taille de grains des échantillons sont présentées en Figure 75. De la même

manière que pour Y_2O_3 , l'ajout de YF_3 amène une augmentation de la taille des grains, de $0,83$ à $2,51 \mu m$ pour Lu_2O_3 et de $0,58$ à $1,01 \mu m$ pour $Ho:Lu_2O_3$.

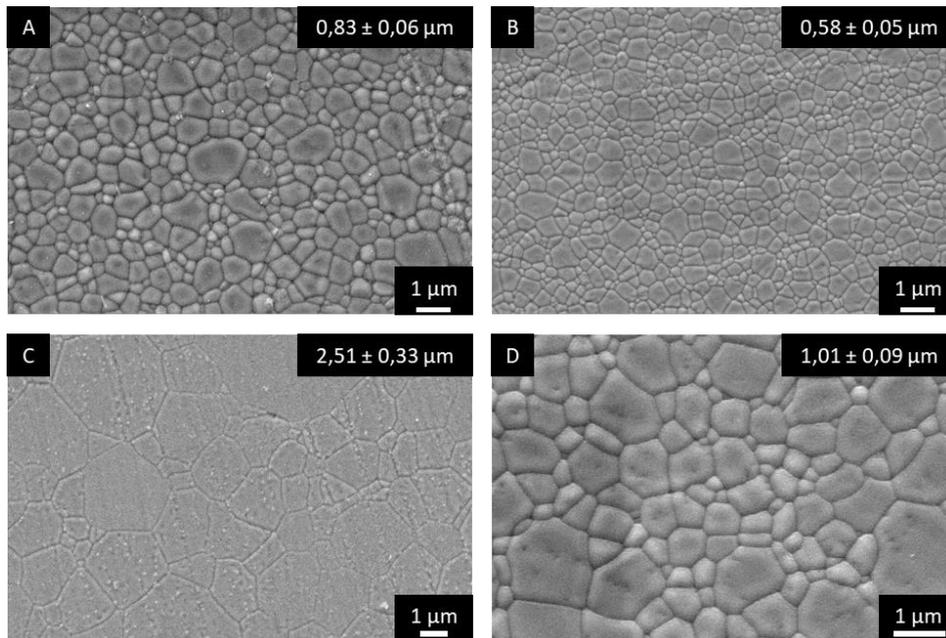


Figure 75 : Micrographies MEB des échantillons frittés SPS de Lu_2O_3 (A), $Ho:Lu_2O_3$ (B), Lu_2O_3 avec 4500 ppm de YF_3 (C) et $Ho:Lu_2O_3$ avec 4500 ppm de YF_3 (D) après réoxydation.

La transmission des échantillons de $Ho:Lu_2O_3$ frittés par SPS en présence ou non de YF_3 avant et après réoxydation a été mesurée Figure 76. L'échantillon de $Ho:Lu_2O_3$ contenant 4500 ppm de YF_3 avant réoxydation, présente une transmission de 35 % à 600 nm tandis que l'échantillon de $Ho:Lu_2O_3$ pur présente une transmission de 40 %. On peut donc conclure de ces résultats que les échantillons de $Ho:Lu_2O_3$ frittés par SPS après réoxydation en présence ou non de YF_3 présentent une transmission similaire sur la gamme de longueur d'onde de $0,5-2,5 \mu m$.

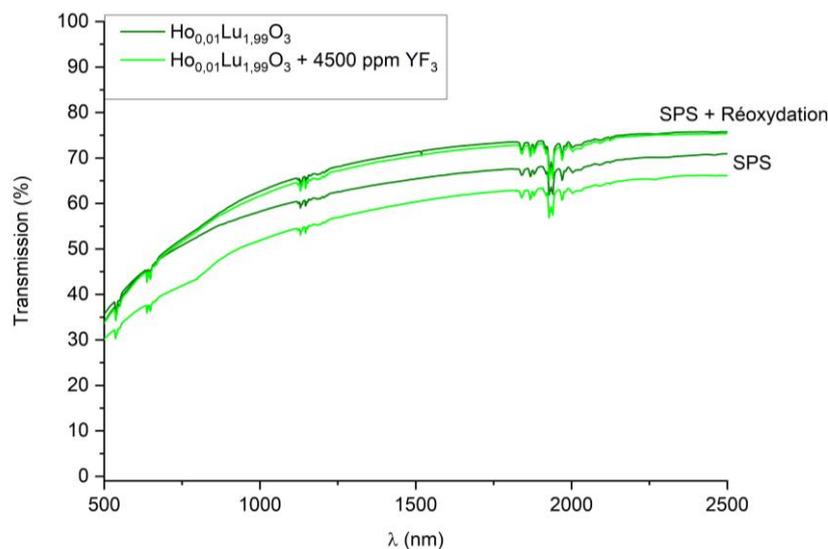


Figure 76 : Courbes de transmission des échantillons de $Ho:Lu_2O_3$ en présence ou non de YF_3 avant et après réoxydation.

II.5.3.2. Frittage par post-HIP de Ho:Lu₂O₃ pur ou dopé par YF₃

Des échantillons préfrittés puis traités par post-HIP ont été élaborés de la même manière que pour l'yttrine dans la partie II.5.2. Les photographies des échantillons après frittage sont présentées en Figure 77. Bien que les échantillons présentent une densité relative élevée (> 99 %) mesurée par poussée d'Archimède, la transparence n'a pas été atteinte.

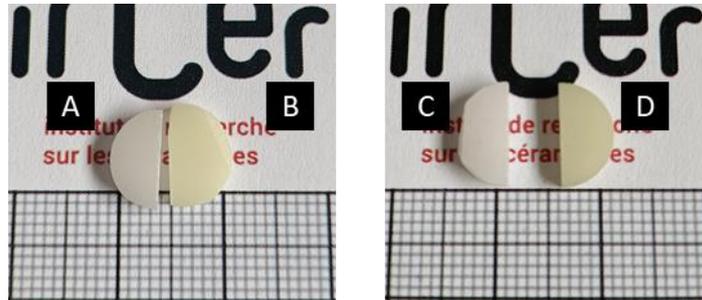


Figure 77 : Photographies des échantillons de Lu₂O₃ et Ho:Lu₂O₃ pur (respectivement A et B) et en présence de 4500 ppm de YF₃ (respectivement C et D) après post-HIP.

La Figure 78 présente les micrographies MEB des échantillons après révélation thermique. La microstructure des échantillons frittés présente des porosités intragranulaires. Leur présence est probablement due à une température de préfrittage trop élevée et non adaptée à des céramiques de Lu₂O₃ dans ce cas. Il faudrait donc réduire la température de préfrittage des échantillons afin d'éviter la formation de porosité intragranulaire non éliminable par post-HIP.

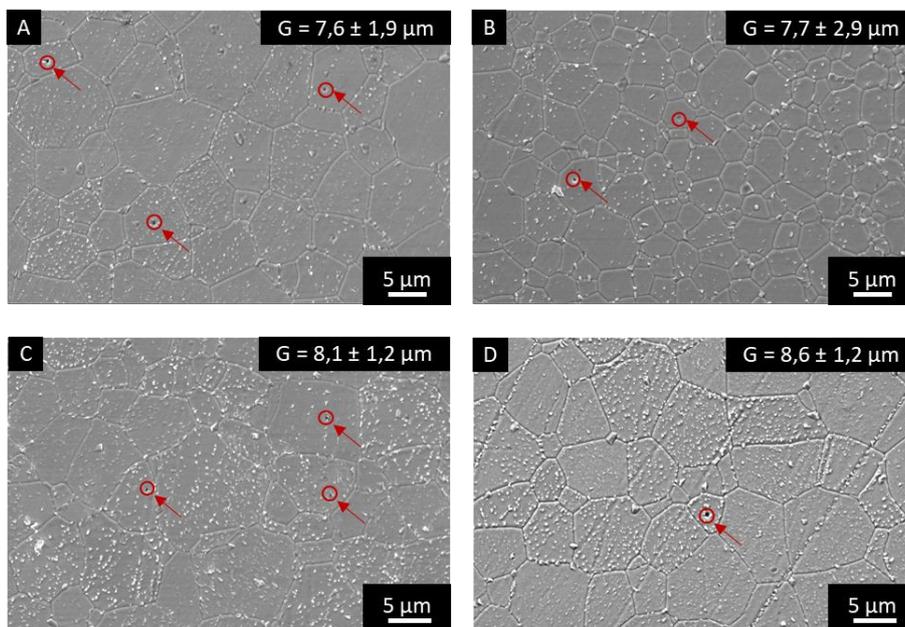


Figure 78 : Micrographies MEB des échantillons après post frittage HIP d'échantillons de Lu₂O₃ (A), Ho:Lu₂O₃ (B), Lu₂O₃ avec 4500 ppm de YF₃ (C) et Ho:Lu₂O₃ avec 4500 ppm de YF₃ (D) après réoxydation.

II.5.4. Etude des propriétés optiques des céramiques de Ho:Y₂O₃

Cette partie a pour objectif d'étudier l'influence de la méthode de frittage (SPS, post-HIP) et de la présence de fluor sur les propriétés optiques de céramiques de Ho:Y₂O₃. Pour ce faire, différentes transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie de l'ion Ho³⁺ présenté en Figure 79 seront étudiées. Les analyses ont été menées au centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique de Caen (CIMAP).

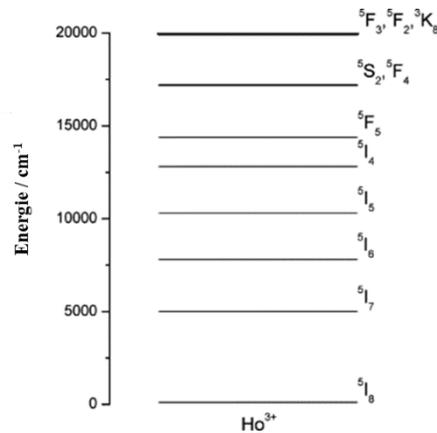


Figure 79 : Schéma énergétique de l'ion Ho³⁺ [182].

II.5.4.1. Analyses par photoluminescence Visible-IR

Les spectres de photoluminescence haute résolution obtenus sur des céramiques de Ho:Y₂O₃ dans le visible sont présentés en Figure 80. Ces spectres sont obtenus sur la plage allant de 520 à 575 nm à l'aide d'une source émettant à 457 nm. Les spectres de photoluminescence mettent en évidence la présence de la transition ⁵S₂, ⁵F₄ → ⁵I₈ à 540 nm.

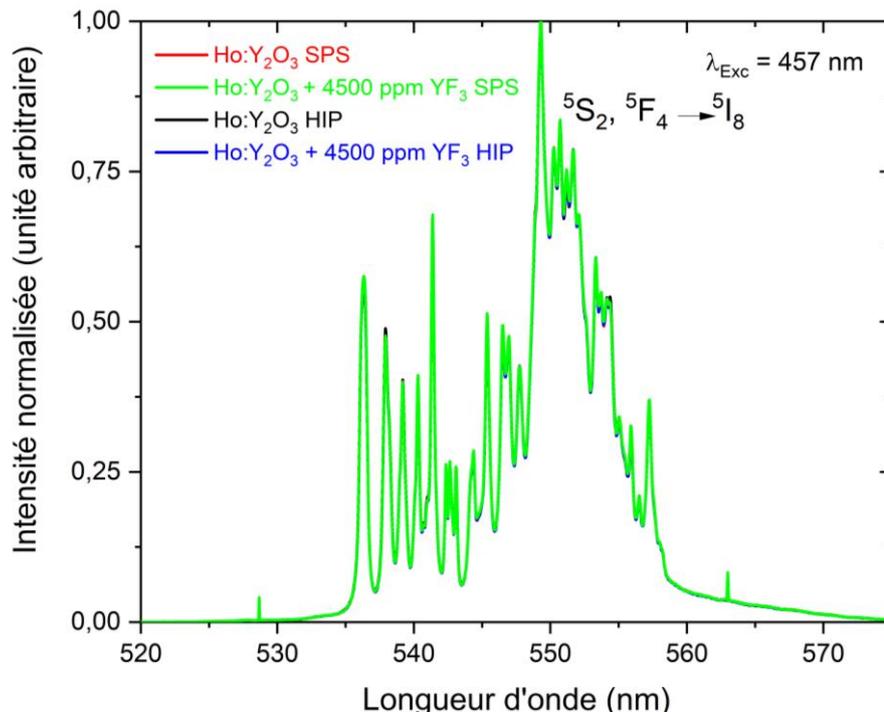


Figure 80 : Spectres de photoluminescence de haute résolution obtenus sur des céramiques de Ho:Y₂O₃ dans le domaine du visible.

La méthode de frittage (SPS, HIP) utilisée pour l'élaboration de céramique de Ho:Y₂O₃ ainsi que l'ajout de fluor ne semblent pas apporter de modification significative sur les spectres de photoluminescence dans cette plage de longueur d'onde.

La section efficace d'émission a été menée et présentée en Figure 81. La section efficace d'émission représente la probabilité qu'un ion terre rare soit excité et susceptible d'émettre un photon. Il s'agit d'une propriété importante pour l'élaboration de lasers puisqu'elle va conditionner la capacité du milieu amplificateur à émettre des photons. Les sections efficaces d'émission ont été mesurées sur la gamme de longueur d'onde 1800-2200 nm, permettant d'étudier les propriétés d'émission des céramiques à la transition électronique ⁵I₇ → ⁵I₈ émettant dans le moyen infrarouge.

Quelle que soit la méthode de frittage et indépendamment de l'utilisation de fluor, une valeur de section efficace d'émission similaire de 0,22 10⁻²⁰ cm² obtenue à 2057 nm. Cette valeur reste faible comparée à celle déterminée dans la littérature par Newburgh *et al.* sur des céramiques transparente de Ho :Y₂O₃ à 0,7 10⁻²⁰ cm² [183].

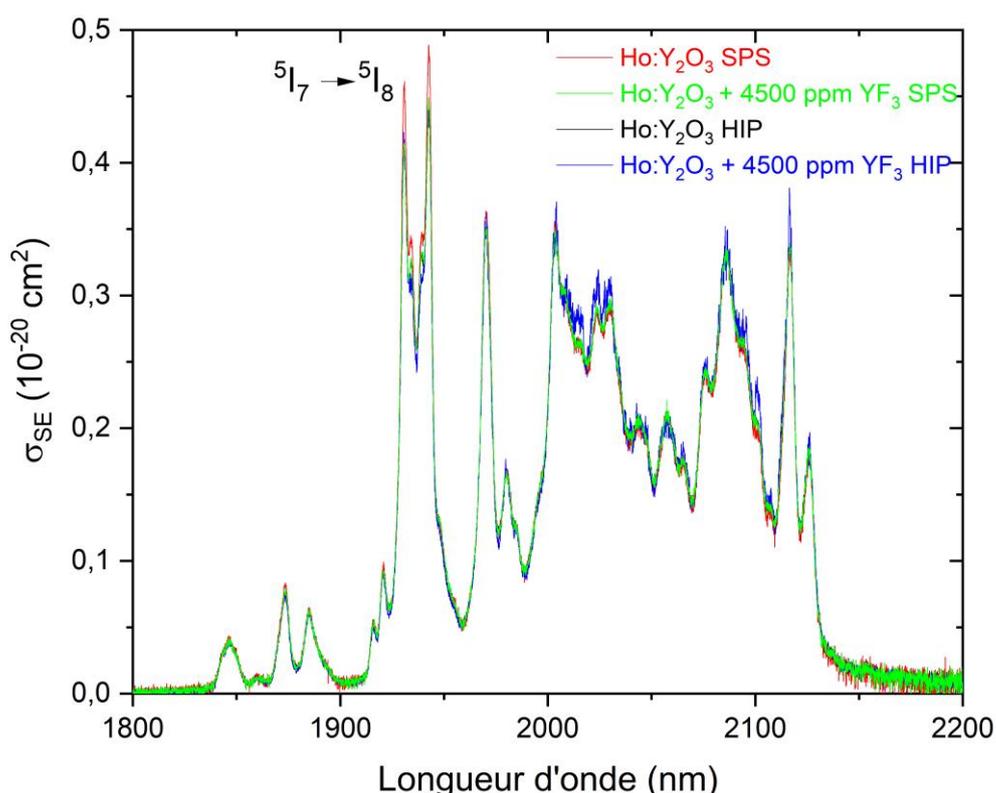


Figure 81 : Sections efficaces d'émission des céramiques de Ho:Y₂O₃.

II.5.4.2. Mesure du coefficient d'absorption

La mesure du coefficient d'absorption est importante car celle-ci permet de mettre en évidence la facilité avec laquelle les ions holmium dans la céramique pourront être excités. Les spectres

d'absorption IR des échantillons de Ho:Y₂O₃ sont donnés en Figure 82. L'ensemble des échantillons présentent des spectres d'absorption IR similaires avec un maximum d'absorption détecté dans le domaine de longueur d'onde 1925-1945 nm. L'ensemble des pics présents de 1925 à 1945 nm représente la zone optimale de pompage pour une émission à 2,1 μm. Dès lors, il apparait que le procédé de frittage et la présence de fluor n'ont pas d'impact sur la faculté des céramiques de Ho:Y₂O₃ à absorber les photons dans la zone de pompage optimal pour une émission à 2,1 μm.

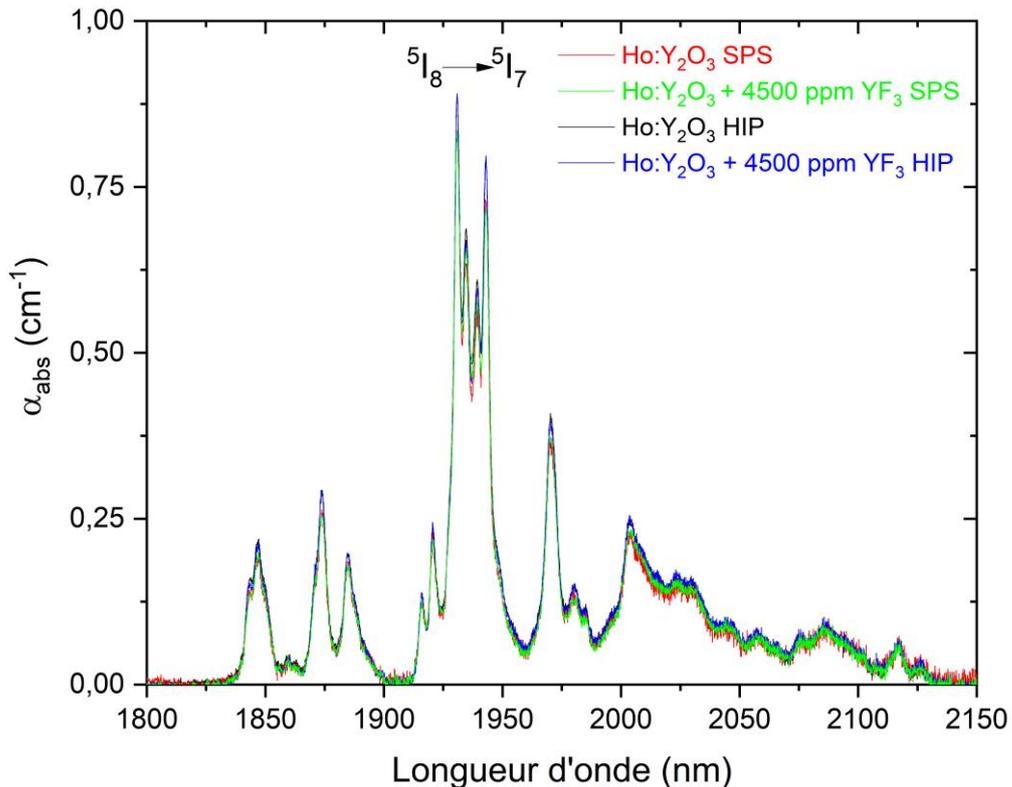


Figure 82 : Spectres d'absorption IR de céramiques de Ho:Y₂O₃.

II.5.4.3. Durée de vie de fluorescence dans le domaine du moyen IR

La durée de vie de la fluorescence est un paramètre crucial pour un milieu amplificateur laser. Elle fournit une valeur temporelle absolue de l'intensité émise par le système, contrairement à la spectroscopie par photoluminescence, qui donne une valeur moyennée sur un intervalle de temps de comptage. En se basant uniquement sur les données spectroscopiques, il est impossible de déterminer la durée de cette émission à haute intensité. C'est pourquoi la mesure de la durée de vie est essentielle pour compléter les informations précédemment obtenues.

La valeur de durée de vie de fluorescence (τ) est déterminée à partir de la loi de décroissance de la fluorescence qui exprime la valeur d'intensité I à un instant t à partir d'une intensité initiale I_0 (à $t = 0$) :

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Eq. (15)}$$

La décroissance de la fluorescence du multiplet 5I_6 des céramiques de Ho:Y₂O₃ est présentée en Figure 83. La longueur d'onde d'excitation est de 1140 nm permettant d'émettre à la longueur d'onde de 1220 nm. L'ensemble des échantillons présentent une durée de vie de fluorescence similaire d'environ 1 ms. La décroissance de la fluorescence du multiplet 5I_7 de céramiques de Ho:Y₂O₃ est présentée en Figure 83. Les céramiques ont été excitées à l'aide d'une source émettant à la longueur d'onde de 1915 nm permettant un rayonnement à la longueur d'onde de 2040 nm.

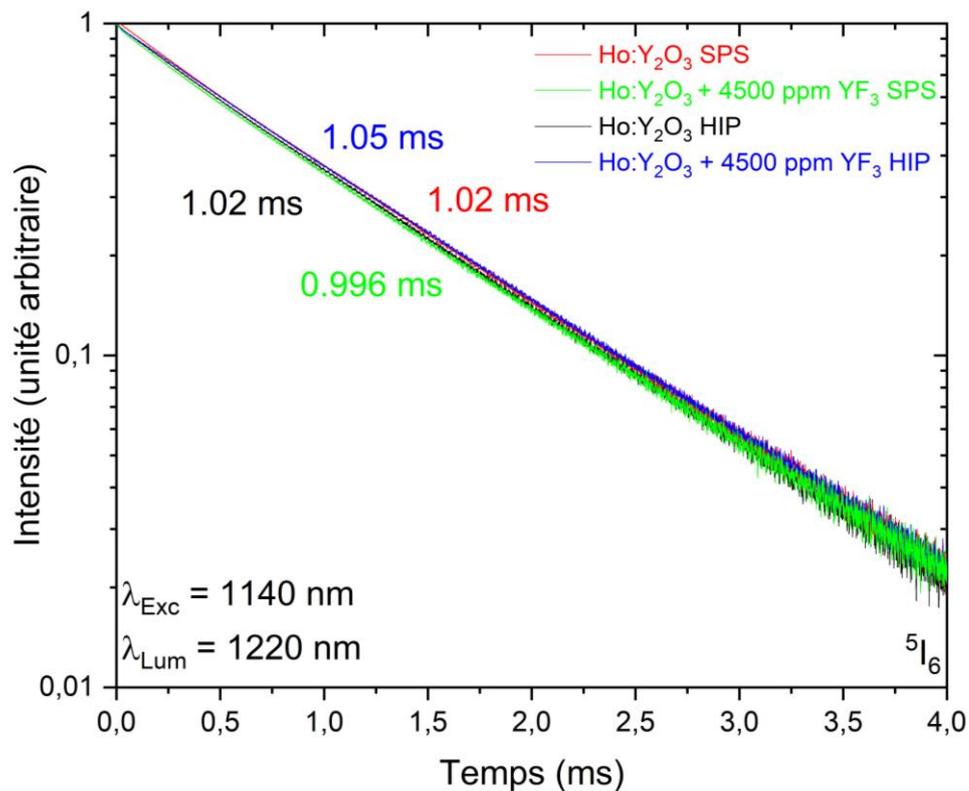


Figure 83 : Décroissance de la fluorescence du multiplet 5I_6 des céramiques de Ho:Y₂O₃.

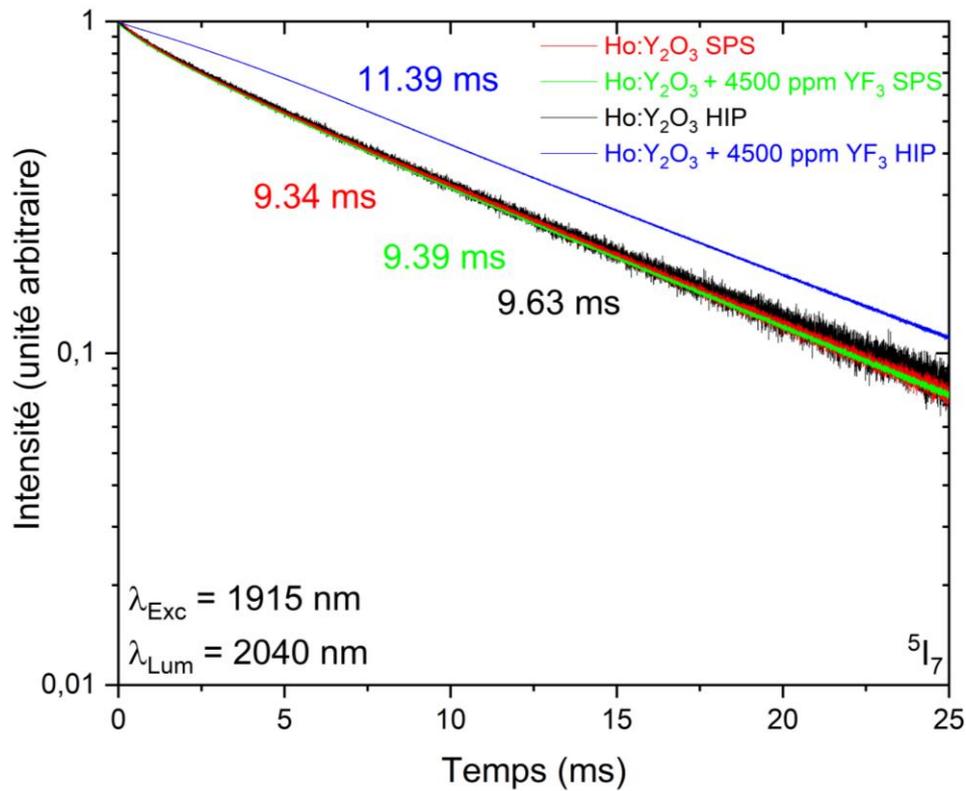


Figure 84 : Décroissance de la fluorescence du multiplet 5I_7 des céramiques de Ho:Y₂O₃.

Les échantillons élaborés par frittage SPS montrent une durée de vie de 9,39 ms et 9,34 ms en présence ou non de YF₃, respectivement. Pour les échantillons élaborés par post frittage HIP, la durée de vie est de 9,63 ms pour l'échantillon sans YF₃ et de 11,39 ms pour l'échantillon avec YF₃.

L'utilisation du post-HIP permet donc d'améliorer la durée de vie de fluorescence des céramiques notamment dans le cas d'un ajout de fluor sous la forme de YF₃. Ainsi, une durée de vie de fluorescence de 11,39 ms a pu être atteinte. Cette valeur étant plus élevée que pour les céramiques suivantes : Yb,Ho:Y₂O₃ [184], Ho:(Lu,Sc)₂O₃ [185] et Ho:Y₂O₃ [186].

II.5.5. Conclusions

Cette étude sur le frittage SPS et post-HIP de sesquioxides de terres rares a permis de mettre en avant que l'ajout de fluor sous la forme de YF₃ favorise le grossissement granulaire. Les analyses TG/DSC couplées à la spectrométrie de masse ont permis de mettre en avant la fusion puis la volatilisation de l'additif YF₃ au cours du traitement thermique sous atmosphère contrôlée. Dès lors, YF₃ pourrait enrichir Y₂O₃ par voie gazeuse et former une phase fluorée en surface des grains. Cette phase plus fusible et/ou moins rigide favoriserait le réarrangement granulaire et/ou la déformation plastique du compact granulaire en début de frittage. De plus il apparaît que l'ajout de Ho₂O₃ provoque une légère augmentation de la taille des grains dans le cas de Y₂O₃ mais une diminution dans le cas de Lu₂O₃. Cependant la présence de fluor dans l'échantillon a pu être mise en évidence par RMN mais la nature du composé formé en revanche n'a pas pu être identifié.

Toutefois la bonne aptitude au frittage de la poudre de Y_2O_3 et l'emploi de méthodes non conventionnelles (SPS, HIP) a permis l'obtention de céramiques transparentes dont les propriétés optiques ont été étudiées. Les mesures de décroissance de fluorescence ont mis en évidence que le couplage d'un traitement post-HIP et de l'introduction de YF_3 comme additif de frittage permettent d'améliorer la durée de vie de fluorescence des céramiques.

II.6. Etude du frittage SPS de Lu_2O_3 traité par fluoration directe

II.6.1. Fluoration en phase gaz/plasma des poudres de Lu_2O_3

Après avoir étudié l'effet du fluor sur le frittage SPS de Lu_2O_3 par ajout d'un fluorure (YF_3), deux autres modes d'incorporation du fluor ont été utilisés : la fluoration des poudres soit par un plasma soit par un gaz. Ces techniques reposent sur la diffusion et l'incorporation du fluor dans la structure de l'oxyde à l'aide d'un agent fluorant en phase gazeuse ou plasma. La méthode de fluoration utilisée dépend donc de la nature de l'agent fluorant, des conditions de synthèse, et du matériau à fluorer.

La fluoration gaz a été effectuée à température ambiante à partir de fluor gazeux comme le F_2 ou XeF_2 . La réaction est décrite comme une réaction gaz-solide puisque le réactif gazeux réagit au contact de la surface de la poudre traitée. Après avoir formé un film fluoré à la surface du grain le fluor diffuse alors au cœur du grain [187].

Le procédé de fluoration plasma a été mis en œuvre dans une enceinte à basse pression (10^{-3} à 1 mbar), alimentée par un flux de gaz fluoré soumis à une excitation électromagnétique. Le gaz fluoré forme alors un plasma froid contenant des entités stables et métastables (radicaux libre). Les gaz fluorés les plus couramment utilisés sont les fréons, SF_6 et CF_4 . Les radicaux libres formés dans le plasma pourront alors réagir avec le matériau à la surface des grains et former un film fluoré. Contrairement à la fluoration par gaz, le fluor diffuse plus difficilement au cœur du matériau [188].

La poudre de Lu_2O_3 a été préparée selon la méthode de broyage présentée en partie IV.2. La fluoration des poudres a été assurée par l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) et la plateforme Fluom@t pour les deux méthodes de fluoration.

La fluoration gaz a été réalisée sous argon avec 10 % de difluor gazeux (F_2) pendant 30 minutes sous une pression de 1 bar en régime statique (sans balayage) à température ambiante. La fluoration plasma quant à elle, a été menée avec $\text{CF}_4(\text{g})$ comme agent de fluoration à une pression de 0,27 mbar. La formation du plasma étant assurée par un courant alternatif radiofréquence (quelques kHz à 50 MHz) [189].

II.6.2. Caractéristiques des poudres de Lu_2O_3 après fluoration « gaz » ou « plasma »

Les diffractogrammes des RX des poudres de Lu_2O_3 avant et après fluoration gaz et plasma sont présentés en Figure 85. Les résultats montrent que les poudres sont composées de la phase Lu_2O_3 tandis qu'aucune phase fluorée n'est détectée après le traitement de fluoration.

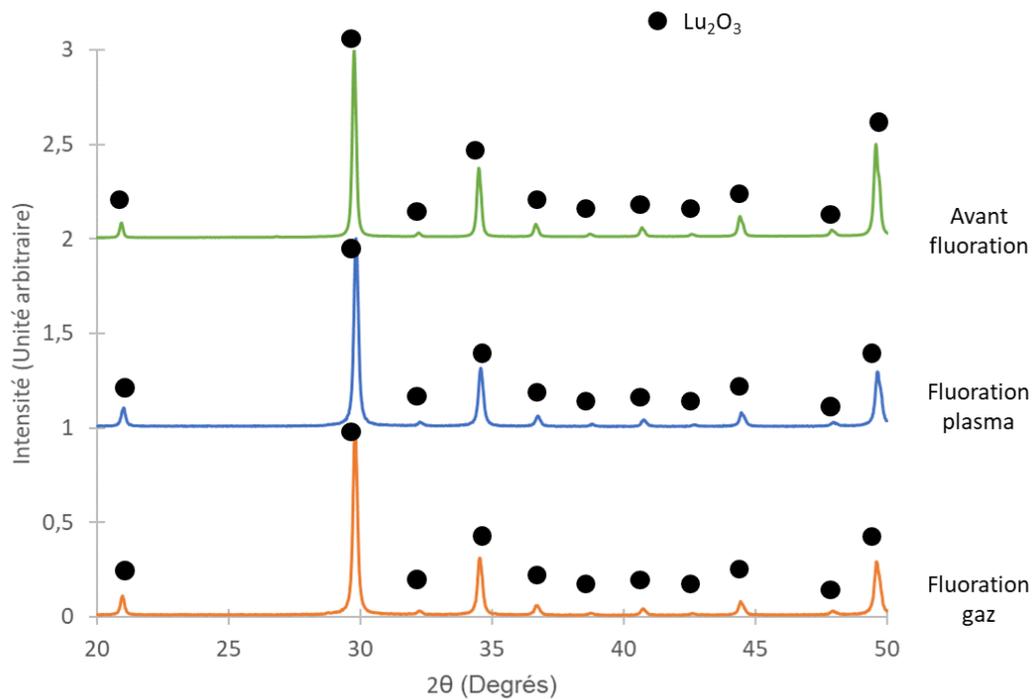


Figure 85 : Diffractogrammes des RX des poudres de Lu_2O_3 avant et après fluoration gaz et plasma.

Afin de détecter d'éventuelles traces de fluoration à la surface des grains, des analyses complémentaires par XPS ont été menées. Les profils XPS complets et focalisés sur chaque élément identifié sont présentés en Figure 86. Les profils XPS de la couche électronique 1s du fluor (F1s) des poudres de Lu_2O_3 après fluoration plasma et gaz sont présentés en Figure 86. Ils confirment la présence de fluor à la surface des poudres analysées.

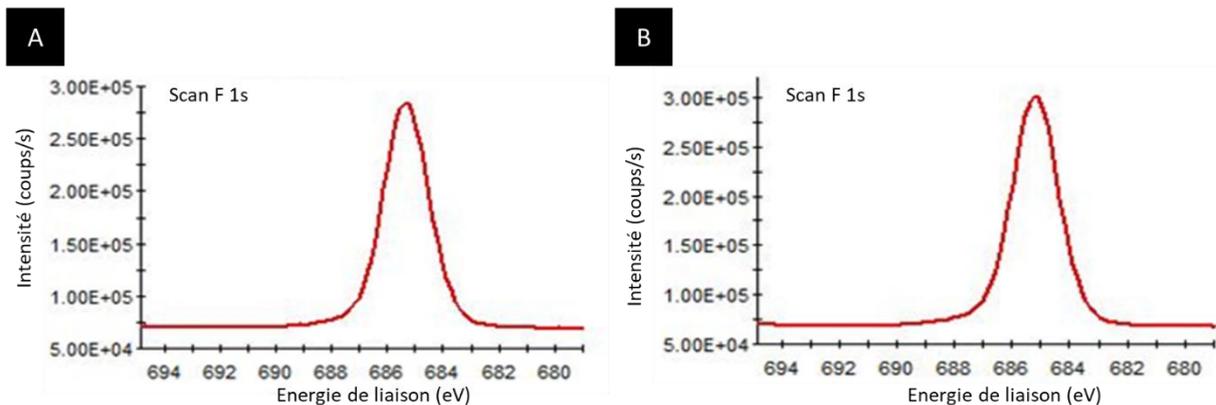


Figure 86 : Profil XPS F1s des poudres de Lu_2O_3 après fluoration plasma (a) et gaz (b).

En complément, le pourcentage atomique des espèces identifiées a été tracé en fonction de la profondeur d'analyse (proportionnelle au temps d'analyse XPS) pour les deux poudres fluorées en Figure 87. Pour les deux échantillons pulvérulents, plusieurs éléments ont pu être identifiés : le carbone, le lutétium, l'oxygène et le fluor.

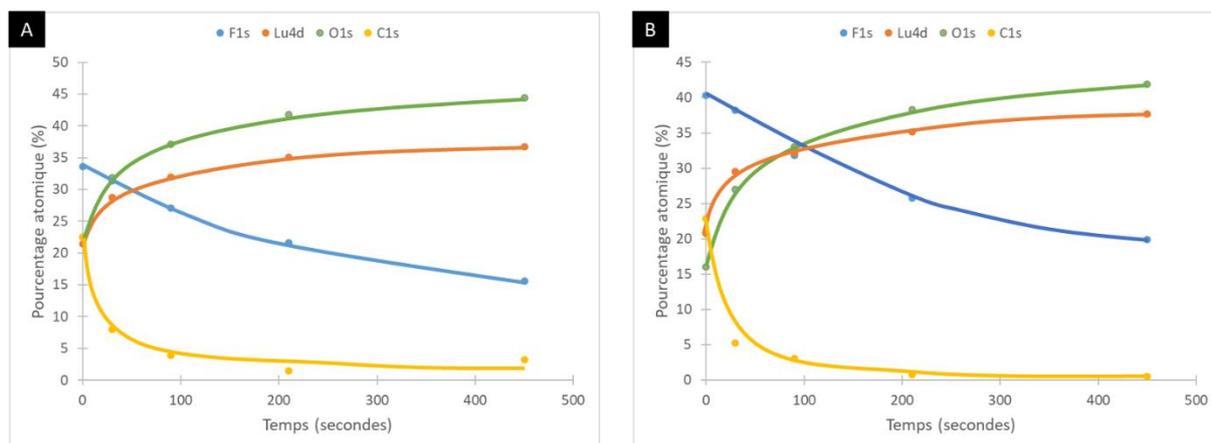


Figure 87 : Pourcentage atomique en fonction du temps d'acquisition pour les poudres de Lu_2O_3 après fluoration plasma (a) et gaz (b).

Pour la poudre traitée par la voie plasma, à l'extrême surface ($t = 0$ secondes), le carbone, l'oxygène et le lutétium sont présents en quantités équivalentes ($\approx 22\%$ atomique) tandis que le fluor est présent en plus grande quantité ($\approx 35\%$ atomique). La proportion de carbone diminue très rapidement avec la profondeur d'analyse pour tendre vers zéro signifiant que celui-ci est concentré à l'extrême surface de la poudre. L'analyse du profil de concentration en fluor montre qu'il est fortement concentré à la surface mais qu'il a tout de même diffusé dans la poudre. A l'inverse, les pourcentages de lutétium et d'oxygène augmentent avec la profondeur d'analyse.

Pour la poudre traitée par gaz, à l'extrême surface, le fluor peut être retrouvé en plus grande quantité ($\approx 40\%$ atomique) mais avec un taux en carbone plus faible ($\approx 15\%$ atomique). De la même manière que pour la poudre traitée par plasma, les taux de fluor et de carbone diminuent avec le temps d'analyse au profit de l'oxygène et du lutétium.

En comparaison avec la poudre traitée par plasma, l'analyse XPS révèle un taux de fluor plus important dans la poudre traitée par gaz. Il est intéressant de noter ici que pour les deux poudres traitées, les trois courbes relatives au fluor, lutétium et oxygène se coupent pour un temps d'analyse proche de 100 s avec un taux équimolaire proche de 33 %, ce qui correspond à la stœchiométrie du composé LuOF .

II.6.3. Comportement au frittage des poudres de Lu_2O_3 après fluoration

Les poudres de Lu_2O_3 après fluoration gaz et plasma ont été mises en forme puis frittées par SPS selon le protocole décrit dans la partie II.5.1.1. Les courbes dilatométriques SPS obtenues en fonction du temps et de la température sont exposées en Figure 88 et Figure 89 respectivement. Une différence dans les valeurs de retrait relatif jusqu'à l'application de la pression est observable entre les échantillons fluorés et l'échantillon de Lu_2O_3 , un tel phénomène similaire a été relevé dans la partie II.5.1.2 mais semble ici plus manifeste dans le cas présent. Cet écart est par la suite rattrapé dans les derniers instants du frittage. Finalement, le retrait relatif observé pour les différentes poudres est similaire. La fluoration du Lu_2O_3 semble induire un comportement similaire que l'ajout de YF_3 , mais exacerbé dans ce cas.

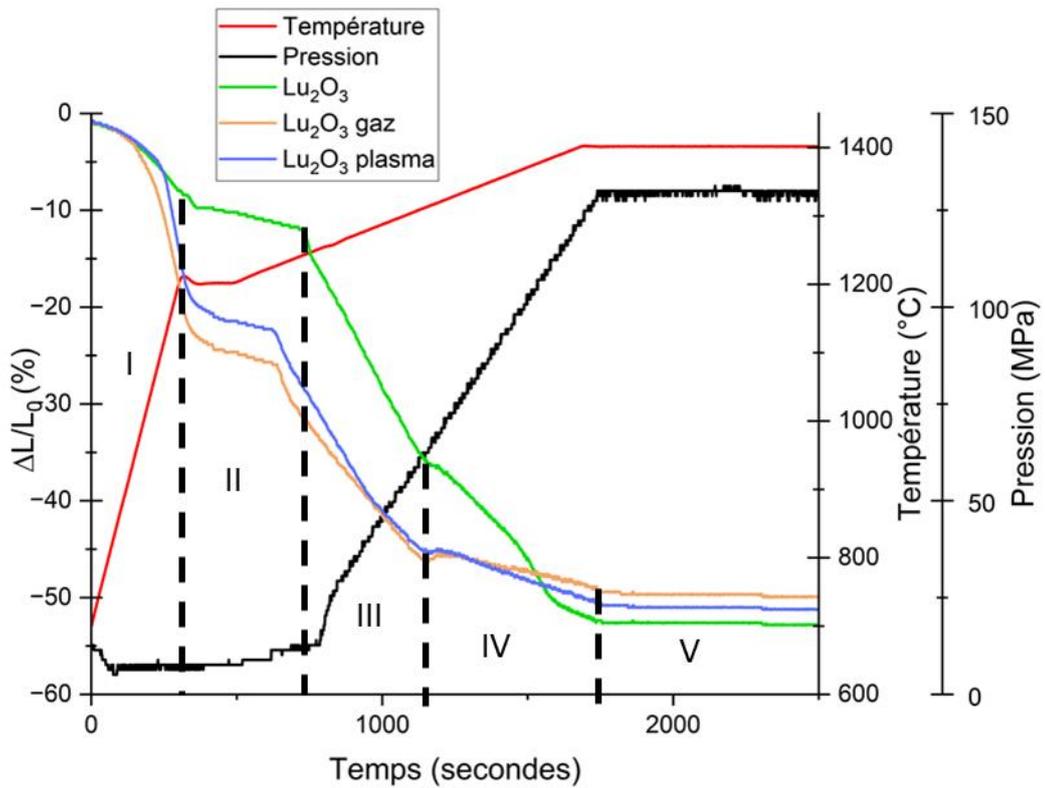


Figure 88 : Courbes dilatométrique en fonction du temps lors du frittage SPS de Lu_2O_3 avant et après fluoration plasma ou gaz.

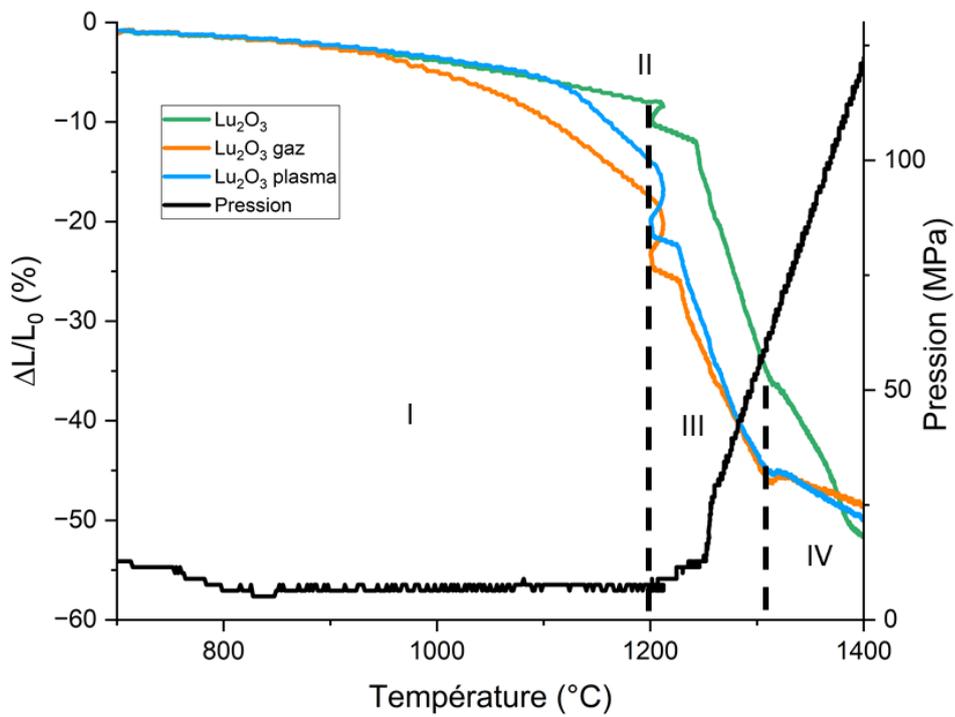


Figure 89 : Courbes dilatométrique en fonction de la température lors du frittage SPS de Lu_2O_3 avant et après fluoration plasma ou gaz.

Les échantillons frittés ne sont pas transparents. Ils ont été analysés par MEB, DRX et RMN afin de mieux comprendre le rôle du fluor dans ce cas. Tout d'abord, la densité relative des échantillons a été déterminée par poussée d'Archimède. Les échantillons frittés présentent une densité relative de 97,3 % et 98,5 % pour une fluoration « gaz » ou « plasma », respectivement. Ensuite, la microstructure de ces échantillons a été étudiée par MEB. En premier lieu, les observations MEB (Figure 90) ne mettent pas en évidence la présence de phases secondaires. Toutefois, des différences notables de microstructure sont relevées. L'échantillon de Lu_2O_3 fluoré par gaz présente une taille de grain de $3,54 \pm 0,86 \mu\text{m}$ et celui fluoré par plasma une taille de grain de $2,73 \pm 0,63 \mu\text{m}$. De plus, ceux-ci présentent des porosités intergranulaires résiduelles (diamètres $\approx 0,15 \mu\text{m}$) comme le laissait supposer les valeurs de densité relative mesurées. L'incorporation de fluor par ces modes de fluoration mène donc à une augmentation de la taille moyenne des grains, du même ordre de grandeur que celle observée avec l'incorporation de YF_3 . Par ailleurs, les analyses XPS ont montré que la poudre fluorée par gaz présente une quantité de fluor plus importante que la poudre fluorée par plasma. En conséquence, la cinétique de grossissement granulaire semble corrélée au taux de fluor présent initialement dans la poudre. Plus précisément, cette cinétique est favorisée lorsque le taux de fluor augmente. Ce même effet a été mis en évidence lors de l'étude du comportement au frittage naturel sous air (cf. § II.4), et apparaît donc indépendant des conditions de frittage sous une atmosphère oxydante ou réductrice, avec ou sans pression.

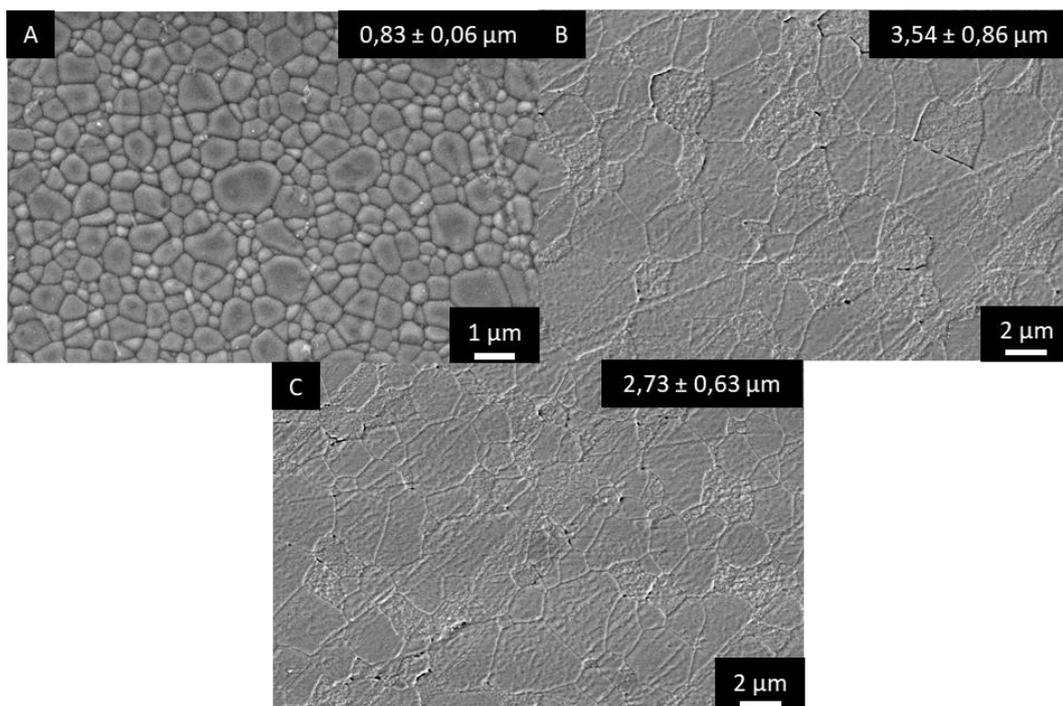


Figure 90 : Micrographies MEB des céramiques de Lu_2O_3 frittées SPS à partir d'une poudre de Lu_2O_3 brute (A), après fluoration gaz (B) ou plasma (C).

En complément des analyses MEB, des analyses structurales par DRX ont été menées sur les échantillons frittés. Les diffractogrammes obtenus (Figure 91) et mettent en évidence la présence de LuOF en faible quantité pour les échantillons ayant subi un traitement préalable de fluoration. De plus, un décalage des pics de la phase Lu_2O_3 est discernable en présence de fluor.

Les échantillons fluorés présentent donc une phase secondaire de LuOF ainsi que la présence d'une solution solide $\text{Lu}_2\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$.

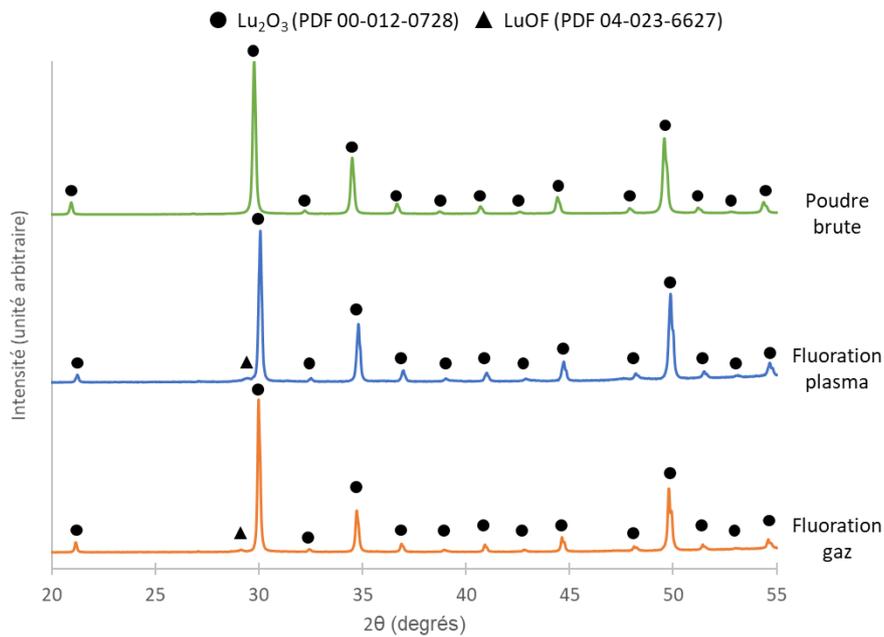


Figure 91 : Diffractogrammes des RX des céramiques de Lu_2O_3 frittées par SPS à partir d'une poudre de Lu_2O_3 fluorée ou non.

En complément des analyses par DRX, des analyses par RMN du fluor ont été effectuées sur les échantillons frittés (Figure 92). Ces analyses ont été menées à l'ICCF de Clermont-Ferrand avec ClCF_3 comme composé de référence. Les analyses RMN mettent en évidence une contribution du fluor à -15 ppm pour les échantillons avant réoxydation et à -19 ppm après la réoxydation. Des contributions supplémentaires provenant de la rotation de l'échantillon peuvent être observées à 95 et à -125 ppm pour les échantillons avant réoxydation et à 88 et à -130 ppm après réoxydation. L'absence de données dans la bibliographie sur les contributions des phases fluorées ou oxyfluorées de lutétium en RMN du fluor ne permettent pas d'indexer la contribution observée. Cependant, la présence de LuOF ayant été confirmée par DRX, la contribution observée peut donc être raisonnablement associée à LuOF ou au fluor en solution solide.

Il est important de noter que la réoxydation des échantillons frittés provoque un décalage et une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics. Cette modification témoigne d'une homogénéisation de l'environnement chimique du fluor. Il peut être supposé que la réoxydation permettrait d'éliminer les lacunes d'oxygène excédentaires, probablement réparties de manière aléatoire dans la structure du matériau, ce qui tendrait à l'homogénéiser.

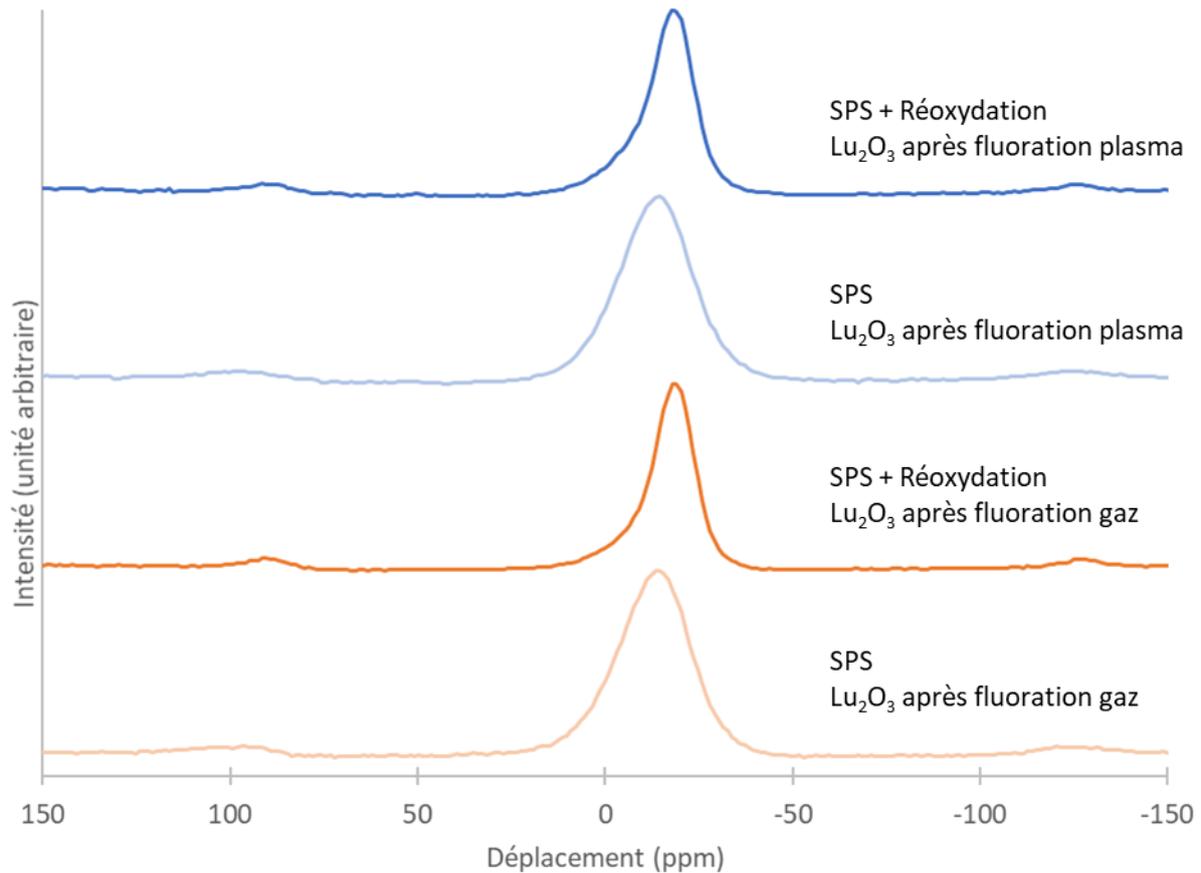


Figure 92 : Spectres RMN des céramiques de Lu_2O_3 frittées par SPS à partir d'une poudre de Lu_2O_3 fluorée ou non, avant et après réoxydation.

II.7. Conclusions

Dans un premier temps, le comportement au frittage de poudre de sesquioxydes de terres rares a été étudiée. La poudre de Y_2O_3 a montré une très grande réactivité au frittage naturel avec des densités relatives supérieures à 99 % atteintes après traitement thermique. En revanche, la poudre de Lu_2O_3 a nécessité un broyage préalable afin d'obtenir une certaine aptitude au frittage.

Par la suite, le rôle du fluor sur le frittage des sesquioxydes de terres rares a été étudié. Ce mécanisme, schématisé à la Figure 93, s'apparente dans les premiers temps en un enrichissement de l'yttrine en fluor (sous forme gazeuse) lors du frittage naturel sous air, cette réaction solide/gaz conduit à la formation de phases Vernier de stœchiométrie $\text{Y}_x\text{O}_{x-1}\text{F}_{x+2}$ ($4 \leq x \leq 7$) à 1400°C . A plus haute température ($1400\text{-}1700^\circ\text{C}$), la diffusion centripète du fluor depuis les phases Vernier formées à la surface des grains de Y_2O_3 dans le matériau provoque la décomposition des phases Vernier au profit de la formation d'une solution solide $\text{Y}_2\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$. Ce phénomène semble favoriser le grossissement granulaire tout en freinant la densification. De plus la formation de porosité intragranulaire n'est pas entravée mais au contraire favorisée.

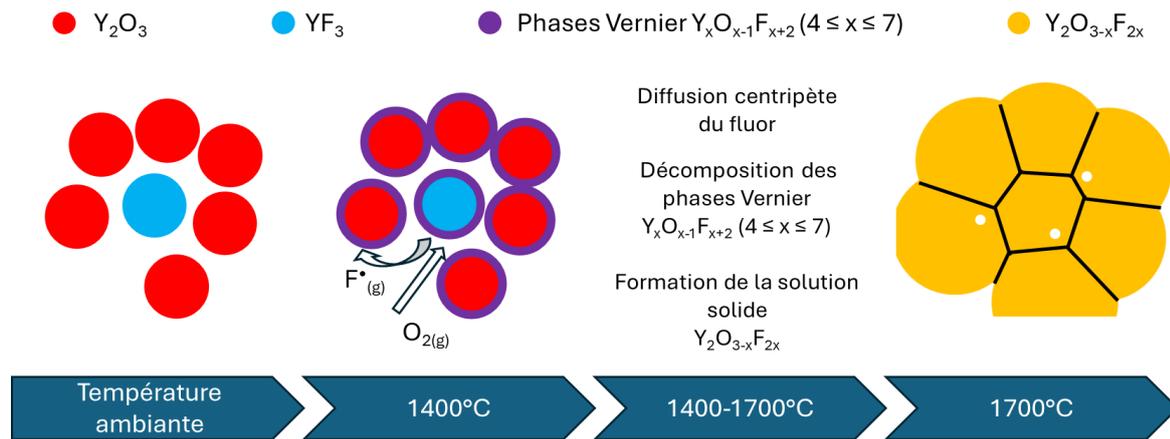
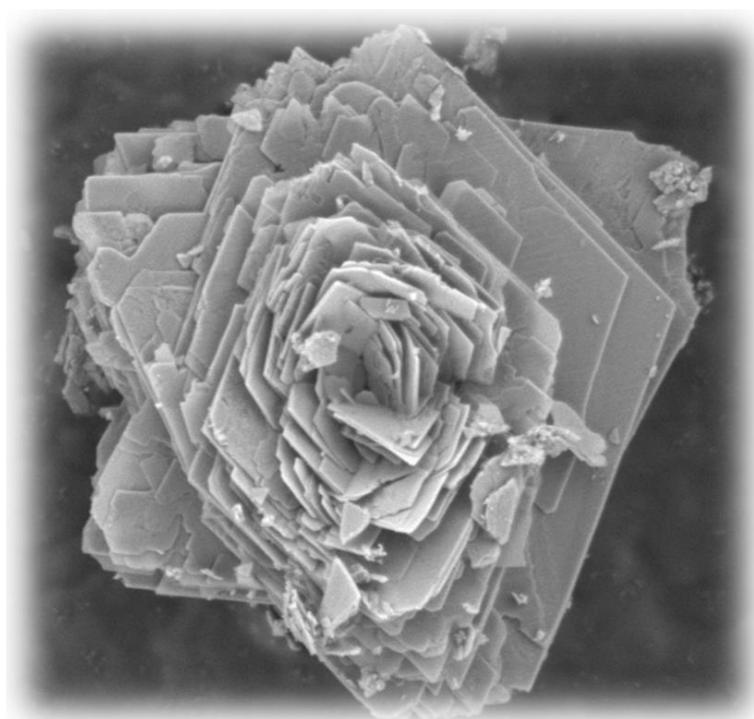


Figure 93 : Illustration de la réactivité du système Y_2O_3 - YF_3 lors du frittage.

Dans le cas du frittage SPS, la présence de fluor favoriserait la densification des empilements granulaires de sesquioxydes de terres rares en début de frittage. Toutefois, son utilisation amène un grossissement granulaire exacerbé. Finalement, l'utilisation de YF_3 comme additif de frittage couplée à l'utilisation du post-HIP ont permis l'obtention d'une céramique transparente avec une durée de vie de fluorescence intéressante.

En parallèle, l'ajout de fluor par des techniques de fluoration originales (gaz et plasma) sur le comportement au frittage sous charge de Lu_2O_3 a été étudié. A l'instar de YF_3 lors du frittage naturel, le fluor introduit par ces deux voies a produit une accélération de la densification en début de frittage et du grossissement granulaire à haute température. De plus, la quantité importante de fluor introduite a amené à la formation de phases secondaires (LuOF) et n'a pas permis d'éliminer la porosité. En conséquence, la transparence du matériau n'a pas pu être atteinte pour ces échantillons.

En résumé, l'ajout de fluor sous forme de YF_3 ou par fluoration par voie « gaz » ou « plasma » présente plus d'inconvénients que d'avantages. L'utilisation du fluor comme additif de frittage pour les sesquioxydes de terres rares n'est donc pas recommandée notamment pour les applications optiques à une longueur d'onde de $3 \mu m$. Malgré leur large utilisation, l'utilisation des fluorures comme additifs de frittage (LiF par exemple) pourrait être donc remise en cause pour la fabrication de céramiques transparentes pour des applications optiques à une longueur d'onde de $3 \mu m$.



III.1. Introduction

Le chapitre bibliographique a mis en évidence l'importance des propriétés morphologiques des poudres initiales et des additifs pour l'élaboration de céramiques transparentes. L'objectif du présent chapitre est d'étudier l'influence des paramètres de synthèse (*e.g.* température, agent précipitant) et du réacteur utilisés les caractéristiques physico-chimiques des poudres de YAG.

Dans l'optique d'obtenir une poudre de YAG pure, fine, parfaitement stœchiométrique et homogène après le traitement de calcination des précipités, le procédé de synthèse doit être choisi avec précaution. Le YAG de formule $Y_3Al_5O_{12}$ étant un composé défini, Ma *et al.* ont montré que l'homogénéité du précipité et le respect de la stœchiométrie, généralement obtenu par coprécipitation des ions Y^{3+} et Al^{3+} , sont les éléments clés pour l'obtention d'une poudre monophasée [190]. La Figure 94 présente les deux mécanismes possibles de formation de la phase YAG en fonction de l'homogénéité locale du précipité. Dans le cas où la distribution de l'yttrium et de l'aluminium est homogène dans la micro-région du précipité, celui-ci se décompose avec la température puis cristallise sous la forme de la phase YAG sans passer par des phases intermédiaires. En revanche, si le précipité n'est pas suffisamment homogène, des phases intermédiaires (YAP et YAM notamment) peuvent apparaître au cours du traitement thermique de calcination. En conséquence, la température d'obtention de la phase YAG pure est d'autant plus élevée que le mélange initial est hétérogène. Or, l'utilisation de températures de calcination trop élevées peut conduire à une agrégation et un grossissement des particules de poudre, diminuant son aptitude au frittage.

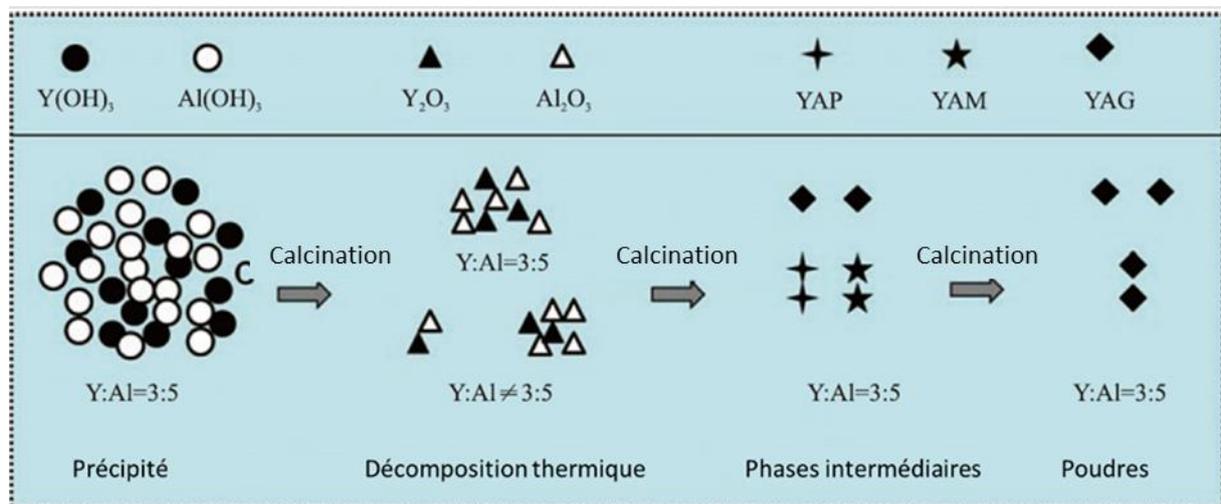


Figure 94 : Schéma du processus de formation de la phase YAG à partir de phases intermédiaires dans le processus de calcination du précipité (issu de la coprécipitation des précurseurs), présentant un déséquilibre local des éléments Y et Al d'après [190].

Une multitude de paramètres liés à la précipitation du YAG en voie liquide et leurs impacts sur l'homogénéité du précipité ont été étudiés dans la bibliographie.

En premier lieu, les sels de départ utilisés ont une influence sur la précipitation. En effet, Chiang *et al.* [191] ont montré que l'utilisation de nitrates ($Y(NO_3)_3$ et $Al(NO_3)_3$) au lieu de sulfates ($Y(NO_3)_3$ et NH_4AlSO_4) permettait de réduire la température de formation du YAG de plus de $100^\circ C$ pendant la calcination.

De plus, Li *et al.* [192] ont mis en évidence le rôle prédominant de l'agent précipitant. Ils ont montré que l'utilisation de l'hydrogéno carbonate d'ammonium (AHC) était préférable à l'ammoniaque (AW). En effet, l'AHC permet de réduire l'état d'agglomération du précipité obtenu et, en conséquence, de la poudre de YAG produite après calcination. La concentration, en particulier en agent précipitant, présente aussi une influence notable. En particulier, Zeng *et al.* [193] ont montré que la nature et la concentration de l'agent précipitant provoquent une modification de la formule chimique du précipité, influençant l'état d'agglomération de la poudre calcinée.

Par ailleurs, l'évolution du pH au cours de la synthèse est primordiale d'après l'étude de Marlot *et al.* [194]. Les mêmes auteurs ont montré que sans contrôle du pH, celui-ci va diminuer à mesure que la solution d'yttrium et d'aluminium sera ajoutée à l'agent précipitant. En conséquence, une dissolution préférentielle du précipité d'aluminium et/ou d'yttrium peut s'opérer, favorisant la formation de phases secondaires après calcination, résultant d'un écart à la stoechiométrie.

Enfin, Palmero *et al.* [88] ont démontré que la température joue un rôle déterminant dans le processus de synthèse du YAG avec de l'AW comme agent précipitant. À une température de 5 °C, la phase principalement cristallisée lors de la calcination est le YAG. À l'inverse, pour des synthèses réalisées à 25 °C et 60 °C, il se produit une compétition entre la cristallisation du YAG et celle de la phase YAP. Bien que la température influence les mécanismes de formation du YAG, elle n'empêche pas l'obtention d'un YAG pur si la température de calcination est appropriée.

Le nombre conséquent de paramètres influençant la coprécipitation constitue une limite au contrôle des caractéristiques des précipités et des poudres qui en résultent après calcination. Dans le cas particulier du YAG, la précision nécessaire au contrôle de ces paramètres rend délicate la synthèse d'une poudre fine et monophasée après calcination. Il devient par conséquent difficile de comparer les études publiées entre elles. De nombreuses études ont montré que pour obtenir une poudre de YAG pure après calcination, le pH devait être maintenu constant pendant la précipitation [195–197]. D'autres travaux ont mis en évidence au contraire que le pH de départ et son évolution le permettent [194,198].

Par ailleurs, les techniques de synthèse rapportées dans la bibliographie ont utilisé un réacteur batch avec des lots de poudres compris entre le gramme et quelques grammes. Ces méthodes présentent des limites lorsqu'il s'agit de produire des quantités de poudres plus importantes. À titre d'exemple, Marlot *et al.* [194] ont montré que l'augmentation du volume du réacteur s'accompagne d'une diminution sensible de l'homogénéité chimique du précipité obtenu. Il résulte de cette problématique une grande diversité de résultats obtenus, liée à une reproductibilité limitée des synthèses d'un lot de poudre à un autre, et à une difficulté à produire de lots de poudres dans des quantités supérieures à la cinquantaine de grammes. Une des solutions envisagées pour palier à cette problématique est l'utilisation de réacteurs de synthèse « continus ». À titre d'exemple, Yang *et al.* [199] ont étudié la synthèse de nanoparticules de silice à l'aide d'un réacteur continu de type piston, qui a permis d'augmenter les rendements de précipitation, de réduire les coûts et temps de production de nanoparticules de silice et d'assurer une bonne reproductibilité des caractéristiques physico-chimiques des lots de poudres.

Au regard de ces éléments bibliographiques, ce chapitre sera organisé comme suit :

- a) dans un premier temps, un état de l'art sera présenté sur les mécanismes associés à la coprécipitation de précurseurs en voie liquide, puis sur les réacteurs continus ;
- b) dans une deuxième partie, une étude expérimentale visera à déterminer l'influence de différents paramètres (*i.e.* concentration en précurseur, température de synthèse, agent précipitant et atmosphère de calcination) sur la synthèse du YAG à l'aide d'un réacteur batch ;
- c) une étude similaire sera ensuite menée avec un réacteur piston. Les propriétés physico-chimiques et le comportement thermique des précipités et poudres obtenus seront étudiées notamment au regard du temps de maturation et de la température de synthèse ;
- d) enfin, l'aptitude au frittage des poudres obtenues par ces différentes voies sera évaluée par des analyses dilatométriques sous vide et par frittage HIP couplées à des caractérisations structurales et microstructurales.

III.2. Procédés de synthèse des poudres en voie liquide et mécanismes associés

L'objectif de cette première partie vise à décrire les mécanismes liés à chacune des étapes de la synthèse d'une poudre de YAG par coprécipitation en voie liquide.

III.2.1. Mécanismes de précipitation

La précipitation ou condensation se caractérise par la formation d'un corps solide insoluble (précipité) à partir d'ions en solution aqueuse, identiques ou différents, liés par des ponts oxygénés, hydroxygénés ou carbonatés. L'aptitude d'un élément à se condenser dépend de sa nature et des caractéristiques physico-chimiques de la solution. La précipitation est ainsi contrôlée par différents paramètres comme la concentration, le pH, la température, la nature des espèces chimiques présentes, etc. Dans la bibliographie, il est communément admis que la précipitation en voie liquide se déroule en plusieurs étapes illustrées à la Figure 95 : la solubilisation (I), l'olation (II), la nucléation (III), la croissance (IV) et, enfin, la maturation (V) [200]. Les mécanismes associés à chacune de ces étapes sont brièvement rappelés dans les paragraphes suivants.

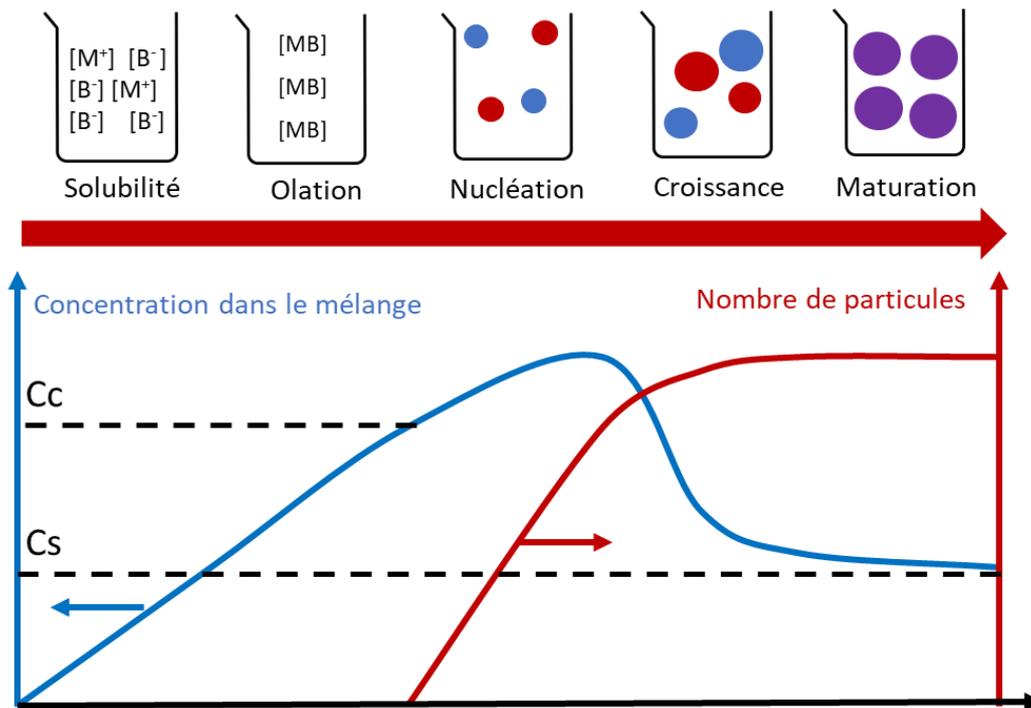
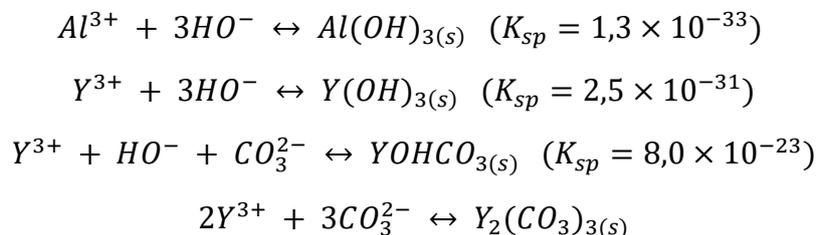


Figure 95 : Illustration des différentes étapes de la précipitation en voie liquide d'après [200].

III.2.1.1. La solubilisation et l'olation

Lors de la précipitation inverse, les ions en solution (généralement acide) sont ajoutés à l'agent précipitant (solution généralement basique) en goutte à goutte, les ions se solubilisent alors dans le milieu réactionnel. Lorsque la concentration en ion dans le milieu réactionnel atteint la valeur de leur solubilité respective (noté C_s sur la Figure 95), la formation d'un précurseur à charge nulle, apte à se condenser et à former une phase solide, intervient. Cette réaction d'olation (II) du cation est une réaction acido-basique très rapide. La vitesse de formation des précurseurs à charge nulle est dépendante du type de réaction (addition d'une base, thermohydrolyse d'une base, ...) mais aussi de la nature de l'agent précipitant déterminant la nature du précurseur à charge nulle (hydroxylation, carbonatation...).

Dans le cas de la précipitation de l'yttrium et de l'aluminium, les réactions suivantes peuvent être écrites suivant l'agent précipitant utilisé [201] :



avec K_{sp} la constante de produit de solubilité.

La nature du précurseur à charge nulle sera déterminante pour les propriétés physico-chimiques du précipité notamment sa morphologie et son état d'agglomération. A titre d'exemple, Li *et al.* [192] ont mis en évidence que la précipitation d'hydroxydes mène à la formation d'un gel dont le séchage par voie classique (air chaud) provoque généralement une agglomération de la poudre.

III.2.1.2. La nucléation

La nucléation ou germination (III) intervient lorsque la particule solide aura atteint une taille dite critique et que la concentration en ions métalliques au sein du milieu réactionnel atteint une concentration critique noté C_c sur la Figure 95. Les précurseurs à charge nulle forment alors des germes ou nuclei par condensation provoquant une forte augmentation du nombre de particules solides dans le milieu réactionnel. Cependant, il est crucial de souligner qu'un germe de taille inférieure à la taille critique a une probabilité non nulle de se dissoudre plutôt que de se stabiliser [202]. La vitesse de formation des germes s'exprime alors de la manière suivante :

$$J = J'_0 \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(RT \ln S)^2}\right) \quad \text{Eq.(16)}$$

J : cinétique de nucléation ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)

J'_0 : fréquence des collisions entre les précurseurs ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)

γ : tension interfaciale entre la matière condensée et la phase liquide ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)

S : sursaturation ($S = C/C_s$)

R : la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

v : volume molaire ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : température (K)

III.2.1.3. La croissance

La croissance des germes trouve une origine similaire à celle de la nucléation. En effet, elle est généralement observée lorsque la concentration en ion est proche de la concentration critique, les ions en solution se condensent alors préférentiellement sur les germes existants provoquant ainsi leur croissance. Ainsi, les processus de nucléation et de croissance sont généralement concomitants lors de la réaction de précipitation.

La taille moyenne finale des particules obtenues est régie par le nombre de germes et par la quantité d'ions disponibles en solution. Plus précisément, la distribution granulométrique des particules peut être reliée aux mécanismes de croissance des germes. Deux mécanismes peuvent être alors distingués :

- la croissance limitée par la diffusion : ce mécanisme intervient lorsque la réaction chimique d'incorporation est très rapide. Dans ce cas, les distributions granulométriques obtenues sont plutôt larges car les mécanismes de nucléation et de croissance ont tendance à se chevaucher, en particulier pour des valeurs de sursaturation S élevées ;
- la croissance limitée par la réaction de surface : suite à la nucléation primaire (étape III), une nucléation secondaire peut intervenir à la surface des germes. Celle-ci nécessite beaucoup moins d'énergie car la surface du germe initial contribue à la création de la surface du nouveau germe. Deux cas peuvent alors être mis en évidence : (1) la vitesse de nucléation en surface est faible comparée à la vitesse de croissance des germes créés en surface. Dans ce cas, le nouveau germe peut recouvrir la surface du germe initial. Ce mécanisme est dit « mononucléaire » et peut apparaître à des taux de sursaturation très

bas ($S \sim 1$) ; (2) la vitesse de nucléation en surface est proche de la vitesse de croissance des germes créés en surface. Dans ce cas, plusieurs germes auront le temps d'apparaître à la surface du germe. Le mécanisme qui régit ce phénomène est dit « polynucléaire ».

Les mécanismes de croissance dépendent grandement de la sursaturation et de la taille des particules. Or, à mesure que la précipitation progresse, la concentration en ions métalliques diminue et la taille des particules augmente. Au cours d'une synthèse par précipitation, les mécanismes de croissance peuvent donc suivre une séquence particulière illustrée par les trajectoires a, b et c à la Figure 96 [200]. Dans le cas de la séquence a, c'est-à-dire à haute concentration, les particules seront soumises à une croissance limitée par la diffusion des ions en solution (zone D) jusqu'à ce que l'appauvrissement de la solution en ions fasse basculer le mécanisme vers celui de la croissance limitée par la réaction de surface polynucléaire (zone P) et, enfin, mononucléaire (zone M). *A contrario* dans le cas c, la concentration en ions dans la solution est faible. En conséquence, les particules sont seulement soumises à un mécanisme de croissance limitée par la réaction de surface mononucléaire.

Dans le cas de la coprécipitation de l'yttrium et de l'aluminium, les deux ions peuvent être soumis à des mécanismes de croissance différents. Ce cas a été précédemment documenté dans la littérature [192,203], conduisant à la formation d'un précipité constitué d'un mélange de particules présentant des compositions différentes. En effet, Li *et al.* ont montré que l'utilisation de l'hydrogénocarbonate d'ammonium amène à la formation de deux précipités de compositions différentes : $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ et $[\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n=2-3)]$.

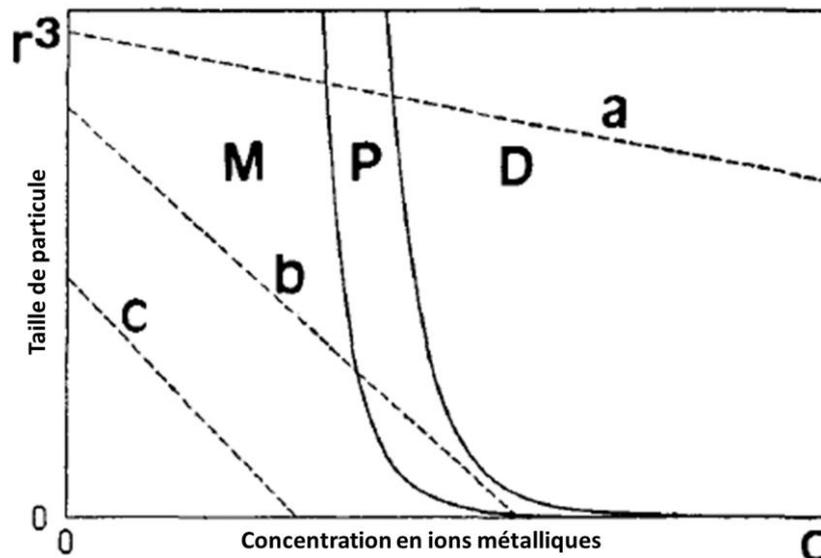


Figure 96 : Domaines de prédominance des principaux mécanismes de croissance, M : Mononucléaire, P : Polynucléaire, D: Diffusion. Avec a, b et c des exemples de mécanisme lors de différentes précipitations [200].

III.2.1.4. La maturation

La maturation constitue la dernière étape de la précipitation en voie liquide. Le précipité obtenu dans les premières étapes de la synthèse ne se trouve généralement pas dans un état thermodynamiquement stable. La maturation permet aux précipités de tendre vers un état stable

en un temps plus ou moins long (heures, jours ou mois). Au cours de cette étape, les particules peuvent adopter des structures cristallines ou des morphologies différentes de celles de leur état initial après précipitation. En particulier, les particules les plus fines ont tendance à se dissoudre et les particules les plus grosses à croître grâce à ce nouvel apport d'ions en solution. Ce phénomène appelé murissement d'Ostwald conduit à une augmentation et une homogénéisation de la taille des particules dans le temps.

Comme exposé en Figure 97 dans le cas du YAG, Marlot *et al.* [194] ont mis en évidence qu'un temps de maturation long peut amener à la formation de YAM et de Y_2O_3 à l'issue de la calcination. Ce phénomène traduit probablement un écart à la stœchiométrie du précurseur obtenu avant calcination. Son origine a été expliquée par une augmentation du pH au cours de la maturation, induisant une solubilité variable de l'yttrium et de l'aluminium sous forme d'ions résiduels Y^{3+} et Al^{3+} en solution. Par conséquent, Marlot *et al.* préconisent de stopper la maturation avant 1 h afin d'obtenir la phase YAG pure. Toutefois cette méthode ne constitue certainement pas un moyen d'obtenir des poudres de YAG pures et monophasées de manière fiable. En effet, ce point de fonctionnement peut être facilement déstabilisé par de nombreux paramètres expérimentaux.

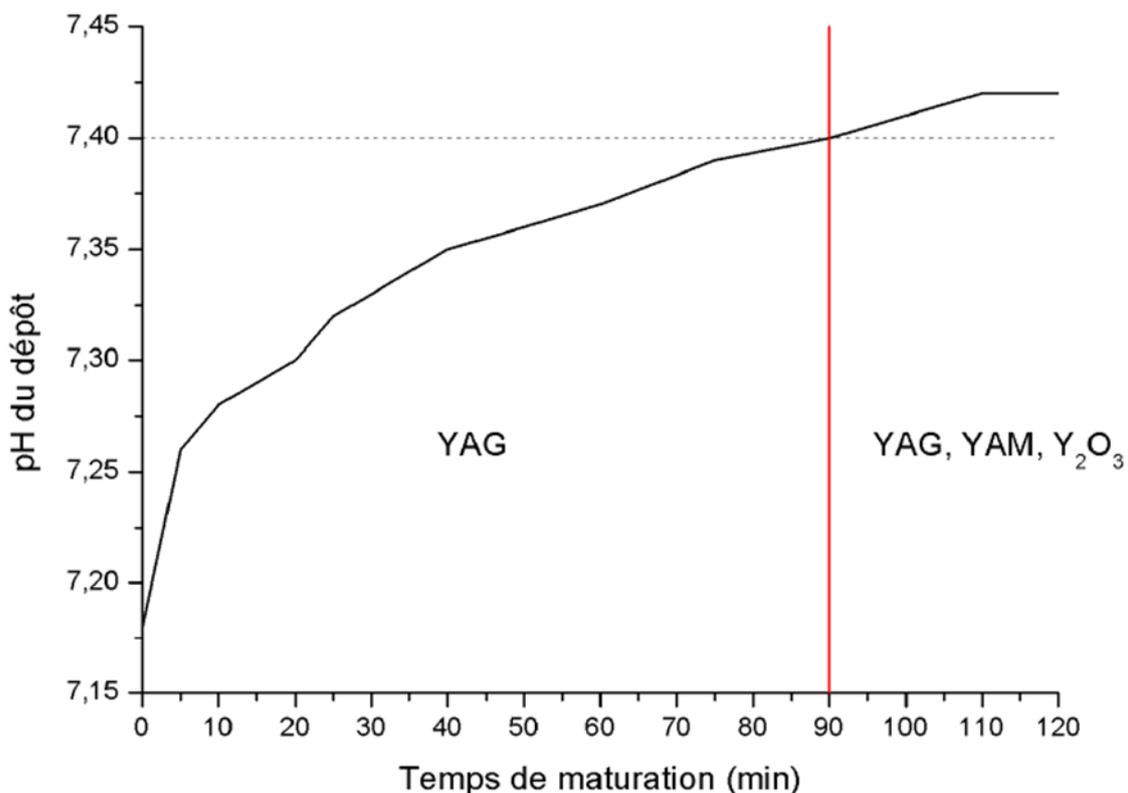


Figure 97 : Evolution du pH au cours de la maturation [194].

III.2.2. Traitement du précipité

III.2.2.1. Lavage et séchage des précipités

Après la précipitation, une étape de lavage est nécessaire afin d'extraire les effluents de la réaction de précipitation et de stopper la maturation. Deux principales méthodologies sont utilisées pour la récupération et le lavage de la poudre : la filtration et la centrifugation. Dans

les deux cas, plusieurs lavages successifs sont nécessaires. Le lavage à l'eau reste très efficace pour retirer les effluents mais a tendance à provoquer une aggrégation des particules lors de l'étape de séchage. Au contraire, l'utilisation d'éthanol limite cet effet en remplaçant les groupements hydroxydes à la surface des particules, comme illustré à la Figure 98. Ainsi, le lavage est généralement effectué en plusieurs étapes, d'abord à l'eau puis à l'éthanol.

Pour l'étape de séchage, deux techniques sont principalement utilisées : le séchage à l'étuve et la lyophilisation. La lyophilisation (élimination de l'eau par sublimation d'une poudre préalablement congelée) permet d'obtenir une poudre avec une microstructure plus fine et moins agglomérée que le séchage à l'étuve. En revanche, le séchage à l'étuve, par sa simplicité de mise en œuvre, reste le procédé le plus utilisé [204].

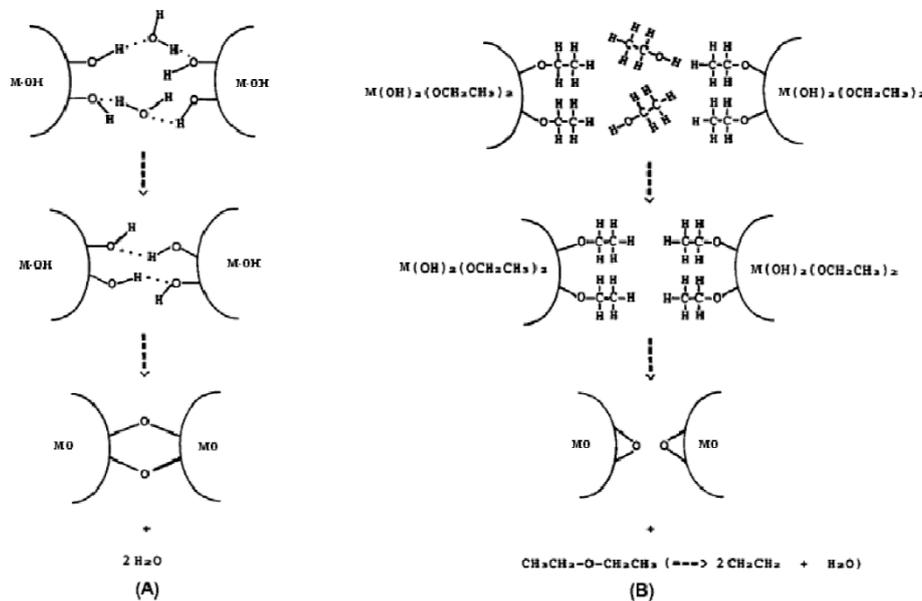


Figure 98 : Illustration du mécanisme de formation d'agglomérats lors du séchage après un lavage à l'eau (A) ou à l'éthanol (B) [204].

III.2.2.2. Calcination des poudres

Les poudres issues de la synthèse par précipitation étant sous forme de précurseurs inorganiques (hydroxydes, carbonates, etc.), une étape de calcination est nécessaire pour convertir ces composés en la phase cristallisée recherchée. La nature des phases formées, l'état d'agglomération et la microstructure des poudres calcinées dépendent essentiellement de la température, de la durée et de l'atmosphère de la calcination. En effet, lorsque la température et la durée de la calcination augmentent, un grossissement granulaire et un début de frittage peut apparaître et provoquer une diminution de la surface spécifique [196]. Il existe ainsi généralement une température de calcination optimale permettant d'obtenir une poudre fine, pure, cristallisée et homogène. Dans le cas du YAG, cette température de calcination se situe entre 900°C et 1300°C suivant les propriétés physico-chimiques des précipités [193,198,205,206].

III.2.3. Réacteur de synthèse de poudre en voie liquide

Au-delà des mécanismes de précipitation et des grandes étapes décrites ci-dessus, de nombreuses études ont porté sur le design du réacteur de synthèse. Les objectifs visés sont variables, mais concernent généralement le rendement de synthèse, l'homogénéité chimique et morphologique de la poudre obtenue ou encore la quantité de poudre produite par unité de temps. Les réacteurs chimiques se décomposent en deux principaux groupes : les réacteurs « batch » (discontinus ou semi-continus) et les réacteurs « continus » (tubulaires ou parfaitement agités).

III.2.3.1. Réacteur « Batch »

Les réacteurs « batch » se composent d'un récipient dans lequel les réactifs sont ajoutés au début de la réaction (discontinus) ou progressivement (semi-continus). A titre d'exemple, la précipitation homogène, reposant sur la thermohydrolyse d'une base, rentre dans la première catégorie alors que la précipitation inverse correspond à la deuxième. La thermohydrolyse ou l'ajout d'une base dans le milieu permet d'initier et d'entretenir la réaction [207]. Les réacteurs batch restent les réacteurs les plus couramment utilisés en laboratoire du fait de leur simplicité de mise en œuvre et de leur grande polyvalence.

Ce type de réacteur présente toutefois quelques limites. En effet, l'augmentation de la taille du réacteur, afin de produire une plus grande quantité de poudre par lot, s'accompagne aussi d'une augmentation de l'hétérogénéité chimique et morphologique de la poudre produite [194]. En augmentant la taille du réacteur, les phénomènes de nucléation et de croissance des précurseurs sont plus susceptibles d'entrer en concurrence. Ce chevauchement provoque une différenciation morphologique entre les particules, dégradant ainsi la distribution granulométrique. De plus, si les ions métalliques ne précipitent pas à la même valeur de pH ou de sursaturation, alors la période pendant laquelle les ions précipitent de manière différentielle s'en retrouve élargie exacerbant les hétérogénéités chimiques au sein du précipité obtenu. A l'heure actuelle, des études portent par exemple sur la synthèse de poudres par micro-émulsion. Dans ce cas, chaque goutte de taille micrométrique de l'émulsion constitue un micro-réacteur, rendant l'ensemble du système très homogène.

Dans le cas de la synthèse d'une poudre de YAG par ce procédé, Marlot *et al.* ont effectivement constaté que l'augmentation de la taille du réacteur renforce les hétérogénéités chimiques et morphologiques de la poudre obtenue. Ces hétérogénéités se manifestent par l'apparition des phases YAM et Y_2O_3 après calcination [194]. Le changement d'échelle de ce type de réacteur reste donc difficile à entreprendre sans impact sur la qualité de la poudre, et donc *in fine* sur la qualité optique des céramiques obtenues après frittage.

III.2.3.2. Réacteurs continus

Une méthode classique pour faciliter le changement d'échelle de production consiste à employer un réacteur dit « continu ». Deux familles de réacteurs peuvent être mises en avant : i) les réacteurs parfaitement agités (en étage ou non) en continu ; ii) les réacteurs pistons. Les différentes familles de réacteurs sont schématisées à la Figure 99 [207].

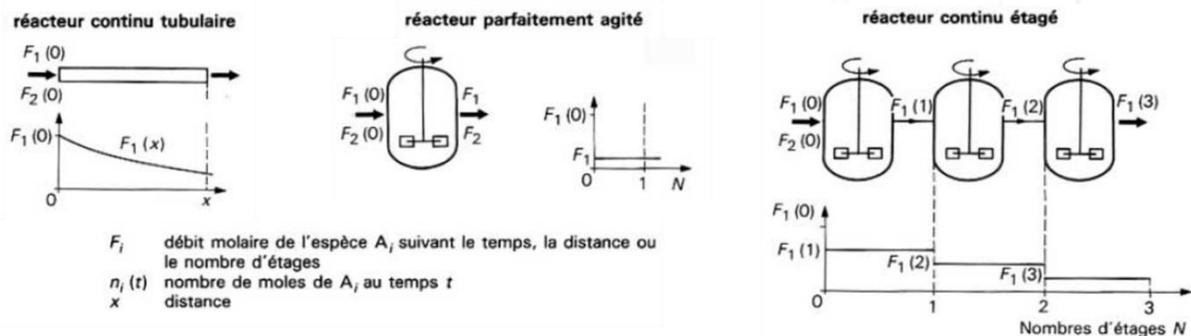


Figure 99 : Schémas des différents types de réacteurs continus [207].

Un réacteur parfaitement agité est un réacteur batch de type semi-continu dans lequel le milieu réactionnel est extrait avec le même débit que celui de l'injection des réactifs. Cependant, ce type de réacteur n'est pas adapté à la synthèse de poudre car les phénomènes de nucléation, de croissance et de maturation se chevaucheraient constamment. Une solution consiste à mettre ce type de réacteur en « cascade » ou en « étage », le produit du réacteur alimentant le suivant, permettant de limiter le contact entre les réactifs fraîchement arrivés et les particules ayant presque fini leur maturation.

Dans un réacteur piston, le milieu réactionnel s'écoule le long d'un canal. Les réacteurs piston ont pour avantage de rendre les paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel stationnaires le long du réacteur. En effet, le produit de réaction obtenu dans ce cas se déplace le long du réacteur et évolue dans des conditions définies et stables. Le mélange des réactifs peut être assuré de différentes manières, le plus simple restant un connecteur en forme de T (pour 2 réactifs) comme illustré à la Figure 100. De nombreuses études ont porté sur le rôle des paramètres d'injection des réactifs au niveau du connecteur [208], voire de leur design qui peut être plus ou moins complexe et vise généralement à mieux maîtriser le mélange des réactifs à ce niveau [209].

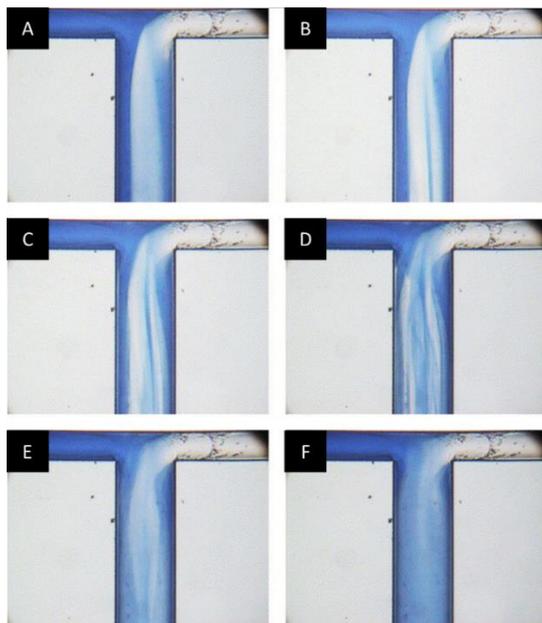


Figure 100 : Processus de mélange des réactifs dans un connecteur en T pour différente pression : (A) 1,12 bar ; (B) 1,88 bar ; (C) 2,11 bar ; (D) 2,48 bar ; (E) 2,77 bar et (F) 4,27 bar [208].

Ce type de réacteur est largement utilisé pour des réactions en milieu liquide mais peut aussi être appliqué à des réactions de précipitation. Il est reconnu dans ce cas pour sa capacité à produire des poudres avec des propriétés physico-chimiques homogènes de manière répétable [199,210]. A ce jour, aucune étude n'a été recensée dans la littérature sur la synthèse d'une poudre de YAG par ce procédé.

III.2.4. Bilan et démarche

Le processus de coprécipitation en voie liquide pour la synthèse de poudres de YAG offre une grande flexibilité en raison du nombre important de paramètres influençant le procédé. Cependant, cette richesse de paramètres constitue à la fois la force et la limite de cette méthode. Maîtriser l'ensemble de ces paramètres devient complexe pour obtenir une poudre monophasée à basse température de calcination. De plus, la difficulté de comparaison entre les différentes études complique la compréhension de l'influence des paramètres.

Ainsi, une première étape de ce travail consistera en une étude approfondie de la synthèse par coprécipitation du YAG en réacteur batch, visant à comprendre l'impact de paramètres tels que l'agent précipitant, la température et la composition de la solution métallique sur les caractéristiques physico-chimiques des poudres obtenues.

Une deuxième partie visera à étudier cette même synthèse dans un réacteur continu de type piston. L'influence du temps de maturation et de la température de synthèse sur les caractéristiques physico-chimiques des poudres obtenues sera plus particulièrement étudiée. Les résultats obtenus avec ce nouveau type de réacteur seront comparés à ceux obtenus avec un réacteur batch, notamment afin de mieux comprendre l'influence de la méthode de mélange des différentes solutions de départ sur le processus de coprécipitation.

III.3. Synthèse de nanopoudres par coprécipitation inverse en réacteur batch

Il est connu que la synthèse de YAG par coprécipitation inverse permet une meilleure homogénéité du précurseur comparé à la précipitation directe. Par conséquent, seule cette voie a été étudiée dans cette thèse. Les travaux de post-doctorat de R. Epherre et de thèse de L. Viers menés à l'IRCER respectivement en 2012 et en 2021 avec cette méthode de synthèse serviront de base pour le choix des conditions expérimentales.

III.3.1. Synthèse du précurseur de YAG

III.3.1.1. Mode opératoire

Des poudres de nitrate d'aluminium nonahydratée $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,999%, Carl Roth) et de nitrate d'yttrium hexahydratée $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Acros Organics) ont été dissoutes dans 30 mL d'eau distillée avec 8%vol. d'acide nitrique HNO_3 (65%, Chem-Lab). Un ratio $\text{Y}^{3+}/\text{Al}^{3+} = 0,6$ a été fixé afin de respecter la stœchiométrie de la phase YAG. La concentration en ions métalliques a été fixée à $0,57 \text{ mol.L}^{-1}$ en prêtant attention au taux d'hydratation des nitrates. Ce taux d'hydratation a été contrôlé par des mesures de perte au feu après traitement de calcination sous air à 1400°C pendant 5 h. L'agent précipitant utilisé est l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 (99wt.%, Acros Organics, Thermo Fischer Scientific, AHC).

La synthèse a été menée par coprécipitation inverse. Ainsi, la solution chargée en ions métalliques a été introduite dans une burette de 50 mL puis versée goutte à goutte avec un débit de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ dans une solution d'AHC de 60 mL avec une concentration de $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le pH de la solution a été fixé à 9 tout au long de la synthèse grâce à l'ajout d'ammoniaque NH_3OH (35%, Alfa Aesar, AW), correspondant à un volume ajouté de 30 mL d'AW à la fin de la précipitation. Comme illustré en Figure 101, la solution dans le bécher est mise sous forte agitation afin de favoriser l'homogénéisation rapide du mélange. La maturation a été menée pendant 24 h sous agitation plus faible.

Une fois l'étape de maturation terminée, le précipité obtenu a été rincé par centrifugation à $3000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 5 min dans des flacons en copolymère de polypropylène (PPCO) de 750 mL. Le surnageant contenant les effluents de réaction a été mis de côté puis remplacé par de l'eau distillée. Ce procédé est répété 3 fois avec de l'eau distillée puis 3 fois avec de l'éthanol (96 %). Le précipité a ensuite été placé dans une enceinte climatique à 65°C sous un taux d'humidité de 13 % pendant 24 h. Le précurseur ainsi séché a été broyé à l'aide d'un mortier en agate puis calciné à 1100°C pendant 2 h dans un four à moufle sous air avant d'être de nouveau broyé à l'aide d'un mortier en agate. Des analyses FTIR, MET et MEB ont été menées sur les échantillons afin d'en préciser la morphologie et la composition chimique.

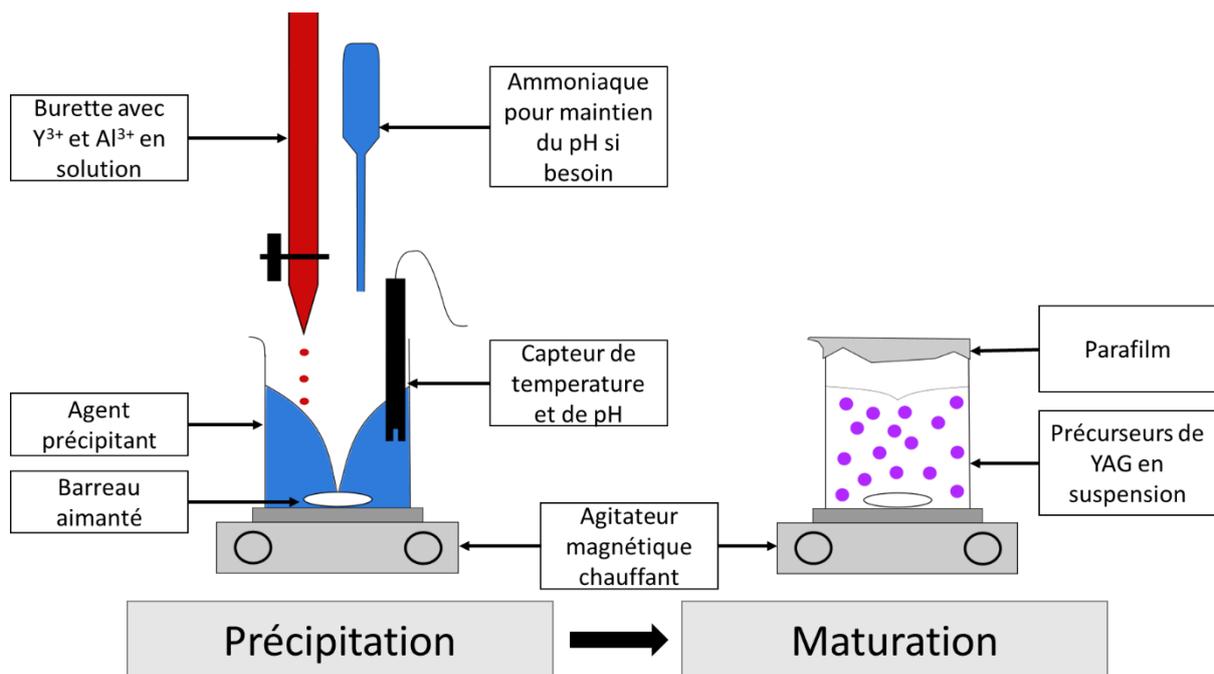


Figure 101 : Schéma du montage de coprécipitation reposant sur l'utilisation d'un réacteur batch.

III.3.1.2. Rendement de précipitation et analyses du précipité

Le Tableau 10 expose les concentrations en Al^{3+} et Y^{3+} résiduels en solution après la précipitation. Ces concentrations ont été déterminées par ICP-OES (spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif) sur les effluents de réaction récupérés par centrifugation. Cette technique a l'avantage de déterminer par mesure indirecte et non destructive les rendements de précipitation de l'yttrium et de l'aluminium et ainsi le rapport Y/Al attendu dans le précipité.

Tableau 10 : Résultats des analyses ICP-OES des effluents de réaction de précipitation du YAG.

[Al ³⁺] dans l'effluent (mg.L ⁻¹)	[Y ³⁺] dans l'effluent (mg.L ⁻¹)	Rendement de la précipitation	Rapport Y/Al attendu dans le précipité	Ecart stœchiométrique (%)
28,1 ± 1,4	43,1 ± 2,2	Al : 99,02 ± 0,05 % Y : 99,24 ± 0,03 %	0,6013 ± 0,005	< 0,3

Les rendements de précipitation de chaque ion sont relativement élevés ici en atteignant une valeur proche de 99 %. Cependant, le rendement de précipitation de l'yttrium étant plus élevé que celui de l'aluminium, une légère déviation au rapport Y/Al souhaitée est attendue (0,3 ± 0,1 % d'écart). Cet écart à la stœchiométrie pourrait conduire à l'apparition de phases secondaires riche en yttrium telles que les phases YAP, YAM ou encore Y₂O₃ après calcination des précurseurs.

La Figure 102A expose une micrographie MET du précipité obtenu après séchage. Deux familles de particules sont visibles : des plaquettes (~100 nm) et des sphères poreuses (~20 nm). Le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) effectué sur une large zone incluant ces deux types de particules indique que l'ensemble est amorphe. La Figure 102B expose une micrographie MET d'un précipité obtenu par Hayashi *et al.* [211] lors d'une synthèse en voie liquide d'alumine à partir de AHC. Celui-ci se compose de particules d'une taille de 50 nm avec une forme relativement similaire aux sphères poreuses observés en Figure 102A. Une micrographie MET d'un précipité issu d'une synthèse en voie liquide d'yttrine à partir de AHC réalisé par Saito *et al.* [212] est présentée en Figure 102C. Le précipité se présente sous la forme de bâtonnets agrégés. En effectuant une comparaison entre les différentes particules de morphologies différentes observées et celles présentés dans la bibliographie, les sphères poreuses pourraient être associées au précipité d'alumine et les plaquettes au précipité d'yttrine.

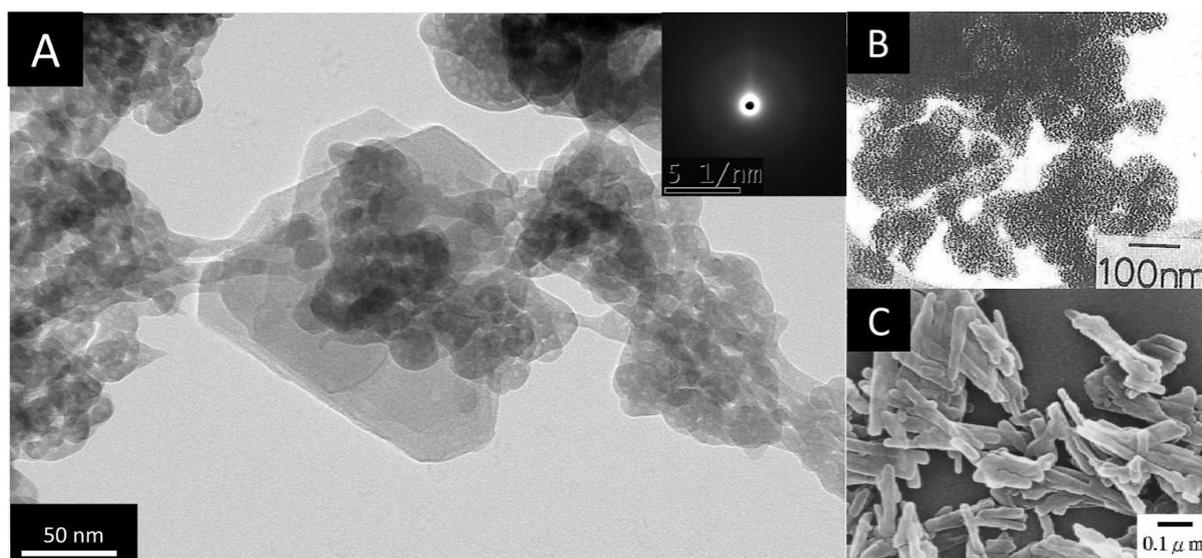


Figure 102 : Micrographies MET de précipités secs synthétisés avec de l'AHC comme agent précipitant : synthèse de YAG dans cette étude (A), d'une synthèse d'alumine (B) [211] et d'une synthèse d'yttrine (C) [212].

La Figure 103 présente l'analyse FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier) du précipité sec. Les bandes d'absorption entre 400 cm^{-1} et 800 cm^{-1} correspondent aux liaisons Y-O et Al-O. Les bandes étroites à 850 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} peuvent être associées aux groupements NO_3^- attestant de la présence d'ions nitrates dans le précipité, même après l'étape de lavage. Les bandes étroites à 1000 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} correspondent aux groupements CO_3^{2-} et les larges bandes d'absorption à 1700 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} sont corrélés aux groupements OH^- .

D'après la bibliographie [192,203], le précipité obtenu avec cette méthode de synthèse dans des conditions relativement proches serait constitué d'un mélange de $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ et de $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$. Les résultats obtenus par FTIR sont en accord avec cette composition, et les micrographies MET suggèrent que ces deux précipités présentent différentes morphologies, à savoir des sphères poreuses pour le premier et des plaquettes pour le second. En conséquence, l'homogénéité chimique du système doit être caractérisée par une échelle proche de quelques centaines de nanomètres (*i.e.* proche de la taille moyenne des agglomérats).

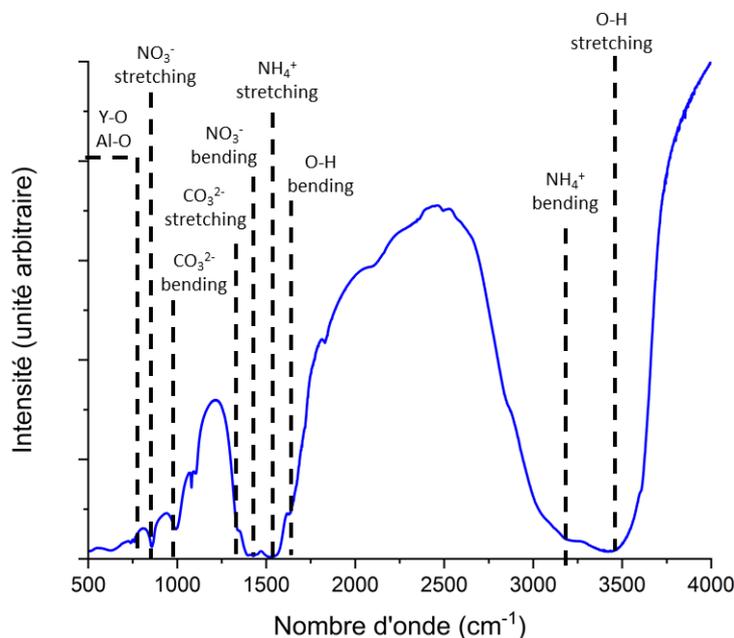


Figure 103 : Spectre FTIR du précipité sec synthétisé avec de l'AHC comme agent précipitant.

III.3.1.3. Décomposition thermique du précipité

Une analyse combinant ATD et ATG a été réalisée sous air sur le précipité sec. Le thermogramme correspondant est exposé à la Figure 104. En s'appuyant sur l'étude de Li *et al.* [192], les différents effets thermiques observés sur la Figure 104 et notés de (a) à (d) ont pu être attribués aux phénomènes suivants :

- (a) pour une température de 20°C à 250°C , une perte de masse d'environ 30 % ainsi qu'un large pic endothermique sont observés et sont liés à l'élimination par évaporation de l'eau liée résiduelle, des nitrates et de l'ammoniaque ;
- (b) de 250°C à 800°C une perte de masse de l'ordre de 15 % sans phénomène thermique net associé est observée. Ce domaine correspond à la déshydroxylation suivie de la décarbonatation du précurseur ;

(c) à 950°C une réaction exothermique sans perte de masse est observée. Elle peut être associée à la réaction de formation du YAP (YAlO_3) qui intervient en général dans ce domaine de température [194];

(d) à 1100°C un deuxième pic exothermique moins marqué que le précédent est observé et peut être associé à la formation de la phase YAG.

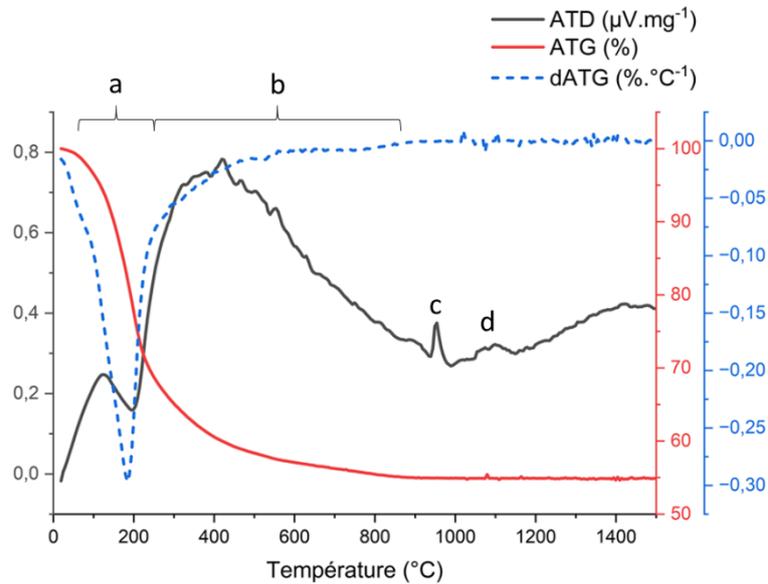


Figure 104 : Analyse combinée ATD-ATG sous air du précipité synthétisé avec de l'AHC comme agent précipitant.

La Figure 105 présente le diffractogramme de rayons X du précipité calciné à 1100°C pendant 2 h sous air. La phase YAG est majoritaire, en accord avec l'analyse ATG-ATD. Une multitude de phases secondaires riches en yttrium (YAP, YAM, Y_2O_3) sont aussi détectées. Aucune phase riche en aluminium (probablement sous forme d'alumine d'après le diagramme de phases) n'est détectée. Cependant, la présence d'alumine sous une forme amorphe n'est pas à exclure.

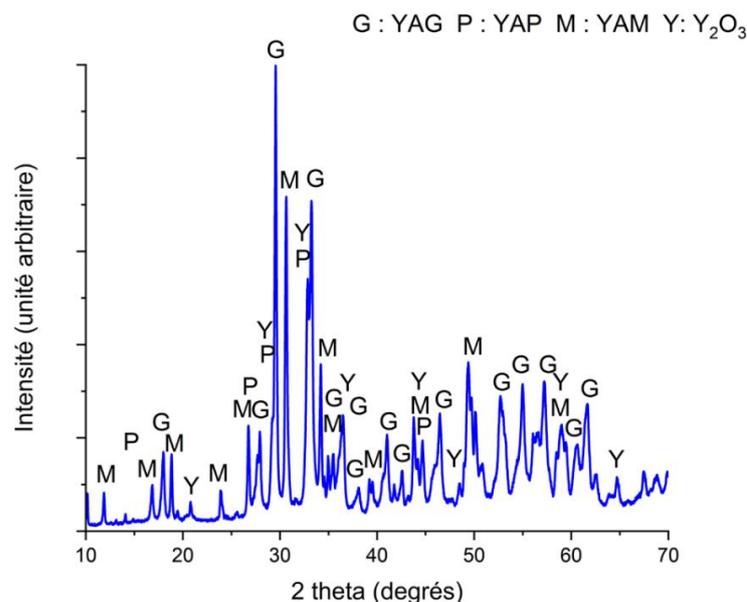


Figure 105 : Diffractogramme de rayon X de la poudre synthétisée avec de l'AHC comme agent précipitant puis calcinée à 1100°C sous air pendant 2 h.

Après calcination à 1100°C pendant 2 h, la micrographie MET présentée en Figure 106 montre que la poudre obtenue est constituée de plusieurs familles de particules. La première famille de particules est de morphologie sphérique avec un diamètre moyen compris entre 40 et 80 nm (flèche rouge). La seconde famille est constituée de particules de 100-200 nm agrégées sous la forme de plaquettes de 1-2 µm (flèche bleue). Le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED en insert) effectué sur l'ensemble de la zone présenté en Figure 106A confirme que la poudre est cristallisée. Une analyse EDS sur une plaquette en Figure 106C a donné un ratio atomique Y/Al = 1,8, ce qui reste largement supérieur à une valeur de 0,6 attendue pour une phase de YAG. Ce résultat d'analyse confirme que la poudre obtenue n'est pas monphasée mais contient aussi des particules riches en yttrine sous forme de plaquettes.

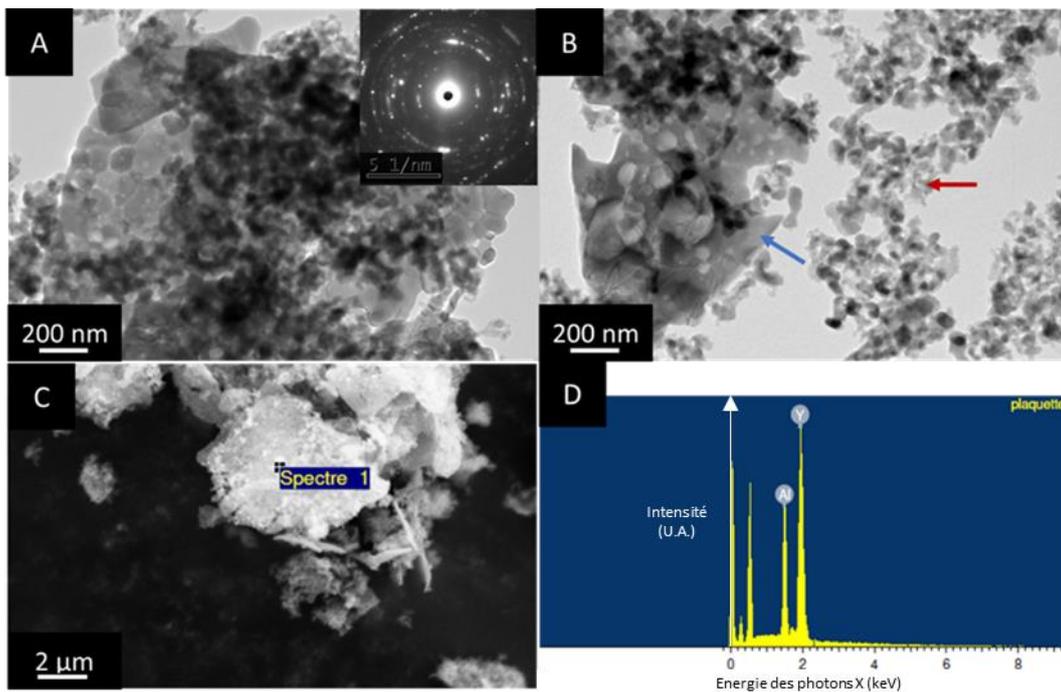


Figure 106 : Micrographies MET (A et B), MEB (C) et spectre EDS (D) de la poudre synthétisée avec de l'AHC comme agent précipitant.

III.3.1.4. Conclusions

Une étude paramétrique a donc été réalisée afin de mieux comprendre l'influence des paramètres clés du procédé de synthèse sur la morphologie et la pureté phasique de la poudre. Il semble ressortir de ces analyses que le précipité obtenu n'est pas suffisamment réactif et homogène pour réagir entièrement au cours d'un traitement de calcination sous air à 1100°C pendant 2 h, et former une phase YAG pure. Ce résultat peut s'expliquer par l'hétérogénéité chimique du précipité, du fait de la présence de zones riches en yttrium (plaquettes de grandes dimensions de carbonate d'yttrium) et d'autres riches en aluminium (grappes de particules sphériques). De plus, un défaut de stœchiométrie a été relevé dans le précipité par analyse ICP (défaut d'aluminium) ce qui contribue certainement aussi à la présence de phases résiduelles riches en yttrium après calcination. Le protocole de coprecipitation inverse rapporté dans la bibliographie pour le YAG et utilisé ici ne semble donc pas applicable à la synthèse d'une poudre de YAG fine et pure.

III.3.2. Influence des paramètres de synthèse

Ce paragraphe présente l'étude de l'effet de la concentration de la solution contenant les ions métalliques, de l'effet du contre ion (Cl^- ou NO_3^{2-}) associé aux ions métalliques, de la température du milieu réactionnel (20°C ou 60°C) et, enfin, de la nature de l'agent précipitant (AHC, TMAH ou ammoniacque) sur la morphologie, la composition chimique et le comportement thermique du précipité ainsi que sur les caractéristiques physico-chimiques des poudres obtenues après calcination.

III.3.2.1. Influence de la concentration en ions métalliques

Dans ce paragraphe, le volume de solution en ions métalliques a été maintenu constant et celui d'agent précipitant (AHC) a été modifié afin de faire varier la concentration en ions métalliques au sein du milieu réactionnel. Ce protocole a permis de faire varier ce paramètre tout en assurant la production d'une quantité constante de poudre après calcination ($\sim 1,5$ g). Le Tableau 11 donne les différentes concentrations en ions métalliques, recalculées à partir du facteur de dilution entre la précipitation présentée à la partie III.3.1 et le volume d'agent précipitant utilisé. L'essai B correspond aux conditions de synthèse de référence qui ont été présentées dans le paragraphe précédent. Le reste du protocole reste inchangé, notamment les étapes ultérieures de centrifugation, séchage et calcination.

Tableau 11 : Concentrations en ions métalliques utilisées.

Echantillon	A	B	C	D	E
[M] mol.L ⁻¹	3,8	0,57*	0,19	0,057	0,0114

*Concentration de référence utilisée dans le paragraphe précédent.

La Figure 107 présente les micrographies MEB des poudres obtenues après calcination à 1100°C pendant 2h. Tous les échantillons référencés de A à D se composent d'un mélange de plaquettes de grande taille et de nanoparticules plus ou moins sphériques (cf. paragraphe précédent). Ce constat montre que la concentration en ions métalliques peut varier dans une large gamme sans modifier drastiquement la morphologie des poudres obtenues. L'échantillon E est uniquement constitué de particules sphériques de taille submicrométrique. Dans ce dernier cas, une analyse EDS présentée en Figure 107F a montré que ces particules sont composées quasi-exclusivement (~ 97 % atomique) d'alumine.

Les diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues après calcination à 1100°C pendant 2 heures en fonction de la concentration en sels métalliques sont données en Figure 108. Avec une concentration en sels de $0,0114$ mol.L⁻¹, la poudre se compose uniquement d'alumine en accord avec l'analyse EDS en Figure 107. Deux variétés d'alumine de transition peuvent alors être indexés : θ - Al_2O_3 et γ - Al_2O_3 . A la concentration en sels de $0,057$ mol.L⁻¹, la variété γ - Al_2O_3 a disparu et des phases de YAP, YAM et θ - Al_2O_3 sont présentes. A partir d'une concentration en sels $0,19$ mol.L⁻¹, l'alumine n'est plus observée et la poudre est composée uniquement de YAG, YAP, YAM et Y_2O_3 .

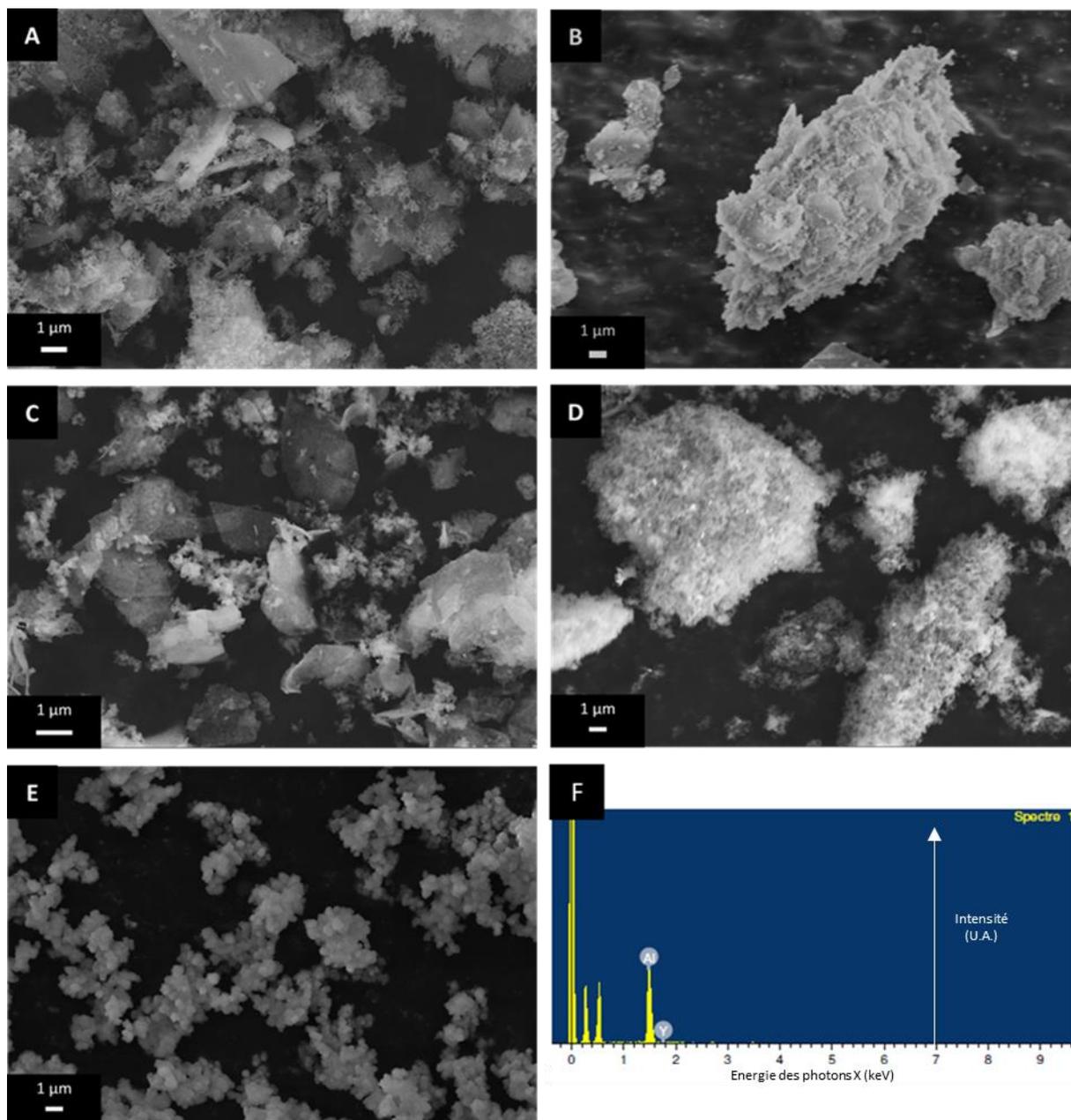


Figure 107 : Micrographies MEB des poudres calcinées en fonction de la concentration en ions métalliques (A = 3,8 mol.L⁻¹, B = 0,57 mol.L⁻¹, C = 0,19 mol.L⁻¹, D = 0,057 mol.L⁻¹, E = 0,0114 mol.L⁻¹) et le spectre EDXS (F) d'un agglomérat de la micrographie E.

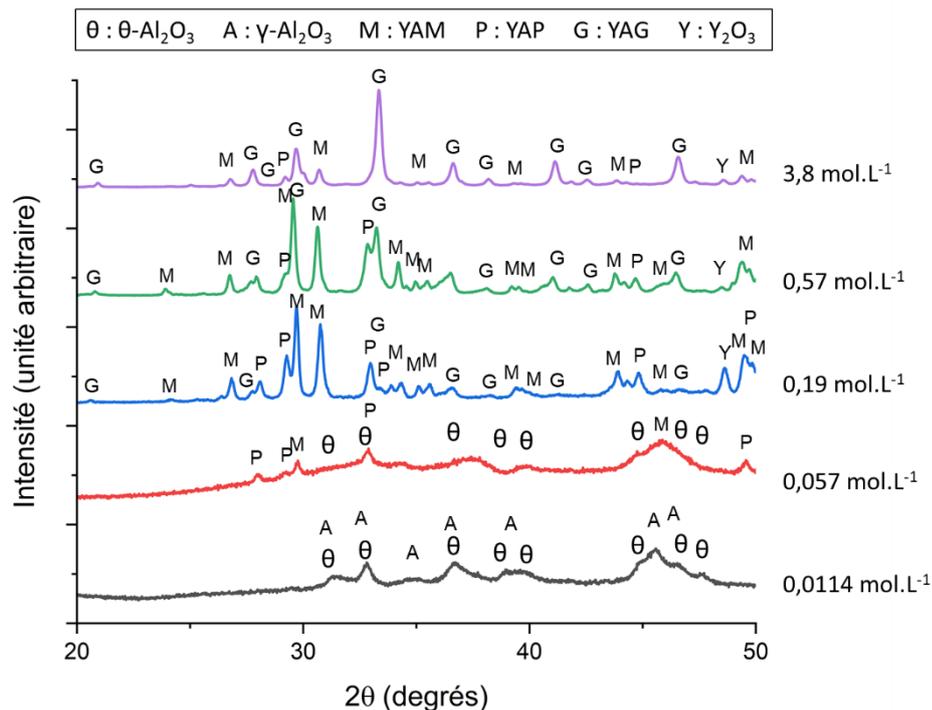


Figure 108 : Diffractogrammes des rayons X des poudres synthétisées avec de l'AHC comme agent précipitant puis calcinées à 1100°C sous air pendant 2 h en fonction de la concentration en sels métalliques.

A basse concentration en ions métalliques (*i.e.* 0,0114 mol.L⁻¹), la concentration en ion yttrium présente dans le milieu réactionnel doit être trop proche de la solubilité de cet ion pour permettre sa précipitation de manière quantitative. Ainsi, seul l'aluminium précipite et conduit à la formation de particules d'alumine de forme sphérique et de petite taille après calcination. Pour des concentrations en ions plus élevées la poudre obtenue est dans tous les cas constituée de particules riches en aluminium (nanoparticules sphériques) ou en yttrium (plaquettes). Il apparaît donc que l'homogénéité chimique de la poudre synthétisée dépend essentiellement de la morphologie des particules issues de la précipitation de l'yttrium (grandes plaquettes) et que la concentration en ions métalliques n'est pas le facteur permettant de contrôler la morphologie et la pureté phasique des poudres.

III.3.2.2. Influence de la nature chimique du contre-ion

Dans ce paragraphe, il est proposé d'étudier l'influence du contre-ion (nitrate, chlorure ou mélange des deux) sur la synthèse de l'yttrine seule, dans le but d'en contrôler la morphologie. Le protocole expérimental utilisé reste identique aux paragraphes précédents à la différence de la composition de la solution en ions métalliques qui reste uniquement constituée de sel d'yttrium de concentration égale à 0,57 mol.L⁻¹.

Le Tableau 12 regroupe les différentes concentrations en contre-ions utilisés. Trois types de sels ont été testés : le nitrate d'yttrium Y(NO₃)₃·6H₂O (99,9%, Acros Organics), le chlorure d'yttrium YCl₃·xH₂O (99,99%, Alfa Aesar) et un mélange des deux. La concentration en sel est de 1,71 mol.L⁻¹ étant donné que la concentration en Y³⁺ est fixée à 0,57 mol.L⁻¹. Le ratio d'eau x du chlorure d'yttrium est variable du fait de sa sensibilité à l'humidité, et a été contrôlé par perte au feu avant chaque précipitation.

Tableau 12 : Composition des sels métalliques utilisés pour la synthèse d'yttrine.

<i>Echantillon</i>	[NO ₃ ⁻]	[Cl ⁻]	[Y ³⁺]
<i>Nitrate</i>	1,71	0	0,57
<i>Mélange</i>	0,855	0,855	0,57
<i>Chlorure</i>	0	1,71	0,57

La Figure 109 présente les micrographies MEB des poudres d'yttrine après calcination à 1100 °C pendant 2 h. Sur l'ensemble des échantillons, des plaquettes très fines (épaisseur proche de 75 nm) et d'une taille proche d'une dizaine de micromètres sont observables. A plus fort grandissement, des nanoparticules de forme isotrope peuvent être aussi détectées, notamment pour le sel de chlorure utilisé seul. Ainsi, les contre-ions testés ne permettent pas de s'affranchir de la précipitation de l'yttrine sous forme de plaquette. Le nitrate d'yttrium sera donc conservé par la suite car l'utilisation de chlorures peut amener un dégagement gazeux corrosif de HCl lors du traitement thermique de calcination et/ou de frittage.

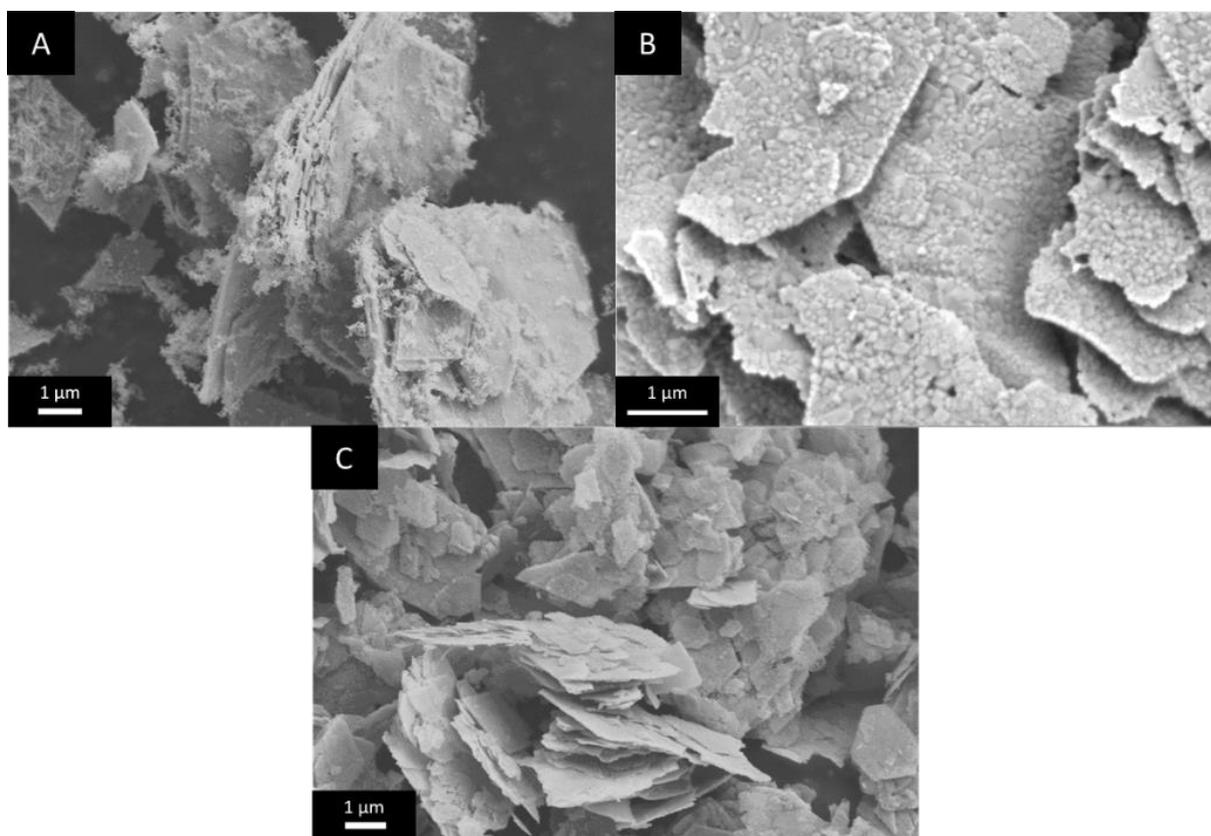


Figure 109 : Micrographies MEB des poudres d'yttrine calcinées à 1100°C pour différentes compositions de sels d'yttrium : chlorure (A), mélange (B) et nitrate (C).

III.3.3. Influence de la température de synthèse

L'AHC est connu pour être relativement instable en solution aqueuse avec une température de décomposition au-dessus de 60°C [213]. Cette instabilité s'accompagne de la production de dioxyde de carbone gazeux. De ce fait, ce paragraphe porte sur l'étude de l'effet de la température du milieu réactionnel sur les caractéristiques des poudres obtenues. La température

du milieu réactionnel a été contrôlée et fixée à 20°C (ambiante) ou 60°C (proche de la décomposition de l’AHC) pendant la précipitation et tout au long du processus de maturation.

Dans un premier temps, des analyses ont visé à étudier l’influence de la température de synthèse sur le rendement de la réaction de précipitation. Le Tableau 13 regroupe la concentration de chaque ion dans les effluents de réaction mesuré par ICP-OES. Le rendement de précipitation de chaque ion et le rapport Y/Al pour chaque température a été calculé à partir de ces données. En augmentant la température à 60°C, la concentration en yttrium dans les effluents augmente, ceci peut être relié à l’augmentation de la solubilité des ions généralement observée avec la température. Pour l’aluminium la concentration dans les effluents chute fortement, ce qui est relativement inattendu. Ce résultat pourrait être lié à la décomposition de l’AHC, qui conduirait à une modification de la concentration en ligands HO⁻ et CO₃²⁻ du fait de la formation de CO_{2(g)}, changeant drastiquement la solubilité de l’aluminium dans le milieu réactionnel en favorisant la formation d’hydroxydes plutôt que de carbonates. Marlot *et al.* ont observé un phénomène similaire dans leur étude [194]. Ces mêmes auteurs ont en effet montré que la diminution du pH favorise la formation d’hydroxydes amenant une diminution de la solubilité de l’aluminium dans le milieu réactionnel. Les analyses menées par la suite permettront d’étayer l’hypothèse formulée dans leur étude.

Tableau 13 : Influence de la température de synthèse sur la composition des effluents de réaction et du rapport Y/Al attendu dans le précipité pour un synthèse de YAG à base d’AHC.

Température de synthèse	[Al ³⁺] dans l’effluent (mg.L ⁻¹)	[Y ³⁺] dans l’effluent (mg.L ⁻¹)	Rendement de la précipitation	Rapport Y/Al dans le précipité	Ecart stœchiométriques (%)
20 °C	28,1 ± 1,4	43,1 ± 2,2	Al : 99,02 ± 0,05 % Y : 99,24 ± 0,03 %	0,6013 ± 0,005	< 0,3
60 °C	2,3 ± 0,2	141 ± 6	Al : 99,92 ± 0,01 % Y : 97,52 ± 0,12 %	0,5856 ± 0,0008	2,4

Les spectres FTIR obtenus pour les précurseurs obtenus avec les deux températures de synthèse (Figure 110) sont globalement similaires. Quelques différences peuvent toutefois être relevées. En particulier, le pic de l’élongation de la fonction carbonate vers 1300 cm⁻¹ (mis en avant par un cercle noir sur la Figure 110), présent pour une synthèse effectuée à 20 °C, qui devient minime dans le cas d’une synthèse à 60 °C. Ce résultat peut s’expliquer par un début de décomposition de l’AHC en solution à 60°C. En effet, la température de décomposition reportée dans la littérature de l’AHC est supérieure à 60°C [213]. Cependant, les pics relatifs aux carbonates étant présents pour le précipité synthétisé à 60°C, cela indique que l’AHC n’est pas entièrement décomposé. Les différences constatées au niveau des concentrations résiduelles en ions métalliques dans les effluents relevées par ICP peuvent donc être expliquées par la modification de la composition de la solution précipitante. Il en résulte une modification de la composition du précipité, qui doit dans ce cas être proche d’un hydroxyde.

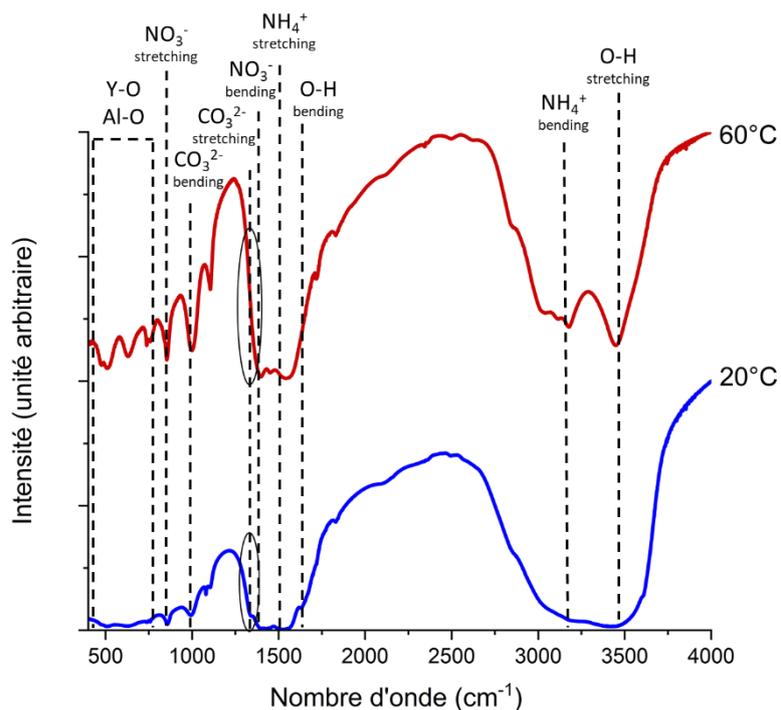


Figure 110 : Spectres FTIR des précipités synthétisés à des températures de 20°C ou 60°C avec de l'AHC comme agent précipitant.

Les précurseurs ont ensuite été calcinés à 1100°C pendant 2 h. La Figure 111 expose les micrographies MET des poudres ainsi obtenues. La poudre synthétisée à 60°C (Figure 111b) est composée de particules de morphologie homogène et sphérique, d'une taille moyenne comprise entre 40 et 80 nm. Ce résultat se démarque nettement de la morphologie hétérogène du précipité obtenu à 20°C comme rappelé à la Figure 111a.

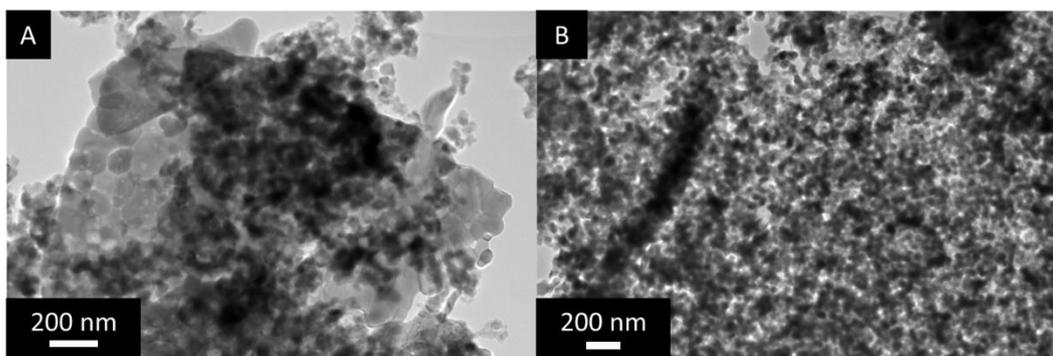


Figure 111 : Micrographies MET des poudres synthétisés à 20 °C (A) et 60 °C (B) avec de l'AHC comme agent précipitant après calcination à 1100°C.

En complément des analyses MET, les diffractogrammes des rayons X présentés à la Figure 112 indiquent qu'après calcination à 1100°C pendant 2 h, la poudre synthétisée à 60°C est composée de YAG pur, contrairement à la poudre obtenue à 20°C qui était polyphasée.

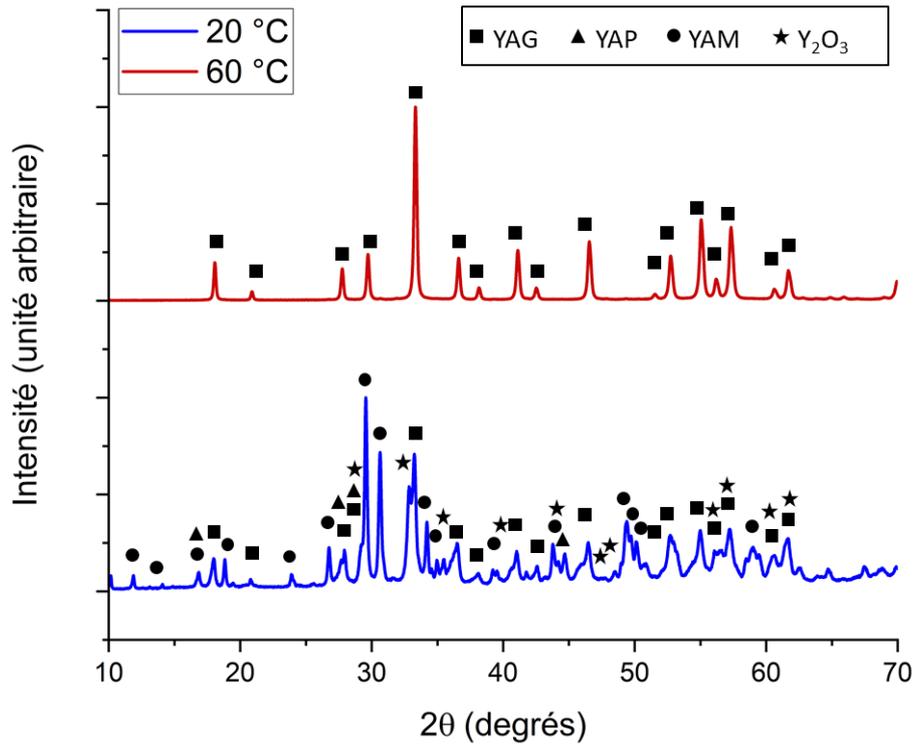


Figure 112 : Diffractogrammes des rayons X des poudres synthétisées à différentes températures avec de l'AHC comme agent précipitant après calcination à 1100°C pendant 2 h.

D'après les analyses ICP présentées au début de ce paragraphe, la présence d'alumine en excès était attendue pour la poudre synthétisée à 60°C. Toutefois, cette phase n'a pas été détectée lors des analyses DRX. Selon les travaux menés par Bonnet *et al.*, il est possible de calculer le pourcentage volumique de Al_2O_3 à partir de la formule suivante [214] :

$$\%_{vol.}(Al_2O_3) = \frac{100}{1 + \frac{2,037}{\left(\frac{3}{5} * \frac{1}{Y} - 1\right)}} \quad \text{Eq.(17)}$$

Le pourcentage en Al_2O_3 dans la poudre a donc pu être estimé à $1,19 \pm 0,06$ %. La faible teneur en alumine ou sa présence sous la forme d'une alumine de transition $\theta-Al_2O_3$, presque indétectable par DRX à cause de sa faible cristallinité, pourrait expliquer l'absence de pic de diffraction caractéristique de l'alumine. Par ailleurs, des études ont montré que ce polymorphe de l'alumine est généralement transformé en $\alpha-Al_2O_3$ vers 1200 °C [192].

III.3.4. Influence de la nature chimique de l'agent précipitant

Au regard des paramètres identifiés dans la bibliographie, une étude a porté spécifiquement sur l'influence de la nature de l'agent précipitant. Trois agents précipitants ont été étudiés dans les conditions préalablement décrites : l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 noté AHC, l'ammoniaque NH_3OH noté AW et l'hydroxyde de tétraméthylammonium $N(CH_3)_4OH$ noté TMAH. Le choix de l'AHC et de l'AW a été effectué au regard de leur emploi dans la bibliographie pour la synthèse de poudres de YAG [88,191,197,215–221]. De son côté, le

TMAH est une base forte réputée efficace pour la synthèse chimique de nanoparticules d'oxyde de fer et, notamment, pour ses propriétés d'inhibiteur de croissance et d'agrégation des nanoparticules [222,223]. Il sera donc intéressant d'étudier ses effets sur la synthèse du YAG et de les comparer aux résultats obtenus avec l'AHC ou l'AW.

III.3.4.1. Etude du processus de précipitation

Contrairement à l'AHC, le pH obtenu en fin de synthèse avec les agents précipitants AW et TMAH est supérieur à 9 avec des volumes, températures et concentrations identiques. Le protocole de précipitation a ainsi été adapté afin d'obtenir un pH égal à 9 à l'issue de la précipitation pour ces deux agents précipitants (présentés en Annexe IV.4). Ainsi, pour les synthèses effectuées avec ces deux agents précipitants, aucun réajustement du pH au cours de la précipitation (avec de l'ammoniaque pour l'AHC) n'est nécessaire. Dans le cas de l'AW, 30 mL d'agent précipitant sont nécessaires contre 33 mL pour le TMAH. Les étapes ultérieures du protocole de synthèse restent cependant identiques.

A l'issue de la précipitation, les effluents de réaction ont été récupérés et analysés par ICP-OES afin de déterminer la solubilité des ions Y^{3+} et Al^{3+} dans le milieu. Les résultats exposés dans le Tableau 14 montrent bien l'effet de l'agent précipitant sur la quantité d'ions résiduels en solution. Pour l'AW, la quantité d'ions Y^{3+} résiduels est supérieure à celle de l' Al^{3+} . Le ratio Y/Al de la poudre synthétisée avec l'AW est très proche de 0,6 avec une déviation égale à 0,2%, ce qui reste compatible avec l'obtention d'une poudre monophasée après traitement thermique. Dans le cas du TMAH et de l'AHC, c'est l'aluminium qui est prépondérant dans les effluents avec une déviation à la stœchiométrie respectivement égale à 5,1 % et à 0,3 %. Des phases riches en yttrium (YAM, YAP, Y_2O_3) sont donc attendues dans ces poudres après calcination.

Tableau 14 : Concentrations en Al^{3+} et Y^{3+} dans les effluents, le rendement de la précipitation et le rapport Y/Al correspondant pour chaque agent précipitant.

Agent précipitant	[Al^{3+}] dans l'effluent (mg.L ⁻¹)	[Y^{3+}] dans l'effluent (mg.L ⁻¹)	Rendement de la précipitation	Rapport Y/Al dans le précipité	Ecart stœchiométrique (%)
AHC	28,1 ± 1,4	43,1 ± 2,2	Al : 99,02 ± 0,05% Y : 99,24 ± 0,03%	0,6013 ± 0,005	<0,3
AW	59,9 ± 3,0	129 ± 6,4	Al : 98,96 ± 0,05% Y : 98,86 ± 0,05 %	0,5994 ± 0,0007	<0,2
TMAH	294 ± 15	28,4 ± 1,4	Al : 94,90 ± 0,26% Y : 99,75 ± 0,01 %	0,6307 ± 0,0018	5,1

La Figure 113 expose les spectres infrarouges des précipités obtenus après séchage. Les larges bandes d'absorption observées à environ 3450 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} sont analogues à l'étirement et à la flexion des groupes O-H en mode vibratoire. Les bandes dans la plage de 1400 à 1350 cm^{-1} et de 850 à 800 cm^{-1} peuvent être attribuées au groupe nitrate. Le pic présent à 860 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} chez le précipité synthétisé à partir de l'AHC est représentatif du groupement CO_3^- . Les bandes à 450 cm^{-1} et à 800 cm^{-1} peuvent être associées respectivement aux liaisons Al-OH et Y-OH. Ainsi, les résultats obtenus pour l'AW et le TMAH indiquent que le précipité est composé d'hydroxydes et contient aussi des groupements nitrates. Ce résultat est similaire

à l'étude de Su *et al.* [224] menée avec de l'AW qui indique que le précurseur devrait présenter la formule chimique suivante : $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0.3[\text{Y}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. Cette composition est probablement similaire avec le TMAH.

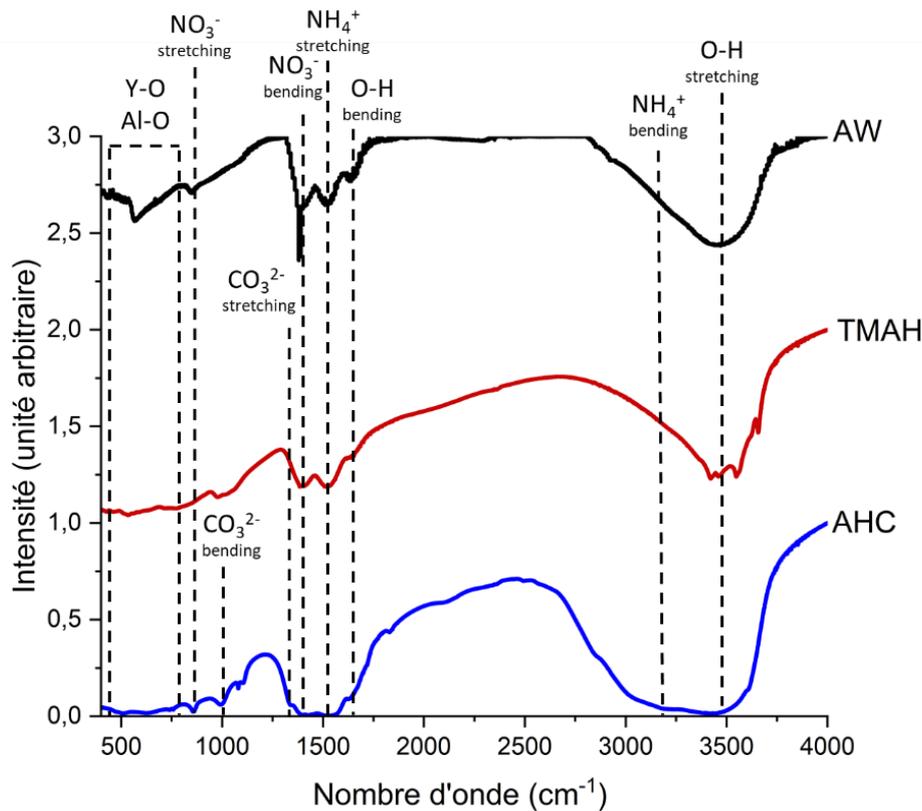


Figure 113 : Spectres FTIR des précurseurs séchés en fonction de la nature chimique de l'agent précipitant.

Des analyses structurales complémentaires par MET ont été menées sur les précipités séchés. Les clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) indiquent que les précurseurs se présentent tous sous un état amorphe indépendamment de l'agent précipitant utilisé. L'AW et le TMAH permettent la synthèse de particules isotropes avec une taille moyenne d'environ 20 nm. Ces observations indiquent donc que la morphologie des précurseurs obtenus dépend principalement de la composition de l'agent précipitant. Plus particulièrement, un agent précipitant favorisant la formation de carbonates (l'AHC) induit la formation de plaquettes tel qu'observé pour l'yttrine seule dans le paragraphe III.3.2.2. Les autres particules, de morphologie isotrope et présentes sous la forme d'agglomérats peu denses, correspondent aux composés identifiés auparavant à savoir $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0.3[\text{Y}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ pour l'AW et le TMAH et très probablement $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ pour l'AHC. Ces résultats permettent de souligner l'importance de la composition de l'agent précipitant vis-à-vis non seulement de la morphologie du précipité, mais aussi de son homogénéité chimique. Ainsi, les précipités exempts de carbonates (cas de l'AW et du TMAH) se présentent sous la forme de particules plus fines, de taille plus homogène, ce qui semble indiquer une plus grande homogénéité chimique. Ce point restera tout de même à confirmer lors de l'analyse de la poudre calcinée dans le paragraphe suivant.

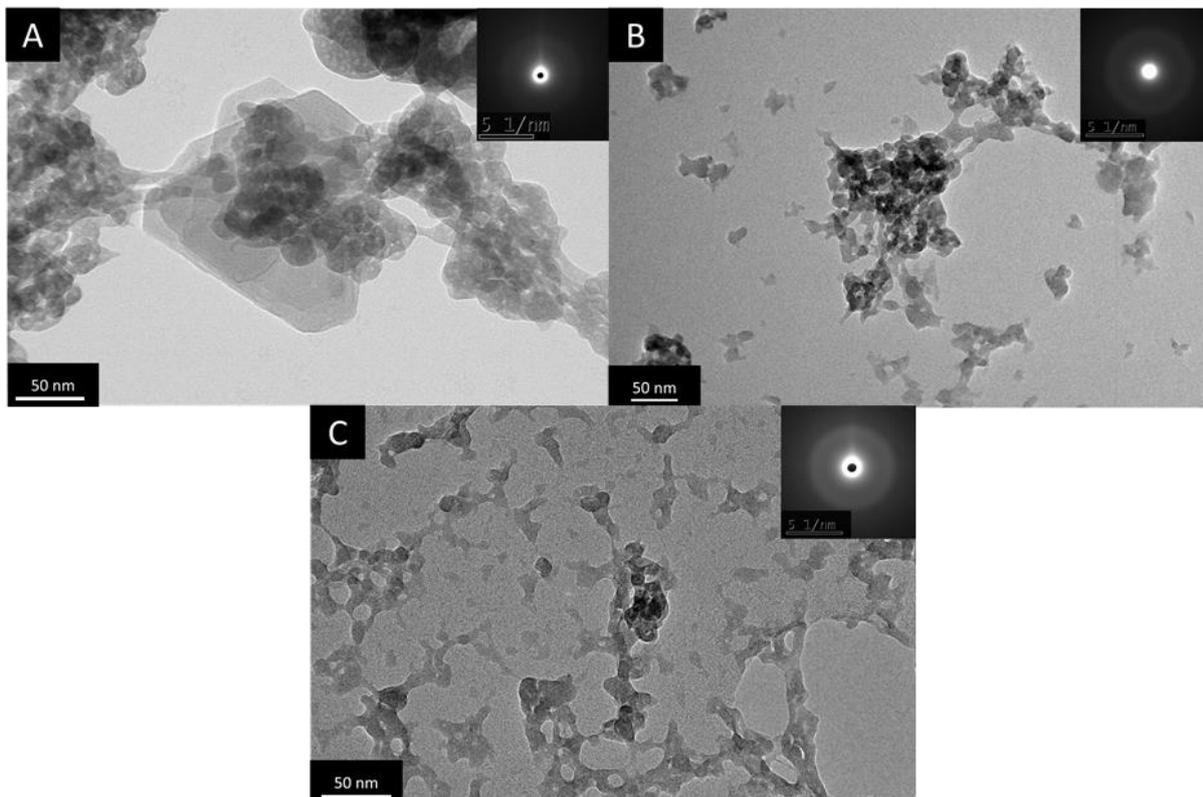


Figure 114 : Micrographies MET et clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée correspondant (en insert) des précurseurs en fonction de l'agent précipitant utilisé (A=AHC, B=AW, C=TMAH).

III.3.4.2. Etude de la calcination des précurseurs

Après séchage, une analyse des précipités par ATD/ATG sous air avec une vitesse de chauffage de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ a été réalisée afin d'étudier leur conversion en poudre d'oxyde, et de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour l'AHC. Les thermogrammes ATD réalisés sur les précipités en fonction des différents agents précipitants utilisés sont présentés à la Figure 115. La large bande indexée par un « a » correspond à la réaction endothermique d'élimination de l'eau. Li *et al.* [192], lors d'une étude détaillée du processus de cristallisation de précipités similaires, ont relevé d'une part, la présence d'un pic exothermique à 930 °C (noté « c ») qui serait dû à la cristallisation du YAP et, d'autre part, l'existence d'un pic exothermique vers 1020 °C (noté « d ») qui correspondrait à la réaction entre le YAP et l'alumine résiduelle, probablement sous sa variété allotropique $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, pour former la phase YAG.

La Figure 116 présente les résultats de l'analyse ATG des précipités en fonction des différents agents précipitants utilisés. Dans la plage de température de 20 °C à 200 °C , la forte perte de masse (environ 25 %), associée à un pic endothermique large (a), peut être attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée (environ 15 % de la masse) et des nitrates (environ 9 % de la masse). A 500 °C , la faible perte de masse (5 %) notée (b) sur la Figure 116, associée à un léger pic endothermique noté (b) sur la Figure 115, pourrait être attribuée au départ des hydroxydes résiduels. A ce stade, il devient possible de justifier de l'emploi d'une température de calcination de 1100 °C , pour laquelle la majorité des composés volatils ont été éliminés de la poudre.

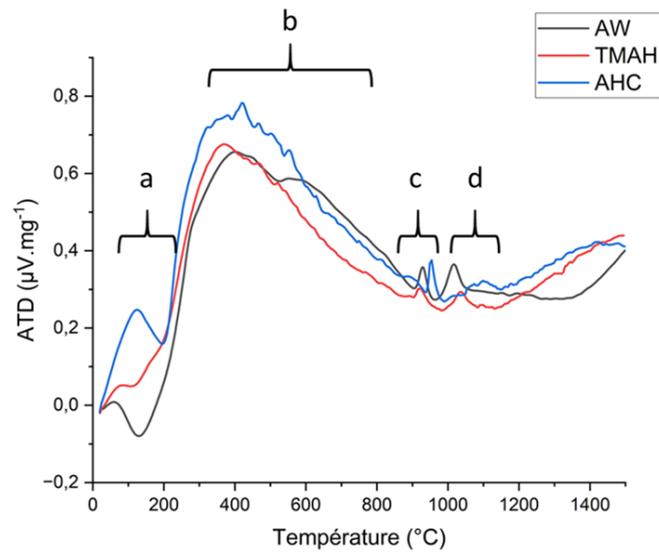


Figure 115 : Analyses ATD des précipités en fonction de la nature de l'agent précipitant.

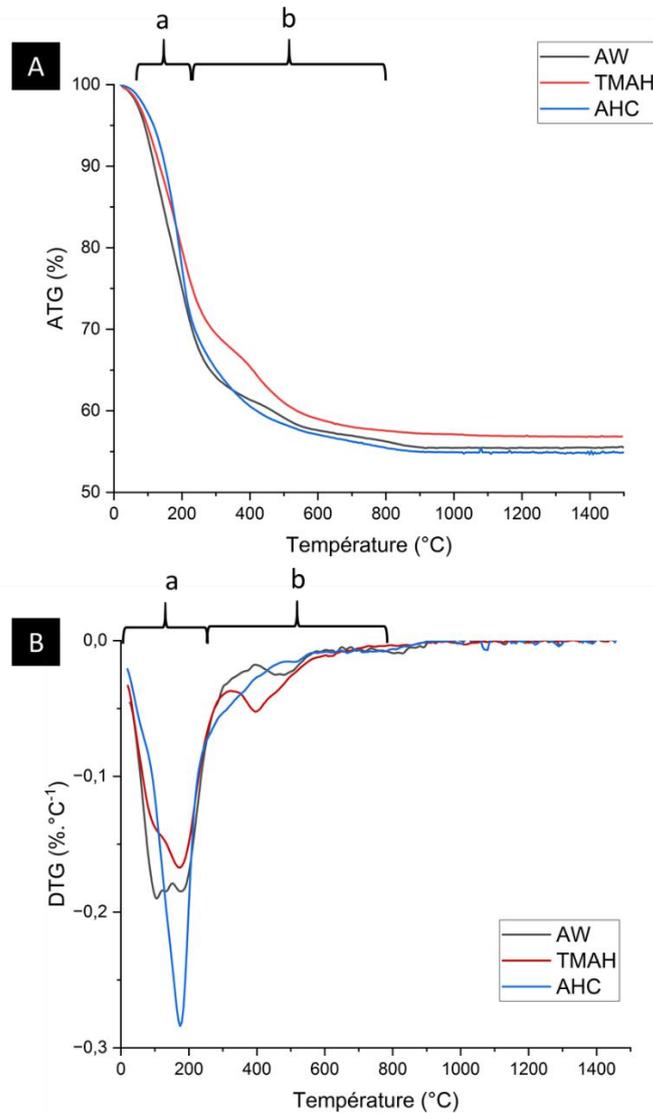


Figure 116 : Analyses ATG (A) et DTG (B) sous air des précipités en fonction de l'agent précipitant.

Après calcination à 1100 °C pendant 2 h, les poudres ont été analysées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont exposés en Figure 117. Pour l'échantillon obtenu avec l'AW, seule la phase YAG est indexée, aucune autre phase n'est détectée. Pour le TMAH, la phase majoritaire obtenue est le YAM avec des phases secondaires de Y₂O₃ et de YAG. Ce résultat est en accord avec le rapport Y/Al égale à 0,6307 indiquant un fort excès en yttrium dans la poudre. Ainsi, les analyses par DRX confirment la réactivité différente des précipités en fonction de l'agent précipitant utilisé. Cette réactivité dépend du rapport Y/Al comme exposé ici, mais aussi probablement de l'homogénéité du précipité et de la taille de ses particules comme il sera exposé ci-après.

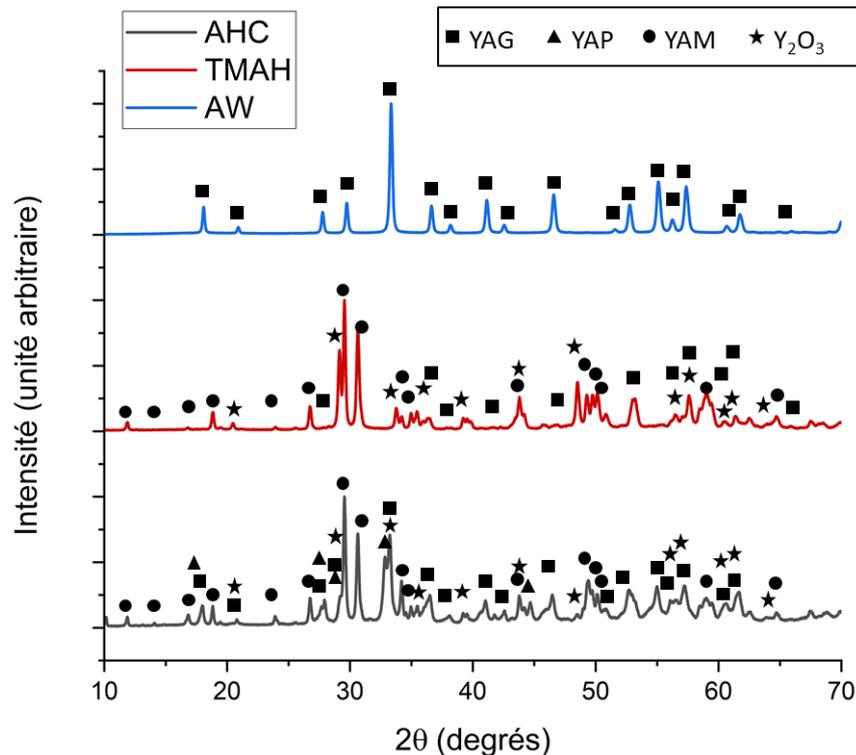


Figure 117 : Diffractogrammes des rayons X des poudres calcinées à 1100°C en fonction de l'agent précipitant utilisé à 20 °C.

Les poudres calcinées ont été par la suite observées par MET. Les micrographies correspondantes sont exposées en Figure 118. La poudre obtenue avec l'AW (Figure 118A) est constituée de nanoparticules sphériques agrégées d'une taille de 20-30 nm. Par ailleurs, le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) révèle la coexistence de phases cristallisées (tâches de diffraction) et amorphes (cercles continus diffus). Sur la base de ces observations, on relève que l'échantillon obtenu avec l'AHC (Figure 118B) est composé de particule cristallisée comme en atteste le cliché de diffraction électronique. Aucune phase amorphe n'est détectée dans ce cas. Différentes morphologies de particules sont observées : les premières présentent une morphologie sphérique (40-60 nm) et conduisent à des agglomérats peu denses ; les secondes forment des agrégats présentant une morphologie de plaquettes d'une taille micrométrique, constituées de grains d'une taille de 80-100 nm. L'échantillon obtenu avec le TMAH (Figure 118C) est constitué de nanoparticules sphériques bien cristallisées et de plus grande taille (80-100 nm). La Figure 119 présente une indexation du cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) de la poudre obtenue avec l'AW. Les cercles continus

diffus peuvent être associés à la phase θ - Al_2O_3 . En particulier ces cercles correspondent aux cercles de deuxième et troisième intensité de diffraction maximale. Le cercle d'intensité maximale de la phase θ - Al_2O_3 ayant un diamètre confondu avec la phase YAG ne permet pas sa différenciation. Les observations réalisées au MET sont donc en accord avec les analyses par diffraction des rayons X, et apportent de plus une preuve de la présence d'alumine résiduelle sous la forme θ - Al_2O_3 .

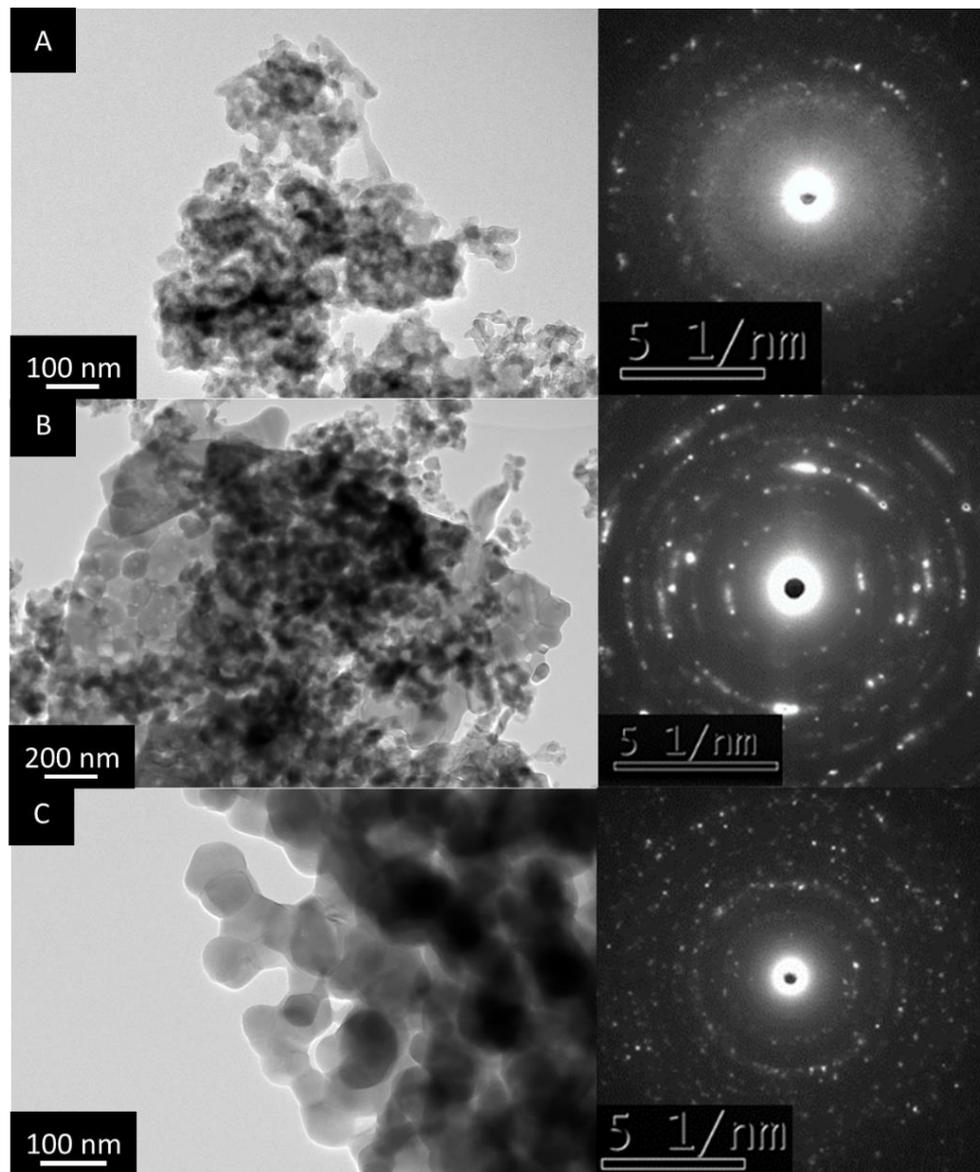


Figure 118 : Micrographies MET et clichés de diffractions électroniques (en insert) des poudres calcinées en fonction de l'agent précipitant : AW (A), AHC (B) et TMAH (C).

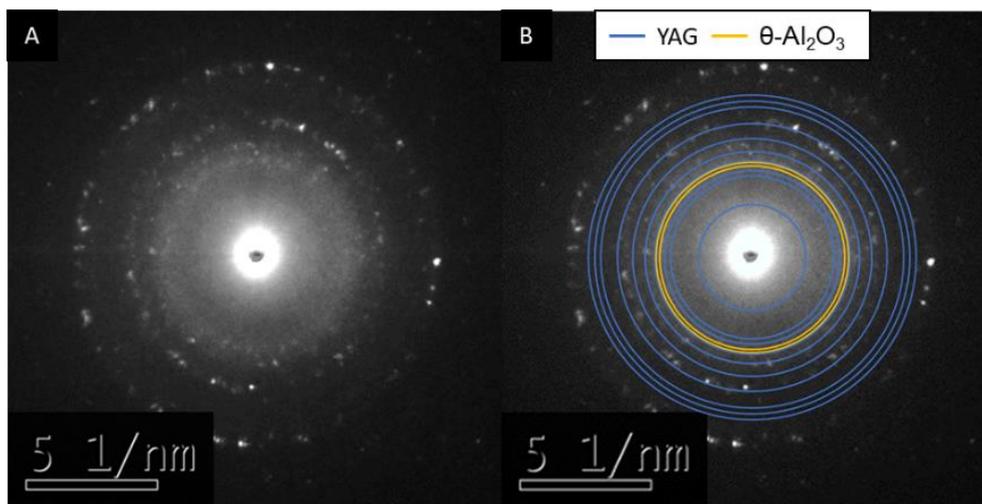


Figure 119 : Clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) (A) et son indexation (B) pour une poudre calcinée et synthétisée avec de l'ammoniaque comme agent précipitant.

Au final, les caractéristiques structurales et morphologiques des poudres obtenues après calcination ont été résumées dans le Tableau 15. Des mesures de surface spécifique par la méthode BET (S_{BET}) ont été effectuées afin d'estimer la taille moyenne des particules en considérant des particules individuelles, sphériques et de même taille. Ces valeurs concordent bien avec la taille des particules déterminée par MET à la Figure 118 pour les poudres synthétisées à l'aide de l'AHC. La taille des particules observée pour l'échantillon AW par MET est significativement inférieure à la valeur calculée (c'est-à-dire 20-30 nm par MET par rapport à 66 nm par S_{BET}). Cet écart s'explique par une forte agglomération des particules de poudre, comme en témoigne la micrographie MET. Dans le cas du TMAH, la taille des particules calculée est en bon accord avec la taille des particules observée par MET.

Tableau 15 : Caractéristiques structurales et morphologiques des poudres après calcination en fonction de l'agent précipitant.

Echantillon	Phases observées par DRX à 1100°C	Surface spécifique BET (S_{BET}) ($m^2.g^{-1}$)	Taille de particule calculée par BET (nm)	Taille de particule observées par MET (nm)
AW	YAG	20,0	66	20-30
AHC	YAG (YAP, YAM, Y_2O_3)	17,2	76	40-60
TMAH	YAM (YAG Y_2O_3)	6,2	210	80-100

L'étude paramétrique effectuée sur les conditions de synthèse du YAG ont permis de déterminer les conditions optimales pour l'obtention d'une nanopoudre de YAG sans phase secondaire à savoir : une concentration en ions métalliques de $0,57 mol.L^{-1}$, l'utilisation de nitrate comme précurseur et d'ammoniaque comme agent précipitant à $20^\circ C$. À notre connaissance, les travaux précédents sur la synthèse de YAG n'ont pas abordé le rôle de l'atmosphère de calcination sur la cristallisation du précipité. Par conséquent, ce point constitue le sujet d'étude du prochain paragraphe.

III.3.5. Influence de l'humidité sur la calcination des précurseurs

Dans ce paragraphe, un précipité de YAG obtenu à l'aide d'AHC comme agent précipitant a été calciné à 1100°C dans un four tubulaire sous air sec afin d'étudier l'influence de l'humidité sur la réactivité de la poudre en température. La Figure 120 regroupe les micrographies MET et MEB de la poudre calcinée à 1100°C sous air ambiant (environ 80 % d'humidité) et air sec. Les micrographies ne révèlent pas de grande différence au niveau de la morphologie des particules de la poudre. Les deux principales familles de particules (sphères et plaquettes) sont retrouvées indépendamment de l'atmosphère de calcination.

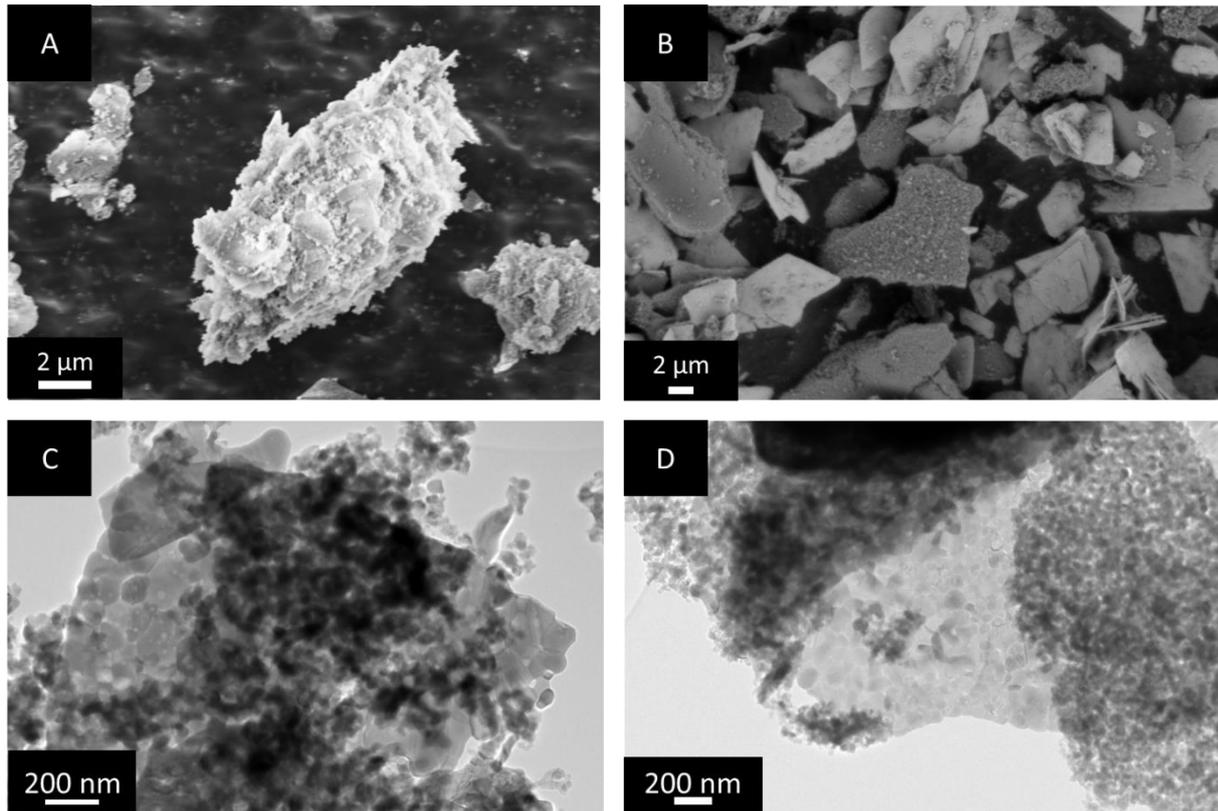


Figure 120 : Micrographies MEB et MET des poudres de YAG calcinées à 1100°C sous : (A : MEB ; C : MET) air ambiant et (B : MEB ; D : MET) air sec.

Les diffractogrammes des rayons X des différentes poudres sont exposés à la Figure 121. Après traitement thermique à 1100 °C sous air sec, on peut relever que la phase YAG n'a pas été formée, contrairement à un traitement sous air ambiant. De plus, la phase θ -Al₂O₃ est identifiable par DRX dans ce cas. Ces résultats montrent clairement que l'humidité joue un rôle primordial sur la réactivité en température du précurseur et au final sur la formation de la phase YAG.

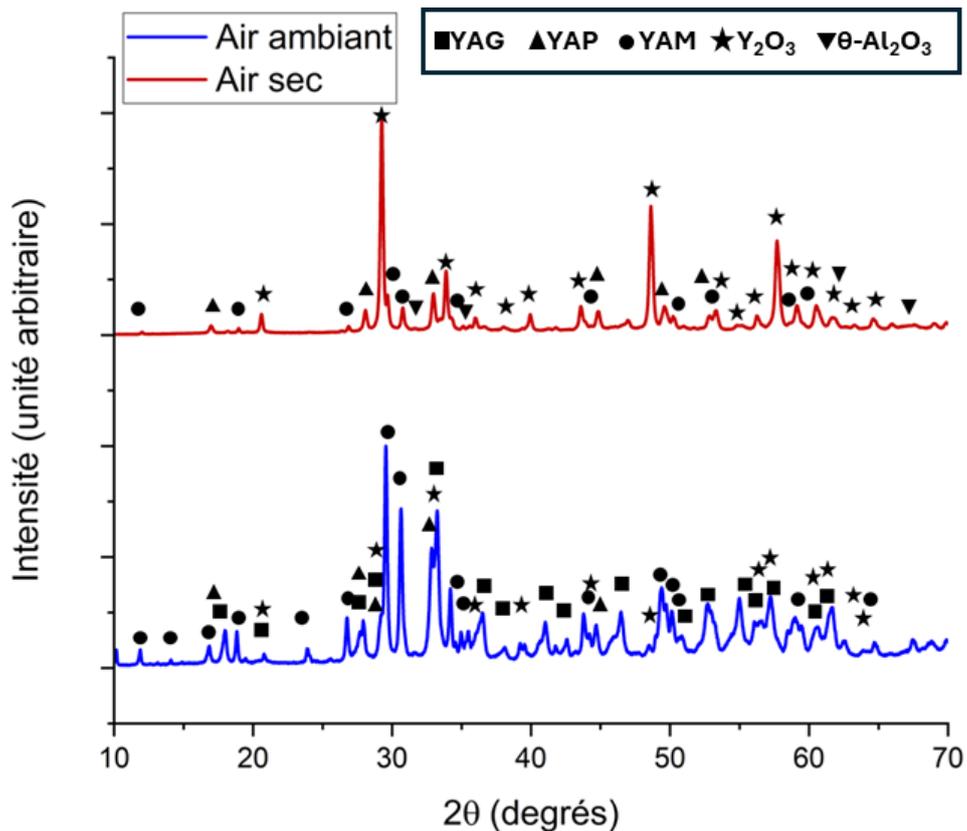


Figure 121 : Diffractogrammes des rayons X des poudres synthétisées avec l’AHC et calcinées à 1100°C en fonction de l’atmosphère utilisée.

Dans le cas présent, on peut supposer que la conversion du précurseur en YAG se produit en plusieurs étapes, incluant tout d’abord la formation d’une alumine de transition $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, puis d’alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette transition de phase $\theta \rightarrow \alpha$ est sensible à la composition de l’atmosphère et, en particulier, à l’humidité qui la favorise, comme le souligne les travaux de Rinaldi *et al.* [225]. Ainsi, en l’absence d’humidité, elle se produirait à une température plus haute, dans notre cas proche de 1200°C. L’inhibition de la formation de la phase YAG à 1100°C sous air sec pourrait alors s’expliquer par une réactivité moindre des précurseurs en présence de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. De plus, d’après les travaux de Angle *et al.* [226] portant sur la formation de NiAl_2O_4 par réaction en phase solide à partir d’alumine, l’incorporation de groupes hydroxyles provenant de la vapeur d’eau à des températures élevées semble améliorer la diffusion aux joints de grains de l’alumine. Ainsi, dans le cas d’un air sec, l’absence ou la réduction de la concentration en hydroxyles à haute température limiterait la diffusion de l’alumine et, par conséquent, la formation de la phase YAG.

En conclusion, une atmosphère humide ($\text{RH} > 80\%$) constituerait donc un paramètre déterminant pour favoriser la cristallisation de la phase YAG. Le traitement thermique de calcination devrait donc s’effectuer avec un contrôle de l’humidité pour assurer une bonne réactivité des précurseurs et répétabilité des essais de synthèse d’une poudre de YAG.

III.3.6. Conclusions sur la coprécipitation en réacteur batch

L’influence de la concentration en précurseurs et de leur nature a été dans un premier temps étudié. L’augmentation de la concentration mène à une agglomération des particules, et sa

diminution conduit à un écart du rapport Y/Al par rapport à la valeur souhaitée (0,6). Plus exactement, cette divergence conduit à des valeurs plus faibles du rapport ce qui traduit au final par une surstoéchiométrie significative en alumine. Dans un deuxième temps, la modification de l'anion du précurseur (chlorure ou nitrate) n'a pas d'influence significative sur la morphologie des poudres obtenues, qui restent sous la forme de plaquettes en présence d'AHC.

Par ailleurs, bien que l'impact de la température de synthèse ait été étudié par Palmero *et al.*, aucune mention n'est faite quant à l'utilisation de l'AHC à une température proche de sa décomposition. Ainsi, il a été montré que l'augmentation de la température de synthèse en présence d'AHC peut conduire à un appauvrissement du milieu réactionnel en ions carbonates du fait de la décomposition de l'AHC en $\text{CO}_{2(g)}$. Ces conditions favorisent la précipitation de l'ion aluminium au contraire de celle de l'ion yttrium, conduisant à un précipité non-stœchiométrique. Toutefois, la morphologie des précipités obtenus dans ce cas est bien plus homogène avec la formation pour les deux ions de particules isotropes de faible taille.

En conséquence, la précipitation a été étudiée avec deux agents précipitants ne contenant pas de carbonates, l'AW et le TMAH. Bien que le TMAH soit couramment utilisé pour la synthèse en voie liquide d'autres composés, celui-ci conduit à la formation de particules de plus grande taille, ce qui limite la formation de la phase YAG lors de la calcination. Au contraire, l'AW conduit à la formation de particules fines et de taille homogène, ce qui a permis l'obtention de nanoparticules de YAG pur après traitement thermique.

Enfin, l'influence de l'humidité lors du traitement de calcination sur la formation du YAG a été examiné. Cette analyse a révélé que l'humidité favorise la formation à basse température du YAG ou plutôt que l'absence d'humidité inhibe fortement sa formation. Ce paramètre, jamais abordé dans la bibliographie, devrait être sujet d'une étude plus poussée au vu de son impact sur la réactivité des précipités lors de la calcination.

Sur la base de ces résultats, le paragraphe suivant portera sur l'étude de la synthèse du YAG en réacteur piston, en conservant les paramètres optimisés de la synthèse en batch. Les résultats obtenus seront comparés entre les deux réacteurs, notamment la morphologie, la composition et la structure des poudres obtenues avant et après traitement thermique.

III.4. Synthèse du YAG avec un réacteur piston

III.4.1. Mode opératoire

Comme exposé dans le paragraphe III.2.3.2, l'utilisation d'un réacteur de type piston permet d'améliorer les échanges de chaleur et de matière au sein du milieu réactionnel. L'impact d'une telle modification a été étudié sur la coprécipitation du YAG, notamment au regard de l'homogénéité chimique et de la morphologie du précipité obtenu.

La Figure 122 présente le schéma du montage du réacteur piston utilisé dans le cadre de cette étude. Le débit des pompes a été réglé de sorte que le milieu réactionnel à la sortie du micro-mixeur (connecteur en T) présente un pH égal à 9 (détermination des débits en Annexe IV.3). Les solutions de départ ont été préparées de la même manière que pour une synthèse par réacteur « batch ». Un précurseur nitrate de concentration $0,57 \text{ mol.L}^{-1}$ et l'ammoniaque (35%, Alfa aesar) ont été choisis pour cette étude. Avec ce type de réacteur, le mélange des deux solutions

se fait rapidement et en totalité à l'intérieur du connecteur en forme de T contrairement au réacteur batch où le mélange est effectué goutte-à-goutte.

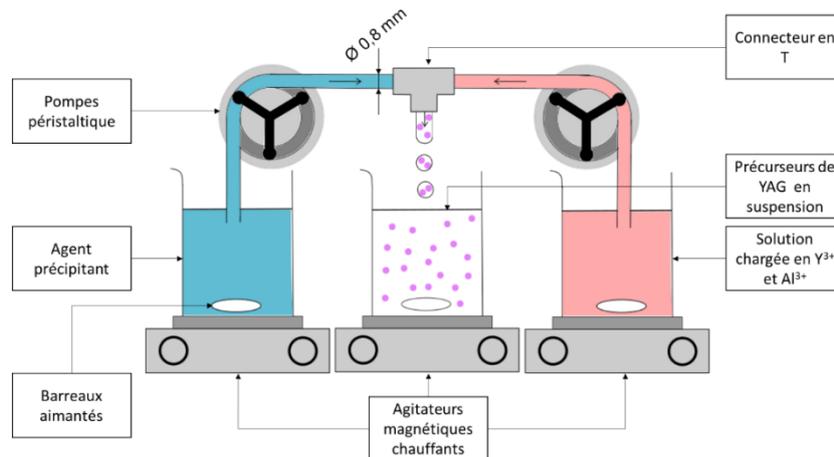


Figure 122 : Schéma du montage de coprécipitation par réacteur dit « piston ».

Afin de mettre en évidence les différences entre les conditions de synthèse pour les deux types de réacteur, l'évolution du pH a été mesurée et exposée en Figure 123. Dans le cas du réacteur piston, le pH atteint une valeur de 9 presque instantanément à la sortie du connecteur en forme de T. Dans le cas du réacteur « batch », le pH décroît lentement de 11,8 à 9 en une douzaine de minutes, ce qui correspond au temps nécessaire pour verser la totalité de la solution de nitrate dans le milieu réactionnel. Par la suite, les caractéristiques physico-chimiques des poudres obtenues (précurseurs et poudres calcinées) seront étudiées notamment au regard de cette évolution radicalement du pH au cours du processus de synthèse.

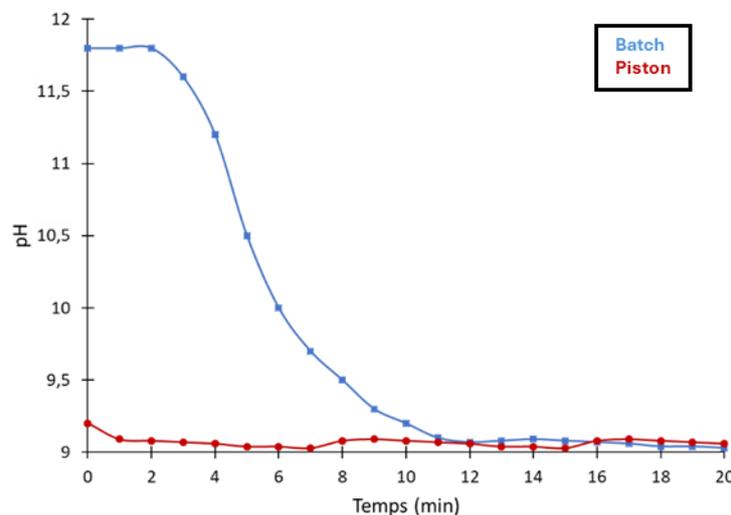


Figure 123 : Evolution du pH au cours de la précipitation en fonction du type de réacteur (« Batch » ou « piston »).

III.4.2. Caractérisations physico-chimiques des précipités

Dans un premier temps les effluents de la réaction de précipitation ont été récupérés afin de déterminer la concentration en Al^{3+} et Y^{3+} résiduels par ICP-OES. Ces concentrations

permettent d'estimer par la suite le ratio Y/Al de chaque précipité. Le Tableau 16 récapitule les résultats obtenus.

Tableau 16 : Concentration en Y et Al dans les effluents, rendement de précipitation et ratio Y/Al attendu dans le précipité pour le réacteur batch à 20°C et piston à 20°C et 60°C.

Type de réacteur	Température (°C)	[Al ³⁺] dans les effluents (mg.L ⁻¹)	[Y ³⁺] dans les effluents (mg.L ⁻¹)	Rendement	Ratio Y/Al	Ecart stœchiométrique (%)
Batch	20	59,9 ± 3,0	129,0 ± 6,4	Al : 98,96 ± 0,05 % Y : 98,86 ± 0,05 %	0,5994 ± 0,0007	<0,2
Piston	20	4,6 ± 0,2	0,23 ± 0,01	Al : 99,92 ± 0,01 % Y : 99,99 ± 0,01 %	0,6004 ± 0,0001	<0,1
Piston	60	25,7 ± 1,3	2,4 ± 0,1	Al : 99,55 ± 0,03 % Y : 99,97 ± 0,01 %	0,6025 ± 0,0002	<0,4

Le type de réacteur a un effet notable sur la quantité d'ions yttrium et aluminium qui précipitent lors de la synthèse. Pour le réacteur batch, une quantité non négligeable (de l'ordre de 1%) d'ions Al³⁺ et Y³⁺ reste en solution, comme précisé dans la partie III.3.4.1. En revanche, pour le réacteur piston, le rendement est très proche de 100 % pour l'yttrium et l'aluminium (résidus en solution < 0,1 %). Cette différence peut s'expliquer par le mélange des deux solutions, qui se fait rapidement à l'intérieur du connecteur en forme de T.

Comme pour un réacteur batch, l'augmentation de la température provoque une augmentation de la quantité d'yttrium et d'aluminium dissouts dans l'effluent et donc une diminution du rendement de précipitation. De plus, l'écart entre les solubilités s'en retrouve augmenté amenant un léger écart sur le ratio Y/Al.

La composition des précipités formés pour des synthèses menées respectivement avec le réacteur batch et piston à 20°C et 60°C a été analysée par FTIR (Figure 124). Les larges bandes d'absorption observées à environ 3450 cm⁻¹ et 1700 cm⁻¹ peuvent être attribuées à l'étirement et à la flexion des groupes O-H en mode vibratoire. Les bandes dans la plage de 1400 à 1350 cm⁻¹ et de 850 à 800 cm⁻¹ peuvent être associées aux groupes nitrate. Les bandes de 450 cm⁻¹ à 800 cm⁻¹ peuvent être associées aux liaisons Al-OH et Y-OH. Ces bandes sont présentes dans tous les échantillons, ce qui signifie que des hydroxydes métalliques se forment quelles que soient les conditions expérimentales. Aucune différence notable n'est observée pour ces différences conditions de synthèse, la composition générale du précipité devrait donc être proche de Al(OH)₃•0.3[Y₂(OH)₅(NO₃)_x•nH₂O].

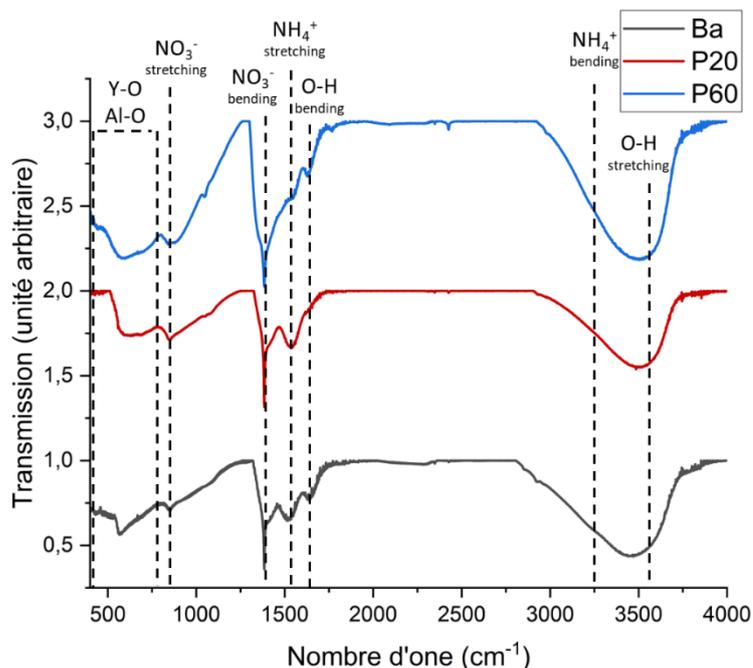


Figure 124 : Spectres FTIR des différents précurseurs après séchage pour les différents types de réacteurs.

Le précipité a ensuite été analysé par microscopie électronique en transmission. Les micrographies ainsi obtenues sont présentées en Figure 125. Les précipités sont composés de nanoparticules amorphes, comme le montrent les clichés de diffraction électronique. Le précipité P20 présente une taille moyenne de particules plus fine et une distribution granulométrique qui semble plus resserrée que le précipité Ba. Le précipité P60 montre une taille moyenne de particules plus grande que celle de P20. Cette augmentation peut s'expliquer par le fait que la croissance en solution est une fonction croissante de la température.

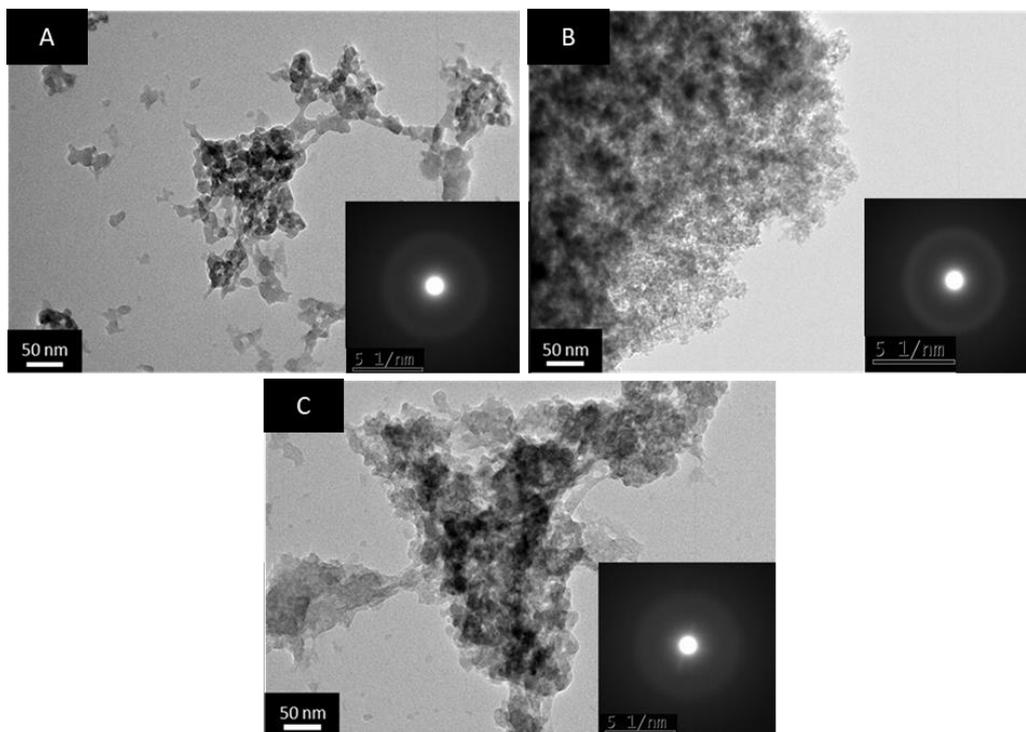


Figure 125 : Micrographies MET et clichés de diffraction électronique associés pour différents précurseurs séchés : Batch (A), piston à 20 °C (B) et 60 °C (C).

III.4.3. Comportement thermique des précurseurs

Les analyses couplées ATD/ATG sous air des précipités Ba, P20 et P60 sont présentées à la Figure 126. Dans la plage de température 20-200°C, l'importante perte de masse (environ 25 %), associée à un pic endothermique large, peut être attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée (environ 15 % de la masse) et des nitrates (environ 9 % de la masse). Vers 500°C, une faible perte de masse (5 %) est associée à un léger pic endothermique et pourrait être attribuée au départ des hydroxydes résiduels. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, le pic exothermique à 930°C est dû à la cristallisation de la phase YAP, et le pic exothermique observé vers 1020°C correspond à la réaction entre le YAP et la θ -Al₂O₃ pour former la phase YAG.

Il est à noter ici que les intensités des deux pics c) et d) sont similaires pour Ba et P20. Ce polymorphe de l'alumine de transition est généralement transformé en α -Al₂O₃ vers environ 1200°C [227]. Cette transformation pourrait être liée aux pics diffus observés autour de 1200°C sur le thermogramme ATD pour les deux échantillons. Par conséquent, la transformation du précipité en phase YAG ne devrait être que partiellement achevée jusqu'à 1300°C. Contrairement aux autres échantillons, l'échantillon P60 présente un seul pic exothermique intense à 935°C. Ce pic, dont la présence est remarquable, a été attribué à la cristallisation du YAG sans phase intermédiaire.

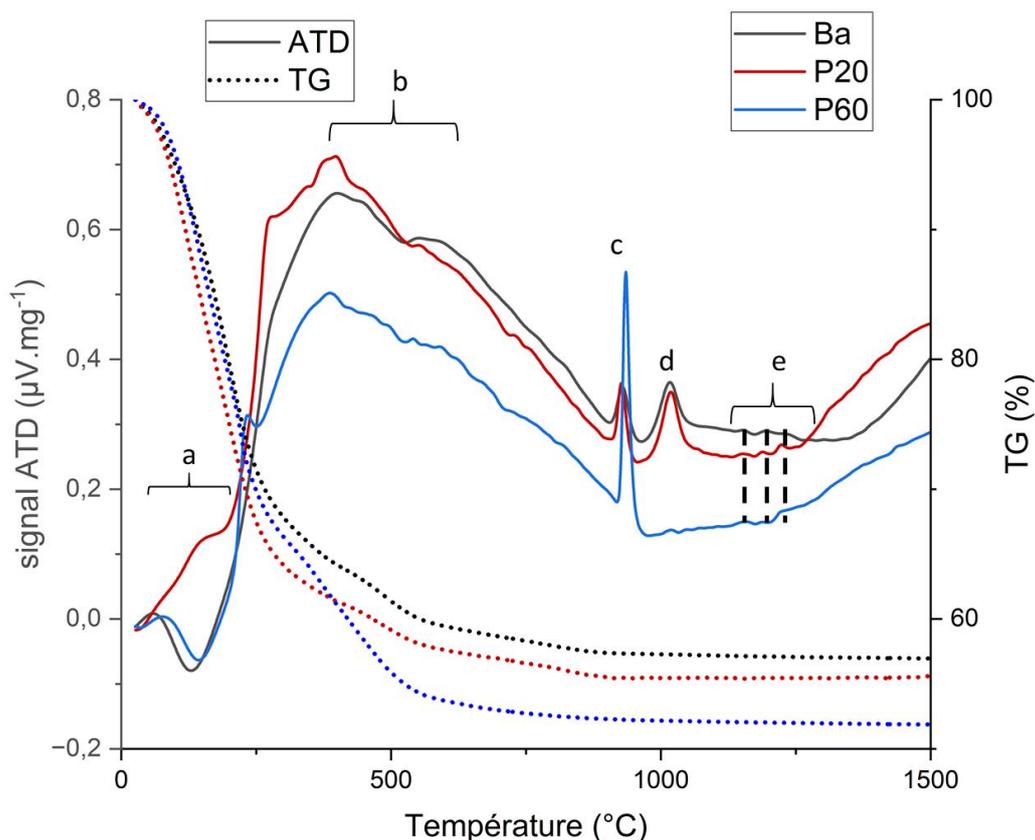


Figure 126 : Analyses couplées ATD/ATG sous air des précurseurs séchés Ba, P20 et P60.

Après calcination à 1100°C pendant 2 heures sous air, les poudres calcinées ont été analysées par diffraction des rayons X, les diffractogrammes obtenus sont présentés en Figure 127. Seule

la phase YAG a été identifiée dans l'échantillon Ba. L'échantillon P20 est composé principalement de la phase YAG avec une petite quantité de la phase YAM alors qu'une poudre de YAG pure était attendue. Ce résultat suggère la présence dans la poudre calcinée de θ - Al_2O_3 indétectable par DRX à cause de sa faible cristallinité. Le thermogramme ATD/ATG en Figure 126 montre que la série de 3 pics exothermiques observés vers 1200°C (pic e) pour l'échantillon P20 semble plus intense que pour l'échantillon Ba. Ceci pourrait indiquer la présence d'une quantité plus importante de θ - Al_2O_3 . La poudre P60 ne montre pas de phase secondaire malgré un écart à la stœchiométrie. Ce constat pourrait s'expliquer par la faible teneur en phase secondaire de l'échantillon.

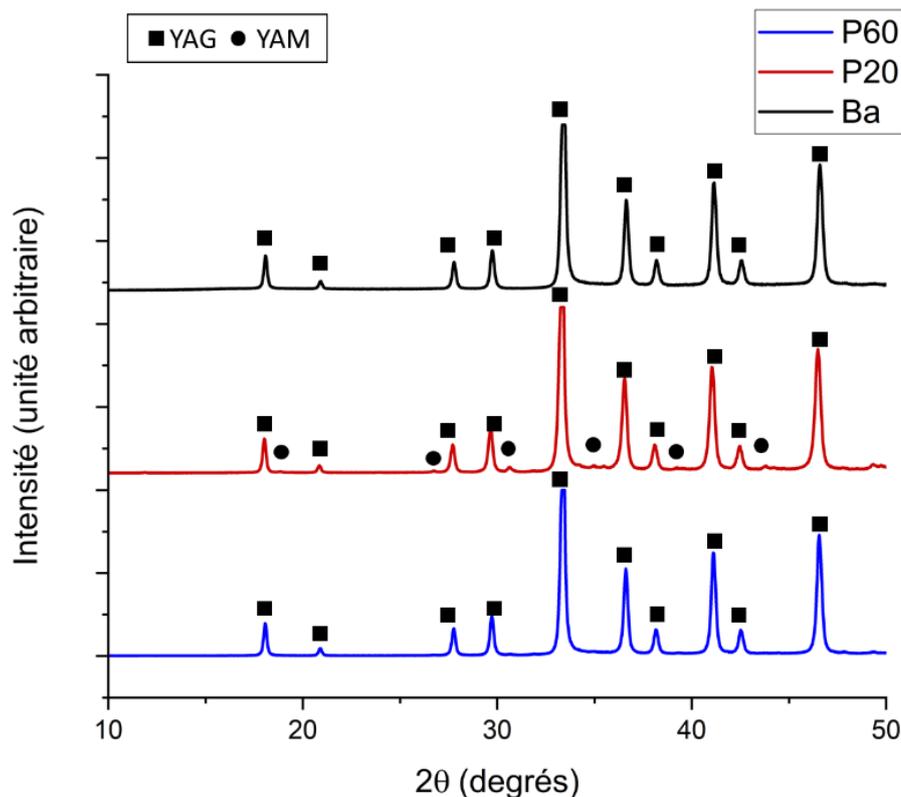


Figure 127 : Diffractogrammes des rayons X des poudres calcinées en fonction du type de réacteur et de la température de synthèse.

La Figure 128 expose les micrographies MET des poudres calcinées synthétisées par différents types de réacteur et pour différentes températures de synthèse. Les particules provenant du réacteur piston présentent une forme plutôt sphérique, apparaissent bien cristallisées et de taille submicrométrique (50-90 nm) pour les deux températures de synthèse. De plus, les particules semblent bien moins agglomérées pour P20 et P60 que dans le cas de l'échantillon Ba.

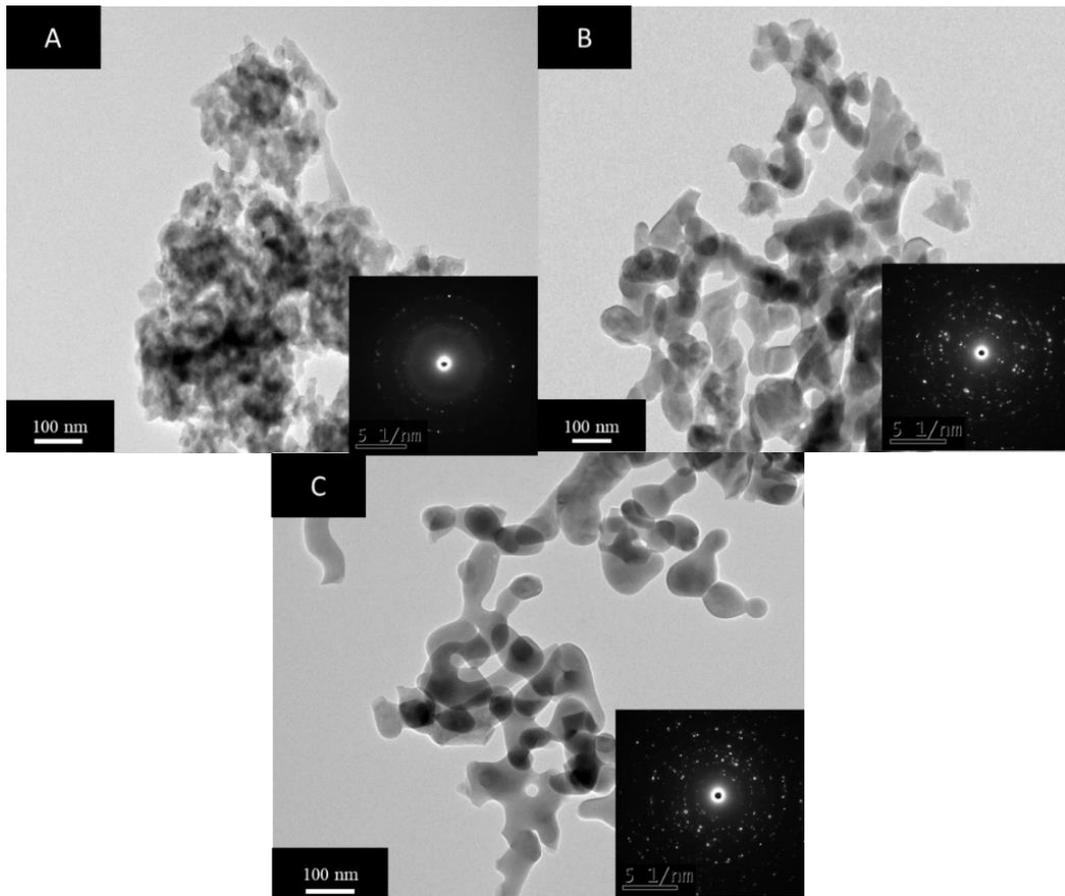


Figure 128 : Micrographies MET et clichés de diffraction électronique des poudres calcinées : Batch (A), piston à 20 °C (B) et 60 °C (C).

La surface spécifique des poudres S_{BET} a été mesurée et reportée ainsi que les caractéristiques structurales et morphologiques des poudres après calcination dans le Tableau 17. La taille de particules calculées par BET et observées par MET concordent pour les échantillons P20 et P60. Ce résultat traduit une faible agglomération des poudres synthétisées par le réacteur continu. Au final, des nanopoudres de YAG pures ont été synthétisées à 60 °C avec succès à l'aide d'un réacteur à piston.

Tableau 17 : Caractéristiques structurales et morphologiques des poudres calcinées à 1100°C.

Nature de l'échantillon	Phases observées par DRX à 1100°C	Surface spécifique SS_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Taille moyenne de particules calculées par BET (nm)	Taille moyenne de particules observées par MET (nm)
Ba	YAG	20,0	66	20-30
P20	YAG (YAM)	16,3	81	50-90
P60	YAG	21,2	62	50-90

III.4.4. Effet du temps de maturation

L'influence du temps de maturation du précipité sur la morphologie des poudres calcinées a été étudiée. La Figure 129 montre les micrographies MEB des poudres calcinées à 1100 °C pendant 2 h pour différents temps de maturation : 30 min, 1 h, 1 h30, 12 h et 24 h. Les poudres sont constituées de particules sphériques d'une taille de 50-90 nm relativement bien divisées et ce peu importe le temps de maturation.

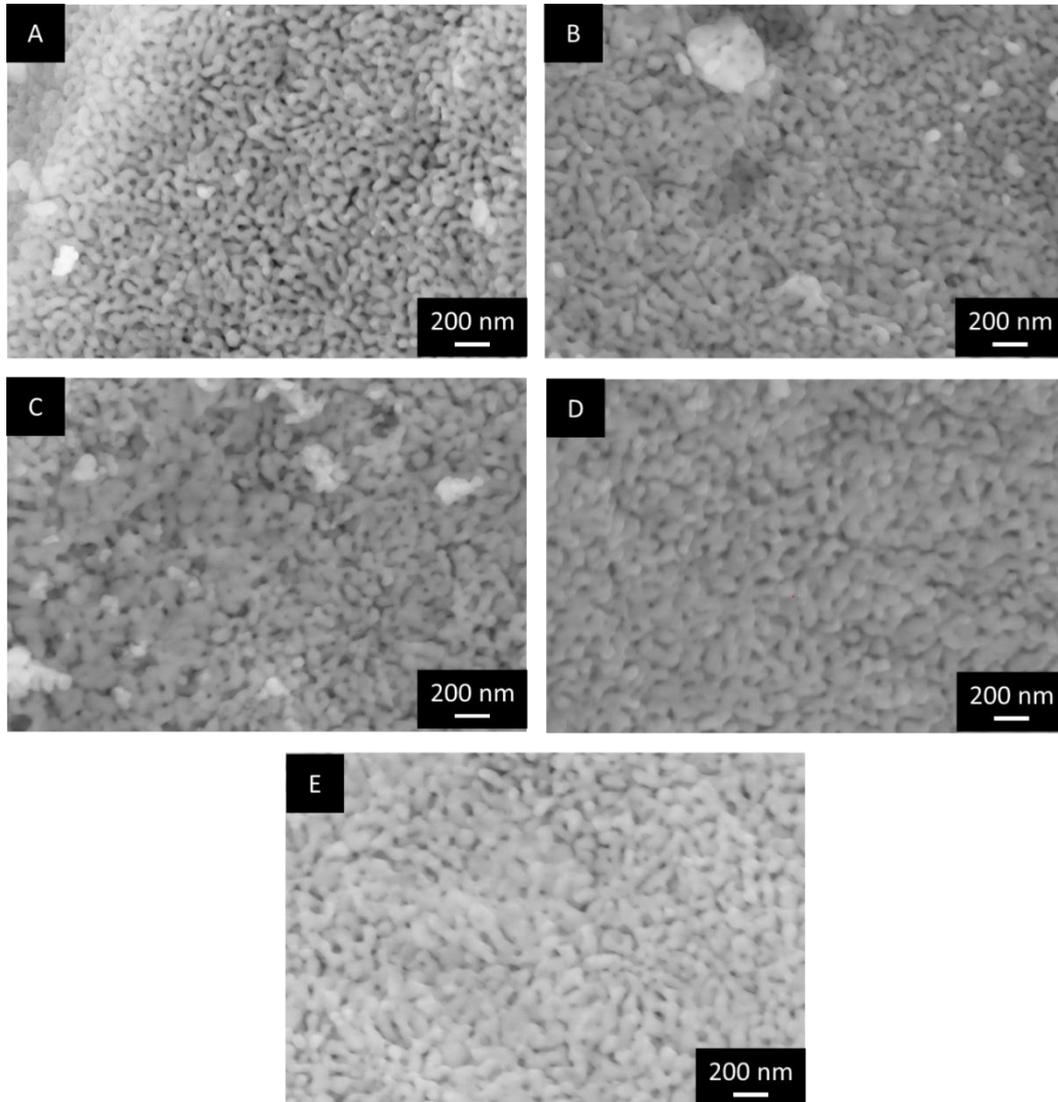


Figure 129 : Micrographies MEB des poudres calcinées à 1100°C en fonction du temps de maturation : 30 minutes (A), 1h (B), 1h30 (C), 12h (D) et 24h (E).

La Figure 130 reporte la taille moyenne des particules observées par MEB en fonction du temps de maturation. La taille des particules passe de 60 nm pour 30 minutes à 80 nm pour 24 heures de maturation. Elle augmente donc avec le temps de maturation, mais dans des proportions qui restent relativement faibles.

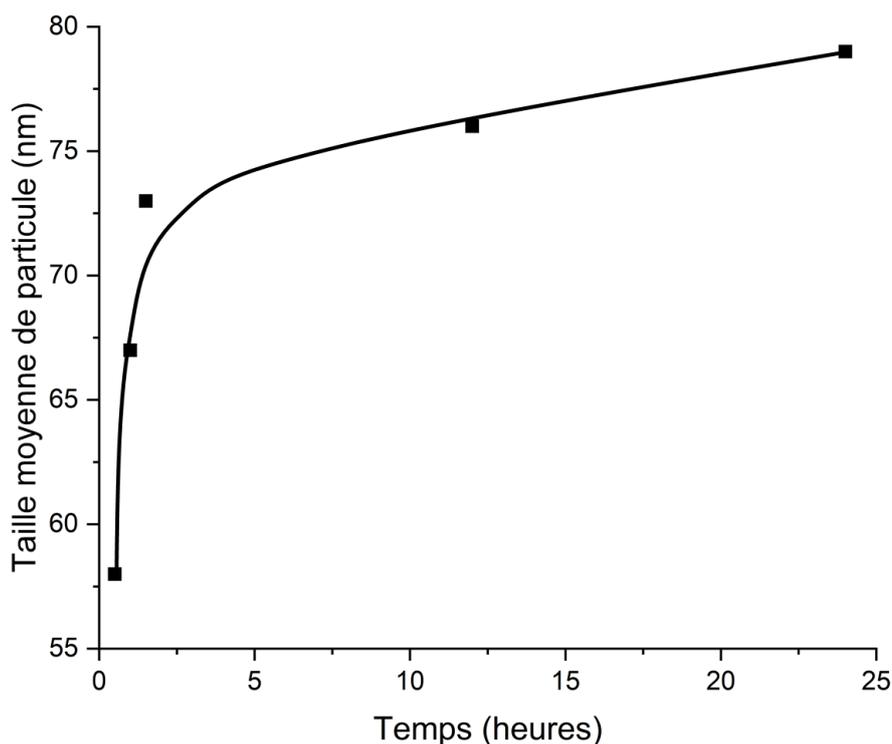


Figure 130 : Evolution de la taille moyenne des particules en fonction du temps de maturation.

III.4.5. Conclusions

A partir de ces résultats, il est possible de dresser quelques conclusions. Un premier point porte sur l'obtention de poudres de YAG stœchiométriques à l'aide des deux réacteurs (Ba et P60). Toutefois, il apparaît qu'un réacteur piston conduit à une précipitation avec un rendement très proche de 100 %. Il semble ainsi qu'un mélange rapide, assuré par un connecteur en T, favorise la précipitation des ions aluminium et yttrium de manière quantitative. Il est possible de proposer que la rencontre rapide entre les différents ions dans un volume restreint, et la stabilisation rapide du pH à une valeur de 9, favorise la formation simultanée et concomitante des précipités d'yttrium et d'aluminium. Un réacteur piston semble donc mieux adapté à la synthèse d'une poudre de YAG dont la stœchiométrie est parfaitement contrôlée.

Un deuxième point porte sur l'homogénéité chimique du précurseur. Dans une synthèse par réacteur batch, l'ajout goutte à goutte du nitrate vient modifier localement le pH du milieu réactionnel vers les faibles valeurs, favorisant la précipitation en premier lieu de l'aluminium. En conséquence, l'yttrium précipite dans un second temps, quand le pH du milieu revient à des valeurs plus élevées. Cette précipitation différenciée peut constituer une source d'hétérogénéités dans le précipité tel qu'observé en présence d'AHC à la Figure 106. Par ailleurs, le pH moyen du réacteur évoluant peu à peu, les conditions de précipitation évoluent tout au long du processus de synthèse, engendrant des phénomènes mal maîtrisés de nucléation et de croissance des différents précipités. Il en résulte une séquence réactionnelle plus complexe au cours du traitement thermique du précipité, au cours duquel des phases transitoires telles que le YAM ou le YAP sont observées. L'élimination de ces phases au cours du traitement thermique peut alors être retardée, voire impossible si l'hétérogénéité chimique de la poudre est trop grande.

malgré une stœchiométrie bien contrôlée, ce qui est certainement le cas pour l'échantillon de poudre synthétisé en présence d'AHC à 20°C et calciné à 1100°C (Figure 105).

Pour un réacteur piston, il semble qu'il existe un compromis pour la température de synthèse. L'utilisation d'une température de synthèse élevée (60°C dans notre cas) favorise l'homogénéité du précurseur et l'obtention de la phase YAG à 935°C ce qui est l'une des températures les plus basses signalées dans la littérature pour ce type de synthèse. Une température de synthèse plus faible limite la quantité d'ions Al^{3+} et Y^{3+} résiduels en solution. Des essais complémentaires permettraient certainement de préciser cet optimum.

III.5. Comportement au frittage des poudres synthétisées

III.5.1. Analyse dilatométrique sous vide

Ce paragraphe a pour objectif d'étudier le comportement au frittage sous vide des poudres synthétisées. La pression au sein de la porosité du matériau constitue une force opposée aux forces motrices à l'origine du transport de matière. Dès lors, l'utilisation du vide comme atmosphère de frittage permet de faciliter la densification du matériau [228]. Dans ce but, des analyses dilatométriques anisothermes sous vide ont été réalisées sur des échantillons de poudre préalablement mis en forme par pressage uniaxial sous une pression de 130 MPa. Les valeurs de compacité des pastilles obtenues à partir des poudres Ba, P20 et P60 sont respectivement de 64 %, 68 % et 68 %. Les analyses dilatométriques ont été effectuées jusqu'à une température de 1700°C sous vide primaire, avec une vitesse de chauffage de 5 °C.min⁻¹. Les courbes de retrait relatif et de vitesse de densification des poudres batch (Ba), piston à 20 °C (P20) et 60 °C (P60) sont présentées en Figure 131.

En premier lieu, il est possible de noter que les résultats sont très similaires entre chaque échantillon. Les échantillons subissent un retrait rapide dans la plage de température 1100°C-1650°C, qui peut être attribué à la densification. Plus précisément, les échantillons Ba et P20 commencent à se densifier à 1100°C tandis que la densification commence à 1200°C pour l'échantillon P60. Les poudres Ba et P60 étant monophasées à 1100 °C d'après les analyses DRX (Figure 127), on peut en déduire que cette température peut être identifiée comme la température de début de la première étape du frittage, c'est-à-dire la formation de ponts entre les particules (ou de joints de grains) ou encore de la consolidation de l'empilement granulaire. Cette différence de 100°C peut s'expliquer par la taille de particule plus élevée pour l'échantillon P60, comme observé par MET à la Figure 128. Cependant, les échantillons P20 et Ba commencent à se densifier à la même température, c'est-à-dire 1100°C, alors que la taille de leurs particules est différente, ce qui peut sembler contradictoire.

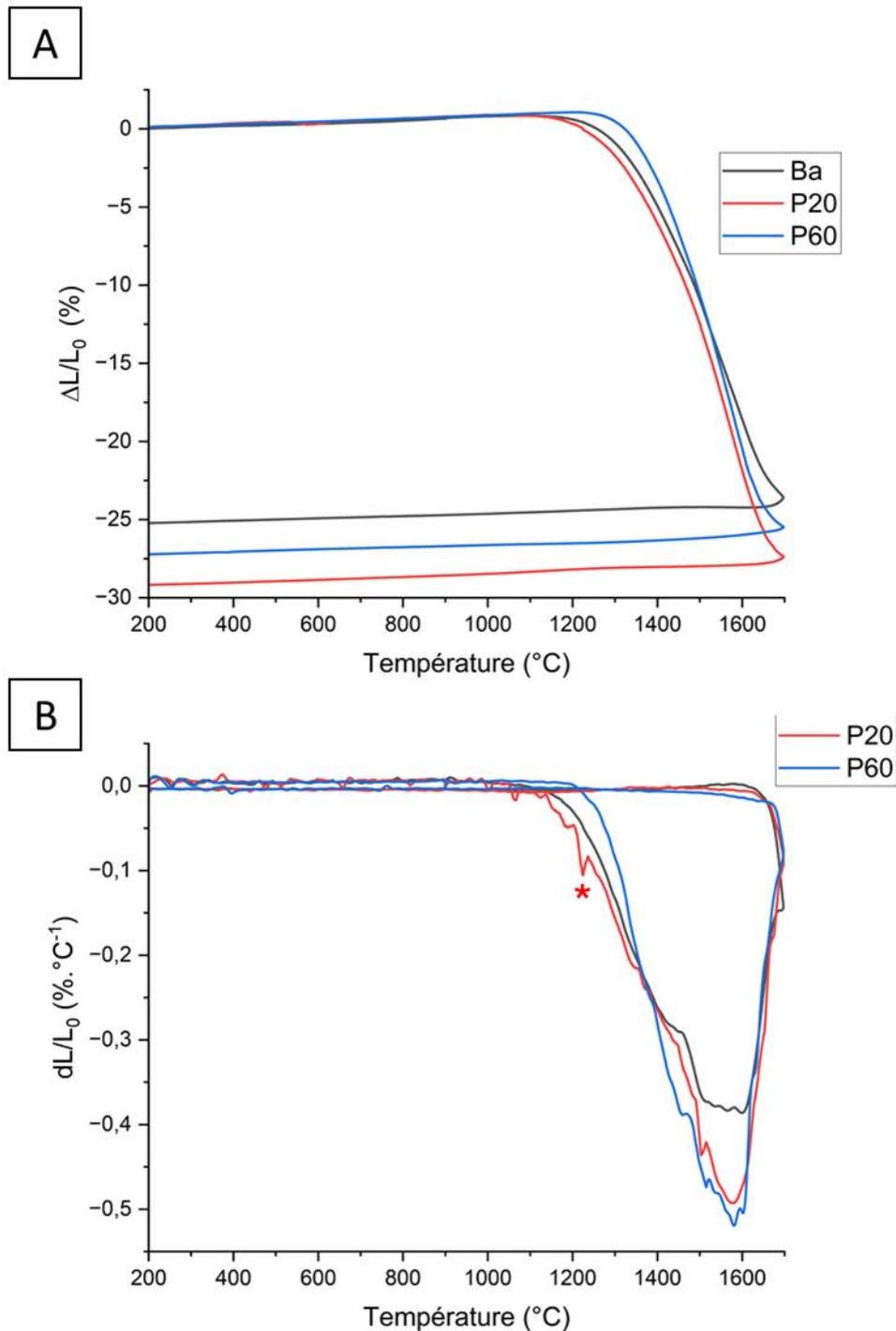


Figure 131 : Retrait relatif linéaire (a) et vitesse de retrait linéaire (b) des échantillons Ba, P20 et P60. Conformément aux analyses de diffraction des rayons X présentées à la Figure 127, la poudre P20 n'est pas monophasée et contient du YAM résiduel, ainsi que probablement de l'alumine sous forme de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, non détectée par diffraction des rayons X. Les deux pics exothermiques de faible intensité observés autour d'une température de 1200°C par ATD à la Figure 126 ont été attribués à la réaction entre le YAM et le $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour former la phase YAP. Il est intéressant de noter ici qu'un pic de vitesse de retrait peu intense mais significatif est observé à 1220°C (marqué * sur la Figure 131B). Ce pic peut être attribué à la formation de la phase YAP.

En effet, cette réaction est généralement accompagnée d'un retrait fort et rapide en raison de sa masse volumique plus élevée que celle du YAM, c'est-à-dire $5,35 \text{ g.cm}^{-3}$ contre $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivement. Par conséquent, l'échantillon Pf20 commence à prendre du retrait à une température inférieure à celle de P60, probablement à cause de la formation du YAG à partir des phases résiduelles (YAM et $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

La vitesse de retrait maximale est observée à une température voisine de 1580°C tandis que la densification prend fin vers 1700°C pour tous les échantillons. Enfin, un retrait total d'environ 25 % à 29 % est observé. Comme tous les échantillons sont composés de poudre YAG stable (impuretés négligées) et subissent une perte de masse très limitée pour toute température supérieure à 1100°C , cette différence pourrait être attribuée à une différence de compacité des pastilles avant frittage.

III.5.2. Analyses microstructurales

Les micrographies MEB des échantillons frittés lors de l'analyse dilatométrique sont présentées en Figure 132. Pour les échantillons P, les pores sont uniformément répartis avec un diamètre homogène et restent situés aux joints des grains. Pour l'échantillon Ba, la distribution de la taille des pores semble être bimodale : une première population ayant une taille moyenne inférieure à $1 \mu\text{m}$, et une deuxième composée de quelques pores plus gros avec un diamètre compris entre 1 et $5 \mu\text{m}$, comme le montre la Figure 132a. Cette deuxième population pourrait provenir de l'état d'agrégation de la poudre comme exposé précédemment dans la partie III.3.4.2. Pendant le frittage, tous les agglomérats entourés par une porosité inter-agglomérats rétrécissent vers leur centre individuel, laissant des pores de taille plus importante dans leur périphérie. Cela tend à amplifier l'hétérogénéité microstructurale des corps frittés, ce qui est préjudiciable à la fabrication de céramiques transparentes, comme spécifié par Goldstein *et al.* [229]. Les poudres Ba et Pf20 présentent une taille de grain similaire, tandis que Pf60 montre une taille de grain légèrement plus élevée avec un diamètre de $1,5 \mu\text{m}$. D'après Bonnet *et al.* [214] un excès d'yttrium (*i.e.* un rapport $\text{Y/Al} > 0,6$, cf. partie III.4.2.) provoquerait une augmentation de la taille de grains des céramiques de YAG lors du frittage, ce qui pourrait être à l'origine de l'écart observé ici.

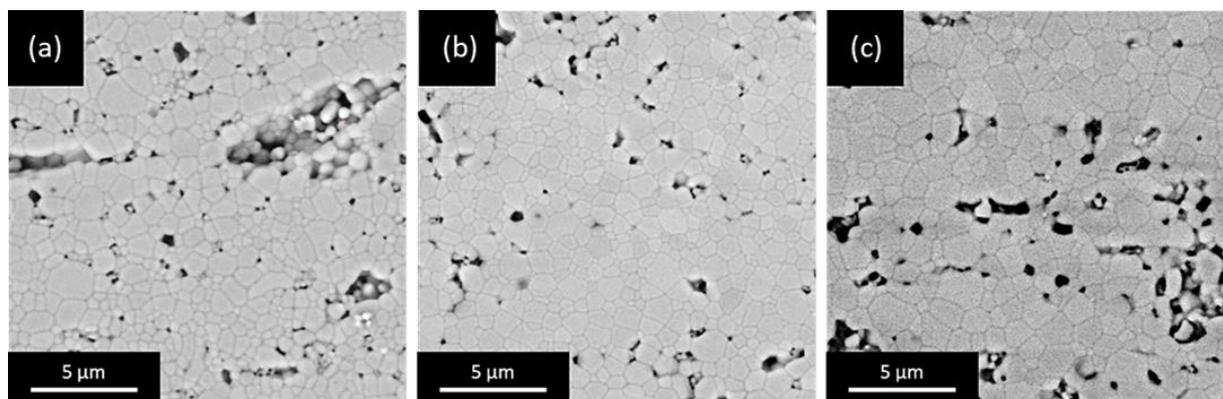


Figure 132 : Micrographies MEB des échantillons Ba (a), Pf20 (b) et Pf60 (c) frittés à 1700°C sous vide primaire.

Une analyse de densité relative par poussée d'Archimède a été effectuée sur les échantillons frittés à 1700°C par dilatométrie. Les résultats de cette analyse et les principales

caractéristiques des échantillons sont regroupés dans le Tableau 18. En raison de son état aggloméré, la poudre Ba, après compaction par pressage uniaxial, produit un empilement granulaire dont la microstructure apparaît hétérogène diminuant la compacité de la pastille à crue et son aptitude au frittage. Grâce au meilleur état d'agglomération des poudres utilisées dans les échantillons P20 et P60, les céramiques obtenues après frittage sont plus denses.

Tableau 18 : Caractéristiques structurales et microstructurales des échantillons frittés à 1700 °C.

Echantillon	Phases présentes à 1700°C	Taille moyenne de grains (µm)	Retrait relatif maximal (%)	Densité relative (%)
Ba	YAG	1,03 ± 0,11	25	85,7
Pf20	YAG	0,97 ± 0,10	29	96,5
Pf60	YAG	1,48 ± 0,15	27	93,2

En conclusion, les céramiques frittées à 1700 °C à partir des poudres synthétisées à l'aide du réacteur piston présentent un retrait final et une densité relative plus élevés que l'échantillon Ba. Bien qu'une partie du retrait total de l'échantillon P20 soit assignée à l'achèvement de la formation de la phase YAG, l'échantillon présente une meilleure densité relative que l'échantillon P60.

III.5.3. Comportement au frittage sous charge

Ce paragraphe a pour objectif d'étudier le comportement au frittage sous charge des poudres synthétisées. En ayant pour objectif de fabriquer des céramiques transparentes, le frittage post-HIP sera étudié sur des matériaux préfrittés sous vide. A ce titre, les céramiques frittées lors de l'analyse dilatométrique des poudres Ba, P20 et P60, dont les caractéristiques ont été étudiées et détaillées dans la partie précédente, ont été utilisées comme matériau de base pour le traitement de frittage sous charge post-HIP. Les échantillons ont été placés dans un creuset en tungstène avec un lit de poudre de YAG (poudre commerciale) avant d'être frittés à une température de 1750 °C sous 180 MPa d'argon pendant 30 minutes. Après frittage les céramiques obtenues ont été réoxydées sous air à 975 °c pendant 48 heures. Finalement, le frittage post-HIP a permis l'obtention d'une céramique transparente à partir de la nanopoudre de YAG P60.



Figure 133 : Photographie de l'échantillon transparent de YAG Pf60.

Après frittage, les céramiques ont été polies et leurs microstructures ont été révélées thermiquement à une température de 1550 °C sous air pendant 30 minutes. Les micrographies MEB des échantillons après frittage post-HIP sont présentées en Figure 134. Les micrographies des échantillons Ba et Pf20 montrent une microstructure légèrement hétérogène avec une taille de grain de 5,48 et 3,42 µm respectivement. De nombreux pores d'une taille de 150 nm peuvent être observés dans les échantillons, ces pores sont majoritairement situés aux points triples. Dans le cas de l'échantillon pf60, une microstructure homogène contenant de la porosité intergranulaire résiduelle est obtenue (cercle rouge sur la Figure 134C) avec une taille de grain de 4,39 µm.

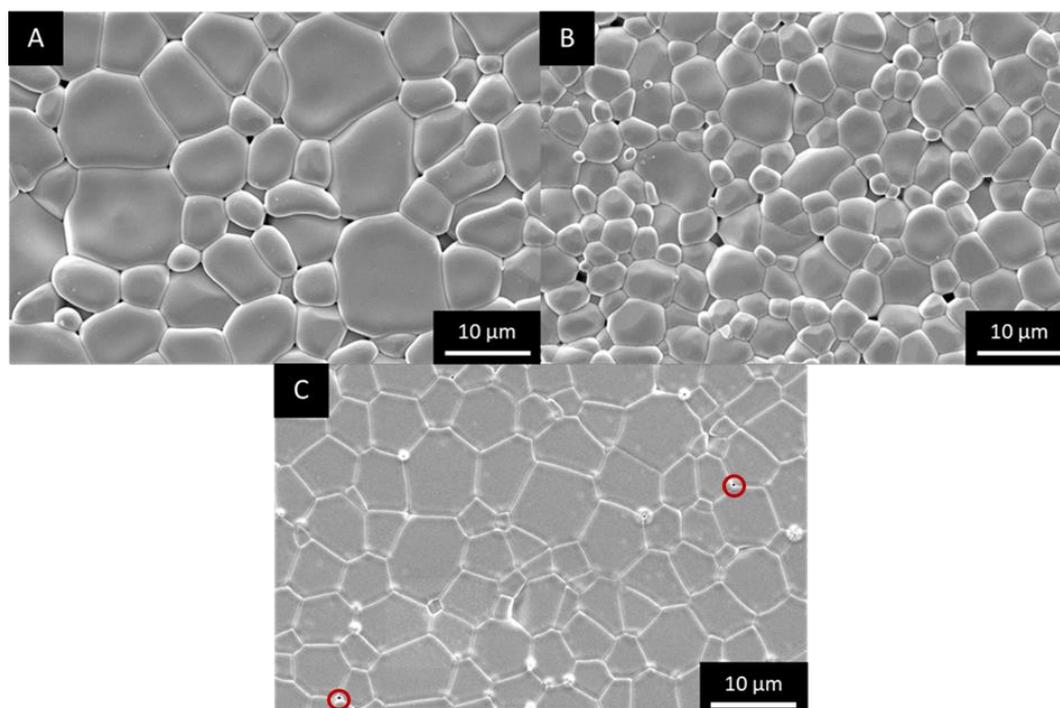


Figure 134 : Micrographie MEB des échantillons Ba (a), Pf20 (b) et Pf60 (c) pré-frittés sous vide et post-traités par post-HIP.

Finalement, les caractéristiques microstructurales des échantillons avant et après frittage post-HIP sont regroupés dans le Tableau 19. Des mesures de densité relative par poussée d'Archimède ont été réalisées. Celles-ci montrent que l'utilisation du post-HIP a permis d'augmenter la densité relative des céramiques préfrittées sous vide.

Tableau 19 : Caractéristiques microstructurales des échantillons frittés post-HIP.

Echantillon	Densité relative avant post-HIP (%)	Taille moyenne de grains (µm)	Densité relative après post-HIP (%)
Ba	86	5,48 ± 2,54	94
Pf20	96	3,42 ± 1,35	96
Pf60	93	4,39 ± 1,84	> 99

III.6. Conclusions

Dans un premier temps, l'analyse et l'optimisation des paramètres ainsi que la compréhension des mécanismes réactionnels de la synthèse de YAG par coprécipitation en réacteur batch ou continu ont conduit à l'obtention de nanoparticules de YAG pur. Toutefois, des différences notables ont été relevées entre ces deux types de réacteurs.

En particulier, le mélange et la stabilisation rapide du pH assuré par le connecteur en T d'un réacteur piston, a permis d'obtenir des rendements de précipitation proche de 100 % pour les deux ions Al^{3+} et Y^{3+} en solution. Pour une température de synthèse de 60 °C, une nanopoudre de YAG pure et faiblement agglomérée a été obtenue. Dans ce cas, il est remarquable que la cristallisation du YAG s'effectue sans passer par des étapes intermédiaires et à une température de calcination particulièrement basse (*i.e.* à 935 °C).

Dans un second temps, l'aptitude au frittage des poudres a été évaluée par dilatométrie sous vide. L'état d'agglomération plus faible des poudres synthétisées par réacteur piston a permis l'obtention de céramiques denses de YAG. Par la suite, un traitement de post-HIP a pu être soumis aux échantillons précédemment frittés sous vide, ce qui a permis d'achever la densification des échantillons. Au final, une céramique transparente de YAG a pu être obtenue sans additif de frittage.

En conclusion, la transposition de la synthèse de YAG par coprécipitation à un réacteur piston est possible et souhaitable. En effet, l'utilisation de ce type de réacteur permet de synthétiser des nanoparticules de YAG pur à basse température de calcination. En outre, ce type de dispositif continu permet la synthèse d'une poudre avec un meilleur contrôle des paramètres de synthèse, un temps de manipulation réduit, et peut être assurément transposé à des quantités plus importantes. De cette manière, le déploiement de ce type de réacteur pourrait faciliter à l'avenir la fabrication d'ensembles de céramiques transparentes.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, 2 objectifs distincts ont orienté les travaux de recherche. Le premier consistait à étudier l'influence du fluor et de ses dérivés sur le comportement au frittage des sesquioxydes de terres rares. Le second quant à lui était d'étudier la synthèse d'une poudre de YAG à l'aide d'un réacteur continu.

Dans un premier chapitre, l'impact de l'ajout de fluor et de ses dérivés a été préconisé comme additif de frittage des sesquioxydes de terres rares. Tout d'abord, l'utilisation de YF_3 conduit à la formation de phases riches en fluor à la surface des grains de Y_2O_3 par l'intermédiaire d'une phase gazeuse riche en fluor atomique $F\bullet$. La présence de fluor a montré un effet significatif sur les mécanismes de frittage en favorisant la densification dans le cas du frittage sous charge. À l'inverse, un ralentissement de la densification a pu être observé pour le frittage naturel sous air. Seulement, son utilisation conduit à un grossissement granulaire exacerbé à haute température limitant l'élimination des derniers pores. Au final, la transparence des échantillons obtenus reste similaire. La présence de fluor induit l'apparition d'une bande d'absorption spécifique au voisinage d'une longueur d'onde de $3\ \mu m$ attribuée à la présence de liaisons OH. Enfin, l'ajout de fluor par des techniques de fluoration (gaz et plasma) sur le comportement au frittage sous charge du Lu_2O_3 a été étudié. A l'instar du frittage naturel, le fluor a montré une accélération de la densification en début de frittage mais, celle-ci ralentit rapidement à plus haute température au profit du grossissement granulaire. De plus, la quantité importante de fluor introduite, a amené à la formation de phases secondaires ($LuOF$) et n'a pas permis d'éliminer la porosité. En conséquence la transparence n'a pas pu être atteinte dans ce cas. En résumé, l'utilisation du fluor comme additif de frittage pour les sesquioxydes de terres rares n'est donc pas recommandée notamment pour les applications optiques à une longueur d'onde de $3\ \mu m$. Le développement de nouvelles voies d'optimisation du frittage des sesquioxydes pourrait donc s'avérer nécessaire afin de synthétiser des céramiques transparentes de qualité laser, plus particulièrement l'optimisation des paramètres de frittage (température, temps de palier, pression...). Ainsi, la mise en œuvre de cycles thermomécaniques optimisés, avec par exemple une application de la charge à une température de $800^\circ C$, permettrait de profiter pleinement de l'effet du fluor sur le réarrangement granulaire, et donc de favoriser la densification. De plus, le couplage du YF_3 avec un autre additif de frittage, par exemple le La_2O_3 réputé pour abaisser la température de frittage des sesquioxydes de terres rares, pourrait s'avérer être une voie d'investigation intéressante. Son incorporation pourrait en effet abaisser suffisamment la température de densification afin d'éviter le domaine de températures pour lequel le grossissement granulaire exagéré causé par le fluor apparaît. De cette manière la taille de grains finale s'en retrouverait diminuée, améliorant par la même occasion les propriétés thermomécaniques des céramiques transparentes obtenues.

Dans un second chapitre, l'analyse et la compréhension des mécanismes réactionnels de la synthèse de YAG par coprécipitation en réacteur batch ou continu ont conduit à l'obtention de nanoparticules de YAG pur. Toutefois, des différences notables ont été relevées entre ces deux types de réacteurs. En premier lieu, le mélange et la stabilisation rapide du pH assuré par un connecteur en T dans le réacteur continu, a permis d'obtenir des rendements de précipitation proche de 100 %. Aussi, une nanopoudre de YAG pur et faiblement agglomérée a été obtenue

pour une température de synthèse de 60°C et un agent précipitant sous forme d'ammoniaque. Par ailleurs, il a été possible de relever dans ce cas que la cristallisation du YAG lors du traitement thermique de calcination s'effectue sans passer par des étapes intermédiaires et à une température particulièrement basse (i.e. à 935 °C). Dans ces conditions, un léger écart à la stœchiométrie de la poudre obtenue est observé, mais pourrait aisément être corrigé par un ajustement des paramètres de synthèse (température, proportions en précurseur dans la solution, etc.). Dans un second temps, l'aptitude au frittage des poudres a été évaluée. L'état d'agglomération plus faible des poudres synthétisées par réacteur piston a permis l'obtention de céramiques denses de YAG à l'issue d'un frittage naturel à 1700°C. Par la suite, un traitement de post-HIP a permis d'achever la densification des échantillons. Au final, une céramique transparente de YAG a pu être obtenue sans additif de frittage. En conclusion, la transposition de la coprécipitation du YAG à un réacteur piston est possible et souhaitable. En effet, l'utilisation de ce type de réacteur permet de synthétiser des nanoparticules de YAG pures, fines et homogènes et donc hautement réactives. En outre, ce type de dispositif continu permet la synthèse d'une poudre de manière reproductible et avec un temps de manipulation réduit. Le déploiement de ce type de réacteur pourrait faciliter à l'avenir la fabrication de céramiques transparentes.

En perspectives de ces travaux, une optimisation des paramètres de synthèse reste à mener. Tout d'abord, l'atmosphère de calcination a montré un effet important sur la formation du YAG. Dès lors, le choix d'une atmosphère différente (sous vapeur d'eau par exemple) pourrait permettre d'abaisser la température de formation de la phase YAG. Dans un second temps, l'effet de la température de synthèse lors de l'emploi d'un réacteur piston a été étudié. Cette étude a montré qu'il existe un optimum de température de synthèse qui reste à déterminer. De plus, la synthèse de poudres de grenats de terres rares (Ho:YAG, LuAG, TbAG, *etc.*), utilisées pour différentes applications comme évoquées dans le premier chapitre de ce manuscrit, pourrait se révéler intéressante avec ce type de réacteur. La démarche scientifique proposée dans ce manuscrit permettrait dans ce cas d'optimiser rapidement les paramètres de synthèse dans le but d'obtenir des poudres avec les caractéristiques souhaitées (stœchiométrie, pureté phasique, morphologie, *etc.*). Une optimisation des conditions de mise en forme et de frittage pourra aussi s'avérer nécessaire. L'utilisation d'une technique de mises en forme en voie liquide, comme le coulage sous pression, permettrait une meilleure dispersion de la poudre et une meilleure homogénéité du compact granulaire. Enfin, effectuer le pré-frittage sous vide secondaire permettrait d'obtenir une densité relative des préfrittés plus élevée, réduisant par la même occasion la porosité des échantillons après un traitement de densification par post-HIP.

Références bibliographiques

- [1] R.L. Coble, transparent alumina and method of preparation., n.d.
- [2] R.L. Coble, Preparation of transparent ceramic Al₂O₃, *Am Ceram Soc Bull* (1959) 507-510.
- [3] R.A. Lefever, J. Matsko, Transparent yttrium oxide ceramics, *Mater. Res. Bull.* 2 (1967) 865–869. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(67\)90096-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(67)90096-7).
- [4] C. Greskovich, K.N. Woods, FABRICATION OF TRANSPARENT ThO₂-DOPED Y₂O₃., *Am. Ceram. Soc. Bull.* (1973) 473–478.
- [5] J. Lu, J.F. Bisson, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, Yb³⁺:Sc₂O₃ ceramic laser, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1101–1103. <https://doi.org/10.1063/1.1600851>.
- [6] A.J. Stevenson, E.R. Kupp, G.L. Messing, Low temperature, transient liquid phase sintering of B₂O₃-SiO₂-doped Nd:YAG transparent ceramics, *J. Mater. Res.* 26 (2011) 1151–1158. <https://doi.org/10.1557/jmr.2011.45>.
- [7] Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Z. Huang, Sintering of transparent Nd:YAG ceramics in oxygen atmosphere, *J. Rare Earths* 31 (2013) 153–157. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60250-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60250-6).
- [8] A. Ikesue, I. Furusato, K. Kamata, Fabrication of Polycrystal line, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 225–228. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08389.x>.
- [9] A. Gallian, V.V. Fedorov, S.B. Mirov, V.V. Badikov, S.N. Galkin, E.F. Voronkin, A.I. Lalayants, Hot-pressed ceramic Cr²⁺:ZnSe gain-switched laser, *Opt. Express* 14 (2006) 11694. <https://doi.org/10.1364/OE.14.011694>.
- [10] I.A. Santos, C. Endo, A.L. Zanin, M.H. Lente, J.A. Eiras, D. Garcia, Hot-pressed transparent PLZT ceramics from low cost chemical processing, *Mater. Res.* 4 (2001) 291–295. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392001000400012>.
- [11] K. Tsukuma, I. Yamashita, T. Kusunose, Transparent 8 mol% Y₂O₃-ZrO₂ (8Y) Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 813–818. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02202.x>.
- [12] C. Dujardin, Matériaux scintillateurs inorganiques, *Opt. Photonique* (2017). <https://doi.org/10.51257/a-v1-e6347>.
- [13] A. Lempicki, C. Brecher, P. Szupryczynski, H. Lingertat, V.V. Nagarkar, S.V. Tipnis, S.R. Miller, A new lutetia-based ceramic scintillator for X-ray imaging, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 488 (2002) 579–590. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00556-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00556-9).
- [14] Y. Shi, Q.W. Chen, J.L. Shi, Processing and scintillation properties of Eu³⁺ doped Lu₂O₃ transparent ceramics, *Opt. Mater.* 31 (2009) 729–733. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.04.017>.
- [15] K. Serivalsatit, T. Wasanapiarnpong, C. Kucera, J. Ballato, Synthesis of Er-doped Lu₂O₃ nanoparticles and transparent ceramics, *Opt. Mater.* 35 (2013) 1426–1430. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.02.013>.

- [16] Y. Futami, T. Yanagida, Y. Fujimoto, J. Pejchal, M. Sugiyama, S. Kurosawa, Y. Yokota, A. Ito, A. Yoshikawa, T. Goto, Optical and scintillation properties of Sc₂O₃, Y₂O₃ and Lu₂O₃ transparent ceramics synthesized by SPS method, *Radiat. Meas.* 55 (2013) 136–140. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.01.014>.
- [17] H. Wiczorek, V. Khanin, C. Ronda, J. Boerekamp, S. Spoor, R. Steadman, I. Venevtsev, K. Chernenko, T. Tikhvatulina, I. Vrabel, A. Meijerink, P. Rodnyi, Band Gap Variation and Trap Distribution in Transparent Garnet Scintillator Ceramics, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 67 (2020) 1934–1945. <https://doi.org/10.1109/TNS.2020.3001303>.
- [18] N.J. Cherepy, J.D. Kuntz, T.M. Tillotson, D.T. Speaks, S.A. Payne, B.H.T. Chai, Y. Porter-Chapman, S.E. Derenzo, Cerium-doped single crystal and transparent ceramic lutetium aluminum garnet scintillators, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 579 (2007) 38–41. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.04.009>.
- [19] N.J. Cherepy, Z.M. Seeley, S.A. Payne, P.R. Beck, E.L. Swanberg, S. Hunter, L. Ahle, S.E. Fisher, C. Melcher, H. Wei, T. Stefanik, Y.-S. Chung, J. Kindem, High energy resolution with transparent ceramic garnet scintillators, in: A. Burger, L. Franks, R.B. James, M. Fiederle (Eds.), San Diego, California, United States, 2014: p. 921302. <https://doi.org/10.1117/12.2062959>.
- [20] N.J. Cherepy, S.P. O’Neal, R.A. Osborne, T. J. Wineger, Z. M. Seeley, C. J. McNamee, S. A. Payne, F. Liang, H. Brands, L. Hoy, J. Verity, A. Jackson, D. Hook, L. Ruthardt, W. Johnson, T. Zhang, T. Stefanik, Large transparent ceramic garnet scintillator module, in: 2022. <https://doi.org/10.1117/12.2634325>.
- [21] K. Petermann, 1 - Oxide laser crystals doped with rare earth and transition metal ions, in: B. Denker, E. Shklovsky (Eds.), *Handb. Solid-State Lasers*, Woodhead Publishing, 2013: pp. 3–27. <https://doi.org/10.1533/9780857097507.1.3>.
- [22] A. Ikesue, Y.L. Aung, Ceramic laser materials, *Nat. Photonics* 2 (2008) 721–727. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.243>.
- [23] A. Ikesue, Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers, *Opt. Mater.* 19 (2002) 183–187. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(01\)00217-8](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(01)00217-8).
- [24] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch, F. Reynaud, Light scattering by pores in transparent Nd:YAG ceramics for lasers: correlations between microstructure and optical properties, *Opt. Express* 18 (2010) 14992. <https://doi.org/10.1364/OE.18.014992>.
- [25] Y. Sato, J. Saikawa, T. Taira, A. Ikesue, Characteristics of Nd³⁺-doped Y₃ScAl₄O₁₂ ceramic laser, *Opt. Mater.* 29 (2007) 1277–1282. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.01.032>.
- [26] C. Ma, F. Tang, J. Zhu, Z. Wen, Y. Yu, K. Wang, M. Du, J. Zhang, J. Long, X. Yuan, W. Guo, Y. Cao, Cation diffusion at the interface of composite YAG/Re: LuAG (Re = Nd or Yb) transparent ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2555–2564. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.031>.
- [27] L. Bonnet, R. Boulesteix, A. Maître, C. Sallé, V. Couderc, A. Brenier, Manufacturing issues and optical properties of rare-earth (Y, Lu, Sc, Nd) aluminate garnets composite transparent ceramics, *Opt. Mater.* 50 (2015) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.04.050>.

- [28] M. Dubinskii, J.A. Simmons, A. Michael, G.A. Newburgh, L.D. Merkle, V.K. Castillo, G.J. Quarles, High-power diode-pumped laser based on $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramic, in: G.L. Wood, M.A. Dubinskii (Eds.), Orlando (Kissimmee), FL, 2006: p. 62160I. <https://doi.org/10.1117/12.667972>.
- [29] J.L. Jianren Lu, J.L. Junhua Lu, T.M. Tomoyo Murai, K.T. Kazunori Takaichi, T.U. Tomohiro Uematsu, K.U. Ken-ichi Ueda, H.Y. Hideki Yagi, T.Y. Takagimi Yanagitani, A.A.K. Alexander A. Kaminskii, $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ Ceramic Laser, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L1277. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.L1277>.
- [30] J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ Ceramics -- a Novel Solid-State Laser Material, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) L1373–L1375. <https://doi.org/10.1143/JJAP.41.L1373>.
- [31] J. Kong, D.Y. Tang, B. Zhao, J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Study on the Diode-pumped $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ Ceramic Laser, (n.d.).
- [32] J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, Promising ceramic laser material: Highly transparent $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ ceramic, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4324–4326. <https://doi.org/10.1063/1.1527234>.
- [33] K. Takaichi, H. Yagi, A. Shirakawa, K. Ueda, S. Hosokawa, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ ceramics - a novel gain material for high-power solid-state lasers, *Phys. Status Solidi A* 202 (2005) R1–R3. <https://doi.org/10.1002/pssa.200409078>.
- [34] W. Li, H. Huang, B. Mei, C. Wang, J. Liu, S. Wang, D. Jiang, L. Su, Fabrication, microstructure and laser performance of Yb^{3+} doped $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ transparent ceramics, *Ceram. Int.* 46 (2020) 19530–19536. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.003>.
- [35] W. Li, H. Huang, B. Mei, C. Wang, J. Liu, S. Wang, D. Jiang, L. Su, Effect of Yb concentration on the microstructures, spectra, and laser performance of $\text{Yb}:\text{CaF}_2$ transparent ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 5787–5795. <https://doi.org/10.1111/jace.17311>.
- [36] G. Lu, B. Mei, J. Song, W. Li, R. Xing, Fabrication and properties of highly transparent Nd -doped CaF_2 ceramics, *Mater. Lett.* 115 (2014) 162–164. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.055>.
- [37] A. Lyberis, G. Patriarche, P. Gredin, D. Vivien, M. Mortier, Origin of light scattering in ytterbium doped calcium fluoride transparent ceramic for high power lasers, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 1619–1630. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.038>.
- [38] R. Moncorgé, Matériaux absorbants saturables passifs pour lasers à impulsions brèves, *Opt. Photonique* (2019). <https://doi.org/10.51257/a-v1-e6362>.
- [39] A.M. Malyarevich, K.V. Yumashev, Saturable absorbers based on tetrahedrally coordinated transition-metal ions in crystals (Review), *J. Appl. Spectrosc.* 76 (2009) 1–43. <https://doi.org/10.1007/s10812-009-9150-x>.
- [40] T. Moncond'Huy, Développement de guides d'ondes absorbants saturables pour la réalisation de lasers Q-switch en optique intégrée sur verre, phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2019. <https://theses.hal.science/tel-02380133> (accessed July 10, 2023).
- [41] J. Ferre, Effets et matériaux magnéto-optiques, *Tech. Ing.* (2016).

- [42] W. Jin, L. Gai, J. Chen, H. Lin, C. Li, L. Su, A. Wu, F. Zeng, Fabrication and magneto-optical properties of TGG transparent ceramics, *Phys. B Condens. Matter* 555 (2019) 96–98. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.11.053>.
- [43] H. Lin, S. Zhou, H. Teng, Synthesis of Tb₃Al₅O₁₂ (TAG) transparent ceramics for potential magneto-optical applications, *Opt. Mater.* 33 (2011) 1833–1836. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.06.017>.
- [44] D. Hu, X. Li, L. Zhang, I. Snetkov, P. Chen, Z. Dai, S. Balabanov, O. Palashov, J. Li, Terbium (III) Oxide (Tb₂O₃) Transparent Ceramics by Two-Step Sintering from Precipitated Powder, *Magnetochemistry* 8 (2022) 73. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8070073>.
- [45] D. Hu, L. Zhang, F. Tian, D. Zhu, P. Chen, Q. Yuan, S. Balabanov, J. Li, Fine-grained transparent Dy₂O₃ ceramics fabricated from precipitated powders without sintering aids, *Opt. Mater.* 142 (2023) 114071. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114071>.
- [46] Y.L. Aung, A. Ikesue, R. Yasuhara, Y. Iwamoto, Optical properties of improved Tb₂Hf₂O₇ pyrochlore ceramics, *J. Alloys Compd.* 822 (2020) 153564. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153564>.
- [47] A.A. Kaminskii, M.Sh. Akchurin, V.I. Alshits, K. Ueda, K. Takaichi, J. Lu, T. Uematsu, M. Musha, A. Shirikawa, V. Gabler, H.J. Eichler, H. Yagi, T. Yanagitani, S.N. Bagayev, J. Fernandez, R. Balda, New data on the physical properties of Y₃Al₅O₁₂-based nanocrystalline laser ceramics, *Crystallogr. Rep.* 48 (2003) 515–519. <https://doi.org/10.1134/1.1578145>.
- [48] J. Lu, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, Highly efficient 2% Nd:yttrium aluminum garnet ceramic laser, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3707–3709. <https://doi.org/10.1063/1.1331091>.
- [49] A. Goldstein, A. Krell, Transparent Ceramics at 50: Progress Made and Further Prospects, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3173–3197. <https://doi.org/10.1111/jace.14553>.
- [50] A.C. Bravo, L. Longuet, D. Autissier, J.F. Baumard, P. Vissie, J.L. Longuet, Influence of the powder preparation on the sintering of Yb-doped Sc₂O₃ transparent ceramics, *Opt. Mater.* 31 (2009) 734–739. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.05.004>.
- [51] J. Lu, I. Murai, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Misawa, M. Ramachandran, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. Kaminskii, Highly efficient polycrystalline Nd : YAG ceramic laser, in: 2001: p. I–206. <https://doi.org/10.1109/CLEOPR.2001.967799>.
- [52] Resonantly pumped eye-safe Er³⁺:YAG SPS-HIP ceramic laser, (n.d.). <https://opg.optica.org/oe/fulltext.cfm?uri=oe-26-3-3435&id=381325> (accessed July 5, 2023).
- [53] D. Alderighi, A. Pirri, G. Toci, M. Vannini, L. Esposito, A.L. Costa, A. Piancastelli, M. Serantoni, Characterization of Yb:YAG ceramics as laser media, *Opt. Mater.* 33 (2010) 205–210. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.08.022>.
- [54] Q. Liu, Y. Yuan, J. Li, J. Liu, C. Hu, M. Chen, L. Lin, H. Kou, Y. Shi, W. Liu, H. Chen, Y. Pan, J. Guo, Preparation and properties of transparent Eu:YAG fluorescent ceramics with different doping concentrations, *Ceram. Int.* 40 (2014) 8539–8545. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.068>.
- [55] A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, Spectroscopic investigation of Sm³⁺ in YAG ceramic, *Romanian Rep. Phys.* 63 (2011) 817–822.

- [56] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto, Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED, *Opt. Mater. - OPT MATER* 33 (2011) 688–691. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.06.005>.
- [57] J. Alkebro, Multiphase oxide ceramics in the alumina-yttria system, phdthesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2002. <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750197> (accessed July 7, 2023).
- [58] O. Fabrichnaya, H. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, A. Navrotsky, The assessment of thermodynamic parameters in the Al₂O₃-Y₂O₃ system and phase relations in the Y-Al-O system, *Scand. J. Metall.* 30 (2002) 175–183. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0692.2001.300308.x>.
- [59] R. Apetz, M.P.B. Bruggen, Transparent Alumina: A Light-Scattering Model, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 480–486. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x>.
- [60] A.C. Bravo, élaboration de céramiques transparentes de Yb:Sc₂O₃ pour applications laser, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2008.
- [61] A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, Transmission Physics and Consequences for Materials Selection, Manufacturing, and Applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 207–221. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.025>.
- [62] R. Boulesteix, A. Maitre, Céramiques transparentes - Caractéristiques générales et procédés de fabrication, *Tech. Ing.* (2018) 26.
- [63] V.V. Osipov, Yu.A. Kotov, M.G. Ivanov, O.M. Samatov, V.V. Lisenkov, V.V. Platonov, A.M. Murzakaev, A.I. Medvedev, E.I. Azarkevich, Laser synthesis of nanopowders, *Laser Phys.* 16 (2006) 116–125. <https://doi.org/10.1134/S1054660X06010105>.
- [64] V.V. Osipov, V.V. Platonov, V.V. Lisenkov, A.V. Podkin, E.E. Zakharova, Production of nanopowders of oxides by means of fiber and pulse-periodical CO₂ lasers, *Phys. Status Solidi C* 10 (2013) 926–932. <https://doi.org/10.1002/pssc.201200965>.
- [65] R.N. Maksimov, L. Esposito, J. Hostaša, V.A. Shitov, P.A. Belov, Densification and phase transition of Yb-doped Lu₂O₃ nanoparticles synthesized by laser ablation, *Mater. Lett.* 185 (2016) 396–398. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.038>.
- [66] V.S. Kijko, R.N. Maksimov, V.A. Shitov, S.L. Demakov, A.S. Yurovskikh, Sintering of transparent Yb-doped Lu₂O₃ ceramics using nanopowder produced by laser ablation method, *J. Alloys Compd.* 643 (2015) 207–211. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.127>.
- [67] T. Fix, Dépôt par ablation laser pulsé, (2021) 20.
- [68] L. Dimesso, Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications, in: L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu (Eds.), *Handb. Sol-Gel Sci. Technol.*, Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 1–22. https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_123-1.
- [69] M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch, Low temperature synthesis of nanocrystalline Y₃Al₅O₁₂ (YAG) and Ce-doped Y₃Al₅O₁₂ via different sol–gel methods, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 3069–3079. <https://doi.org/10.1039/a903664d>.
- [70] R. Manalert, M.N. Rahaman, Sol-gel processing and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 3453–3458. <https://doi.org/10.1007/BF00360748>.

- [71] Á. de J.M. Ramírez, A.G. Murillo, F. de J.C. Romo, M.G. Hernández, J.M. Palmerin, R.R. Guerrero, Preparation and Scintillating Properties of Sol-Gel Eu³⁺, Tb³⁺ Co-Doped Lu₂O₃ Nanopowders, *Int. J. Mol. Sci.* 12 (2011) 6240–6254. <https://doi.org/10.3390/ijms12096240>.
- [72] P. Audebert, F. Miomandre, Procédé sol-gel de polymérisation, *Tech. Ing.* (2005).
- [73] T.V. Gavrilović, D.J. Jovanović, M.D. Dramićanin, Synthesis of Multifunctional Inorganic Materials, in: *Nanomater. Green Energy*, Elsevier, 2018: pp. 55–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813731-4.00002-3>.
- [74] A. Goldstein, A. Goldenberg, Y. Yeshurun, M. Hefetz, Transparent MgAl₂O₄ Spinel from a Powder Prepared by Flame Spray Pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 4141–4144. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02788.x>.
- [75] C. Baker, W. Kim, J. Sanghera, R. Goswami, G. Villalobos, B. Sadowski, I. Aggarwal, Flame spray synthesis of Lu₂O₃ nanoparticles, *Mater. Lett.* 66 (2012) 132–134. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.058>.
- [76] M.M. Hoyos, Contribution à la compréhension du procédé de spray pyrolyse par une double approche modélisation/expérience, Université de Limoges, 2017.
- [77] G.L. Messing, S.-C. Zhang, G.V. Jayanthi, Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2707–2726. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04007.x>.
- [78] Y. Hakuta, K. Seino, H. Ura, T. Adschiri, H. Takizawa, K. Arai, Production of phosphor (YAG:Tb) fine particles by hydrothermal synthesis in supercritical water, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2671–2674. <https://doi.org/10.1039/A903074C>.
- [79] X. Zhang, H. Liu, W. He, J. Wang, X. Li, R.I. Boughton, Novel synthesis of YAG by solvothermal method, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) e1913–e1917. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.274>.
- [80] B. Basavalingu, M.S. Vijaya Kumar, H.N. Girish, S. Yoda, Hydrothermal synthesis and characterization of rare earth doped yttrium aluminium perovskite – R:YAlO₃ (R=Nd, Eu & Er), *J. Alloys Compd.* 552 (2013) 382–386. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.091>.
- [81] M. Ghaderi, R. Shoja Razavi, M.R. Loghman-Estarki, S. Ghorbani, Spark plasma sintering of transparent Y₂O₃ ceramic using hydrothermal synthesized nanopowders, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14403–14410. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.022>.
- [82] K.-T. Lee, B.-H. Choi, J.-U. Woo, J.-S. Kang, J.-H. Paik, B.-U. Chu, S. Nahm, Microstructural and optical properties of the ZnS ceramics sintered by vacuum hot-pressing using hydrothermally synthesized ZnS powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 4237–4244. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.018>.
- [83] J. Yang, Y. Cong, J. Ling, W. Xu, Y. Zhang, Y. Zhou, M. Hong, Preparation of transparent AlON from powders synthesized by novel CRN method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 935–943. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.041>.
- [84] Y. Rabinovitch, Céramiques transparentes de YAG dopé de terres rares : synthèse, caractérisation, mesures en cavité laser et études spectroscopiques, These de doctorat, Châtenay-Malabry, Ecole centrale de Paris, 2002. <https://www.theses.fr/2002ECAP0882> (accessed July 3, 2023).

- [85] G. Ibram, A Review on Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Spinel: Synthesis, Processing and Applications, *Int. Mater. Rev.* 58 (2013) 63–112. <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000001>.
- [86] T. Lange, Precipitation in confined droplets - development of microfluidic and imogolite Pickering emulsion approaches - TEL - Thèses en ligne, Université Paris Saclay (COMUE), 2019.
- [87] X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang, H. Cui, Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent, *Opt. Mater.* 25 (2004) 407–412. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.10.001>.
- [88] P. Palmero, C. Esnouf, L. Montanaro, G. Fantozzi, Influence of the co-precipitation temperature on phase evolution in yttrium-aluminium oxide materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1565–1573. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.027>.
- [89] M. Kabir, M. Ghahari, M. Shafiee Afarani, Co-precipitation synthesis of nano $Y_2O_3:Eu^{3+}$ with different morphologies and its photoluminescence properties, *Ceram. Int.* 40 (2014) 10877–10885. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.081>.
- [90] L. Esposito, A. Piancastelli, Role of powder properties and shaping techniques on the formation of pore-free YAG materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 317–322. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.047>.
- [91] J. Hostaša, M. Schwentenwein, G. Toci, L. Esposito, D. Brouczek, A. Piancastelli, A. Pirri, B. Patrizi, M. Vannini, V. Biasini, Transparent laser ceramics by stereolithography, *Scr. Mater.* 187 (2020) 194–196. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.006>.
- [92] A. Ikesue, John Wiley & Sons, Inc, eds., *Processing of ceramics: breakthroughs in optical materials*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2021.
- [93] C. Perrière, R. Boulesteix, A. Maître, A. Jalocha, Study of sintering mechanisms of Ca-doped yttrium aluminum garnet ceramics: From nanostructure to macroscopic behaviour, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 565–575. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.027>.
- [94] R. Yin, J. Li, M. Dong, T. Xie, Y. Fu, W. Luo, L. Ge, H. Kou, Y. Pan, J. Guo, Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics by non-aqueous gelcasting and vacuum sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2543–2548. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.013>.
- [95] J. Hostaša, A. Piancastelli, G. Toci, M. Vannini, V. Biasini, Transparent layered YAG ceramics with structured Yb doping produced via tape casting, *Opt. Mater.* 65 (2017) 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.057>.
- [96] T. Chartier, V. Pateloup, C. Chapat, *Elaboration de pièces céramiques par fabrication additive*, *Tech. Ing.* 1 (2018).
- [97] C. Heisel, *Conception et réalisation, par fabrication additive, de matériaux cellulaires architecturés*, Thèse de doctorat, Limoges, 2019. <https://theses.fr/2019LIMO0046> (accessed September 25, 2023).
- [98] D. Carloni, G. Zhang, Y. Wu, Transparent alumina ceramics fabricated by 3D printing and vacuum sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 781–791. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.051>.
- [99] R.A. Osborne, T.J. Wineger, T.D. Yee, N.J. Cherepy, Z.M. Seeley, R. Gaume, M. Dubinskii, S.A. Payne, Fabrication of engineered dopant profiles in Er/Lu:YAG

- transparent laser ceramics via additive manufacturing, *Opt. Mater. Express* 13 (2023) 526–537. <https://doi.org/10.1364/OME.479463>.
- [100] B. Li, Z. Xue, B. Jiang, T. Feng, L. Zhang, X. Wang, J. He, 3D printing of infrared transparent ceramics via material extrusion, *Addit. Manuf.* 61 (2023) 103364. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103364>.
- [101] H. Wang, L.Y. Liu, P. Ye, Z. Huang, A.Y.R. Ng, Z. Du, Z. Dong, D. Tang, C.L. Gan, 3D Printing of Transparent Spinel Ceramics with Transmittance Approaching the Theoretical Limit, *Adv. Mater.* 33 (2021) 2007072. <https://doi.org/10.1002/adma.202007072>.
- [102] G. Zhang, Y. Wu, Three-dimensional printing of transparent ceramics by lithography-based digital projection, *Addit. Manuf.* 47 (2021) 102271. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102271>.
- [103] Z.M. Seeley, I.R. Phillips, T.J. Rudzik, N.J. Cherepy, A.D. Drobshoff, S.A. Payne, Material jet printing of transparent ceramic Yb:YAG planar waveguides, *Opt. Lett.* 46 (2021) 2433–2436. <https://doi.org/10.1364/OL.420504>.
- [104] T.J. Rudzik, Z.M. Seeley, A.D. Drobshoff, N.J. Cherepy, Y. Wang, S.P. Onorato, M.R. Squillante, S.A. Payne, Additively manufactured transparent ceramic thin disk gain medium, *Opt. Mater. Express* 12 (2022) 3648–3657. <https://doi.org/10.1364/OME.467964>.
- [105] D. Bernache-Assolant, J.-P. Bonnet, *Frittage : aspects physico-chimiques : Partie 1*, Tech. Ing. (2005).
- [106] V. Lucas, *Approche des mécanismes de frittage non conventionnel et des propriétés spectroscopiques de céramiques transparentes dopées holmium pour des lasers émettant dans le moyen infrarouge*, Université de Limoges, 2021.
- [107] D. Bernache-Assolant, J.-P. Bonnet, *Frittage : aspects physico-chimiques : Partie 2*, Tech. Ing. (2005).
- [108] Silica reactivity during reaction-sintering of Nd:YAG transparent ceramics - Boulesteix - 2017 - Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library, (n.d.). <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jace.14680> (accessed July 6, 2023).
- [109] R. Boulesteix, A. Maître, L. Chrétien, Y. Rabinovitch, C. Sallé, Microstructural Evolution During Vacuum Sintering of Yttrium Aluminum Garnet Transparent Ceramics: Toward the Origin of Residual Porosity Affecting the Transparency, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1724–1731. <https://doi.org/10.1111/jace.12315>.
- [110] L. Chrétien, R. Boulesteix, A. Maître, C. Sallé, Y. Reignoux, Post-sintering treatment of neodymium-doped yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) transparent ceramics, *Opt. Mater. Express* 4 (2014) 2166–2173. <https://doi.org/10.1364/OME.4.002166>.
- [111] A. Maître, C. Sallé, R. Boulesteix, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch, Effect of Silica on the Reactive Sintering of Polycrystalline Nd:YAG Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 406–413. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02168.x>.
- [112] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch, C. Sallé, S. Weber, M. Kilo, The effect of silica doping on neodymium diffusion in yttrium aluminum garnet ceramics: implications for sintering mechanisms, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2517–2526. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.003>.

- [113] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, C. Sallé, Y. Rabinovitch, Mechanism of the liquid-phase sintering for Nd:YAG ceramics, *Opt. Mater.* 31 (2009) 711–715. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.04.005>.
- [114] R.L. Coble, Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models, *J. Appl. Phys.* 32 (2004) 787–792. <https://doi.org/10.1063/1.1736107>.
- [115] G. Gasgnier, *Densification de l'oxyde d'yttrium*, Université de Limoges, 1991.
- [116] W.D. Kingery, B. FRANÇIS, Grain Growth in Porous Compacts, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 546–547. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14665.x>.
- [117] I. MacLaren, R.M. Cannon, M.A. Gülgün, R. Voytovych, N. Popescu-Pogrión, C. Scheu, U. Täffner, M. Rühle, Abnormal Grain Growth in Alumina: Synergistic Effects of Ytria and Silica, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 650–59. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03354.x>.
- [118] D. Bernache-Assollant, *Chimie-Physique du frittage*, Hermès Science, Paris, 1993.
- [119] C. Piriou, *Etude du comportement à l'oxydation de céramiques ultra-réfractaires à base de diborure d'hafnium (ou zirconium) et de carbure de silicium sous oxygène moléculaire et dissocié*, These de doctorat, Limoges, 2018. <https://www.theses.fr/2018LIMO0093> (accessed July 5, 2023).
- [120] F.R. Zhai, M. Lu, K. Shan, Z.Z. Yi, Z.P. Xie, Spark Plasma Sintering and Characterization of Mixed h-BN Powders with Different Grain Sizes, *Solid State Phenom.* 281 (2018) 414–419. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.281.414>.
- [121] L. Roumiguier, *Frittage par Spark Plasma Sintering de céramiques de carbure de bore : modélisation numérique du procédé et optimisation des nano-,microstructures pour l'amélioration des performances des absorbants en réacteurs à neutrons rapides*, Université de Limoges, 2019.
- [122] L.B. Kong, Y.Z. Huang, W.X. Que, T.S. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z.L. Dong, D.Y. Tang, *Transparent Ceramics*, Springer International Publishing, Cham, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-18956-7>.
- [123] X. Li, Y. Zhang, X. Mo, Y. Wang, X. Xu, L. Liu, S. Zhou, Preparation of Nd:YAG transparent ceramic via hot pressing post-treatment embedded in BN powders, *Kuei Suan Jen Hsueh PaoJournal Chin. Ceram. Soc.* 42 (2014) 734–739. <https://doi.org/10.7521/j.issn.0454-5648.2014.06.09>.
- [124] J. Sanghera, J. Frantz, W. Kim, G. Villalobos, C. Baker, B. Shaw, B. Sadowski, M. Hunt, F. Miklos, A. Lutz, I. Aggarwal, 10% Yb³⁺-Lu₂O₃ ceramic laser with 74% efficiency, *Opt. Lett.* 36 (2011) 576–578. <https://doi.org/10.1364/OL.36.000576>.
- [125] S. Balabanov, D. Permin, T. Evstropov, P. Andreev, L. Basyrova, P. Camy, M. Baranov, X. Mateos, P. Loiko, Hot pressing of Yb:Y₂O₃ laser ceramics with LiF sintering aid, *Opt. Mater.* 119 (2021) 111349. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111349>.
- [126] W. Kim, C. Baker, S. Bowman, C. Florea, G. Villalobos, B. Shaw, B. Sadowski, M. Hunt, I. Aggarwal, J. Sanghera, Laser oscillation from Ho³⁺ doped Lu₂O₃ ceramics, *Opt. Mater. Express* 3 (2013) 913. <https://doi.org/10.1364/OME.3.000913>.
- [127] L. Chrétien, L. Bonnet, R. Boulesteix, A. Maître, C. Sallé, A. Brenier, Influence of hot isostatic pressing on sintering trajectory and optical properties of transparent Nd:YAG ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2035–2042. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.021>.

- [128] Z.M. Seeley, J.D. Kuntz, N.J. Cherepy, S.A. Payne, Transparent Lu₂O₃:Eu ceramics by sinter and HIP optimization, *Opt. Mater.* 33 (2011) 1721–1726. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.05.031>.
- [129] K. Ning, J. Wang, J. Ma, Z. Dong, L.B. Kong, D. Tang, Fabrication of laser grade Yb:Y₂O₃ transparent ceramics with ZrO₂ additive through hot isostatic pressing, *Mater. Today Commun.* 24 (2020) 101185. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101185>.
- [130] Z. Wang, L. Zhang, H. Yang, J. Zhang, L. Wang, Q. Zhang, High optical quality Y₂O₃ transparent ceramics with fine grain size fabricated by low temperature air pre-sintering and post-HIP treatment, *Ceram. Int.* 42 (2016) 4238–4245. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.099>.
- [131] G. Toci, M. Vannini, M. Ciofini, A. Lapucci, A. Pirri, A. Ito, T. Goto, A. Yoshikawa, A. Ikesue, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, G. Boulon, Nd³⁺-doped Lu₂O₃ transparent sesquioxide ceramics elaborated by the Spark Plasma Sintering (SPS) method. Part 2: First laser output results and comparison with Nd³⁺-doped Lu₂O₃ and Nd³⁺-Y₂O₃ ceramics elaborated by a conventional method, *Opt. Mater.* 41 (2015) 12–16. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.09.033>.
- [132] J. Hostaša, F. Picelli, S. Hříbalová, V. Nečina, Sintering aids, their role and behaviour in the production of transparent ceramics, *Open Ceram.* 7 (2021) 100137. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100137>.
- [133] S. Zamir, Solubility limit of Si in YAG at 1700°C in vacuum, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.010>.
- [134] K.A. Berry, M.P. Harmer, Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 143–149. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04719.x>.
- [135] S. Jiang, T. Lu, J. Chen, Ab initio study the effects of Si and Mg dopants on point defects and Y diffusion in YAG, *Comput. Mater. Sci.* 69 (2013) 261–266. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.11.045>.
- [136] T. Zhou, L. Zhang, Z. Li, S. Wei, J. Wu, L. Wang, H. Yang, Z. Fu, H. Chen, D. Tang, C. Wong, Q. Zhang, Toward vacuum sintering of YAG transparent ceramic using divalent dopant as sintering aids: Investigation of microstructural evolution and optical property, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3140–3146. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.131>.
- [137] Q. Yi, S. Zhou, H. Teng, H. Lin, X. Hou, T. Jia, Structural and optical properties of Tm:Y₂O₃ transparent ceramic with La₂O₃, ZrO₂ as composite sintering aid, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 381–388. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.015>.
- [138] G. Bernard-Granger, C. Guizard, L. San-Miguel, Sintering Behavior and Optical Properties of Yttria, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2698–2702. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01759.x>.
- [139] A. Ikesue, Y.L. Aung, V. Lupei, *Ceramic Lasers*, Cambridge University Press, Cambridge, 2013. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511978043>.
- [140] J. Hostaša, A. Piancastelli, V. Biasini, S.J. Pandey, M. Martinez, M. Baudelet, R. Gaume, Advances in the monitoring of the SiO₂ evaporation loss in transparent YAG ceramics by LIBS, *Ceram. Int.* 45 (2019) 12274–12278. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.140>.
- [141] V. Nečina, W. Pabst, Comparison of the effect of different alkali halides on the preparation of transparent MgAl₂O₄ spinel ceramics via spark plasma sintering (SPS),

- J. Eur. Ceram. Soc. 40 (2020) 6043–6052. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.056>.
- [142] L. An, A. Ito, T. Goto, Effect of LiF addition on spark plasma sintering of transparent Nd-doped Lu_2O_3 bodies, *J. Asian Ceram. Soc.* 2 (2014) 154–157. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.02.006>.
- [143] H. Kojima, S.G. Whiteway, C.R. Masson, Melting points of inorganic fluorides, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 2968–2971. <https://doi.org/10.1139/v68-494>.
- [144] N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Ezersky, M.P. Dariel, Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 3331–3337. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.006>.
- [145] N. Frage, M. Dariel, S. Kalabuchov, Manufacturing transparent yttrium aluminum garnet by spark plasma sintering, US8871139B2, 2014. <https://patents.google.com/patent/US8871139B2/en> (accessed November 15, 2023).
- [146] N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Kasiyan, A. Rothman, M.P. Dariel, Effect of the spark plasma sintering (SPS) parameters and LiF doping on the mechanical properties and the transparency of polycrystalline Nd-YAG, *Ceram. Int.* 38 (2012) 5513–5519. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.066>.
- [147] J.D. Hodge, R.S. Gordon, Grain growth and creep in polycrystalline magnesium oxide fabricated with and without a Lif additive, *Ceramurg. Int.* 4 (1978) 17–20. [https://doi.org/10.1016/0390-5519\(78\)90004-2](https://doi.org/10.1016/0390-5519(78)90004-2).
- [148] W.C. Johnson, D.F. Stein, R.W. Rice, Analysis of Grain-Boundary Impurities and Fluoride Additives in Hot-Pressed Oxides by Auger Electron Spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 342–344. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10918.x>.
- [149] R. Marder, R. Chaim, G. Chevallier, C. Estournès, Effect of 1 wt% LiF additive on the densification of nanocrystalline Y_2O_3 ceramics by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 1057–1066. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.032>.
- [150] A. Goldstein, J. Raethel, M. Katz, M. Berlin, E. Galun, Transparent $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{LiF}$ ceramics by hot-pressing: Host-additive interaction mechanisms issue revisited, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1731–1742. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.001>.
- [151] J. Fan, S. Chen, B. Jiang, L. Pan, Y. Zhang, X. Mao, X. Yuan, R. Li, X. Jiang, L. Zhang, Improvement of optical properties and suppression of second phase exsolution by doping fluorides in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics, *Opt. Mater. Express* 4 (2014) 1800. <https://doi.org/10.1364/OME.4.001800>.
- [152] P.J. Jorgensen, R.C. Anderson, Grain-Boundary Segregation and Final-Stage Sintering of Y_2O_3 , *J. Am. Ceram. Soc.* 50 (1967) 553–558.
- [153] X. Huang, X. Zhang, Z. Hu, Y. Feng, J. Wei, X. Liu, X. Li, H. Chen, L. Wu, H. Pan, J. Li, Fabrication of Y_2O_3 transparent ceramics by hot isostatic pressing from precipitated nanopowders, *Opt. Mater.* 92 (2019) 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.047>.
- [154] K.J. Yoon, S.-J.L. Kang, Densification of ceramics containing entrapped gases during pressure sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 6 (1990) 201–202. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(90\)90018-B](https://doi.org/10.1016/0955-2219(90)90018-B).
- [155] K. Nakajima, R.H.R. Castro, Thermodynamics and kinetics of sintering of Y_2O_3 , *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 4903–4912. <https://doi.org/10.1111/jace.17273>.

- [156] G. Fantozzi, G. Orange, K. Liang, M. Gautier, J.-P. Duraud, P. Maire, C. Le Gressus, E. Gillet, Effect of Nonstoichiometry on Fracture Toughness and Hardness of Yttrium Oxide Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1562–1563. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb07708.x>.
- [157] Influence of Stoichiometry on the Electrical and Mechanical Behavior of Yttrium Oxide Ceramics - Jollet - 1988 - *Journal of the American Ceramic Society* - Wiley Online Library, (n.d.). <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1988.tb06418.x> (accessed May 14, 2024).
- [158] T. Norby, P. Kofstad, Proton and native-ion conductivities in Y₂O₃ at high temperatures, *Solid State Ion.* 20 (1986) 169–184. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90211-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90211-0).
- [159] S.K. Dutta, G.E. Gazza, Transparent Y₂O₃ by hot-pressing, *Mater. Res. Bull.* 4 (1969) 791–796. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(69\)90001-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(69)90001-4).
- [160] T. Hartnett, M. Greenberg, R.L. Gentilman, Optically transparent yttrium oxide, US4761390A, 1988. <https://patents.google.com/patent/US4761390/en> (accessed April 9, 2024).
- [161] J. Mouzon, A. Maitre, L. Frisk, N. Lehto, M. Odén, Fabrication of Transparent Y₂O₃ by HIP and the Glass-Encapsulation Method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 311–316. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.022>.
- [162] H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Yamanaka, K. Soga, T. Yamamoto, Low-Temperature Spark Plasma Sintering of Y₂O₃ Ceramics with Ultrafine Grain Size, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3301–3307. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04583.x>.
- [163] H. Zhang, B.-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka, Fabrication of Transparent Y₂O₃ by High-Pressure Spark Plasma Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3206–3210. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04789.x>.
- [164] R. Chaim, A. Shlayer, C. Estournes, Densification of nanocrystalline Y₂O₃ ceramic powder by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.043>.
- [165] T. Rouxel, D. Murat, J.L. Besson, M. Bonœur, Large tensile ductility of high purity polycrystalline yttria, *Acta Mater.* 44 (1996) 263–278. [https://doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00162-5](https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00162-5).
- [166] S. Balabanov, D. Permin, T. Evstropov, P. Andreev, L. Basyrova, P. Camy, M. Baranov, X. Mateos, P. Loiko, Hot pressing of Yb:Y₂O₃ laser ceramics with LiF sintering aid, *Opt. Mater.* 119 (2021) 111349. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111349>.
- [167] V. Nečina, W. Pabst, Comparison of the effect of different alkali halides on the preparation of transparent MgAl₂O₄ spinel ceramics via spark plasma sintering (SPS), *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 6043–6052. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.056>.
- [168] S. Baek, I.-H. Jung, Phase diagram study and thermodynamic assessment of the Y₂O₃-YF₃ system, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 5079–5092. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.005>.
- [169] M. Takashima, Chapter 6 - Oxide Fluorides of Rare Earth Elements, in: T. Nakajima, B. Žemva, A. Tressaud (Eds.), *Adv. Inorg. Fluorides*, Elsevier, Switzerland, 2000: pp. 175–207. <https://doi.org/10.1016/B978-044472002-3/50007-7>.

- [170] L. Chrétien, Relations entre le procédé céramique et les propriétés optiques de céramiques transparentes de type YAG-Nd : rôle des étapes de mise en forme et frittage, Thèse de doctorat, Limoges, 2014. <https://theses.fr/2014LIMO0041> (accessed May 3, 2024).
- [171] G. Adachi, N. Imanaka, Z.C. Kang, eds., Binary Rare Earth Oxides, Springer Netherlands, Dordrecht, 2004. <https://doi.org/10.1007/1-4020-2569-6>.
- [172] R. Alvero, I. Carrizosa, J.A. Odriozola, J.M. Trillo, S. Bernal, Activation of rare earth oxide catalysts, *J. Common Met.* 94 (1983) 139–144. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90151-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90151-0).
- [173] S.-K. Chen, M.-Y. Cheng, S.-J. Lin, Reducing the Sintering Temperature for MgO–Al₂O₃ Mixtures by Addition of Cryolite (Na₃AlF₆), *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 540–544. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00130.x>.
- [174] J.-S. Choi, S.W. Lee, Y.H. Kim, Low-temperature synthesis of α -alumina using NaCl–Na₃AlF₆ flux, *Ceram. Int.* 46 (2020) 13233–13239. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.099>.
- [175] O. Benamara, K. Lebbou, Orientations and seed type effect on Al₂O₃-YAG-ZrO₂ eutectic microstructure solidified from the melt by the micro-pulling down technique, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 5613–5623. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.047>.
- [176] O. Benamara, K. Lebbou, The impact of the composition and solidification rate on the microstructure and the crystallographic orientations of Al₂O₃–YAG–ZrO₂ eutectic solidified by the micro-pulling down technique, *RSC Adv.* 11 (2021) 13602–13614. <https://doi.org/10.1039/D0RA10720D>.
- [177] H. Eloussifi, J. Farjas, P. Roura, J. Camps, M. Dammak, S. Ricart, T. Puig, X. Obradors, Evolution of yttrium trifluoroacetate during thermal decomposition, *J. Therm. Anal. Calorim.* 108 (2012) 589–596. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1899-5>.
- [178] J. Dabachi, M. Body, J. Dittmer, A. Rakhmatullin, F. FAYON, C. Legein, Insight into the factors influencing NMR parameters in crystalline materials from the KF-YF₃ binary system, *Dalton Trans.* 48 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8DT03241F>.
- [179] Compilation of Reported F19 NMR Chemical Shifts, 1951 to Mid-1967 - Dungan, Claude H.; Wazer, John R. Van: 9780471226505 - AbeBooks, (n.d.). <https://www.abebooks.fr/9780471226505/Compilation-Reported-F19-NMR-Chemical-0471226505/plp> (accessed May 14, 2024).
- [180] S. de Windt, Synthèse et caractérisation de matériaux oxyfluorés à structure cubique face centrée désordonnée pour cathodes de batteries au lithium, phdthesis, Université Clermont Auvergne, 2023. <https://theses.hal.science/tel-04480242> (accessed May 13, 2024).
- [181] R.L. Redington, K.C. Lin, Infrared spectra of trifluoroacetic acid and trifluoroacetic anhydride, *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* 27 (1971) 2445–2460. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(71\)80143-5](https://doi.org/10.1016/0584-8539(71)80143-5).
- [182] T. Biljan, A. Gajović, Z. Meić, E. Meštrović, Preparation, characterization and luminescence of nanocrystalline Y₂O₃:Ho, *J. Alloys Compd.* 431 (2007) 217–220. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.050>.

- [183] G.A. Newburgh, A. Word-Daniels, A. Michael, L.D. Merkle, A. Ikesue, M. Dubinskii, Resonantly diode-pumped Ho³⁺:Y₂O₃ ceramic 2.1 μm laser, *Opt. Express* 19 (2011) 3604–3611. <https://doi.org/10.1364/OE.19.003604>.
- [184] Y. Pan, H. Lin, J. Liu, X. Xu, R. Hong, C. Tao, Z. Han, D. Zhang, Fabrication and spectral properties of Yb, Ho:Y₂O₃ transparent ceramics, *Opt. Mater.* 112 (2021) 110479. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110479>.
- [185] W. Jing, P. Loiko, J.M. Serres, Y. Wang, E. Vilejshikova, M. Aguiló, F. Díaz, U. Griebner, H. Huang, V. Petrov, X. Mateos, Synthesis, spectroscopy, and efficient laser operation of “mixed” sesquioxide Tm:(Lu, Sc)₂O₃ transparent ceramics, *Opt. Mater. Express* 7 (2017) 4192. <https://doi.org/10.1364/OME.7.004192>.
- [186] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, G. Boulon, Radiation trapping and self-quenching analysis in Yb³⁺, Er³⁺, and Ho³⁺ doped Y₂O₃, *Opt. Mater.* 24 (2003) 103–109. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00112-5).
- [187] J. Peyroux, Développement de films extrudés à propriétés spécifiques grâce aux technologies de traitement de surfaces : fluoration, plasma et combinaisons, phdthesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2015. <https://theses.hal.science/tel-02918117> (accessed September 8, 2024).
- [188] C. Magro, Céramiques supraconductrices de YBa₂Cu₃O_{7-δ} : étude de leur réactivité chimique et mise en évidence de mécanismes de texturation en liaison avec le courant critique, phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1992. <https://theses.hal.science/tel-01187360> (accessed September 8, 2024).
- [189] F. Moguet, Nature des liaisons C-F dans divers matériaux carbonés fluorés par voie gazeuse et par voie plasma radiofréquence, phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1996. <https://theses.hal.science/tel-00160008> (accessed April 12, 2024).
- [190] B. Ma, C. Pu, J. He, D. Zhou, Y. Fu, N. Wei, T. Lu, Formation Mechanism of Impure Phases and Crystallinity Investigation of YAG Powders Synthesized via the Co-precipitation Method, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed* 36 (2021) 517–525. <https://doi.org/10.1007/s11595-021-2439-1>.
- [191] C.C. Chiang, M.S. Tsai, C.S. Hsiao, M.H. Hon, Synthesis of YAG:Ce phosphor via different aluminum sources and precipitation processes, *J. Alloys Compd.* 416 (2006) 265–269. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.08.041>.
- [192] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2000) 11.
- [193] M. Zeng, Y. Ma, Y. Wang, C. Pei, The effect of precipitant on co-precipitation synthesis of yttrium aluminum garnet powders, *Ceram. Int.* 38 (2012) 6951–6956. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.066>.
- [194] C. Marlot, Elaboration de céramiques transparentes Er YAG : synthèse de poudre par co-précipitation et frittage SPS, These de doctorat, Dijon, 2013. <https://www.theses.fr/2013DIJOS007> (accessed June 22, 2023).
- [195] P. Apte, H. Burke, H. Pickup, Synthesis of yttrium aluminum garnet by reverse strike precipitation, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 706–711. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.0706>.
- [196] Y. Sang, H. Liu, X. Sun, X. Zhang, H. Qin, Y. Lv, D. Huo, D. Liu, J. Wang, R.I. Boughton, Formation and calcination temperature-dependent sintering activity of YAG

- precursor synthesized via reverse titration method, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 2407–2413. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.031>.
- [197] H. Wang, L. Gao, K. Niihara, Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method, *Mater. Sci. Eng. A* 288 (2000) 1–4. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00904-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00904-7).
- [198] W. Liu, W. Zhang, J. Li, H. Kou, Y. Shen, L. Wang, Y. Shi, D. Zhang, Y. Pan, Influence of pH values on (Nd+Y):Al molar ratio of Nd:YAG nanopowders and preparation of transparent ceramics, *J. Alloys Compd.* 503 (2010) 525–528. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.048>.
- [199] H. Yang, E.M. Akinoglu, L. Guo, M. Jin, G. Zhou, M. Giersig, L. Shui, P. Mulvaney, A PTFE helical capillary microreactor for the high throughput synthesis of monodisperse silica particles, *Chem. Eng. J.* 401 (2020) 126063. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126063>.
- [200] J.-P. Jolivet, De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, EDP Sciences, 2016. <https://doi.org/10.1051/978-2-7598-1959-1>.
- [201] J. Li, X. Sun, S. Liu, X. Li, J.-G. Li, D. Huo, A homogeneous co-precipitation method to synthesize highly sinterability YAG powders for transparent ceramics, *Ceram. Int.* 41 (2015) 3283–3287. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.076>.
- [202] M. Perez, M. Dumont, D. Acevedo-Reyes, Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation, *Acta Mater.* 56 (2008) 2119–2132. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.12.050>.
- [203] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Low-temperature fabrication of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics without additives, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 961–963. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01305.x>.
- [204] H. Gong, D.-Y. Tang, H. Huang, J. Ma, Agglomeration Control of Nd:YAG Nanoparticles Via Freeze Drying for Transparent Nd:YAG Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 812–817. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02987.x>.
- [205] X. Li, W. Wang, Preparation of uniformly dispersed YAG ultrafine powders by co-precipitation method with SDS treatment, *Powder Technol.* 196 (2009) 26–29. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.06.013>.
- [206] J. Su, Q.L. Zhang, S.F. Shao, W.P. Liu, S.M. Wan, S.T. Yin, Phase transition, structure and luminescence of Eu:YAG nanophosphors by co-precipitation method, *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 306–310. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.045>.
- [207] P. Trambouze, Réacteurs chimiques - Technologie, *Tech. Ing.* (1993).
- [208] S.H. Wong, M.C.L. Ward, C.W. Wharton, Micro T-mixer as a rapid mixing micromixer, *Sens. Actuators B Chem.* 100 (2004) 359–379. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.02.008>.
- [209] N. Kockmann, C. Föll, P. Woias, Flow regimes and mass transfer characteristics in static micromixers, in: H. Becker, P. Woias (Eds.), San Jose, CA, 2003: p. 319. <https://doi.org/10.1117/12.478157>.
- [210] S. Kaabipour, S. Hemmati, Continuous, green, and room-temperature synthesis of silver nanowires in a helically-coiled millifluidic reactor, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 659 (2023) 130806. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130806>.

- [211] K. Hayashi, S. Toyoda, H. Takebe, K. Morinaga, Phase Transformations of Alumina Derived from Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide (AACH), *J. Ceram. Soc. Jpn.* 99 (1991) 550–555. <https://doi.org/10.2109/jcersj.99.550>.
- [212] N. Saito, S. Matsuda, T. Ikegami, Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 2023–2028. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02583.x>.
- [213] M. Shahid, M. Taseidifar, R. Pashley, A Study of the Bubble Column Evaporator Method for Improved Ammonium Bicarbonate Decomposition in Aqueous Solutions: Desalination and Other Techniques, *Substantia* (2021) 49–55. <https://doi.org/10.36253/Substantia-833>.
- [214] L. Bonnet, Elaboration par frittage réactif de céramiques monolithiques et composites à base de grenat d'yttrium et d'aluminium : Etude des relations entre microstructures et propriétés optiques, phdthesis, Université de Limoges, 2017. <https://theses.hal.science/tel-01973717> (accessed June 22, 2023).
- [215] Y. Pan, M. Wu, Q. Su, Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor, *Mater. Sci. Eng. B* 106 (2004) 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.09.031>.
- [216] F. Yuan, H. Ryu, Ce-doped YAG phosphor powders prepared by co-precipitation and heterogeneous precipitation, *Mater. Sci. Eng. B* 107 (2004) 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.10.002>.
- [217] S. Tong, T. Lu, W. Guo, Synthesis of YAG powder by alcohol–water co-precipitation method, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4287–4289. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.01.087>.
- [218] K. Zhang, H.-Z. Liu, Y.-T. Wu, W.-B. Hu, Co-precipitation synthesis and luminescence behavior of Ce-doped yttrium aluminum garnet (YAG:Ce) phosphor: The effect of precipitant, *J. Alloys Compd.* 453 (2008) 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.101>.
- [219] G. Xu, X. Zhang, W. He, H. Liu, H. Li, R.I. Boughton, Preparation of highly dispersed YAG nano-sized powder by co-precipitation method, *Mater. Lett.* 60 (2006) 962–965. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.052>.
- [220] X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui, X. Zhang, F. Han, Preparation of YAG:Nd nano-sized powder by co-precipitation method, *Mater. Sci. Eng. A* 379 (2004) 347–350. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.03.014>.
- [221] C. Marlot, E. Barraud, S. Le Gallet, M. Eichhorn, F. Bernard, Synthesis of YAG nanopowder by the co-precipitation method: Influence of pH and study of the reaction mechanisms, *J. Solid State Chem.* 191 (2012) 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.02.063>.
- [222] Â.L. Andrade, M.A. Valente, J.M.F. Ferreira, J.D. Fabris, Preparation of size-controlled nanoparticles of magnetite, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 1753–1757. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.12.033>.
- [223] Â.L. Andrade, J.D. Fabris, J.D. Ardisson, M.A. Valente, J.M.F. Ferreira, Effect of Tetramethylammonium Hydroxide on Nucleation, Surface Modification and Growth of Magnetic Nanoparticles, *J. Nanomater.* 2012 (2012) e454759. <https://doi.org/10.1155/2012/454759>.

- [224] J. Su, Q.L. Zhang, C.J. Gu, D.L. Sun, Z.B. Wang, H.L. Qiu, A.H. Wang, S.T. Yin, Preparation and characterization of Y₃Al₅O₁₂ (YAG) nano-powder by co-precipitation method, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 1279–1285. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.04.009>.
- [225] R. Rinaldi, F.Y. Fujiwara, U. Schuchardt, Structural, morphological and acidic changes of nanocrystalline aluminas caused by a controlled humidity atmosphere, *Appl. Catal. Gen.* 315 (2006) 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.032>.
- [226] J.P. Angle, P.E.D. Morgan, M.L. Mecartney, Water Vapor-Enhanced Diffusion in Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3372–3374. <https://doi.org/10.1111/jace.12610>.
- [227] High temperature transition aluminas in δ -Al₂O₃/ θ -Al₂O₃ stability range: Review, *J. Catal.* 393 (2021) 357–368. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.009>.
- [228] R. Boulesteix, A. Maitre, Céramiques transparentes - Caractéristiques générales et procédés de fabrication, *Tech. Ing.* (2018). <https://doi.org/10.51257/a-v1-e6418>.
- [229] A. Goldstein, A. Krell, Z. Burshtein, *Transparent Ceramics: Materials, Engineering, and Applications*, John Wiley & Sons, 2020.
- [230] Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, *Tech. Ing.* (n.d.). <https://www-techniques-ingenieur-fr.ezproxy.unilim.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/etudes-de-structure-et-caracterisation-42386210/caracterisation-de-solides-cristallises-par-diffraction-x-p1080/> (accessed April 25, 2024).
- [231] Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics - MENDELSON - 1969 - *Journal of the American Ceramic Society* - Wiley Online Library, (n.d.). <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x> (accessed April 30, 2024).

Annexe 1 : Matériels et méthodes

IV.1. Protocole de mesure de pertes au feu

La détermination de la perte au feu des poudres est essentielle afin de maîtriser la composition des échantillons fabriqués. La réalisation de perte au feu permet d'obtenir le pourcentage massique en composés volatils présents dans les poudres oxydes commerciales mais aussi de déterminer le taux d'hydratation des précurseurs pour la synthèse de poudre en voie liquide.

Dans le cas d'une poudre oxyde, la poudre a été mise en forme par pressage uniaxial. La poudre ($\approx 1,5$ g) a été alors introduite dans une matrice de 13 mm de diamètre et pressée sous 75 MPa. La pastille formée a été placée dans un creuset en alumine préalablement pesé (m_1). Pour les sels (nitrates, chlorures), ceux-ci ont été placés sans mise en forme ($\approx 1,5$ g) dans un creuset en alumine préalablement pesé (m_1). La masse du creuset contenant la pastille ou la poudre est relevée avant (m_2) et après traitement thermique (m_3). Le traitement thermique de calcination a été effectué à 1400 °C pendant 5 heures avec une pente de montée et descente en température de 5 °C.min⁻¹. La valeur de perte au feu est calculée de la manière suivante :

$$\%_{\text{perte au feu}} = 100 * \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \quad \text{Eq.(18)}$$

En ayant pour objectif de déterminer le taux d'hydratation des sels précurseurs, la décomposition du sel en un oxyde a été considéré comme complète. Les sels précurseurs présentent la formule chimique suivante : $AB_3 \cdot xH_2O$, $A = Y^{3+}$ ou Al^{3+} , $B = NO_3^-$ ou Cl^- . La formule de calcul du taux d'hydratation est la suivante :

$$x = \frac{\frac{M(A_2O_3)}{2(1 - \frac{\%_{\text{perte au feu}}}{100})} - M(A) - 3M(B)}{M(H_2O)} \quad \text{Eq.(19)}$$

IV.2. Protocole de broyage et de freeze-granulation de la poudre de Lu₂O₃

Dans l'objectif d'améliorer la réactivité de la poudre de Lu₂O₃, celle-ci a été broyée et freeze-granulée. La poudre de Lu₂O₃ a été introduite avec de l'eau distillée contenant 1 % de dispersant (DOLAPIX CE 64) dans des jarres en aluminés avec des billes d'alumine ($\varnothing = 2$ mm) de haute pureté. La méthode de broyage employée est le broyage planétaire (Pulverisette, FRITSCH, Pittsboro, États-Unis), la vitesse de rotation a été fixée à 130 tour.min⁻¹, afin d'éviter la surchauffe de la suspension obtenue. Le suivi de la granulométrie de la poudre a été effectué par broyage interrompue avec prélèvement pour une analyse par granulométrie laser.

La Figure 135 regroupe l'évolution de la taille d'agglomérats en fonction du temps de broyage selon 3 indices : le D(0,1), le D(0,5) et le D(0,9). La poudre de base a donc une granulométrie de 2,4 μm , 5 μm et 9,2 μm pour le D(0,1), le D(0,5) et le D(0,9) respectivement. Après 30 min de broyage le D(0,1) est de 0,4 μm révélant que seul 10 % des particules a une taille inférieure à 0,4 μm . Au bout de 90 min de broyage le D(0,5) passe en dessous de 1 μm indiquant que la moitié des agglomérats sont submicrométriques. Enfin, le D(0,9) passe sous la barre du micron après 4 heures de broyage. A ce stade 90 % des agglomérats sont submicrométriques. Au-delà de 4 h de broyage le D(0,1), le D(0,5) et le D(0,9) n'évoluent que très peu. Finalement le temps de 4 h sera retenu étant donné que 90 % des particules ont une taille inférieure à 1 μm , prolonger

le temps de broyage n'apportant que très peu d'amélioration tout en pouvant être source de pollution.

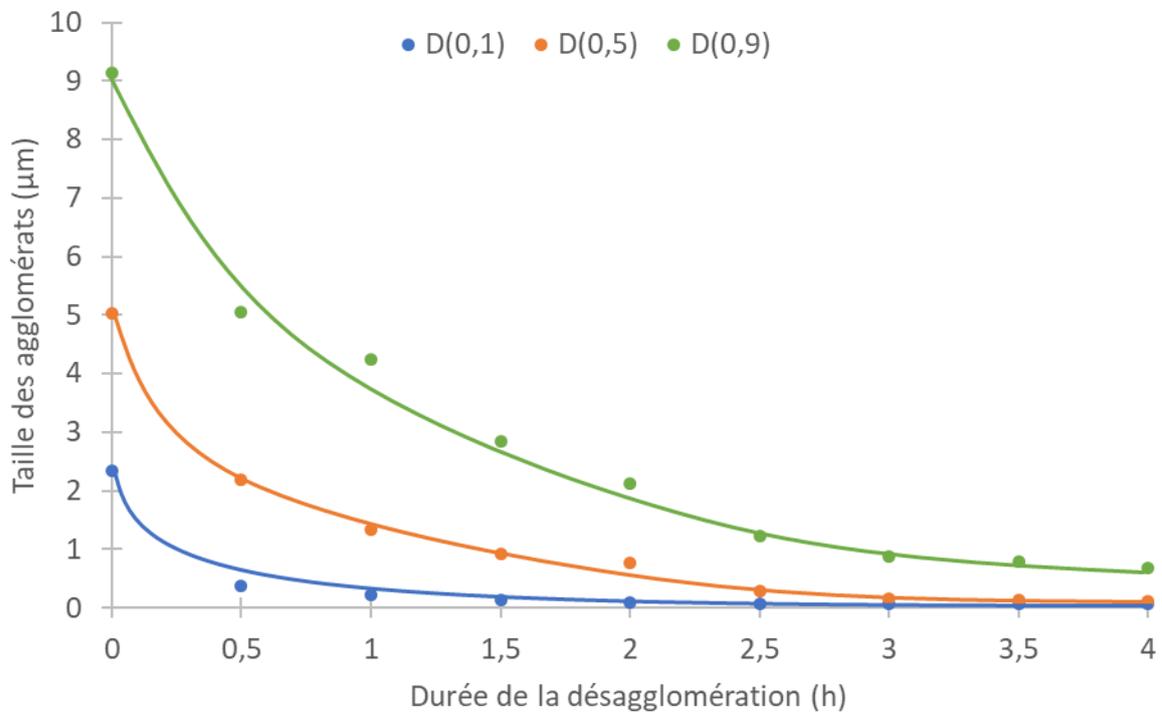


Figure 135 : Evolution de la taille des agglomérats en fonction du temps de broyage planétaire de la poudre de Lu_2O_3 .

Afin d'éviter toute agglomération de la poudre après séchage de la suspension, le procédé de freeze-granulation a été utilisé. La suspension a été filtrée à l'aide d'un filtre Büchner (filtre 20 μm) au préalable afin de retirer tout agglomérat de grande taille. La suspension filtrée est alors acheminée vers une buse alimentée en air comprimé via une pompe péristaltique. Les gouttelettes formées tombent alors dans un bain d'azote liquide permettant la formation de granules de suspension congelés (Figure 136). Les gouttelettes ainsi congelées ont été récupérées à l'aide d'une louche puis placée dans un lyophilisateur Beta 2-8 LD plus, Christ, Osterode am Harz, Allemagne (Figure 137). Après lyophilisation pendant 24 heures, la poudre granulée sèche est récupérée.

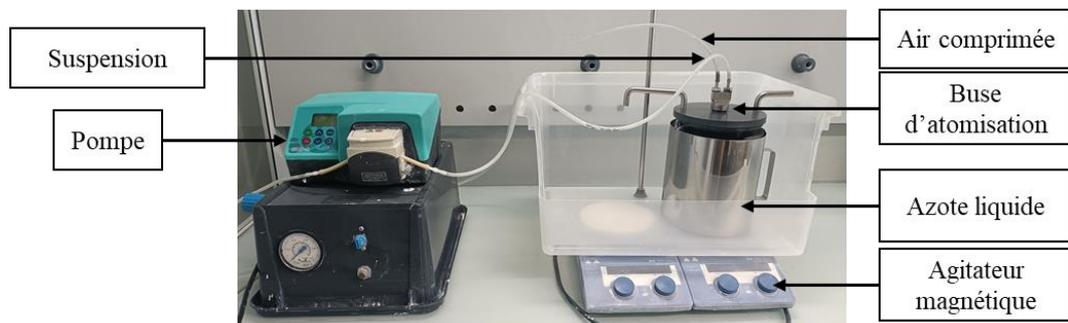


Figure 136 : Montage de freeze-granulation.



Figure 137 : lyophilisateur Beta 2-8 LD plus, Christ, Osterode am Harz, Allemagne.

IV.3. Détermination du débit des pompes du réacteur continu.

Afin de pouvoir contrôler au mieux le pH de sortie du réacteur, il a été nécessaire de déterminer le débit des pompes pour la solution chargée en ions métalliques et en ammoniacale. Les pompes utilisées sont des pompes péristaltiques labS3, Shenchen, Innofluid, Kuchen, Allemagne.



Figure 138 : Pompes péristaltiques labS3, Shenchen, Innofluid, Kuchen, Allemagne.

Pour ce faire, un bécher contenant de l'eau distillée a été pesé avant et après pompage pendant 15 minutes à un nombre de tour par minutes fixé de 1 à 5 tr.min^{-1} . Une régression polynomiale a permis de déterminer le débit de la pompe en fonction du nombre de tr.min^{-1} indiqué par la pompe. Ainsi pour un débit de $1,5 \text{ mL.min}^{-1}$, la vitesse de pompage obtenue est de 1 tr.min^{-1} .

Cependant, les solutions étudiées n'ayant pas la même viscosité que l'eau, un contrôle des débits en condition d'utilisation a été nécessaire. Le pH de la solution en sortie du réacteur a été contrôlé, celui-ci étant supérieur à 9, la vitesse de pompage de la solution contenant les ions métalliques en solution (plus visqueuse) a été rectifié. Un coefficient correctif de 1,3 a été appliqué à la vitesse de pompage de la solution contenant les ions en solutions.

IV.4. Détermination du volume d'agent précipitant nécessaire

Afin de déterminer le volume d'agent précipitant nécessaire pour obtenir un pH égal à 9 en fin de coprécipitation, des coprécipitations dites « directe » sont réalisées. Pour ce faire, l'agent précipitant est inséré dans une burette graduée et la solution précurseur est introduite dans un bécher. L'agent précipitant est ajouté en goutte à goutte dans le bécher en contrôlant le pH à l'aide d'une sonde. Lorsque le pH de la solution atteint la valeur de 9, le volume d'agent précipitant introduit est relevé à l'aide de la burette graduée.

IV.5. Analyses structurales par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une analyse structurale permettant d'identifier les diverses phases cristallines présentes dans un échantillon massif ou pulvérulent. Chaque phase possède sa propre signature, déterminée par les distances (d_{hkl}) entre les familles de plans interatomiques hkl (indices de Miller). Dans les faits l'échantillon, qu'il soit pulvérulent ou massif, est exposé à un rayonnement X monochromatique incident sous un angle θ (Figure 139).

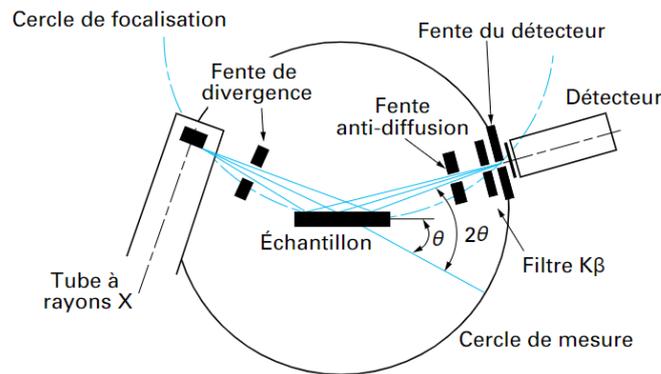


Figure 139 : Schéma d'un diffractomètre de type Bragg-Brantano [230].

Un phénomène de diffraction apparaît alors et s'exprime selon la loi de Bragg :

$$n\lambda_{Cu} = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Eq.(20)}$$

où n est un nombre entier, d_{hkl} la distance entre les plans hkl , θ l'angle de diffraction et enfin λ_{Cu} la longueur du faisceau (0,15406 nm) incident correspondant à la raie $K\alpha$ du cuivre.

Dès lors, lorsque l'angle θ correspond à un angle de Bragg, le phénomène de diffraction a lieu et un pic de diffraction est enregistré. De par leur nature polycristalline, les céramiques présentent plusieurs plans orientés aléatoirement. En conséquence plusieurs pics de diffraction sont donc enregistrés contrairement aux monocristaux. L'ensemble des pics de diffractions sont par la suite identifiés à l'aide de fiches PDF (Powder Diffraction File) et du logiciel DIFFRAC.EVA. Un diffractomètre D8 Advance Da Vinci, Brüker, Billerica, Massachusetts, États-Unis en montage Bragg-Brentano et de source $Cu\ k_{\alpha 1}$ et $k_{\alpha 2}$ a été utilisé dans cette thèse (Figure 140).



Figure 140 : Diffractomètre D8 Advance Da Vinci, Brüker, Billerica, Massachusetts, États-Unis en montage Bragg-Brentano.

IV.6. Mesure de surface spécifique

La surface spécifique d'absorption physique (SSA) d'une poudre est mesurée par analyse BET (Braunauer, Emmett, Teller), celle-ci s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La mesure de SSA repose sur l'analyse de l'adsorption de molécules de N_2 à l'état gazeux à la surface des particules en isothermes. Un suivi de la pression de gaz (N_2) permet alors de remonter à la valeur de SSA. En considérant les particules constituant la poudre comme sphériques, il est alors possible de calculer une taille de grains moyenne (d_{BET}) à l'aide de la masse volumique du matériau et de la formule suivante :

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\text{SSA} * \rho_{\text{th}}} \quad \text{Eq.(21)}$$

L'acquisition d'une telle caractéristique de poudre est importante. En effet la SSA est directement reliée à la surface d'échange de matière disponible d'une poudre donnant une indication directe de sa réactivité. De plus, en connaissant la taille réelle des grains il est possible d'estimer l'état d'agrégation de la poudre.

Dans le cadre de cette thèse, l'appareil utilisé est un 3Flex Physisorption, Micromeritics, Norcross, GA, USA (Figure 141).



Figure 141 : Appareil de physisorption Micromeritics, Norcross, GA, USA.

IV.7. Granulométrie laser

La granulométrie laser constitue une méthode de caractérisation visant à évaluer la distribution en taille des particules constituant une poudre dispersée. La suspension à analyser est acheminée à travers un circuit fermé devant un faisceau laser. Lors de cette traversée, la lumière du laser est diffusée ou diffractée à un angle déterminé par la taille de la particule sous observation. En utilisant différentes théories de diffusion telles que la théorie de Mie pour les particules inférieures à 100 nm et la théorie de Fraunhofer pour les autres, il est alors possible de déduire le pourcentage de chaque classe de particules, allant de 3 nm à 3 μm .

Cette approche permet d'obtenir une distribution en taille de particules, exprimée soit en nombre (distribution des particules individuelles) soit en volume (distribution des agrégats et

agglomérats), ainsi que les diamètres caractéristiques d_{10} , d_{50} et d_{90} . L'appareil utilisé dans cette thèse a été un granulomètre laser PARTICA LA950, Horiba, Kyoto, Japon (Figure 142).



Figure 142 : Granulomètre laser LA950, Horiba, Kyoto, Japon.

IV.8. Poussée d'Archimède

La méthode de poussée d'Archimède permet de déterminer la densité relative d'un matériau après traitement thermique. Cette donnée est essentielle pour connaître l'état de densification des céramiques.

Dans un premier temps l'échantillon a été placé dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures afin d'éliminer l'eau adsorbée à la surface de l'échantillon. L'échantillon a ensuite été pesé afin d'obtenir la masse sèche (m_{sec}). L'échantillon a ensuite été placé dans une enceinte sous vide (Figure 143A). Après avoir fait le vide pendant 30 minutes, de l'éthanol absolu a été introduit dans l'enceinte sous vide à l'aide d'une ampoule à imprégnation. Un temps additionnel de 30 minutes est nécessaire par la suite afin de permettre à l'éthanol absolu d'imprégner les porosités ouvertes de l'échantillon.

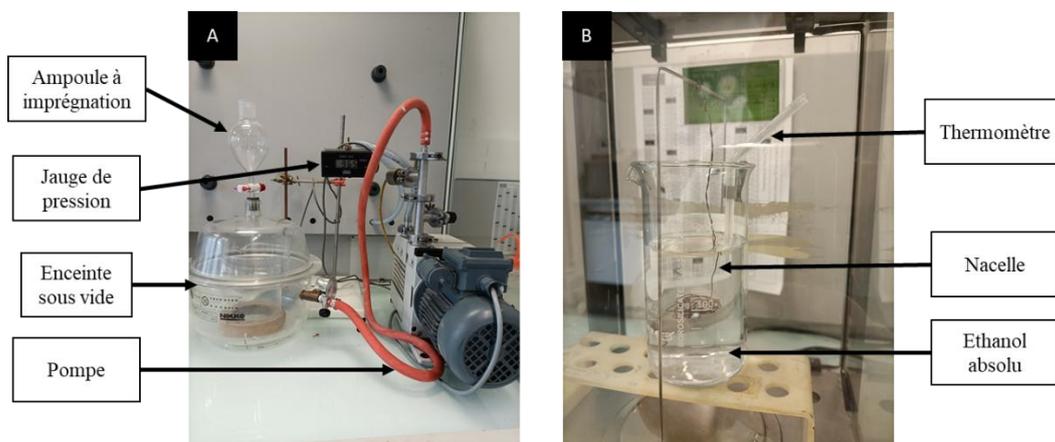


Figure 143 : Montage de mesure de densité relative par poussée d'Archimède : Montage d'imprégnation (A) et montage de pesée de la masse immergée (B).

Après imprégnation sous vide, les échantillons ont été placés sur une nacelle plongée dans l'éthanol comme le montre le montage en Figure 143B. La masse de l'échantillon immergé a été mesurée (m_{imm}). Enfin la masse de l'échantillon imprégné est relevé (m_{hum}).

La masse volumique apparente a été calculée à partir de la formule suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m_{sec}}{m_{hum} - m_{imm}} \rho_{ethanol} \quad \text{Eq.(22)}$$

Une fois ρ_{app} calculé, le calcul de la densité relative $d_{\%}$ a été effectué selon l'équation suivante :

$$d_{\%} = \frac{\rho_{app}}{\rho_{théorique}} * 100 \quad \text{Eq.(23)}$$

IV.9. Analyses Microscopiques

IV.9.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation morphologique des échantillons pulvérulents et massif. Cette technique d'imagerie repose sur la création d'un faisceau d'électrons accélérés à l'aide d'une forte tension. L'application de cette tension permet d'obtenir des longueurs d'onde très faible qui permet d'obtenir une résolution de l'ordre du nm. Dans cette étude deux microscopes ont été utilisés, les deux étant équipés d'un canon à émission de champ (FESEM), un microscope électronique à balayage à émission de champ LEO 1530 VP, ZEISS, Oberkochen, Allemagne et un microscope électronique à balayage à émission de champ Quanta 450 FEG, FEI, Hillsboro, États-Unis d'Amérique.

IV.9.2. Calcul de taille de grains

La détermination de la taille moyenne des grains est essentielle. Dans un premier temps les joints de grains ont été retracés à l'aide du logiciel Paint (Figure 144). Les porosités ont été remplies afin qu'elles ne faussent pas le calcul de la taille de grain lors du comptage. Par la suite le logiciel ImageJ a été utilisé. Tout d'abord l'échelle est fixée sur le logiciel comme suivant : un segment est tracé sur la barre d'échelle de la micrographie et la valeur d'échelle est fixée « *Analyze → Set scale* ». Par la suite le type d'image est modifié pour être en 8 bits « *Image → Type → 8 bits* » et un seuil de couleur est appliqué à la photo afin de la binariser « *Adjust → Threshold* ». La binarisation achevée, la surface de chaque grain peut être mesurée en excluant les grains aux bords de l'image « *Analyze → Analyze particule...* ».

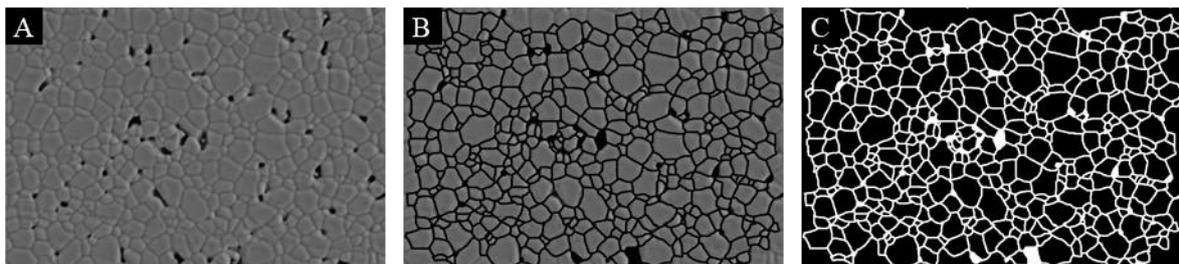


Figure 144 : Traitement informatique pour le calcul de la taille de grains : Microstructure avant traitement (A), après détourage des grains (B) et après binarisation (C).

Ce traitement donne accès à la surface des grains. Le diamètre des grains a été calculé en considérant des particules sphériques et en appliquant un facteur correctif de 1,56 [231]. Enfin la taille moyenne et l'écart moyen ont été calculés.

IV.9.3. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est une technique de caractérisation des matériaux pulvérulents ou massifs à la fois polyvalente et essentielle. Le fonctionnement d'un tel microscope repose sur le même principe que la microscopie électronique à balayage à la différence près que le faisceau électronique traverse l'échantillon. Dans ce cas, la tension d'accélération du canon à électron est plus élevée (200 kV) et l'échantillon doit présenter une épaisseur de l'ordre de la dizaine à la centaine de nanomètres.

Le protocole de préparation des échantillons dépend donc de la nature de l'échantillon (pulvérulent ou massif). Dans le cas d'une poudre, celle-ci a été mise en suspension (très faiblement chargée). Une goutte de cette suspension a été déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane. Dans le cas d'un massif, une lame de 20 μm x 20 μm a été prélevée à l'aide d'une MEB FIB (Field Ion Beam). Un microscope Crossbeam 550, ZEISS, Oberkochen, Allemagne, a été utilisé afin de fabriquer les lames.

Le MET présente deux modes de fonctionnement principaux : l'imagerie et la diffraction. Dans le cas de l'imagerie, le faisceau transmis constitue l'image. Un contraste peut être observé, généré soit par différence d'épaisseur soit par différence de composition chimique. Dans le mode diffraction, un cliché de diffraction électronique (SAED) est obtenu par convergence des rayons diffractés. Ces clichés présentent une tâche importante au centre correspondant au faisceau transmis et d'autres tâches périphériques caractéristiques de la structure cristalline. Pour un monocristal, des taches de diffraction bien définies peuvent être observées. Pour un matériau polycristallin, les tâches forment des cercles concentriques (qui peuvent être discontinus) centrés sur la tâche du faisceau transmis. L'indexation d'un cliché permet d'obtenir la structure cristallographique dans le réseau réciproque du matériau. La distance entre chaque tâche et le faisceau transmis sur le cliché est caractéristique de la valeur de distance interatomique et donc à la phase cristalline du matériau.

Dans l'optique de déterminer les phases cristallines présentes dans un cliché de diffraction (SAED), la distance entre la tâche à indexer et la tâche centrale a été mesurée à l'aide du logiciel ImageJ pour l'ensemble des tâches présentes. L'ensemble des distances interatomiques ont été relevées et comparées aux distances interatomiques des phases considérées à l'aide des fichiers PDF. Les phases correspondantes pour chaque tâche ont été alors répertoriées.

Le microscope haute résolution utilisé est un 2100F, JEOL, Kyoto, Japon (Figure 145).

Jeol®



Figure 145 : Microscope haute résolution utilisé est un 2100F, JEOL, Kyoto, Japon [3].

IV.10. Spectroscopie FTIR

La spectroscopie FT-IR (Transformée de Fourier dans l'InfraRouge) permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un matériau. Un rayonnement IR vient exciter les transitions vibrationnelles et rotationnelles des liaisons interatomiques. Ainsi les bandes observées après excitation peuvent être reliées à des liaisons spécifiques à l'aide d'abaques. L'appareil utilisé dans cette thèse est un spectromètre FT-IR Spectrum one, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA.



Figure 146 : Spectromètre FT-IR Spectrum one, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA.

IV.11. Analyses thermiques

IV.11.1. Analyses dilatométrique

L'analyse thermique de dilatométrie renseigne sur l'évolution des dimensions d'un échantillon en température. L'échantillon a été alors introduit entre deux cales dans un four équipé d'un palpeur permettant de suivre l'évolution de la dimension de celui-ci. L'équipement utilisé est un Sestys Evo, SETARAM Instrumentation, Caluire, France (Figure 147). L'équipement étant

en alumine, un balayage avec de l'air, de l'azote ou de l'argon est possible. Le cycle peut aussi s'appliquer sous vide primaire. Dès lors que la dilatation du palpeur et des cales est connue, le retrait de l'échantillon seul peut alors être mesuré.



Figure 147 : Dilatomètre Sestys Evo, SETARAM Instrumentation, Caluire, France.

IV.11.2. Analyses ATD/ATG

L'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) sont deux techniques de caractérisations regroupées en seul équipement ATD/ATG. La thermobalance utilisée est une STA 449F3 SiC, NETZSCH, Selb, Allemagne (Figure 148). L'analyse thermique différentielle repose sur la mesure de variation de signal entre le creuset contenant l'échantillon et un creuset de référence à l'aide de thermocouples. Ces variations permettent de mettre en évidence les phénomènes endothermiques et exothermiques se produisant lors du traitement thermique. L'analyse thermogravimétrique quant à elle consiste à mesurer les variations de masse du creuset lors du traitement thermique. Le couplage de ces deux analyses permet de mettre en évidence les transitions de phases, décomposition ou autre réaction chimique au sein de la poudre.



Figure 148 : Thermobalance STA four graphite, NETZSCH, Selb, Allemagne.

IV.12. Matériel utilisé

La référence du matériel de polissage et de traitement thermique a été listé :

Calcination et perte au feu : four à moufle MRF2 3500 W, VECSTAR, Chesterfield, Royaume-Uni.

Frittage naturel sous vide : LILLIPUT 1800 °C, ECM Technologies, Grenoble, France.

Frittage naturel sous air : MOS-B 180/4, CERADEL INDUSTRIES, Aubervilliers, France.

Frittage SPS : SPS 825, Dr.Sinter, Fuji, Japon.

Polissage : polisseuse Mecatech 334, PRESI, Eybens, France.

Annexe 2 : Données brutes

V.1. Analyse XPS de la poudre de Lu₂O₃ après fluoration plasma et gaz.

Dans l'optique de confirmer la présence de fluor dans les poudres de Lu₂O₃ après fluoration gaz et plasma. Les spectres XPS obtenus sont présentés en Figure 149 pour la poudre de Lu₂O₃ après fluoration gaz et en Figure 150 après fluoration plasma.

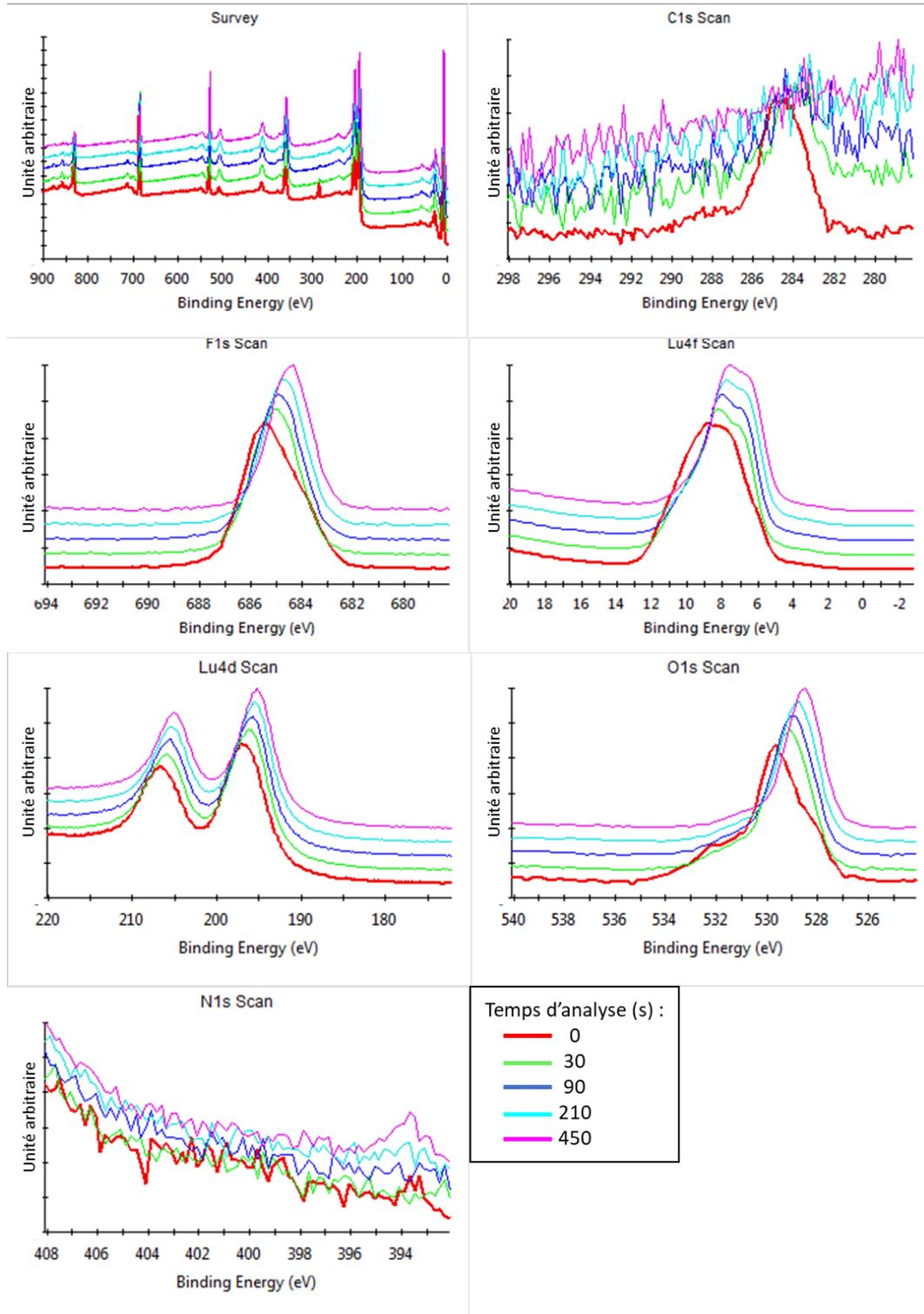


Figure 149 : Analyse XPS de la poudre de Lu₂O₃ après fluoration gaz.

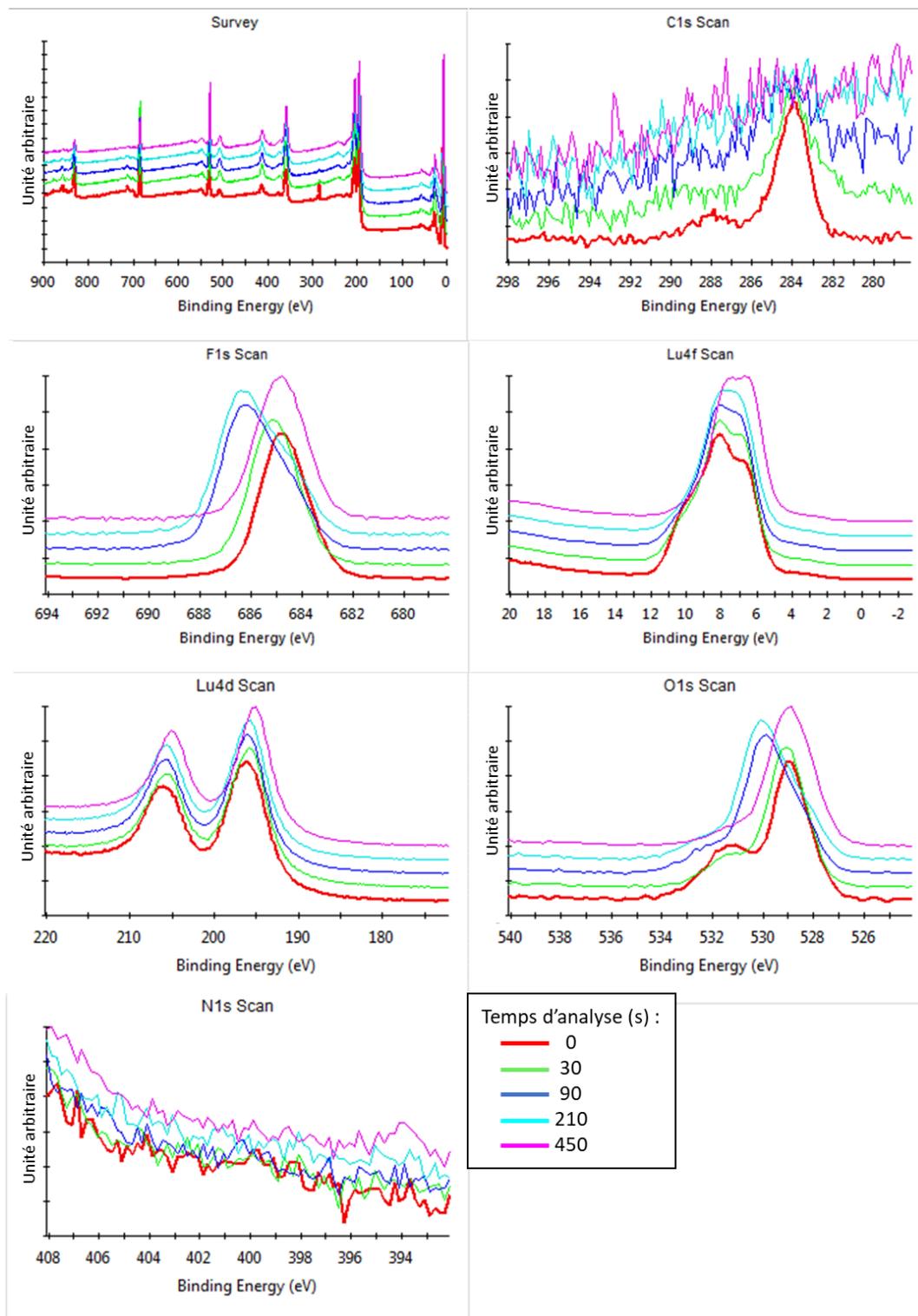


Figure 150 : Analyse XPS de la poudre de Lu₂O₃ après fluoration plasma.

V.2. Indexation du cliché de diffraction des électrons (SAED)

La Figure 55 montre le cliché de diffraction des électrons de la phase polycristalline observée en Figure 56. sur l'échantillon de Y_2O_3 contenant 4500 ppm de YF_3 après frittage naturel sous air à $1400^\circ C$ pendant 1 heure. L'indexation du cliché de diffraction a été réalisé de la façon suivante. Dans un premier temps l'ensemble des tâches du clichés a été relevé puis les distances interatomiques en ont été déduites. Dans un second temps, l'ensemble des distances interatomiques relevées a été comparé aux différentes distances interatomiques des composés constituant le diagramme de phase binaire Y_2O_3 - YF_3 (Tableau 20). Lorsqu'un composé est seul pour une distance interatomique donnée, sa présence est alors attestée.

Tableau 20 : Distances interatomiques et les composés indexables du diagramme de phase Y_2O_3 - YF_3 .

Distance interatomique (Å)	Composés indexables
6,52	$Y_7O_6F_9$
6,43	$Y_5O_4F_7$ $Y_7O_6F_9$
5,23	$Y_7O_6F_9$ $Y_6O_5F_8$
4,33	Y_2O_3
4,30	$Y_5O_4F_7$ Y_2O_3
4,26	$Y_5O_4F_7$ Y_2O_3
3,92	$Y_7O_6F_9$
3,85	$Y_5O_4F_7$ $Y_6O_5F_8$ $Y_7O_6F_9$
3,69	$Y_6O_5F_8$ $Y_7O_6F_9$
3,48	$Y_5O_4F_7$ $Y_6O_5F_8$ $Y_7O_6F_9$
3,34	$Y_6O_5F_8$
3,30	$Y_6O_5F_8$
3,03	Y_2O_3 YOF $Y_6O_5F_8$
2,90	$Y_5O_4F_7$ Y_2O_3 $Y_7O_6F_9$
2,75	$Y_6O_5F_8$
2,63	$Y_5O_4F_7$ Y_2O_3 $Y_7O_6F_9$
2,55	$Y_6O_5F_8$ $Y_5O_4F_7$ $Y_7O_6F_9$
2,48	Y_2O_3 YOF $Y_5O_4F_7$ $Y_7O_6F_9$
2,33	Y_2O_3 $Y_5O_4F_7$ $Y_6O_5F_8$ $Y_7O_6F_9$ YF_3

Resumé

Ces travaux de thèse portent sur l'élaboration de céramiques transparentes pour des applications lasers comme milieu amplificateur, absorbant saturable ou scintillateur. Les composés étudiés sont les grenats et sesquioxydes de terres rares qui présentent d'excellentes propriétés thermomécaniques. Dans un premier chapitre, l'impact du fluor et de ses dérivés sur les mécanismes de frittage naturel de sesquioxydes de terres rares (Y_2O_3 , Lu_2O_3) a été étudié. Au final, des céramiques transparentes de Y_2O_3 et Lu_2O_3 dopées à l'holmium ont été élaborées par frittage sous charge et leurs propriétés spectroscopiques étudiées. Dans un second chapitre, des nanopoudres de YAG ont été élaborées par la voie chimique de coprécipitation. Une étude des paramètres de synthèse a été menée afin de déterminer les meilleures conditions dans le but de synthétiser des poudres de YAG pures, fines et homogènes à l'aide d'un réacteur batch. Par la suite, ce procédé de synthèse a été transposé à l'utilisation d'un réacteur continu de type piston. L'influence du type de réacteur sur la pureté et la morphologie des nanopoudres de YAG synthétisées a été étudiée. Enfin, l'étude du comportement au frittage des nanopoudres ainsi obtenues a permis l'obtention de céramiques transparentes de YAG.

Mots-clés : Céramiques transparentes, sesquioxydes de terre rare, additifs de frittage, coprécipitation, YAG, réacteur de synthèse de poudre continu

Abstract

This thesis focuses on the development of transparent ceramics for laser applications as laser amplifiers, saturable absorbers or scintillators. The compounds studied are rare earth garnets and sesquioxides, which have excellent thermomechanical properties. In a first chapter, the impact of fluorine and its derivatives on the natural sintering mechanisms of rare earth sesquioxides (Y_2O_3 , Lu_2O_3) was studied. Ultimately, transparent ceramics of Y_2O_3 and Lu_2O_3 doped with holmium were produced by pressure sintering and their spectroscopic properties studied. In a second chapter, YAG nanopowders were produced by the chemical coprecipitation route. A study of the synthesis parameters was carried out in order to determine the best conditions in order to synthesize pure, fine and homogeneous YAG powders using a batch reactor. Subsequently, this synthesis process was transposed to the use of a continuous piston-type reactor. The influence of the reactor type on the purity and morphology of the synthesized YAG nanopowders was studied. Finally, the study of the sintering behavior of the nanopowders thus obtained made it possible to obtain transparent YAG ceramics.

Keywords : Transparent ceramics, rare earth sesquioxides, sintering additives, coprecipitation, YAG, continuous powder synthesis reactor

