

**Université de Limoges**

**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique  
(SIMME)**

**Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)**

Thèse pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Limoges**

Spécialité Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

**Lucas VIERS**

Le 10 février 2021

**Approche des mécanismes de frittage non conventionnel et des  
propriétés spectroscopiques de céramiques transparentes dopées  
holmium pour des lasers émettant dans le moyen infrarouge**

Thèse dirigée par Alexandre MAÎTRE, Rémy BOULESTEIX et Véronique JUBERA

Président du jury

M. Christophe Dujardin, Professeur des Universités, ILM, Université Claude Bernard Lyon 1

Rapporteurs

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

M. Olivier Tougaït, Professeur des Universités, UCCS, Université de Lille

Examineurs

Mme. Véronique Jubera, Professeure des Universités, ICMCB, Université de Bordeaux

M. Éric Cormier, Professeur des Universités, LP2N, Université de Bordeaux

M. Antoine Courjaud, Business Development Manager, Amplitude, Bordeaux

M. Rémy Boulesteix, Maître de Conférences, IRCER, Université de Limoges

M. Alexandre Maître, Professeur des Universités, IRCER, Université de Limoges



## REMERCIEMENTS

Cette thèse s'est déroulée au sein de l'Institut de Recherche sur les Céramiques à Limoges. Je souhaite exprimer mes premiers remerciements à Monsieur Philippe Thomas, Directeur de Recherche CNRS et Directeur de l'IRCER, de m'avoir accueilli dans ses locaux.

Je souhaite remercier Monsieur Christophe Dujardin, Professeur des Universités à l'Université Claude Bernard Lyon 1, d'avoir accepté de présider mon jury, ainsi que Madame Sophie Guillemet-Fritsch, Directrice de Recherche CNRS, et Monsieur Olivier Tougait, Professeur des Universités à l'Université de Lille, d'avoir lu avec attention mon manuscrit et de l'avoir rapporté.

Je remercie également très chaleureusement Messieurs Alexandre Maître et Rémy Boulesteix, respectivement Professeur des Universités et Maître de conférences à l'Université de Limoges, de m'avoir fait confiance pour ces trois années et demi, pour leur disponibilité, leur savoir et surtout pour leur grande connaissance scientifique qui m'a permis de passer outre les difficultés expérimentales rencontrées mais également d'évoluer d'un point de vue personnel en prenant de la confiance en moi, et je l'espère de la rigueur scientifique. Un grand merci à vous !

Je remercie également Madame Véronique Jubera, Professeure des Universités à l'Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (Université de Bordeaux) d'avoir encadré mes travaux de thèse dans le cadre du projet MISTRAL, ainsi que pour son apport de connaissances très instructives sur la spectroscopie des terres rares.

Un grand merci aux autres collaborateurs du projet MISTRAL, Messieurs Éric Cormier et Jean-Marc Heintz, Professeurs des Universités, pour leurs échanges sur les différents aspects de ma thèse, que ce soit du frittage ou des propriétés lasers. Tous ces échanges ont été pour moi une des sources de motivation dans la réalisation de cette thèse. Merci également à Simon Guéné-Girard (maintenant Docteur !) et Gilles Dalla-Barba, pour leur échanges « inter-thésards ».

Dans le cadre de mes vacances réalisées au département Mesures Physiques à l'IUT du Limousin, je souhaite remercier Monsieur Nicolas Pradeilles, Maître de conférences à l'IUT, d'avoir accepté d'être mon responsable pédagogique, et l'associe à tout l'équipe Matériaux du

département, dont Messieurs Romain Lucas et Olivier Rapaud, Maitres de conférences, pour leur bonne humeur et les repas partagés dans le cadre des travaux pratiques de 8h.

Une thèse ne pourrait s'effectuer correctement sans le personnel technique du laboratoire. C'est pourquoi j'exprime mes prochains remerciements à tous les ingénieurs et techniciens responsables des différents équipements du laboratoire, Emeline, Marina, Pierre, Eloïse, Etienne, Richard, Julie, Yann, Patrice, et surtout Marion, pour les innombrables essais SPS réalisés et pour sa bonne humeur quotidienne. Ton rayon de Soleil (#1 bien sûr) te remercie 😊.

Pour la partie plus personnelle, je remercie tous mes amis, du laboratoire, de la formation Matériaux (spéciale dédicace pour mes compagnons du Japon Mattou et Andréas), de la FST, de l'IUT, mais également ceux hors études, pour des raisons qui me semblent évidente. Cette thèse, je vous la dédie car vous avez fait partie de mon quotidien et pour rien au monde je ne pourrais échanger ça. Je ne vais pas tous vous citer car vous êtes nombreux et je ne voudrais pas oublier de personnes, mais dans ma tête vous y êtes tous. Ces dernières années resteront pour longtemps les meilleures de ma vie, j'en suis certain !

Pour finir, comment ne pas remercier ma famille, et plus particulièrement mes parents, mes grands-parents et Mariana qui en fait maintenant partie, pour leur soutien sans faille et pour leur amour qu'ils me portent constamment. Je vous aime.

*A ma famille, mon grand-père.*

*Si la vue d'un bureau encombré évoque un esprit encombré  
alors que penser de celle d'un bureau vide ?*  
**Albert Einstein**

## 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

<b>Introduction générale.....</b>	<b>16</b>
<b>Chapitre I. Etude Bibliographique .....</b>	<b>20</b>
I.1. Introduction du chapitre.....	20
I.2. Lasers solides du moyen-infrarouge .....	20
I.2.1. Principe de l'émission laser .....	20
I.2.1.1. Interaction lumière-matière .....	20
I.2.1.2. Systèmes lasers à trois, quasi-quatre et quatre niveaux .....	22
I.2.1.3. Ions Ho <sup>3+</sup> et Tm <sup>3+</sup> .....	23
I.2.2. Présentation d'une cavité laser à milieu amplificateur solide.....	25
I.2.3. Milieux amplificateurs solides.....	27
I.2.3.1. Verres et vitrocéramiques .....	27
I.2.3.2. Monocristaux.....	28
I.2.3.3. Fibres lasers .....	29
I.2.3.4. Céramiques transparentes .....	30
I.2.4. Systèmes lasers céramiques à 2 µm.....	33
I.2.4.1. Exemples de lasers solides émettant à 2 µm.....	33
I.2.4.2. Matrices type grenat (ReAG) .....	35
I.2.4.3. Matrices sesquioxydes de terres rares (Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	36
I.2.4.4. Conclusion sur les systèmes retenus.....	38
I.3. Elaboration des céramiques transparentes .....	38
I.3.1. Conditions de transparence et propriétés optiques.....	38
I.3.2. Synthèse chimique des poudres .....	40
I.3.2.1. Synthèse en voie solide (dite sèche) .....	40
I.3.2.2. Synthèse en voie humide .....	41
I.3.3. Procédés de mise en forme .....	43
I.3.3.1. Voie sèche .....	43
I.3.3.2. Voie liquide .....	44
I.3.4. Procédés de frittage .....	46
I.3.4.1. Aspects fondamentaux du frittage .....	47
I.3.4.1.1. Les différentes phases du frittage.....	47
I.3.4.1.2. Trajectoires de frittage.....	49
I.3.4.2. Mécanismes de densification et de grossissement granulaire du frittage naturel .....	50
I.3.4.3. Frittage sous charge .....	53
I.3.4.3.1. Généralités.....	53
I.3.4.3.2. HP (Hot Pressing).....	54
I.3.4.3.3. HIP (Hot Isostatic Pressing).....	55
I.3.4.3.4. Frittage flash par Spark Plasma Sintering (SPS).....	56
I.3.4.3.5. Synthèse des études réalisées et démarche.....	57
<b>Chapitre II. Synthèse par co-précipitation de poudres nanométriques de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé Ho .....</b>	<b>61</b>
II.1. Introduction du chapitre .....	61
II.2. Synthèse par co-précipitation de Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ho nanométrique.....	61
II.2.1. Dissolution des oxydes commerciaux .....	62
II.2.2. Co-précipitation de la solution de cations terres rares.....	63
II.2.3. Calcination du précurseur.....	65
II.3. Influence du co-dopage (Gd, Y, Sc).....	72
II.3.1. Influence sur la densification sous vide – analyses dilatométriques .....	76
II.3.2. Essais préliminaires de frittage SPS des poudres synthétisées.....	80

II.4. Conclusion.....	85
<b>Chapitre III. Etude des mécanismes de frittage de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par Spark Plasma Sintering .....</b>	<b>87</b>
III.1. Introduction du chapitre .....	87
III.2. Modèles analytiques appliqués au frittage SPS de Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ho .....	87
III.2.1. Détermination des mécanismes de densification .....	87
III.2.1.1. Approche de Bernard-Granger.....	88
III.2.1.2. Approche par le modèle d'Abouaf modifié par Antou .....	94
III.2.2. Approches préliminaires .....	97
III.2.2.1. Cartes de frittage : détermination du domaine d'étude des mécanismes .....	97
III.2.2.2. Conditions expérimentales des essais SPS.....	98
III.2.3. Modélisation des cinétiques de densification par SPS.....	101
III.2.3.1. Approche de Bernard-Granger.....	101
III.2.3.1.1. Contrainte effective et module de cisaillement effectif .....	101
III.2.3.1.2. Détermination de l'exposant de contrainte n .....	103
III.2.3.2. Approche d'Antou .....	106
III.2.3.2.1. Détermination de l'exposant de contrainte n .....	106
III.2.3.3. Discussion sur la validité des deux modèles .....	108
III.2.3.4. Détermination de l'énergie d'activation apparente de densification E <sub>a</sub> .....	111
III.2.4. Optimisation du cycle de frittage SPS de Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	113
<b>Chapitre IV. Etude spectroscopique de céramiques de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ho .....</b>	<b>120</b>
IV.1. Introduction du chapitre.....	120
IV.2. Techniques expérimentales de spectroscopie .....	121
IV.2.1. Spectrophotométrie Vis-IR.....	121
IV.2.2. Photoluminescence UV-Visible-IR .....	123
IV.2.2.1. Obtention des spectres dans l'UV-Vis.....	123
IV.2.2.2. Conditions expérimentales d'acquisition des spectres dans l'IR (950-2200 nm) .....	125
IV.3. Analyse par spectrophotométrie UV-Vis-IR.....	126
IV.3.1. Transmittance de Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	126
IV.3.2. Coefficient d'absorption et section efficace d'absorption .....	127
IV.4. Caractérisation par photoluminescence (PL) dans le visible et dans l'IR : Influence du dopage et comparaison avec YAG:Ho .....	131
IV.4.1. Introduction sur les transferts d'énergies à forte concentration.....	131
IV.4.2. Influence du taux de dopage en ions Ho <sup>3+</sup> .....	132
IV.5. Durée de vie de fluorescence dans le Mid-IR.....	141
IV.6. Mesures de gain laser des céramiques YAG:Ho.....	144
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>148</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>151</b>
Annexe 1 : Méthode de mesure de densité par poussée hydrostatique.....	167
Annexe 2 : Techniques de caractérisation utilisées.....	169
Annexe 3 : Caractérisation des poudres commerciales et synthétisées .....	179
Annexe 4 : Méthode de mesure de la taille de grains moyenne avec le logiciel ImageJ.....	185
Annexe 5 : Modification du régime de chauffe par l' <i>overshoot</i> .....	188
Annexe 6 : Graphiques de linéarisations selon l'approche de Bernard-Granger.....	189
Annexe 7 : Graphiques de linéarisations selon l'approche d'Antou .....	192



## Table des illustrations

Figure 1. Spectre d'absorption de l'eau et longueurs d'ondes associées aux lasers solides émettant dans l'infrarouge [2].	16
Figure 2. Représentation des phénomènes d'absorption et d'émissions mis en jeu.	21
Figure 3. Représentation des différents systèmes lasers.	22
Figure 4. Schémas énergétiques quasi-trois niveaux des ions $Tm^{3+}$ et $Ho^{3+}$ dans le YAG. Les transitions non radiatives générant de la chaleur sont CR : cross-relaxation, UC : up-conversion et ESA : excited state absorption.	23
Figure 5. Représentation schématique d'une cavité laser linéaire.	26
Figure 6. Verre laser commercial de phosphate dopé néodyme de quelques dizaines de cm de cotés et quelques centimètres d'épaisseur [19].	27
Figure 7. Etapes de fabrication d'un monocristal par le procédé Czochralski [25].	28
Figure 8. Monocristaux de YAG et Nd:YAG obtenus par la méthode Czochralski [23].	29
Figure 9. A. Architecture "cladding" d'une fibre de silice dopée holmium [29] et B. Architecture "air cladding" d'une fibre de silice dopée holmium (cœur rose visible) [30].	30
Figure 10. Comparaison entre une céramique présentant des défauts (transmittance $< T_{th}$ ) et une céramique sans défaut (transmittance = $T_{th}$ ) avec $I_0$ l'intensité émise et $I$ l'intensité transmise.	31
Figure 11. Architecture guide d'onde obtenue par coulage en bande de suspensions céramique [34].	32
Figure 12. Céramiques développées au laboratoire commun LCTL (IRCER/CILAS). (a) céramique Nd:YAG de grande taille, (b) slab, (c) barreau multi-segments YAG/Nd:YAG, (d) céramique Nd:YSAG, (e) céramique Nd:Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	32
Figure 13. Maille primitive de la structure grenat du YAG [51].	35
Figure 14. Diagramme de phases du mélange Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [52].	36
Figure 15. Maille primitive de la structure bixbyite de Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [4].	37
Figure 16. Sites de diffusion potentiels dans une céramique transparente. 1) porosité résiduelle, 2) interphase, 3) phase secondaire, 4) rugosité de surface, 5) impuretés.	39
Figure 17. Evolution des germes formés lors de la synthèse par co-précipitation.	41
Figure 18. Exemple d'échantillon cru de YAG:Ho puis dense après traitement thermique de frittage.	46
Figure 19. Différentes évolutions morphologiques possible lors du traitement thermique d'un compact granulaire [101].	47
Figure 20. Evolution du retrait relatif au cours du traitement thermique, avec $\Delta L$ le retrait de l'échantillon, $L_0$ la longueur initiale et $V_{dens. max.}$ la vitesse de densification maximale correspondant au maximum de la dérivée de la courbe.	48
Figure 21. Evolution de la densité relative et de la surface spécifique durant le traitement thermique de frittage.	49
Figure 22. Carte de frittage de YAG dopé Nd en fonction du taux de silice obtenu par post-traitement HIP et frittage-réactif sous vide [106].	50
Figure 23. Représentation des différents chemins de diffusion lors du frittage naturel. Les flèches rouges symbolisent les mécanismes densifiants et les flèches noires les non densifiants.	51

<i>Figure 24. Evolution d'un couple pore/joint de grains lors du frittage. 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) [110].</i>	53
<i>Figure 25. Exemple d'un grossissement anormal de grains à la suite de plusieurs séparations pore/joint dans un échantillon d'alumine dopé yttrine et silice [111].</i>	53
<i>Figure 26. Représentation schématique du principe du pressage à chaud.</i>	54
<i>Figure 27. Représentation schématique du montage de frittage post-HIP.</i>	56
<i>Figure 28. Représentation schématique du montage de frittage flash SPS.</i>	57
<i>Figure 29. Grandes étapes du procédé de synthèse par co-précipitation.</i>	62
<i>Figure 30. Schéma de montage à reflux du poste de dissolution des oxydes commerciaux AR.</i>	62
<i>Figure 31. Solution obtenue après dissolution des oxydes. L'image de gauche est obtenue sous lumière naturelle (Soleil) et l'image de droite sous lumière artificielle (tubes à décharges).</i>	63
<i>Figure 32. Schéma du montage de co-précipitation de la solution de nitrates terres rares.</i>	64
<i>Figure 33. Micrographies MEB du précurseur solide obtenu après co-précipitation et séchage.</i>	65
<i>Figure 34. Diffractogramme en température du précurseur obtenu par co-précipitation.</i>	66
<i>Figure 35. Evolution des spectres FTIR du précurseur obtenu par co-précipitation en fonction de la température de calcination (sous air, 2 h).</i>	67
<i>Figure 36. Analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle du précurseur de <math>\text{Lu}_2\text{O}_3</math>.</i>	67
<i>Figure 37. Micrographies MEB montrant l'évolution de la microstructure de la poudre de <math>\text{Lu}_2\text{O}_3</math> en fonction de la température de calcination sous air.</i>	68
<i>Figure 38. Evolution de la granulométrie (diamètres caractéristiques) de la poudre désagglomérée en fonction de la température de calcination sous air.</i>	69
<i>Figure 39. Evolution des concentrations des trois éléments chimiques (O, C, N) déterminées par IGA au cours des principales étapes d'élaboration des céramiques de <math>\text{Lu}_2\text{O}_3</math>.</i>	70
<i>Figure 40. Micrographies MET de la poudre de <math>\text{Lu}_2\text{O}_3</math> calcinée à 1000 °C pendant 2 h sous air (A,B) et cliché de diffraction associé (insert dans B). L'identification des <math>d_{hkl}</math> 400 et 440 sur le cliché de diffraction est bien conforme à la phase cubique bixbyite de <math>\text{Lu}_2\text{O}_3</math>.</i>	71
<i>Figure 41. Analyses par granulométrie laser de la poudre calcinée à 1000°C pendant 2 h sous air.</i>	72
<i>Figure 42. Décalage angulaire des diffractogrammes en fonction du co-dopage. Le tableau en insert présente les valeurs de paramètres de maille en fonction de la composition.</i>	74
<i>Figure 43. Micrographies MEB des précurseurs contenant différents co-dopants obtenus après synthèse.</i>	75
<i>Figure 44. Micrographies MEB des différentes poudres obtenues après calcination sous air à 1000°C pendant 2 h.</i>	76
<i>Figure 45. Evolution de la densité relative (a) et de la vitesse de densification (b) en fonction de la température pour les différents échantillons avec co-dopages.</i>	77
<i>Figure 46. Evolution de la température correspondant à la vitesse maximale de densification et de la densité finale obtenue en fonction du co-dopant.</i>	78
<i>Figure 47. Microstructures des échantillons obtenus après dilatométrie sous vide.</i>	78
<i>Figure 48. Microstructures des échantillons obtenus après dilatométrie sous vide à fort grandissement.</i>	79

Figure 49. Cycle thermique et cycle de contrainte utilisés lors du frittage par SPS.....	80
Figure 50. A. Courbes dilatométriques obtenues après traitements SPS des différentes compositions et B. Dérivées associées.....	81
Figure 51. Echantillons obtenus après frittage SPS sous vide à 1400 °C pendant 30 min et 50 MPa A. avant et B. après réoxydation.....	83
Figure 52. Micrographies MEB des différentes céramiques après frittage SPS (x10000). ....	84
Figure 53. Courbe de transmittance obtenues par spectrophotométrie UV-Vis-IR pour les compositions LuHo1, LuSc10Ho1 et LuY10Ho1.....	85
Figure 54. Evolution de l'exposant de contrainte en fonction de la température et de la contrainte appliquée (25 MPa et 100 MPa) au cours du frittage SPS d'un oxycarbure de zirconium [148]. ....	91
Figure 55. Micrographies MET d'un échantillon d'oxycarbure de zirconium fritté par SPS avec un exposant de contrainte égal à 2 (a) et c)) et >3 (b) et d)) [149]. ....	92
Figure 56. Evolution de l'exposant de contrainte n d'une poudre d'alumine selon Guyot en fonction de l'avancement du frittage [152]. ....	93
Figure 57. Evolution de l'exposant de contrainte en fonction de la densité relative d'un oxycarbure de zirconium [153]......	95
Figure 58. Images MET montrant des dislocations dans une céramique d'oxycarbure de zirconium au cours du stade final de frittage par SPS (DR > 90%) [153]......	95
Figure 59. Images MET montrant la présence de fractures au sein des grains d'alumine [154]. ....	96
Figure 60. Carte de frittage $G=f(\rho)$ de la poudre LuHo1 frittée par SPS sous différentes contraintes uniaxiales appliquées.. ....	98
Figure 61. Cycle thermique utilisé dans l'étude des mécanismes de densification. ....	99
Figure 62. Exemple de courbe de déplacement obtenue par SPS A. avant et B. après correction. ....	100
Figure 63. Exemple de A. courbe expérimentale de densification par SPS et B. de fit obtenu avec le logiciel TableCurve®. ....	100
Figure 64. Exemple d'évolution de la contrainte effective en fonction de la densité relative pour une contrainte macroscopique appliquée de 50 MPa selon l'équation 3.2. ....	101
Figure 65. Evolution du module de cisaillement effectif des échantillons de Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mesurée par échographie ultrasonore en fonction de la densité relative et de la contrainte appliquée. ....	102
Figure 66. Courbes de densification de Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> au cours du frittage SPS pour A. 30 MPa, B. 50 MPa et C. 100 MPa. Les zones grisées représentent le retrait lors de l'overshoot, avant la rupture décrite. ....	103
Figure 67. Courbes de densification dérivées temporellement et normalisées en fonction de la densité relative pour A. 30 MPa, B. 50 MPa et C. 100 MPa. Les zones grisées sont reportées de la figure 66. ....	104
Figure 68. Détermination de l'exposant de contrainte selon le modèle de Bernard-Granger pour une température de 1079°C et une contrainte appliquée de A. 30 MPa, B. 50 MPa et C. 100MPa. ....	105
Figure 69. Evolution de l'exposant de contrainte n en fonction de la température et de la contrainte appliquée obtenue pour le modèle de Bernard-Granger.....	106
Figure 70. Traitement analytique des courbes de densification brutes obtenues à 1020°C pour différentes contraintes avec A. la modélisation informatique, B. la dérivation et normalisation des courbes et C. l'évolution de la vitesse de densification normalisée pour différentes densités relatives. ....	107

Figure 71. Evolution de l'exposant de contrainte en fonction de la densité relative pour le modèle d'Antou. Les différentes phases présentées ont été positionnées en fonction du mécanisme dominant. ....	108
Figure 72. Microstructure d'une céramique poreuse de $\text{Lu}_2\text{O}_3$ montrant des particules nanométriques après fragmentation (flèches rouges) et un début de densification par glissement de Rachinger ( $n=2$ ). ...	109
Figure 73. Micrographie d'une céramique poreuse de $\text{Lu}_2\text{O}_3$ montrant des sous-joints de grains résiduels (flèches rouges) et des grains fragmentés (flèches noires).....	110
Figure 74. Représentation schématique de l'enchaînement des mécanismes de densification issu de l'application du modèle de G. Antou.....	111
Figure 75. Diagramme d'Arrhenius pour la détermination de l'énergie d'activation de la densification par diffusion de matière ( $n\approx 1$ ) du modèle d'Antou. ....	112
Figure 76. A. Cycle 1 avec rampes $T/\sigma$ rapides, B. Cycle 2 avec rampes $T/\sigma$ lentes et C. Comparaison de l'évolution de la contrainte effective perçue par le lit de poudre au début du frittage en fonction de la vitesse des rampes de $T$ et $\sigma$ ( $\sigma_{SPS} = 50 \text{ MPa}$ ). ....	113
Figure 77. Observations microstructurales des échantillons correspondant A. Au cycle 1 et B. Au cycle 2. ....	114
Figure 78. Distributions en taille de grains $G$ en fonction des vitesses de rampes $T$ et $\sigma_{SPS}$ . ....	115
Figure 79. Courbes de transmission en fonction des vitesses de rampes.....	116
Figure 80. Cycles SPS utilisés pour l'élaboration de céramiques transparentes de $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Le cycle du haut possède une rampe de montée en $T^\circ$ de $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et celle du bas de $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	116
Figure 81. Echantillons de $\text{Lu}_2\text{O}_3:1\%\text{Ho}$ obtenus à l'issue de l'étude des mécanismes de densification A. avant réoxydation et B. après réoxydation à $975^\circ\text{C}$ pendant 45 h. Pour les deux photographies, l'échantillon de gauche est fritté à $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et celui de droite à $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	117
Figure 82. Courbes de transmission obtenues sur les échantillons $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ en fonction de la rampe de montée en température. ....	118
Figure 83. Schémas des phénomènes de fluorescence et de phosphorescence. ....	120
Figure 84. Photographies des échantillons A. de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ (de gauche à droite 0,5%, 1%, 5%, 10%) et B. de $\text{YAG}:\text{Ho}$ (de gauche à droite 1%, 2%, 4%, 6%, 10%). ....	121
Figure 85. Schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis à référence. ....	122
Figure 86. Dispositif de photoluminescence utilisé pour l'obtention des spectres.....	123
Figure 87 Spectres de photoluminescence haute résolution obtenus sur une céramique de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ dans l'UV-Vis présentant toutes les transitions électroniques possibles dans ce domaine de longueur d'onde. ....	124
Figure 88. Spectres de photoluminescence haute résolution obtenus sur des céramiques de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ et $\text{YAG}:\text{Ho}$ dans le NIR. ....	125
Figure 89. Spectres de photoluminescence haute résolution obtenus sur des céramiques de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ et $\text{YAG}:\text{Ho}$ dans le Mid-IR. ....	126
Figure 90. Courbes de transmission des échantillons $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ avec des taux de dopage compris entre 0,5%at. et 10%at. frittés par SPS (épaisseur = 1,3 mm).....	127
Figure 91. Spectres d'absorption IR dans la gamme de pompage de l'ion $\text{Ho}^{3+}$ des échantillons de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ à différents taux de dopage. ....	128
Figure 92. Concentration volumique en ions $\text{Ho}^{3+}$ en fonction du taux de dopage pour les matrices céramiques de $\text{YAG}$ et $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . ....	129

Figure 93. Sections efficaces d'absorption des céramiques de $\text{Lu}_2\text{O}_3$ à différents taux de dopages.....	129
Figure 94. Section efficace d'absorption des échantillons YAG à différents taux de dopages. La courbe en pointillés représente l'équivalent $\text{Lu}_2\text{O}_3$ en $\text{C}_{\text{Ho}}$ du YAG 2% Ho. ....	130
Figure 95. Mécanismes de relaxations croisées (CR) entre deux ions à fortes concentrations. Les flèches représentent les transitions électroniques se produisant durant la relaxation et les lignes de connexion symbolisent l'énergie transférée. ....	131
Figure 96. Spectres de photoluminescence selon A. la longueur d'onde et B. le nombre d'onde. C. Valeurs d'intensités intégrées de $\text{Lu}_2\text{O}_3$ en fonction du taux de dopage Ho dans le visible. Les flèches rouges correspondent à une diminution de l'intensité lorsque le dopage augmente et les flèches vertes représentent une augmentation entre 1% et 5%. ....	133
Figure 97. Spectres de photoluminescence selon A. la longueur d'onde et B. le nombre d'onde. C. Valeurs d'intensités intégrées de $\text{Lu}_2\text{O}_3$ en fonction du taux de dopage Ho dans le NIR. Les flèches rouges correspondent à une diminution de l'intensité lorsque le dopage augmente et les flèches vertes représentent une augmentation entre 0,5% et 5%. ....	134
Figure 98. Spectres de photoluminescence selon A. la longueur d'onde et B. le nombre d'onde. C. Valeurs d'intensités intégrées de $\text{Lu}_2\text{O}_3$ en fonction du taux de dopage Ho dans le Mid-IR.....	135
Figure 99. Mécanisme de photoluminescence proposé après excitation à 450 nm de céramiques de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ . Les relaxations croisées symbolisées par les flèches noires sont favorisées par l'augmentation du dopage en $\text{Ho}^{3+}$ . ....	136
Figure 100. Spectres de photoluminescence selon A. la longueur d'onde et B. le nombre d'onde. C. Valeurs d'intensités intégrées du YAG en fonction du taux de dopage Ho dans le visible.....	137
Figure 101. Spectres de photoluminescence selon A. la longueur d'onde et B. le nombre d'onde. C. Valeurs d'intensités intégrées du YAG en fonction du taux de dopage Ho dans le NIR.....	138
Figure 102. Spectres de photoluminescence selon A. la longueur d'onde et B. le nombre d'onde. C. Valeurs d'intensités intégrées du YAG en fonction du taux de dopage Ho dans le Mid-IR.....	138
Figure 103. Mécanisme de photoluminescence proposé après excitation à 450 nm de céramiques de YAG:Ho. ....	139
Figure 104. Comparaison des intensités obtenues sur les deux matrices à $\text{C}_{\text{Ho}} = 1,4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . ....	140
Figure 105. Elargissement spectrale de la transition $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ en fonction de la concentration volumique en ions $\text{Ho}^{3+}$ . ....	141
Figure 106. Evolution de la durée de vie de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ à différentes concentrations d'après [182]......	144
Figure 107. Schéma du montage expérimental de mesures de gain laser effectuées sur les échantillons de YAG:Ho. ....	145
Figure 108. Evolution du gain normalisé par l'épaisseur en fonction du courant de pompe.....	146
Figure 109. Eclatement causé par le stress thermique à 30 W sur une céramique dopé 4% en $\text{Ho}^{3+}$ . ....	146
Figure 110. Céramique de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ obtenue par pré-frittage sous air puis post-HIP et son spectre de transmission. ....	150
Figure 111. Montage expérimental de mesure par poussée hydrostatique avec le montage d'imprégnation (à gauche) et le montage de pesée (à droite). ....	167
Figure 112. Pycnomètre He Accupyc 1340, Micromeritics, Norcross, GA, USA. ....	169
Figure 113. Appareil de physisorption Micromeritics, Norcross, GA, USA. ....	170

<i>Figure 114. Granulomètre laser LA950, Horiba, Kyoto, Japon.</i>	171
<i>Figure 115. Schéma simplifié de la théorie de diffraction d'une famille de plans atomiques d'indices de Miller hkl.</i>	172
<i>Figure 116. Diffractomètre D8 Advance Da Vinci, Brüker, Billerica, Massachusetts, États-Unis en montage Bragg-Brentano.</i>	172
<i>Figure 117. Spectromètre FT-IR Spectrum one, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA.</i>	173
<i>Figure 118. Microscope électronique à balayage à émission de champ LEO 1530 VP, ZEISS, Oberkochen, Allemagne.</i>	174
<i>Figure 119. Microscope haute résolution utilisé est un 2100F, JEOL, Kyoto, Japon.</i>	175
<i>Figure 120. Thermobalance STA four graphite, NETZSCH, Selb, Allemagne.</i>	176
<i>Figure 121. Dilatomètre Sestys Evo, SETARAM Instrumentation, Caluire, France.</i>	177
<i>Figure 122. Schéma de principe de la mesure par échographie acoustique ultrasonore en réflexion.</i>	178
<i>Figure 123. Diffractogrammes des poudres commerciales AR.</i>	181
<i>Figure 124. Extrait de la fiche PDF 00-043-1021 (ICDD).</i>	181
<i>Figure 125. Répartitions granulométriques des oxydes commerciaux AR.</i>	183
<i>Figure 126. Observations au MEB des oxydes commerciaux AR.</i>	184
<i>Figure 127. Diffractogrammes de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ho en fonction du taux de dopage et paramètres de maille associés.</i>	184
<i>Figure 128. Traitement informatique pour l'obtention de la distribution en tailles de grains.</i>	185
<i>Figure 129. Distribution en tailles de grains obtenue et évolution de la fréquence cumulée associée.</i>	186
<i>Figure 130. Fréquences cumulées des échantillons de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ho utilisés dans l'étude de frittage (de haut en bas : 30, 50 et 100 MPa).</i>	187
<i>Figure 131. Evolution de l'intensité en fonction de la densité relative et du déplacement enregistré au début du palier isotherme.</i>	188
<i>Figure 132. Détermination de l'exposant de contrainte selon le modèle de Bernard-Granger en fonction de la température et pour contrainte appliquée de 30 MPa.</i>	189
<i>Figure 133. Détermination de l'exposant de contrainte selon le modèle de Bernard-Granger en fonction de la température et pour contrainte appliquée de 50 MPa.</i>	190
<i>Figure 134. Détermination de l'exposant de contrainte selon le modèle de Bernard-Granger en fonction de la température et pour contrainte appliquée de 100 MPa.</i>	191
<i>Figure 135. Evolution de la densité relative en fonction du temps de palier isotherme pour les trois contraintes et quatre températures étudiées.</i>	192
<i>Figure 136. Courbes de densification dérivées temporellement et normalisées en fonction de la densité relative pour les trois contraintes et quatre températures étudiées.</i>	193
<i>Figure 137. Evolution de la vitesse de densification normalisée en fonction de la contrainte appliquée en échelle logarithmique pour différentes densités relatives.</i>	194

## Table des tableaux

---

<i>Tableau 1. Comparaison des propriétés atomiques et spectroscopiques des terres rares dopantes émettant à 2 µm et des terres rares substituées. ....</i>	24
<i>Tableau 2. Synthèse des études portant sur différents systèmes lasers céramiques émettant à 2µm. ....</i>	33
<i>Tableau 3. Propriétés physiques et structurales des grenats et sesquioxydes de terres rares pour application laser. ....</i>	35
<i>Tableau 4. Evolution de la conductivité thermique avec le dopage en Yb<sup>3+</sup> [4]. ....</i>	37
<i>Tableau 5. Récapitulatif des principaux résultats de céramiques pour application laser pour différentes voies de frittage utilisées. ....</i>	58
<i>Tableau 6. Rayons ioniques en coordinence [8] de Shannon des ions de terres rares. ....</i>	72
<i>Tableau 7. Caractéristiques morphologiques des quatre compositions de poudres à base de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé par différents ions de terres rares. ....</i>	73
<i>Tableau 8. Températures correspondant au maximum de vitesse de retrait. ....</i>	81
<i>Tableau 9. Mécanismes de frittage sous charge HP et SPS associés aux différents exposants [144]. ....</i>	88
<i>Tableau 10. Principales équations du facteur d'intensification selon le mode d'empilement des grains. ....</i>	89
<i>Tableau 11. Valeurs de densité relative et de taille de grains de céramiques de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ho frittées par SPS en fonction du cycle thermomécanique appliqué. ....</i>	97
<i>Tableau 12. Equations issues des modélisations des droites. ....</i>	103
<i>Tableau 13. Analyse par GDMS des oxydes commerciaux AUER REMY. ....</i>	180
<i>Tableau 14. Masses volumiques apparentes et SSA des oxydes commerciaux AR. ....</i>	182
<i>Tableau 15. Synthèse des diamètres caractéristiques des poudres commerciales AR. ....</i>	183

## Introduction générale

Depuis la découverte de l'émission stimulée par Einstein en 1916 et du premier laser solide par Maiman en 1960 [1], les lasers solides ont connu un intérêt croissant dans de nombreuses utilisations et notamment les applications nécessitant de fortes puissances comme l'industrie ou le militaire. Durant ces décennies, divers systèmes ont vu le jour, permettant des émissions lasers à de nombreuses longueurs d'onde, allant du visible avec les lasers  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  émettant dans le rouge jusqu'au moyen infrarouge avec les laser YAG:Er émettant à  $3\ \mu\text{m}$ . Plus récemment, les systèmes opérant dans la plage  $2\text{-}3\ \mu\text{m}$  présentent un regain d'intérêt car ces longueurs d'onde sont fortement absorbées par l'eau (Figure 1). Cette propriété est à l'origine de nombreuses applications dans le médical, l'eau contenue dans les tissus cutanés induisant une grande précision de la zone irradiée. Le domaine militaire s'intéresse aussi à ce type de laser avec la réalisation de lasers de haute puissance dits *eye-safe*, du fait qu'une grande partie de l'énergie du faisceau est absorbée par l'eau contenu dans l'œil avant d'atteindre les cônes de la rétine à des énergies tolérables.

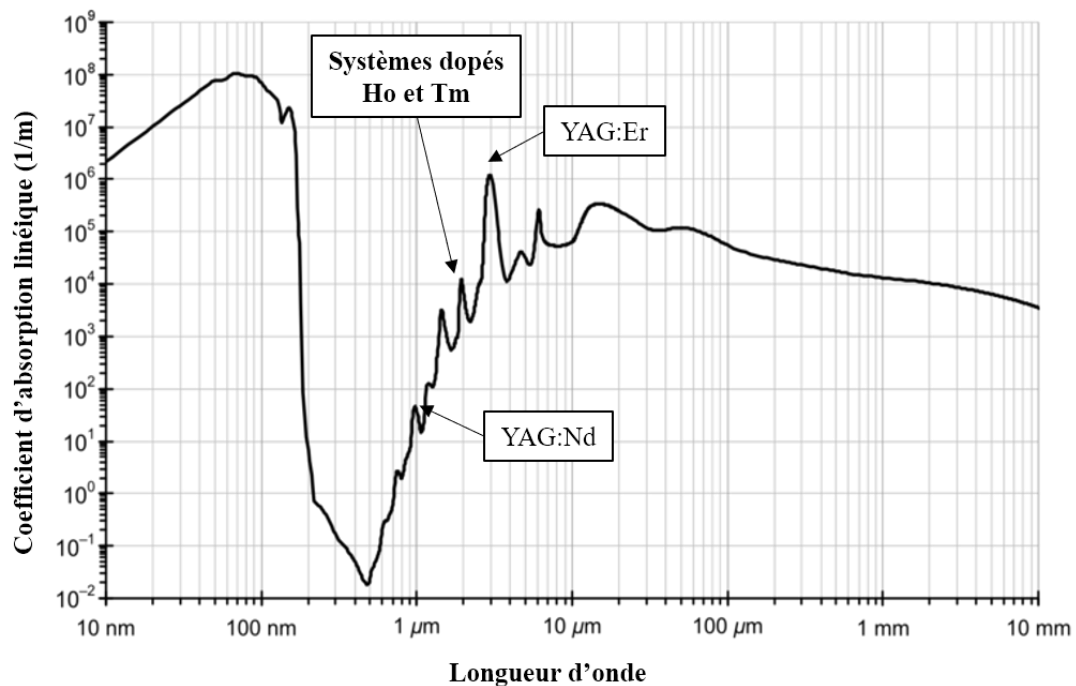


Figure 1. Spectre d'absorption de l'eau et longueurs d'ondes associées aux lasers solides émettant dans l'infrarouge [2].

De nos jours, les monocristaux sont les principaux composants de lasers solides utilisés pour l'amplification. Toutefois, leurs méthodes de fabrication actuelles sont assez onéreuses et complexes, nécessitant donc de se tourner vers d'autres types de matériaux pour la réalisation de milieux amplificateurs. Les céramiques transparentes offrent cette possibilité grâce à la



simplicité et compétitivité industrielle de leurs procédés d'élaboration. De plus, elles présentent des propriétés thermomécaniques comparables à celles des monocristaux. Elles permettent également d'introduire un fort pourcentage de dopant et/ou de réaliser des composants à gradient de dopage. Ces avantages uniques ont conduit de nombreuses équipes de recherche à travers le monde à se pencher sur le développement de ces nouveaux matériaux. Ainsi, de nombreuses études ont déjà porté sur la synthèse de poudres, sur les procédés céramiques et sur les performances lasers de composants optiques à base de céramiques transparentes. Dans certains cas, les céramiques polycristallines ont permis de dépasser les performances de lasers existants démontrant ainsi leur large potentiel d'innovation. Un exemple emblématique est le laser militaire développé par la société Textron aux Etats-Unis en 2010 qui délivre une puissance de 100 kW grâce à l'utilisation de céramiques de YAG:Nd de la société Konoshima au Japon. Aujourd'hui, les céramiques transparentes pour lasers sont essentiellement produites commercialement dans le but de développer ce type de dispositif aux performances exceptionnelles, mais des études visant à démocratiser leur usage dans des lasers solides à bas coût (systèmes de détection de véhicules autonomes, lasers médicaux, etc.) sont en cours.

Actuellement, le système YAG:Er, émettant à 2,94  $\mu\text{m}$ , montre une meilleure absorption du faisceau laser par l'eau. Cependant, ceci n'est possible que pour des taux de dopage très élevés, pouvant aller jusqu'à 50%at. en  $\text{Er}^{3+}$ , rendant le coût des matières premières plus élevé et une fabrication en tant que monocristal ou céramiques très complexe. En effet, pour des taux de dopage élevés ( $> 5\%$ at.), des problèmes d'inhomogénéités sont relevées ainsi qu'une nette diminution de la conductivité thermique [3].

L'ion dopant choisi pour cette étude est l'holmium trivalent ( $\text{Ho}^{3+}$ ), qui offre la possibilité d'émettre une impulsion laser autour de 2,1  $\mu\text{m}$  et présente quelques avantages spectroscopiques comme une section efficace assez élevée et un faible défaut quantique, ce qui est généralement associé à une bonne efficacité et un échauffement limité du système à forte puissance laser. La thèse portera sur l'étude du procédé d'élaboration et des propriétés optiques de deux matrices céramiques, l'oxyde de lutétium ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ) et le grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG).  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  est une matrice largement moins étudiée que le YAG car elle est plus difficile à obtenir sous forme de monocristal ou de céramique transparente du fait de sa réfractarité élevée ( $T_{\text{fusion}} = 2400^\circ\text{C}$ ) [4], mais elle peut toutefois présenter certains avantages comme une conductivité thermique plus élevée.

Ainsi, un premier chapitre détaillera tout d'abord l'état de l'art sur les céramiques transparentes à applications lasers. Le fonctionnement d'une cavité laser à solide, puis les

propriétés de matériaux d'intérêt potentiellement céramisables avec parmi eux le YAG et le  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , et enfin les procédés d'élaboration adaptés à la fabrication de céramiques transparentes seront présentés. Dans ce dernier paragraphe, l'accent sera mis sur les procédés de frittage non-conventionnels tels que le frittage SPS (Spark Plasma Sintering) ou le HIP (Hot Isostatic Pressing) notamment utilisés pour la densification de céramiques réfractaires.

Le deuxième chapitre portera sur la mise en œuvre d'un procédé de synthèse de poudres nanométriques à base d'oxyde de lutétium, dont la pureté, la morphologie et la granulométrie seront contrôlées et optimisées dans le but d'élaborer des céramiques denses et potentiellement transparentes. Une attention particulière sera portée à l'influence du dopage avec d'autres ions de terres rares ( $\text{Ho}^{3+}$  notamment) sur les caractéristiques physicochimiques des poudres obtenues.

L'étude approfondie des mécanismes de densification des poudres synthétisées par un procédé de frittage non-conventionnel (*Spark Plasma Sintering*) fera l'objet d'un troisième chapitre. Notamment, ce travail visera à modéliser la densification sous charge du matériau et à en déduire les mécanismes sous-jacents. Cette approche fondamentale permettra d'adapter le cycle thermomécanique lors du frittage SPS de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  afin de produire des céramiques à microstructure homogène et transparentes.

Dans un dernier chapitre, les propriétés spectroscopiques et lasers de céramiques transparentes de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  et de YAG dopées  $\text{Ho}^{3+}$  produites dans le cadre de ce travail seront examinées. En particulier, le rôle de la concentration en dopant sur les différentes émissions de fluorescence dans le visible et dans l'infrarouge (900 nm à 2200 nm) sera étudié. Ce travail permettra de proposer un diagramme de transferts d'énergie entre les ions à fortes concentrations (>2% at.) pour les deux systèmes étudiés. Pour finir, des essais dans une cavité optique avec un pompage à 1,9  $\mu\text{m}$  seront menés et viseront à mettre en évidence l'influence du taux de dopage en holmium sur le gain à une longueur d'onde de 2,1  $\mu\text{m}$ .

# Chapitre I

---

## Etude Bibliographique

### I.1. Introduction du chapitre

Ce premier chapitre visera à dresser un état de l'art sur l'élaboration et les propriétés des céramiques transparentes, en particulier à application laser, et sera décomposé en deux parties.

La première partie permettra, à partir de la description du phénomène d'émission stimulée et de l'architecture d'une cavité laser solide, de présenter les différents matériaux utilisés comme milieux amplificateurs dans ce type de laser. Ces derniers se divisent en différentes familles : les verres et vitrocéramiques, les monocristaux, les fibres lasers et les céramiques transparentes, dont les spécificités et les principaux représentants seront présentées.

La seconde partie sera focalisée sur la présentation des procédés d'élaboration des céramiques transparentes. La notion de défauts constituant des centres de diffusion de la lumière, centrale dans le domaine des céramiques transparentes, sera tout d'abord présentée. Les conditions opératoires nécessaires à l'obtention d'une céramique transparente seront ensuite discutées au regard de ce cahier des charges. En particulier, les différentes voies de synthèse de poudres seront présentées ainsi que les principales voies de mise en forme et de frittage. Au final, un récapitulatif des procédés d'élaboration ayant donné lieu à la fabrication de céramiques transparentes de qualité laser sera présenté.

### I.2. Lasers solides du moyen-infrarouge

#### I.2.1. Principe de l'émission laser

##### I.2.1.1. Interaction lumière-matière

L'émission laser trouve son origine au niveau des ions composant le milieu amplificateur et, plus particulièrement, dans les niveaux énergétiques des électrons. Chaque système électronique comporte un état fondamental  $F$  ayant l'énergie la plus faible et différents états excités  $E$ . Pour passer de l'état fondamental à un état excité, l'absorption d'un photon sera nécessaire par interaction lumière-matière (Figure 2a). La valeur d'énergie de la transition électronique sera égale à l'énergie du photon absorbé. Lorsque l'électron est sur un état excité, deux phénomènes de désexcitation sont possibles :

- l'électron va se désexciter spontanément en émettant un photon dont l'énergie sera égale à l'énergie du photon absorbé et avec une phase et direction aléatoires. L'émission est dite **spontanée** (Figure 2b).
- l'électron va se désexciter lors du passage d'un premier photon incident en émettant un deuxième photon identique de même phase et dans la même direction. L'émission est dite **stimulée** par le photon incident (Figure 2c). Ce phénomène conduit ainsi à l'amplification du signal d'entrée.

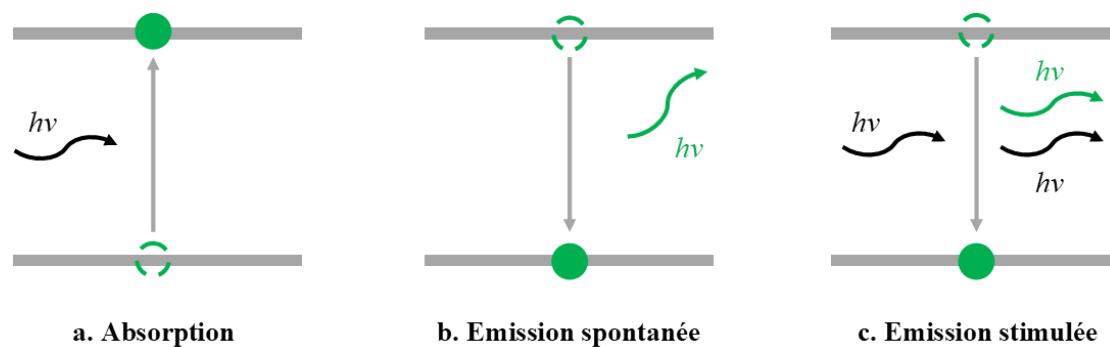


Figure 2. Représentation des phénomènes d'absorption et d'émissions mis en jeu.

L'émission stimulée sera donc à l'origine de la formation d'un faisceau laser. Du fait de l'accord de phase entre les photons après émission, le faisceau laser est dit cohérent spatialement et temporellement. Cependant, comme indiqué sur la figure précédente, il est nécessaire d'avoir les électrons dans leur état excité. Pour cela, une **inversion de population** des niveaux énergétique sera effectuée grâce à un **pompage optique** du milieu amplificateur dans le but d'avoir une émission stimulée prépondérante sur l'absorption. En effet, à l'équilibre thermodynamique, la répartition des électrons dans les différents niveaux d'énergie suit une fonction de distribution de Boltzmann (équation 1.1) :

$$[\text{s.u.}] \quad \frac{N_0}{N_e} = \exp \left[ - \left( \frac{E_e}{E_0} \right) / kT \right] \quad (1.1)$$

avec  $N_0$  la population d'électrons au niveau fondamental,  $N_e$  la population au niveau excité  $m$ ,  $E_0$  l'énergie de l'état fondamental  $F$ ,  $E_e$  l'énergie de l'état excité  $M$ ,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue (K).

### I.2.1.2. Systèmes lasers à trois, quasi-quatre et quatre niveaux

En réalité, un système laser n'est pas constitué uniquement de 2 niveaux du fait de pertes d'énergie dues aux transitions non radiatives (n'impliquant pas de photon, par exemple des échanges thermiques). La majorité des systèmes lasers sont composés de trois ou quatre niveaux voire quasi-quatre niveaux (Figure 3) dans le cas où une transition non radiative se produit entre un niveau proche du niveau fondamental et celui-ci.

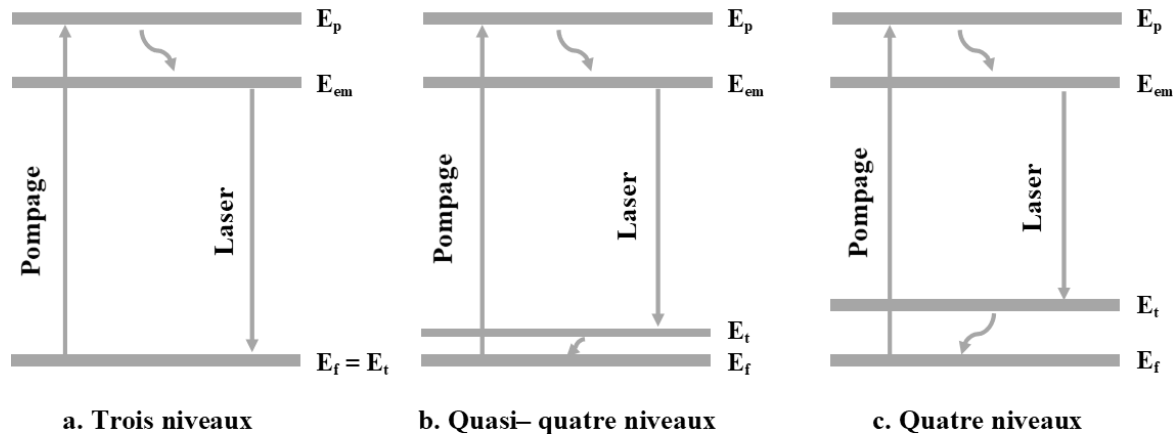


Figure 3. Représentation des différents systèmes lasers.

Par la suite, une nomenclature sera utilisée pour les différents niveaux.  $E_f$  correspondra au niveau fondamental,  $E_p$  au niveau excité des électrons après pompage,  $E_{em}$  au niveau de départ de la transition laser et  $E_t$  au niveau terminal. Ainsi, l'équation 1.2 est obtenue :

$$[\text{cm}^{-1}] \quad E_{em} - E_t = h\nu_{\text{laser}}. \quad (1.2)$$

Dans le cas d'un système **trois niveaux** ( $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  du premier laser à rubis [1]),  $E_f$  et  $E_t$  sont confondus. La seule transition non radiative se produira de  $E_p$  pour atteindre  $E_{em}$ . Cependant, du fait de la forte population à l'équilibre thermodynamique du niveau  $E_f$ , qui est confondu avec le niveau terminal de la transition laser  $E_t$ , le pompage sera plus difficile à mettre en œuvre car plus de temps sera nécessaire aux électrons pour se désexciter. Cette configuration sera donc plus favorable pour les lasers impulsionnels [5].

Dans le système laser à **quatre niveaux** (cas du  $\text{Nd}^{3+}$  dans le YAG [6]), une seconde transition non radiative se produit entre  $E_t$  et  $E_f$ . De ce fait, le niveau fondamental sera moins peuplé que dans le cas d'un système à trois niveaux et permettra ainsi une inversion de population plus aisée. Ce type de système conviendra donc pour des lasers continus.

Enfin, le cas des systèmes à **quasi-quatre niveaux** est similaire au système à quatre niveaux. La différence se situe au niveau de l'état terminal  $E_t$ . Dans la configuration à quatre niveaux, l'écart d'énergie entre  $E_t$  et  $E_f$  bien supérieur à  $kT$ , tandis que pour un système quatre niveaux, l'écart sera de l'ordre de  $kT$ . Cette différence va impacter l'émission laser à cause d'une légère réabsorption d'une part des photons émis. Pour limiter ce phénomène, une utilisation cryogénique permettra de favoriser une situation de système à quatre niveaux plutôt qu'un système à trois niveaux [7]. Les ions émettant à  $2 \mu\text{m}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$ , appartiennent à cette troisième catégorie. Leurs propriétés spectroscopiques sont plus détaillées dans le paragraphe suivant.

### I.2.1.3. Ions $\text{Ho}^{3+}$ et $\text{Tm}^{3+}$

Les ions permettant une émission autour de  $2 \mu\text{m}$  sont  $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$ . Dans ce paragraphe, les propriétés spectroscopiques de ces deux ions de terres rares seront présentées, ainsi que les différentes transitions électroniques (Figure 4). Le schéma énergétique de ces deux ions correspond à un **quasi-trois niveaux**.

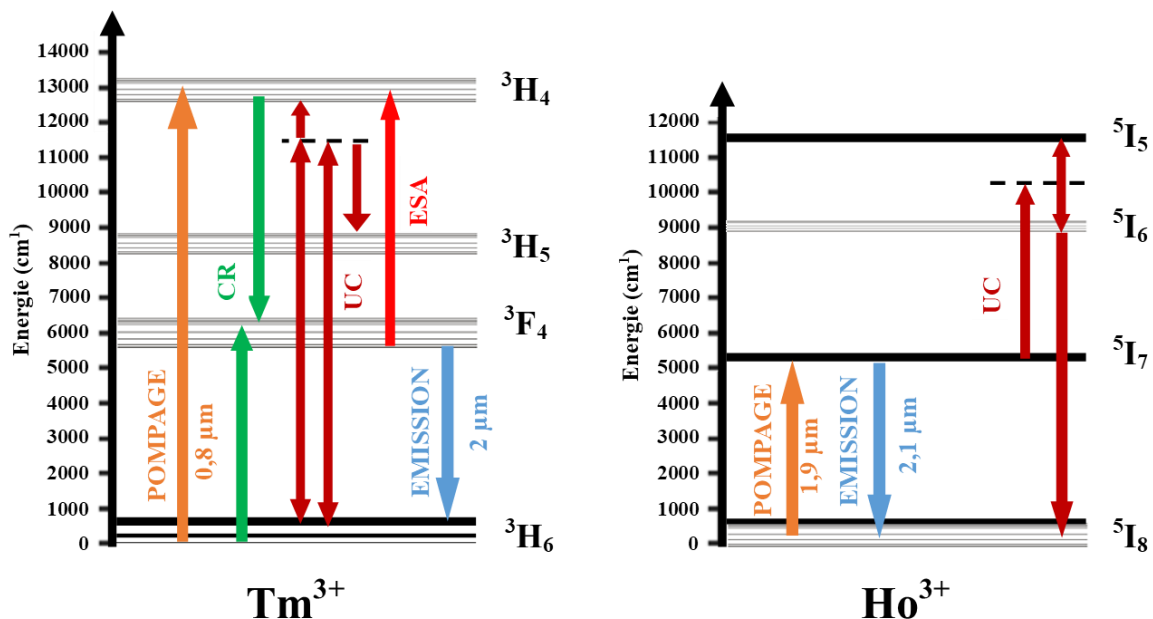


Figure 4. Schémas énergétiques quasi-trois niveaux des ions  $\text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  dans le YAG. Les transitions non radiatives générant de la chaleur sont CR : cross-relaxation, UC : up-conversion et ESA : excited state absorption.

Toutes deux appartiennent au groupe des lanthanides, caractérisés par une sous-couche électronique 4f incomplète. Cette particularité leur confère le caractère luminescent propre à ce groupe d'éléments chimiques, impliquant des transitions électroniques hyperfines. Les rayons ioniques présentés dans le Tableau 1 correspondent aux rayons effectifs de Shannon-Prewitt

[8]. Les valeurs en rouge indiquent les masses atomiques et rayons ioniques des terres rares contenues dans la matrice très différentes de celles correspondantes aux ions  $Tm^{3+}$  et  $Ho^{3+}$  utilisés pour le dopage (en gras dans le tableau). Ainsi, l'écart de rayons de  $Ho^{3+}$  et  $Tm^{3+}$  par rapport à  $Sc^{3+}$  ou de masses atomiques par rapport à  $Y^{3+}$  est plus important que pour  $Lu^{3+}$ . Il est par conséquent possible de conclure que la structure cristalline de l'oxyde de lutétium sera bien moins déformée dans le cas de forts dopages en  $Tm^{3+}$  ou  $Ho^{3+}$ , impliquant de faibles variations des propriétés physico-chimiques. Ce dernier point sera plus détaillé par la suite.

	Terres rares dopantes		Terres rares matricielles substituées		
	$Tm^{3+}$	$Ho^{3+}$	$Sc^{3+}$	$Y^{3+}$	$Lu^{3+}$
Numéro atomique	69	67	21	39	71
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>0</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>0</sup>	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Masse atomique (g/mol)	<b>168,93</b>	<b>164,93</b>	44,96	88,91	174,97
Rayon ionique coord. (8) (pm)	<b>99,4</b>	<b>101,5</b>	87,0	101,9	97,7
$\lambda_{\text{pompage YAG}}$ ( $\mu\text{m}$ )	0,77-0,78 <sup>[9]</sup>	1,90-1,92 <sup>[10]</sup>	-	-	-
$\lambda_{\text{pompage Lu}_2\text{O}_3}$ ( $\mu\text{m}$ )	0,79-0,81 <sup>[11]</sup>	1,92-1,94 <sup>[12]</sup>	-	-	-
$\lambda_{\text{émission YAG}}$ ( $\mu\text{m}$ )	2,01-2,02 <sup>[9]</sup>	2,09-2,10 <sup>[10]</sup>	-	-	-
$\lambda_{\text{émission Lu}_2\text{O}_3}$ ( $\mu\text{m}$ )	2,06-2,07 <sup>[11]</sup>	2,12-2,13 <sup>[12]</sup>	-	-	-

Tableau 1. Comparaison des propriétés atomiques et spectroscopiques des terres rares dopantes émettant à 2  $\mu\text{m}$  et des terres rares substituées.

### Ion $Tm^{3+}$ :

L'ion  $Tm^{3+}$  est généralement excité aux alentours de 800 nm selon la matrice utilisée, ce qui rend le pompage optique aisé par des diodes AlGaAs commerciales [13]. Du fait de l'écart important entre la longueur d'onde de pompage et celle d'émission, le défaut quantique  $q$  responsable d'une partie des pertes énergétiques, calculé à partir de l'équation 1.3, devient relativement important.



$$[\text{J/photon}] \quad q = \hbar\omega_p - \hbar\omega_{em} \quad (1.3)$$

Concernant l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ , ce défaut est de l'ordre de  **$10^{-18}$  J/photon**, indiquant une énergie dissipée sous forme non-radiative (*i.e.* chaleur) non négligeable par rapport à  $\text{Ho}^{3+}$  pompé à 1,9  $\mu\text{m}$ , dont le défaut quantique est de l'ordre de  **$6.10^{-20}$  J/photon**, soit environ 17 fois plus faible. De plus, de nombreuses transitions parasites vont venir s'ajouter à la perte énergétique, à savoir 2 transitions d'*Up-Conversion* (UC) compensée pour l'une par de la Relaxation Croisée (CR), mais également de l'absorption par un état excité (ESA) (Figure 4), générant de la chaleur.

### Ion $\text{Ho}^{3+}$ :

L'ion  $\text{Ho}^{3+}$  possède une section efficace d'émission bien plus importante que l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ , de l'ordre de  $10^{-20}$   $\text{cm}^2$  contre  $2-3.10^{-21}$   $\text{cm}^2$  à 2  $\mu\text{m}$  dans le YAG [14]. Cette propriété permet donc une utilisation de  $\text{Ho}^{3+}$  dans les lasers continus et à blocage de modes. De plus, comme cela a été annoncé dans la partie précédente, l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  présente un défaut quantique bien inférieur à  $\text{Tm}^{3+}$ , ce qui rend son utilisation favorable pour les lasers à forte puissance, évitant ainsi une forte production de chaleur pendant le fonctionnement. Toutefois, l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  doit être excité aux alentours de 1,9  $\mu\text{m}$  (transition  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ ), rendant le pompage par diodes lasers commerciales impossible. La source la plus fréquemment utilisée est un laser  $\text{Tm}:\text{YLF}$  fibré, permettant d'atteindre de fortes puissances grâce à un pompage direct du plus haut niveau laser  $^5\text{I}_7$ . Une autre stratégie utilise un co-dopage avec du thulium afin de pouvoir pomper directement à 800 nm. Dans ce cas, les ions  $\text{Tm}^{3+}$  vont absorber l'énergie de pompage ( $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) puis la transférer aux ions  $\text{Ho}^{3+}$  grâce à la relaxation croisée  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  vers le niveau  $^5\text{I}_7$  selon un rendement calculé par l'équation 1.4 [15].

$$[\text{s.u.}] \quad f_{\text{Ho}} = \frac{N_{\text{Ho}} \cdot \sum_i g_i \cdot e^{\frac{E_i}{k.T}}}{N_{\text{Ho}} \cdot \sum_i g_i \cdot e^{\frac{E_i}{k.T}} + N_{\text{Tm}} \cdot \sum_j g_j \cdot e^{\frac{E_j}{k.T}}} \quad (1.4)$$

## I.2.2. Présentation d'une cavité laser à milieu amplificateur solide

Une cavité laser, appelée également résonateur optique, constitue la source de l'émission du faisceau laser. Les éléments qui la composent permettront d'obtenir en sortie un signal cohérent spatialement et temporellement, c'est-à-dire en phase et d'une faible largeur de bande et donc d'une monochromaticité importante. Une cavité laser est composée de trois éléments principaux (Figure 5) :

- le **milieu amplificateur** est l'élément central du laser. Il déterminera, selon sa composition et son architecture, les caractéristiques d'émission (puissance, longueur d'onde, largeur spectrale...) et la qualité du faisceau. Dans le cas d'un laser solide, le milieu amplificateur peut être soit un verre, une vitrocéramique, un monocristal ou bien une céramique transparente. Il est composé d'une matrice transparente et d'ions actifs incorporés comme dopants qui seront responsables de l'effet laser. Dans le but d'avoir un système laser performant et de forte puissance, il sera nécessaire d'utiliser des matrices possédant à la fois de très bonnes propriétés thermomécaniques (telles que la **conductivité thermique** ou **résistance aux chocs thermiques**), et une **fenêtre de transparence** large dans le domaine spectral étudié [16].
- le système de **pompage optique**, qui va permettre de réaliser l'inversion de population des électrons provenant des ions actifs du milieu amplificateur. Le pompage peut être réalisé de diverses façons, par exemple à l'aide de diodes laser ou encore d'autres lasers fibrés ou non pour des longueurs d'onde spécifiques.
- le jeu de **miroirs** qui va servir à l'amplification en réfléchissant le faisceau laser dans le but de le faire traverser plusieurs fois le milieu actif. Le premier miroir, d'un côté de la cavité, est totalement réfléchissant et va donc renvoyer la totalité du faisceau. Le second miroir en sortie est partiellement réfléchissant ( $0,9 < R < 1$ ) et va permettre à chaque passage de laisser passer une partie du signal et d'en renvoyer une autre pour amplification.

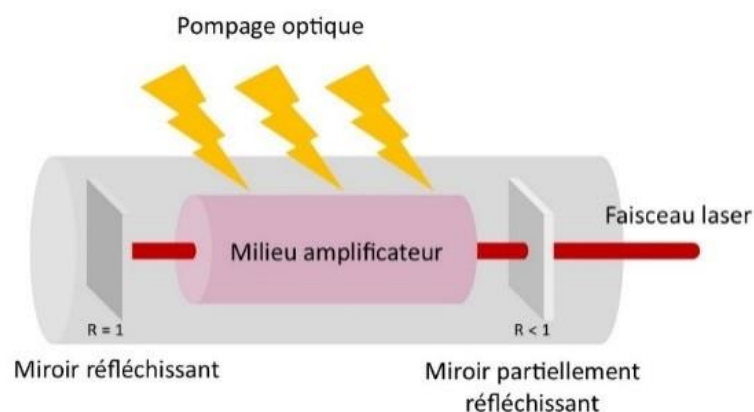


Figure 5. Représentation schématique d'une cavité laser linéaire.

Outre ces éléments indispensables pour obtenir un signal laser, il est également possible de rajouter certains composants pour obtenir une spécificité de laser en plus, comme par

exemple un absorbant saturable à base de  $\text{Cr}^{4+}$  avant sortie du faisceau pour créer des lasers impulsions dits *Q-switch* [17].

Dans la section qui suit, les différents matériaux utilisés comme milieu amplificateur dans les lasers solides ainsi que les avantages et inconvénient associés à leur procédés de fabrication seront présentés.

### **I.2.3. Milieux amplificateurs solides**

#### **I.2.3.1. Verres et vitrocéramiques**

Les milieux amplificateurs vitreux ont une structure atomique désordonnée. Du fait de ce caractère amorphe, les propriétés thermomécaniques sont généralement limitées, notamment la résistance aux chocs thermiques et la conductivité thermique [18]. De plus, l'absence d'ordre à longue distance engendre un phénomène d'élargissement spectral se traduisant par une monochromaticité limitée, conduisant généralement à une perte de rendement laser. Cependant, les verres sont actuellement très utilisés dans des programmes d'amplification laser de forte puissance (*e.g.* lignes d'intégration du Laser MégaJoule au Barp (Figure 6)) car ils présentent une relative facilitée de fabrication à grande échelle de pièces de grande taille ainsi qu'une possibilité d'incorporation élevée en ions dopants (plusieurs %at.). Le procédé de fabrication repose sur la méthode de fusion/trempe. La composition souhaitée est portée à fusion dans un creuset. Puis, l'ensemble est refroidi brutalement par trempe dans l'eau froide afin de figer la structure vitreuse désordonnée et transparente car isotrope. Dans l'industrie, le principal procédé de fabrication repose sur la production en continu d'un ruban de verre, fondu dans un four et flottant sur un bain d'étain liquide d'une parfaite planéité, puis refroidi et découpé selon la taille souhaitée. Ce procédé permet la fabrication massive de verre dit « flotté », d'une excellente qualité.



*Figure 6. Verre laser commercial de phosphate dopé néodyme de quelques dizaines de cm de cotés et quelques centimètres d'épaisseur [19].*

Plus récemment, les vitrocéramiques sont apparues comme des matériaux intéressants comme milieux amplificateurs de lasers. Les vitrocéramiques sont obtenues par recristallisation partielle du verre. Cette recristallisation est obtenue par recuit thermique de l'échantillon vitreux, conduisant ainsi à la formation de cristallites dans la structure. Il est possible de contrôler la proportion de la phase cristalline en maîtrisant les paramètres de ce traitement en température. Ce type de matériaux permet d'obtenir des propriétés thermomécaniques plus intéressantes pour l'utilisation en cavité laser que les milieux vitreux [20].

### I.2.3.2. Monocristaux

Actuellement, les monocristaux constituent les matériaux de choix pour l'amplification laser. En effet, ils offrent de meilleures propriétés thermomécaniques que les verres [20]. Depuis le premier laser à rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), de très nombreuses compositions de monocristal ont vu le jour avec différentes familles, dont les fluorures, les chlorures [21] [22] ou encore les oxydes [23]. Parmi les oxydes, on retrouve les grenats de type YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), les sesquioxydes de terres rares (*e.g.*  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ou encore d'aluminium (*e.g.* corindon). Cette large gamme de composition est possible grâce à la variété des techniques de croissance cristalline existantes. Parmi celles-ci, les plus connues reposent sur le procédé de croissance à partir d'un bain fondu et d'un gradient thermique, comme par exemple le procédé de Bridgman-Stockbarger, le procédé Verneuil utilisant une flamme de très haute température pour la fusion ; et le procédé Czochralski [24] qui repose sur la croissance dirigée en tirant à vitesse contrôlée un germe en rotation et en contact avec la surface du bain fondu de composition finale souhaitée (Figure 7).

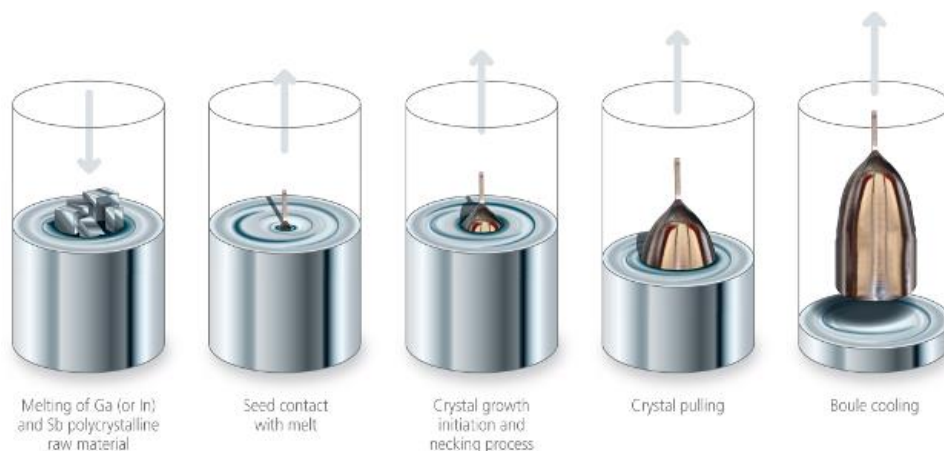


Figure 7. Etapes de fabrication d'un monocristal par le procédé Czochralski [25].

Les propriétés lasers des pièces finales obtenues par cette méthode sont principalement conditionnées par la nature du bain fondu. Ce bain est notamment obtenu par fusion congruente dans le cas du YAG. Néanmoins, cette méthode ne permet pas d'obtenir toutes les compositions de matériaux lasers visées, notamment pour de fortes concentration en terres rares. Elle permet en revanche d'obtenir des cristaux relativement purs et homogènes. Cependant, plusieurs inconvénients technologiques la rendent généralement peu attractive pour l'élaboration de pièces de grandes dimensions. A titre d'exemple, la croissance cristalline de monocristaux de YAG est souvent très lente, et peut durer plusieurs semaines pour un barreau cylindrique de quelques centimètres de longueur et de haute qualité optique. Par ailleurs, les consommables utilisés sont souvent en métaux nobles (creuset de fusion en platine ou iridium) et il est nécessaire de maintenir le bain fondu en chauffant en continu parfois à plus de 2000 °C pour des compositions de cristaux réfractaires comme le YAG ou  $Y_2O_3$ . De plus, la transition entre la phase liquide et la phase solide peut induire la formation de macrodéfauts (bulles, phases secondaires, etc.) ou encore la ségrégation du dopant dans le bain fondu, imposant donc une limite de taux de dopage en terres rares ou en métaux de transition [26]. Malgré ces difficultés d'élaboration, les monocristaux sont encore aujourd'hui très utilisés et offrent les meilleurs rendements lasers, même si leurs équivalents céramiques commencent à tendre vers leurs performances.



Figure 8. Monocristaux de YAG et Nd:YAG obtenus par la méthode Czochralski [23].

### I.2.3.3. Fibres lasers

Les fibres lasers ou fibres amplificatrices se proposent comme alternative très intéressante aux lasers dits « massifs » et ont même tendance à les supplanter pour certaines applications. Du fait de leur géométrie particulière, il est possible de réaliser des cavités compactes et ne nécessitant pas d'alignement optique régulier. La surface développée par la

fibre étant très importante, la dissipation de la chaleur se fera plus facilement que dans un monolithe [27]. Côté fabrication, une fibre peut être produite sur plusieurs centaines de mètres voire kilomètres, rendant le coût de production du « kW laser » significativement plus faible que pour les monocristaux.

Plusieurs travaux de recherches portant sur cette géométrie démontrent qu'il est possible d'atteindre des fortes puissances sur ces systèmes. Moulton [28] a ainsi obtenu des puissances supérieures au kW dans le moyen-IR avec un laser fibré  $\text{SiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ . Une fibre concentrique ou *cladding* dopée  $\text{Ho}^{3+}$  a été développée récemment par Hemming *et al.* [29] avec une puissance en sortie de 70 W pour un rendement laser de 67% (Figure 9A) ainsi que par Sebastian *et al.* avec une fibre dopée  $\text{Ho}^{3+}$  *claddée* air avec une puissance en sortie de près de 12 W pour une efficacité laser de 49,7% (Figure 9B) [30].

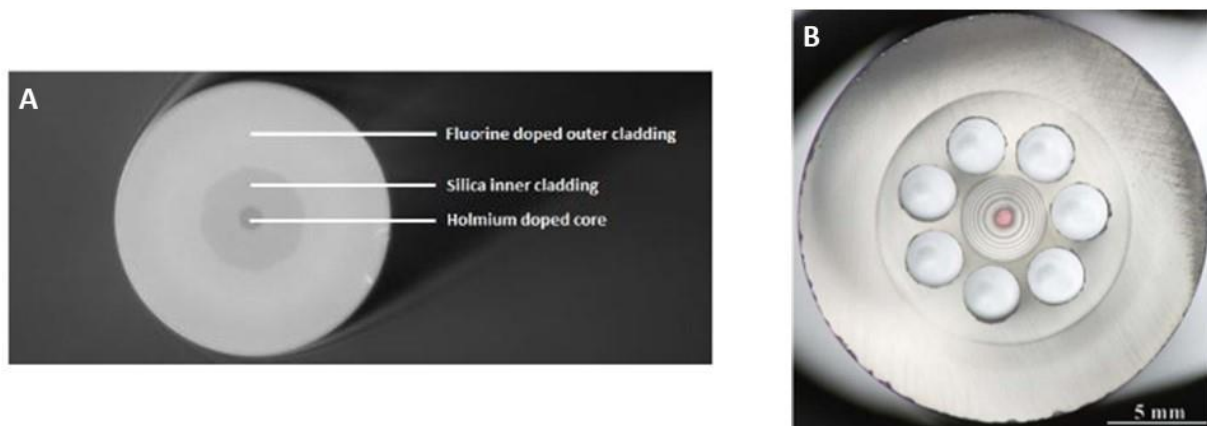


Figure 9. A. Architecture "cladding" d'une fibre de silice dopée holmium [29] et B. Architecture "air cladding" d'une fibre de silice dopée holmium (cœur rose visible) [30].

#### I.2.3.4. Céramiques transparentes

Une céramique est un matériau polycristallin car elle est composée d'une multitude de grains, d'une taille souvent micrométrique. La composition et la structure cristalline restent ainsi inchangées par rapport à un monocristal. Seule la microstructure est modifiée. Les propriétés thermomécaniques finales des céramiques, dont la résistance aux chocs thermiques, sont ainsi souvent proches voire supérieures à celles de monocristaux de même composition et structure dans la mesure où les conditions de transparence sont respectées [31] [32] [33]. Une condition essentielle de transparence pour une céramique est le caractère isotrope de sa structure cristalline, du fait de l'orientation aléatoire des grains dans le matériau final, dans le but d'éviter les multiples réfractions en son sein. Aussi, la céramique doit être exempt de défauts (Figure

10) afin de s'affranchir de la diffusion lumineuse. Ces aspects seront plus détaillés dans la partie I.3.1.

Contrairement à la croissance cristalline, l'élaboration des céramiques ne nécessite pas de passer par la fusion totale des constituants. Dans ce cas, le matériau, composé initialement d'une poudre compactée, subit une étape de consolidation puis de densification (élimination de la porosité) par apport de chaleur, appelée aussi **frittage**.

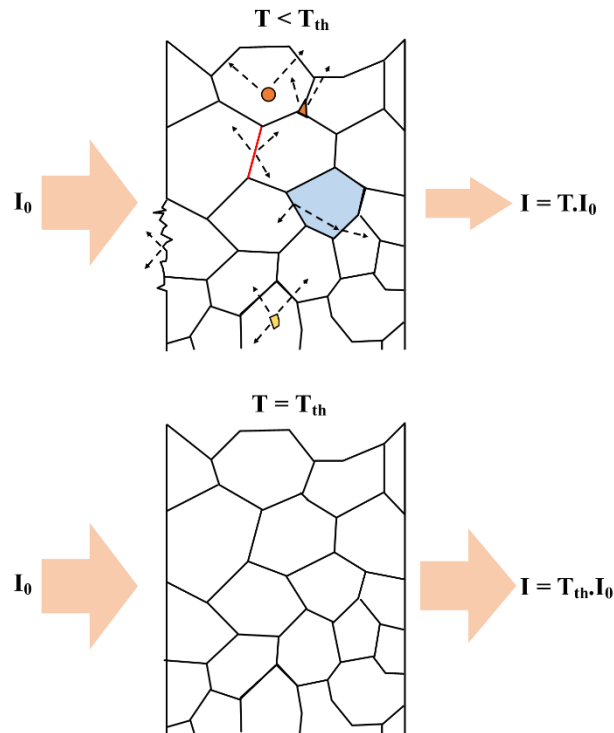


Figure 10. Comparaison entre une céramique présentant des défauts (transmittance  $< T_{th}$ ) et une céramique sans défaut (transmittance  $= T_{th}$ ) avec  $I_0$  l'intensité émise et  $I$  l'intensité transmise.

Des recherches sur les céramiques transparentes, notamment pour application laser, sont menées à l'IRCER depuis une quinzaine d'année (exemples de réalisations aux Figures 11 et 12). Plus largement à l'échelle mondiale, ce domaine de recherche est en pleine expansion car les avantages de ces matériaux sont multiples :

- (1) leur élaboration est en général bien plus rapide que pour les monocristaux (1 à 2 semaines en moyenne), plus reproductible et souvent avec un coût énergétique et matériel moindre.
- (2) les procédés céramiques variés offrent également la possibilité d'obtenir des pièces avec des architectures complexes à gradient de dopage, permettant ainsi de moduler les propriétés lasers pour des applications spécifiques comme par exemple des

guides d'ondes (Figure 11) ou encore des empilements de différentes compositions « slab » ou « multi-segments » (images (b) et (c) de la figure 12).



Figure 11. Architecture guide d'onde obtenue par coulage en bande de suspensions céramique [34].

- (3) Il est possible de réaliser des pièces de **grandes dimensions** de plusieurs centimètres (image (a) de la figure 12). Seules les dimensions du four utilisé pour le traitement thermique de frittage limitent en théorie les dimensions finales des pièces. Dans la pratique, les plus grandes céramiques transparentes reportées dans la littérature sont de taille décimétrique à métrique [35].
- (4) Du fait de l'absence de fusion du composé, il est possible d'introduire un **fort pourcentage d'ions dopant** dans la matrice céramique en prévenant la formation de phases secondaires ou de ségrégation (image (d) de la figure 12). Il est donc possible d'obtenir des puissances plus importantes, ce qui fait des céramiques lasers des matériaux prometteurs pour les applications nécessitant de fortes énergies [36].
- (5) Les propriétés thermomécaniques sont généralement similaires voire meilleures que celles des monocristaux, et bien supérieures à celles des verres. Outre la conductivité thermique similaire, la ténacité est légèrement meilleure pour les céramiques grâce à la présence de **joints de grains**, contribuant à freiner la propagation des fissures.

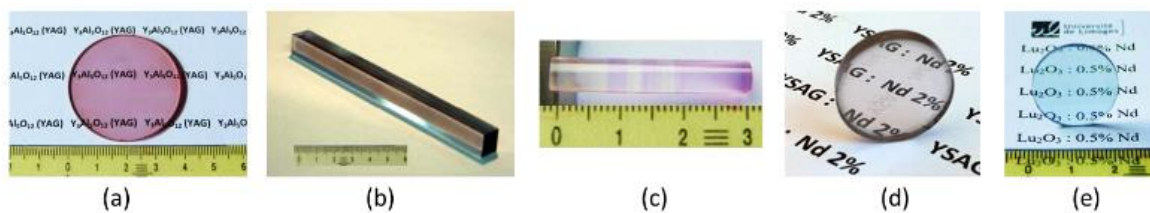


Figure 12. Céramiques développées au laboratoire commun LCTL (IRCER/CILAS). (a) céramique Nd:YAG de grande taille, (b) slab, (c) barreau multi-segments YAG/Nd:YAG, (d) céramique Nd:YSAG, (e) céramique Nd:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Au vu des différentes classes de matériaux lasers présentées, les céramiques transparentes semblent réunir toutes les conditions requises pour l'utilisation en cavité pour applications lasers de haute puissance. Jusqu'à présent, la plupart des études menées à travers le monde se sont focalisées sur des systèmes céramiques émettant autour de 1  $\mu\text{m}$  (notamment



le YAG:Nd, le YAG:Yb, etc.) car cette longueur d'onde est la plus utilisée industriellement. Plus récemment, suite au développement de la source fibrée de puissance à bas coût émettant à 1,9  $\mu\text{m}$  et permettant le pompage de lasers solides à base d'holmium, ces systèmes émettant à 2  $\mu\text{m}$  présentent un large regain d'intérêt.

## I.2.4. Systèmes lasers céramiques à 2 $\mu\text{m}$

### I.2.4.1. Exemples de lasers solides émettant à 2 $\mu\text{m}$

Les premiers travaux concernant les systèmes lasers à 2  $\mu\text{m}$  ont été menés par Johnson en 1963 sur une matrice monocristalline de tungstate de calcium ( $\text{CaWO}_4$ ) dopée par les ions  $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$  [37]. Au début des années 2000, Sudesh et Asai développent des cristaux codopés  $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$  de YLF ( $\text{LiYF}_4$ ), LuAG ( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) et LuLF ( $\text{LiLuF}_4$ ) [38]. Depuis, de nombreuses recherches ont été menées sur des systèmes céramiques cubiques émettant à 2  $\mu\text{m}$ , offrant de meilleures propriétés thermomécaniques (conductivité thermique, résistance aux chocs thermiques...) tels que les grenats ou encore les sesquioxydes de terres rares, mais également d'autres matrices dont les niobates. Ces travaux sont reportés dans le Tableau 2.

Année	Auteurs	Matrice	Dopant	Qualité optique	Puissance sortie	Rdm laser	Réf.
2009	Gheorges <i>et al.</i>	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	Ho	NA	-	-	[39]
2011	Newburgh <i>et al.</i>	$\text{Y}_2\text{O}_3$	Ho	Transparente	2,5 W	35%	[40]
2012	Antipov <i>et al.</i>	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	Tm	Transparente	26 W	42%	[41]
2012	Gao <i>et al.</i>	YAG	Tm	Transparente	6,05 W	65%	[42]
<b>2013</b>	<b>Kim <i>et al.</i></b>	<b><math>\text{Lu}_2\text{O}_3</math></b>	<b>Ho</b>	<b>Transparente</b>	<b>182 mW</b>	<b>1%</b>	<b>[43]</b>
<b>2015</b>	<b>Bagayev <i>et al.</i></b>	<b>YAG</b>	<b>Ho</b>	<b>Transparente</b>	<b>-</b>	<b>40%</b>	<b>[44]</b>
2017	Li <i>et al.</i>	LuAG	Ho	Transparente	2,67 W	27%	[45]
2018	Huang <i>et al.</i>	YAG	Ho + Tm	Transparente	6 W	40%	[46]
2018	Wu <i>et al.</i>	$(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$	Ho	Translucide	-	-	[47]

Tableau 2. Synthèse des études portant sur différents systèmes lasers céramiques émettant à 2  $\mu\text{m}$ .

Les dates référencées dans le tableau montrent l'intérêt récent porté sur l'étude des systèmes lasers pour l'émission à 2  $\mu\text{m}$  [39]- [47]. Au regard de la littérature, les familles des grenats et des sesquioxydes de terres rares sont les plus étudiées. Les deux paragraphes suivants visent donc à mieux cerner les raisons de ce choix.

Les matériaux de type grenat, et notamment le YAG, sont largement répandus car ils présentent, outre leurs bonnes propriétés thermomécaniques, d'excellentes propriétés optiques qui seront détaillées dans la section I.2.4.2. A ce jour, de nombreuses publications scientifiques rapportent des rendements lasers élevés avec des valeurs de puissances en sortie de cavité de l'ordre du Watt pour les lasers émettant à 2  $\mu\text{m}$  [42] [44] [46].

Les études concernant les sesquioxydes sont apparues à la même période que celles portant sur les grenats. Ils ont été assez peu étudiés à cause de la prépondérance du YAG dans les applications visées. Néanmoins, ces matériaux présentent aussi un intérêt comme milieu amplificateur laser (cf. Tableau 3). De bons résultats en cavité laser ont été obtenus pour des céramiques de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  à des puissances de quelques Watt par l'équipe du US Army Research Lab (USA) [40]. En parallèle, une équipe du Naval Research Laboratory (USA) a mentionné des résultats intéressants pour une céramique de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  [43]. Ceux-ci soulignent la difficulté pour obtenir un rendement laser acceptable malgré une céramique de bonne qualité optique. Le rendement de 1% est justifié par la présence de défauts résiduels dans la céramique élaborée, entraînant de la diffusion lumineuse parasite.

	<b>LuAG</b> <sup>[48]</sup>	<b>YSAG</b> <sup>[49]</sup>	<b>YAG</b> <sup>[4]</sup>	<b>Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <sup>[4]</sup>	<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <sup>[4]</sup>	<b>Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <sup>[4]</sup>
Température de fusion (°C)	2060	1990	1980	2430	2450	2430
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	6,67	4.48-4.56	4,56	3,86	5,04	9,48
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) <b>Composé non dopé</b>	9,6	8,7 <sup>[50]</sup> 11,0 <sup>[49]</sup>	10,1	15,5	12,8	12,2
Coefficient d'expansion thermique (10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> )	6,1	-	6,1	6,7	7,4	5,5
Module de Young (GPa)	-	253	282	221	173	178
Système cristallin – Groupe d'espace	Cubique Ia-3d	Cubique Ia-3d	Cubique Ia-3d	Cubique Ia-3	Cubique Ia-3	Cubique Ia-3
Paramètre de maille (Å)	11,91	12,08 <sup>[50]</sup>	12,00	9,84	10,61	10,39

Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	851,8	620	593,6	137,9	225,8	397,9
Energie de phonons (cm <sup>-1</sup> )	-	-	857	672	597	618
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	1689	1758	1728	953	1194	1122

Tableau 3. Propriétés physiques et structurales des grenats et sesquioxydes de terres rares pour application laser.

Pour la suite de ces travaux, le YAG sera le candidat retenu parmi les matériaux de type grenat car il présente la meilleure conductivité thermique ainsi qu'une température de fusion plus basse.

#### I.2.4.2. Matrices type grenat (ReAG)

Les grenats de terres rares Re<sup>3+</sup> (Re = Y, Lu) et d'aluminium, de formule chimique Re<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, appartiennent au système cristallin cubique de groupe d'espace Ia-3d. Son unité asymétrique se compose de 3 sites distincts : un site dodécaédrique composé d'un ion Re<sup>3+</sup> entouré de 8 O<sup>2-</sup>, un site octaédrique composé d'un ion Al<sup>3+</sup> entouré de 6 O<sup>2-</sup> et d'un site tétraédrique composé d'un deuxième Al<sup>3+</sup> entouré de 4 O<sup>2-</sup> (Figure 13).

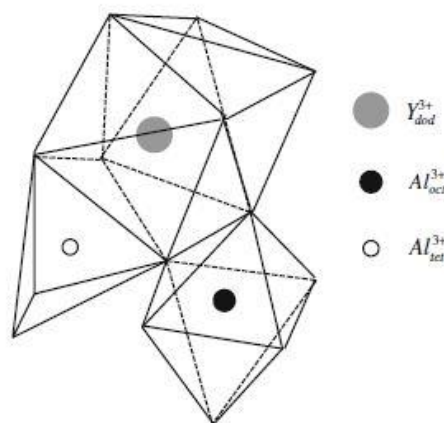


Figure 13. Unité asymétrique de la structure grenat du YAG [51].

Le diagramme de phase en Figure 14 présente les différents composés définis du système Y-Al-O. Deux composés définis sont des phases transitoires du système. La première est une phase monoclinique de YAM (*Yttrium Aluminum Monoclinic* Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) et la seconde est une phase pérovskite de YAP (*Yttrium Aluminum Perovskite* YAlO<sub>3</sub>). Un strict contrôle de la stœchiométrie (rapport Y/Al = 0,6) est donc essentiel dans le but d'éviter la présence de l'une de ces deux phases en équilibre avec la phase grenat.

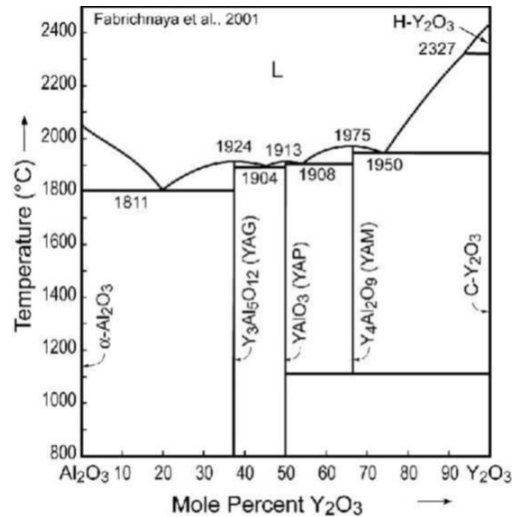


Figure 14. Diagramme de phases du mélange Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [52].

Cette structure cubique induit des propriétés physiques isotropes, critère essentiel pour une céramique à utilisation laser. Lors du dopage par une terre rare luminescente (TR<sup>3+</sup>), l'ion va se substituer à l'yttrium du site dodécaédrique. Le paramètre de maille s'en retrouvera augmenté par distorsion de la structure due à la différence de rayons ioniques et de masses atomiques de Re<sup>3+</sup> (terre rare non luminescente) et TR<sup>3+</sup> (terre rare luminescente) [53]. Cette modification structurale implique une diminution des propriétés thermiques et, plus particulièrement, de la conductivité thermique [54].

Le YAG se place comme le meilleur candidat en tant que milieu laser grâce à ses bonnes propriétés thermiques ainsi que sa température de fusion relativement basse par rapport aux autres grenats. De plus, cette phase peut être aisément dopée par un grand nombre d'ions luminescents. Ainsi, plusieurs systèmes céramiques ont vu le jour dont YAG:Nd [55] [56], YAG:Yb [57] [58], YAG:Er [59], YAG:Eu [60], YAG:Sm [61], YAG:Ce [62]... Ces systèmes permettent donc des émissions dans une large gamme de longueurs d'onde.

#### I.2.4.3. Matrices sesquioxydes de terres rares (Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Les sesquioxydes de terres rares Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristallisent dans le système cubique de groupe d'espace Ia-3, appelé structure bixbyite (cubique centré, Figure 15).

La maille primitive se compose de deux sites cubiques C<sub>2</sub> (non centrosymétrique) et S<sub>6</sub> ou C<sub>3i</sub> (centrosymétrique). L'ion Re<sup>3+</sup> est situé au centre des sites et est entouré de 6 O<sup>2-</sup> et 2 lacunes anioniques V<sub>O</sub><sup>oo</sup>. Le taux d'occupation des sites anioniques est donc de ¾. Comme pour le YAG, la structure cubique confère une isotropie des propriétés physiques.

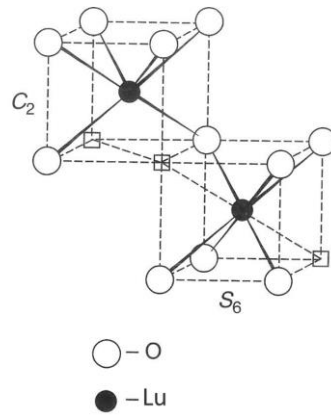


Figure 15. Maille primitive de la structure bixbyite de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  [4].

Dans le cas du YAG, la substitution de  $\text{Y}^{3+}$  par  $\text{TR}^{3+}$  provoquait une diminution de la conductivité thermique. Dans le cas de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , la différence de masse atomique et de rayon ionique entre l'ion  $\text{Lu}^{3+}$  et l'ion  $\text{TR}^{3+}$  est bien plus faible. De ce fait, la distorsion de la maille du composé est faible, permettant de conserver une isotropie à l'échelle macroscopique. Il en résulte une diminution de la conductivité thermique limitée même lors de forts dopages du fait d'une déformation de la maille limitée.

A ce titre, le Tableau 4 compare pour différentes matrices l'évolution de la conductivité thermique pour un dopage élevé en  $\text{Yb}^{3+}$ . Dans la majorité des cas, une forte diminution est bien observée. En particulier, la conductivité thermique peut être divisée par deux pour les matrices  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  à partir de quelques pourcents en ion dopant. De même, pour le YAG, une diminution est également notée, mais elle reste plus faible que pour les deux matrices précédentes. Dans le cas de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , l'abaissement de la conductivité est nettement plus faible que pour les autres systèmes, justifiant donc son choix comme potentiel remplaçant du YAG dans les lasers de fortes puissances [63].

	YAG	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Lu}_2\text{O}_3$
$\lambda_{\text{th}}$ non dopé ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	10,1	15,5	12,8	12,2
$\lambda_{\text{th}}$ 3 at.% Yb ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	7,6	6,4	7,4	10,8
$\Delta\lambda/\lambda_{\text{th}}$ (%)	-25	-59	-42	-11

Tableau 4. Evolution de la conductivité thermique avec le dopage en  $\text{Yb}^{3+}$  [4].

#### **I.2.4.4. Conclusion sur les systèmes retenus**

En conclusion de cette première partie, l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  sera utilisé comme ion luminescent pour une émission laser à  $2\ \mu\text{m}$  du fait de son très faible défaut quantique, limitant les pertes énergétiques par rapport à  $\text{Tm}^{3+}$ . Le diagramme des niveaux énergétiques est également plus simple et présente également moins de transitions parasites (radiatives et non radiatives). Enfin, la section efficace d'émission  $\sigma_{\text{em}}$  est 3 fois supérieure à celle de  $\text{Tm}^{3+}$ , offrant une meilleure émission dans les lasers CW (émission continue) ou ML (émission impulsionnelle type *mode locked*).

La première matrice retenue pour cette étude est le YAG car il présente des propriétés thermiques et structurales très intéressantes. L'obtention de céramiques transparentes de YAG:Ho, utilisables en cavité laser, devrait être possible en utilisant le procédé de fabrication par frittage-réactif développé lors de précédentes études menées à l'IRCER sur le YAG:Nd. La deuxième matrice retenue est l'oxyde de lutétium car il devrait offrir une meilleure conductivité thermique que le YAG à dopage équivalent, ce qui permettrait potentiellement d'augmenter la puissance des lasers utilisant ce type de matériau. Toutefois, l'élaboration de ce type de matériau sous forme de céramique transparente devrait être plus ardue car le  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  est significativement plus réfractaire que le YAG. Le paragraphe suivant vise ainsi à déterminer les procédés de fabrication adaptés à l'élaboration de céramiques transparentes, en particulier à base d'oxydes de terres rares afin de s'en inspirer pour ces travaux de recherche.

### **I.3. Elaboration des céramiques transparentes**

#### **I.3.1. Conditions de transparence et propriétés optiques**

Dans le but d'obtenir une céramique transparente, plusieurs conditions seront à respecter durant le procédé d'élaboration afin d'éviter la présence de défauts résiduels pouvant altérer la qualité optique du matériau. Différents types de phénomènes peuvent induire une diminution de l'intensité lumineuse arrivant sur un matériau, qui sont la transmission, la réflexion, l'absorption et la diffusion. L'équation 1.5 réunit les coefficients associés auxdits phénomènes :

$$T + R + A + D = 1 \quad (1.5)$$

avec T la transmittance, R la réflectance, A le coefficient d'absorption et D le coefficient de diffusion.

Dans cette équation, la transmission et la diffusion seront les principaux facteurs d'intérêt, car ils détermineront la qualité finale de la matrice céramique (l'absorption étant négligeable dans le cas d'une matrice non dopée et la réflexion peut être corrigée par des traitements anti-reflets). La Figure 16 présente les différents sites de diffusion responsables de la perte de transmission de la lumière.

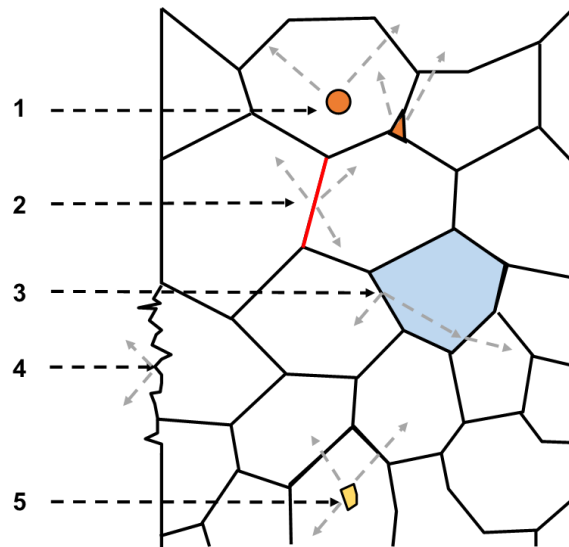


Figure 16. Sites de diffusion potentiels dans une céramique transparente. 1) porosité résiduelle, 2) interphase, 3) phase secondaire, 4) rugosité de surface, 5) impuretés.

Ces différents sites sont introduits ou formés durant les étapes du processus d'élaboration (pureté des poudres, frittage incomplet...) :

1. La **porosité résiduelle** reste le défaut majoritaire après élaboration. Elle résulte d'une étape de densification incomplète si la porosité est intergranulaire, ou d'un frittage mal contrôlé si elle est intragranulaire (séparation pore/joint de grains et grossissement des grains anormal). Une mauvaise densification peut être également causée par un mauvais contrôle de la microstructure à cru, rendant difficile la résorption de porosité. L'utilisation d'une poudre fine et à granulométrie contrôlée permettra d'obtenir une distribution en tailles de pores plus petite et homogène et donc de faciliter leur élimination.
2. Les **phases aux joints de grains** peuvent être formées dans le cas d'un mauvais contrôle de la stœchiométrie de la poudre, ou encore s'il y a ségrégation d'un élément (par exemple de la terre rare), qui modifiera localement l'indice de réfraction.
3. Les **phases secondaires** sont en général formées lors de l'élaboration de composés définis, dont l'exemple le plus connu est le YAG. Il s'agit, au même titre que la porosité,

d'un défaut majoritaire si la stœchiométrie exacte du composé souhaité n'est pas respectée. Dans le cas de mélanges en solutions solides telles que les sesquioxydes de terres rares, ce problème n'est pas présent car seule une phase est obtenue.

4. La **rugosité de surface** est inévitable mais facilement corrigeable par polissage optique. Une céramique présentant une rugosité moyenne inférieure à  $\lambda/10$  (10 fois inférieure à la longueur d'onde de la source de pompage utilisée) est généralement préconisée pour l'utilisation en cavité laser.
5. Les **impuretés** peuvent être présentes dans les poudres commerciales ou sont introduites lors de la mise en forme.

Ainsi, en contrôlant chaque étape du processus de fabrication et en choisissant judicieusement les poudres de départ, il sera possible d'obtenir une céramique transparente de qualité laser. Cette dernière propriété pourra être quantifiée grâce à la spectrophotométrie UV-Vis-IR, par transmission simple ou au moyen d'une sphère d'intégration pour déconvoluer les composantes diffusion et absorption.

Les prochains paragraphes vont permettre d'aborder les différentes étapes de fabrication des céramiques ainsi que les méthodes d'élaboration utilisées pour les deux matrices retenues afin d'éviter la formation de défauts.

### **I.3.2. Synthèse chimique des poudres**

La synthèse de poudre par voie chimique peut être utilisée pour obtenir des poudres homogènes, de haute pureté et à morphologie contrôlée. Si ces propriétés sont atteintes, il sera alors possible lors de l'étape de mise en forme d'assurer un meilleur contrôle de l'homogénéité à cru des échantillons. Les différentes voies de synthèse chimiques peuvent être regroupées en 2 catégories : les synthèses en voie sèche et en voie humide.

#### **I.3.2.1. Synthèse en voie solide (dite sèche)**

Les céramiques de YAG peuvent être obtenues par réaction en phase solide de poudres suivi d'un frittage, ou directement par frittage-réactif. Ikesue est le premier à fabriquer des céramiques de qualité laser de YAG par frittage-réactif d'un mélange  $Y_2O_3-Al_2O_3-Nd_2O_3$  [64]. Depuis, une grande majorité des céramiques de YAG ont été produites de cette façon, notamment à l'IRCER [65] [66] [67]. Cette voie est très peu utilisée dans le cas des sesquioxydes de terres rares, où d'autres méthodes telles que l'ablation laser ou la voie humide seront privilégiées. Les publications rapportant des céramiques élaborées par frittage-réactif



impliquent également des aides aux frittages telles que  $\text{La}_2\text{O}_3$  [68],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{ZrO}_2$  [69]. Seul Newburgh rapporte une céramique de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  lasante (environ 2 W) élaborée par voie solide [40].

### I.3.2.2. Synthèse en voie humide

La voie humide (ou liquide) nécessitera l'utilisation de précurseurs (nitrates, carbonates, hydroxydes alkoxydes...) intégrant les éléments chimiques recherchés. Elle est très prometteuse dans l'élaboration de céramiques lasers car elle permet la production de poudres homogènes de quelques dizaines voire quelques nm, possédant une très haute pureté et une morphologie contrôlée. Cependant, sa mise en œuvre demeure plus complexe que la voie solide car plusieurs paramètres, dont le pH et la température, seront à contrôler tout au long de la synthèse. Les quantités produites par lot sont plus faibles que pour la synthèse en voie solide, et les précurseurs utilisés sont en général plus chers que des oxydes.

- **Co-précipitation**

La synthèse par co-précipitation est une méthode très utilisée dans la réalisation de poudres nanométrique et de très haute pureté. Son principe simplifié consiste à verser un précurseur cationique préalablement mis en solution dans une solution anionique dite précipitante afin de former un précipité qui sera laissé à murer plusieurs heures (Figure 17). Le choix de l'agent précipitant sera déterminant pour l'état d'agglomération de la poudre finale [70] [71].

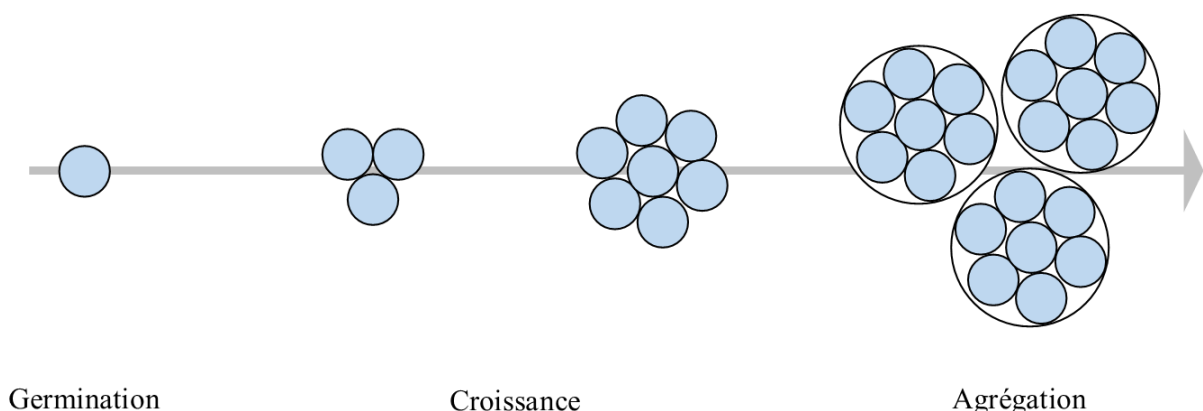


Figure 17. Evolution des germes formés lors de la synthèse par co-précipitation.

Le précipité obtenu est ensuite séché puis converti en oxyde par décomposition thermique à l'aide d'une calcination. Cette méthode est relativement aisée à mettre en place

même si elle nécessite un contrôle strict du pH et de la température tout au long de la synthèse. Ce mode de synthèse est un des plus utilisés dans l'élaboration de poudres de YAG [72] [73] mais surtout pour les sesquioxydes de terres rares, dont les poudres ont besoin d'être fines et homogènes pour un frittage optimal. Les premiers essais lasers ont été obtenus récemment sur des céramiques de  $\text{Re}_2\text{O}_3$  de qualité laser élaborées avec des poudres co-précipitées par Pirri *et al.* [74] [75] avec des puissances de l'ordre du Watt, voire de la dizaine de Watt par Sanghera *et al.* [76].

- **Voie Sol-gel**

Le procédé sol-gel utilise des précurseurs alcoolates (ou alkoxydes) des oxydes métalliques à synthétiser pour former le composé souhaité cristallisé [77]. Plus particulièrement, la première étape consiste à former une solution colloïdale (le *sol*) par hydrolyse des précurseurs. Il s'en suit un branchage des colloïdes formés pour créer un réseau hyperbranché conduisant à la gélification du système par polycondensation (le *gel*). Cette technique a l'avantage de rendre possible la synthèse de composés stables qui ne le sont en théorie qu'à hautes températures comme par exemple la zircone cubique  $\text{ZrO}_{2(c)}$  [78].

Cette technique est plus complexe à mettre en œuvre que la co-précipitation mais reste intéressante pour synthétiser des nanopoudres fines (<50 nm) et pures de sesquioxydes de terres rares [79] [80]. Aucune recherche ne rapporte d'essais lasers obtenus sur des céramiques fabriquées à partir de poudres obtenues par cette voie, de même pour le YAG où les résultats s'arrêtent sur les mesures de transparence [81] [82]. Au final, le principal intérêt de cette technique repose sur la possibilité de produire des solutions de trempage (*coating*) de ces composés pour à terme former des couches minces [83].

- **Méthode Pechini**

Cette technique est une variante spécifique de la voie sol-gel utilisée dans le cas d'oxydes présentant plusieurs cations métalliques. Une résine est obtenue après chélation des cations, estérification et ramification par séchage du composé formé [84]. Cette résine est calcinée et permet l'obtention d'une poudre fine et nanostructurée de l'ordre de 10-20 nm.

Cette synthèse est également utilisée pour obtenir des nanopoudres d'oxydes de terres rares notamment pour permettre a posteriori une meilleure densification lors du frittage [85] [86], mais ici également, aucune étude ne rapporte de céramiques lasantes. Ceci peut être expliqué par l'obtention de poudre trop fines difficiles à mettre en forme et donc menant à une densification hétérogène.

### I.3.3. Procédés de mise en forme

#### I.3.3.1. Voie sèche

- *Compaction uniaxial*

Le pressage uniaxial est la voie de mise en forme la plus simple pour réaliser des échantillons crus. Le principe consiste à appliquer à l'aide d'une presse hydraulique une contrainte uniaxiale uniforme sur un lit de poudre, préalablement placée dans une matrice en acier inoxydable.

Cette technique nécessite des poudres dont la granulométrie et la morphologie permettent un bon réarrangement des grains lors de la compaction (utilisation éventuelle de tamis), auquel cas des inhomogénéités de compacité à cru seront présentes dans les échantillons. Ces différences de compacité causeront à terme une densification inhomogène des crus. Avec cette méthode, des compacités de l'ordre de 40-45% sont obtenues. Elle est la technique la plus utilisée pour l'élaboration de céramiques transparentes mais est en général suivie par une étape de compression isostatique à froid (CIP).

- *Compaction isostatique à froid*

La compaction isostatique à froid ou CIP consiste à appliquer une contrainte à l'échantillon sur toute sa surface. Pour cela, un mélange eau/huile est introduit sous pression dans l'enceinte à l'aide d'une pompe. Cette pression est transférée de manière isotrope sur toute la surface de la gaine qui la communique sur l'échantillon par la suite. Des contraintes maximales de 150-200 MPa peuvent être appliquées par ce procédé.

Cette méthode peut être utilisée dans 2 cas distincts. Le premier cas consiste à utiliser cette technique pour mettre en forme une poudre contenue dans une gaine ayant la forme finale souhaitée. Le deuxième cas consiste à utiliser la CIP comme post-traitement de mise en forme. La compaction isostatique sera ainsi réalisée sur un échantillon préalablement mis en forme par une autre méthode (voie sèche ou liquide). L'objectif sera ainsi de finaliser la compaction et dans un même temps d'homogénéiser la densité à cru dans l'ensemble de l'échantillon [87]. Dans les deux cas, cette technique permet d'obtenir des compacités à cru supérieures à 50% voir supérieures à 55% dans le cas d'un post-traitement. La deuxième voie est très utilisée et permet d'obtenir des céramiques transparentes de qualité laser. Ainsi, Liu *et al.* obtiennent une céramique de YAG:Nd de 130 mm de diamètre donnant une puissance en sortie de 2,44 kW

contre 2,51 kW pour l'équivalent monocristallin [88]. De même pour les sesquioxydes et notamment  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , Yin et son équipe obtiennent une puissance de 2,5 W pour une céramique de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}$  [89], ou encore de 189 mW pour une céramique de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}$  par Qiao *et al.* [90].

### **I.3.3.2. Voie liquide**

Pour réaliser une mise en forme en voie liquide, il est nécessaire de mettre la poudre en suspension dans un solvant, aqueux ou organique. Les caractéristiques de cette suspension (rhéologie, taux de charge, etc.) détermineront les propriétés et la compacité de l'échantillon après mise en forme. Des additifs organiques tels que les dispersants et les plastifiants sont généralement ajoutés à la suspension pour en améliorer ses propriétés et son homogénéité. Si tel est le cas, une étape de déliantage sera nécessaire après mise en forme pour éliminer ces composés. La suspension peut être ensuite broyée par broyage planétaire ou désagglomérée par un agitateur tridimensionnel type Turbula®, puis filtrée pour en éliminer les plus gros agglomérats.

- ***Coulage sur moule poreux***

Le coulage sur moule poreux est une technique de base pour former des échantillons crus à partir d'une suspension. Le principe, relativement simple, consiste à verser la suspension dans un moule poreux. Le moule absorbe le solvant par succion capillaire ce qui conduit à la formation d'un dépôt solide à sa surface.

Cette technique permet d'obtenir des compacités de l'ordre de 50%, mais peut poser des problèmes d'inhomogénéités dues au ralentissement de la filtration progressive lorsque l'épaisseur de la couche déposée augmente. Sur la base de ce procédé, Boulesteix *et al.* ont produit une céramique transparente de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  dopé Nd [91] et Di *et al.* une céramique de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [92].

- ***Coulage sous pression***

Le coulage sous pression repose sur le même principe de filtration que le coulage sur moule poreux. Contrairement à ce dernier, où la filtration se fait par capillarité, le passage de liquide se fait par application d'une pression sur la suspension. La pression force le solvant à passer à travers une membrane qui retiendra la poudre afin de former l'échantillon par dépôt progressif. Les compacités à cru sont de l'ordre de 55% mais peuvent atteindre jusqu'à 60% [93]. Peu de publications rapportent des résultats lasers avec cette voie de mise en forme.

Kaminskii indique une puissance obtenue inférieure au Watt pour des céramiques de YAG:Nd [94], mais aucune recherche ne mentionne de coulage sous pression de  $\text{Re}_2\text{O}_3$ .

- ***Freeze Granulation***

La freeze granulation n'est pas à proprement parler une technique de mise en forme mais plutôt une technique de préparation de poudre granulée. Le principe consiste à pulvériser des gouttelettes de suspension aqueuse dans un bain d'azote liquide afin de les figer par solidification. Les agglomérats de poudre appelés **granules** sont ensuite lyophilisés en évaporant l'eau par sublimation sous vide grâce à un lyophilisateur. Les paramètres à contrôler sont le pourcentage volumique de poudre par rapport au volume total (poudre + solvant + dispersants ou liants organiques) ainsi que la granulométrie initiale de la poudre. Les granules obtenus sont ensuite mis en forme, le plus souvent par pressage, pour obtenir un compact granulaire homogène [95] [96]. Gong *et al.* élaborent de cette façon une céramique de YAG:Nd à partir de poudre de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :Nd granulée émettant une puissance de plus de 5 W pour un rendement laser de 36% [97].

- ***Coulage en bandes***

Le coulage en bandes est une technologie utilisée récemment dans le domaine des céramiques transparentes. Elle permet, à partir d'une suspension, de créer des bandes de quelques centaines de  $\mu\text{m}$  à quelques mm selon la vitesse de déplacement du réservoir sur la table de coulage. Cette méthode s'avère très importante pour réaliser des céramiques multicouches de différentes compositions dans le but de fabriquer des céramiques dites guides d'onde [26]. Actuellement, plusieurs équipes se penchent sur cette technique pour le YAG, mais pas encore pour les sesquioxides. Lin *et al.* ont développé une céramique pour des applications comme guide d'onde YAG/YAG:Nd/YAG dont la puissance en sortie était de 840 mW pour un rendement laser élevé de 65% [98].

- ***Impression 3D***

De même que pour le coulage en bande, l'impression 3D, ou prototypage rapide, est depuis très récemment utilisée pour réaliser des pièces de formes complexes, ou pour réaliser des composites tels que les multi-segments, les guides d'ondes ou encore les *clad-core*. L'équipe scientifique de Calmano a réalisé un guide d'onde YAG:Yb par impression directe

laser et a obtenu une puissance de 700 mW [99]. Encore plus récemment, Jones *et al.* ont réalisé une céramique *clad-core* YAG/YAG:Nd par micro-extrusion d'une pate céramique [100].

Quelle que soit la technique de mise en forme utilisée, l'objectif de cette étape sera d'obtenir avant frittage une porosité fine et homogène dans la pièce crue. Si tel est le cas, cette porosité sera facilement éliminée lors du traitement thermique.

### I.3.4. Procédés de frittage

L'étape de **frittage** consiste à porter l'échantillon à haute température tout en restant en dessous de sa température de fusion dans le but d'activer le transport de matière par diffusion à l'échelle du grain et de minimiser son énergie de surface, plus stable sur un système dense qu'un système poreux [101]. Ceci va permettre une consolidation dans un premier temps par formation de ponts (ou « cous ») entre les grains puis une densification partielle ou totale de massif par diffusion ionique et/ou atomique le long de ces ponts. Dans le cas des céramiques transparentes, cette densification se manifeste par l'augmentation de la transparence (Figure 18). Cette méthode est utilisée pour les céramiques mais également pour les métaux réfractaires comme le tungstène, dont l'étape de fusion est impossible avec des techniques conventionnelles comme la fusion-trempe [102]. Malgré son principe relativement simple, le frittage implique des mécanismes complexes dans les deux phénomènes impliqués : la densification et le grossissement granulaire. Ce dernier sera à retarder au maximum afin d'éviter un grossissement anormal des grains.



Figure 18. Exemple d'échantillon cru de YAG:Ho puis dense après traitement thermique de frittage.

Le frittage naturel peut être soit en phase solide soit en phase liquide. Dans le premier cas, tous les constituants sont solides et le restent durant tout le traitement thermique. C'est le cas de la très grande majorité des frittages. Il est cependant dit en phase liquide lorsque l'un des constituants se liquéfie [103]. Le frittage en phase liquide s'accompagne d'une densification

par glissement interparticulaire mais aussi par des phénomènes de diffusion et dissolution/reprécipitation pouvant expliquer le phénomène de comblement de la porosité [104].

### I.3.4.1. Aspects fondamentaux du frittage

#### I.3.4.1.1. Les différentes phases du frittage

Au cours du frittage plusieurs évolutions morphologiques sont possibles pour le compact granulaire (Figure 19).

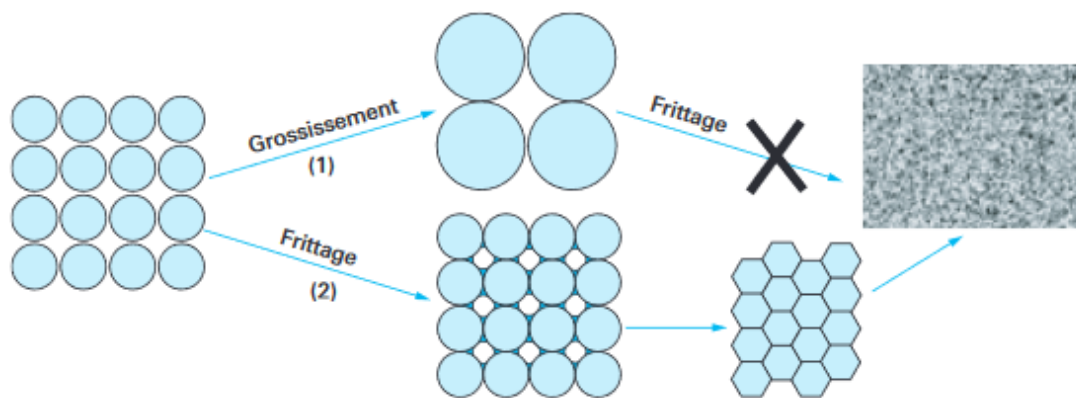


Figure 19. Différentes évolutions morphologiques possible lors du traitement thermique d'un compact granulaire [101].

Le premier cas possible est une augmentation exagérée de la taille des grains sans formation de cous entre eux par minimisation de l'énergie de surface pour l'interface solide/vapeur. De ce fait, la réactivité sera fortement diminuée et la densification par transport de matière sera impossible. Ce phénomène est appelé **grossissement granulaire (1)**. La surface spécifique apparente (SSA) chutera fortement durant ce phénomène car elle est inversement proportionnelle à la taille des grains, et la densité relative n'évoluera que très peu voire pas du tout. Ce phénomène arrive en général dans les échantillons dont la granulométrie est très dispersée et pour une compacité à cru trop faible.

Le deuxième cas est la création d'un grand nombre de ponts de matière entre les grains du compact sans grossissement important. Cette étape vise à consolider le cru par cohésion des particules et s'appelle la **consolidation (2)** par formation de liaisons intergranulaires. Durant ce phénomène, la SSA diminue légèrement et la densification évolue peu. A l'issue de ce premier mécanisme, la **densification par frittage du matériau** s'effectue par résorption de la porosité (partielle ou totale) par diffusion de la matière via les ponts formés dans l'étape précédente.

Lors de cette deuxième phase, la SSA va chuter au fur et à mesure que la densité relative augmente. Cette densification va ainsi s'accompagner d'un **retrait relatif**  $\Delta L/L_0$  mesurable par dilatométrie (Figure 20).

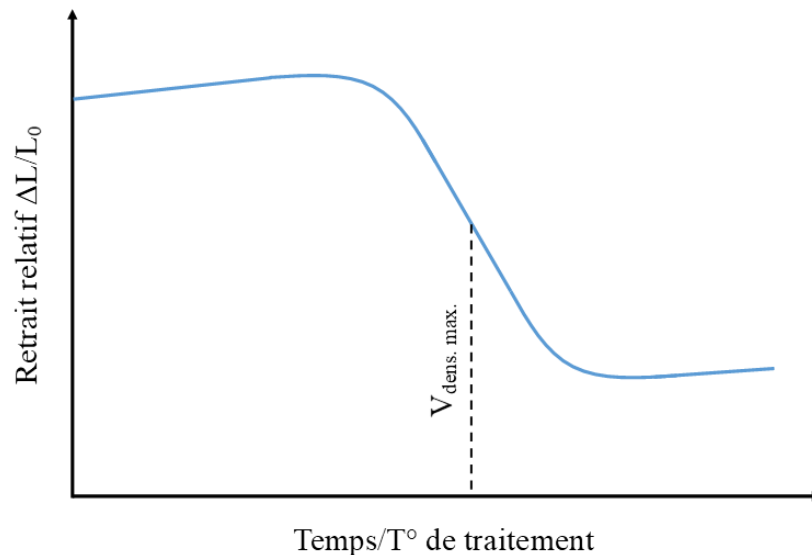


Figure 20. Evolution du retrait relatif au cours du traitement thermique, avec  $\Delta L$  le retrait de l'échantillon,  $L_0$  la longueur initiale et  $V_{dens. max.}$  la vitesse de densification maximale correspondant au maximum de la dérivée de la courbe.

En pratique, il est impossible d'obtenir uniquement le cas (1) ou le cas (2) car ceux-ci seront en concurrence directe dans les premiers instants du frittage. Cependant, il est possible de privilégier le chemin (2) au détriment du chemin (1) en partant d'un compact composé de grains fins, homogènes et à morphologie contrôlée.

Le frittage est généralement décomposé en trois parties présentées en Figure 21 :

- I. **Consolidation des empilements granulaires** : Cette étape est plus ou moins longue selon la granulométrie de la poudre utilisée. A la fin, les premiers cous se forment entre les particules, permettant ainsi la consolidation de la pièce.
- II. **L'élimination de la porosité ouverte** ( $60-65\% < \rho < 90\%$  environ). La matière va commencer à diffuser le long des joints de grains selon différents mécanismes qui seront décrits plus en détails dans la partie I.3.4.2. A la fin de cette phase, la porosité restante sera en grande majorité fermée.
- III. **L'élimination de la porosité fermée** ( $\rho > 90\%$ ) s'effectue également par transport de matière mais également par grossissement granulaire. Le grossissement des grains va



permettre de terminer la résorption de la porosité résiduelle fermée jusqu'à l'obtention d'un matériau dense. Cette étape est la plus délicate car le grossissement granulaire doit être contrôlé avec précaution afin d'éviter qu'il ne soit anormal et donc de voir apparaître des grains de tailles exagérées.

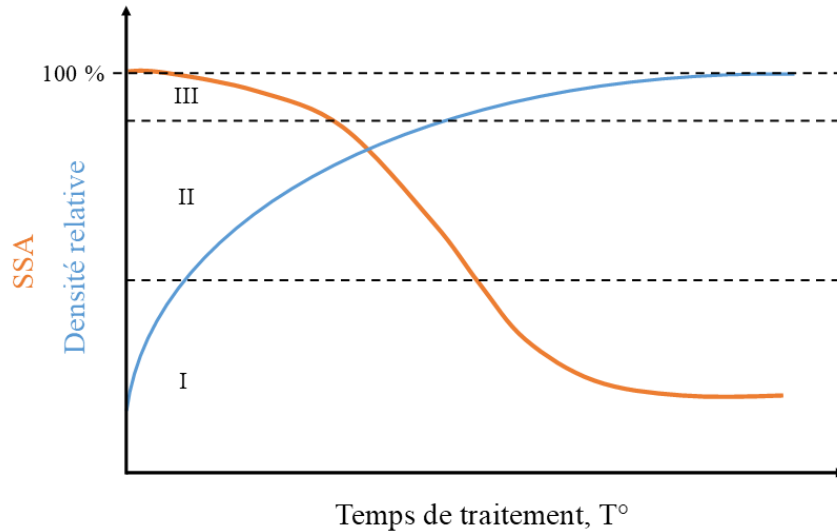


Figure 21. Evolution de la densité relative et de la surface spécifique durant le traitement thermique de frittage.

#### I.3.4.1.2. Trajectoires de frittage

Les trajectoires de frittage consistent à tracer l'évolution de la taille de grains moyenne  $d_{\text{moy}}$  en fonction de la densité relative  $\rho$  au cours du frittage. Elles permettent de comprendre l'évolution de la microstructure d'un matériau à tout instant du traitement thermique qui lui est imposé. Ces trajectoires s'avèrent également utiles dans la compréhension de l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la microstructure comme par exemple la contrainte appliquée dans le cas d'un frittage sous charge, mais également pour étudier l'influence de la composition du composé, notamment dans le cas d'un dopage ou encore d'une réaction chimique *in-situ* [105]. L'ensemble des trajectoires traitant de l'évolution d'un de ces paramètres constitue une **carte de frittage** [106] (Figure 22).

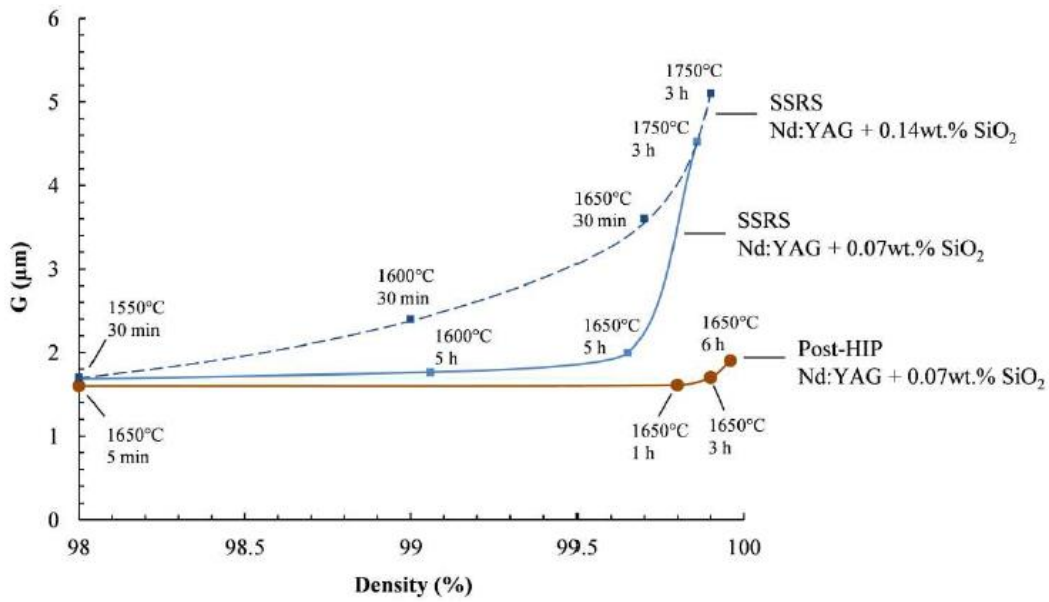
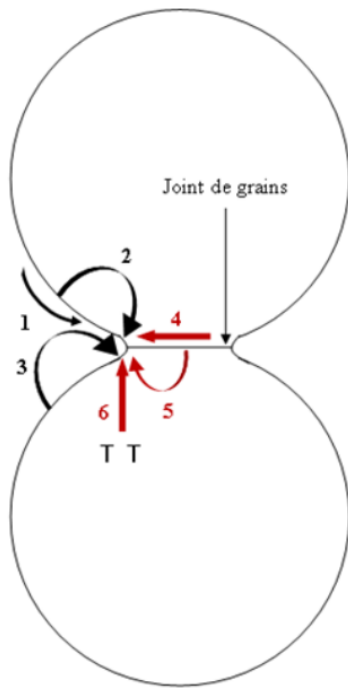


Figure 22. Carte de frittage de YAG dopé Nd en fonction du taux de silice obtenu par post-traitement HIP et frittage-réactif sous vide [106].

### I.3.4.2. Mécanismes de densification et de grossissement granulaire du frittage naturel

Le frittage naturel consiste à chauffer l'échantillon par convection ou rayonnement, sans application de pression ou contrainte extérieures. Ainsi, seule la température est activatrice de la densification et du grossissement granulaire.

Les mécanismes qui conduiront à un échantillon dense se feront uniquement par diffusion des espèces dans le solide, parfois par voie gazeuse également. Il existe plusieurs chemins de diffusion possibles au cours du frittage d'un échantillon (Figure 23), regroupés en deux catégories qui sont les mécanismes **densifiants** et **non-densifiants**.



Mécanisme	Chemin de diffusion	Source 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 23. 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, la première, comprenant les chemins 4, 5 et 6, sera à privilégier car ces voies de diffusion conduiront à la résorption de la porosité et donc à la densification de l'échantillon sans grossissement granulaire important. Dans ce cas précis, l'équation 1.6 établie par Coble [107] permet de déterminer la cinétique de densification du massif selon le type de mécanisme et l'évolution de la densité relative  $f(\rho)$  :

$$[s^{-1}] \quad \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = A \frac{D \cdot f(\rho)}{TG^n} \quad (1.6)$$

avec  $\rho$  la densité relative à un instant donné, donnant la vitesse de densification normalisée  $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}$ , A une constante, G le diamètre moyen des grains, n 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 T selon une loi type Arrhenius en équation 1.7 :

$$[m^2 \cdot s^{-1}] \quad D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.7)$$

avec  $D_0$  la constante de diffusion,  $E_a$  l'énergie d'activation de la densification et R la constante des gaz parfaits.

La détermination de l'exposant  $n$  permettra de connaître le mécanisme de densification prépondérant. En particulier, ce paramètre prendra la valeur de 3 pour de la diffusion en volume (chemin 5) et de 4 pour de la diffusion aux joints de grains (chemin 4). Plus récemment, Chen *et al.* [108] ont introduit une nouvelle fonction à l'équation de Coble, permettant de considérer un mécanisme pour une microstructure équivalente (*i.e.* à densité relative et taille de grains constantes) sur une large gamme de densités relatives.

En fin de frittage (> 90-92% de DR), la densification devient de moins en moins prépondérante et laisse place au phénomène de grossissement granulaire. A ce stade, la majorité de la porosité restante se situe aux joints de grains et deux cas de figure sont possibles pour la suite :

- Les pores et les joints de grains se déplacent à la même vitesse. La porosité reste ainsi intergranulaire et ceci va continuer jusqu'à collision des pores entre eux pour les faire grossir. En parallèle, la matière va continuer à diffuser le long des joints de grains pour venir éliminer cette porosité. Dans le cas présent, le grossissement est dit **normal** et l'évolution peut être modélisée par l'équation 1.8 suivante appelée **loi de croissance** [109] :

$$G^p - G_0^p = kt \quad (1.8)$$

avec  $G$  la taille de grains à un temps  $t$ ,  $G_0$  la taille de grains initiale,  $k=k_0 \cdot e^{-Ea/RT}$  et  $p$  l'exposant de grossissement granulaire qui, par analogie avec l'exposant de densification  $n$ , est dépendant du chemin de diffusion prépondérant.

Ce type de grossissement peut être contrôlé par la porosité ou bien par les joints de grains en fonction de la densité et de la taille des pores présents.

- Les joints de grains ont une mobilité bien supérieure à celle des pores. Il se produit donc une séparation pore/joint qui va venir piéger la porosité au sein du grain (Figure 24). Elle devient donc intragranulaire et ne peut être éliminée convenablement à la suite du frittage [110]. De plus, les pores ne freinant plus le déplacement des joints, ceux-ci vont provoquer un grossissement exagéré des grains (Figure 25) [111]. Il est alors qualifié d'**anormal** car la courbe de répartition en tailles de grains sera complètement modifiée.

La porosité intragranulaire est très difficile à éliminer lors du frittage, ce qui va venir dégrader les propriétés optiques par création de sites de diffusion.

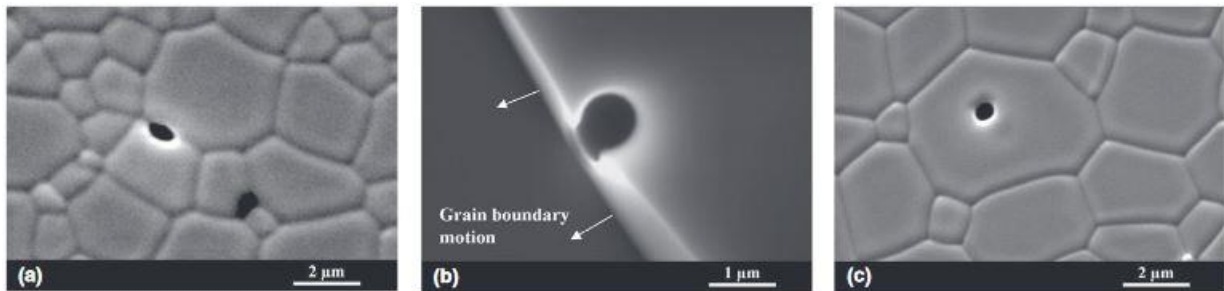


Figure 24. Evolution d'un couple pore/joint de grains lors du frittage. Le pore passe d'une position intergranulaire (a) à une position intragranulaire (c) à la suite de la séparation due à une mobilité du joint de grains plus importante (b) [110].

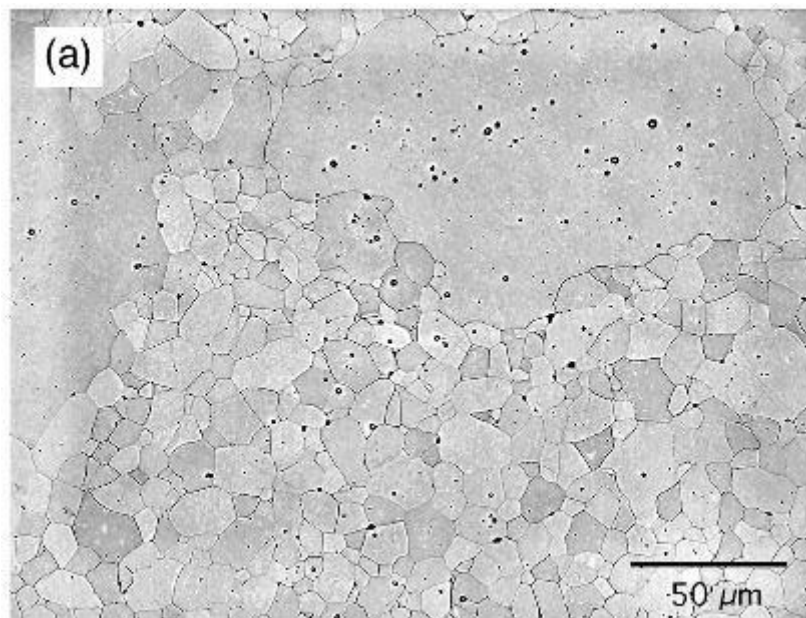


Figure 25. Exemple d'un grossissement anormal de grains à la suite de plusieurs séparations pore/joint dans un échantillon d'alumine dopé yttrine et silice [111].

### I.3.4.3. Frittage sous charge

#### I.3.4.3.1. Généralités

Contrairement au frittage naturel, où la densification se fait uniquement sous l'effet de la température, le frittage sous charge utilise une seconde force motrice qui est la pression (appliquée par un gaz) ou la contrainte (appliquée par une presse mécanique). L'équation 1.6 est ainsi modifiée pour donner l'équation 1.9 :

$$[s^{-1}] \quad \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{A'D}{kTG^p} (\Phi\sigma)^n \quad (1.9)$$

avec  $\sigma$  la contrainte uniaxiale appliquée (ou P la pression de gaz pour le HIP),  $\Phi$  le facteur d'intensification de contrainte dépendant de la densité relative, k la constante de Boltzmann et n l'exposant de contrainte lié au mécanisme de densification dominant impliqué.

Grâce à cette force additionnelle, il est possible d'abaisser la température optimale de frittage du matériau et ainsi de limiter le grossissement granulaire se produisant pour les températures les plus élevées, et finalement conserver une microstructure fine [112]. Pour cette raison, le procédé de frittage sous charge est largement répandu pour la densification de céramiques réfractaires telles que les non-oxydes (carbures, nitrures, borures...) [113] [114] [115] mais également les sesquioxydes de terres rares étudiées dans cette thèse [116] [117].

#### I.3.4.3.2. HP (Hot Pressing)

Le HP, pour *Hot Pressing* (pressage à chaud) consiste à appliquer au moment du frittage une contrainte uniaxiale progressive à l'aide d'une presse. Dans cette technique de frittage, l'échantillon pulvérulent ou préalablement mis en forme est placé dans une matrice, la plupart du temps en graphite, revêtu d'une feuille en graphite (Papyex®) afin d'éviter le contact direct entre la matrice et l'échantillon. Les pistons qui transféreront la contrainte à l'échantillon sont également en graphite. La température est appliquée par convection/rayonnement à l'aide de résistances thermiques en graphite. Les essais peuvent être réalisés sous vide ou bien sous balayage de gaz neutre (Ar) ou légèrement réducteur (N<sub>2</sub>) (Figure 26).

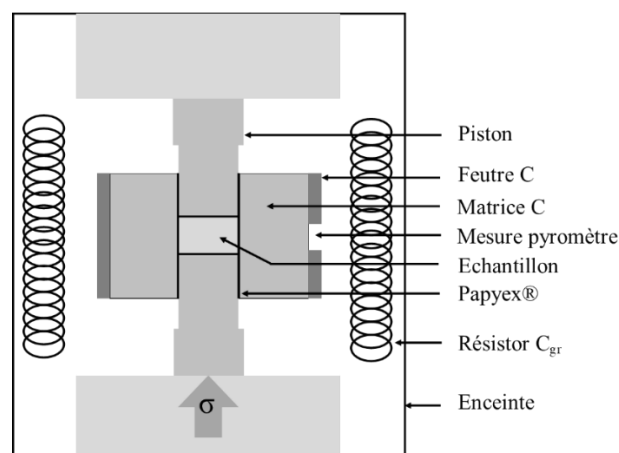


Figure 26. Représentation schématique du principe du pressage à chaud.

La détection de la température peut se faire soit par thermocouple (à basse température), ou par un pyromètre IR (à température modérée jusqu'à haute température). Cette technique est relativement peu utilisée pour les céramiques transparentes du fait de l'environnement graphite omniprésent, diffusant dans le matériau. Le HP peut être appliqué en second traitement thermique après un premier frittage pour achever la densification du matériau. Il s'agira alors de post-HP.

Sanghera et son équipe obtiennent une céramique pressée à chaud de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}$  émettant une puissance en sortie de 2,5 W pour un rendement de 10% [118] ainsi qu'une seconde issue du même procédé mais élaborée à partir d'une poudre broyée et d'un ajout de frittage (LiF) émettant 16 W pour un rendement de 74% [76]. Concernant le YAG, Li *et al.* obtiennent une céramique par post-HP avec une puissance en sortie de 3,6 W et un rendement de 20% [119]. Ces deux travaux de recherche montrent la possibilité d'obtenir des résultats lasers avec cette voie de frittage même si le rendement laser demeure assez faible en comparaison avec les autres méthodes.

#### **I.3.4.3.3. HIP (Hot Isostatic Pressing)**

Le principe du pressage isostatique à chaud (HIP) repose sur l'application d'une pression sur toute la surface apparente de l'échantillon à l'aide d'un gaz (Ar ou  $\text{O}_2$ ) sous très haute pression, pouvant atteindre 4000 bars. Le chauffage se fait par convection/rayonnement et peut atteindre plus de 2000°C avec un résistor en graphite (Figure 27). L'échantillon peut être sous forme de poudre ou d'un compact granulaire et doit être encapsulé dans une gaine étanche mais déformable (cuivre, acier, silice, etc.) dans les conditions de température et de pression imposées afin de lui transmettre correctement la pression. Il est également possible d'utiliser un échantillon pré-fritté afin de terminer sa densification. Il n'est alors pas nécessaire de l'encapsuler au préalable mais il ne doit pas subsister de porosité ouverte et interconnectée pour éviter que le gaz ne se propage au cœur de l'échantillon. Dans ce cas, il s'agira d'un traitement appelé **post-HIP**, très utilisé dans l'élaboration de YAG ou d'autres céramiques transparentes [120]. Le principal avantage de cette technique réside dans la possibilité de produire des pièces de formes complexes et de tailles uniquement limitées par la dimension de l'enceinte.

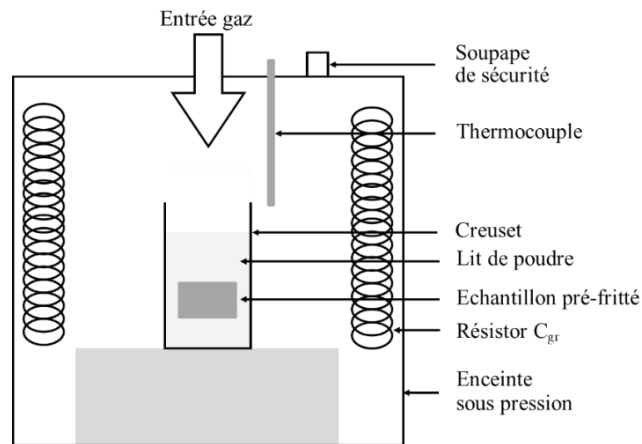


Figure 27. Représentation schématique du montage de frittage post-HIP.

Chrétien *et al* ont obtenu une céramique de YAG:Nd transparente via cette voie de frittage, précédée d'un traitement de pré-frittage sous vide secondaire [121]. Ce procédé s'est révélé très prometteur pour le frittage des sesquioxydes de terres rares réfractaires à utilisation laser [122] [123] car contrairement au HP, qui nécessite une introduction de l'échantillon dans une matrice en graphite, le traitement de post-HIP sur céramiques pré-frittées sont menés dans des creusets remplis de poudre pouvant agir comme barrière de diffusion. Ainsi, la contamination au carbone (due au résistor en graphite) et la réduction de l'échantillon grâce à l'utilisation d'un gaz inerte, peuvent être limitées. Dans ce cas, il est possible de limiter l'usage de l'étape de réoxydation post-frittage [124].

#### I.3.4.3.4. Frittage flash par Spark Plasma Sintering (SPS)

Le *Spark Plasma Sintering* (ou **SPS**) est une technique de frittage dite non conventionnelle. En effet, contrairement aux techniques décrites précédemment, le chauffage s'effectue très rapidement avec l'aide d'un courant électrique pulsé de très haute intensité (plus de 10 kA pour certains modèles), lui valant la dénomination de technique de frittage « flash ». L'application de la contrainte est similaire au HP puisqu'elle est appliquée uniaxialement à l'aide d'une presse hydraulique et peut atteindre quelques centaines de MPa. La régulation se fait soit par thermocouple pour les températures faibles et modérées soit par pyromètre IR pour les températures modérées et hautes. L'atmosphère peut être neutre (Ar), réductrice (N<sub>2</sub>) ou un vide primaire (quelques Pa) (Figure 28).



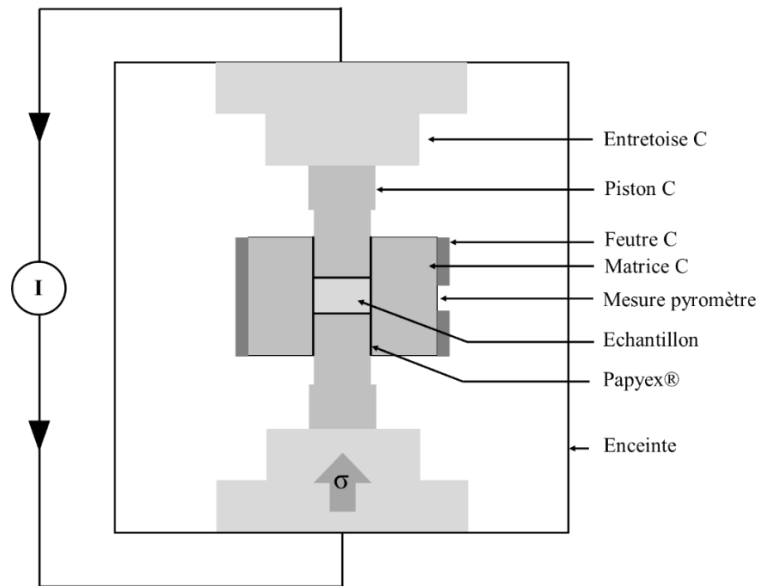


Figure 28. Représentation schématique du montage de frittage flash SPS.

Du fait de ce système de chauffage particulier, il est possible d'atteindre des rampes de montée en température de l'ordre de plusieurs centaines de °C par minute. Il en résulte donc des cycles de frittage très courts de moins d'une heure, qui peuvent s'avérer utiles pour les matériaux réfractaires. Néanmoins, tout comme le HP, l'inconvénient majeur pour les oxydes est la réduction lors des essais sous vide et surtout la contamination due au carbone, dégradant les performances lasers. En dépit de ces inconvénients inhérents à l'environnement du procédé, elle reste la technique de frittage par excellence pour produire des pièces denses en peu de temps tout en garantissant le contrôle de la taille des grains. Pour les sesquioxydes de terres rares, des travaux ont été rapportés sur  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Nd}$  en comparant post-SPS et post-HIP. Le post-SPS permet d'obtenir une émission laser mais bien moindre que les équivalents post-HIP [125]. L'équipe de recherche de Furuse ont fabriqué une céramique  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}$  émettant une faible puissance en sortie (quelques mW pour près de 20 W en absorbée) [126].

#### I.3.4.3.5. Synthèse des études réalisées et démarche

Le Tableau 5 résume les principaux travaux réalisés dans le cadre de la mise en forme et du frittage du YAG et des sesquioxydes de terres rares ainsi que les résultats optiques et lasers obtenus.

Système	Voie de synthèse	Mise en forme	Voie de frittage (aide frittage)	T <sub>max</sub>	Rendement laser	P <sub>sortie</sub>	[Réf]
YAG:Nd	Voie solide	P. uniaxial + CIP	Frittage sous vide (+Si)	82,5%	36,5% (opt.)	2,44 kW	[88]
YAG:Nd	Co-précipitation	P. uniaxial + CIP	Frittage sous vide (+Si)	83,9%	25,6%	4,5 W	[127]
YAG:Nd	Voie solide	Coulage	Frittage sous vide (+Si)	-	> 30%	387 W	[31]
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Nd	Voie chimique	Broyage + coulage	Frittage sous vide	-	-	185 mW	[128]
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Yb	Co-précipitation	P. uniaxial + CIP	Frittage sous vide	71,1%	35% 25% (opt.)	2,5 W	[129]
YAG:Nd	Voie solide	-	Pré-frittage + post-HP	> 80%	20% (opt.)	3,6 W	[119]
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Yb	Co-précipitation	Broyage	HP (+ LiF)	> 80%	74%	16 W	[76] [118]
Composite YAG:Nd - YAG	Co-précipitation	P. uniaxial + CIP	Pré-frittage + post-HIP (+Si)	83,9%	36,7%	1,38 kW	[130]
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Yb	Co-précipitation	P. uniaxial + CIP	Pré-frittage + post-HIP	80%	58,4%	8,15 W	[74]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Yb	Co-précipitation	P. uniaxial + CIP	Pré-frittage + post-HIP	83,4%	10,6%	0,77 W	[131]
YAG	Poudre comm.	-	SPS (+LiF)	> 80%	-	-	[132]
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Nd	Co-précipitation	Coulage	SPS	81,4%	-	-	[91]
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Nd	Voie solide	-	SPS (+LiF)	81,8%	14%	0,21 W	[63]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Yb	Voie solide	-	SPS	65,9%	-	36,4 mW	[126]
YAG:Er	Voie solide	-	SPS + post-HIP	82,7%	31% 20% (opt.)	4,32 W	[59]

Tableau 5. Récapitulatif des principaux résultats de céramiques pour application laser pour différentes voies de frittage utilisées.

En observant le tableau précédent, il est possible de constater que bon nombre de voies de frittage ont été étudiées pour le YAG et les sesquioxydes. Cependant, certaines méthodes d'élaboration semblent préférables au regard des performances lasers obtenues. Ainsi, pour le YAG, le frittage naturel sous vide ou encore le post-HIP conduisent à des puissances de l'ordre du kW. A l'inverse, des techniques telles que le SPS ou le HP sont moins concluantes, malgré l'obtention d'une émission laser dans les deux cas. Pour les sesquioxydes, la voie de frittage naturel est à exclure du fait des températures nécessaires très élevée. Les techniques de frittage assistées par une charge donnent en revanche de bons résultats pour le HP et le post-HIP. Le procédé SPS a conduit à l'obtention de céramiques dont les puissances lasers sont modestes, mais reste néanmoins potentiellement très prometteur car il permet d'obtenir des échantillons transparents en quelques minutes, contre quelques jours pour le post-HIP.

Au vu de cet état de l'art, le frittage-réactif naturel sous vide sera utilisé pour l'élaboration de YAG dopé  $\text{Ho}^{3+}$ , selon le processus de fabrication développé depuis quelques années à l'IRCER. Cette première matrice sera utilisée comme matériau de référence pour l'étude des propriétés optiques en fonction de la concentration en ions  $\text{Ho}^{3+}$ . Une seconde matrice de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  dopé  $\text{Ho}^{3+}$  sera aussi étudiée. Pour sa fabrication, le procédé de frittage SPS sera utilisé et fera l'objet d'une étude plus spécifique des mécanismes de densification mis en jeu. Des nanopoudres synthétisée par co-précipitation seront utilisées au regard de l'absence de poudres commerciales de composition et morphologie adéquates.

## Chapitre II

---

Synthèse par co-précipitation de  
poudres nanométriques de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  dopé  
Ho : Influence des dopage et co-dopage  
sur le comportement thermique

### II.1. Introduction du chapitre

L'état de l'art du chapitre I a permis de montrer que la voie par co-précipitation était prometteuse pour la synthèse de poudres de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ . Les travaux de post-doctorat de R. Epherre menés à l'IRCER en 2012 sur  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Nd}$  sur cette même voie de synthèse ont déjà permis de déterminer des conditions expérimentales (température, pH, concentration des réactifs, débit et vitesse d'agitation) adaptées à la synthèse de poudres fines et de morphologie isotrope. Ces travaux avaient mené à la fabrication des premières céramiques transparentes de la famille des sesquioxydes à l'IRCER.

Les travaux de cette thèse se sont donc davantage concentrés sur l'étude de l'influence de la composition chimique sur la morphologie des poudres synthétisées et sur leur aptitude au frittage. L'étude préliminaire de la calcination permettra de déterminer la température offrant le meilleur compromis entre un faible diamètre moyen des grains et un faible taux de résidus de synthèse pour éviter le piégeage d'impuretés après frittage. Puis, une étude dilatométrique sous vide de différentes poudres de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  co-dopées par d'autres terres rares non luminescentes (*i.e.* Gd, Sc, Y) sera menée dans le but de mesurer l'influence du co-dopage sur la cinétique de densification. L'idée de cette voie est d'identifier de possibles effets positifs du co-dopage sur la cinétique de densification d'une matrice de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Enfin, les différentes poudres synthétisées seront densifiées par le procédé de frittage non conventionnel SPS pour observer et comparer les microstructures finales (morphologie, taille des grains, défauts résiduels...) et les corrélérer à la transparence des pièces obtenues.

### II.2. Synthèse par co-précipitation de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ nanométrique

La synthèse par co-précipitation employée dans cette thèse est divisée en 3 étapes. La première étape consiste à dissoudre les poudres d'oxydes commerciales (caractéristiques en annexe 3) dans une solution d'acide nitrique concentrée. La solution d'ions de terres rares et de nitrates obtenue est ensuite co-précipitée dans une solution basique lors de la seconde étape. Une fois la précipitation terminée, le précurseur solide obtenu est enfin calciné sous air (dernière étape) afin d'obtenir une poudre d'oxyde cristallisée. Les grandes étapes du procédé de synthèse sont rappelées en Figure 29.



Figure 29. Grandes étapes du procédé de synthèse par co-précipitation.

Les tests ont été effectués sur des lots de 25 g de poudre commerciale. Il est cependant possible de réaliser des quantités plus importantes en adaptant la verrerie.

### II.2.1. Dissolution des oxydes commerciaux

Les poudres commerciales d'oxydes  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ont tout d'abord été dissoutes dans de l'acide nitrique concentré à 65% ( $\text{HNO}_3$ , Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA). Pour cela, 40 mL d'acide ont été préalablement chauffés à  $90^\circ\text{C}$  afin d'augmenter la solubilité des poudres et ainsi les dissoudre totalement. Afin d'éviter de concentrer l'acide par évaporation de l'eau, un montage à reflux a été utilisé grâce à un réfrigérant à boules d'Allihn (Figure 30). La réaction de dissolution étant exothermique, les poudres ont été insérées lentement dans le ballon d'acide chaud afin d'éviter de porter le mélange à ébullition ( $T_{\text{eb}} = 120^\circ\text{C}$ ). Les réactions 2.1 et 2.2 de dissolution des oxydes sont les suivantes :

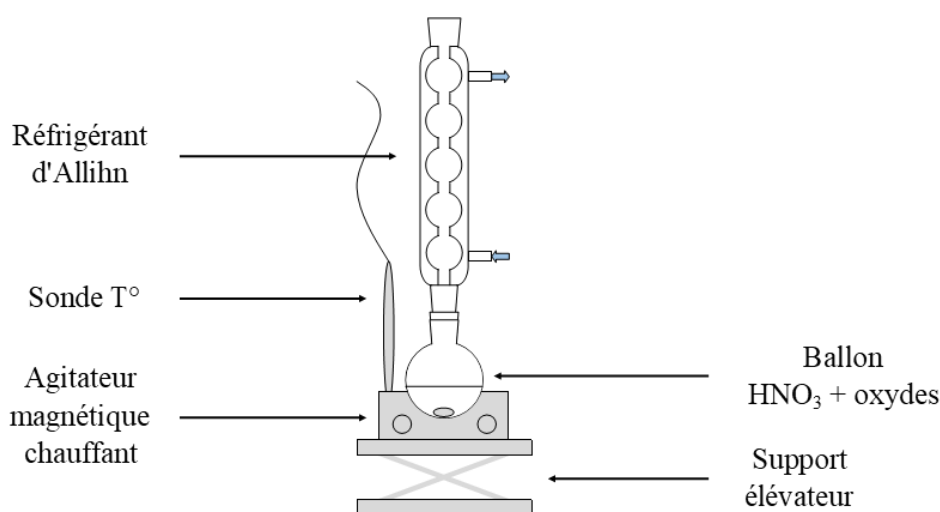
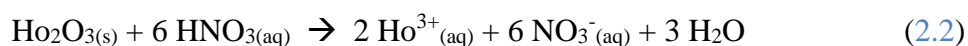
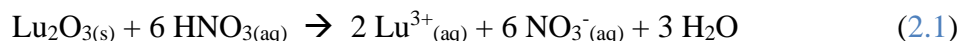


Figure 30. Schéma de montage à reflux du poste de dissolution des oxydes commerciaux AR.

Après dissolution totale des poudres, une solution colorée et limpide est obtenue (Figure 31). La solution refroidie a ensuite été diluée dans une fiole jaugée de 250 mL avec de l'eau distillée. Pour 25 g de poudre commerciale de départ, la concentration en ions de terres rares de la solution obtenue est de l'ordre de 0,55-0,60 mol.L<sup>-1</sup> selon le taux de dopage en holmium.

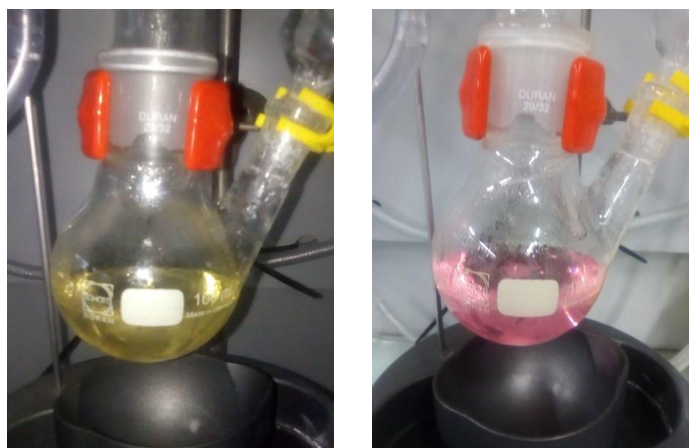
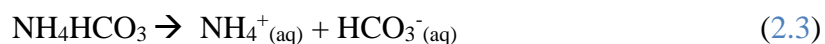


Figure 31. Solution obtenue après dissolution des oxydes. L'image de gauche est obtenue sous lumière naturelle (Soleil) et l'image de droite sous lumière artificielle (tubes à décharges).

## II.2.2. Co-précipitation de la solution de cations terres rares

La co-précipitation réalisée est dite inverse car la solution nitrique d'ions de terres rares est versée dans le bain de précipitant. Pour cela, la solution a été introduite dans une burette de 50 mL permettant de réaliser un goutte-à-goutte dans l'agent précipitant à une vitesse constante de 3 mL.min<sup>-1</sup>. Cet agent a été obtenu en dissolvant dans 500 mL d'eau distillée une masse de 98,75 g de bicarbonate d'ammonium (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, 99 wt.%, Acros Organics, Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) sous agitation et légère chauffe pour compenser le caractère endothermique de la réaction 2.3, dans un bécher de 2 L.



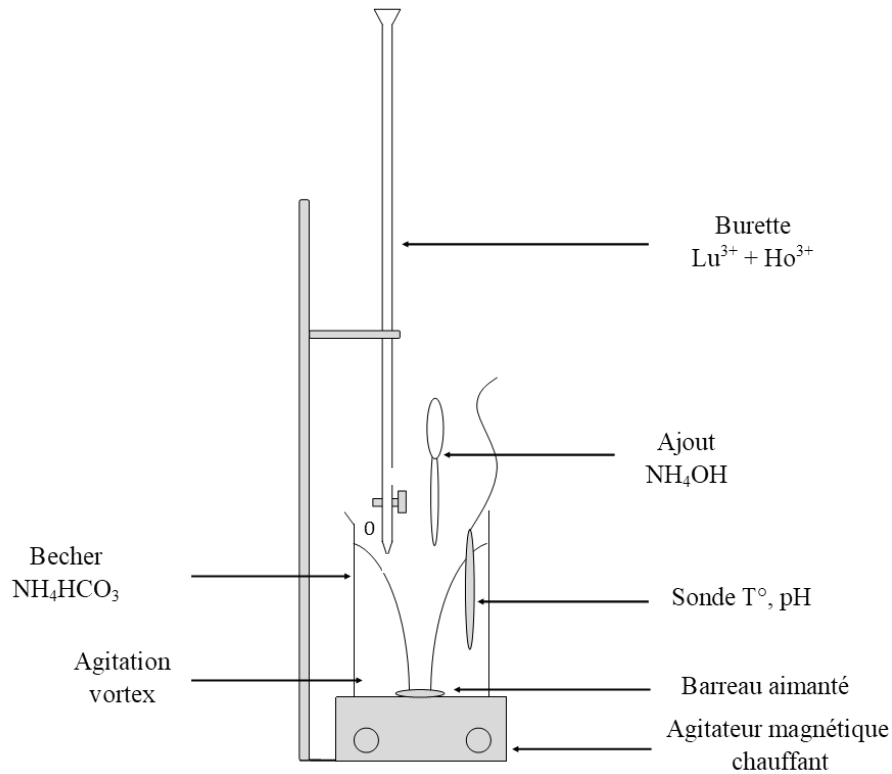
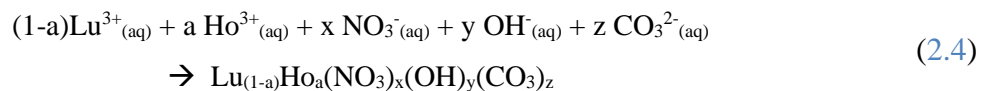


Figure 32. Schéma du montage de co-précipitation de la solution de nitrates terres rares.

La co-précipitation a été effectuée à une température de 40°C et à pH constant égal à 9 [133] maintenu par ajout d'une solution d'ammoniaque concentré à 35% (NH<sub>4</sub>OH, Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA). Les gouttes de solution de nitrate précipitent instantanément au contact du précipitant et sont ensuite fragmentées et dispersées grâce à l'agitation vortex. L'équation 2.4 de co-précipitation [134] est la suivante :



Les coefficients x, y et z dépendent des paramètres de synthèse (T°, pH...) et le coefficient a dépend du taux de dopage fixé. La composition donnée sera confirmée plus loin dans ce chapitre.

Une fois les 250 mL de solution de nitrates versés, le mélange a été laissé en maturation pendant 24 h sous agitation plus faible. La maturation consiste à faire grossir par un phénomène de murissement d'Oswald les particules élémentaires formées lors de la précipitation. A la fin de ce temps, l'agitation a été stoppée puis la suspension laissée à décanter pendant quelques heures. Le précipité a été récupéré puis inséré dans des tubes de centrifugation en copolymère de polypropylène (PPCO) de 50 mL, puis ceux-ci ont été placés dans une centrifugeuse à



2000 tr.min<sup>-1</sup> pendant 2 min. Le surnageant présent dans les tubes a été vidé puis remplacé par de l'eau distillée, les tubes ont été agités puis centrifugés à nouveau (opération répétée 3 fois avec de l'eau distillée puis 3 fois avec de l'éthanol). Le dépôt solide (précipité) présent dans les culots a été récupéré puis placé dans un bécher pour séchage en étuve à 70°C. A la fin du séchage, les blocs de précipité ont été broyés au mortier en agate puis la poudre obtenue placée dans un creuset pour calcination.

Le précurseur observé par microscopie électronique à balayage (MEB) à émission par effet de champ (FESEM pour *Field Emission Scanning Electron Microscope*) à la Figure 33 montre une microstructure très poreuse sous forme de filaments enchevêtrés et de section nanométrique [135].

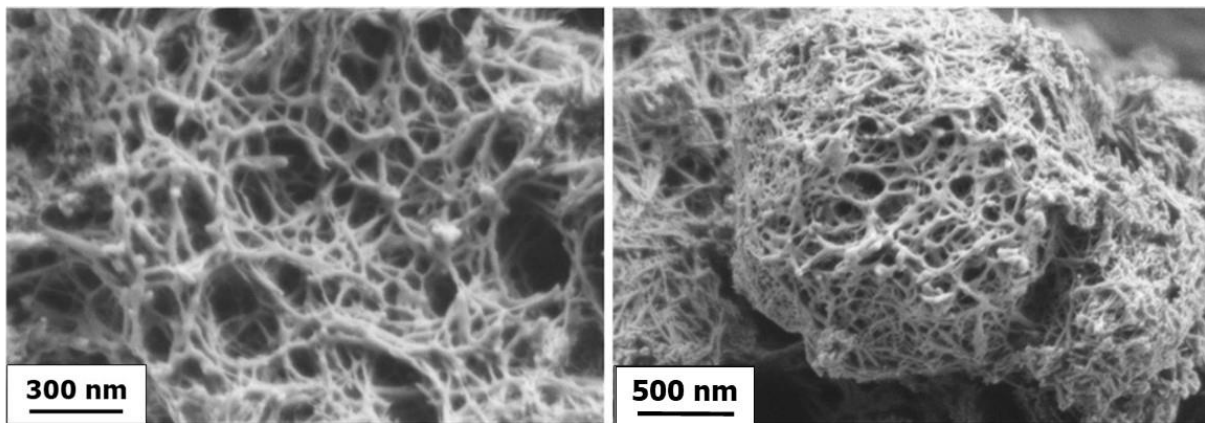


Figure 33. Micrographies MEB du précurseur solide obtenu après co-précipitation et séchage.

### II.2.3. Calcination du précurseur

Le traitement de calcination consiste à chauffer le précurseur pour le convertir en poudre céramique cristallisée et de composition de type  $\text{Re}_2\text{O}_3$ . Afin de déterminer la température optimale de calcination, une analyse par diffraction des rayons X en température a été réalisée sur le précurseur obtenu après précipitation de nitrates. La Figure 34 montre un début de cristallisation aux environs de 500°C et celle-ci semble achevée à 600°C. L'ensemble des pics observés correspondent au composé  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  de symétrie cubique comme indiqué par la fiche PDF 00-43-1021 (symbolisés par des étoiles noires) en Annexe 3. Pour des températures inférieures à 500°C, la poudre est amorphe comme le montre l'absence de pics de diffraction. Néanmoins, un ordre à courte distance est potentiellement envisageable du fait de la présence de bosses sur les diffractogrammes.

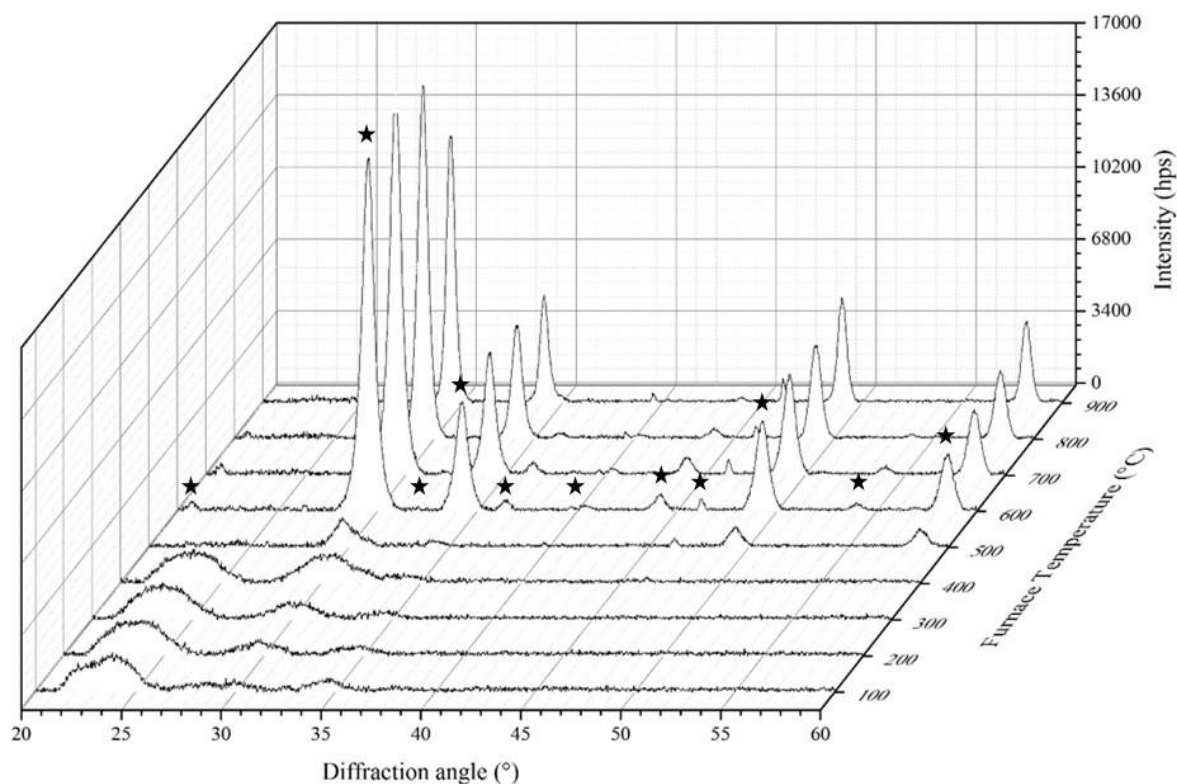


Figure 34. Diffractogramme en température du précurseur obtenu par co-précipitation.

Afin de compléter ce résultat, des mesures par transmission infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ont été réalisées sur le précurseur après synthèse et calciné sous air à différentes températures afin d'évaluer le taux et la nature des composés volatils potentiellement encore présents (*e.g.* carbonates, nitrates, hydroxydes, etc.).

Les spectres de la Figure 35 montrent une diminution des bandes à  $[1700-1200] \text{ cm}^{-1}$  et  $[1150-1000] \text{ cm}^{-1}$  correspondant respectivement à l'élongation et la déformation de la liaison C-O du groupement  $\text{CO}_3^{2-}$  au fur et à mesure que la température augmente. Ce résultat est en accord avec une conversion progressive du précurseur amorphe et carbonaté en  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . De plus, la bande à  $[700-550] \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de l'élongation Lu-O, s'intensifie, montrant l'augmentation de la cristallinité du composé lors d'une calcination plus poussée. Les spectres obtenus semblent mettre en évidence une absence de nitrates (bandes caractéristiques de la liaison C- $\text{NO}_2$  à  $1300$  et  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) au-delà de  $650^\circ\text{C}$ . Les groupements O-H à  $[2750-3750] \text{ cm}^{-1}$  disparaissent à partir de  $650^\circ\text{C}$  également. L'ensemble de ces résultats, à savoir la présence de groupements OH,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$  à basse température, confirme l'écriture de l'équation 2.4 de formation du co-précipité.

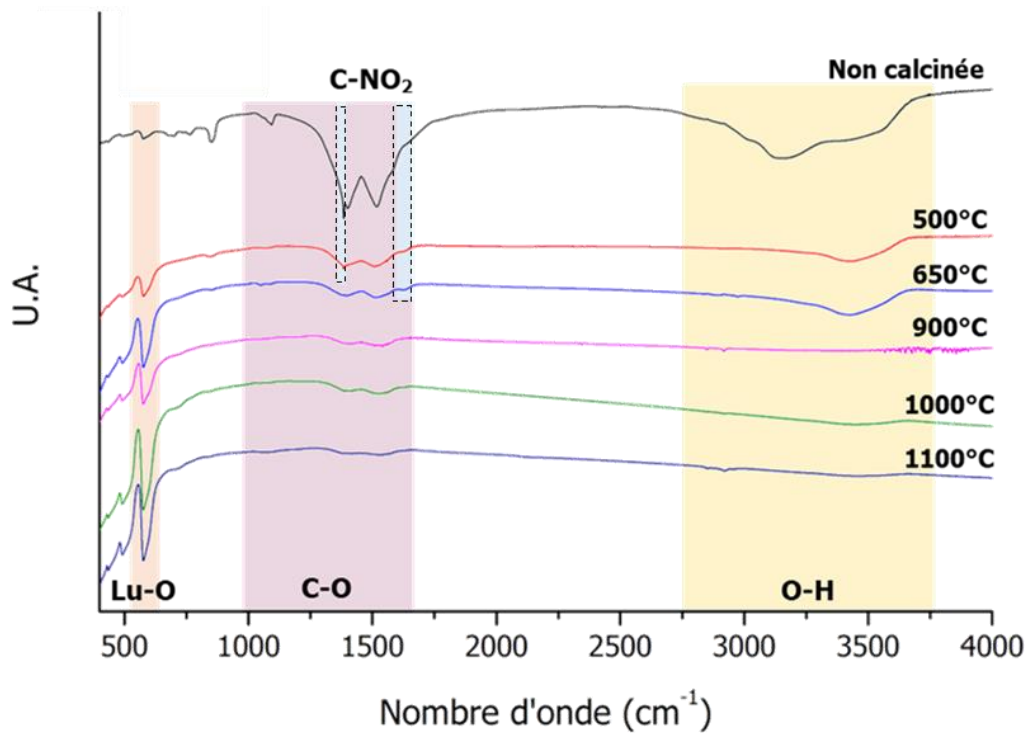


Figure 35. Evolution des spectres FTIR du précurseur obtenu par co-précipitation en fonction de la température de calcination (sous air, 2 h).

Par la suite, une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle a été effectuée sur le précurseur sous air à une vitesse de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $1200^{\circ}\text{C}$ . La Figure 36 montre la présence de quatre phénomènes thermiques distincts associés à une perte de masse totale de l'ordre de 27%.

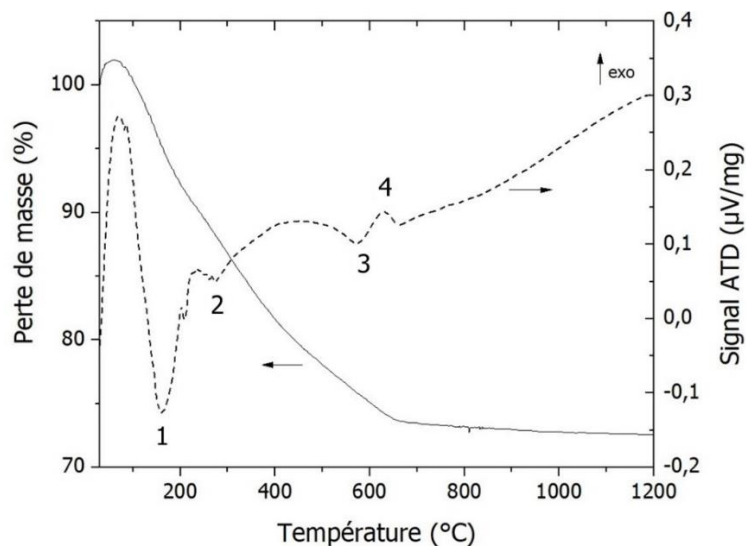


Figure 36. Analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle du précurseur de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ .

Au regard de la littérature, des analyses FTIR et DRX menées précédemment et des évènements thermiques détectés par l'ATD, ces quatre phénomènes peuvent être identifiés comme suit :

1. Entre 100°C et 200°C : Elimination de l'eau de formation et de constitution (groupements hydroxyles) associée à une perte de masse de l'ordre de 7%, et à un effet endothermique.
2. Entre 250°C et 300°C : Elimination de groupements azotés NO<sub>x</sub> associée à une perte de masse de l'ordre de 5% et à un effet endothermique.
3. Entre 400°C et 600°C : Départ de groupements carbonés CO<sub>x</sub> associée à une perte de masse de l'ordre de 6% et à un effet endothermique.
4. Vers 650°C : Cristallisation de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, associée à une perte de masse inférieure à 1% et à un effet exothermique.

Enfin, des micrographies MEB ont été obtenues sur des poudres calcinées pendant 2 h sous air à 900°C, 1000°C, 1100°C et 1200 °C (Figure 37). Ces observations ont été confrontées à des analyses granulométriques réalisées sur ces mêmes poudres dispersées dans de l'eau et après 1 nuit d'agitation au Turbula®. Les diamètres caractéristiques de la poudre désagglomérée obtenus par granulométrie laser ont été reportés à la Figure 38.

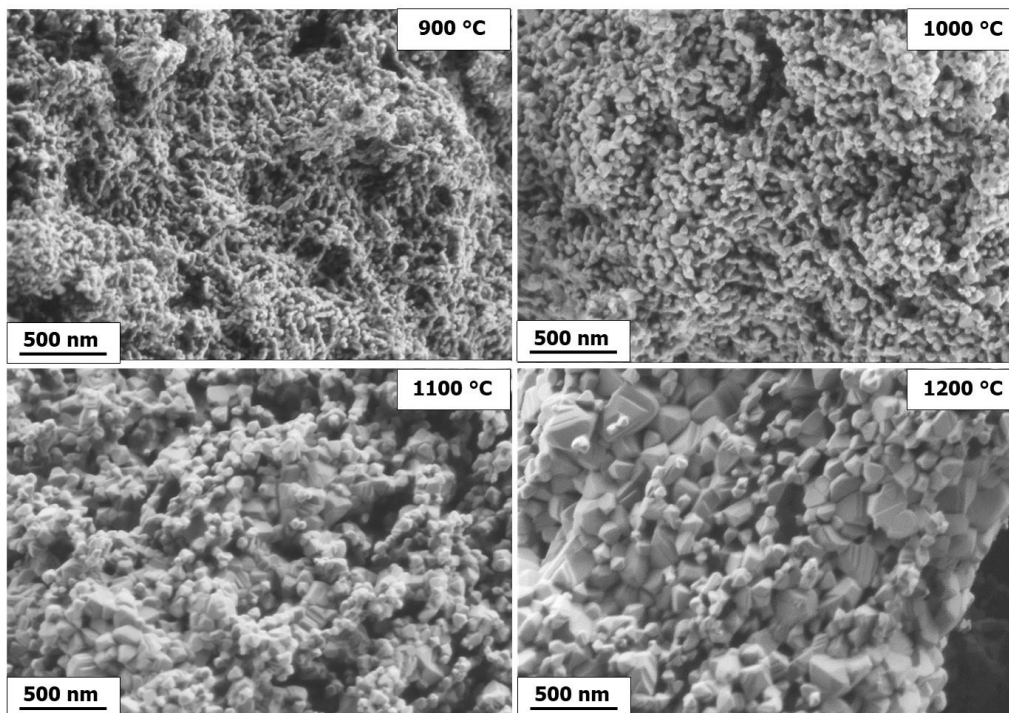


Figure 37. Micrographies MEB montrant l'évolution de la microstructure de la poudre de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température de calcination sous air.

Les micrographies présentées à la Figure 37 et les valeurs de diamètres en Figure 38 montrent une forte évolution de la microstructure du précurseur et une augmentation très nette de la taille moyenne des grains de la poudre avec la température de calcination. Ainsi, au-delà de 1000°C, les grains commencent à grossir et leur morphologie change pour devenir facettée. Ce constat semble indiquer un grossissement des grains favorisé selon les plans cristallographiques les plus denses [136].

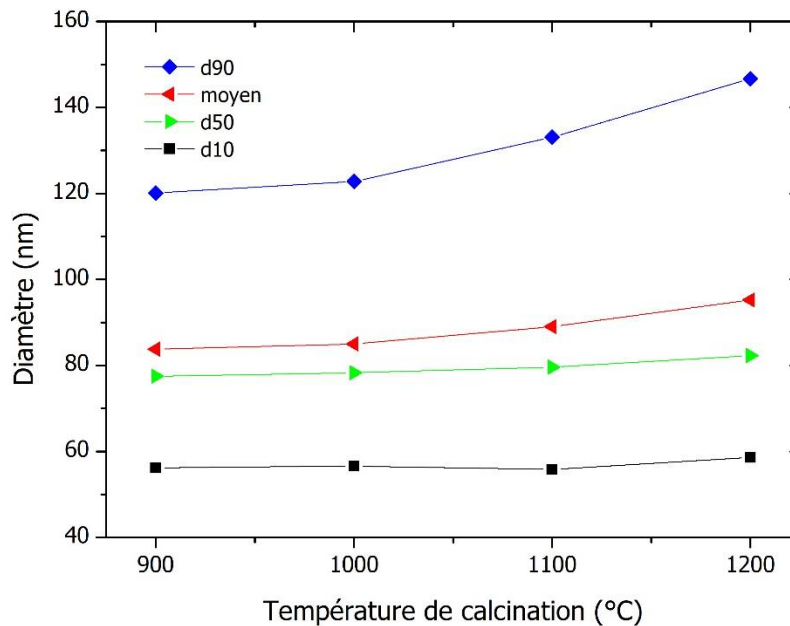


Figure 38. Evolution de la granulométrie (diamètres caractéristiques) de la poudre désagglomérée en fonction de la température de calcination sous air.

Avec les données présentées dans ce paragraphe, il est possible de conclure qu'une température de calcination de 600°C semble insuffisante pour obtenir une poudre pure. En effet, on relève la présence non négligeable de carbonates résiduels à cette température sur les données FT-IR, qui pourrait laisser à l'issue du traitement de frittage des impuretés carbonées dans le massif. Des analyses élémentaires des éléments légers (C, N, O) ont été menées par IGA (Analyse Instrumentale des Gaz) sur les poudres ou massifs obtenus à différentes étapes du procédé d'élaboration. Les résultats sont présentés en Figure 39.

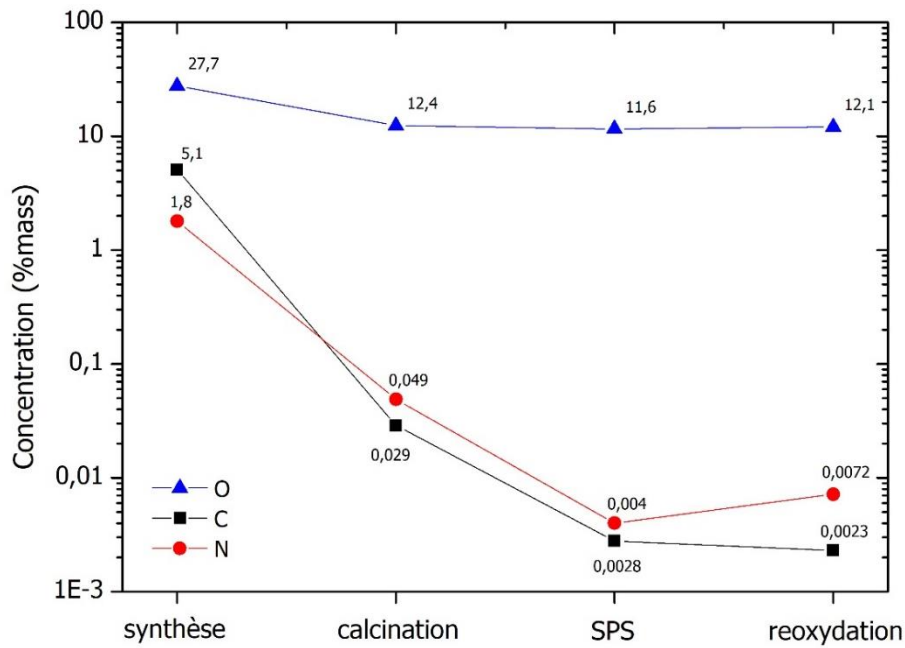


Figure 39. Evolution des concentrations des trois éléments chimiques (O, C, N) déterminées par IGA au cours des principales étapes d'élaboration des céramiques de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ .

Les concentrations obtenues par analyse élémentaire par IGA (Analyse Instrumentale des Gaz) précisent également la formule générale de la composition du précurseur du fait de la présence de N et C à hauteur de plusieurs pourcents (respectivement 1,8% mass. et 5,1% mass.).

Une observation par microscopie électronique en transmission en Figure 40A indique d'une part, que la taille moyenne des particules reste inférieure à 100 nm ( $d_{50} = 85\text{-}90$  nm) et d'autre part que la poudre est bien cristallisée. En effet, le cliché de diffraction électronique de la Figure 40B met en évidence les tâches de diffraction de la phase Ia-3 cubique de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Par ailleurs, les micrographies MET de cette figure confirment également l'absence de phases secondaires riches en holmium et valide l'hypothèse d'une bonne incorporation du dopant au sein de la structure cristalline de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ .

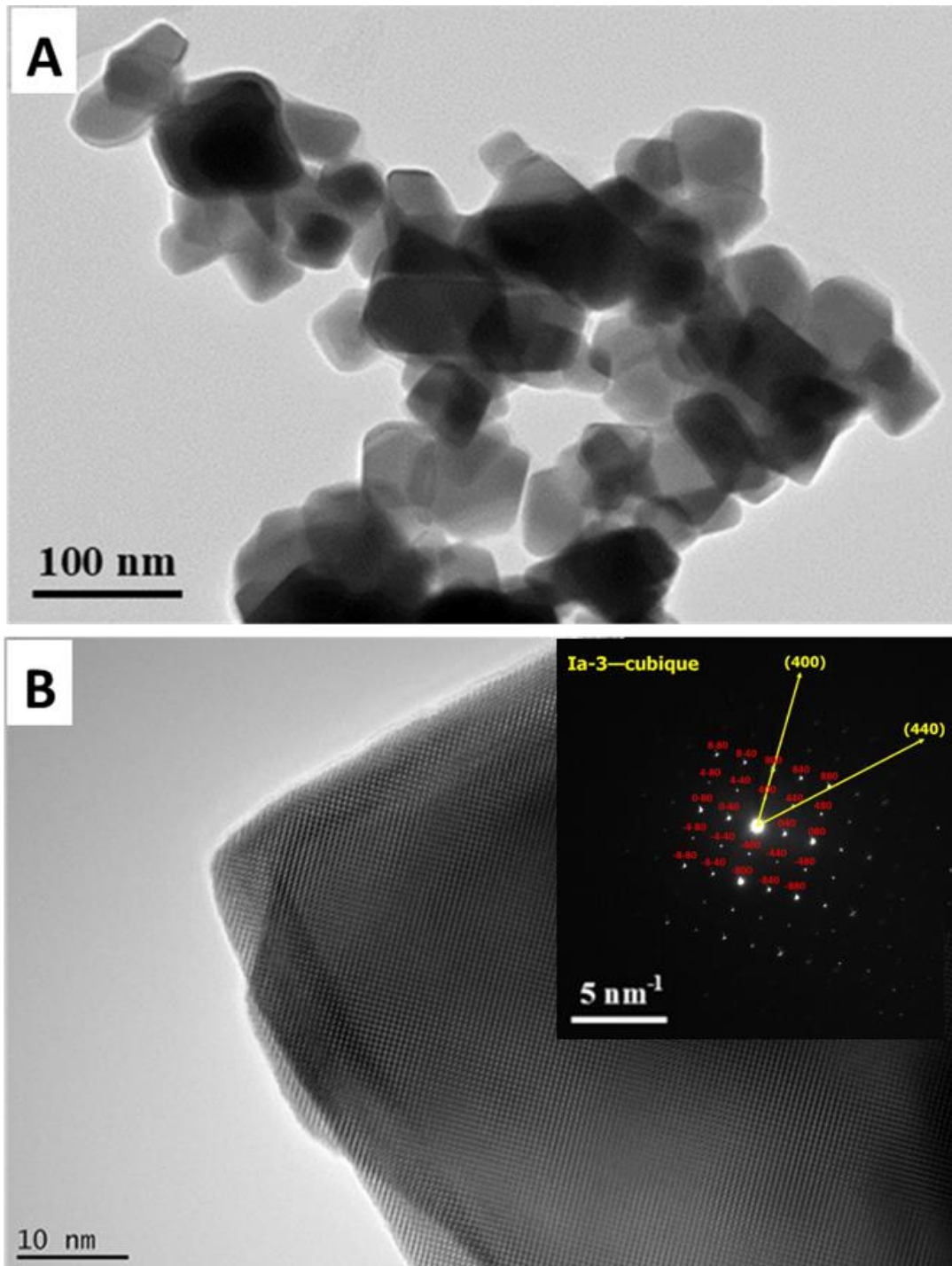


Figure 40. Micrographies MET de la poudre de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  calcinée à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 h sous air (A,B) et cliché de diffraction associé (insert dans B). L'identifications des  $d_{hkl}$  400 et 440 sur le cliché de diffraction est bien conforme à la phase cubique bixbyite de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ .

Pour la suite des travaux, une température de calcination de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 h sous air a été retenue car elle semble présenter un bon compromis entre l'élimination du carbone résiduel et une taille de grains relativement fine, comme le montrent les histogrammes de distribution en taille de la Figure 41.

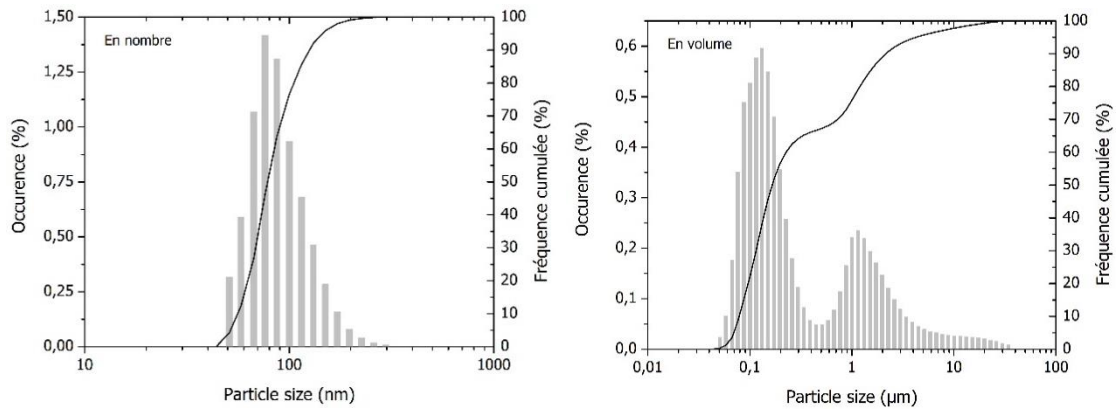


Figure 41. Analyses par granulométrie laser de la poudre calcinée à 1000°C pendant 2 h sous air.

Dans la suite de ce chapitre, l'étude de l'effet de la substitution partielle en solution solide de  $\text{Lu}^{3+}$  par d'autres cations trivalents non luminescents (Y, Sc, Gd) sur le comportement thermique des poudres synthétisées sera étudié. En effet, ces variations de composition chimique pourraient influencer de manière bénéfique la densification [137].

### II.3. Influence du co-dopage (Gd, Y, Sc)

L'objectif de ce paragraphe est d'observer l'effet du co-dopage sur les caractéristiques morphologiques et le comportement thermique des poudres au cours de leur frittage. Pour cela, le choix des dopants s'est porté sur des éléments « non-luminescents » pouvant substituer en solution solide le lutétium dans la matrice de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  tels que  $\text{Gd}^{3+}$  [138],  $\text{Sc}^{3+}$  [139] et  $\text{Y}^{3+}$ . Ces trois éléments ont un rayon ionique en coordinence [8] différent de celui de  $\text{Lu}^{3+}$  comme rapporté dans le Tableau 6 (d'après les tables de Shannon [140]). Ces trois éléments ont été choisis pour leur caractère optiquement neutre et pour leurs valeurs de rayons ioniques variées couvrant une large gamme allant de 87 nm pour le plus petit ( $\text{Sc}^{3+}$ ) à 105,3 nm pour le plus gros ( $\text{Gd}^{3+}$ ). Ainsi, l'effet potentiel de cette substitution sur la distorsion de la maille cristalline de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  et sur l'aptitude au frittage de ce matériau devrait être exacerbé.

Elément	$\text{Sc}^{3+}$	$\text{Lu}^{3+}$	$\text{Tm}^{3+}$	$\text{Ho}^{3+}$	$\text{Y}^{3+}$	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{La}^{3+}$
$r_{\text{TR}}^{3+}$ (pm)	<b>87,0</b>	<b>97,7</b>	99,4	<b>101,5</b>	<b>101,9</b>	102,7	104,0	<b>105,3</b>	110,9	114,3	116,0

Tableau 6. Rayons ioniques en coordinence [8] de Shannon des ions de terres rares.

Les poudres ont été élaborées dans les mêmes conditions de synthèse que décrites précédemment. Pour chaque composition, le dopage a été fixé à 1%at. en Ho pour toutes les poudres et de 10%at. pour le co-dopage comme suit :



- LuHo-1 : 99%at. Lu + 1%at. Ho
- LuSc10Ho1 : 90%at. (Lu+Ho) + 10%at. Sc
- LuY10Ho1 : 90%at. (Lu+Ho) + 10%at. Y
- LuGd10Ho1 : 90%at. (Lu+Ho) + 10%at. Gd

Les quatre poudres de précurseur ont été observées en microscopie électronique à balayage, avant et après calcination à 1000°C pendant 2 h, afin de comparer leur morphologie et leur taille de particules.

Le Tableau 7 regroupe les différentes caractéristiques morphologiques des quatre compositions. La masse volumique théorique  $\rho_{\text{DRX}}$  est obtenue à partir de l'équation 2.5 :

$$\rho_{\text{DRX}} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot a^3} \quad (2.5)$$

avec Z le nombre de motifs par maille (16 pour les sesquioxydes), M la masse molaire du composé,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et a le paramètre de maille.

Composition	$\rho_{\text{DRX}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{\text{pycno}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\Delta\rho$ (%)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diamètre équivalent BET (nm)	Taille cristallites (nm)
LuSc10Ho1	8,90	8,87	-0,3	5,29	127	80
LuHo1	9,42	9,18	-2,5	6,04	105	76
LuY10Ho1	8,98	8,71	-3,0	8,04	83	72
LuGd10Ho1	9,29	8,77	-5,6	15,17	43	49

Tableau 7. Caractéristiques morphologiques des quatre compositions de poudres à base de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé par différents ions de terres rares.

Lorsque le rayon ionique du co-dopant augmente, l'écart entre la valeur de masse volumique mesurée par pycnométrie He et celle calculée à partir des données cristallographiques croît. Il en est de même pour la surface spécifique apparente, qui augmente fortement avec le rayon ionique, induisant une diminution de la taille moyenne de grains par la méthode BET (Annexe 2). Au vu des différents résultats, il semblerait que la poudre présente une concentration croissante de défauts structuraux lorsque le rayon ionique du co-dopant augmente comme le montre l'écart croissant entre la densité apparente obtenue par pycnométrie et la densité théorique obtenue par DRX. Plus particulièrement, la présence de défauts

lacunaires semble cohérente avec la baisse observée en pycnométrie. Par ailleurs, les poudres obtenues sont d'autant plus fines que le rayon du co-dopant augmente.

Des analyses DRX ont également été réalisées afin de mettre en évidence la variation de paramètre de maille en fonction du co-dopage. La Figure 42 montre un décalage du pic (222) selon la position de référence que constitue la composition LuHo1. Lorsque le rayon du co-dopant est plus faible que la référence  $\text{Lu}^{3+}$  (ici  $\text{Sc}^{3+}$ ), le paramètre de maille est plus faible, ce qui se traduit par une augmentation de l'angle de diffraction. Inversement, si le rayon est plus grand (ici  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$ ), alors le paramètre de maille est plus grand, diminuant ainsi l'angle de diffraction. De même, une augmentation de la **largeur à mi-hauteur FWHM** est observée de manière significative pour le dopage  $\text{Gd}^{3+}$  ce qui est caractéristique d'une diminution de la taille des cristallites d'après la loi de Scherrer (valable pour des tailles de cristallites inférieures à 1  $\mu\text{m}$ ) donnée par l'équation 2.6 :

$$t_{\text{cr}} = \frac{k \cdot \lambda}{\text{FWHM} \cdot \cos(\theta)} \quad (2.6)$$

avec  $t_{\text{cr}}$  la taille moyenne des cristallites,  $k$  un facteur correctif ( $=0,89$ ),  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X utilisée et  $\theta$  l'angle de diffraction du pic considéré.

Ce résultat vient corroborer l'augmentation de la surface spécifique observée précédemment.

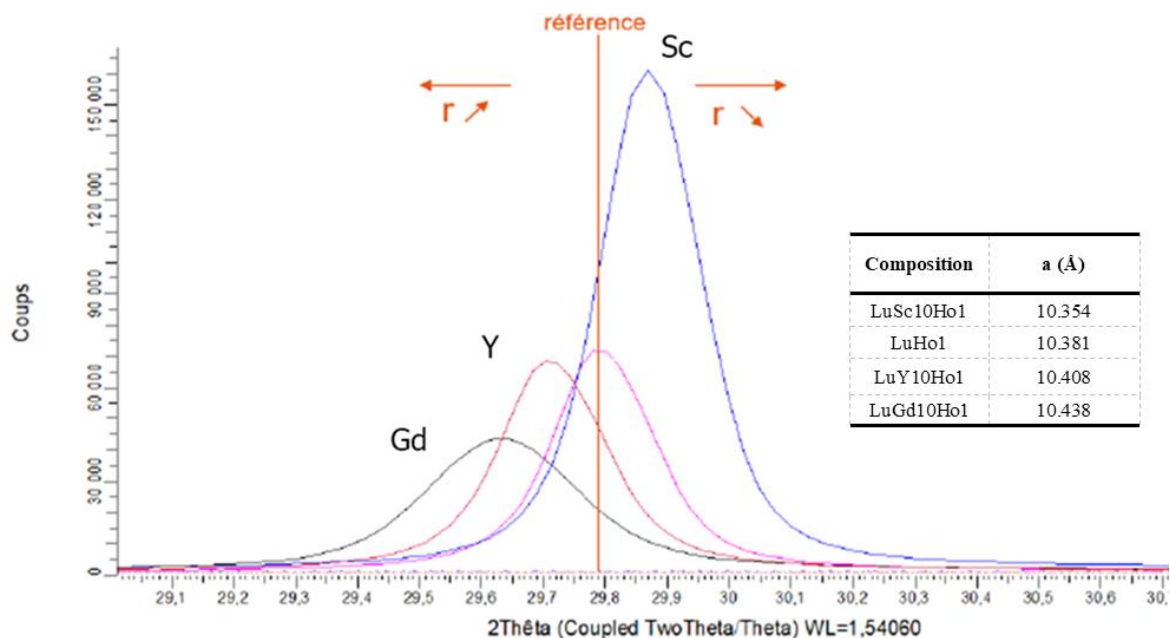


Figure 42. Décalage angulaire des diffractogrammes en fonction du co-dopage. Le tableau en insert présente les valeurs de paramètres de maille en fonction de la composition.

La Figure 43, regroupant les micrographies MEB des différentes poudres non calcinées, montre que l'incorporation d'un cation co-dopant ne semble pas avoir d'effet sur la microstructure du précurseur obtenu. En effet, dans tous les cas, la présence de filaments est observée, de section nanométrique qui rappellent ceux déjà identifiés à la Figure 33. De même pour la Figure 44, le co-dopage ne semble pas influencer sur la morphologie mais semble diminuer la taille des particules lorsque le rayon ionique du cation co-dopant augmente. Cette observation est confirmée par l'augmentation de la surface spécifique avec celle du rayon du dopant (cf. Tableau 7).

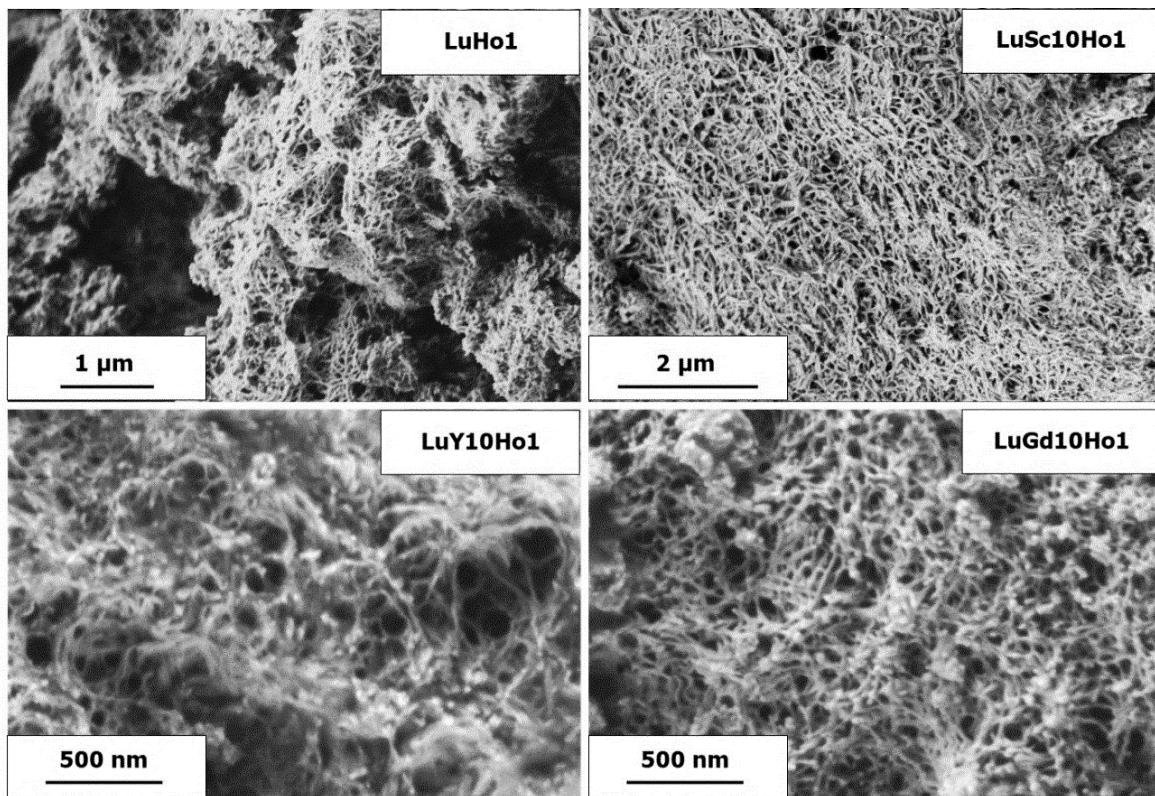


Figure 43. Micrographies MEB des précurseurs contenant différents co-dopants obtenus après synthèse.

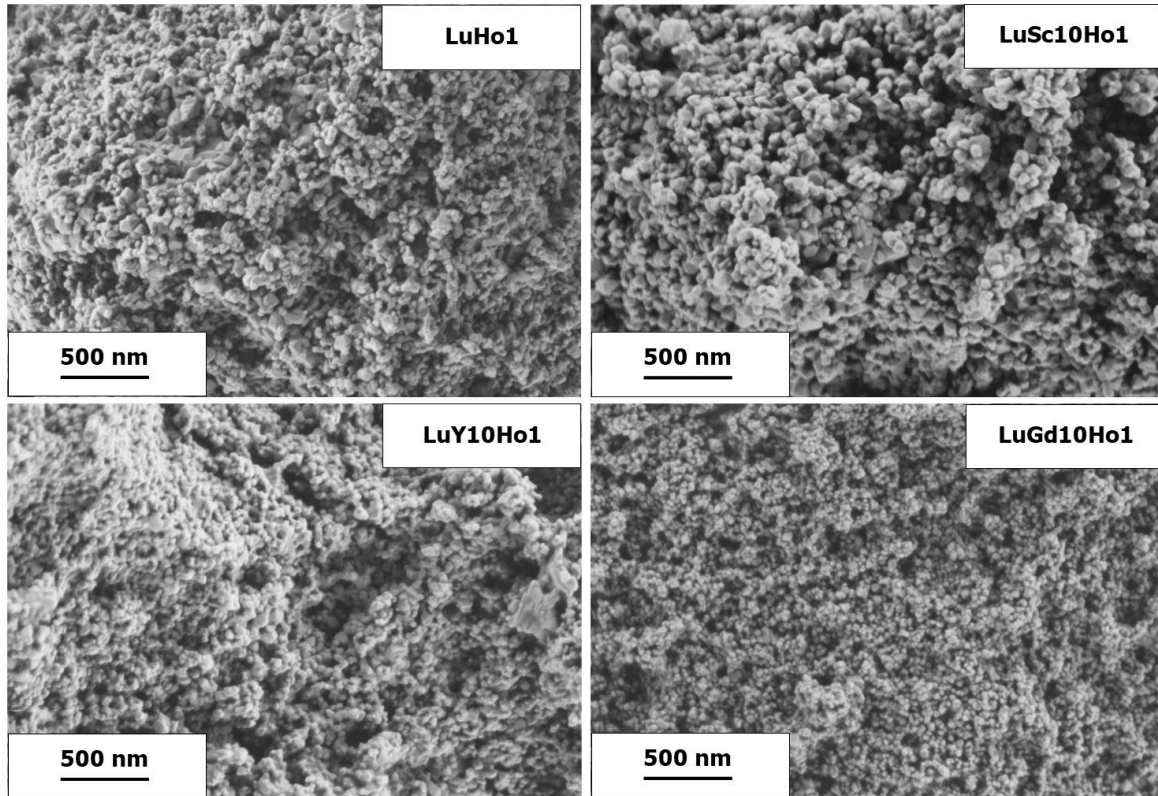


Figure 44. Micrographies MEB des différentes poudres obtenues après calcination sous air à 1000°C pendant 2 h.

### II.3.1. Influence sur la densification sous vide – analyses dilatométriques

Dans le but d’interpréter l’influence des co-dopants sur le comportement au frittage sous vide des différentes poudres synthétisées, des essais dilatométriques anisothermes ont été menés sur des échantillons préalablement mis en forme à froid par pressage uniaxial (0,5 tonne sur du diamètre  $\Phi 10$  mm). Les analyses dilatométriques ont été réalisées jusqu’à 1700°C sous vide primaire avec une vitesse de chauffage de 50°C.min<sup>-1</sup>. Les épaisseurs initiales ont été mesurées avec un palmer et les densités à cru ont été obtenues géométriquement, grâce au diamètre et à l’épaisseur des échantillons. Les compacités à cru des échantillons sont égales à 54%, 51%, 51% et 48% pour les échantillons LuSc10Ho1, LuHo1, LuY10Ho1 et LuGd10Ho1, respectivement. En considérant un retrait isotrope et une masse constante, la formule 2.7 permet de calculer la densité relative  $\rho$  à chaque instant en fonction du retrait relatif  $\Delta L/L_0$  obtenu (négatif) et de la compacité initiale  $\rho_0$  :

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (2.7)$$

La vitesse de densification  $v_t$  (ou taux de densification) représente la dérivée temporelle du retrait relatif et est donnée par l'équation 2.8 :

$$v_t = \frac{d(\Delta L/L_0)}{dt} \quad (2.8)$$

Ces deux équations permettent ainsi d'obtenir les graphiques présentés à la Figure 45 à partir des données brutes.

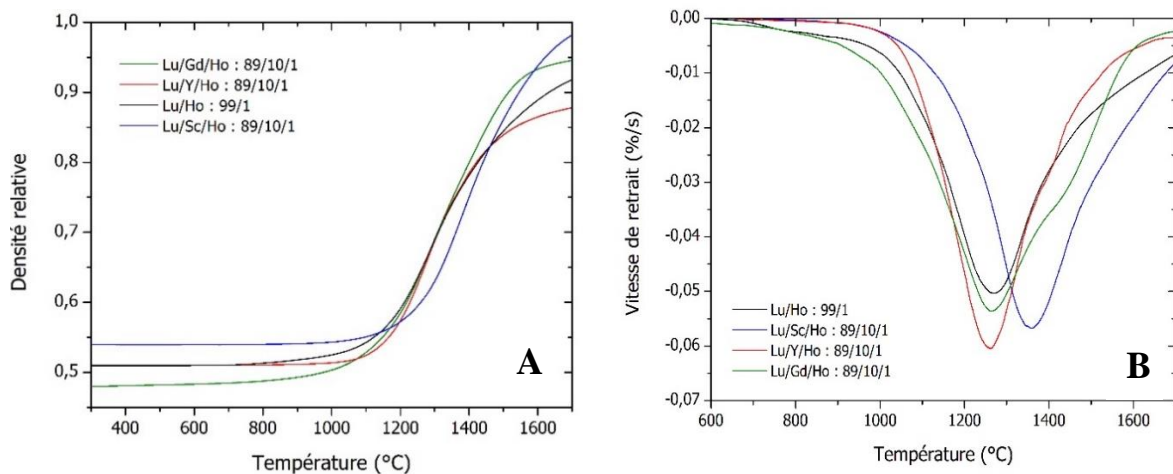


Figure 45. Evolution de la densité relative (a) et de la vitesse de densification (b) en fonction de la température pour les différents échantillons avec co-dopages.

Sur la Figure 45A, une différence de valeur finale de densité relative est notable entre les différentes compositions. La densification la plus poussée est ainsi obtenue pour la composition LuSc10Ho1 avec une valeur de 98%. Comparée aux autres compositions, la compacité à cru de cet échantillon est plus élevée (*i.e.* 54%), pouvant justifier sa meilleure densification. Toutefois, cette poudre semble aussi la plus réfractaire, avec une température de vitesse maximale de retrait se situant vers 1360°C, soit environ 100°C au-dessus des autres compositions. Par ailleurs, la poudre LuY10Ho1 conduit à une densification finale moindre que la composition LuHo1 à compacité initiale égale (*i.e.* 51%), malgré une vitesse de densification semblable. En présence de gadolinium, la densité finale atteint 95% alors que la température de vitesse maximale de densification et la compacité initiale sont similaires à l'échantillon contenant de l'yttrium. Un résumé de l'évolution de ces valeurs est reporté en Figure 46.

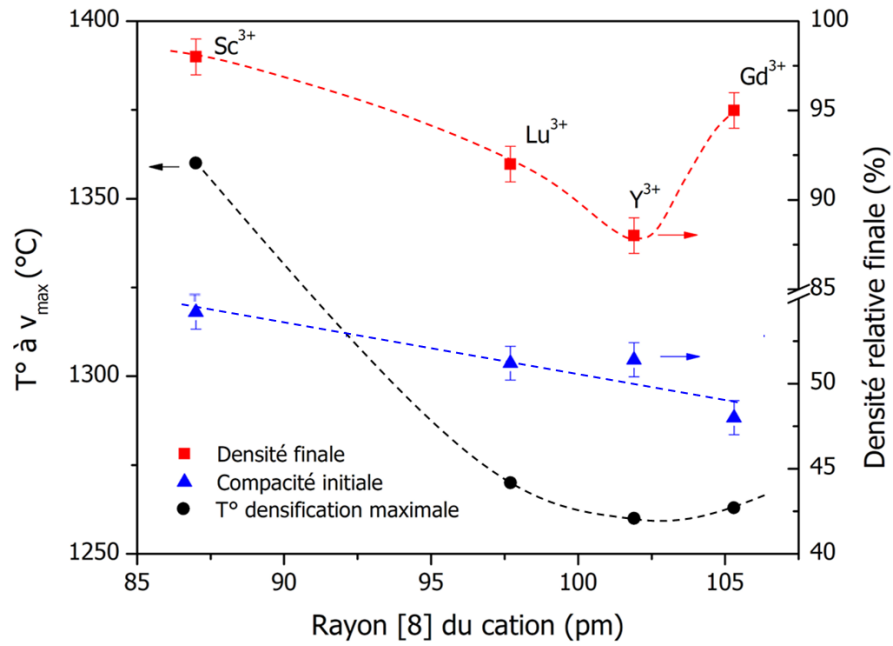


Figure 46. Evolution de la température correspondant à la vitesse maximale de densification et de la densité finale obtenue en fonction du co-dopant.

Les micrographies MEB des échantillons obtenus après les essais dilatométriques sont présentées en Figure 47 afin d'observer la répartition globale de la porosité et en Figure 48 pour permettre une comparaison de la taille moyenne des grains.

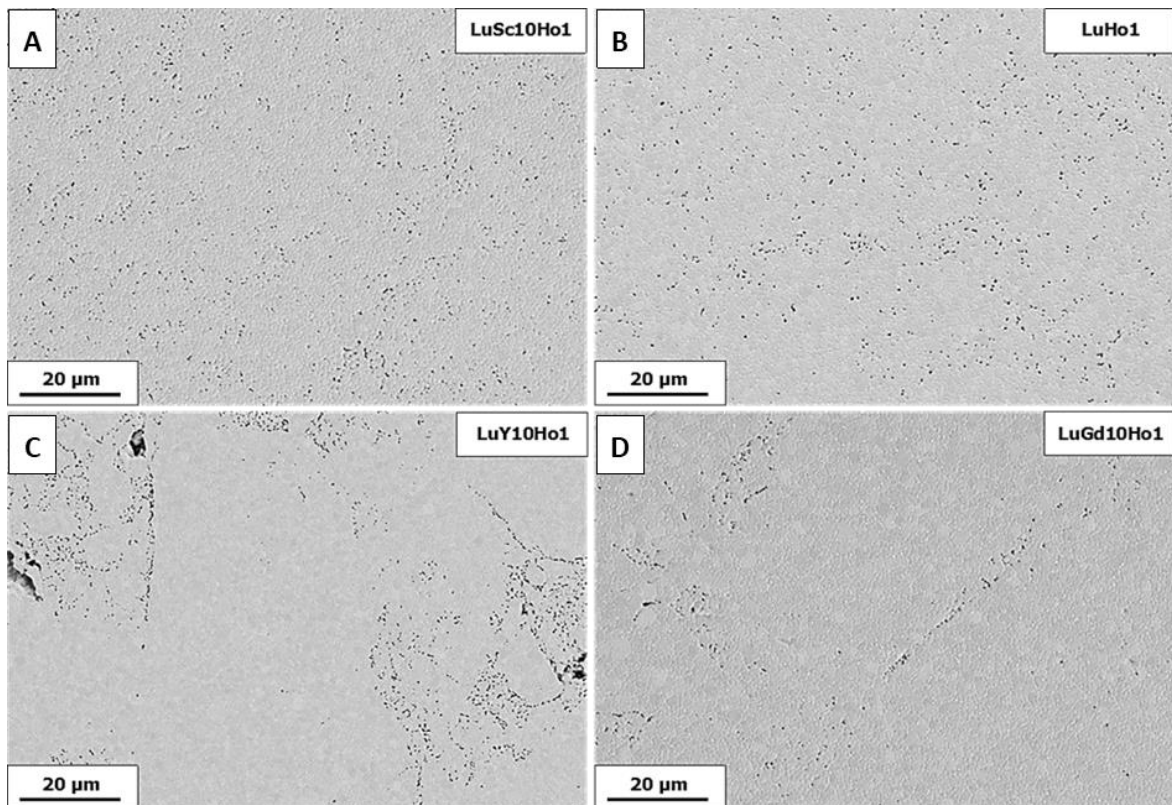


Figure 47. Microstructures des échantillons obtenus après dilatométrie sous vide.

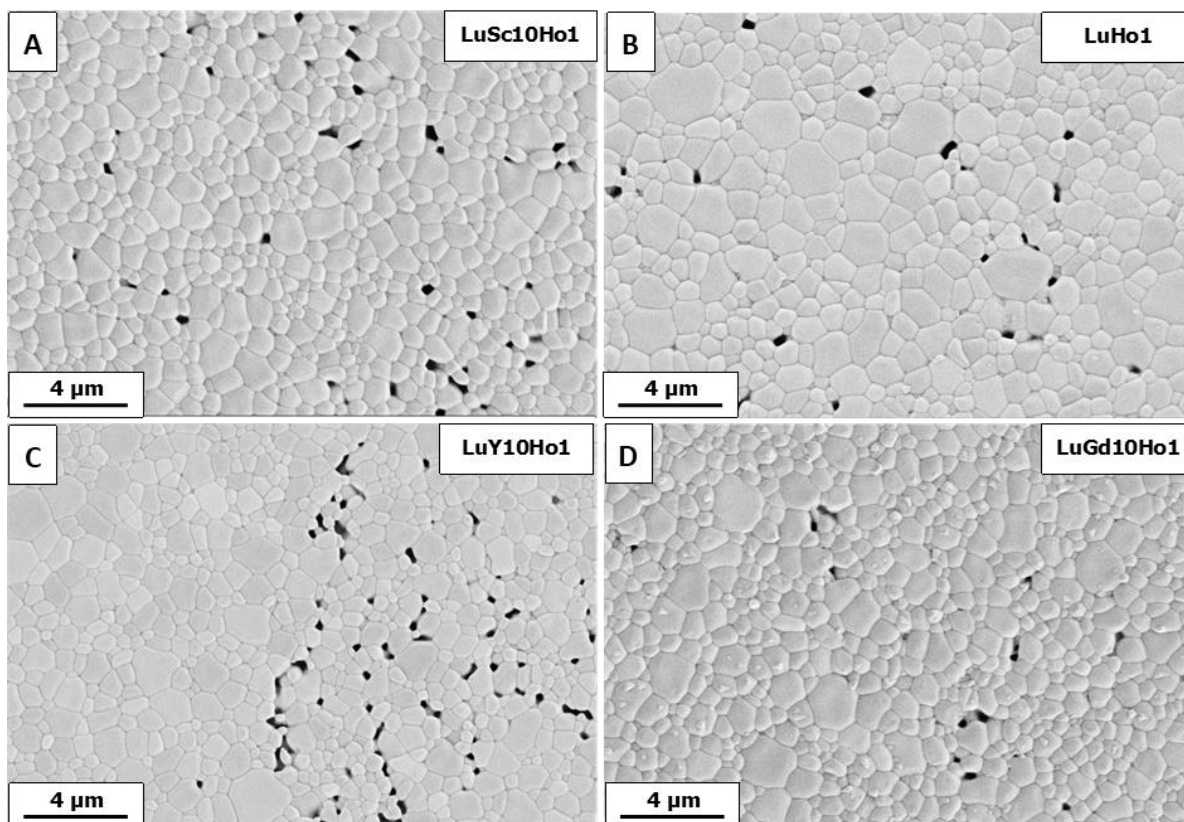


Figure 48. Microstructures des échantillons obtenus après dilatométrie sous vide à fort grandissement.

Ces microstructures montrent une répartition inhomogène de la porosité résiduelle pour les compositions C et D, avec une proportion de pores plus importante pour la première, justifiant la densité relative la plus faible. A plus faible échelle, ceci est toujours observable pour C. De plus, en observant les grains, il est possible de constater une taille plus faible pour l'échantillon A, avec une distribution resserrée. Ce constat est valable pour la composition B même si les grains sont légèrement plus gros. Pour les deux autres compositions, les distributions semblent plus larges avec une première population de grains supérieurs à  $2\ \mu\text{m}$  et d'autres inférieurs à  $500\ \text{nm}$ .

Le comportement au frittage naturel observé pour ces différentes compositions reste complexe et ne semble pas suivre de tendance aisée à interpréter. Il est probable que différents facteurs jouent sur ce comportement comme la compacité initiale, la taille des grains, la distribution en taille des pores et les cinétiques de diffusion des espèces ainsi que la quantité de défauts structuraux. Il est bien décrit dans la littérature, et notamment dans les travaux de Krell [141], qu'il existe un optimum de réactivité au frittage pour un compact de nanopoudres. En effet, une poudre très fine est fortement réactive mais elle est par contre peu aisée à mettre en

forme à froid avec une microstructure homogène (*i.e.* une distribution en taille de pores fine et resserrée). A l'inverse, une poudre plus grossière est moins réactive mais elle est plus aisée à mettre en forme avec une microstructure homogène. Plus spécifiquement à cette étude, à cela doit se rajouter la différence de réactivité et de morphologie induite par le co-dopage des poudres. La poudre contenant du scandium est certainement moins réactive car plus grossière. De plus, le scandium joue clairement un rôle inhibiteur sur la densification, mais cette poudre densifie jusqu'à un stade plus élevé que les autres ce qui peut s'expliquer par une microstructure plus homogène de la pièce crue.

Sur la base de ces premiers résultats qui ont permis de mettre en évidence des différences de réactivité des poudres avec le co-dopant utilisé, des essais de frittage par SPS ont été réalisés sur les quatre compositions déjà analysées dans ce paragraphe.

### II.3.2. Essais préliminaires de frittage SPS des poudres synthétisées

Les essais SPS ont été réalisés sur un appareillage 825 série 8000 A (FUJI-SPS, Saitama, Japon). La poudre a été broyée dans un mortier en agate puis directement introduite dans une matrice en graphite de diamètre 13 mm, préalablement chemisée avec une feuille de graphite de Papyex®. Le cycle thermique utilisé est reporté en Figure 49. La température maximale appliquée est de 1400°C avec un palier de 30 min et celle-ci est régulée à partir de 600°C par un pyromètre optique. La rampe de montée en température est de 100°C.min<sup>-1</sup> (réduite à 50°C.min<sup>-1</sup> à 1370°C pour éviter un *overshoot* (*i.e.* dépassement de la température de consigne) trop important). Une contrainte de 50 MPa est appliquée en 2 min à partir de 600°C et est maintenue tout au long du palier isotherme. Le refroidissement et le déchargement sont libres (supérieur à 300°C.min<sup>-1</sup> et 10 MPa.min<sup>-1</sup>).

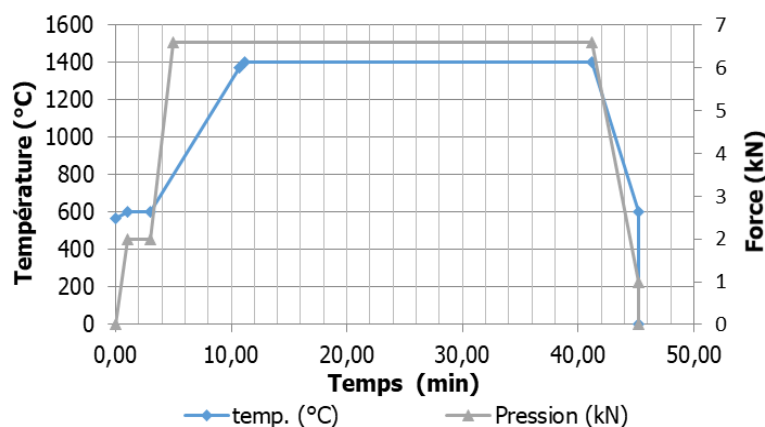


Figure 49. Cycle thermique et cycle de contrainte utilisés lors du frittage par SPS.



Les courbes dilatométriques de ces échantillons sont compilées et comparées en Figure 50. Sur ce graphique, une différence notable de comportement au frittage est observée pour les quatre compositions. Tout d'abord, pour l'ensemble des poudres analysées, un premier pic de vitesse de densification est observé entre 700°C et 800°C (Figure 50B). Ce pic correspond à l'application de la pression dans ce domaine de température, et peut être lié à un réarrangement des particules de poudre. L'amplitude de ce pic est plus prononcée pour la composition contenant du Gd, ce qui peut s'expliquer par un réarrangement plus important des particules qui sont significativement plus fines dans ce cas. Ensuite, un deuxième pic de vitesse de densification est observé pour des températures comprises entre 800°C et 1200°C. La pression appliquée étant constante dans ce domaine de température, ce pic pourrait vraisemblablement correspondre à la densification du matériau. L'ordre des températures de vitesse de retrait maximum est  $T_{LuY10Ho1} < T_{LuHo1} < T_{LuSc10Ho1}$  (Tableau 8). Il est intéressant de noter ici que plus la surface spécifique de la poudre est élevée (cf. paragraphe II.3.1, Tableau 7), plus la densification semble intervenir à basse température ce qui est en accord avec une réactivité au frittage exacerbée.

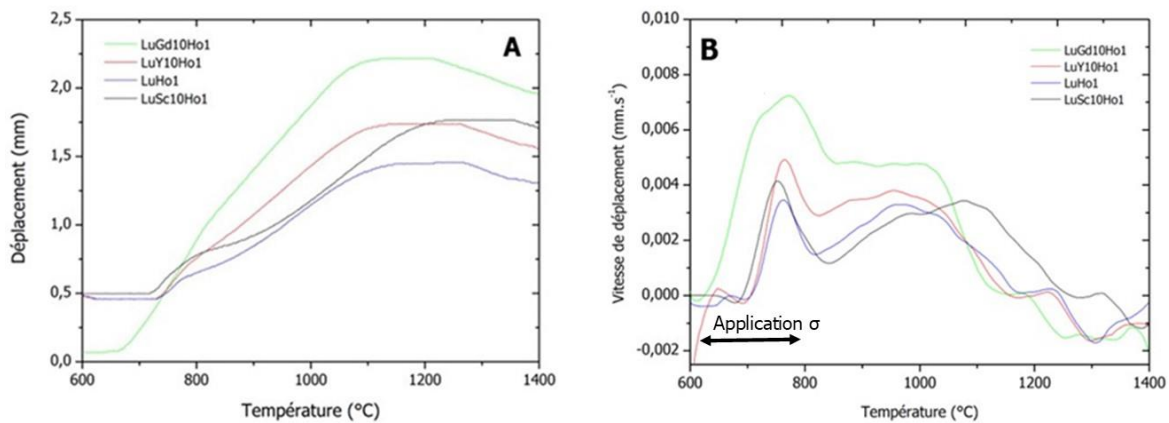


Figure 50. A. Courbes dilatométriques obtenues après traitements SPS des différentes compositions et B. Dérivées associées.

Composition	$T_{max}$ (°C)	Surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ )
LuSc10Ho1	1080	5,29
LuHo1	970	6,04
LuY10Ho1	950	8,04
LuGd10Ho1	900	15,17

Tableau 8. Températures correspondant au maximum de vitesse de retrait.

Après frittage, les échantillons ont été réoxydés sous air à 985°C pendant 50 h pour éliminer les lacunes d'oxygène et le carbone piégé. Les micrographies en Figure 51 montrent une bonne transparence des échantillons LuHo1 et LuSc10Ho1, en particulier après réoxydation. Cependant, les échantillons de composition LuY10Ho1 et LuGd10Ho1 sont respectivement translucide et opaque, bien que leurs températures de début de densification soient basses. Il est intéressant de noter ici que l'aspect des échantillons, en particulier leur transparence, semble également être corrélé à la surface spécifique des poudres de départ. En effet, plus la surface spécifique des poudres augmente, et plus la transparence diminue. Une des causes envisageables pourrait être la présence d'impuretés résiduelles (hydroxydes, carbonates) à la surface des grains de poudres, en proportions d'autant plus importantes que la surface spécifique des poudres augmente. Ces impuretés, volatilisées lors du frittage, pourraient contribuer à la réduction du matériau (pour les espèces carbonées) et expliquer ainsi la couleur noire des céramiques sur la Figure 51, d'autant plus prononcée que la surface spécifique augmente. Une seconde raison, pourrait être liée à la différence de réactivité (*i.e.* aptitude à la densification) des poudres. En effet, plus les particules de poudre sont fines et plus elles ont tendance à se réarranger et densifier à basse température comme évoqué dans le paragraphe précédent sur la base des résultats de la Figure 50. Cette tendance a pour effet de piéger d'autant plus d'impuretés que la densification intervient à basse température, celles-ci n'ayant pas eu le temps de se volatiliser et d'être expulsées du matériau. Ce phénomène a déjà été postulé et mis en évidence par Morita *et al.* [142] lors du frittage SPS d'une poudre submicrométrique de spinelle  $MgAl_2O_4$  de taille similaire aux poudres étudiées dans le cadre de ce travail. Il a en effet observé que les échantillons frittés présentaient un cœur noir, lié à un enrichissement en carbone. De plus, les mêmes auteurs ont relevé qu'ils étaient opaques et que cette opacité était d'autant plus marquée que la pression était forte, exercée rapidement et à basse température. Dans le cas des essais menés ici, la pression est exercée à relativement basse température (à partir de 600°C) en un temps relativement bref (2 min) ce qui conduit très probablement à ce type de phénomène pour les poudres les plus réactives (*i.e.* avec un dopage Y et Gd).

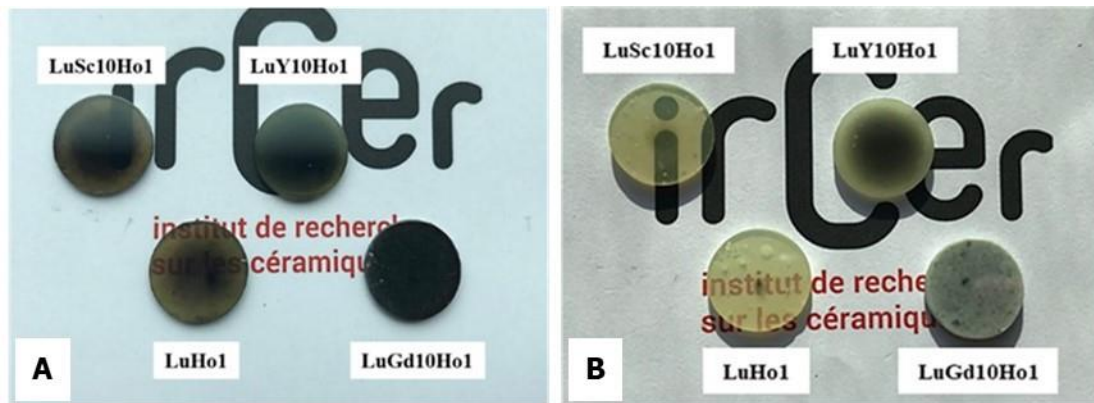


Figure 51. Echantillons obtenus après frittage SPS sous vide à 1400 °C pendant 30 min et 50 MPa A. avant et B. après réoxydation.

Les échantillons ont ensuite été attaqués thermiquement, de manière à révéler les joints de grains, puis observés par MEB. Les micrographies en Figure 52 montrent tout d'abord que les microstructures obtenues pour l'ensemble des échantillons sont denses et relativement homogènes. Les microstructures des échantillons sont beaucoup plus fines avec une taille moyenne de grains de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  (contre 2  $\mu\text{m}$  pour le frittage naturel, cf. Figure 48), malgré une densité relative proche de la densité théorique. Par ailleurs, il est possible d'observer un grossissement plus important et moins homogène des grains pour les compositions LuY10Ho1 et LuGd10Ho1, menant aux mêmes conclusions que pour le frittage naturel sous vide. Concernant l'échantillon contenant du gadolinium, la présence de grains de diamètre supérieur à 200 nm et certains de plus de 1  $\mu\text{m}$  est notable. Ce phénomène peut être causé par une modification de la mobilité des joints de grains par le co-dopage  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ , dont les rayons ioniques sont tous supérieurs à celui de  $\text{Lu}^{3+}$ . En effet, Chen *et al.* ont observé une légère augmentation de la mobilité des joints de grains dans une matrice céramique de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  lors de l'introduction en solution solide d'un ion isovalent de diamètre supérieur [137]. Selon ces auteurs, ce phénomène serait dû à la déformation élastique de la structure cristalline du sesquioxyde et par une modulation de l'énergie de vibration phononique. La présence de pores en quantité plus importante après frittage ainsi que la distribution en taille de grains plus large pourraient aussi être liées à de plus fortes hétérogénéités microstructurales au sein du compact granulaire initial (cf. Figure 47D). Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats, il serait nécessaire de mener une étude plus poussée des cinétiques de densification et de grossissement granulaire de ces matériaux.

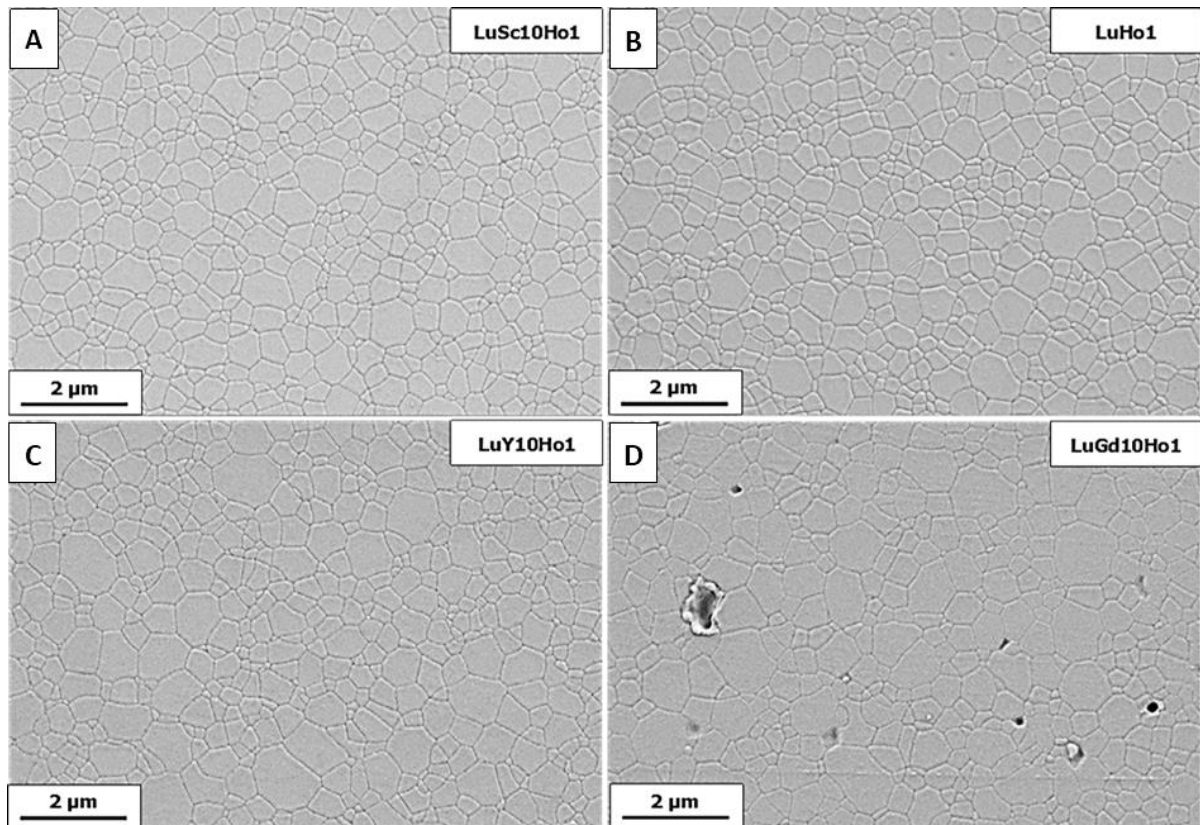


Figure 52. Micrographies MEB des différentes céramiques après frittage SPS ( $\times 10000$ ).

Finalement, la transmittance a été mesurée sur les différents échantillons par spectrophotométrie UV-Vis-IR de 200 nm à 2500 nm (Cary 5000, Varian, Inc., Agilent Technologies, Palo Alto, California, USA). Le pas de mesure est de 1 nm avec un temps de comptage de 0,1 s. La Figure 53 confirme les observations macroscopiques, à savoir une meilleure transparence en présence d'un dopage par  $\text{Sc}^{3+}$ . La transmittance de l'échantillon LuY10Ho1 est nettement inférieure aux deux autres compositions. La courbe pour l'échantillon LuGd10Ho1 n'est pas présentée ici car l'échantillon correspondant étant opaque, celui-ci possède une transmittance inférieure à 1% sur l'ensemble du domaine spectral étudié ici.

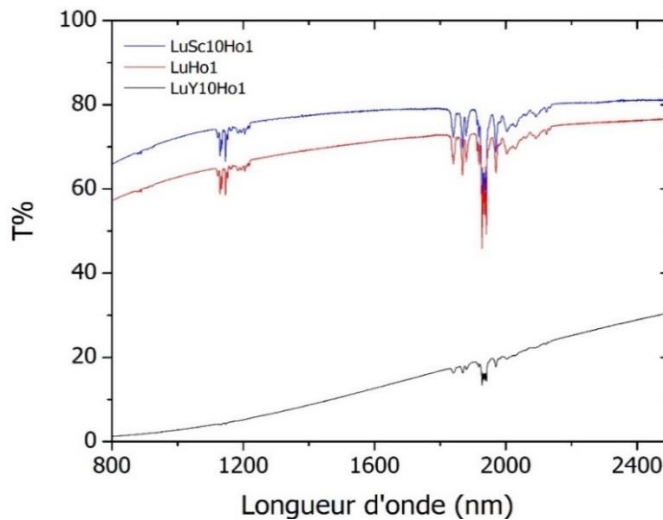


Figure 53. Courbe de transmittance obtenues par spectrophotométrie IR pour les compositions LuHo1, LuSc10Ho1 et LuY10Ho1.

## II.4. Conclusion

Ce deuxième chapitre a montré qu'il était possible de synthétiser des poudres fines, pures et homogènes à base de  $TR_2O_3$  par une voie de co-précipitation en milieu aqueux. Différentes compositions ont été élaborées et étudiées, de l'étape de synthèse jusqu'au frittage. Les analyses ont permis de mettre en évidence le rôle de la composition sur les caractéristiques morphologiques des poudres obtenues. La composition et la morphologie des poudres, qui conditionnent en grande partie leur réactivité au frittage, sont apparues comme un point essentiel au contrôle de la microstructure et de la transparence des céramiques frittées. Au vu de ces premiers résultats, le dopage par  $Sc^{3+}$  semble très intéressant pour favoriser la transparence des céramiques de  $Lu_2O_3:Ho$  frittées par SPS car il conduit à des poudres moins fines, et ainsi à une densification à plus haute température, ce qui permet probablement aux impuretés d'être éliminées avant que la porosité ne devienne fermée. Il serait toutefois nécessaire de mener des études complémentaires pour mieux comprendre le rôle de chacun des dopants utilisés dans ce travail, notamment celui du gadolinium qui permet d'obtenir des poudres très fines et réactives mais qui néanmoins conduit à des échantillons avec une compacité à cru inhomogène et des céramiques totalement opaques après frittage SPS. Un point essentiel devrait aussi porter sur l'adaptation du cycle de frittage appliqué lors du frittage SPS aux caractéristiques des poudres utilisées de manière à favoriser la densification et à limiter le grossissement granulaire. De manière à mieux appréhender les relations qui lient l'évolution microstructurale de ces matériaux au cycle thermomécanique appliqué lors du frittage SPS, la suite de ce travail s'est attachée à mener une étude analytique des mécanismes de frittage SPS de la composition LuHo1.

## Chapitre III

---

# Etude des mécanismes de frittage de $\text{Lu}_2\text{O}_3$ par Spark Plasma Sintering

### III.1. Introduction du chapitre

Dans ce troisième chapitre, les travaux se sont concentrés sur l'étude du frittage de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  par SPS. Plus précisément, les mécanismes de densification se produisant au cours du traitement thermique ont été étudiés. Deux approches théoriques ont été confrontées au cours de ce travail : (i) le modèle de G. Bernard-Granger, qui se base sur l'évolution de la contrainte effective perçue par l'échantillon lors de sa densification, et (ii) le modèle développé par G. Antou, pour lequel le mécanisme de densification est déterminé à microstructure équivalente, c'est-à-dire à densité relative équivalente dans le cas où le grossissement granulaire peut être négligé. Les résultats obtenus après traitement analytique des données expérimentales seront confrontés à la littérature existante sur le sujet et discutés.

Sur la base des conclusions obtenues, un cycle thermique dit « optimal » sera déterminé dans le but d'obtenir des échantillons de haute qualité optique et potentiellement utilisables dans une cavité laser. Ce chapitre présentera les caractéristiques microstructurales et optiques des échantillons obtenus. Ces derniers seront caractérisés plus finement dans le chapitre IV qui portera sur l'étude spectroscopique et optique des céramiques par photoluminescence et spectrophotométrie UV-Vis-IR.

### III.2. Modèles analytiques appliqués au frittage SPS de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$

#### III.2.1. Détermination des mécanismes de densification

La compréhension des mécanismes de densification lors du traitement SPS est une étape importante pour obtenir des frittés de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  à microstructure contrôlée. En effet, les propriétés physico-chimiques, en particulier la qualité optique, de la céramique finale dépendront en grande partie de la microstructure obtenue en fin de traitement thermique. Pour l'obtention de céramiques transparentes de haute qualité optique, le taux de défauts microstructuraux doit être en effet très faible. Ainsi, ce travail s'est attaché à établir un modèle analytique robuste permettant de déterminer les mécanismes de frittage SPS pour des céramiques à base de sesquioxyde de lutétium.

Les deux approches citées plus haut se basent toutes les deux sur le modèle de Norton modifié. Cette modification porte sur la loi de fluage de matériaux denses de Mukherjee et Dorn

développée en 1969 [143] et donnée par l'équation 1.9 du paragraphe I.3.4.3.1 (page 54). Elle conduit à prendre en compte l'évolution de la densité relative en partant d'un matériau poreux et peut être dès lors appliquée au frittage de céramiques. Les équations modifiées permettent ainsi de remonter par linéarisation à l'**exposant de contrainte n**, dont la valeur donne le mécanisme prédominant correspondant (Tableau 9) [144].

Mécanisme	Exposant de contrainte n	Exposant de taille de grains p
1- Diffusion en volume	1	2
2- Diffusion aux JDG	1	3
3- Flux visqueux	1	0
4- Glissement aux JDG	2	1
5- Déformation plastique – Montées de dislocations	3 - 4	0

Tableau 9. Mécanismes de frittage sous charge HP et SPS associés aux différents exposants [144].

Dans le but de déterminer uniquement le mécanisme densifiant, il est en général nécessaire de se placer dans l'intervalle de densité relative n'impliquant pas ou peu de grossissement granulaire, soit dans le cadre du stade intermédiaire du frittage ( $\rho = 70-90\%$ ), où l'exposant de taille de grain est généralement considéré comme égal à 1 voire 0, ne permettant donc de retenir que les mécanismes 3 à 5.

Dans la suite de cette partie, les approches de Guillaume Bernard-Granger et de Guy Antou, dérivée du modèle d'Abouaf pour la seconde, seront plus particulièrement détaillées.

### III.2.1.1. Approche de Bernard-Granger

Dans l'approche de Bernard-Granger et Guizard [145], décrite pour des poudres oxydes nanométriques, la notion de **contrainte effective**  $\sigma_{\text{eff}}$  est introduite pour donner l'expression de la vitesse de densification selon l'équation 3.1 :

$$[s^{-1}] \quad \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = B \frac{\mu_{\text{eff}} e^{-E_a/RT}}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}}}\right)^n \quad (3.1)$$



avec  $T$  la température absolue,  $\mu_{\text{eff}}$  le module de cisaillement effectif,  $E_a$  l'énergie d'activation apparente de la densification,  $b$  le vecteur de Burgers,  $G$  la taille de grains moyenne,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $B$  une constante apparente incluant le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius  $D_0$ , de la valeur de  $b$  et celle de la constante de Boltzmann  $k$ ,  $p$  l'exposant de taille de grains et  $n$  l'exposant de contrainte.

La contrainte effective est reliée à la contrainte macroscopique appliquée par le **facteur d'intensification  $\Phi$** . Cette grandeur est dépendante du mode d'empilement des grains et de leur morphologie dans une gamme de densité relative donnée. Le Tableau 10 regroupe les principales équations permettant de calculer  $\Phi$  en fonction de l'évolution de  $\rho$  [144].

Facteur d'intensification $\Phi$	Domaine d'application	Mode d'empilement
$(1 - \rho_0)/(\rho^2(\rho - \rho_0))$	$\rho < 0,9$	Poudre monodisperse à grains sphériques
$(1 - \rho)^2/(\rho(\rho - \rho_0)^2)$	$\rho < 0,9$	Poudre monodisperse à grains sphériques incluant les ponts de diffusion
$1/\rho$	$\rho > 0,9$	Distribution aléatoire de pores isolés

Tableau 10. Principales équations du facteur d'intensification selon le mode d'empilement des grains.

Sur cette base, l'équation 3.2 développée par Helle et Ashby [146], valable pour des densités relatives inférieures à 90% et dans l'hypothèse d'un empilement de sphères monodisperses, a été utilisée. En effet, les caractérisations du chapitre 2 réalisées sur les poudres après synthèse par co-précipitation sont en accord avec ces hypothèses.

$$[\text{MPa}] \quad \sigma_{\text{eff}} = \frac{1 - \rho_0}{\rho^2(\rho - \rho_0)} \sigma_{\text{SPS}} \quad (3.2)$$

avec  $\rho_0$  la densité relative à cru,  $\rho$  la densité relative instantanée et  $\sigma_{\text{SPS}}$  la contrainte macroscopique appliquée.

Dans le cadre des essais expérimentaux de frittage SPS et à condition de corriger le déplacement propre à l'appareillage à l'aide d'un « blanc » comme décrit plus loin, il est possible de remonter à l'évolution de la densité relative instantanée  $\rho$  grâce à la valeur de déplacement uniaxial mesurée par le dilatomètre du dispositif SPS et à partir de l'équation 3.3 :

$$[\text{s.u.}] \quad \rho = \frac{L_f}{L} \rho_f \quad (3.3)$$

avec  $L_f$  l'épaisseur finale de l'échantillon,  $L$  l'épaisseur instantanée et  $\rho_f$  la densité relative finale.

D'un autre côté, le module de cisaillement effectif  $\mu_{\text{eff}}$  est déterminé de façon empirique en fonction de la densité relative et de la valeur des deux autres constantes élastiques sous leur forme théorique (*i.e.* pour un matériau dense) par l'équation 3.4 :

$$[\text{GPa}] \quad \mu_{\text{eff}} = \frac{E_{\text{th}}}{2(1 - \nu_{\text{eff}})} \frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0} \quad (3.4)$$

avec  $E_{\text{th}}$  le module d'Young théorique et  $\nu_{\text{eff}}$  le coefficient de Poisson effectif.

Dans l'hypothèse d'un grossissement granulaire négligeable voire nul, l'exposant  $p$  peut être considéré comme égal à 1 ou 0 d'après les travaux de Bernard-Granger. Dans les deux cas, le terme  $\left(\frac{b}{G}\right)^p$  de la formule 3.1 devient soit égal à 1 soit égal à une constante intégrée à  $B$ . L'équation devient alors :

$$[\text{GPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad \frac{1}{\mu_{\text{eff}}} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = B(B') \frac{e^{-E_a/RT}}{T} \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}}}\right)^n \quad (3.5)$$

En se plaçant à température constante, l'équation 3.6 est obtenue :

$$[\text{GPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad \frac{1}{\mu_{\text{eff}}} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = C \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}}}\right)^n \quad (3.6)$$

En passant au logarithme népérien, l'équation 3.7 est obtenue :

$$[\text{GPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad \ln \left( \frac{1}{\mu_{\text{eff}}} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \right) = n \ln \left( \frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}}} \right) + C' \quad (3.7)$$

Ainsi, en traçant l'évolution de la vitesse de densification normalisée  $\ln\left(\frac{1}{\mu_{\text{eff}}}\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt}\right)$  en fonction du rapport  $\ln\left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}}}\right)$ , il est possible de remonter à la valeur de l'indice  $n$  en prenant le coefficient directeur de la droite obtenue.

Pour obtenir la valeur de l'énergie apparente d'activation  $E_a$  du mécanisme mis en jeu, il est nécessaire de se placer à mécanisme unique (*i.e.* à  $n$  constant) et à vitesse de densification constante, puis de linéariser l'expression par application d'un logarithme népérien [147]. Dans ces conditions, la formule 3.5 donne l'équation 3.8 :

$$[\text{K.GPa}^{-1}.\text{s}^{-1}] \quad \ln \left[ \frac{T}{\mu_{\text{eff}}} \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}}} \right)^n \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \right] = -\frac{E_a}{RT} + C'' \quad (3.8)$$

Par analogie avec l'équation 3.6, il est possible d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  en traçant  $\ln \left[ \frac{T}{\mu_{\text{eff}}} \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}}} \right)^n \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \right]$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ .

Ce modèle est un des plus répandus pour la détermination des mécanismes de frittage de nombreux composés, qu'ils soient oxydes ou non-oxydes. En effet, ce modèle a pour principal intérêt le fait de ne nécessiter qu'un seul essai à chaque contrainte appliquée pour remonter à un mécanisme de densification puisqu'il prend en compte l'évolution de la contrainte effective avec la densité relative. Il est donc possible d'obtenir l'évolution des mécanismes en fonction des conditions de contrainte et de température imposées. Gendre *et al.* [148] ont utilisé ce modèle afin de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la densification de céramiques d'oxycarbure de zirconium ( $\text{Zr}_x\text{C}_y\text{O}_z$ ). Ils en ont déduit un mécanisme évoluant selon la température et la contrainte appliquée (Figure 54).

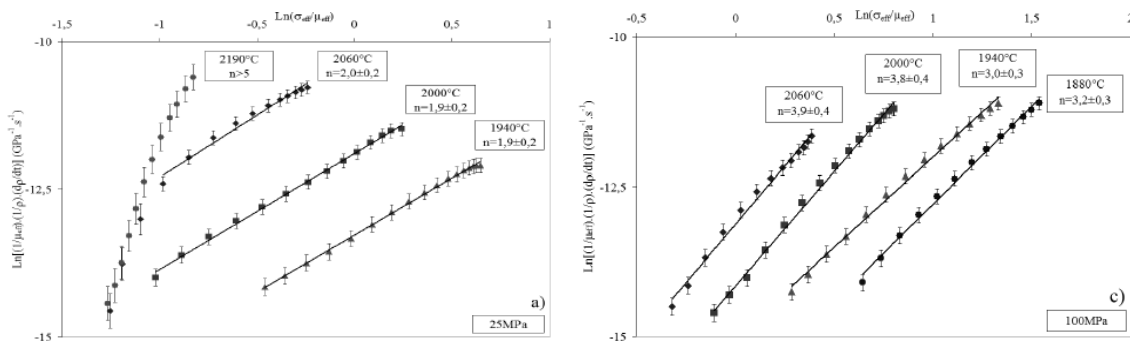


Figure 54. Evolution de l'exposant de contrainte en fonction de la température et de la contrainte appliquée (25 MPa et 100 MPa) au cours du frittage SPS d'un oxycarbure de zirconium [148].

D'après ces conclusions, pour un cycle thermomécanique peu drastique (basses T et faible  $\sigma_{SPS}$ ), la densification serait essentiellement contrôlée par un mécanisme de glissement aux joints de grains ( $n=2$ ). En revanche, en augmentant la température et/ou la contrainte, la densification deviendrait contrôlée par la déformation plastique impliquant des mouvements de dislocations ( $n>3$ ). Ces conclusions ont été étayées par des analyses en microscopie électronique en transmission (Figure 55) [149]. Sur ces micrographies, des dislocations (mises en évidence par des flèches blanches) sont présentes en fin de frittage lorsque la contrainte appliquée est importante (100 MPa), mais sont absentes dans le cas d'une contrainte plus faible (25 MPa). Il semble donc que la contrainte ait une forte influence sur la déformation plastique de la céramique en fin de traitement thermique.

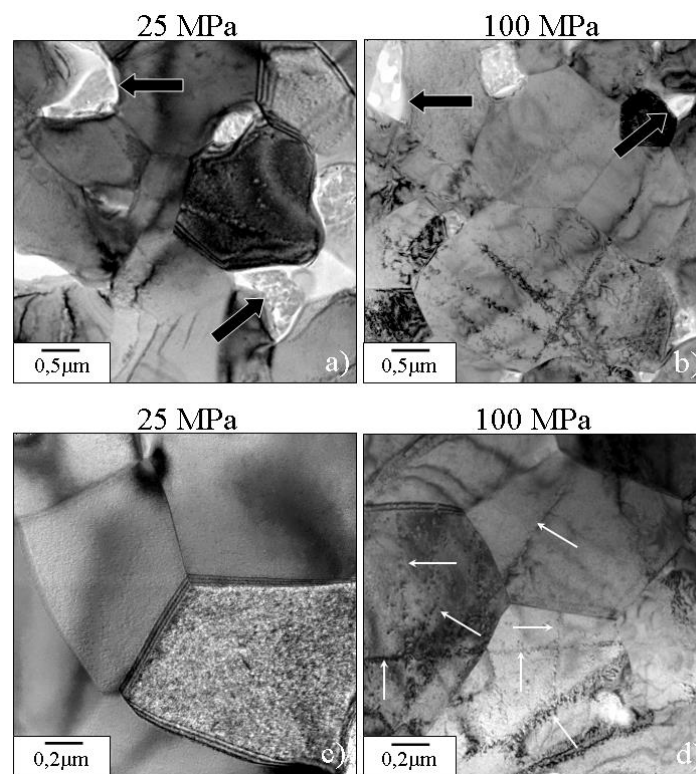


Figure 55. Micrographies MET d'un échantillon d'oxycarbure de zirconium fritté par SPS avec un exposant de contrainte égal à 2 (a) et c)) et  $>3$  (b) et d)) [149].

Une évolution similaire des mécanismes de frittage sous charge a été identifiée pour d'autres céramiques, comme par exemple  $Al_2O_3$ . Ainsi, dans ce cas, G. Santanach a également montré la présence de déformation plastique à forte contrainte sur des poudres submicrométrique [150]. En revanche, Morita [151] démontre l'inverse avec un exposant de contrainte qui tendrait à diminuer et tendre vers 1 avec l'augmentation de la densité relative. Cette évolution serait liée à l'influence décroissante de la contrainte au profit de phénomènes

diffusionnels. A faible densité relative, la contrainte effective perçue est très importante, justifiant la déformation plastique observée. Les dislocations ainsi créées seront par la suite annihilées par des mécanismes diffusionnels. Il est donc possible à ce stade d'émettre une interrogation sur l'apparition des dislocations, à savoir si elles apparaissent plutôt en début de frittage à cause de la contrainte perçue élevée et/ou pendant la phase finale de la densification où le système commence à devenir rigide du fait de la densification quasiment achevée.

La détermination assez simple et rapide des mécanismes avec cette approche est accompagnée d'incertitudes. En effet, dans cette démarche, il est d'usage de se placer à microstructure équivalente (*i.e.* à densité relative équivalente) pour pouvoir obtenir le mécanisme gouvernant la densification. De ce fait, la valeur d'exposant est obtenue non pas sur un seul essai mais sur un minimum de trois, réduisant ainsi l'erreur possible sur son estimation. Guyot [152] a démontré au cours de sa thèse une évolution constante de la valeur de l'exposant durant l'essai, pouvant être liée à l'évolution rapide de la microstructure (Figure 56). Une explication à cette évolution sera proposée par la suite.

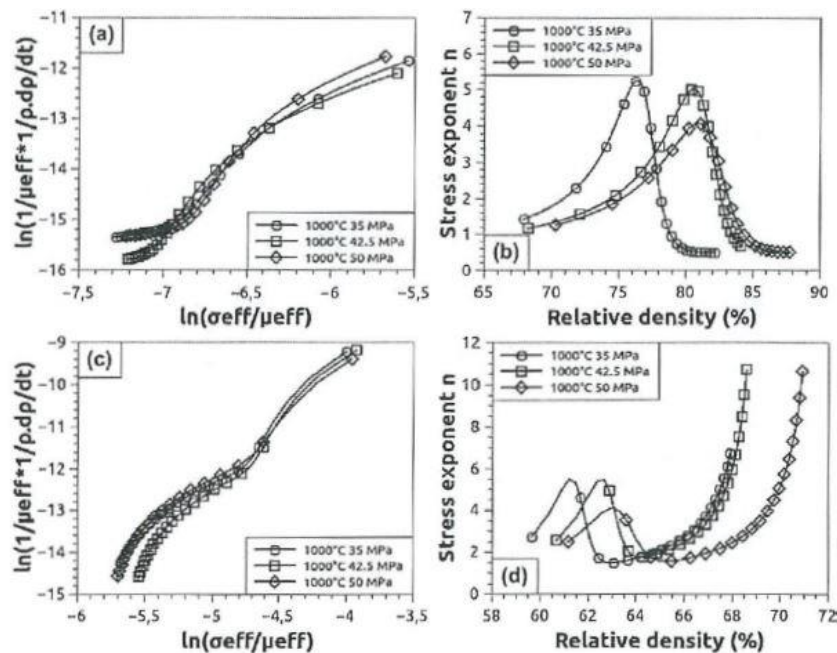


Figure 56. Evolution de l'exposant de contrainte  $n$  d'une poudre d'alumine selon Guyot en fonction de l'avancement du frittage [152].

C'est pourquoi, à la suite de ces travaux, une nouvelle approche de l'équation 1.9 a été développée par Guy Antou dans le but de prendre en compte dans la détermination de  $n$  l'état de la microstructure à un instant donné.

### III.2.1.2. Approche par le modèle d'Abouaf modifié par Antou

Antou *et al.* [153] proposent de se placer à densité relative constante pour calculer l'exposant de contrainte. Cependant, le fait de devoir se placer à isodensité implique également de faire varier la température et la contrainte appliquée sur une gamme de valeurs restreintes, là où le modèle de Bernard-Granger n'impose pas cette limite. L'équation 3.9 est obtenue (si  $p = 0$  ou  $1$ ) :

$$[s^{-1}] \quad \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = E' e^{-E_a/RT} (\sigma_{SPS})^n \quad (3.9)$$

avec  $\sigma_{SPS}$  la contrainte macroscopique appliquée et  $E'$  des constantes dépendantes du coefficient de diffusion des espèces diffusantes et de la taille de grains.

En se plaçant à température constante, l'équation 3.9 devient :

$$[s^{-1}] \quad \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = E'' (\sigma_{SPS})^n \quad (3.10)$$

Puis l'équation 3.11 après application du logarithme népérien afin d'avoir accès à l'exposant  $n$  :

$$[s^{-1}] \quad \ln \left( \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \right) = n \ln(\sigma_{SPS}) + E''' \quad (3.11)$$

Ainsi, en traçant l'évolution de la vitesse de densification normalisée  $\ln \left( \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \right)$  pour une même densité relative en fonction de  $\ln(\sigma_{SPS})$  (avec minimum 3 valeurs), il est possible de remonter à la valeur de l'indice de contrainte  $n$  à partir du coefficient directeur de la droite obtenue.

Pour obtenir la valeur de l'énergie apparente d'activation  $E_a$  du mécanisme mis en jeu, il est nécessaire qu'un mécanisme unique intervienne (*i.e.*  $n$  constant), à une même contrainte appliquée  $\sigma_{SPS}$  et à densité relative constante. Dans ce cas, l'équation 3.9 prend la forme suivante :

$$[s^{-1}] \quad \ln \left[ \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \right] = -\frac{E_a}{RT} + F \quad (3.12)$$

Finalement, il est ainsi possible d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  en traçant  $\ln \left[ \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \right]$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ .

L'application de ce modèle à la densification de céramiques d'oxycarbure de zirconium par Antou *et al.* [153] a permis de tracer l'évolution de la valeur de l'exposant de contrainte en fonction de la densité relative (Figure 57). Ainsi, il peut être relevé que l'exposant de contrainte passe de 2 pour le stade intermédiaire du frittage à 3-4 pour le stade final. Ce résultat indique un mécanisme de déformation plastique par déplacement de dislocations, ce qui a été conforté par des analyses MET, qui révèlent la présence de nombreuses dislocations dans le matériau au cours du stade final du frittage (Figure 58).

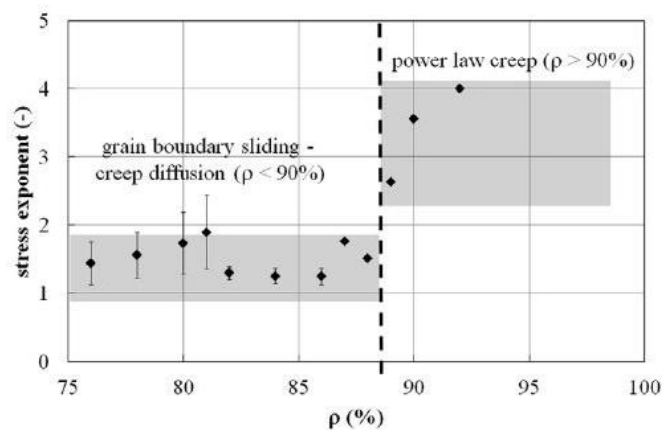


Figure 57. Evolution de l'exposant de contrainte en fonction de la densité relative d'un oxycarbure de zirconium [153].

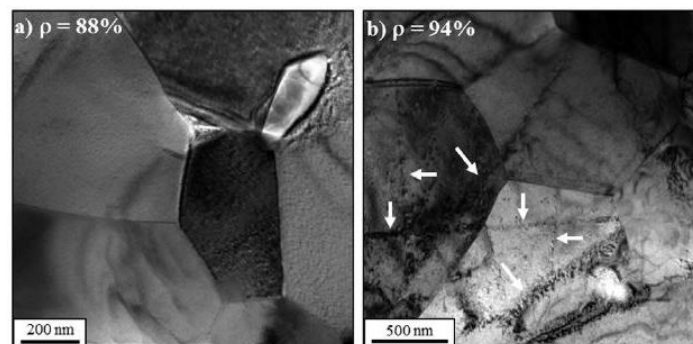


Figure 58. Images MET montrant des dislocations dans une céramique d'oxycarbure de zirconium au cours du stade final de frittage par SPS (DR > 90%) [153].

Une autre étude menée par Antou *et al.* [154] a porté sur l'alumine nanométrique (100 nm) au stade initial et au début du stade intermédiaire de frittage. Les résultats obtenus diffèrent sensiblement des conclusions formulées pour l'oxycarbure de zirconium. En effet, l'exposant de contrainte est de 3 pour de faibles valeurs de densité et tend vers 2 pour des valeurs qui augmentent (à partir de 70%). Ce résultat tend à montrer que dans ce cas, le mécanisme de déformation plastique par déplacement de dislocations intervient plutôt au stade initial du frittage. Cette hypothèse est étayée par la présence de grains fracturés (Figure 59) du fait de la forte contrainte effective perçue (environ 700 MPa) pour les faibles densités relatives. Les fragments formés se réarrangeraient ensuite sous l'effet de la contrainte, puis un phénomène de glissement aux joints de grains se produit quand la densité et/ou la température augmente. Ce phénomène est également observé et décrit par Morita sur le spinelle  $MgAl_2O_4$  [151].

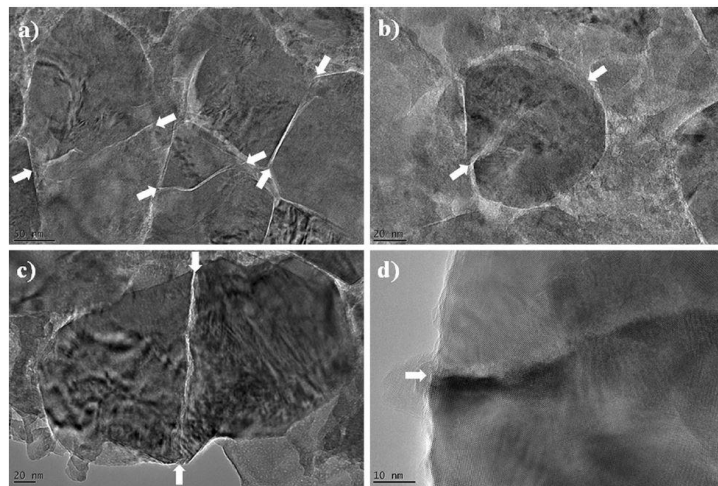


Figure 59. Images MET montrant la présence de fractures au sein des grains d'alumine [154].

A la lumière de ces travaux, il semble donc y avoir une influence des caractéristiques physico-chimiques du matériau étudié sur son comportement au frittage sous charge. Un point clé contrôlant l'enchaînement des mécanismes de frittage semble être la compétition entre la résistance mécanique des grains (de quelques centaines de MPa) qui peuvent se fracturer sous l'effet de l'application d'une contrainte, et l'activation des mécanismes de diffusion sous l'effet de la température pour le stade intermédiaire du frittage. Dans le cas de l'oxyde de lutétium, ce dernier est plus réfractaire que le spinelle ou l'alumine, mais présente aussi une dureté plus faible (cf. chapitre I). L'enchaînement des mécanismes contrôlant la densification reste donc difficile à prévoir dans ce cas. Dans le but d'éclaircir ces incertitudes, les mécanismes de densification d'une poudre d'oxyde de lutétium dopé holmium,  $Lu_2O_3:Ho(1\% \text{ at.})$ , au cours de son frittage par SPS seront étudiés au travers des deux approches dans le but de démontrer la pertinence de l'approche d'Antou.



## III.2.2. Approches préliminaires

### III.2.2.1. Cartes de frittage : détermination du domaine d'étude des mécanismes

Dans l'objectif de déterminer les mécanismes de densification à l'aide des modèles décrits plus haut, il est nécessaire de connaître au préalable son domaine de prépondérance vis-à-vis du grossissement granulaire. Dans ce but, l'obtention de trajectoires de frittage ( $G = f(\rho)$ ) est utile car elles permettent généralement de séparer les différents stades du frittage. Pour cela, des essais ont été réalisés à différentes températures et contraintes sur la même poudre (Tableau 11). Les densités relatives  $\rho$  sont obtenues par mesures de poussée hydrostatique (ou poussée d'Archimède, cf. Annexe 1). Le diamètre moyen  $G$  est extrait des micrographies obtenues en microscopie électronique à balayage et sur la base de 300 grains comptabilisés (Annexe 4).

$\sigma = 30$ MPa	$T^\circ - t$ ( $^\circ C - min$ )	1021-20	1079-20	1138-20	1300-15	1500-20	-
	$\rho$ (%)	78	84,5	90,6	97,2	100	-
	$G$ (nm)	117	137	180	299	651	-
$\sigma = 50$ MPa	$T^\circ - t$ ( $^\circ C - min$ )	963-20	1021-20	1079-20	1138-20	1427-10	1450-20
	$\rho$ (%)	72,4	82,2	89,3	96,5	99,3	100
	$G$ (nm)	114	129	152	175	508	526
$\sigma = 100$ MPa	$T^\circ - t$ ( $^\circ C - min$ )	1000-20	1079-20	1138-10	1310-10	-	-
	$\rho$ (%)	85,8	98,3	98,7	99,5	-	-
	$G$ (nm)	100	130	210	246	-	-

Tableau 11. Valeurs de densité relative et de taille de grains de céramiques de  $Lu_2O_3:Ho$  frittées par SPS en fonction du cycle thermomécanique appliqué.

Les trajectoires issues des différents essais du Tableau 11 sont reportées sur la carte de frittage de la Figure 60.

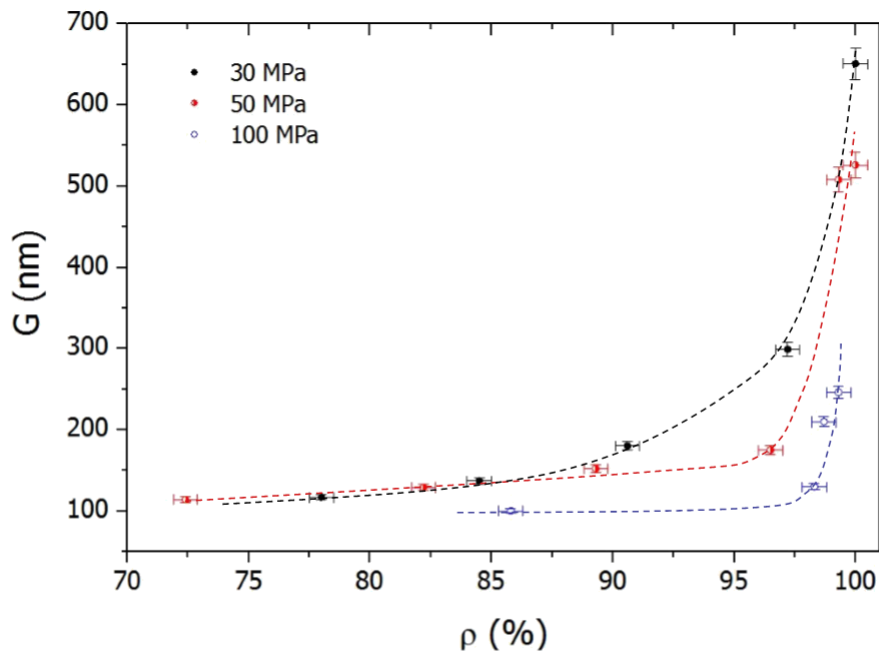


Figure 60. Carte de frittage  $G=f(\rho)$  de la poudre LuHo1 frittée par SPS sous différentes contraintes uniaxiales appliquées.

Il ressort de l'observation de la Figure 60 une forte influence de la contrainte appliquée sur le grossissement granulaire ainsi que sur la taille finale des grains pour  $\rho = 100\%$ . En effet, pour 30 MPa, le grossissement commence à devenir significatif vers  $\rho = 90\%$ , alors qu'il débute vers 95% pour 50 MPa, voire 97% pour 100 MPa.

Au vu de ces premiers résultats, l'intervalle d'étude des mécanismes de densification se situera avant le début du grossissement granulaire, soit pour des valeurs de densité relative inférieures à celles mentionnées précédemment.

### III.2.2.2. Conditions expérimentales des essais SPS

Les mécanismes de densification ont été analysés sur une poudre co-précipitée de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  dopé 1%at. Ho. Le précurseur obtenu a été calciné à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2 h et la poudre obtenue présente des grains avec un diamètre moyen de 90 nm environ.

Les essais ont été réalisés avec la poudre directement insérée dans la matrice en graphite de diamètre égal à 13 mm et préalablement chemisée de Papyex®. Pour chaque essai, 2 g de poudre ont été utilisés. Le cycle thermique utilisé pour la réalisation des essais est présenté à la Figure 61.

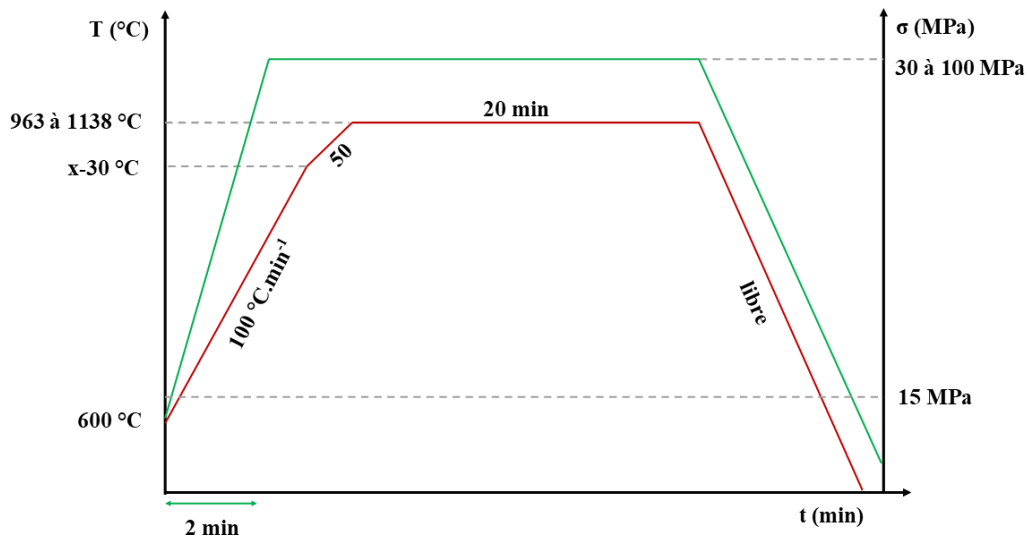


Figure 61. Cycle thermique utilisé dans l'étude des mécanismes de densification.

Au début de l'essai, un palier de 2 min est effectué à 600°C pour permettre la régulation par un pyromètre optique. Durant ce palier, une contrainte de 15 MPa environ (2 kN) permet la pré-compaction du lit de poudre. A la fin de ce palier, la température augmente avec une rampe de 100°C.min<sup>-1</sup>, réduite à 50°C.min<sup>-1</sup> à 30°C avant le palier pour éviter un *overshoot* important, jusqu'à la température désirée. Le temps de palier est fixé pour tous les essais à 20 minutes et les températures de palier se situent entre 963°C et 1138°C pour le modèle de Bernard-Granger et entre 1020°C et 1100°C pour le modèle d'Antou. Les contraintes de 30 MPa, 50 MPa et 100 MPa sont appliquées progressivement en 2 minutes quel que soit le cycle thermomécanique utilisé. Elles sont également maintenues pendant le palier isotherme. Le refroidissement et le déchargement sont laissés libres (environ 3 min pour arrêter le cycle).

Après chaque cycle thermomécanique appliqué, l'essai est réalisé une seconde fois sur un échantillon dense afin d'obtenir une correction (appelée « blanc »). Celle-ci a pour but de supprimer la contribution de la dilatation des éléments en graphite (entretoises, pistons etc.) et de l'échantillon fritté, et ainsi d'obtenir uniquement le déplacement lié au retrait du lit de poudre (Figure 62B).

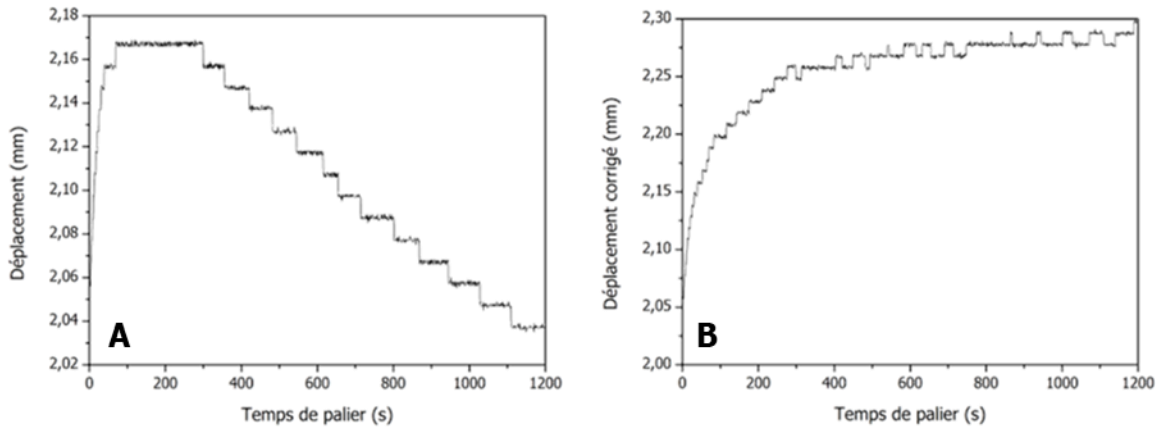


Figure 62. Exemple de courbe de déplacement obtenue par SPS A. avant et B. après correction.

A la fin des différents essais, les données dilatométriques ont été utilisées pour tracer l'évolution de la densité relative en fonction du déplacement enregistré grâce à la formule 3.13 :

$$[\text{s.u.}] \quad \rho(t) = \rho_f \cdot \frac{h_f}{h(t)} \quad (3.13)$$

avec  $\rho(t)$  la densité relative instantanée,  $\rho_f$  la densité relative finale mesurée par la méthode de la poussée hydrostatique,  $h_f$  la hauteur finale de l'échantillon (*i.e.* l'épaisseur finale) et  $h(t)$  la hauteur instantanée du lit de poudre, liée au déplacement enregistré sur le palier.

Après obtention des courbes de densification corrigées et converties en densité relative, les données sont ajustées et lissées grâce au logiciel TableCurve® 2D v5.01 utilisant une large gamme d'équations mathématiques (Figure 63).

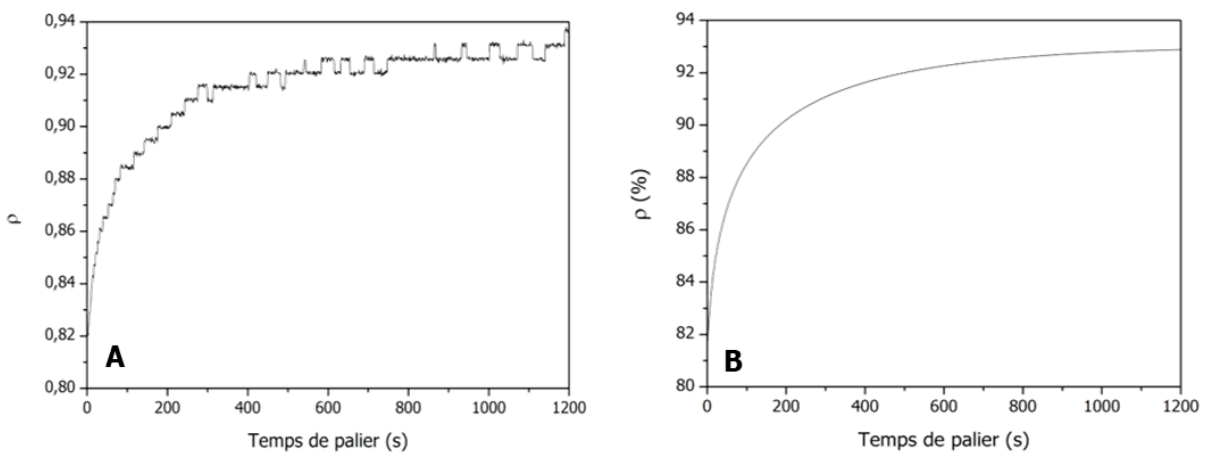


Figure 63. Exemple de A. courbe expérimentale de densification par SPS et B. de fit obtenu avec le logiciel TableCurve®.

### III.2.3. Modélisation des cinétiques de densification par SPS

#### III.2.3.1. Approche de Bernard-Granger

##### III.2.3.1.1. Contrainte effective et module de cisaillement effectif

Pour rappel, le modèle de Bernard-Granger se base sur l'évolution de la contrainte effective instantanée  $\sigma_{\text{eff}}$  appliquée sur le lit de poudre en fonction de sa densité relative instantanée, mais également du module de cisaillement effectif  $\mu_{\text{eff}}$ . Le premier terme peut être calculé à partir de l'équation 3.2 en connaissant la densité relative instantanée  $\rho(t)$ , la contrainte macroscopique appliquée  $\sigma_{\text{SPS}}$  et de la densité initiale  $\rho_0$ . Cette dernière valeur a été obtenue avec un échantillon ayant subi un palier de régulation de 600°C et une pré-compaction à chaud de 15 MPa. La valeur mesurée dans ces conditions est  $\rho_0 = 47\%$ . La Figure 64 montre un exemple d'évolution de  $\sigma_{\text{eff}}$  en fonction de la densité relative pour une contrainte appliquée de 50 MPa. Il est possible de voir que les valeurs de contrainte effective à faibles densités relatives sont importantes. Pour une pression appliquée de 100 MPa, celle-ci peut même atteindre plus de 500 MPa pour  $\rho < 70\%$ .

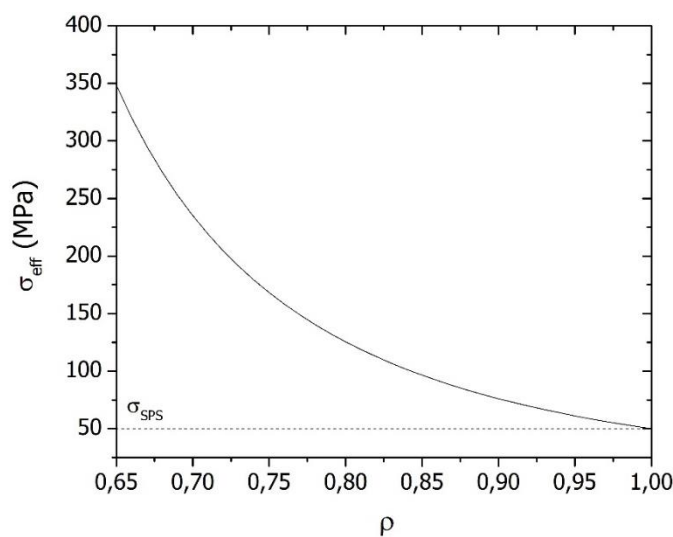


Figure 64. Exemple d'évolution de la contrainte effective en fonction de la densité relative pour une contrainte macroscopique appliquée de 50 MPa selon l'équation 3.2.

Au vu de ce constat, il est possible d'avancer que la contrainte appliquée devrait présenter un effet décroissant sur la cinétique de densification au fur et à mesure de l'augmentation de la densité relative [155].

Le module de cisaillement effectif (parfois appelé module de rigidité) caractérise la déformation par contrainte tangentielle du matériau. Pour obtenir son évolution en fonction de l'état de densification du matériau (*i.e.* de la porosité), la méthode de mesure par échographie ultrasonore a été utilisée (Annexe 2). La valeur de  $\mu_{\text{eff}}$  dans un solide isotrope et homogène a été calculée grâce à la valeur de vitesse de propagation transversale  $v_T$  de l'onde sonore dans le massif poreux à partir de l'équation 3.14 [156] :

$$[\text{GPa}] \quad \mu_{\text{eff}} = \rho \cdot \rho_{\text{th}} \cdot v_T^2 \quad (3.14)$$

avec  $\rho$  la densité relative,  $\rho_{\text{th}}$  la masse volumique théorique.

Les mesures ont été effectuées sur l'ensemble de la gamme de densité relative et pour les trois contraintes étudiées.

La Figure 65 présente une évolution linéaire de  $\mu_{\text{eff}}$  en fonction de  $\rho$ . Mathieu Gendre a obtenu la même tendance pour ses mesures effectuées sur des céramiques à base d'oxycarbure de zirconium [148]. Les équations obtenues à partir des droites modélisées sont répertoriées dans le Tableau 12. Ces équations seront ainsi utilisées pour la suite du traitement analytique des données issues des essais de frittage.

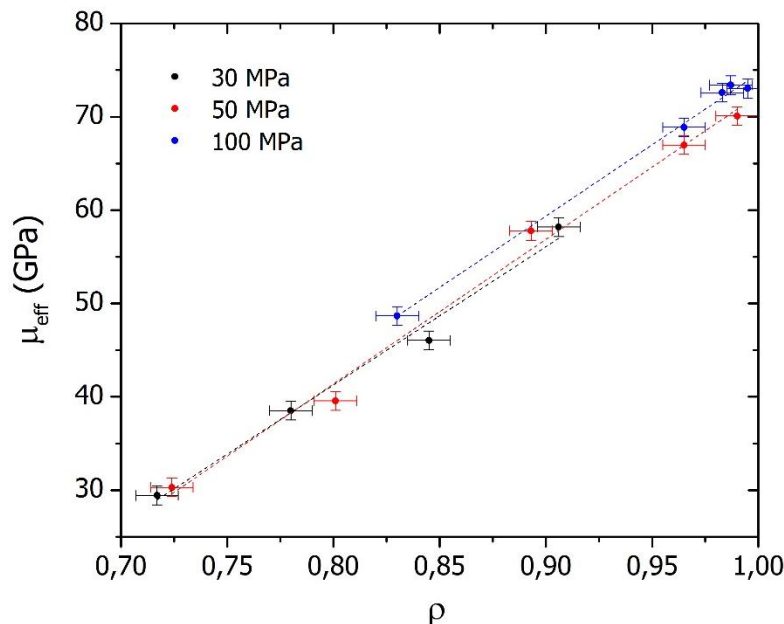


Figure 65. Evolution du module de cisaillement effectif des échantillons de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  mesurée par échographie ultrasonore en fonction de la densité relative et de la contrainte appliquée.

$\sigma_{SPS}$ (MPa)	30	50	100
$\mu_{eff}$ (GPa)	$148 \times \rho + 77.3$	$155 \times \rho + 82.5$	$153 \times \rho + 78.2$

Tableau 12. Equations issues des modélisations des droites.

### III.2.3.1.2. Détermination de l'exposant de contrainte n

Les courbes de densification enregistrées pendant les essais SPS pour des paliers isothermes à différentes températures et à 30, 50 et 100 MPa ont été reportées sur la Figure 66. L'évolution de la densité relative avec la température est conforme avec l'activation thermique de la densification. Seules les 600 premières secondes des essais ont été gardées par la suite (400 pour 100 MPa). Les points se situant au-delà de cette durée sont entachés d'une erreur plus importante liée à la correction par le blanc, dont les valeurs de déplacement prédominent sur celles liées à la densification seule. Les courbes obtenues ont été lissées à l'aide d'une fonction asymptotique sur les intervalles de densité relative et de temps étudiés.

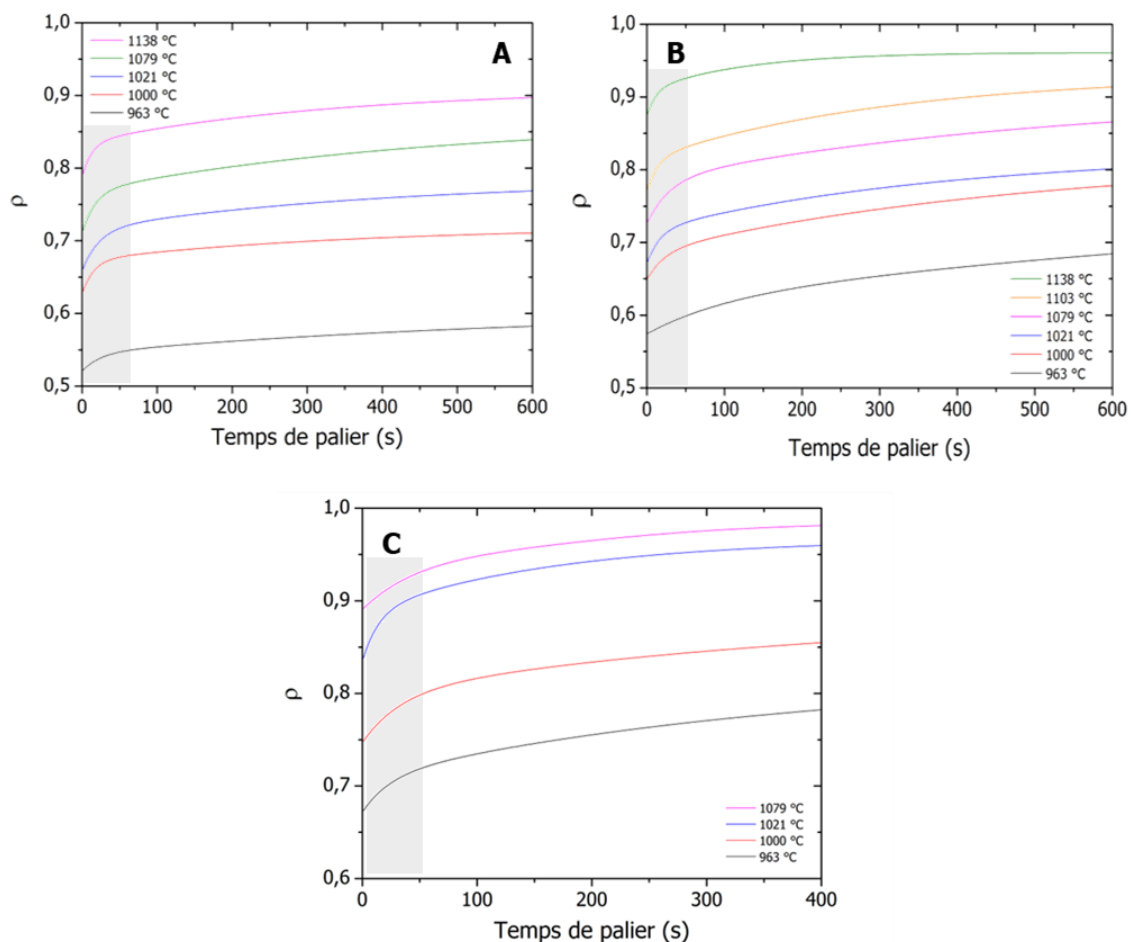


Figure 66. Courbes de densification de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  au cours du frittage SPS pour A. 30 MPa, B. 50 MPa et C. 100 MPa. Les zones grisées représentent le retrait lors de l'overshoot, avant la rupture décrite.

Ces courbes ont ensuite été dérivées temporellement puis normalisées pour obtenir  $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}$  en fonction de  $\rho$  (Figure 67). Les courbes présentent toutes une rupture de pente à partir d'une certaine vitesse de densification (limite supérieure de la zone grisée). Ce phénomène peut être assimilé soit à un changement de mécanisme, ce qui est peu probable dans ce cas-là car il est présent sur tous les essais approximativement au même moment. En revanche, cette cassure est vraisemblablement liée à une modification du régime de chauffe causée par l'*overshoot*, symbolisée par les cadres gris sur la Figure 66 et la Figure 67. Ce point est rediscuté dans le paragraphe suivant.

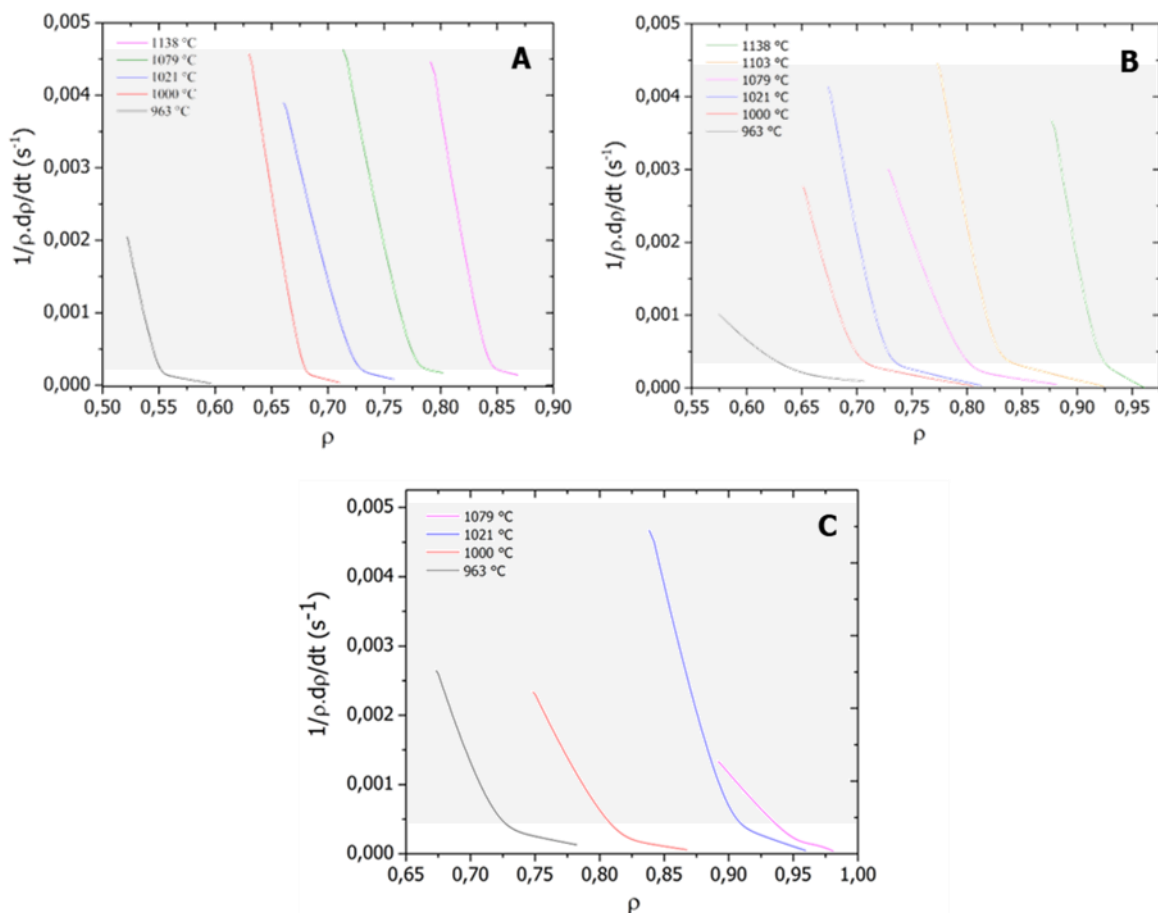


Figure 67. Courbes de densification dérivées temporellement et normalisées en fonction de la densité relative pour A. 30 MPa, B. 50 MPa et C. 100 MPa. Les zones grisées sont reportées de la figure 66.

Enfin, en traçant  $\ln\left(\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \frac{1}{\mu_{\text{eff}}}\right)$  en fonction de  $\ln\left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}}}\right)$ , il est possible d'obtenir la valeur de l'exposant de contrainte  $n$  à partir de la pente de la droite obtenue. La Figure 68 rassemble les linéarisations pour une même température et pour différentes contraintes appliquées. L'intégralité des linéarisations sont présentées en Annexe 6. Les premières secondes des essais correspondent aux points situés à droite du graphique (déroulement de l'essai dans le sens de la



flèche noire sur la Figure 68A). Sur chacune d'elles, deux inflexions sont observées après les premières secondes (symbolisées par des flèches rouges sur la Figure 68A). La première inflexion peut être associée à la baisse d'intensité de courant imposée par la régulation de l'appareillage. En effet, malgré la cassure de la rampe de montée en température juste avant d'arriver en palier, un *overshoot* de l'ordre de 8°C de la température de la matrice de frittage est observé dans tous les cas. Ce phénomène a pour conséquence de ralentir temporairement la densification le temps que la température détectée à l'extérieur de la matrice redescende (Annexe 5). Sur la base du même constat, la deuxième inflexion pourrait correspondre à la remontée en puissance de l'appareillage afin de maintenir la température de palier constante. Ce phénomène étant très difficile à éviter, un compromis a été atteint entre la réduction de la rampe de chauffe avant palier et l'amplitude de l'*overshoot*. Ainsi, la rampe a été réduite à 50°C.min<sup>-1</sup>, ce qui cause un dépassement de température relativement faible de 8°C. Malgré cette rupture de pente, les pentes des droites bordant l'inflexion sont, dans la grande majorité des essais, identiques.

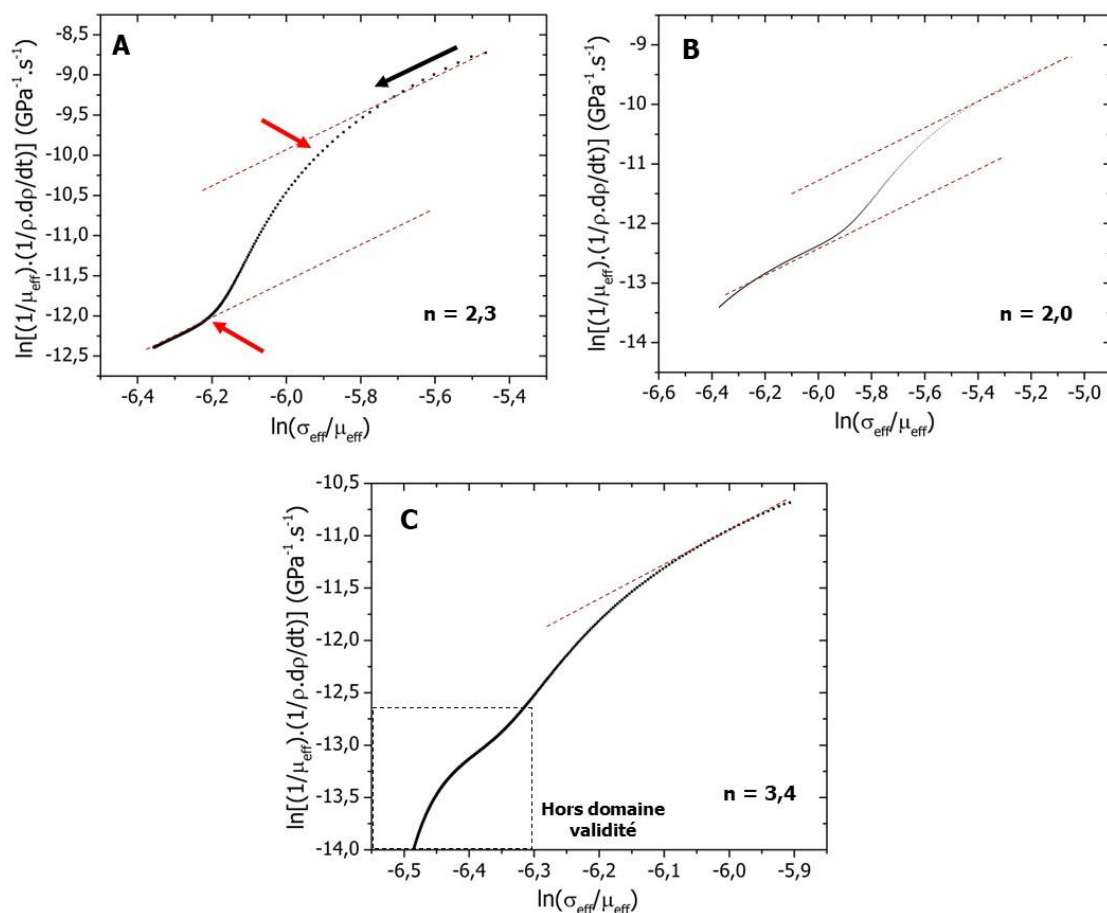


Figure 68. Détermination de l'exposant de contrainte selon le modèle de Bernard-Granger pour une température de 1079°C et une contrainte appliquée de A. 30 MPa, B. 50 MPa et C. 100MPa.

L'ensemble des indices de contrainte obtenus a été regroupé dans un graphique en fonction de la température (et indirectement de la densité relative) et de la contrainte appliquée sur la Figure 69.

Le graphique montre que l'exposant de contrainte est lié au cycle thermomécanique utilisé. En effet, pour des contraintes et/ou températures faibles et intermédiaires, l'exposant n est inférieur à 2-2,5. Il est en revanche égal à 3-4 à forte contrainte/haute température. Ces données seront reprises par la suite à des fins de comparaison avec la deuxième approche traitée dans ce chapitre.

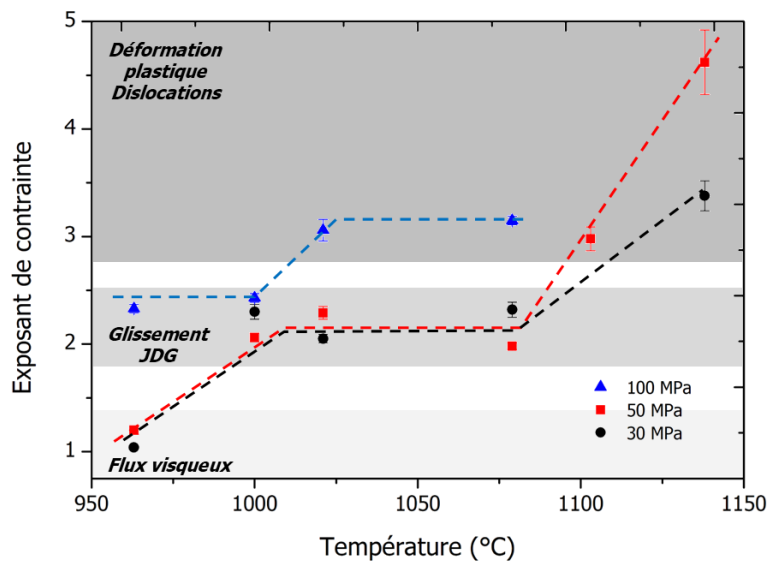


Figure 69. Evolution de l'exposant de contrainte  $n$  en fonction de la température et de la contrainte appliquée obtenue pour le modèle de Bernard-Granger.

### III.2.3.2. Approche d'Antou

#### III.2.3.2.1. Détermination de l'exposant de contrainte $n$

Contrairement au modèle de Bernard-Granger, celui d'Antou permet la détermination de l'exposant de contrainte à microstructure équivalente, c'est-à-dire pour des valeurs identiques de densité relative. Dans le but d'avoir plusieurs valeurs de densités relatives utilisables, une plage de contraintes  $\sigma_{SPS}$  plus restreinte que pour la première approche a été nécessaire. Ainsi, des contraintes appliquées de 30 MPa, 40 MPa et 50 MPa ont été sélectionnées.

La Figure 70A présente les différentes courbes de densification obtenues pour ces trois pressions et pour une même température (les autres données traitées sont en Annexe 7). Comme dans la première approche, les courbes ont été obtenues par fit grâce au logiciel TableCurve®.

Les courbes présentées en Figure 70B ont été ensuite obtenues après dérivation et normalisation par la densité relative, puis passage au logarithme népérien.

En traçant  $\ln\left(\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}\right)$  en fonction de  $\ln(\sigma_{SPS})$  à  $\rho$  fixe, il est possible d'obtenir la valeur de l'exposant de contrainte  $n$  à partir de la pente de la droite obtenue. Les résultats ont été portés à la Figure 70C et confirment la fiabilité du deuxième modèle par la linéarisation de toutes les données. L'écart-type maximal obtenu est inférieur à 10%.

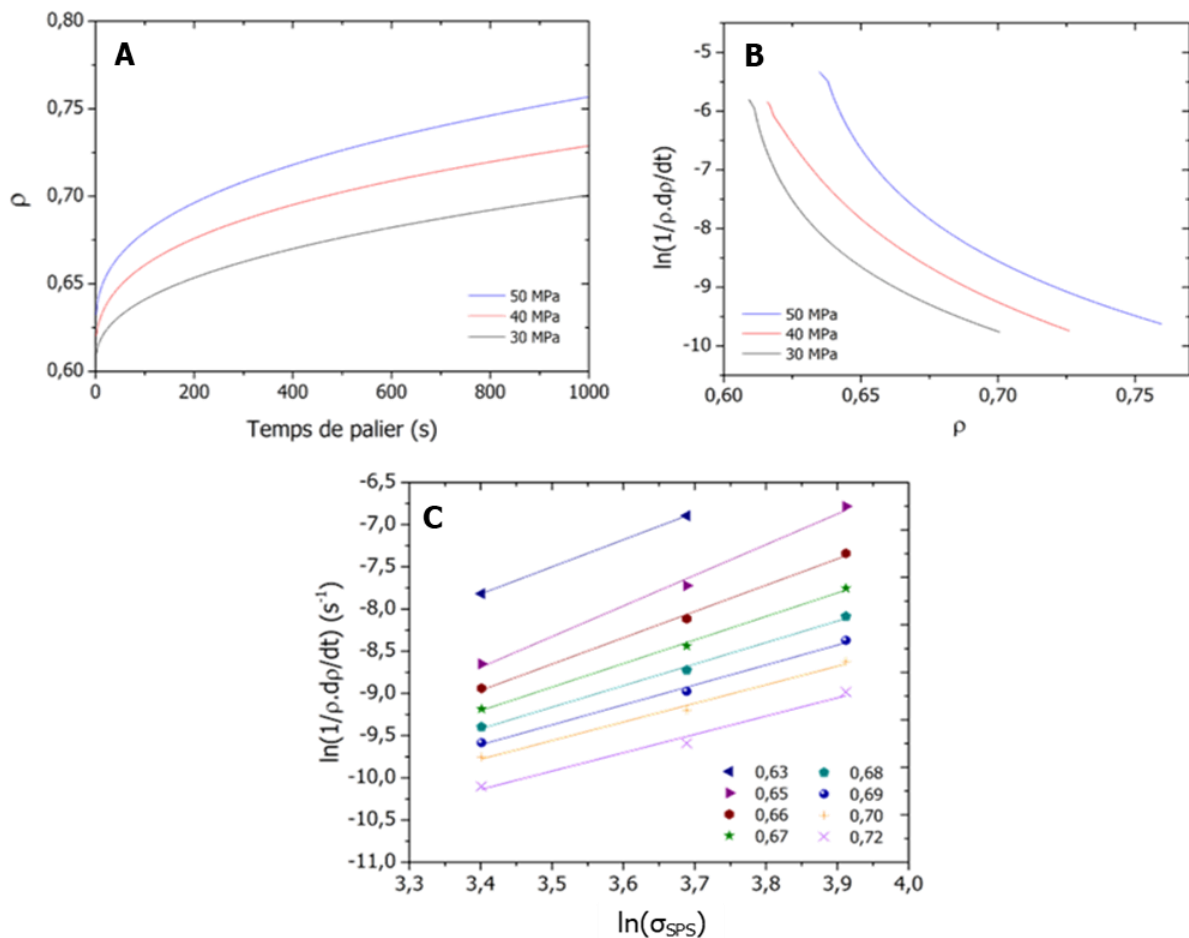


Figure 70. Traitement analytique des courbes de densification brutes obtenues à 1020°C pour différentes contraintes avec A. la modélisation informatique, B. la dérivation et normalisation des courbes et C. l'évolution de la vitesse de densification normalisée pour différentes densités relatives.

A partir des pentes des droites obtenues à la Figure 70C et en Annexe 7, les exposants de contrainte obtenus ont été reportés en fonction de la densité relative correspondante sur la Figure 71.

Sur ce graphique, il est possible de distinguer plusieurs domaines correspondants à différents mécanismes prépondérants contrôlant la densification. Le premier, où l'exposant de contrainte est supérieur à 3, correspond à un domaine où le mécanisme n'est pas un mécanisme

de transport de matière, mais vraisemblablement un mécanisme de réarrangement du fait de la faible compacité. En revanche, les trois phases suivantes sont très certainement régies par différents mécanismes densifiants qui sont décrits dans le paragraphe suivant.

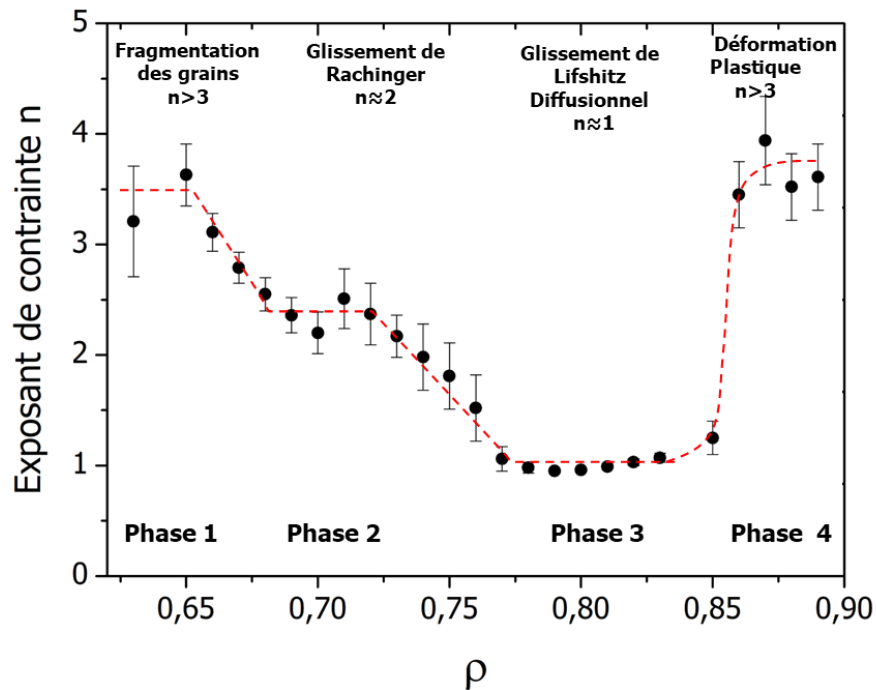


Figure 71. Evolution de l'exposant de contrainte en fonction de la densité relative pour le modèle d'Antou. Les différentes phases présentées ont été positionnées en fonction du mécanisme dominant.

A ce stade, il est clair que les deux modèles utilisés conduisent à des valeurs d'exposant de contrainte différents pour les faibles densités relatives, ce qui peut conduire à une interprétation différente des résultats. Ce point sera plus particulièrement discuté à la fin de ce chapitre afin de dresser des conclusions fiables et étayées par des observations microstructurales.

### III.2.3.3. Discussion sur la validité des deux modèles

Ces travaux sur la détermination des mécanismes de frittage de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  et la modélisation de la cinétique de densification ont mis en évidence certaines différences entre les modèles de Bernard-Granger et d'Antou. Par exemple, l'exposant de contrainte calculé à basses densités relatives est différent. Toutefois, il est probable que les deux modèles ne puissent être appliqués avant 65%, où le réarrangement des particules est le principal phénomène se produisant. Cependant, pour le stade intermédiaire, les deux modèles confirment l'absence de déformations plastiques ou dislocations, qui se présenteraient plutôt à hautes densités relatives. D'après le premier modèle, la contrainte effective imposée aux grains est très supérieure à la contrainte

appliquée dans les premiers temps de la densification, de l'ordre de plusieurs centaines de MPa. Ainsi, l'hypothèse de fracturations des grains nanométriques est émise, et semble être confirmée par la micrographie en Figure 72 mais également par le deuxième modèle où l'exposant de contrainte est supérieur à 3 pour de faibles densités relatives. Ce phénomène est également observé par Antou dans le cadre de son étude des mécanismes de densification de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [154]. Il a également été observé par Chaim dans le cas de traitements SPS pour des céramiques de YAG et MgO, où les mêmes micrographies sont obtenues [157] [158] [159]. Enfin, Morita observe de même ce phénomène sur un spinelle, où des valeurs d'exposant à basse densité relative dépassent 4 [151].

Ensuite, un deuxième domaine est observé sur la Figure 71, correspondant à des valeurs de densités relatives comprises entre 66% et 72%, un indice de contrainte d'environ 2 met en évidence un mécanisme de Rachinger. Ce processus, décrit par Cannon *et al.* [160], consiste en une densification par du glissement accommodé par la formation de cavités aux joints de grains sans élongation concomitante des grains. Ainsi, les grains conservent leur morphologie quasi-sphérique initiale. La Figure 72 illustre ce phénomène en montrant la microstructure encore très poreuse d'une céramique de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  frittée par SPS à 50 MPa, dont les grains et les pores restent de morphologie isotrope même lors de leur réarrangement sous l'effet de la pression uniaxiale. Des grains de très petite taille, inférieure à la taille des particules de poudre initiale, sont aussi observés ce qui corrobore l'hypothèse d'une fragmentation dans les premiers instants du frittage comme évoqué dans le paragraphe précédent.

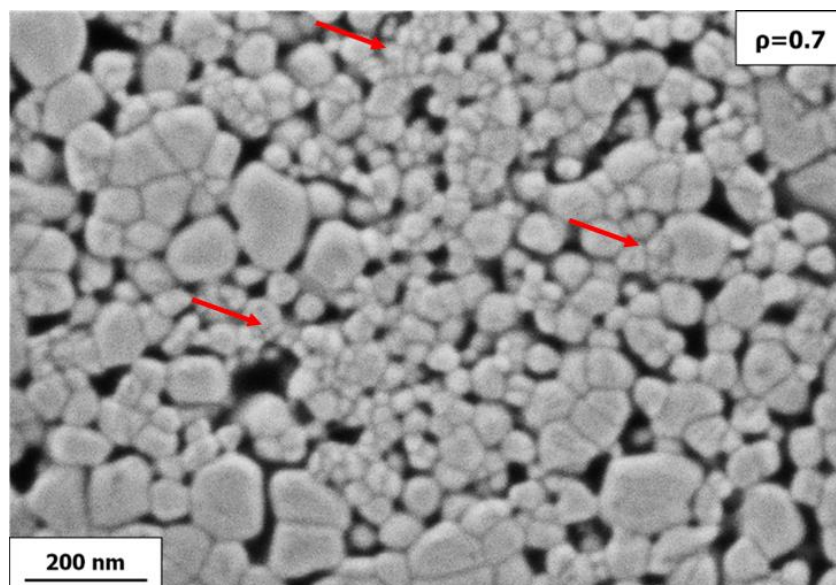


Figure 72. Microstructure d'une céramique poreuse de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  montrant des particules nanométriques après fragmentation (flèches rouges) et un début de densification par glissement de Rachinger ( $n=2$ ).

Le troisième mécanisme mis en évidence par application du modèle d'Antou (Figure 71) met en évidence un indice de contrainte égal à 1 pour des valeurs de densités relatives variant entre 77% et 85%. Toujours d'après les travaux de Cannon *et al.*, le mécanisme dominant ce stade de la densification correspondrait à du glissement de Lifshitz, accommodé par de la diffusion d'espèces aux joints de grains. La Figure 73 montre qu'à ce stade du frittage, le matériau s'est largement densifié, les grains ont significativement grossi et les petits grains observés sur la Figure 72 sont moins présents (flèches noires). A leur place, des grains de plus grande taille présentant un certain nombre de joints de grains « fantômes » dans leur volume (aussi appelés « sous-joints de grains ») sont détectés (flèches rouges).

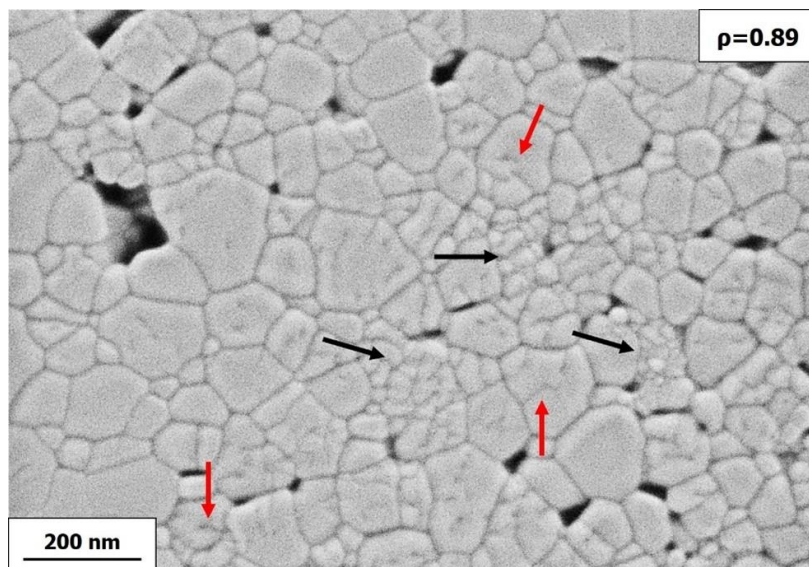


Figure 73. Micrographie d'une céramique poreuse de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  montrant des sous-joints de grains résiduels (flèches rouges) et des grains fragmentés (flèches noires).

Le modèle de Bernard-Granger semble à l'inverse décrire un phénomène de glissement de Lifshitz ( $n=1$ ), suivi par un glissement de Rachinger ( $n=2$ ) pour des contraintes de 30 MPa et 50 MPa. Ainsi, les microstructures présentées jusqu'ici semblent plutôt favoriser le modèle d'Antou.

Dans un dernier temps, à partir de 85% de densité relative, l'exposant de contrainte ré- augmente brutalement pour atteindre des valeurs supérieures à 3 pour les deux modèles. Ces valeurs semblent indiquer une densification par fluage en loi de puissance (nommé *power-law creep* en anglais), accommodé par de la montée de dislocations formées au sein des grains ou par de la déformation plastique [161].

En conclusion, l'approche de Bernard-Granger et notamment les résultats en Figure 69 semblent donner une évolution biaisée des mécanismes de frittage en fonction de la température

et de la contrainte. De plus, il est possible de remarquer que l'éventuelle erreur d'interprétation après modélisation est également importante car la valeur de l'exposant dépend d'un seul traitement thermique, qui est le principal inconvénient de ce modèle. L'impact du dépassement de température sur la linéarisation est également important. Le modèle d'Antou semble quant à lui plus précis et plus représentatif du comportement réel de densification du matériau d'après les observations microstructurales au MEB, qui présentent clairement la formation brutale de défauts structuraux dans les premiers stades de frittage, puis la succession de deux mécanismes densifiants par glissement. Le nombre d'expériences requis est la principale source de fiabilité dans la détermination de l'exposant de contrainte alors que le premier modèle n'utilise pas toutes les données fournies par un seul traitement thermique. Ce modèle est également sensible à la variation des paramètres expérimentaux (ex : *overshoot* thermique ou courant) qui provoquent une rupture de pente sur les courbes après linéarisation. Il est ainsi possible de résumer les mécanismes de densification de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  sur la Figure 74.

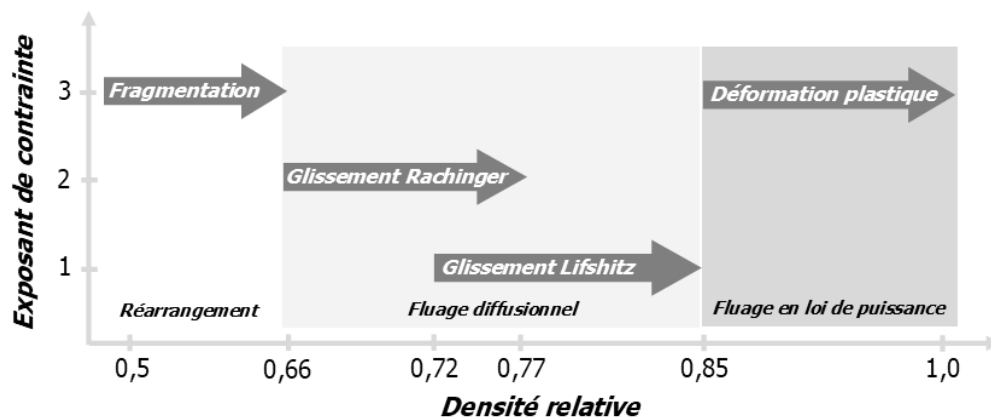


Figure 74. Représentation schématique de l'enchaînement des mécanismes de densification issu de l'application du modèle de G. Antou.

#### III.2.3.4. Détermination de l'énergie d'activation apparente de densification $E_a$

Dans le but d'obtenir l'énergie d'activation de la densification, l'équation 3.12 a été utilisée. L'énergie apparente d'activation obtenue correspondra à la valeur nécessaire pour activer le mécanisme diffusif de glissement de Lifshitz ( $n < 1,5$ ), et fournira également une indication sur le mécanisme de diffusion limitant. L'énergie d'activation de la densification est obtenue à densité relative constante, et donc à microstructure équivalente.

La Figure 75 montre que des droites quasi-parallèles sont obtenues dans la gamme de densité relative et de pression pour lesquelles un exposant de contrainte proche de 1 a été déterminé. Un tel résultat montre qu'il y a un bon accord entre le modèle d'Antou et les données

expérimentales obtenues dans le cadre de ce travail. Une valeur moyenne d'énergie d'activation de  $565 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  avec une erreur de  $136 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a été obtenue par régression linéaire sur trois ensembles de points obtenus à 2 conditions de frittage différentes. Les valeurs obtenues permettent d'exclure la diffusion de  $\text{O}^{2-}$  sur le sous-réseau anionique de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . En effet, l'énergie d'activation de ce phénomène diffusionnel est généralement mentionnée dans la littérature comme étant proche de  $125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre  $1020^\circ\text{C}$  et  $1297^\circ\text{C}$  [162]. Par ailleurs, Gaboriaud obtient une énergie apparente égale à  $343 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour l'autodiffusion en volume de  $\text{Y}^{3+}$  dans  $\text{Y}_2\text{O}_3$  cubique, qui possède une structure cristalline et des propriétés physico-chimiques très proches de celles de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  [163]. Wang *et al.* ont obtenu une valeur pour la diffusion aux joints de grains de  $\text{Y}^{3+}$  dans  $\text{Y}_2\text{O}_3$  égale à  $410 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [164]. De plus, Chen *et al.* ont calculé une valeur de l'énergie d'activation de la mobilité des joints de grains dans  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pur d'environ  $418 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [165]. Enfin, Gallardo-López *et al.* ont déterminé une valeur de  $440 \pm 70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour  $n = 2$  à partir d'essais de fluage pour  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [166]. Selon ces auteurs, cette valeur correspondrait au glissement des joints de grains accommodé par la diffusion intergranulaire. Au regard des valeurs assez proches d'énergie d'activation apparente entre celles de Gallardo-Lopez et celle obtenue lors de cette étude, il est possible d'en conclure que les mécanismes de densification seraient similaires.

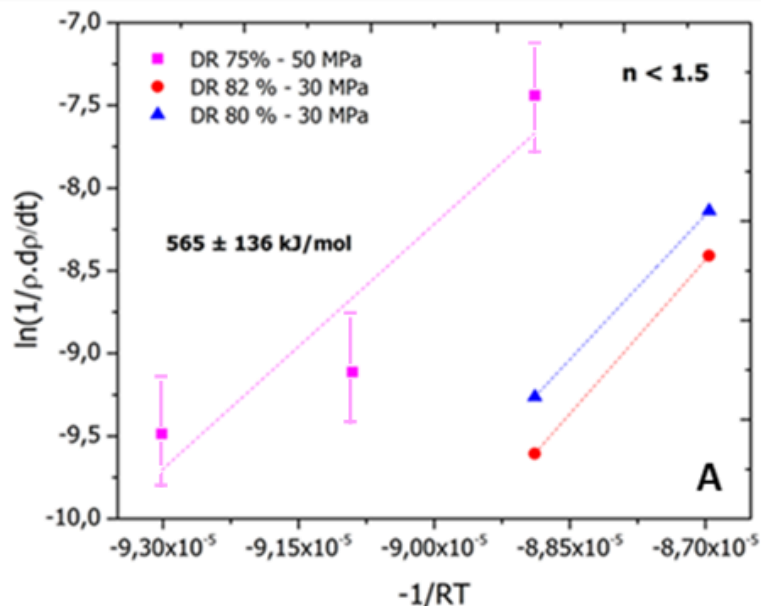


Figure 75. Diagramme d'Arrhenius pour la détermination de l'énergie d'activation de la densification par diffusion de matière ( $n \approx 1$ ) du modèle d'Antou.

Ainsi, la valeur de l'énergie d'activation obtenue par le modèle d'Antou peut signifier que le glissement aux joints de grains est donc limité par la diffusion de la terre rare, à savoir  $\text{Lu}^{3+}$ .



Cependant, des doutes subsistent sur le chemin de diffusion limitant, à savoir la diffusion en volume ou aux joints de grains.

### III.2.4. Optimisation du cycle de frittage SPS de $\text{Lu}_2\text{O}_3$

La modélisation du frittage SPS de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  a montré qu'un traitement thermique sous conditions sévères (*i.e.* au-delà de  $1200^\circ\text{C}$  et une pression supérieure à  $50\text{ MPa}$ ) n'était pas favorable pour l'obtention de céramiques de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  exemptes de défauts du fait de la fragmentation des grains à basse température et de la formation de dislocations à haute température. Une contrainte inférieure ou égale à  $50\text{ MPa}$  semble être un bon compromis pour favoriser la densification à basse température tout en limitant l'apparition de défauts microstructuraux. La pression pourra être appliquée progressivement au cours de la montée en température afin de limiter la contrainte effective en début de frittage et de compenser sa diminution avec l'augmentation de la densité relative du matériau comme le montre la Figure 76. Il est en effet possible de constater qu'une contrainte appliquée trop rapidement (*i.e.*  $2\text{ min}$ ) associée à une montée en température de  $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  implique une contrainte effective supérieure à  $1\text{ GPa}$  pour les premiers instants du frittage. Un deuxième cycle plus adapté, avec une application de la contrainte plus lente (*i.e.*  $16\text{ min}$ ) ainsi qu'une rampe en température de  $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , permet de diminuer par deux la contrainte effective perçue par le lit de poudre.

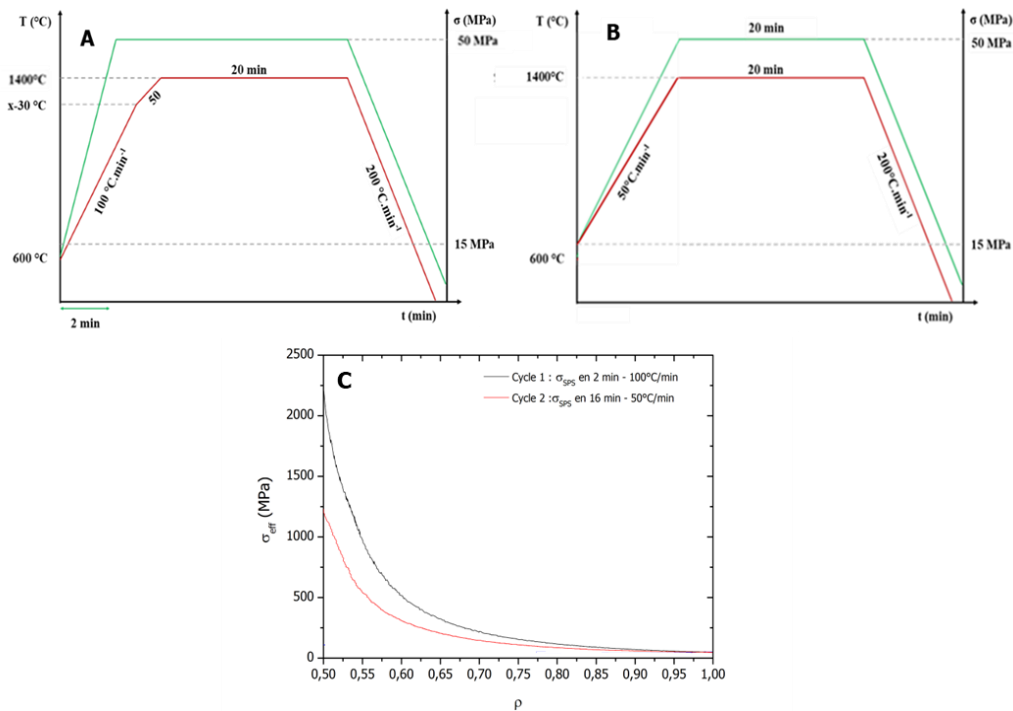


Figure 76. A. Cycle 1 avec rampes  $T/\sigma$  rapides, B. Cycle 2 avec rampes  $T/\sigma$  lentes et C. Comparaison de l'évolution de la contrainte effective perçue par le lit de poudre au début du frittage en fonction de la vitesse des rampes de  $T$  et  $\sigma$  ( $\sigma_{\text{SPS}} = 50\text{ MPa}$ ).

Les microstructures de céramiques de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  frittées et correspondant aux cycles donnés en Figure 76 sont présentées en Figure 77. Il est possible de constater sur ces microstructures que les grains après optimisation sont légèrement plus gros ( $G_{\text{moy}} = 630 \text{ nm}$  contre  $526 \text{ nm}$ ) mais présentent en revanche une distribution granulométrique plus resserrée comme le montre les courbes normalisées  $G/G_{\text{moy}}$  et leurs dérivées associées en Figure 78. De plus, il est possible de relever que des pores de taille nanométrique ( $\approx 50 \text{ nm}$ ) sont encore présents dans la microstructure A alors que ceux-ci ne sont pas visibles sur la microstructure B.

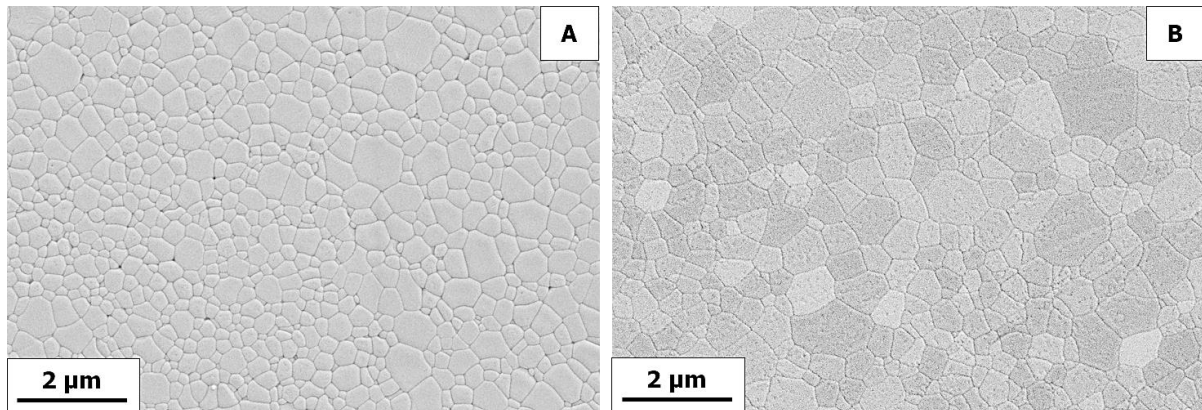


Figure 77. Observations microstructurales des échantillons correspondant A. Au cycle 1 et B. Au cycle 2.

L'application d'une vitesse de chauffage plus faible (cycle B) s'accompagne naturellement d'une croissance granulaire plus marquée et de la résorption de la porosité car le temps de traitement thermique a été dans ces conditions prolongé par rapport au cycle A. Ce constat permet de conclure à l'effet bénéfique d'une chauffe plus lente ainsi qu'une contrainte effective plus douce durant celle-ci. On pourrait dès lors considérer que les phénomènes de fragmentation observés lors de l'étude de frittage pour des contraintes effectives très importantes seraient bien moins présents et engendreraient la formation moindre de défauts microstructuraux.

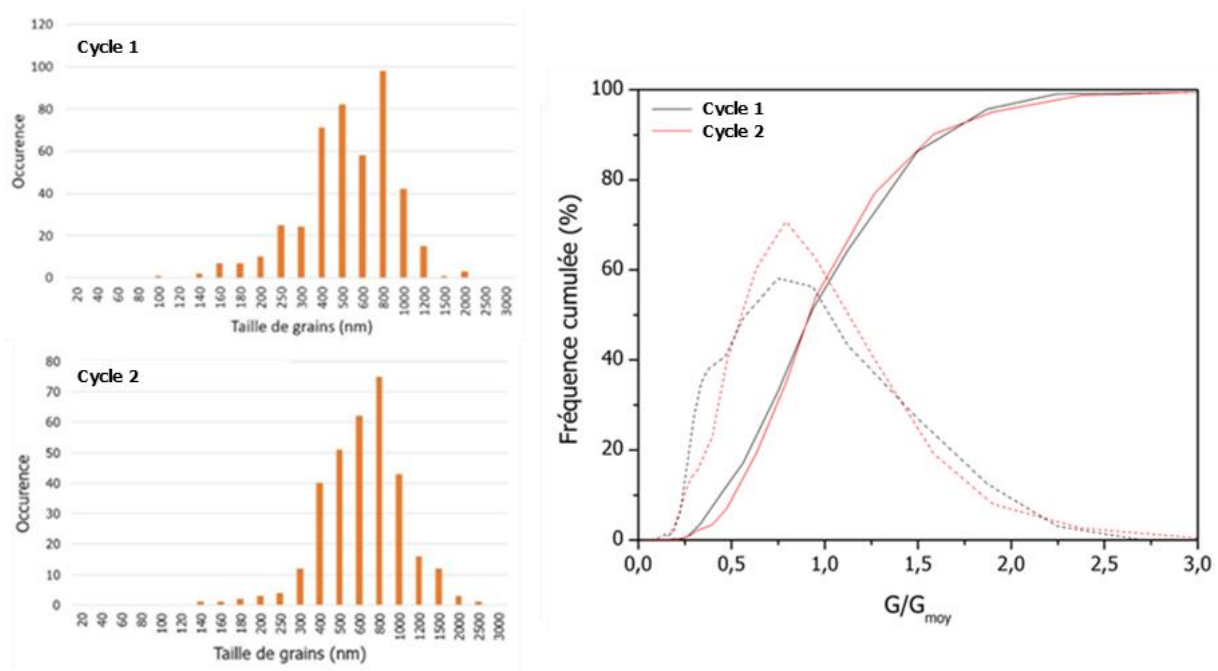


Figure 78. Distributions en taille de grains  $G$  en fonction des vitesses de rampes  $T$  et  $\sigma_{SPS}$ .

Ces résultats conduisent donc à des céramiques présentant une microstructure plus homogène lorsque la contrainte effective est mieux contrôlée. En termes de qualité optique, ceci conduit à une augmentation de la transmittance comme observé à la Figure 79. En effet, la valeur de transmittance obtenue à une longueur d'onde de 400 nm est de 45% après optimisation du cycle thermomécanique contre 27% pour le cycle initial. La diminution de la valeur de transmittance observée pour les deux échantillons aux plus faibles longueurs d'onde peut s'expliquer par la présence de porosité résiduelle dans les céramiques analysées. La diminution moins rapide pour le deuxième échantillon obtenu avec le cycle le plus lent peut s'expliquer par des pores en plus faible nombre et/ou de plus petite taille, limitant ainsi la diffusion de la lumière aux faibles longueurs d'onde [167]. Morita *et al.* ont pu confirmer cette interprétation sur des céramiques de  $MgAl_2O_4$  élaborées également par SPS avec différents cycles thermomécaniques [168] [169]. Ce résultat démontre qu'une évolution mieux contrôlée de la contrainte effective peut être très efficace pour obtenir des céramiques à microstructure contrôlée.

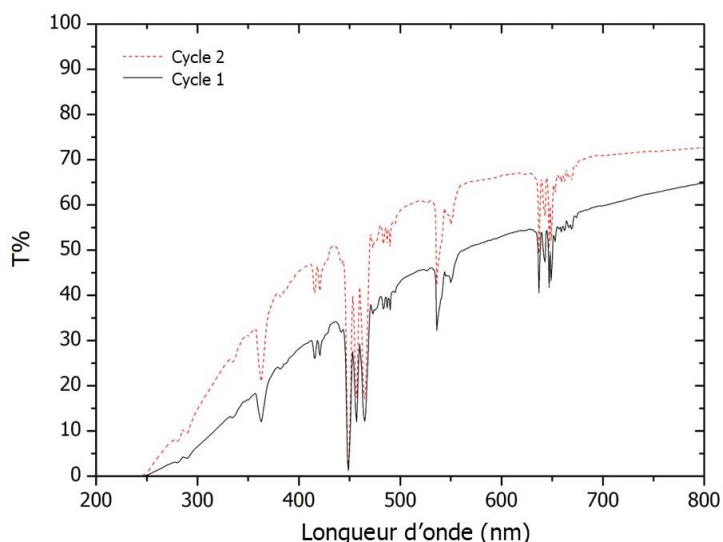


Figure 79. Courbes de transmission en fonction des vitesses de rampes.

Sur la base de ces conclusions, deux nouveaux cycles thermomécaniques présentés en Figure 80 ont été retenus dans le but d'étudier à présent l'influence de la vitesse de chauffe. Pour les deux cycles, la température maximale est de 1400°C pendant 30 min. La force maximale exercée est de 6,6 kN, correspondant pour un diamètre d'échantillon de 13 mm à une contrainte appliquée de 50 MPa. La charge est appliquée ici progressivement au cours de la montée en température. Deux rampes de chauffe ont été testées, 50°C.min<sup>-1</sup> et 100°C.min<sup>-1</sup>, avec une rupture avant d'atteindre le palier pour éviter un *overshoot* trop important.

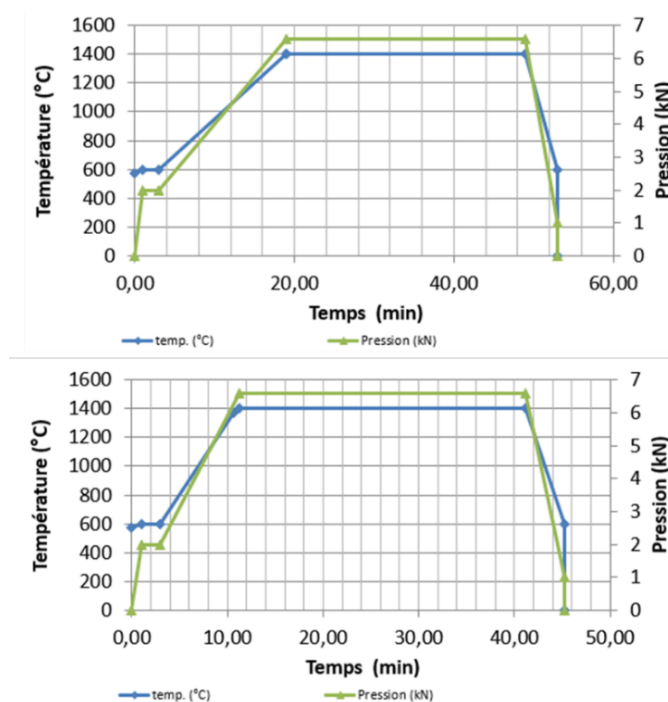


Figure 80. Cycles SPS utilisés pour l'élaboration de céramiques transparentes de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le cycle du haut possède une rampe de montée en T° de 50°C.min<sup>-1</sup> et celle du bas de 100°C.min<sup>-1</sup>.

Pour réaliser les échantillons, 2 g de poudre ont été introduits pour chaque essai directement dans la matrice sans compaction à froid. Les pastilles frittées en Figure 81 ont été obtenues après polissage miroir.

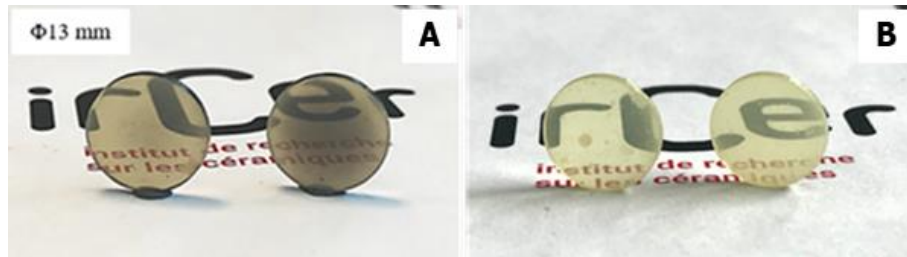


Figure 81. Echantillons de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:1\%\text{Ho}$  obtenus à l'issue de l'étude des mécanismes de densification A. avant réoxydation et B. après réoxydation à  $975^\circ\text{C}$  pendant 45 h. Pour les deux photographies, l'échantillon de gauche est fritté à  $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et celui de droite à  $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Il est possible de constater que la transparence visuelle est satisfaisante pour des poudres préalablement broyées au mortier et introduites dans la matrice sans mise en forme préliminaire (Figure 82). Plus précisément, la diffusion aux faibles longueurs d'ondes est plus faible pour l'échantillon fritté avec une rampe de  $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  que pour celui fritté à  $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ce résultat indique que le cycle présenté ici permet la fabrication de céramiques de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  avec une quantité de défauts microstructuraux limitée. Ces cycles thermomécaniques conduisent toutefois à des échantillons présentant certainement des défauts structuraux et/ou impuretés conduisant à une coloration grise caractéristique. Cette coloration est probablement due à la réduction de la céramique de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  par l'atmosphère chargée en monoxyde de carbone lors du traitement SPS. Dans ce cas, il apparaît que la couleur grisâtre est plus prononcée pour l'échantillon fritté à forte vitesse de chauffage (*i.e.*  $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pouvant s'expliquer par le piégeage de ces gaz réducteurs au sein de l'échantillon plus important [170]. Ceci montre, pour l'élaboration de céramiques transparentes, qu'il est nécessaire de contrôler non seulement la densification et le grossissement granulaire, mais aussi les phénomènes de contamination qui peuvent être préjudiciables à la qualité optique du matériau.

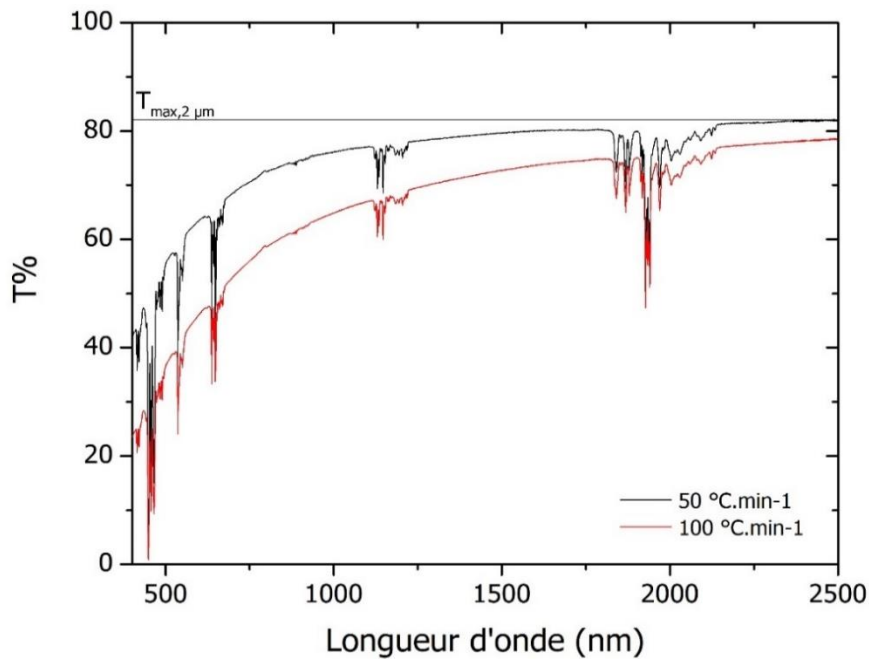


Figure 82. Courbes de transmission obtenues sur les échantillons  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  en fonction de la rampe de montée en température.

Les échantillons transparents obtenus selon le cycle de frittage SPS optimisé ont fait l'objet de caractérisations spectroscopiques dont les résultats ont été reportés dans le chapitre IV. Dans ce chapitre, les propriétés de photoluminescence des céramiques de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  ont été comparées avec des céramiques de  $\text{YAG}:\text{Ho}$  obtenues par frittage réactif naturel sous vide.

## Chapitre IV

---

# Etude spectroscopique de céramiques de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ : influence du taux de dopage et comparaison avec le $\text{YAG}:\text{Ho}$

### IV.1. Introduction du chapitre

Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'influence de la composition des céramiques (*i.e.* nature de la matrice utilisée, taux de dopage) sur les propriétés de fluorescence par photoluminescence des céramiques élaborées par SPS.

La **photoluminescence** est l'émission de photons par excitation du matériau résultant de l'absorption d'une source lumineuse. La photoluminescence est dite émission froide par opposition au phénomène d'incandescence, qui résulte du rayonnement d'un corps noir porté à température. La photoluminescence inclut à la fois les phénomènes de fluorescence et de phosphorescence, la différence des deux étant en rapport avec le temps (Figure 83) :

- la **fluorescence** est l'émission spontanée entre un niveau excité et un niveau d'énergie inférieure d'un photon après excitation. Ainsi, en l'absence de la source d'excitation, le matériau n'émet plus de signal lumineux détectable par l'œil. Il s'agit du phénomène étudié dans ces travaux de thèse. Aucun changement de spin (S sur la Figure 83) ne s'opère sur les niveaux « visibles », ce qui explique la transition rapide.
- la **phosphorescence** diffère du premier phénomène par le temps de réponse de l'échantillon. En effet, après excitation et absorption, les électrons sont piégés dans un niveau excité sur des niveaux intermédiaires de spin différent du niveau fondamental. Ainsi, le temps de réponse de cette transition interdite dans ce cas-là peut être supérieur à 0,1 s, il est alors possible de détecter le rayonnement d'émission après coupure de la source excitatrice et ce sur des durées allant de quelques millisecondes à quelques heures.

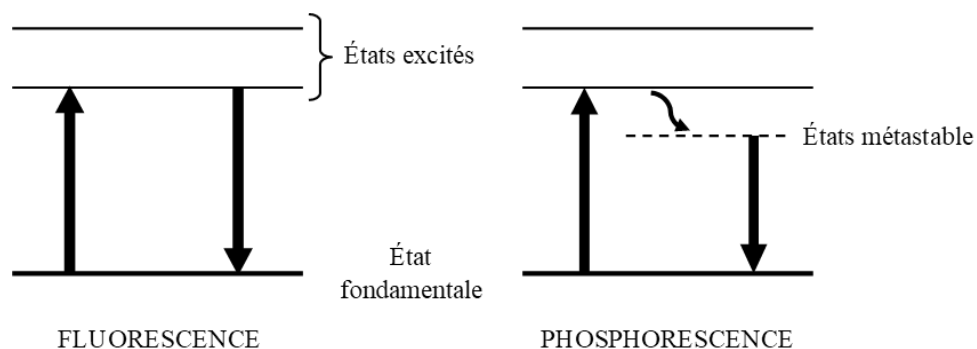


Figure 83. Schémas des phénomènes de fluorescence et de phosphorescence.



Dans le cas de la fluorescence, l'émission de photoluminescence correspond à la production de photons d'énergie inférieure à celle de la source, l'écart entre les deux états étant dû à des pertes non radiatives via l'émission de phonons issus des vibrations du réseau. Cette énergie de phonon dépend ainsi du champ cristallin dû à l'environnement cristallographique des cations terres rares avec les anions  $O^{2-}$ . Lors du dopage, du fait de la déformation de la maille, le champ cristallin sera modifié, impactant donc la luminescence.

En s'appuyant sur les conclusions des deux chapitres précédents, il a été possible de fabriquer des séries d'échantillons de céramiques transparentes de la famille des grenats (YAG :Ho) et des sesquioxydes de terres rares ( $Lu_2O_3$  :Ho). Les principaux échantillons étudiés dans ce chapitre sont présentés en Figure 84.

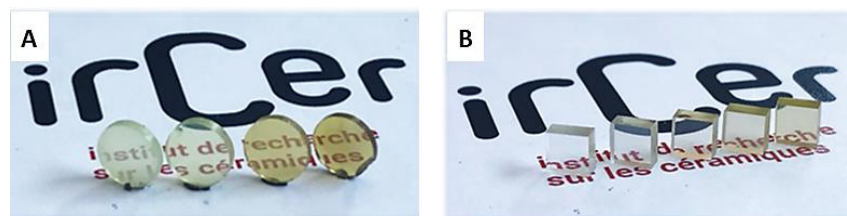


Figure 84. Photographies des échantillons A. de  $Lu_2O_3$ :Ho (de gauche à droite 0,5%, 1%, 5%, 10%) et B. de YAG:Ho (de gauche à droite 1%, 2%, 4%, 6%, 10%).

Chaque composition sera analysée en spectrophotométrie UV-Vis-IR dans le but d'enregistrer les propriétés d'absorption/transmission. Puis, les deux familles de composés dopés par des ions  $Ho^{3+}$  seront étudiées en photoluminescence dans le visible et l'IR. Enfin, les mécanismes de transfert d'énergie au sein des différents niveaux électroniques seront comparés entre chaque composition. Toutes ces caractérisations ont pour objectif de mieux connaître les propriétés d'absorption et d'émission de l'ion  $Ho^{3+}$  dans une large gamme de dopage (0,5%at.-10%at.) pour les deux types de matrice céramique étudiés (*i.e.* sesquioxyde de lutétium et YAG). Ainsi, il sera théoriquement possible de déterminer le pourcentage optimal en ions dopants susceptibles de générer les meilleures puissances lasers.

## IV.2. Techniques expérimentales de spectroscopie

### IV.2.1. Spectrophotométrie Vis-IR

Pour obtenir les courbes d'irradiation, présentant l'évolution du signal transmis en fonction de la longueur d'onde, un spectrophotomètre a été utilisé (modèle Cary 5000 Varian, Agilent, Santa Clara, Californie, États-Unis, schéma de fonctionnement simplifié en Figure 85).

Son principe de fonctionnement est relativement simple puisqu'il s'agit de comparer **l'intensité du signal lumineux en sortie  $I$**  avec celui en **entrée  $I_0$**  (donné par une référence). Le rapport des deux donne la valeur en % de la **transmittance  $T$** . Les différentes courbes sont obtenues sur une plage de longueurs d'onde allant de 400 nm (violet) à 2500 nm (IR). Afin d'obtenir un signal sans bruit et en supprimant les contributions liées à l'appareillage et l'instrumentation, un blanc a été effectué selon les mêmes paramètres expérimentaux puis soustrait aux mesures sur les échantillons.

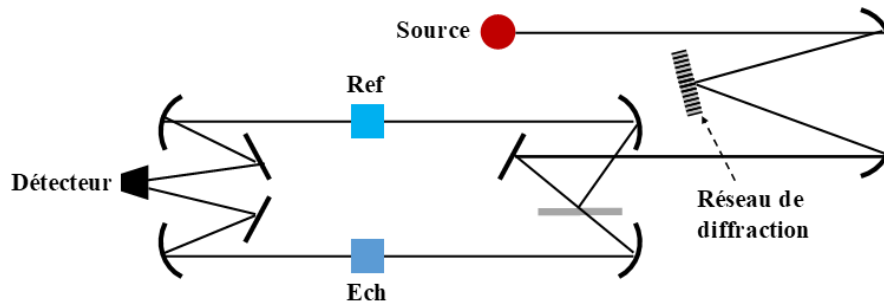


Figure 85. Schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis à référence.

Pour les céramiques  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ , les épaisseurs sont de 1,2-1,3 mm. Elles ont été rectifiées avec des faces parallèles et polies « optique » avec l'aide d'un abrasif de type silice colloïdale (diamètre moyen des particules de  $\text{SiO}_2 = 30$  nm) à l'ICMCB. Concernant les échantillons de  $\text{YAG}:\text{Ho}$ , des pavés de 5x2,5x2,5 mm ont été prélevés avec des faces parallèles deux à deux (angle  $< 10''$ ) et polies « optique » ( $R_{\text{moy}} < \lambda/10$  à 635 nm) par un prestataire extérieur.

Il est possible de remonter à la valeur de transmittance théorique pour un composé grâce à l'équation (4.1). La transmission d'une céramique dense et sans défaut est caractérisée par la transmittance maximale  $T_{\text{max},\lambda}$ , exprimée par l'équation 4.1 en fonction de l'indice de réfraction du milieu  $n_\lambda$  à une longueur d'onde considérée :

$$[\text{s.u.}] \quad T_{\text{max},\lambda} = \frac{2n_\lambda}{n_\lambda^2 + 1} \quad (4.1)$$

Dans le cas d'une céramique non dopée et présentant des défauts résiduels (sites de diffusion ou d'absorption de la lumière), la loi de Beer-Lambert ou loi d'atténuation (équation (4.2)) est utilisée pour relier la transmittance obtenue expérimentalement  $T_\lambda$ , l'épaisseur  $x$  et le **coefficient d'extinction linéique  $\mu_\lambda$** , lié à la quantité de défauts résiduels (porosité, secondes phases, défauts ponctuels, etc.) :

$$[\text{s.u.}] \quad T_{\lambda} = T_{\text{max},\lambda} \cdot e^{-\mu_{\lambda} \cdot x} \quad (4.2)$$

Lorsqu'une matrice est dopée par des terres rares, de l'absorption liée aux transitions électroniques se rajoute. On parle alors de **coefficient d'absorption**  $\alpha_{\lambda}$ , relié à l'absorbance  $A_{\lambda}$  et l'épaisseur  $x$  selon l'équation 4.3 :

$$[\text{cm}^{-1}] \quad \alpha_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}}{x} \cdot \ln(10) \quad (4.3)$$

## IV.2.2. Photoluminescence UV-Visible-IR

L'ion  $\text{Ho}^{3+}$  possède des transitions électroniques allant de l'UV jusqu'au Mid-IR (2  $\mu\text{m}$ ). De ce fait, l'étude des différents domaines, comprenant également le visible (400-800 nm) et le NIR (0,9-1,3  $\mu\text{m}$ ) est nécessaire.

Le montage utilisé est un spectromètre Fluorolog3 (Horiba, Kyoto, Japon) et est présenté en Figure 86.



Figure 86. Dispositif de photoluminescence utilisé pour l'obtention des spectres.

Les méthodes d'obtention ainsi que les spécificités des montages expérimentaux sont présentées dans le paragraphe suivant.

### IV.2.2.1. Obtention des spectres dans l'UV-Vis

Une caractérisation complète de la luminescence dans l'UV-Vis comprend à la fois des spectres d'excitation et des spectres d'émission :

- Le **spectre d'excitation** est obtenu en analysant la lumière émise à  $\lambda_{\text{em}}$  par l'échantillon après excitation à des longueurs d'onde plus énergétiques telles que  $\lambda_{\text{exc}} < \lambda_{\text{em}}$ .

- Le **spectre d'émission** est quant à lui obtenu directement en analysant la lumière émise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde après excitation par un faisceau de longueur d'onde  $\lambda_{exc}$  fixe.

La source utilisée pour réaliser l'acquisition dans l'UV-Vis est une lampe à vapeurs Xe de 450 W émettant un large spectre lumineux. Le détecteur utilisé est un tube photomultiplicateur (PMT - Hamamatsu R298) qui va amplifier le signal en sortie du réseau présent dans le monochromateur d'émission. La résolution est de 2nm/mm d'ouverture de fentes. La largeur d'ouverture des fentes d'entrée (signal envoyé par l'échantillon) et de sortie (signal envoyé au photomultiplicateur) conditionne l'intensité globale du spectre obtenu ainsi que le rapport signal/bruit reçu. Afin de pouvoir obtenir un spectre interprétable, des corrections sont appliquées sur le spectre brut prenant en compte les variations d'intensité de la lampe, la géométrie de l'équipement et la sensibilité des détecteurs.

Ainsi, le spectre de fluorescence d'une céramique de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  dopé 1 % Ho est obtenu en Figure 87.

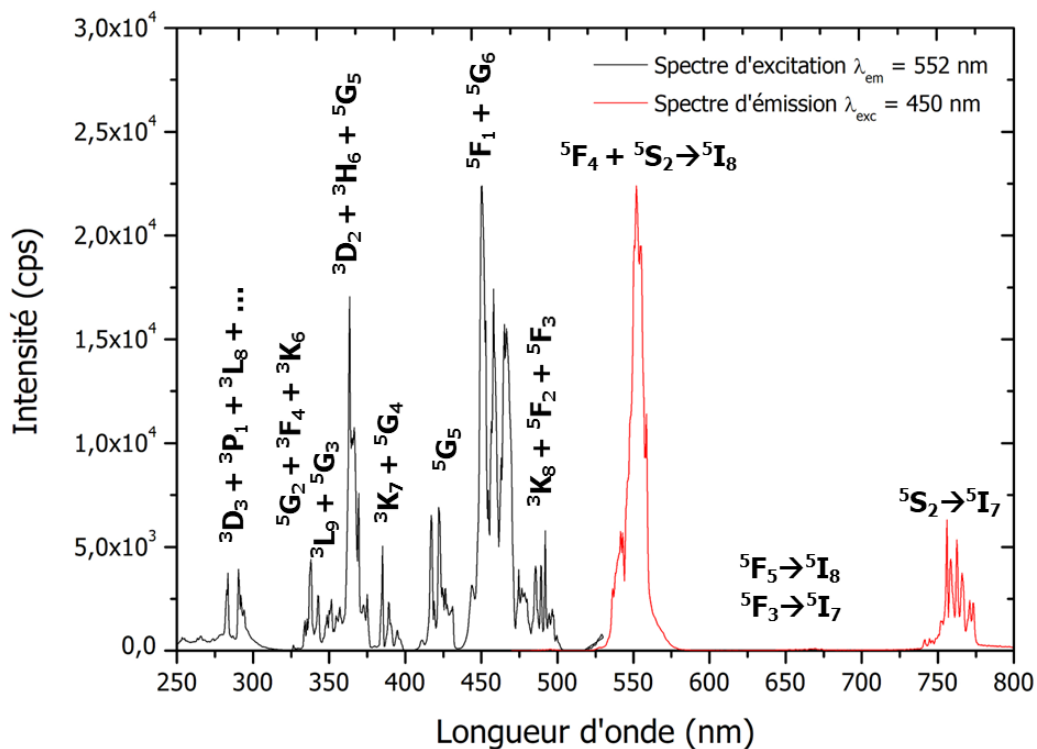


Figure 87 Spectres de photoluminescence haute résolution obtenus sur une céramique de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  dans l'UV-Vis présentant toutes les transitions électroniques possibles dans ce domaine de longueur d'onde.

Toutes les transitions répertoriées dans la littérature sont effectivement observées sur les deux spectres [171], ce qui semble indiquer que l'environnement de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  dans le  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  sous forme de céramique polycristalline n'est pas sensiblement différent de celui observé dans un monocristal.

#### IV.2.2.2. Conditions expérimentales d'acquisition des spectres dans l'IR (950-2200 nm)

Le montage expérimental utilisé dans ce domaine de longueur d'onde est en majorité identique au précédent. La source utilisée est une diode laser de puissance maximale 50 mW émettant à 450 nm de façon à augmenter la densité de photons absorbés comparativement à la lampe Xe utilisée dans l'UV-Vis. Le détecteur est un détecteur InGaAs (Arséniure de gallium et d'indium) refroidi pour le proche infra-rouge (NIR) et un photoconducteur à base de PbS (sulfure de plomb) pour le moyen infra-rouge (Mid-IR).

Les spectres des Figure 88 et Figure 89 dans le NIR et Mid-IR respectivement sont obtenus sur des plages de longueurs d'onde allant respectivement de 900 à 1300 nm et 1800 à 2200 nm. Les fentes d'entrée et de sortie sont réglées à 2 mm dans le but d'avoir assez de signal tout en conservant une bonne résolution spectrale, qui est de 12 nm/mm d'ouverture. Le pas est de 1 nm, ce qui est bien inférieur à la résolution de l'appareil, afin d'augmenter le rapport signal/bruit pour améliorer la qualité du signal. Le temps d'intégration est de 0,5 s et la puissance de la diode laser est fixée à 40 mW. Les transitions visibles sur la Figure 88, sont les transitions  ${}^5\text{F}_4+{}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_6$  à 1020 nm et  ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$  à 1200 nm.

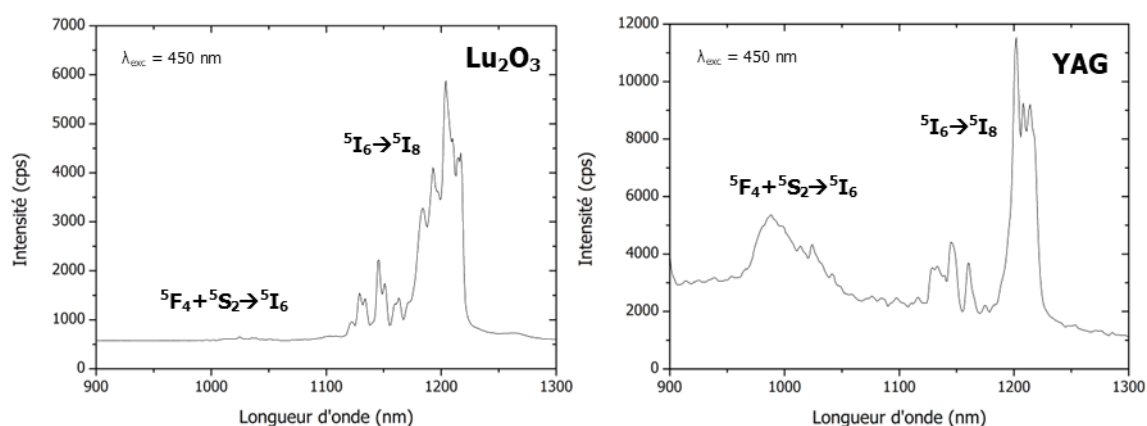


Figure 88. Spectres de photoluminescence haute résolution obtenus sur des céramiques de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  et  $\text{YAG}:\text{Ho}$  dans le NIR.

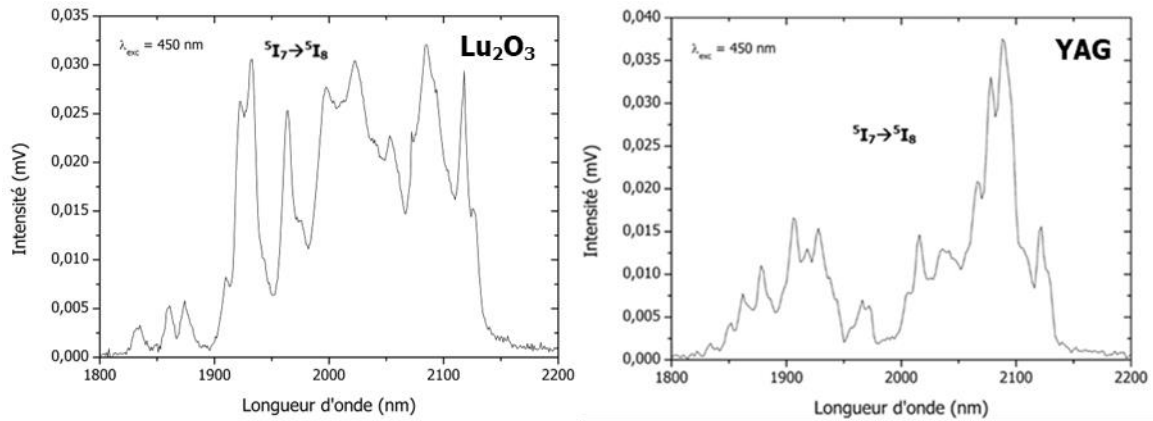


Figure 89. Spectres de photoluminescence haute résolution obtenus sur des céramiques de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  et  $\text{YAG}:\text{Ho}$  dans le Mid-IR.

Les spectres présentent l'intégralité de la transition  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  dont le pic principal correspond à l'émission laser recherchée à 2,1  $\mu\text{m}$ . Plusieurs autres pics sont visibles entre 1,84  $\mu\text{m}$  et 2,15  $\mu\text{m}$ , montrant un éclatement de Stark très important pour  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  au sein de cette transition électronique comme il sera illustré ensuite sur les spectres de transmission du prochain paragraphe.

### IV.3. Analyse par spectrophotométrie UV-Vis-IR

#### IV.3.1. Transmittance de $\text{Lu}_2\text{O}_3$

La Figure 90 compile les courbes de transmission obtenues dans le domaine de longueur d'onde 400 nm – 2500 nm pour les 4 échantillons de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  comprenant des taux de dopage en Ho compris entre 0,5% at. et 10% at.. Concernant cette matrice, la transmittance théorique obtenue à partir de l'équation 4.1 est d'environ 82% à 2  $\mu\text{m}$  (contre 85% pour le YAG). Les courbes montrent que les différentes compositions possèdent une bonne transparence, avec des valeurs supérieures à 78-80% à 2  $\mu\text{m}$  (plus de 81% pour 1%), ce qui représente 99% de  $T_{\text{max}}$  pour 1% de dopant et 97% pour les trois autres échantillons. On observe toutefois une décroissance significative de la ligne de base pour des longueurs d'onde inférieures à 1  $\mu\text{m}$ , comme observé en section III.2.4. Cette décroissance traduit des pertes dans le faisceau transmis par diffusion lumineuse et signifie que les évolutions d'intensité d'absorption relatives aux différentes bandes ne peuvent pas être directement corrélées à l'évolution du taux en ions  $\text{Ho}^{3+}$  dans ce domaine de longueur d'onde. En revanche, on distingue clairement l'évolution pour la bande à 1700-2200 nm correspondant à la transition de pompage laser  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ .

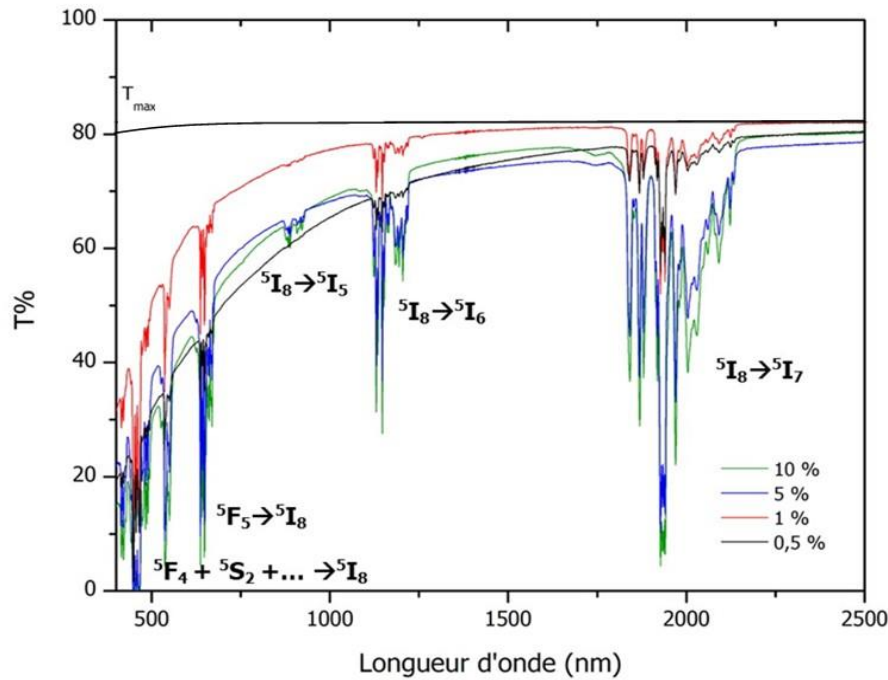


Figure 90. Courbes de transmission des échantillons  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  avec des taux de dopage compris entre 0,5%at. et 10%at. frittés par SPS (épaisseur = 1,3 mm).

### IV.3.2. Coefficient d'absorption et section efficace d'absorption

Dans ce paragraphe, le coefficient d'absorption est obtenu par traitement mathématique des mesures de transmission par spectrophotométrie Vis-IR présentées à la Figure 90. Hormis l'augmentation de l'absorption liée à la présence d'éléments diffusants (porosité), la matrice est transparente de 400 à 2500 nm. En considérant cela, il est émis l'hypothèse que la fraction d'intensité du faisceau qui n'est pas transmise (et réfléchi sur les surfaces) est absorbée par les ions  $\text{Ho}^{3+}$ . En spectrophotométrie, l'évolution du **coefficient d'absorption**  $\alpha_\lambda$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  et de l'absorbance  $A_\lambda$  est obtenue grâce à l'équation 4.3.

L'**absorbance**  $A_\lambda$ , parfois appelée **densité optique DO**, est ici obtenue à partir de la transmittance  $T_\lambda$  selon l'équation 4.4 :

$$[\text{s.u.}] \quad A_\lambda = \text{DO} = -\log(T_\lambda) \quad (4.4)$$

Les mesures de transmission ont été répétées dans la gamme d'absorption 1700-2000 nm avec une meilleure résolution de façon à déterminer le coefficient d'absorption puis la section efficace d'absorption pour la gamme de pompage des lasers  $\text{Ho}^{3+}$ .

De façon évidente, il est possible de voir sur la Figure 91 que le coefficient d'absorption augmente lorsque le dopage augmente, signifiant qu'une plus grande quantité d'énergie est

absorbée par les ions luminescents. Le zoom de la zone à 1900-1960 nm montre un maximum d'absorption entre 1925 nm et 1945 nm pour tous les dopages. Cet ensemble de pics représentera ainsi la zone de pompage optimale des céramiques pour l'émission laser à 2,1  $\mu\text{m}$ , confirmant les valeurs présentées dans le chapitre I.

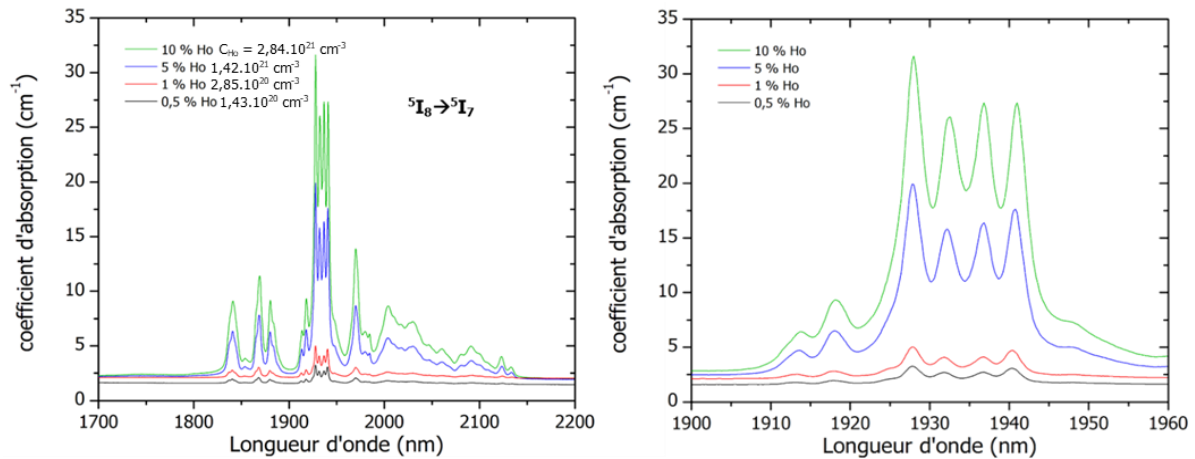


Figure 91. Spectres d'absorption IR dans la gamme de pompage de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  des échantillons de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  à différents taux de dopage.

La **section efficace d'absorption**  $\sigma_a$  représente la surface dans laquelle un photon est susceptible d'être absorbé par l'ion terre rare et ainsi d'être excité. Il s'agit d'une propriété importante dans l'élaboration de laser puisqu'elle va conditionner la capacité du milieu amplificateur à être pompé. Pour déterminer la section efficace d'absorption, il est nécessaire de connaître d'abord la **concentration volumique en ions dopant**  $C_{\text{Ho}}$  par unité de volume. Celle-ci peut être déterminée à partir de la relation 4.5 suivante :

$$[\text{cm}^{-3}] \quad C_{\text{Ho}} = \frac{\rho \cdot \% \text{at. Ho} \cdot N_A}{M_{\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}}} \quad (4.5)$$

avec  $\rho$  la masse volumique du composé dopé obtenu à partir des calculs de paramètres de maille issus des données cristallographiques (*i.e.* de DRX, annexe 3), %at. Ho la fraction atomique de  $\text{Ho}^{3+}$  dans  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $M_{\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}}$  la masse molaire du composé dopé.

La Figure 92 présente l'évolution de la concentration en ions  $\text{Ho}^{3+}$  en fonction du dopage pour les deux matrices céramiques étudiées. Le graphique montre que la concentration est deux fois plus importante pour  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  que pour le YAG à taux de dopage équivalent. Ceci conduit à un coefficient d'absorption potentiellement deux fois plus grand pour  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  que pour le YAG à un pourcentage atomique en holmium équivalent.



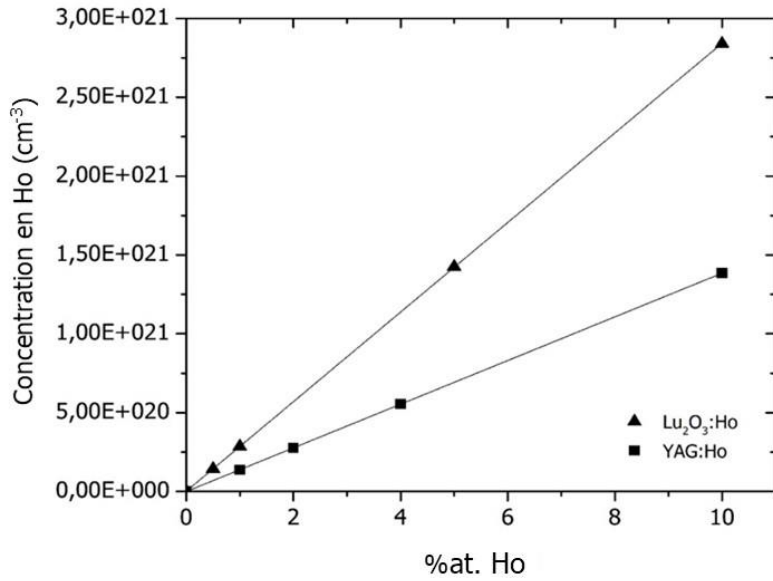


Figure 92. Concentration volumique en ions  $Ho^{3+}$  en fonction du taux de dopage pour les matrices céramiques de YAG et  $Lu_2O_3$ .

La formule 4.6 permet de calculer la section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  :

$$[\text{cm}^2] \quad \sigma_a = \frac{\alpha_\lambda}{C_{Ho}} \quad (4.6)$$

Après application de l'équation 4.6 aux courbes d'évolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, le graphique de la Figure 93 est obtenu. Ce dernier donne les sections efficaces d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différents taux de dopage des céramiques de  $Lu_2O_3$ .

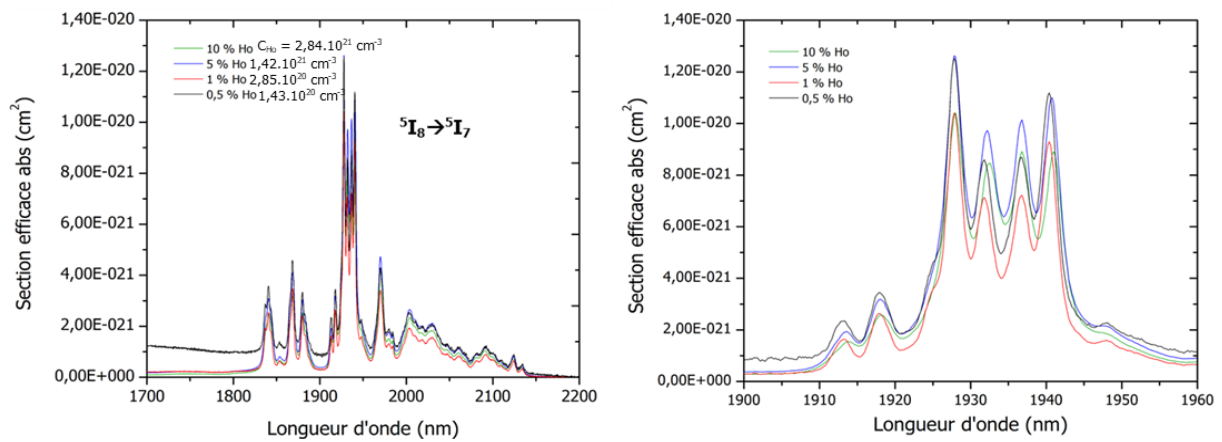


Figure 93. Sections efficaces d'absorption des céramiques de  $Lu_2O_3$  à différents taux de dopages.

Sur ce graphique, il est possible de constater que la section efficace d'absorption de  $\text{Ho}^{3+}$  dans  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  à la longueur d'onde de pompage 1928 nm est d'environ  $1.10^{-20} \text{ cm}^2$  pour 1%, 5% et 10% Ho. Ces résultats correspondent aux valeurs trouvées sur un monocristal par Koopmann *et al.* [12]. Concernant l'échantillon dopé à 0,5%at., la valeur est légèrement plus élevée, qui peut être expliquée par la transmittance plus faible (mesurée en Figure 90) et donc à une diffusion plus importante liée aux défauts résiduels. Ce phénomène de diffusion pourrait être à l'origine de l'augmentation observée vers 1700-1800 nm.

*NB : Dans la configuration expérimentale utilisée, la composante diffusion sera assimilée ici à de l'absorption par le spectrophotomètre. Pour décorréliser les deux composantes, il faudrait utiliser une sphère d'intégration qui quantifierait le signal diffusé par les céramiques.*

A titre de comparaison, les valeurs obtenues sur les échantillons de YAG:Ho réalisés dans cette étude pour des taux de dopage de 1% à 10% Ho sont regroupées autour de  $1,0.10^{-20} \text{ cm}^2$  à 1906 nm d'après la Figure 94. Il est possible d'en conclure que la section efficace est similaire dans les deux systèmes étudiés. Cette grandeur est donc intrinsèque à l'ion luminescent et ne dépend que très peu de la matrice hôte et de la quantité d'ions dopants introduite. En revanche, un écart de 22 nm est observé entre les maxima d'absorption entre les deux systèmes.

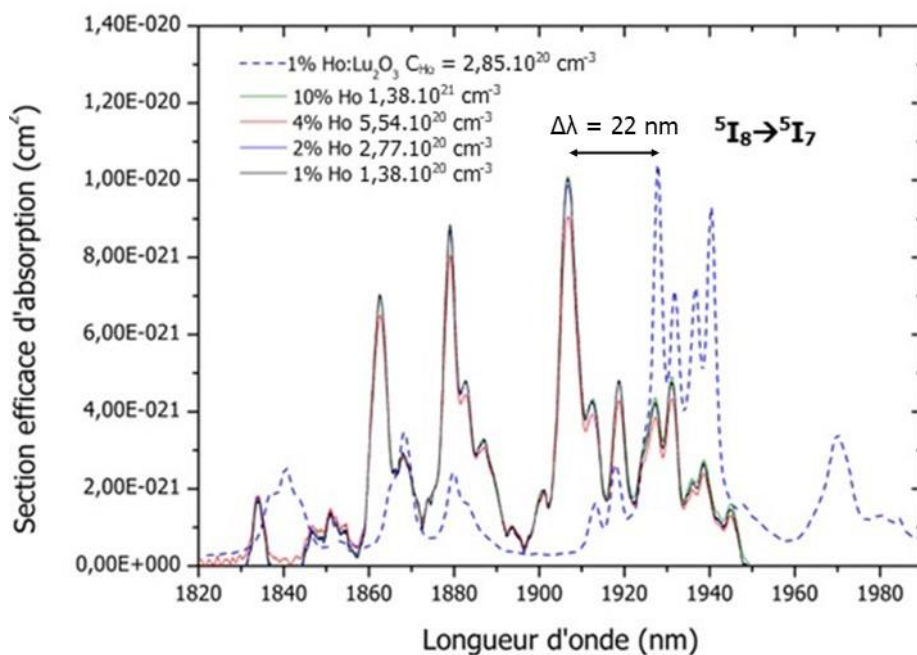


Figure 94. Section efficace d'absorption des échantillons YAG à différents taux de dopages. La courbe en pointillés représente l'équivalent  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  en  $C_{\text{Ho}}$  du YAG 2% Ho.

Afin de quantifier l'influence du taux de dopage en ions  $\text{Ho}^{3+}$  sur les propriétés de fluorescence des céramiques, des mesures par photoluminescence dans les régions d'intérêt (Visible, NIR et Mid-IR) ont été réalisées sur les échantillons de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ . Les données obtenues seront finalement comparées à des échantillons de  $\text{YAG}:\text{Ho}$  à des concentrations volumiques similaires.

## IV.4. Caractérisation par photoluminescence (PL) dans le visible et dans l'IR : Influence du dopage et comparaison avec $\text{YAG}:\text{Ho}$

### IV.4.1. Introduction sur les transferts d'énergies à forte concentration

Différentes études portant sur l'influence de la concentration en  $\text{Ho}^{3+}$  sur l'intensité de luminescence ont démontré la présence de phénomènes d'auto-extinctions causés par des mécanismes de **relaxations croisées** (*cross-relaxation*) entre deux ions  $\text{Ho}^{3+}$ . Ces relaxations sont les conséquences de transferts d'énergie ascendants (*up-conversion*) ou descendants (*down-conversion*), à forte concentration entre deux ions [172] [173]. Lors de ces transferts, les deux ions mis en jeu vont partager leur énergie pour ensuite changer de niveau électronique. Ces différents mécanismes sont illustrés en Figure 95.

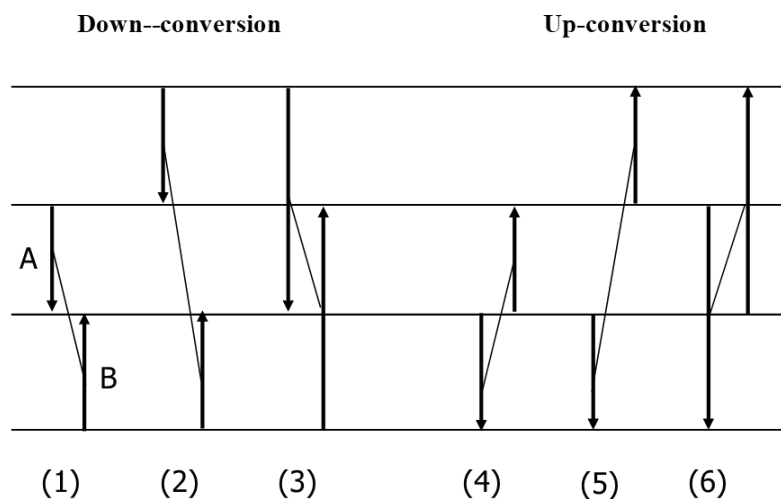


Figure 95. Mécanismes de relaxations croisées (CR) entre deux ions à fortes concentrations. Les flèches représentent les transitions électroniques se produisant durant la relaxation et les lignes de connexion symbolisent l'énergie transférée.

Dans les trois mécanismes de *down-conversion* (DC) présentés, le transfert d'énergie s'effectue toujours d'un ion d'un état excité vers un ion de l'état fondamental ( $^5\text{I}_8$  pour  $\text{Ho}^{3+}$ ). De plus, le niveau final de l'ion accepteur B est toujours inférieur ou égal au niveau initial de

l'ion donneur A. Dans le cas (1), les deux ions se retrouvent sur le même niveau énergétique. Dans le cas (2), les deux ions ne se trouvent pas sur le même état final après relaxation, car celui de l'ion donneur d'énergie est au-dessus de celui de l'ion accepteur. En revanche, dans le cas (3), l'inverse se produit avec un ion donneur dans un niveau final plus bas en énergie que celui de l'accepteur. Pour *l'up-conversion* (UC), les trois mécanismes présentent chacun un transfert avec un niveau final de l'ion B supérieur au niveau initial de l'ion A. Dans le cas (4), le niveau initial est identique. Dans le cas (5), le niveau initial de l'ion A est inférieur à celui de l'ion B. Enfin, dans le cas (6), le niveau initial de l'ion A est supérieur à celui de l'ion B. Dans les trois cas, l'ion accepteur est initialement sur un état excité et l'ion donneur se retrouve sur le niveau fondamental.

Dans le cadre des travaux de recherche menés ici et présentés dans le paragraphe suivant, la longueur d'onde d'excitation est faible et donc énergétique (450 nm). Il sera donc supposé que les transferts d'énergie, s'ils ont lieu, se feront préférentiellement par *down-conversion* (cas (1) à (3)) alors que de *l'up-conversion* sera plus probable lors d'un pompage à 1,9  $\mu\text{m}$ .

#### IV.4.2. Influence du taux de dopage en ions $\text{Ho}^{3+}$

Dans le but d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés de photoluminescence des céramiques de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ , des mesures sur des céramiques dopées de 0,5% à 10% ont été réalisées. Pour la photoluminescence dans le visible, l'étude a été réalisée sur une plage de 470 nm à 800 nm avec une longueur d'onde d'excitation de 450 nm. Les taux de dopage étudiés sont ici 1%, 5% et 10% pour  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  et 1%, 2%, 4%, 6%, 8% et 10% pour YAG:Ho. Pour la photoluminescence dans l'IR, les taux de dopage en holmium au sein des échantillons de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  varient de 0,5% à 10% tandis que celles pour des matrices de YAG sont de 1% à 10% avec deux analyses de 900 à 1300 nm pour le NIR et 1800 à 2200 nm pour le Mid-IR.

##### $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ :

Concernant  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , les transitions observées dans le visible après excitation dans le bleu sont  $^5\text{F}_3 + ^5\text{F}_2 + ^3\text{K}_8 \rightarrow ^5\text{I}_8$  à 480 nm,  $^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$  à 550 nm (la plus intense),  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  à 650 nm et  $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$  à 760 nm sur la Figure 96. Les intensités intégrées sont obtenues après intégration des zones sous les spectres complets, tracés en fonction du nombre d'onde (voir Figure 96B).

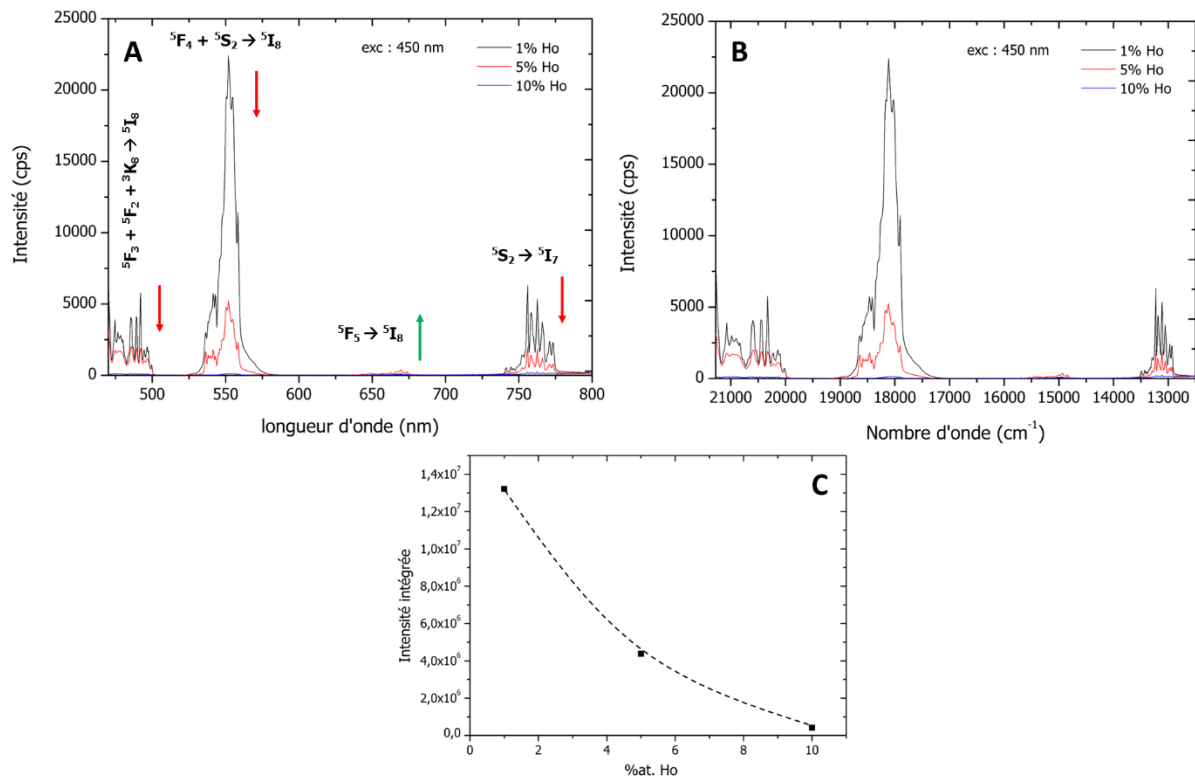


Figure 96. Spectres de photoluminescence selon A. la longueur d'onde et B. le nombre d'onde. C. Valeurs d'intensités intégrées de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  en fonction du taux de dopage Ho dans le visible. Les flèches rouges correspondent à une diminution de l'intensité lorsque le dopage augmente et les flèches vertes représentent une augmentation entre 1% et 5%.

Une diminution de l'intensité globale est observée avec l'augmentation du taux de dopage en holmium jusqu'à extinction significative du spectre pour un taux de dopage de 10%. Plus précisément, la quasi-totalité des transitions présente une baisse d'émission, symbolisée par des flèches rouges. Seule la transition à 650 nm présente une augmentation jusqu'à 5% puis une diminution au-delà (flèche verte), pouvant signifier un surpeuplement du niveau  $^5\text{F}_5$  à ce pourcentage [174].

Pour la zone dans le NIR à 1000-1300 nm (Figure 97), les deux transitions visibles sont  $^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_6$  à 1020 nm qui diminue après 1%, comme pour le visible, et  $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$  à 1200 nm. En revanche, l'évolution de l'intensité intégrée semble différer de celle obtenue dans le visible. L'émission issue du niveau énergétique  $^5\text{I}_6$  semble être renforcée jusqu'à un taux de dopage de 5%. Elle diminue ensuite jusqu'à 10%.

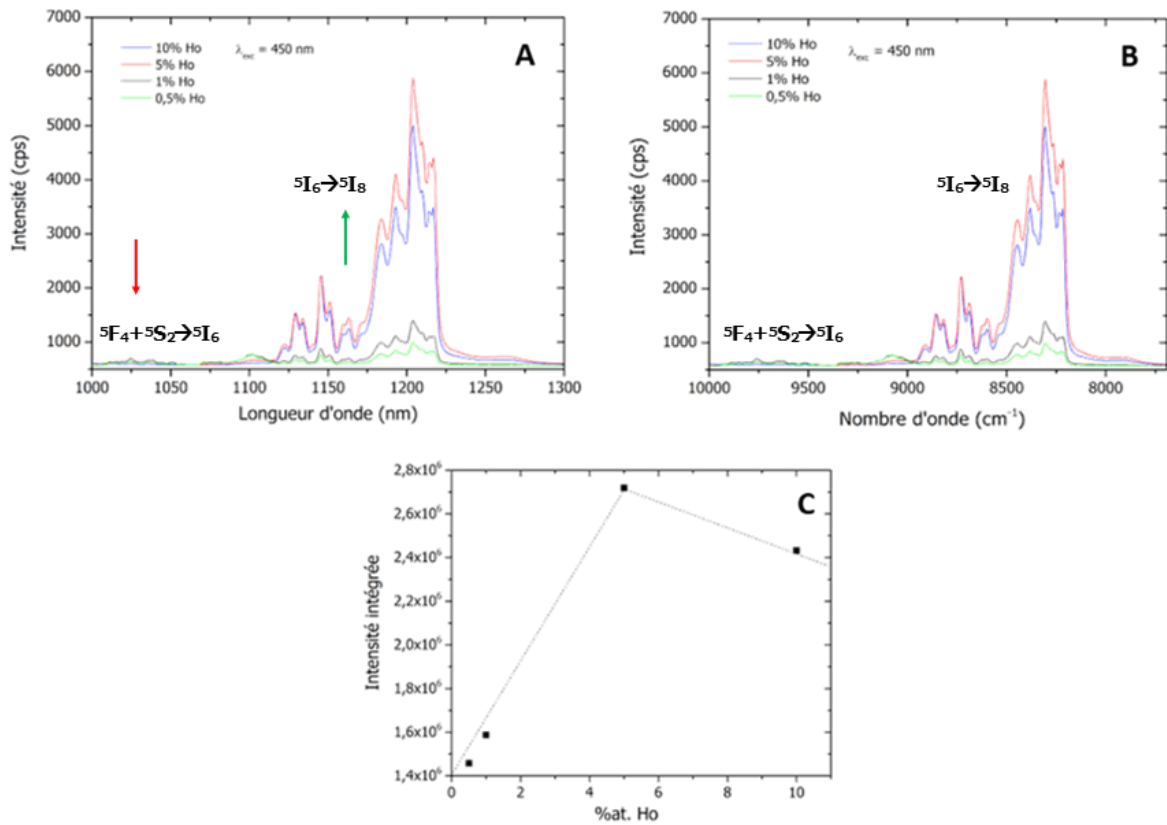


Figure 97. Spectres de photoluminescence selon A. la longueur d'onde et B. le nombre d'onde. C. Valeurs d'intensités intégrées de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  en fonction du taux de dopage Ho dans le NIR. Les flèches rouges correspondent à une diminution de l'intensité lorsque le dopage augmente et les flèches vertes représentent une augmentation entre 0,5% et 5%.

Dans le domaine de longueur d'onde 1800-2200 nm correspondant au moyen infrarouge (Figure 98), l'intégralité de la transition  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  est visible. L'évolution de l'intensité intégrée est la même que pour le NIR, avec un maximum pour 5% puis une diminution au-delà. La population du niveau  $^5\text{I}_7$  est donc favorisée.

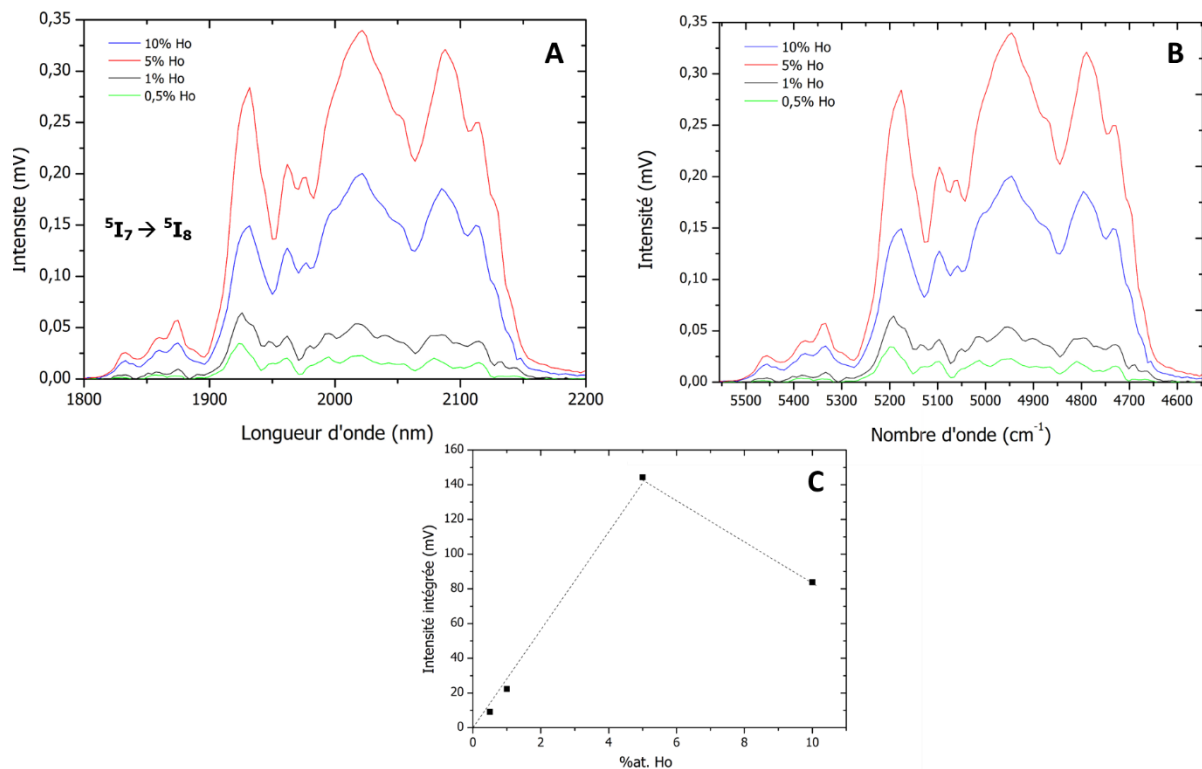


Figure 98. Spectres de photoluminescence selon A. la longueur d'onde et B. le nombre d'onde. C. Valeurs d'intensités intégrées de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  en fonction du taux de dopage Ho dans le Mid-IR.

A partir des résultats des différentes mesures par photoluminescence, une proposition de mécanisme pour  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  peut être formulée. Ce mécanisme est présenté à la Figure 99. A faible dopage ( $< 1\%$ ), et après excitation selon la transition à  $450\text{ nm } ^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$ , une cascade de transitions se produit. Dans un premier temps, une transition  $^5\text{F}_3 + ^5\text{F}_2 + ^3\text{K}_8 \rightarrow ^5\text{I}_8$  à  $480\text{ nm}$  intervient ainsi qu'une transition non radiative  $^5\text{G}_6 \rightarrow ^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2$ . A partir de ce niveau électronique, deux émissions optiques se produisent à  $550\text{ nm}$  et  $750\text{ nm}$  correspondant respectivement aux transitions  $^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$  et  $^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$  puis dans un second temps  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ . A partir du niveau  $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2$  une seconde transition  $^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_6$  à  $1020\text{ nm}$  ainsi qu'une transition non radiative  $^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{F}_5$  sont observables. Puis, à partir du niveau électronique  $^5\text{F}_5$ , une émission est observée à  $650\text{ nm}$ , reliée à la transition  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ . Lorsque le dopage augmente, du fait de l'augmentation de la concentration volumique en ions  $\text{Ho}^{3+}$  dans la matrice, des interactions de relaxation croisée  $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$  sont de plus en plus favorisées. Ces interactions vont avoir pour effet de surpeupler le niveau  $^5\text{I}_7$  et  $^5\text{F}_5$  selon les transitions  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$  ou  $^5\text{F}_3 + ^5\text{F}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$  d'un premier ion  $\text{Ho}^{3+}$  et  $^5\text{F}_3 + ^5\text{F}_2 \rightarrow ^5\text{F}_5$  ou  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$  d'un second. Ainsi, l'intensité de la transition  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  augmente au détriment des transitions dans le visible jusqu'à  $5\%$  en ions  $\text{Ho}^{3+}$ . Enfin, une dernière relaxation a lieu qui induit le surpeuplement du niveau  $^5\text{I}_6$

selon les transitions  ${}^5F_4 + {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_6$  et  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$ . Ici, la transition dans le NIR  ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$  à 1200  $\mu\text{m}$  est favorisée.

Au-delà de 5%, le phénomène d’extinction de la fluorescence par concentration est observé pour toutes les transitions. Pour la concentration testée la plus élevée, à savoir 10% ( $2,84 \cdot 10^{21}$  ions. $\text{cm}^{-3}$ ), l’intensité est réduite de 40% par rapport à 5% Ho ( $1,42 \cdot 10^{21}$  ions. $\text{cm}^{-3}$ ) dans le Mid-IR.

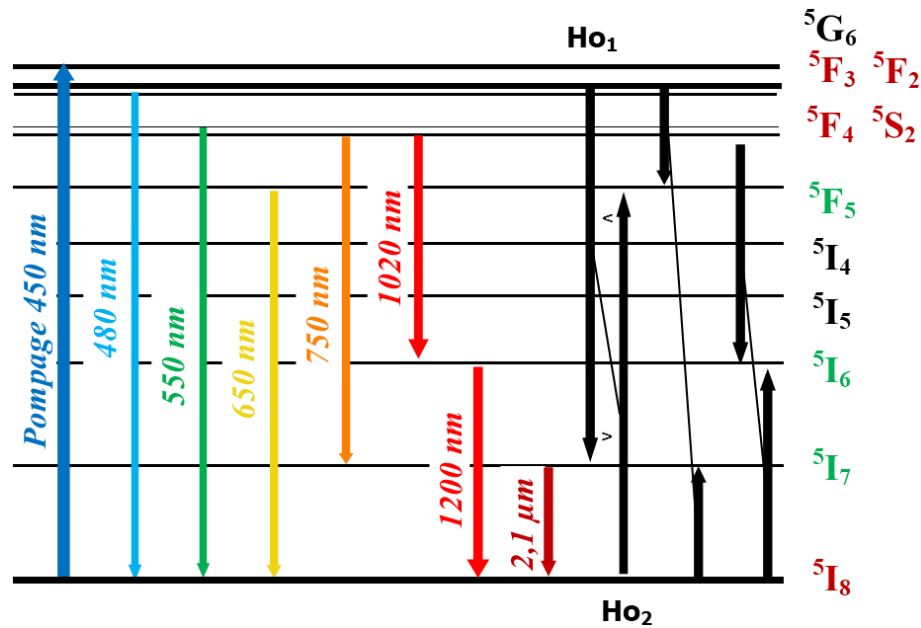


Figure 99. Mécanisme de photoluminescence proposé après excitation à 450 nm de céramiques de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ . Les relaxations croisées symbolisées par les flèches noires sont favorisées par l’augmentation du dopage en  $\text{Ho}^{3+}$ .

### YAG:Ho :

Pour la matrice YAG, les transitions qui se produisent dans le domaine du visible après excitation à 450 nm sont assez similaires à  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , à savoir  ${}^5F_3 + {}^5F_2 + {}^3K_8 \rightarrow {}^5I_8$  à 480 nm  ${}^5F_4 + {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$  à 550 nm (la plus intense),  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$  à 650 nm et  ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_7$  à 760 nm (Figure 100). Contrairement à  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , l’intensité intégrée augmente jusqu’à 6%, puis ralentit jusqu’à 10%. La transition visible aux environs de 700 nm n’est pas référencée et correspond donc à une transition parasite qui peut être causée par des impuretés dans les échantillons, notamment dans le cas d’une réoxydation incomplète, se traduisant par des restes de lacunes d’oxygènes formées par l’atmosphère réductrice du vide lors du frittage réactif.



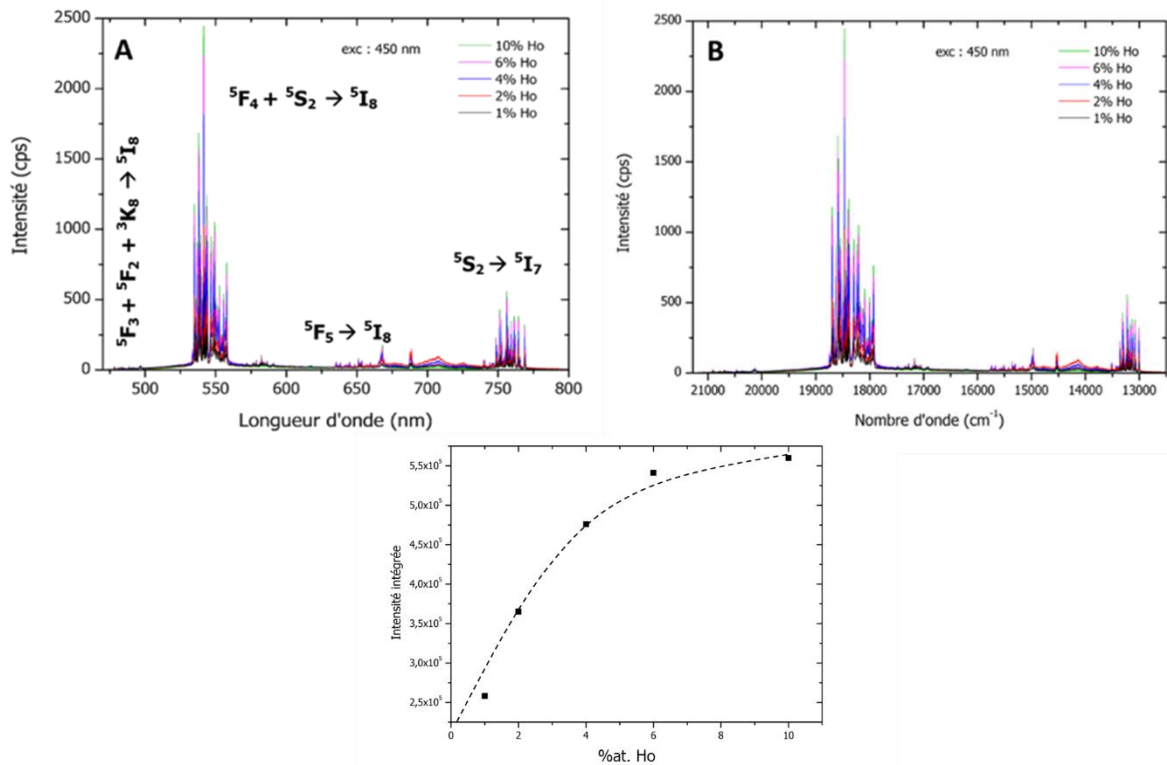


Figure 100. Spectres de photoluminescence selon A. la longueur d'onde et B. le nombre d'onde. C. Valeurs d'intensités intégrées du YAG en fonction du taux de dopage Ho dans le visible.

Dans la zone du NIR (Figure 101), les deux transitions à 1020 nm et 1200 nm sont présentes, correspondant aux transitions  ${}^5F_4 + {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_6$  à 1020 nm et  ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$  à 1200 nm. De même que pour le visible, l'intensité intégrée des deux transitions augmente pour atteindre un maximum qui semble constituer un plateau à 10% en  $\text{Ho}^{3+}$ .

Dans la zone 1800-2200 nm du Mid-IR (Figure 102), l'ensemble de la transition  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  est visible. L'évolution de l'intensité intégrée est assez similaire de celle obtenue dans le visible, à savoir une augmentation importante jusqu'à 2% puis moins rapide au-delà de cette valeur.

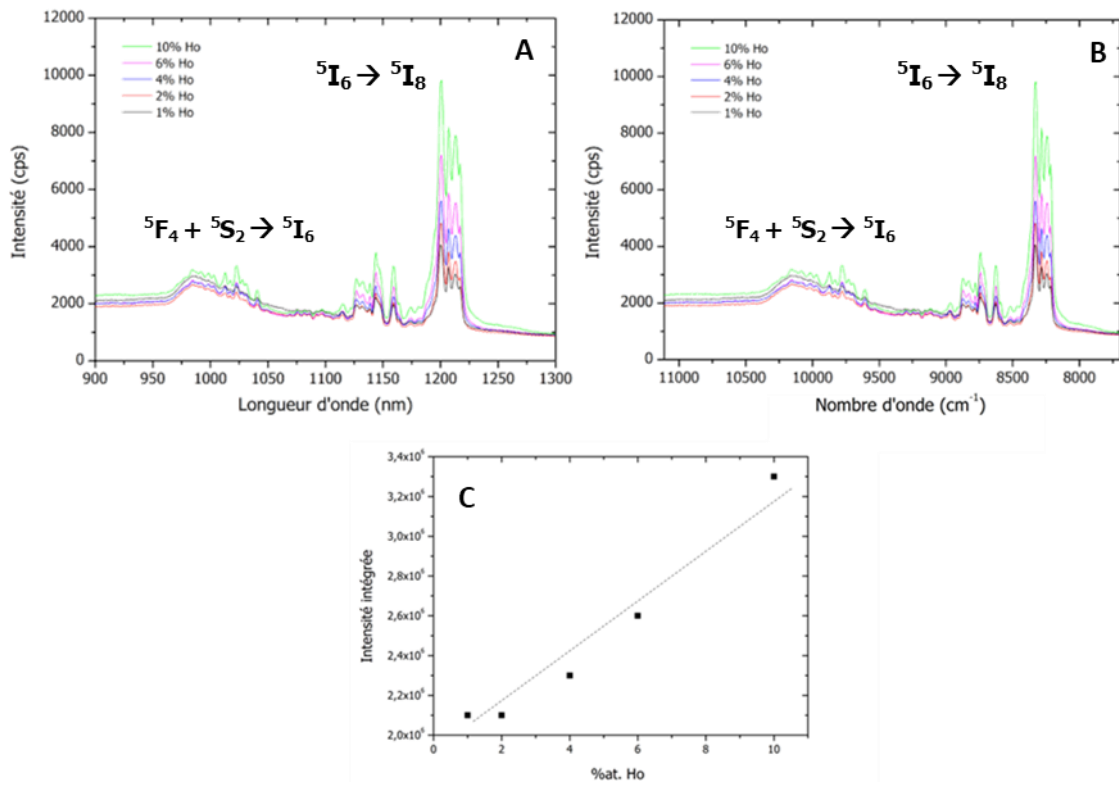


Figure 101. Spectres de photoluminescence selon A. la longueur d'onde et B. le nombre d'onde. C. Valeurs d'intensités intégrées du YAG en fonction du taux de dopage Ho dans le NIR.

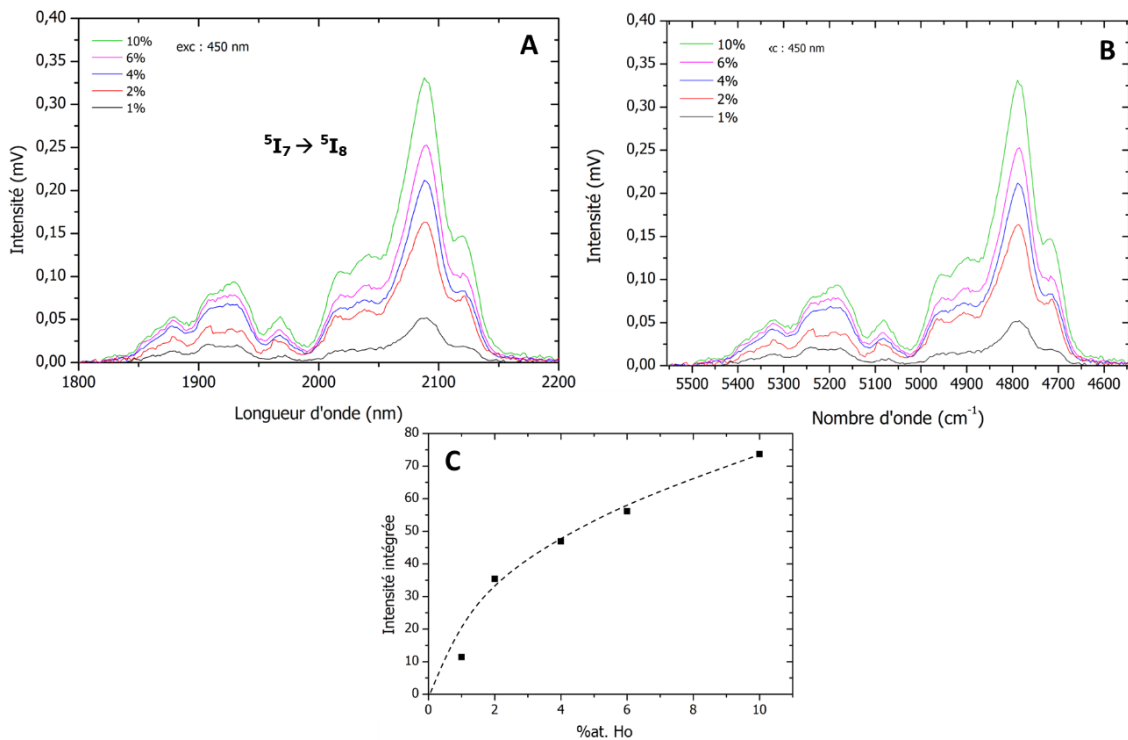


Figure 102. Spectres de photoluminescence selon A. la longueur d'onde et B. le nombre d'onde. C. Valeurs d'intensités intégrées du YAG en fonction du taux de dopage Ho dans le Mid-IR.

Finalement, par analogie avec  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , une proposition de mécanisme est illustrée à la Figure 103. Dans le cas du YAG, et contrairement à  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , ce schéma énergétique partiel ne présente pas de phénomène de relaxation croisée pour les taux en  $\text{Ho}^{3+}$  étudiés. De plus, contrairement à  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , l'intensité globale augmente lorsque le dopage en  $\text{Ho}^{3+}$  augmente également.

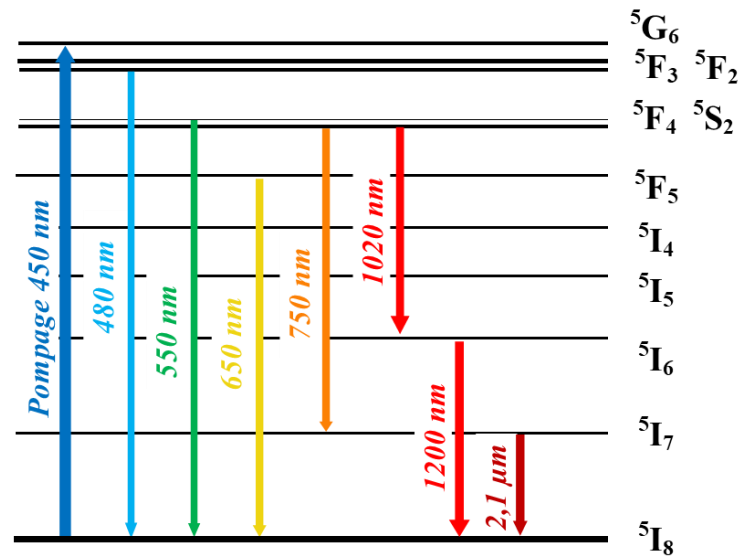


Figure 103. Mécanisme de photoluminescence proposé après excitation à 450 nm de céramiques de YAG:Ho.

Par ailleurs, en vue d'une application laser dans le moyen-IR, la Figure 104 montre que l'intensité maximale correspondant à la longueur d'onde d'émission à 2  $\mu\text{m}$  est similaire pour les deux matrices à une concentration  $C_{\text{Ho}}$  donnée. Ce point constitue un certain avantage car ces deux familles de céramiques pourraient être utilisées dans un système laser similaire, seule une source de pompage accordable serait nécessaire pour ajuster la longueur d'onde de pompage optimale autour de 1920 nm comme évoqué à la Figure 94.

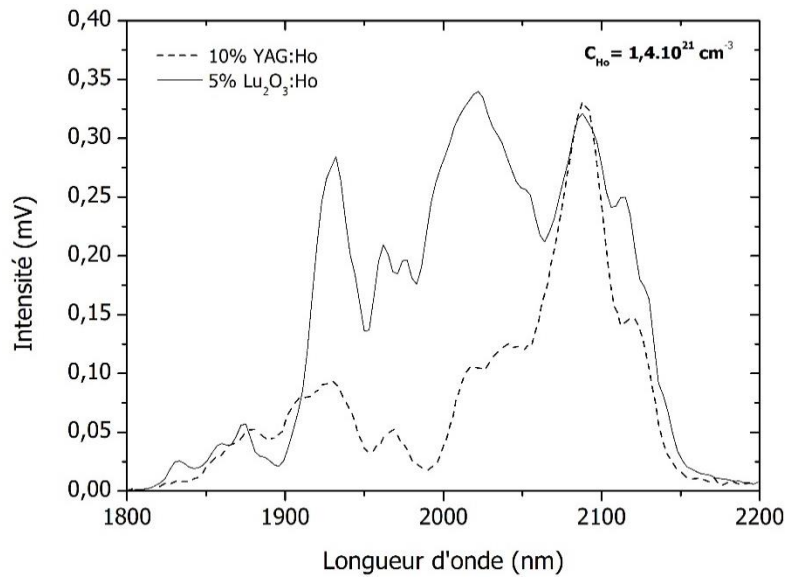


Figure 104. Comparaison des intensités obtenues sur les deux matrices à  $C_{Ho} = 1,4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration volumique en ions  $\text{Ho}^{3+}$   $C_{Ho}$  (*i.e.* du taux de dopage) sur l'élargissement spectral de fluorescence de la transition  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ , un calcul de la **largeur spectrale effective**  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  a été effectué à partir de l'équation 4.7 [175]:

$$[\text{nm}] \quad \Delta\lambda_{\text{eff}} = \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{I_{\text{max}}} \quad (4.7)$$

Cette largeur spectrale est directement liée à l'éclatement du champ cristallin de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  dans la matrice considérée. Ainsi, il a été vu que la matrice  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  possède un éclatement de Stark plus important sur les niveaux  ${}^5I_7$  et  ${}^5I_8$  que le YAG. Ceci semble être confirmé par la Figure 105 qui démontre une largeur spectrale effective pour  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  deux fois plus importante que pour le YAG pour tous les taux de dopage étudiés, confirmant l'éclatement plus conséquent observé en Figure 94 du paragraphe IV.3.2. De plus, le taux de dopage en ions  $\text{Ho}^{3+}$  ne semble pas avoir d'effet prépondérant sur cette grandeur dans les deux matrices, même si une légère augmentation est visible entre 0,5% et 1% dans  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ .

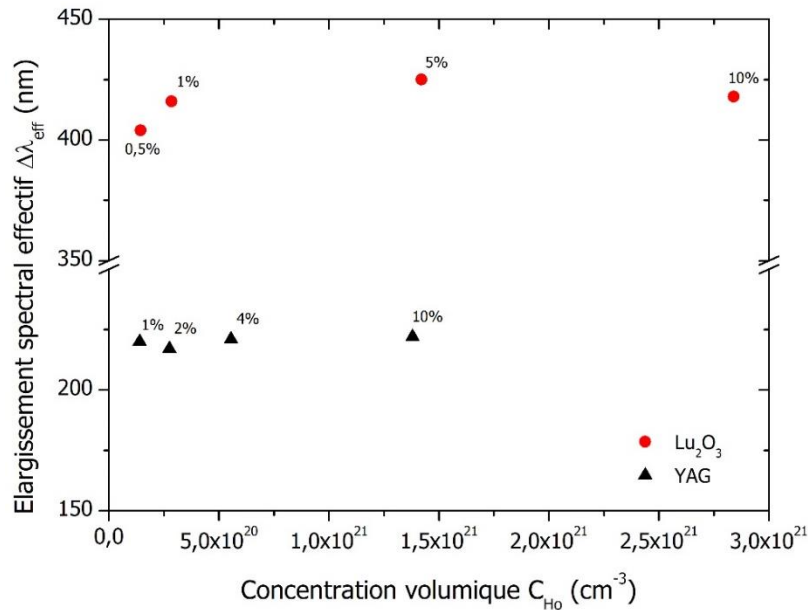


Figure 105. Elargissement spectrale de la transition  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  en fonction de la concentration volumique en ions  $Ho^{3+}$ .

Pour conclure sur ces analyses par photoluminescence, il faut prendre en considération que tous les spectres ont été obtenus pour une longueur d'onde d'excitation de 450 nm. Pour une excitation à 1,9  $\mu m$ , correspondant à la longueur d'onde de pompage effective de l'état excité  ${}^5I_7$  dans une cavité laser, les mécanismes de transitions électroniques peuvent être sensiblement différents (présence d'*up-conversion* Mid-IR  $\rightarrow$  NIR/Visible [172]), en fonction de la puissance de la pompe. Cette étude doit donc être reproduite dans les conditions de fonctionnement de la cavité laser par des mesures de gain.

Il est aussi très important de souligner que la photoluminescence ne fournit que la composante spectrale de la fluorescence. Elle ne donne en aucun cas de données sur la composante temporelle, à savoir le temps de vie du signal. Pour cela, des mesures de durée de vie du phénomène de fluorescence devraient être réalisées sur les différentes compositions à 2,1  $\mu m$ .

## IV.5. Durée de vie de fluorescence dans le Mid-IR

La durée de vie de fluorescence est un paramètre important pour un milieu amplificateur laser. Elle permet de donner une valeur temporelle absolue de l'intensité émise par le système, quand la spectroscopie par photoluminescence donne une valeur moyennée sur un intervalle de temps de comptage. Si seules les données spectroscopiques sont utilisées, il est impossible de

conclure quant à la durée de cette émission à forte intensité. C'est pourquoi la mesure de durée de vie est nécessaire pour compléter les données précédemment obtenues.

La valeur de la **durée de vie de fluorescence**  $\tau$  d'une émission optique considérée est définie par l'équation 4.8 :

$$[\mu\text{s/ms}] \quad \tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (4.8)$$

avec  $k_r$  la constante de décroissance radiative (fluorescence) et  $k_{nr}$  la constante de décroissance non-radiative. Pour l'ion  $\text{Ho}^{3+}$ , le terme  $k_{nr}$  est négligeable pour le niveau  $^5\text{I}_7$  car très faible [176].

A partir de la valeur de durée de vie obtenue et de l'équation 4.9, il est possible de remonter à la loi de **décroissance de la fluorescence** (*fluorescence decay*), qui exprime la valeur d'intensité  $I$  à un instant  $t$  à partir d'une intensité  $I_0$  à  $t = 0$  :

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (4.9)$$

Weber introduit dans ses travaux de recherche la possibilité de calculer la valeur de **durée de vie estimée**  $\tau_{\text{rad}}$  d'une transition à partir de l'équation 4.10 [177] :

$$[\mu\text{s}^{-1}/\text{ms}^{-1}] \quad \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = A = \left(\frac{g_f}{g_i}\right) \frac{8\pi n_\lambda^2}{C_{\text{Ho}} \lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (4.10)$$

avec  $A$  la probabilité d'émission spontanée de la transition considérée,  $g_i$  et  $g_f$  les dégénérescences (nombre de niveaux de Stark ou sous-niveaux électroniques) des niveaux initial  $i$  et final  $f$  (pour  $\text{Ho}^{3+}$  il est de 15 pour  $^5\text{I}_7$  et 17 pour  $^5\text{I}_8$ ),  $n_\lambda^2$  l'indice de réfraction à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $C_{\text{Ho}}$  la concentration volumique en ions  $\text{Ho}^{3+}$  et  $\alpha(\lambda)$  le coefficient d'absorption à la longueur d'onde  $\lambda$ . Par exemple, la durée de vie estimée obtenue pour la transition  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  à 2,1  $\mu\text{m}$  d'un échantillon transparent de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  1% est d'environ 15-18 ms. Cette équation permet seulement une estimation car elle ne prend pas en compte les différentes interactions à forts dopages entre les ions  $\text{Ho}^{3+}$ .

Il est régulièrement observé dans les milieux actifs que l'intensité et la durée de vie diminuent au-delà de 1%at. pour de nombreuses terres rares. Dans le cas de Nd<sup>3+</sup>, un dopage supérieur à 1% suffit pour observer une chute de la durée de vie, notamment dans le Nd:YAG où la valeur passe de 220 μs à 1% à 160 μs pour 2% et enfin 25 μs à 8,2% d'après Shoji *et al.* [178].

La maille de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étant plus dense en ions Ho<sup>3+</sup>, des recouvrements de sections efficaces peuvent avoir lieu au sein de la structure pour des concentration plus basse que le YAG, conduisant à un phénomène d'extinction par concentration (*concentration quenching*), qui se caractérise par une baisse brutale du signal laser causée par des interactions dipôle-dipôle entre les ions Ho<sup>3+</sup> [179]. Cette interaction est inversement proportionnelle à la puissance six de la distance entre les ions R, et donc au carré de la concentration volumique C<sub>Ho</sub>. Pour des matrice de structure cubique comme Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la distance moyenne R entre deux ions Ho<sup>3+</sup> peut être estimée par la formule 4.11 en fonction de la concentration volumique en ions [180] :

$$[\text{nm}] \quad R = \frac{0,62}{C_{\text{Ho}}^{1/3}} \quad (4.11)$$

Les valeurs obtenues sont de 1,18 nm, 0,94 nm, 0,55 nm et 0,44 nm pour 0,5%, 1%, 5% et 10% respectivement. A titre de comparaison, pour la YAG avec un taux de dopage de 1%, équivalent au dopage 0,5% pour Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la distance R est d'environ 1,9 nm, soit 60% de plus [181]. De ce fait, les interactions entre les ions augmenteront plus rapidement pour Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui signifie que l'extinction par la concentration se produira pour un dopage plus faible que le YAG.

Cependant, pour des transitions électroniques particulières où l'absorption et l'émission seraient concomitantes, un phénomène d'augmentation de la durée de vie peut être observé pour des taux de dopage supérieurs à 1% en holmium. Ce phénomène, causé par de la **réabsorption de photons émis** (*radiation trapping*), est présent pour la transition <sup>5</sup>I<sub>7</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> à 2,1 μm. Auzel *et al.* ont mis en évidence dans des fibres de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ho une augmentation de la durée de vie entre 0,5% et 5% de 27% [182]. Au-delà de ce dopage, une chute drastique est observée à cause du phénomène de *concentration quenching*, bien plus rapide dans ces cas-là (Figure 106). Enfin, il est à préciser qu'une répartition inhomogène des ions dopants dans le matériau accentuera ce phénomène [183]. Les effets de l'éclatement par le champ cristallin des niveaux électroniques

impliqués se traduisent, par une modification de la séparation spectrale des différentes composantes de Stark associées à la transition  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ .

Si ce phénomène devait être mis en évidence expérimentalement au sein des céramiques élaborées dans ces travaux, il deviendrait possible de justifier l'effet favorable d'une augmentation de l'intensité de fluorescence avec le dopage dans les céramiques de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  jusqu'à 5%, suivi d'une extinction au-delà de ce pourcentage.

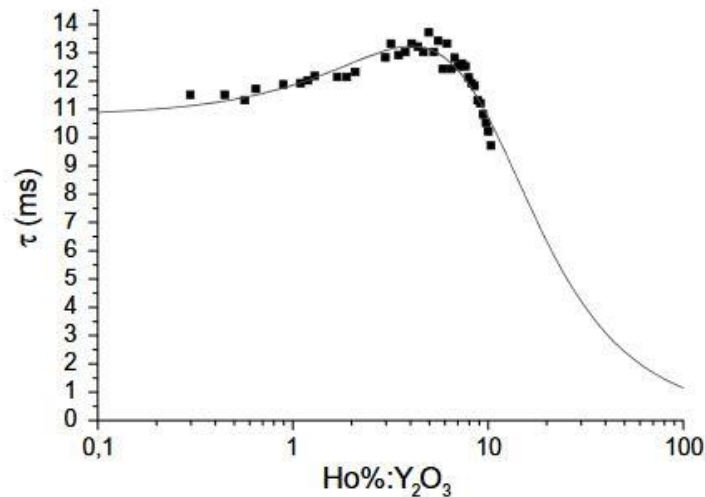


Figure 106. Evolution de la durée de vie de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  à différentes concentrations d'après [182].

Ces mesures de la durée de vie en fonction du taux de dopage ainsi que de la matrice utilisée n'ont pas pu être menées lors de cette étude et seront donc menées ultérieurement.

Après avoir mené à bien l'étude spectroscopique, des mesures de gains laser ont été réalisées sur des céramiques de  $\text{YAG}:\text{Ho}$  afin de quantifier l'amplification obtenue après pompage par un laser fibré  $\text{YAG}:\text{Tm}$  accordable.

## IV.6. Mesures de gain laser des céramiques $\text{YAG}:\text{Ho}$

Le **gain laser G** est une grandeur permettant d'évaluer l'amplification des céramiques testées. Il est défini par le rapport entre la puissance de sortie obtenue  $P_s$  et la puissance absorbée par l'échantillon  $P_a$ . Cette dernière est obtenue par différence entre la puissance de pompe  $P_{\text{pompe}}$  et la puissance transmise  $P_T$ .

Le montage expérimentale en Figure 107 est utilisé pour calculer le gain laser. La pompe utilisée est un laser fibré  $\text{YAG}:\text{Tm}$  accordable sur 1,9-2,0  $\mu\text{m}$ . Un wattmètre est placé en sortie pour mesurer la puissance de pompe émise ( $P_{\text{pompe}}$ ). Ensuite, la puissance de la partie du faisceau



transmise est obtenue par un deuxième wattmètre en sortie de l'échantillon analysé ( $P_T$ ). Le *seeder* est un second laser, ici YAG:Tm/Ho accordable 2-2,1  $\mu\text{m}$ , qui permet d'induire l'émission stimulée du milieu amplificateur après inversion de population. Pour cela, la longueur d'onde du *seeder* doit être identique à la longueur d'onde après amplification. Puis, un troisième wattmètre va venir mesurer la puissance de l'émission stimulée obtenue ( $P_S$ ).

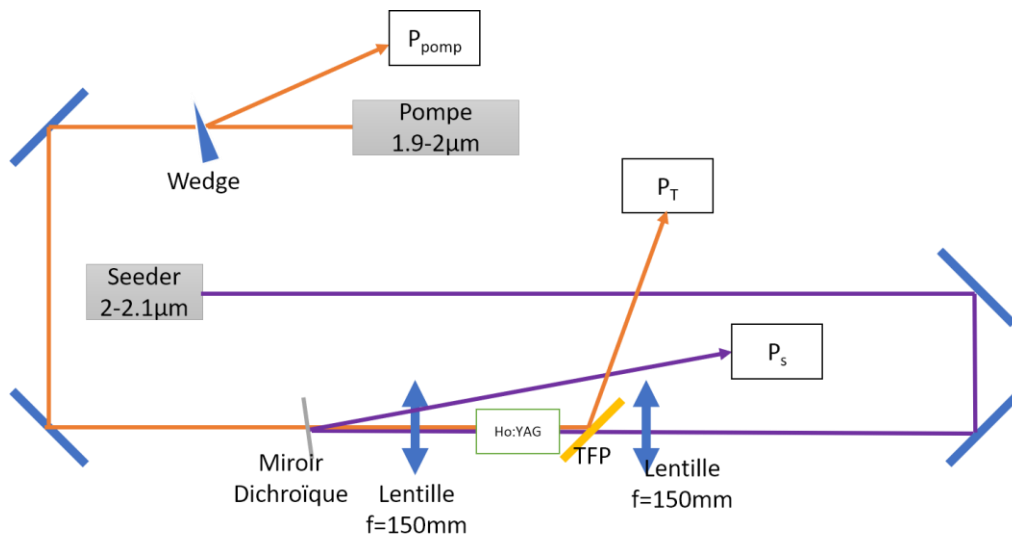


Figure 107. Schéma du montage expérimental de mesures de gain laser effectuées sur les échantillons de YAG:Ho.

L'expérimentation est menée sur des barreaux sans traitement anti-reflets de YAG dopés 1%, 2% et 4% en ions  $\text{Ho}^{3+}$ , orientés à l'angle de Brewster (environ  $60^\circ$ ) pour éliminer la composante réflexion. Les courbes de gain en fonction du courant de pompe sont présentées sur la Figure 108. Le gain est exprimé en dB/mm par multiplication d'un facteur 10 au  $\log(P_S/P_a)$ , puis division par la longueur géométrique de l'échantillon. Tout d'abord, un gain est mesuré à partir d'un courant de pompe supérieur à 2 A, correspondant au seuil d'émission laser. Ensuite, une évolution similaire est obtenue pour les trois échantillons jusqu'à 3,8 A, avec une augmentation légèrement plus marquée pour 4%. Cependant, au-delà de cette intensité, une forte baisse est visible sur ce même échantillon. Ce résultat peut s'expliquer par un échauffement prononcé de la céramique. Cet échauffement pourrait être dû à une absorption parasite par des défauts structuraux (lacunes, impuretés, etc.) ou au phénomène d'*up-conversion* accentué par le taux de dopage élevé de la céramique.

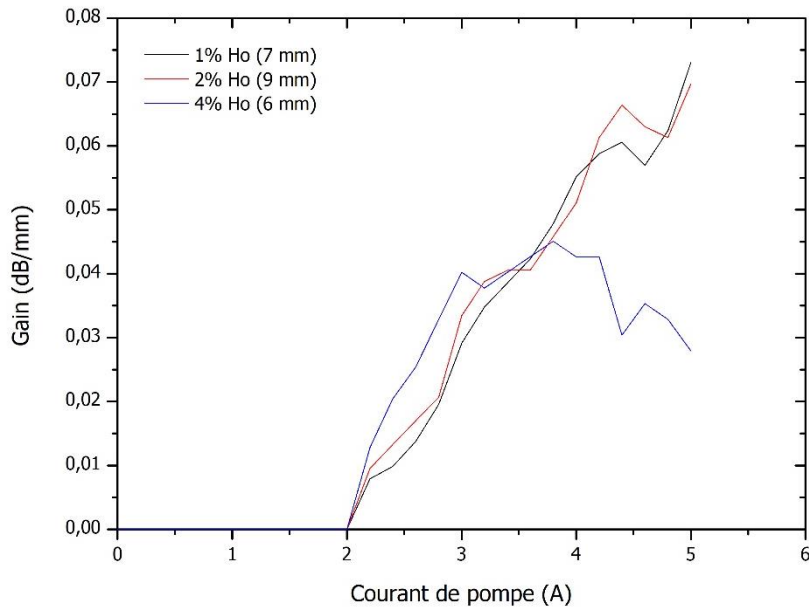


Figure 108. Evolution du gain normalisé par l'épaisseur en fonction du courant de pompe.

La seconde hypothèse est préférée pour deux raisons. Tout d'abord, la transmittance obtenue sur cet échantillon est de 84% à  $1,9 \mu\text{m}$ , démontrant une proportion de défauts résiduels très faible tout comme les deux premiers échantillons, pour lesquels ce phénomène n'est pas observé. Aussi, les transitions d'*up-conversion* génèrent beaucoup de chaleur, à plus forte raison pour de plus fortes puissance de pompe. Cette chaleur, si elle reste concentrée dans l'échantillon, va créer des phénomènes optiques (lentille thermique) qui vont venir diminuer la puissance émise. Au final, la puissance absorbée ne pourra plus compenser la perte, causant ainsi une diminution du gain. La chaleur accumulée peut être telle que le stress thermique causé par la dilatation aux points chauds cause une rupture du matériau tel qu'illustré à la Figure 109.

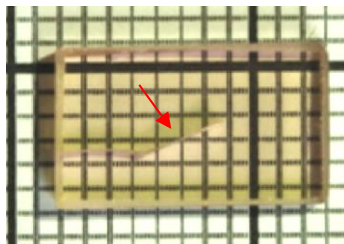


Figure 109. Eclatement causé par le stress thermique à 30 W sur une céramique dopée 4% en  $\text{Ho}^{3+}$ .

Ainsi, ces premiers résultats montrent qu'il est possible d'obtenir un gain optique significatif à une longueur d'onde de  $2,1 \mu\text{m}$ , ce qui est très encourageant pour la poursuite de ces travaux. Par ailleurs, le gain obtenu est similaire pour les trois taux de dopage étudiés (Figure 108), ce qui indique que ce taux pourra être encore optimisé en fonction du dispositif laser concerné, de sa puissance, de sa dynamique, etc.

Pour améliorer le gain laser, plusieurs pistes sont envisagées. Dans un premier temps, des ajustements au niveau du montage expérimental permettraient une meilleure stabilité des deux sources lasers, notamment en les refroidissant avec des *chillers*. Ensuite, des optimisations sur la préparation des échantillons sont nécessaires. Des traitements anti-reflets ainsi qu'un meilleur parallélisme des deux faces ou encore un polissage optique permettraient de limiter les composantes parasites telles que la réflexion de Fresnel et la diffusion de la lumière.

## Conclusion générale et perspectives

---

Durant ces travaux de recherche, une nouvelle composition de céramique transparente à base de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  dopé à l'holmium émettant dans le moyen-infrarouge a été étudiée. Ce nouveau matériau vise des applications lasers pour des utilisations variées comme le médical ou la détection de gaz atmosphériques. Grâce à ses bonnes propriétés thermomécaniques, il devrait offrir des opportunités d'utilisations nécessitant de fortes puissances crêtes. Ces travaux de thèse ont porté sur l'étude des différentes étapes de l'élaboration de ces céramiques, depuis la synthèse des poudres jusqu'aux traitements thermiques visant à densifier totalement le matériau afin d'obtenir sa transparence.

Un premier volet détaillé dans le chapitre 2 a visé à produire des nanopoudres de granulométrie et de composition chimique contrôlées. La voie privilégiée, la co-précipitation, présente les avantages d'une mise en œuvre aisée ainsi qu'un protocole expérimental robuste permettant d'assurer la reproductibilité des caractéristiques des poudres synthétisées. Avec ce procédé, des poudres de compositions variées (taux de dopage  $\text{Ho}^{3+}$ , co-dopage  $\text{TR}^{3+}$ ), de granulométrie fine et de haute pureté chimique ont été obtenues. Cette étude a montré notamment que la taille des particules de poudre est significativement réduite lorsque le rayon ionique de co-dopant augmente. De manière à évaluer leur aptitude au frittage, une étude dilatométrique lors de leur frittage naturel sous vide ou par SPS a été menée et a montré une nette influence du co-dopage en  $\text{TR}^{3+}$ . En particulier, les poudres les plus fines (*i.e.* avec un dopage avec  $\text{Y}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$ ) présentent une forte réactivité au frittage mais sont aussi liées à une microstructure inhomogène altérant la transparence des céramiques avec ces compositions. Ce résultat a été attribué à un mauvais réarrangement des particules de poudre lors de leur mise en forme, qui induit une large distribution en taille de pores, néfaste à leur élimination lors du frittage. A l'inverse, les échantillons contenant des ions plus petits (*i.e.*  $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{Sc}^{3+}$ ) présentent une réactivité au frittage un peu moindre, mais l'aptitude à la mise en forme des poudres de cette composition étant bien meilleure, les échantillons frittés présentent une microstructure homogène et une transparence acceptable pour l'application visée.

Un troisième chapitre a visé à préciser les mécanismes de densification durant le frittage SPS des poudres de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  synthétisées à l'issue du chapitre 1. Deux modèles ont été confrontés. Un premier modèle de densification utilise une description continue du frittage et se base sur l'évolution de la contrainte effective perçue, liée à la densité relative instantanée de l'échantillon (*i.e.* de la microstructure). Un second modèle de densification se place à une

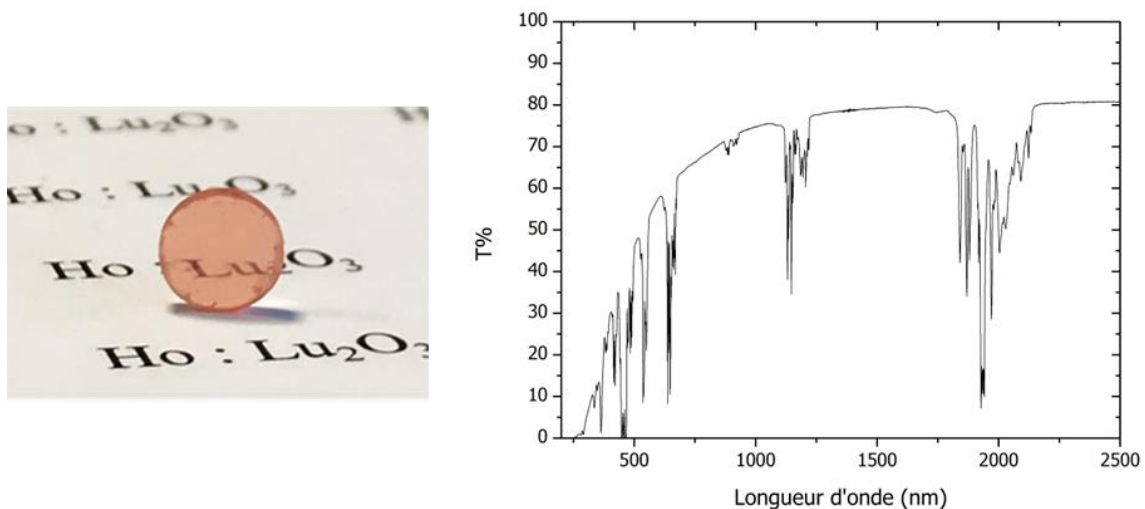
microstructure donnée pour la détermination du mécanisme contrôlant la densification. De nombreux essais SPS ont permis de mettre en évidence des différences significatives entre ces deux modèles, en particulier aux premiers instant du frittage. En s'appuyant sur des observations par microscopie électronique qui montrent la présence de grains fragmentés au stade initial du frittage, dont l'origine a été attribuée à une contrainte effective très élevée et supérieure à la contrainte de rupture en compression de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , il a été possible de valider le deuxième modèle au détriment du premier dans ce cas. Au stade intermédiaire du frittage ( $66\% < \rho < 88\%$ ), la diffusion des espèces est activée sous l'effet de la température et conduit à une succession de mécanismes de glissement des grains sous l'effet de la pression assurant la densification du matériau. Enfin, au stade final du frittage, l'exposant de contrainte augmente rapidement, indiquant un mécanisme de densification probablement contrôlé par le déplacement de dislocations. A partir de ces premières observations et conclusions, un nouveau cycle de frittage a été proposé dans le but de limiter la contrainte effective tout au long de la densification du matériau. Notamment, une contrainte appliquée très faible voire inexistante au stade initial du frittage permet d'éviter la fragmentation des grains, limitant ainsi les défauts structuraux. Cette optimisation a été validée par l'obtention d'échantillons de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ :Ho de transparence améliorée.

Au final, un troisième chapitre a porté sur l'étude spectroscopique de céramiques de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  à différents dopages en holmium, comparées à des échantillons de YAG:Ho. Des valeurs identiques de section efficace d'absorption ont été obtenues pour les deux systèmes, quel que soit le taux de dopage en ions  $\text{Ho}^{3+}$ , soit une valeur proche de  $1.10^{-20} \text{ cm}^{-2}$ . Par la suite, des mesures de fluorescence par photoluminescence après excitation à 450 nm ont été menées. Des mécanismes de relaxation croisées ont été identifiés pour le système  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ :Ho. Se produisant entre deux ions  $\text{Ho}^{3+}$ , ce transfert d'énergie s'intensifie avec la concentration volumique en ions  $\text{Ho}^{3+}$ , et favorisant certaines transitions dont celle à 2  $\mu\text{m}$ . Ces relaxations sont absentes du système YAG:Ho, conduisant ainsi à une augmentation de toutes les émissions lorsque le dopage augmente (<10% at.). Enfin, des mesures de gain laser à une longueur d'onde de 2,1  $\mu\text{m}$  ont permis de démontrer qu'il devrait être possible d'obtenir un rendement laser en cavité fermée pompée à une longueur d'onde de 1,9  $\mu\text{m}$  pour des céramiques de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ :Ho.

En perspectives de ces travaux, plusieurs études et expérimentations sont envisageables. Tout d'abord, la morphologie des poudres nanométriques après la synthèse pourrait être améliorée. Par exemple à l'aide d'un réacteur mieux conçu (agitation, contrôle du pH, etc.), permettant de mieux contrôler la morphologie du précipité. Concernant le contrôle de la pureté

des poudres, une calcination sous vide pourrait permettre une meilleure élimination des carbonates présents dans le précurseur.

Concernant le frittage, des essais complémentaires par SPS pourraient être menés avec une adaptation améliorée de la contrainte effective dans le but de mieux contrôler l'évolution de la microstructure du matériau. Par ailleurs, un frittage en deux étapes (pré-frittage suivi d'un traitement de post-frittage par HIP) permettrait de limiter la contamination au carbone et d'obtenir des échantillons homogènes de plus grande taille. Des premiers essais ont été réalisés dans cette thèse et conduisent à des résultats prometteurs (Figure 110).



Afin de caractériser la qualité des céramiques obtenues, des mesures de durées de vie dans le moyen-infrarouge permettraient de caractériser la composante temporelle de l'émission produite après excitation des échantillons pour les différents dopages obtenus. Enfin, des essais en cavité laser devraient être réalisés au LP2N, permettant de quantifier la puissance laser maximale ainsi que le rendement laser associé aux céramiques transparentes produites à l'issue de cette thèse. L'influence de la matrice, du taux de dopage sera abordée.

## Références bibliographiques

---

- [1] T. H. Maiman, «Stimulated Optical Radiation in Ruby,» *Nature*, vol. 187, pp. 493-494, 1960.
- [2] K. Scholle, S. Lamrini, P. Koopmann et P. Fuhrberg, «2  $\mu\text{m}$  Laser Sources and Their Possible Applications,» *Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics*, 2010.
- [3] J. Hostaša, V. Nečina, T. Uhlířová et V. Biasini, «Effect of rare earth ions doping on the thermal properties of YAG transparent ceramics,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, n°11, pp. 53-58, 2019.
- [4] A. Ikesue et Y. Aung, «Ceramic Laser Materials,» *Nature Photonics*, vol. 2, pp. 721-727, 2008.
- [5] P. J. M. Suni et S. W. Henderson, «1-mJ/pulse Tm:YAG laser pumped by a 3-W diode laser,» *Optics Letters*, vol. 16, n°111, pp. 817-819, 1991.
- [6] K. Washio, «Neodymium-doped solid-state lasers and their applications to materials processing,» *Material Chemistry and Physics*, vol. 31, pp. 57-66, 1992.
- [7] T. Shoji, S. Tokita, J. Kawanaka, M. Fujita et Y. Izawa, «Quantum-Defect-Limited Operation of Diode-Pumped Yb:YAG Laser at Low Temperature,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, n°14A, pp. 496-498, 2004.
- [8] Y. Jia, «Crystal Radii and Effective Ionic Radii of the Rare Earth Ions,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 95, pp. 184-187, 1991.
- [9] J. Zhang, F. Schulze, K. Mak, V. Pervak, D. Bauer, D. Sutter et O. Pronin, «High-Power, High-Efficiency Tm:YAG and Ho:YAG Thin-Disk Lasers,» *Laser & Photonics Reviews*, vol. 12, p. 1700273, 2018.
- [10] H. Yang, L. Zhang, D. Luo, X. Qiao, J. Zhang, T. Zhao, D. Shen et D. Tang, «Optical properties of Ho:YAG and Ho:LuAG polycrystalline transparent ceramics,» *Optical Materials Express*, vol. 5, n°11, pp. 142-148, 2015.
- [11] O. Antipov, A. Novikov, N. Zakharov et A. Zinoviev, «Optical properties and efficient laser oscillation at 2066 nm of novel Tm:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics,» *Optical Materials Express*, vol. 2, n°12, pp. 183-189, 2012.
- [12] P. Koopmann, S. Lamrini, K. Scholle, M. Schäfer, P. Fuhrberg et G. Huber, «Multi-watt laser operation and laser parameters of Ho-doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 2.12  $\mu\text{m}$ ,» *Optical Materials Express*, vol. 1, n°18, pp. 1447-1456, 2011.
- [13] E. Honea, R. Beach, S. Sutton, J. Speth, S. Mitchell, J. Skidmore, M. Emanuel et S. Payne, «115-W Tm:YAG diode-pumped solid-state laser,» *Journal of Quantum Electronics*, vol. 33, n°19, pp. 1592-1600, 1997.

- [14] S. Payne, L. Chase, L. Smith, W. Kway et W. Krupke, «Infrared cross section measurements for crystals doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,» *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 28, n°111, pp. 2619-2629, 1992.
- [15] T. Fan, G. Huber, R. Byer et P. Mitzscherlich, «Spectroscopy and diode laser-pumped operation of  $\text{Tm,Ho:YAG}$ ,» *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 24, n°16, pp. 924-933, 1988.
- [16] J. Sanghera, W. Kim, G. Villalobos, B. Shaw, C. Baker, J. Frantz, B. Sadowski et I. Aggarwal, «Ceramic laser materials : Past and present,» *Optical Materials*, vol. 35, n°14, pp. 693-699, 2013.
- [17] A. Okhrimchuk et A. Shestakov, «Absorption saturation mechanism for crystals,» *Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 61, n°12, pp. 988-995, 2000.
- [18] Q. Lou, J. Zhou, Y. Qi et H. Cai, *Laser Applications of Transparent Polycrystalline Ceramic*, Shanghai: InTech (Pr Costas Sikalidis), 2011.
- [19] MetaLaser, «[www.meta-laser.com](http://www.meta-laser.com),» [En ligne].
- [20] A. J. Stevenson, H. Serier-Brault, P. Gredin et M. Mortier, «Fluoride materials for optical applications : Single crystals, ceramics, glasses, and glass-ceramics,» *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 132, n°112, pp. 1165-1173, 2011.
- [21] X. Miao, Z. Bai, M. Guo, F. Cheng et M. Zhang, «Controllable preparation of  $\text{CaF}_2$  transparent glass ceramics : Dependence of the light transmittance mechanism on the glass crystallization behaviour,» *Ceramics International*, vol. 45, n°17, pp. 8510-8517, 2019.
- [22] R. Bright, M. Shrik, V. Ganesh et V. Narayanasamy, «Growth, optical, mechanical and thermal studies of diglycine cadmium chloride single crystal,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 110, n°13, 2011.
- [23] S. Kostic, Z. Z. Lazarevic, V. Radojevic, A. Milutinovic, M. Romcevic, N. Z. Romcevic et A. Valcic, «Study of structural and optical properties of  $\text{YAG}$  and  $\text{Nd : YAG}$  single crystals,» *Materials Research Bulletin*, vol. 63, pp. 80-87, 2015.
- [24] W. H. A. Kamaruddin, H. H. Kusuma, T. H. Khume et M. H. Adam, «The growth of  $\text{Nd:YAG}$  Single Crystals by Czochralski Method with ADC-CGS - Preliminary Work,» *Applied Physics Research*, vol. 2, n°11, pp. 135-138, 2010.
- [25] «Galaxy Compound Semiconductors, Inc. - [www.galaxywafer.com](http://www.galaxywafer.com),» [En ligne].
- [26] J. Burton, R. Prim et W. Slichter, «The distribution of solut in crystal grown from the melt. Part I. Theoretical,» *Journal of Chemistry and Physics*, vol. 21, n°111, pp. 1987-1991, 1953.
- [27] W. Blanc, *Contribution au développement de fibres optiques à base de silice dopée aux ions de terres rares*, Habilitation à Diriger des Recherches: Université de Nice, 2012.



- [28] P. Moulton, «High power Tm:silica fiber lasers: current status, prospects and challenges,» chez *Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and 12th European Quantum Electronics Conference (CLEO EUROPE/EQEC)*, 2011.
- [29] A. Hemming, S. Bennetts, N. Simakov, A. Davidson, J. Haub et A. Carter, «High power operation of cladding pumped holmium-doped silica fibre lasers,» *Optical Express*, vol. 21, pp. 4560-4566, 2013.
- [30] S. W. S. Ng, D. G. Lancaster, T. M. Monro, P. C. Henry et D. J. Ottaway, «Air-Clad Holmium-Doped Silica Fiber Laser,» *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, vol. 52, n°12, pp. 1-8, 2016.
- [31] H. Yagi, T. Yanagitani, K. Takaichi, K.-I. Ueda et A. Kaminskii, «Characterizations and laser performances of highly transparent Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> laser ceramics,» *Optical Materials*, vol. 29, pp. 1258-1262, 2007.
- [32] A. Ikesue, Y. Aung, T. Yoda, S. Nakayama et T. Kamimura, «Fabrication and laser performance of polycrystal and singlecrystal Nd:YAG by advanced ceramic processing,» *Optical Materials*, vol. 29, pp. 1289-1294, 2007.
- [33] Y. Qi, X. Zhu, Q. Lou, J. Ji, J. Dong et Y. Wei, «Nd:YAG ceramic laser obtained high slope-efficiency of 62% in high power applications,» *OPTICS EXPRESS*, vol. 13, n°122, pp. 8725-8729, 2005.
- [34] R. Belon, R. Boulesteix, P.-M. Geffroy, A. Maître, C. Sallé et T. Chartier, «Tape casting of multilayer YAG-Nd:YAG transparent ceramics for laser applications: Study of green tapes properties».
- [35] Surmet, «Spinel optical ceramics,» [En ligne]. Available: <http://www.surmet.com>.
- [36] I. Shoji, S. Kurimura, Y. Sato et T. Taira, «Optical properties and laser characteristics of highly Nd<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics,» *Applied Physics Letters*, vol. 77, n°17, pp. 939-941, 2000.
- [37] L. F. Johnson, «Optical Maser Characteristics of Rare-Earth Ions in Crystals,» *Journal of Applied Physics*, vol. 34, n°14, pp. 897-909, 1963.
- [38] V. Sudesh et K. Asai, «Spectroscopic and diode-pumped-laser properties of Tm,Ho:YLF; Tm, Ho:LuLF; and Tm,Ho:LuAG crystals: a comparative study,» *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 20, n°19, pp. 1829-1837, 2003.
- [39] C. Gheorghe, A. Lupei, V. Lupei, L. Gheorghe et A. Ikesue, «Spectroscopic properties of Ho<sup>3+</sup> doped Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramic for laser materials,» *Journal of Applied Physics*, vol. 105, 2009.
- [40] G. Newburgh, A. Word-Daniels, A. Michael, L. Merkle, A. Ikesue et M. Dubinskii, «Resonantly diode-pumped Ho<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic 2.1 μm laser,» *Optics Express*, vol. 19, n°14, pp. 3604-3611, 2011.

- [41] O. Antipov, A. Novikov, N. Zakharov et A. Zinoviev, «Optical properties and efficient laser oscillation at 2066 nm of novel Tm:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics,» *OPTICAL MATERIALS EXPRESS*, vol. 2, n°12, pp. 183-189, 2012.
- [42] W. Gao, J. Ma, G. Xie, J. Zhang, D. Luo, H. Yang, D. Tang, J. Ma, P. Yuan et I. Qian, «Highly efficient 2 μm Tm:YAG ceramic laser,» *Optics Letters*, vol. 37, n°16, pp. 1076-1078, 2012.
- [43] W. Kim, C. Baker, S. Bowman, C. Florea, G. Villalobos, B. Shaw, B. Sadowski, M. Hunt, I. Aggarwal et J. Sanghera, «Laser oscillation from Ho<sup>3+</sup> doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics,» *Optical Materials Express*, vol. 3, n°17, pp. 913-919, 2013.
- [44] S. Bagayev, V. Osipov, S. Vatnik, V. Shitov, I. Vedin, V. Platonov, I. Steinberg et R. Maksimov, «Ho:YAG transparent ceramics based on nanopowders produced by laserablation method: Fabrication, optical properties, and laser performance,» *Optical Materials*, vol. 50, pp. 47-51, 2015.
- [45] C. Li, T. Xie, Z. Ye, B. Yao, H. Kou, Y. Pan et J. Li, «Polycrystalline Ho: LuAG laser ceramics: Fabrication, microstructure, and optical characterization,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, n°15, pp. 2081-2087, 2017.
- [46] H. Huang, J. Huang, Y. Ge, H. Zheng, W. Weng, H. Wu et W. Lin, «2.1 μm composite Tm/Ho:YAG laser,» *Optics Letters*, vol. 43, n°16, p. 1271, 2018.
- [47] X. Wu, J. Lin, P. Chen, C. Liu, M. Lin, C. Lin et L. Luo, «Ho<sup>3+</sup>-doped (K, Na)NbO<sub>3</sub>-based multifunctional transparent ceramics with superior optical temperature sensing performance,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, n°13, p. (accepted article), 2018.
- [48] K. Beil, S. Fredrich-Thornton, F. Tellkamp, R. Peters, C. Kränkel, K. Petermann et G. Huber, «Thermal and laser properties of Yb:LuAG for kW thin disk lasers,» *OPTICS EXPRESS*, vol. 18, n°120, pp. 20712-20722, 2010.
- [49] E. Zharikov, «Crystals of Scandium Garnets for Solid State Lasers,» *Solid State Lasers and New Laser Materials*, vol. 1839, pp. 46-68, 1992.
- [50] A. Zagumennyi, G. Lutts, P. Popov, N. Sirota et I. Shcherbakov, «The Thermal Conductivity of YAG and YSAG Laser Crystals,» *Laser Physics*, vol. 3, n°15, pp. 1064-1065, 1993.
- [51] L. Kong, Y. Huang, W. Que, T. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z. Dong et D. Tang, *Transparent Ceramics*, Singapour: Springer, 2015.
- [52] O. Fabrichnaya, H. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger et A. Navrotsky, «The assessment of thermodynamic parameters in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system and phase relations in the Y-Al-O system,» *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 30, n°13, pp. 175-183, 2001.
- [53] J. Li, Y. Pan, F. Qiu, Y. Wu, W. Liu et J. Guo, «Synthesis of nanosized Nd:YAG powder via gel combustion,» *Ceramic international*, vol. 33, n°16, pp. 1047-1052, 2007.

- [54] B. Wang, H. Jiang, X. Jia, Q. Zhang, D. Sun et S. Yin, «Thermal conductivity of doped YAG and GGG laser crystal,» *Frontiers of Optoelectronics in China*, vol. 1, n°11-2, pp. 138-141, 2008.
- [55] R. Boulesteix, *Densification du grenat d'yttrium et d'aluminium pur ou dopé sous forme de céramiques transparentes : relation entre microstructure et propriétés optiques : élaboration de matériaux à gradient de concentration en néodyme*, Université de Limoges: Thèse de doctorat, 2009.
- [56] J. Lu, T. Murai, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Misawa, K.-I. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani et A. A. Kaminskii, «Highly efficient polycrystalline Nd:YAG ceramics laser,» *Solid State Lasers X*, vol. Proc. SPIE 4267, 2001.
- [57] D. Alderighi, A. Pirri, G. Toci, M. Vannini, L. Esposito, A.-L. Costa, A. Piancastelli et M. Serantoni, «Characterization of Yb:YAG ceramics as laser media,» *Optical Materials*, vol. 33, n°12, pp. 205-210, 2010.
- [58] S. Nakamura, «High-Power and High Efficiency Yb:YAG Ceramic Laser at Room Temperature,» chez *Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics*, IntechOpen, 2010, pp. 513-528.
- [59] S. Bigotta, L. Galecki, A. Katz, J. Böhmeler, S. Lemonnier, E. Barraud, A. Leriche et M. Eichhorn, «Resonantly pumped eye-safe Er<sup>3+</sup>:YAG SPS-HIP ceramic laser,» *Optics Express*, vol. 26, n°13, pp. 3435-3442, 2018.
- [60] Q. Liu, Y. Yuan, J. Li, J. Liu, C. Hu, M. Chen, L. Lin, H. Kou, Y. Shi, W. Liu, H. Chen, Y. Pan et J. Guo, «Preparation and properties of transparent Eu:YAG fluorescent ceramics with different doping concentrations,» *Ceramics International*, vol. 40, n°16, pp. 8539-8545, 2014.
- [61] A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe et A. Ikesue, «SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF Sm<sup>3+</sup> IN YAG CERAMIC,» *Romanian Reports in Physics*, vol. 63, n°13, pp. 817-822, 2011.
- [62] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka et Y. Fujimoto, «Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED,» *Optical Materials*, vol. 33, n°15, pp. 688-691, 2011.
- [63] L. An, A. Ito et T. Goto, «Fabrication of Transparent Lutetium Oxide by Spark Plasma Sintering,» *The American Ceramic Society*, vol. 94, n°13, p. 695–698, 2011.
- [64] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata et K. Yoshida, «Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, n°14, pp. 1033-1040, 1995.
- [65] A. Maître, C. Sallé, R. Boulesteix, J.-F. Baumard et Y. Rabinovitch, «Effect of Silica on the Reactive Sintering of Polycrystalline Nd:YAG Ceramics,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, n°12, pp. 1-8, 2008.

- [66] L. Bonnet, R. Boulesteix, A. Maître, R. Belon, L. Chrétien et C. Sallé, «Influence of (Nd+Y)/Al ratio on sintering behavior and optical features of  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  ceramics for laser applications,» *Optical Materials*, vol. 77, pp. 264-272, 2018.
- [67] R. Boulesteix, L. Bonnet, A. Maître, L. Chrétien et C. Sallé, «Silica reactivity during reaction-sintering of Nd:YAG transparent ceramics,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, n°13, pp. 945-953, 2016.
- [68] N. Wang, X. Zhang, H. Jiang, T. Dong et D. Yang, «Fabrication of  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  co-doped  $Y_2O_3$  transparent ceramics by solid-state reaction method and its up-conversion luminescence,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 135, n°1s 2-3, pp. 709-713, 2012.
- [69] D. Yan, X. Xu, H. Lu, Y. Wang, P. Liu et J. Zhang, «Fabrication and properties of  $Y_2O_3$  transparent ceramic by sintering aid combinations,» *Ceramics International*, vol. 42, n°115, pp. 16640-16643, 2016.
- [70] C. Marlot, Elaboration de céramiques transparentes Er YAG:synthèse de poudre par co-précipitation et frittage SPS, Université de Bourgogne: Thèse de doctorat, 2013.
- [71] J.-M. Hausonne, J. Barton, P. Bowen et C. Carry, *Céramiques et verres (TM volume 16)*, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2005.
- [72] P. Palmero et R. Traverso, «Co-Precipitation of YAG Powders for Transparent Materials: Effect of the Synthesis Parameters on Processing and Microstructure,» *Materials*, vol. 7, n°110, pp. 7145-7156, 2014.
- [73] W. Zhang, T. Lu, N. Wei, Y. Shi, B. Ma, H. Luo, Z. Zhang, J. Deng, Z. Guan, H. Zhang, C. Li et R. Niu, «Co-precipitation synthesis and vacuum sintering of Nd:YAG powders for transparent ceramics,» *Materials Research Bulletin*, vol. 70, pp. 365-372, 2015.
- [74] L. Ziyu, G. Toci, A. Pirri, B. Patrizi, J. Li, Z. Hu, H. Pan, T. Xie, M. Vannini et J. Li, «Fabrication and laser operation of  $Yb:Lu_2O_3$  transparent ceramics from co-precipitated nano-powders,» *Journal of the American Ceramic Society*, pp. 1-9, 2019.
- [75] A. Pirri, G. Toci et M. Vannini, «First laser oscillation and broad tunability of 1 at. % Yb-doped  $Sc_2O_3$ ,» *Optics Letters*, vol. 36, n°121, pp. 4284-4286, 2011.
- [76] J. Sanghera, J. Frantz, W. Kim, G. Villalobos, C. Baker, B. Shaw, B. Sadowski, M. Hunt, F. Miklos, A. Lutz et I. Aggarwal, «10%  $Yb^{3+}$ - $Lu_2O_3$  ceramic laser with 74% efficiency,» *Optics Letters*, vol. 36, n°14, pp. 576-578, 2011.
- [77] P. Audebert et F. Miomandre, «Procédé sol-gel depolymérisation,» *Techniques de l'Ingénieur*, p. Réf. :AM3048 V1, 2005.

- [78] R. Gopal, J. Jain, A. Goyal, D. Kumar Gupta et M. Nagar, «Formation of nano-sized cubic zirconia by aqueous sol–gel route,» *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 54, pp. 691-700, 2018.
- [79] R. Subramanian, P. Shankar, S. Kavithaa, S. Ramakrishnan, P. Angelo et H. Venkataraman, «Synthesis of nanocrystalline yttria by sol–gel method,» *Materials Letters*, vol. 48, pp. 342-346, 2001.
- [80] A. de Jesus Morales Ramirez, A. Garcia Murillo, F. de Jesus Carrillo Romo, M. Garcia Hernandez, J. Moreno Palmerin et R. Ruiz Guerrero, «Preparation and Scintillating Properties of Sol-Gel  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  Co-Doped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  Nanopowders,» *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 12, pp. 6240-6254, 2011.
- [81] S. Balabanov, E. Gavrishchuk, V. Drobotenko, O. Palashov, E. Rostokina et R. Yavetskiy, «A new approach to  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  transparent ceramics by vacuum sintering,» *Ceramics International*, vol. 42, pp. 961-965, 2016.
- [82] T. Tachiwaki, M. Yoshinaka, K. Hirota, T. Ikegami et O. Yamaguchi, «Novel synthesis Of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) leading to transparent ceramics,» *Solid State Communications*, vol. 119, n°110-11, pp. 603-606, 2001.
- [83] A. Garcia-Murillo, C. Le Luyer, C. Dujardin, T. Martin, C. Garapon, C. Pédrini et J. Mugnier, «Elaboration and scintillation properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  and  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  sol–gel films,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 486, n°11-2, pp. 181-185, 2002.
- [84] A. Abramova, Elaboration par chimie douce, mise en forme et propriétés électriques de conducteurs ioniques nanostructurés, Thèse de doctorat: Université Nantes Angers Le Mans, 2014.
- [85] E. Barrera, C. Cascales, M. Cinta Pujol, K. Park, S. Choi, F. Rotermund, J. Carvajal, X. Mateos, M. Aguilo et F. Diaz, «Synthesis of  $\text{Tm}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  nanocrystals for phosphor blue applications,» *Physics Procedia*, vol. 8, pp. 142-150, 2010.
- [86] M. Hajizadeh-Oghaz, R. Razavi, M. Barekat, M. Naderi, S. Malekzadeh et M. Rezazadeh, «Synthesis and characterization of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanoparticles,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 78, pp. 682-691, 2016.
- [87] R. Belon, Céramiques transparentes de  $\text{YAG}:\text{Nd}$  pour applications laser : mise en forme et densification de pièces de grandes dimensions, élaboration d'architectures complexes par coulage en bande, Université de Limoges: Thèse de doctorat, 2019.
- [88] W. Liu, J. Li, B. Jiang, D. Zhang et Y. Pan, «2.44 KW laser output of  $\text{Nd}:\text{YAG}$  ceramic slab fabricated by a solid-state reactive sintering,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 538, pp. 258-261, 2012.

- [89] D. Yin, J. Ma, P. Liu, B. Yao, J. Wang, Z. Dong, L. Kong et D. Tang, «Submicron-grained Yb:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics with lasing quality,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, n°15, p. accepted article, 2018.
- [90] X. Qiao, H. Huang, H. Yang, L. Zhang, L. Wang, L. Shen, J. Zhang, D. Tang, «Fabrication, optical properties and LD-pumped 2.7 μm laser performance of low Er<sup>3+</sup> concentration doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 640, pp. 51-55, 2015.
- [91] R. Boulesteix, R. Epherre, S. Noyau, M. Vandenhende, A. Maître, C. Sallé, G. Alombert-Goget, Y. Guyot et A. Brenier, «Highly transparent Nd:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics obtained by coupling slip-casting and spark plasma sintering,» *Scripta Materialia*, vol. 75, pp. 54-57, 2014.
- [92] D. Huo, Y. Zheng, X. Sun, X. Li et S. Liu, «Preparation of transparent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic by slip casting and vacuum sintering,» *Journal of Rare Earths*, vol. 30, n°11, pp. 57-62, 2012.
- [93] Y. Kopylov, V. Kravchenko, S. Bagayev, V. Shemet, A. Komarov et O. Karban, «Development of Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> laser ceramics by high-pressure colloidal slip casting,» *Optical Materials*, vol. 31, pp. 707-710, 2009.
- [94] A. Kaminskii, V. Kravchenko, Y. Kopylov, S. Bagayev, V. Shemet, A. Komarov, F. Kallmeyer et H. Eichler, «Novel polycrystalline laser material: Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics fabricated by the high-pressure colloidal slip-casting (HPCSC) method,» *Physica Status Solidi*, vol. 204, n°17, pp. 2411-2415, 2007.
- [95] C. Tallon, R. Moreno et M. Nieto, «Synthesis of γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders by freeze-drying,» *Materials Research Bulletin*, vol. 41, n°18, pp. 1520-1529, 2006.
- [96] H. Gong, D. Tang, H. Huang et J. Ma, «Agglomeration control of Nd:YAG nanoparticles via freeze drying for transparent Nd:YAG ceramics,» *Journal of the American Society*, vol. 92, pp. 812-817, 2009.
- [97] H. Gong, J. Zhang, D.-Y. Tang, G. Xie, Q. Huang et J. Ma, «Fabrication and laser performance of highly transparent Nd:YAG ceramics from well-dispersed Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders by freeze-drying,» *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, n°19, pp. 3853-3860, 2011.
- [98] H. Lin, F. Tang, W. Chen, W. Guo, Q. Huang, N. Wang, L. Guan, Y. Cao et G. Zhang, «Diode-pumped tape casting planar waveguide YAG/Nd:YAG/YAG ceramic laser,» *Optics Express*, vol. 23, n°16, pp. 8104-8112, 2015.
- [99] T. Calmano, A.-G. Paschke, J. Siebenmorgen, S. Fredrich-Thornton, H. Yagi, K. Petermann et G. Huber, «Characterization of an Yb:YAG ceramic waveguide laser, fabricated by the direct femtosecond-laser writing technique,» *Applied Physics B*, vol. 103, pp. 1-4, 2011.
- [100] I. Jones, Z. Seeley, N. Cherepy, E. Duoss et S. Payne, «Direct ink write fabrication of transparent ceramic gain media,» *Optical Materials*, vol. 75, pp. 19-25, 2018.

- [101] D. Bernache-Assolant et J.-P. Bonnet, «Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide,» *Techniques de l'Ingénieur*, vol. réf : AF6620 V1, 2005.
- [102] G. Arno, «Method for sintering tungsten powder». Etats-Unis Brevet US3116146A, 27 Juillet 1961.
- [103] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, C. Sallé et Y. Rabinovitch, «Mechanism of the liquid-phase sintering for Nd:YAG ceramics,» *Optical Materials*, vol. 31, n°15, pp. 711-715, 2009.
- [104] D. Bernache-Assolant et J.-P. Bonnet, «Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide,» *Techniques de l'Ingénieur*, p. Réf. : AF6621 V1, 2005.
- [105] D. Bernache-Assolant, Chimie-physique du frittage, Paris: Hermes, 1993, pp. 251-284.
- [106] L. Chrétien, R. Boulesteix, A. Maître, C. Sallé et Y. Reignoux, «Post-sintering treatment of neodymium-doped yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) transparent ceramics,» *Optical Materials Express*, vol. 4, n°110, pp. 2166-2173, 2014.
- [107] R. Coble, «Sintering Crystalline solids. I. Intermediate and final state Diffusion Models,» *Journal of Applied Physics*, vol. 32, n°15, pp. 787-792, 1961.
- [108] P. Chen et I. Chen, «Sintering of fine oxide powders: II, sintering mechanisms,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, n° 13, pp. 637-645, 1997.
- [109] W. Kingery et B. François, «Grain Growth in Porous Compacts,» *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 48, n°110, pp. 546-547, 1965.
- [110] R. Boulesteix, A. Maître, L. Chrétien, Y. Rabinovitch et C. Sallé, «Microstructural Evolution During Vacuum Sintering of Yttrium Aluminum Garnet Transparent Ceramics: Toward the Origin of Residual Porosity Affecting the Transparency,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, n°16, pp. 1724-1731, 2013.
- [111] I. MacLaren, R. Cannon, M. Gulgun, R. Voytovych, N. Popescu-Pogrión, C. Scheu, U. Täfner et M. Rühle, «Abnormal Grain Growth in Alumina: Synergistic Effects of Ytria and Silica,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n°14, pp. 650-659, 2003.
- [112] D. Bernache-Assollant, Chimie-Physique du frittage, Paris: Hermes, 1993, p. 264.
- [113] L. Roumiguier, Frittage 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 réacteur à neutrons rapides, Thèse de doctorat: Université de Limoges, 2019.
- [114] F. Zhai, M. Lu, K. Shan, Z. Yi et Z. Xie, «Spark Plasma Sintering and Characterization of Mixed-h-BN Powders with Different Grain Sizes,» *Soli State Phenomena*, vol. 281, pp. 414-419, 2018.

- [115] 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, Thèse de doctorat: Université de Limoges, 2018.
- [116] G. Alombert-Goget, Y. Guyot, M. Guzik, G. Boulon, A. Ito, T. Goto, A. Yoshikawa et M. Kikuchi, «Nd<sup>3+</sup>-doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent sesquioxide ceramics elaborated by the Spark Plasma Sintering (SPS) method. Part 1: Structural, thermal conductivity and spectroscopic characterization,» *Optical Materials*, vol. 41, pp. 3-11, 2015.
- [117] R. Chaim, A. Shlayer et C. Estournès, «Densification of nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic powder by spark plasma sintering,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, n°11, pp. 91-98, 2009.
- [118] J. Sanghera, W. Kim, C. Baker, G. Villalobos, J. Frantz, B. Shaw, A. Lutz, B. Sadowski, R. Miklos, M. Hunt, F. Kung et I. Aggarwal, «Laser oscillation in hot pressed 10% Yb<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic,» *Optical Materials*, vol. 33, n°15, pp. 670-674, 2011.
- [119] X. Li, Y. Zhang, X. Mo, Y. Wang, X. Xu, L. Liu et S. Zhou, «Preparation of Nd:YAG transparent ceramic via hot pressing post-treatment embedded in BN powders,» *Journal of the Chinese Ceramic Society*, vol. 42, n°16, pp. 734-739, 2014.
- [120] C. Gajdowski, Élaboration de spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> transparent par frittage naturel et post-HIP pour des applications en protections balistiques, Thèse de doctorat: Saint-Louis, 2018.
- [121] L. Chrétien, L. Bonnet, R. Boulesteix, A. Maître, C. Sallé et A. Brenier, «Influence of hot isostatic pressing on sintering trajectory and optical properties of transparent Nd:YAG ceramics,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, n°18, pp. 2035-2042, 2016.
- [122] Z. Seeley, J. Kuntz, N. Cherepy et S. Payne, «Transparent Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu Ceramics by Sinter and HIP Optimization,» *Optical Materials*, vol. 33, n°111, pp. 1721-1726, 2011.
- [123] Z. Wang, L. Zhang, H. Yang, J. Zhang, L. Wang et Q. Zhang, «High optical quality Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics with fine grain size fabricated by low temperature air pre-sintering and post-HIP treatment,» *Ceramics International*, vol. 42, n°13, pp. 4238-4245, 2016.
- [124] L. Kong, Y. Huang, W. Que, T. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z. Dong et D. Tang, *Transparent Ceramics*, Singapour: Springer, 2015, p. 484.
- [125] G. Toci, M. Vannini, M. Ciofini, A. Lapucci, A. Pirri, A. Ito, T. Goto, A. Yoshikawa, A. Ikesue, G. Alombert-Goget, Y. Guyot et G. Boulon, «Nd<sup>3+</sup>-doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent sesquioxide ceramics elaborated by the Spark Plasma Sintering (SPS) method. Part 2: First laser output results and comparison with Nd<sup>3+</sup>-doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nd<sup>3+</sup>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics elaborated by a conventional method,» *Optical Materials*, vol. 41, pp. 12-16, 2015.



- [126] H. Furuse, S. Nakasawa, H. Yoshida, K. Morita, T. Suzuki, B.-N. Kim, Y. Sakka et K. Hiraga, «Transparent ultrafine Yb<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laser ceramics fabricated by spark plasma sintering,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, n°12, p. Accepted Article, 2017.
- [127] W. Zhang, T. Lu, N. Wei, Y. Shi, B. Ma, H. Luo, Z. Zhang, J. Deng, Z. Guan, H. Zhang, C. Li et R. Niu, «Co-precipitation synthesis and vacuum sintering of Nd:YAG powders for transparent ceramics,» *Materials Research Bulletin*, vol. 70, pp. 365-372, 2015.
- [128] J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha et K. Ueda, «Promising ceramic laser material: Highly transparent Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,» *Applied Physics Letters*, vol. 81, n°123, pp. 4323-4326, 2002.
- [129] Z. Dai, Q. Liu, G. Toci, M. Vannini, A. Pirri, V. Babin, M. Nikl, W. Wang, H. Chen et J. Li, «Fabrication and laser oscillation of Yb:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics from co-precipitated nano-powders,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 1632-1638, 2018.
- [130] B. Ma, W. Zhang, B. Shen, Y. Wang, H. Song, F. Li, X. Xie, Z. Zhang, Y. Yang et Z. Guan, «Preparation and characterization of highly transparent Nd:YAG/YAG composite ceramics,» *Optical Materials*, vol. 79, pp. 63-71, 2018.
- [131] J. Wang, J. Ma, J. Zhang, P. Liu, D. Luo, D. Yin, D. Tang et L. Kong, «Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics processed with hot isostatic pressing,» *Optical Materials*, vol. 71, pp. 117-120, 2017.
- [132] N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Ezersky et M. Dariel, «Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 3331-3337, 2010.
- [133] N. Wang, X. Zhang et P. Wang, «Synthesis of Er<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders by carbonate co-precipitation process and fabrication of transparent ceramics,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 652, pp. 281-286, 2015.
- [134] A.-C. Bravo, Elaboration de céramiques transparentes de Yb:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour applications laser, Thèse de Doctorat: Université de Limoges, 2008.
- [135] L. Spiridigliozzi, G. Dell'Agli, A. Marocco, G. Accardo, M. Pansini, S. Yoon, H. Ham et D. Frattini, «Engineered co-precipitation chemistry with ammonium carbonate for scalable synthesis and sintering of improved Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.90</sub> and Gd<sub>0.16</sub>Pr<sub>0.04</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.90</sub> electrolytes for IT-SOFCs,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, p. accepted manuscript, 2017.
- [136] A. Ben Hadj Hamouda, Morphologie et stabilité des surfaces cristallines nanostructurées, dynamique des instabilités : Théorie et modélisation, Thèse de doctorat: Université Blaise Pascal, 2007.
- [137] P.-L. Chen et I.-W. Chen, «Grain Boundary Mobility in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Defect Mechanism and Dopant Effects,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, n°17, pp. 1801-1809, 1996.

- [138] L.-S. Qin, Y. Wu, H. Shi, W. Chai, K. Shu, G. Ren et X. Chen, «Effects of Doping  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  Into  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  on Phase Transformation and Luminescence,» *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 56, n°15, pp. 2979-2982, 2009.
- [139] T. Hirsch, C. Guguschev, A. Kwasniewski et S. Ganschow, «Investigation of the  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{Lu}_2\text{O}_3$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$  phase diagram for the preparation of perovskite-type mixed crystals  $\text{NdLu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 505, pp. 38-43, 2019.
- [140] R. Shannon, «Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,» *Acta Crystallographica*, vol. A32, pp. 751-767, 1976.
- [141] A. Krell et J. Klimke, «Effects of the Homogeneity of Particle Coordination on Solid-State Sintering of Transparent Alumina,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, n°16, pp. 1985-1992, 2006.
- [142] K. Morita, B. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga et Y. Sakka, «Influence of Spark Plasma Sintering (SPS) Conditions on Transmission of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, n°12, pp. 378-385, 2015.
- [143] A. Mukherjee et J. Dorn, «Experimental correlations for high-temperature creep,» *Trans. ASM*, vol. 62, pp. 155-179, 1969.
- [144] M. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, Boca-Raton: CRC Press, 2008, p. 84.
- [145] G. Bernard-Granger et C. Guizard, «Spark Plasma Sintering of a commercially available granulated zirconia powder : I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification,» *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 3493-3504, 2007.
- [146] A. Helle, K. Easterling et M. Ashby, «Hot-isostatic pressing diagrams : New developments,» *Acta Metallurgica*, vol. 33, n°112, pp. 2163-2174, 1985.
- [147] G. Bernard-Granger, A. Addad, G. Fantozzi, G. Bonnefont, C. Guizard et D. Vernat, «Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder : Comparison with hot-pressing,» *Acta Materialia*, vol. 58, pp. 3390-3399, 2010.
- [148] M. Gendre, *Approche des mécanismes de synthèse par carboréduction et de frittage "flash" de l'oxycarbure de zirconium*, Thèse de doctorat: Université de Limoges, 2010.
- [149] M. Gendre, A. Maître et G. Trolliard, «A study of the densification mechanisms during spark plasma sintering of zirconium (oxy-)carbide powders,» *Acta Materialia*, vol. 58, pp. 2598-2609, 2010.
- [150] Gurt Santanach, A. Weibel, C. Estournès, Q. Yang, C. Laurent et A. Peigney, «Spark plasma sintering of alumina : Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth,» *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 1400-1408, 2011.

- [151] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida et K. Hiraga, «Densification behavior of a fine-grained MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel during spark plasma sintering (SPS),» *Scripta Materialia*, vol. 63, pp. 565-568, 2010.
- [152] P. Guyot, *Frittage SPS de matériaux céramiques et métalliques : étude des phénomènes électromagnétiques associés et comparaison avec le frittage sous charge par modélisation analytique*, Thèse de doctorat: Université de Limoges, 2013.
- [153] G. Antou, N. Pradeilles, M. Gendre et A. Maître, «New approach of the evolution of densification mechanisms during Spark Plasma Sintering : Application to zirconium (oxy-)carbide ceramics,» *Scripta Materialia*, vol. 101, pp. 103-106, 2015.
- [154] G. Antou, P. Guyot, N. Pradeilles, M. Vandenhende et A. Maître, «Identification of densification mechanisms of pressure-assisted sintering : application to hot pressing and spark plasma sintering of alumina,» *Journal of Materials Science*, vol. 50, n°15, pp. 2327-2336, 2015.
- [155] M. Rahaman, L. De Jonghe et R. Brook, «Effect of Shear Stress on Sintering,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, n°11, pp. 53-58, 1986.
- [156] S. Rajput et N. Thakur, «Chapter 5 - Rock Properties,» chez *Geological Controls for Gas Hydrate Formations and Unconventionals*, Elsevier, 2016, p. 136.
- [157] R. Chaim, M. Kalina et J. Shen, «Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, p. 3331–3337, 2007.
- [158] R. Chaim, «Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 443, pp. 25-32, 2007.
- [159] R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer et C. Estournès, «Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review,» *Advances in Applied Ceramics*, vol. 107, n°13, pp. 159-169, 2008.
- [160] W. Cannon et T. Langdon, «Review creep in ceramics,» *Journal of Materials Science*, vol. 18, pp. 1-50, 1983.
- [161] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Rathel et M. Hermann, «Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments,» *Advanced Engineering Materials*, vol. 16, n°17, pp. 830-849, 2014.
- [162] M. Berard, C. Wirkus et D. Wilder, «Diffusion of Oxygen in Selected Monocrystalline Rare Earth Oxides,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 51, n°111, pp. 643-647, 1968.
- [163] R. Gaboriaud, «Self-diffusion of yttrium in monocrystalline yttrium oxide: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,» *Journal of Solid-State Chemistry*, vol. 35, n°12, pp. 252-261, 1980.

- [164] X.-H. Wang, P.-L. Chen et L.-W. Chen, «Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I,  $Y_2O_3$ ,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 431-437, 2006.
- [165] P.-L. Chen et L.-W. Chen, «Grain boundary mobility in  $Y_2O_3$ : defect mechanism and dopant effects,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, pp. 1801-1809, 1996.
- [166] A. Gallardo-Lopez, A. Dominguez-Rodriguez, C. Estournès, R. Marder et R. Chaim, «Plastic deformation of dense nanocrystalline yttrium oxide at elevated temperatures,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 3115-3121, 2013.
- [167] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch et F. Reynaud, «Light scattering by pores in transparent Nd:YAG ceramics for lasers: correlations between microstructure and optical properties,» *Optics Express*, vol. 18, n°114, pp. 14992-15002, 2010.
- [168] K. Morita, B.-N. Kim, H. Hiraga et H. Yoshida, «Fabrication of transparent  $MgAl_2O_4$  spinel polycrystal by spark-plasma-sintering processing,» *Scripta Materialia*, vol. 58, pp. 1114-1117, 2008.
- [169] K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga et H. Yoshida, «Fabrication of high-strength transparent  $MgAl_2O_4$  spinel polycrystals by optimizing spark-plasma-sintering conditions,» *Journal of Materials Research*, vol. 24, pp. 2863-2872, 2009.
- [170] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga et Y. Sakka, «Distribution of carbon contamination in oxide ceramics occurring during spark-plasma-sintering (SPS) processing: II - Effect of SPS and loading temperatures,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, n°16, pp. 2596-2604, 2017.
- [171] M. Malinowski, Z. Frukacz, M. Szuflińska, A. Wnuk et M. Kaczkan, «Optical transitions of  $Ho^{3+}$  in YAG,» *Journal of Alloys and Compounds*, Vols. 1 sur 2300-301, pp. 289-394, 2000.
- [172] J. Capobianco, J. Boyer, F. Vetrone, A. Speghini et M. Bettinelli, «Optical Spectroscopy and Upconversion Studies of  $Ho^{3+}$ -Doped Bulk and Nanocrystalline  $Y_2O_3$ ,» *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 2915-2921, 2002.
- [173] M. Malinowski, M. Kaczkan, A. Wnuk et M. Szuflińska, «Emission from the high lying excited states of  $Ho^{3+}$  ions in YAP and YAG crystals,» *Journal of Luminescence*, vol. 106, pp. 269-279, 2004.
- [174] J. Silver, E. Barrett, P. Marsh et R. Withnall, «Yttrium Oxide Upconverting Phosphors. 5. Luminescent Emission from Holmium-doped Yttrium Oxide under 632.8 nm Light Excitation,» *Journal of Physics and Chemistry B*, vol. 107, pp. 9236-9242, 2003.
- [175] C. Jiang, P. Deng, J. Zhang, G. Huang et F. Gan, «Yb : tellurogermanate laser glass with high emission cross section,» *Journal of luminescence*, vol. 82, pp. 321-326, 1999.

- [176] P. Ryabochkina, A. Chabushkin, A. Kosolapov et A. Kurkov, «Absorption and luminescence characteristics of  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  transitions of the holmium ion in  $\text{Ho}^{3+}$ -doped aluminosilicate preforms and fibres,» *Quantum Electronics*, vol. 45, n°12, pp. 102-104, 2015.
- [177] M. Weber, «Optical Properties of  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  Energy Transfer in  $\text{YAlO}_3$ ,» *Physical Review B*, vol. 4, n°19, pp. 3153-3159, 1971.
- [178] I. Shoji, S. Kurimura, Y. Sato, T. Taira et A. Ikesue, «Optical properties and laser characteristics of highly  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ceramics,» *Applied Physics Letters*, vol. 77, n°17, pp. 939-941, 2000.
- [179] T. Förster, «Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz,» *Annalen der Physik*, vol. 6, n°12, pp. 55-75, 1948.
- [180] A. Patra, P. Ghosh, P. Saha Chowdhury, M. Alencar, W. Lozano, N. Rakov et G. Marciel, «Red to Blue Tunable Upconversion in  $\text{Tm}^{3+}$ -Doped  $\text{ZrO}_2$  Nanocrystals,» *Journal of Physics and Chemistry*, vol. 109, pp. 10142-10146, 2005.
- [181] T. Feng, D. Clarke, D. Jiang, J. Xia et J. Shi, «Neodymium zirconate ( $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) transparent ceramics as a solid state laser material,» *Applied Physics Letters*, vol. 98, pp. 1-3, 2011.
- [182] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne et G. Boulon, «Radiation trapping and self-quenching analysis in  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,» *Optical Materials*, vol. 24, pp. 103-109, 2003.
- [183] L. Merkle, M. Dubinskii, K. Schepler et S. Hedge, «Concentration quenching in fine-grained ceramic  $\text{Nd}:\text{YAG}$ ,» *Optics Express*, vol. 14, n°19, pp. 3893-3905, 2006.

# Annexes

## Annexe 1 : Méthode de mesure de densité par poussée hydrostatique

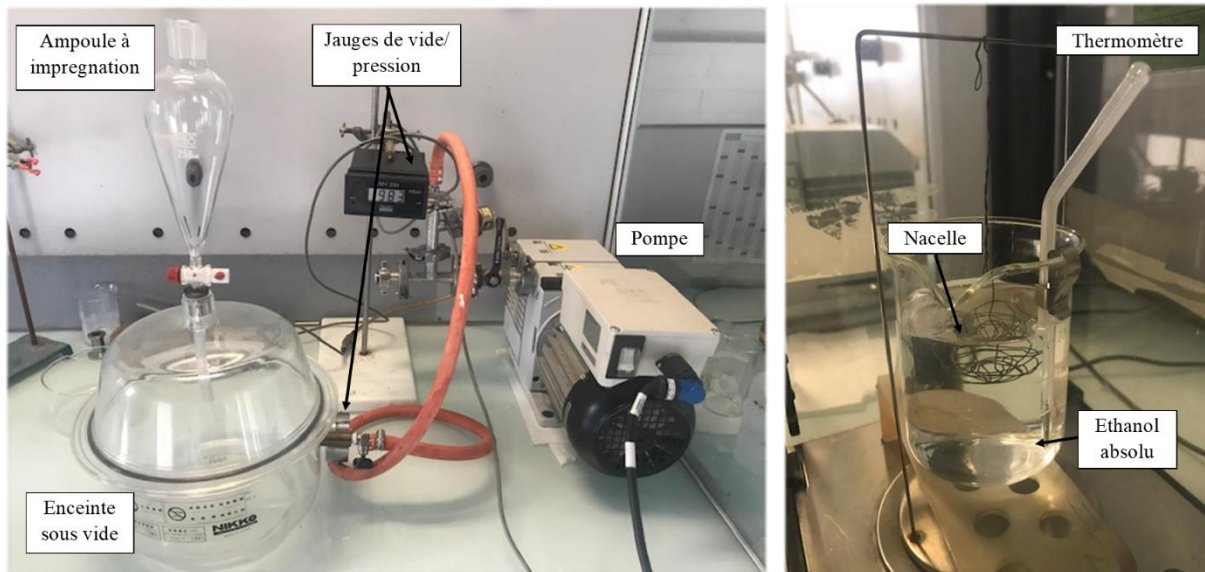


Figure 111. Montage expérimental de mesure par poussée hydrostatique avec le montage d'imprégnation (à gauche) et le montage de pesée (à droite).

La méthode de la poussée d'Archimède permet de déterminer par de simples pesées les caractéristiques d'un massif suivantes :

- La masse volumique apparente (matière + porosité totale) ;
- La masse volumique solide apparente (matière uniquement) ;
- La porosité ouverte (mesurée directement à partir des masses) ;
- La porosité fermée (mesurée indirectement à partir de la porosité ouverte).

Soit  $m_1$  la masse sèche de l'échantillon,  $m_2$  la masse de l'échantillon immergé dans le liquide et  $m_3$  la masse de l'échantillon avec la porosité ouverte remplie du liquide utilisé. Le volume de la nacelle est supposé nul car très faible (donc poussée d'Archimède faible). Le protocole de mesure est le suivant :

- Mesure de la masse  $m_1$  après sortie de l'échantillon de l'étuve ;
- Mise sous vide des échantillons afin de les dégazer (30 min) ;
- Imprégnation des échantillons par de l'éthanol absolue pendant 30 minutes avec correction de la masse volumique du liquide (en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) en fonction de la température

$$\rho_{\text{eth},T} = \left( \frac{99,3974}{0,310729^{1+\left(1-\frac{T}{513,18}\right)^{0,305143}}} \right)$$

- Mesure de la masse  $m_2$  de l'échantillon immergé dans l'éthanol ;
- Mesure de la masse  $m_3$  de l'échantillon imprégné.

Pour déterminer la masse volumique apparente (matière + porosité totale), la formule suivante est utilisée :

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \rho_{\text{eth,T}}$$

Pour déterminer la masse volumique solide apparente, la formule suivante est utilisée :

$$\rho_{\text{sol}} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_{\text{eth,T}}$$

Pour déterminer le pourcentage de porosité ouverte, la formule suivante est utilisée :

$$\Pi_o = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

La porosité fermée peut être estimée selon la formule suivante :

$$\Pi_f = 100 - \rho_{\text{app}} - \Pi_o$$

Au final, la densité relative est obtenue grâce à la masse volumique apparente et la masse volumique théorique mesurée à partir de la DRX en utilisant la dernière formule qui suit :

$$\rho = \frac{\rho_{\text{app}}}{\rho_{\text{th}}}$$

*NB : La masse volumique théorique utilisée n'est pas celle donnée par la pycnométrie He (appelé aussi densité apparente de poudre). En effet, au cours du frittage, cette densité apparente évolue car les défauts structuraux s'éliminent. Pour utiliser une valeur stable, il a donc été choisi d'utiliser la valeur de densité théorique qui elle reste stable pour une composition donnée.*



### Caractérisations morphologiques

- **Pycnométrie He :**

La pycnométrie à hélium permet de déterminer la **masse volumique apparente** d'une poudre dispersée. Pour cela, l'échantillon est pesé puis inséré dans une cellule de volumique 1 cm<sup>3</sup>. L'hélium est ensuite introduit dans la cellule pour compléter le volume non occupé par la poudre. Ainsi, il est possible de remonter au volume de poudre par simple différence, puis avec la valeur de masse d'obtenir la masse volumique apparente de la poudre.



Figure 112. Pycnomètre He Accupyc 1340, Micromeritics, Norcross, GA, USA.

La valeur de masse volumique apparente obtenue est une moyenne de 10 mesures de volume occupé pour minimiser l'erreur obtenue. L'appareillage utilisé est un Accupyc 1340, Micromeritics, Norcross, GA, USA.

- **Analyse BET :**

L'analyse BET (du nom des inventeurs Brunauer Emmett Teller) consiste à mesurer la **surface spécifique d'adsorption physique (SSA)** d'une poudre ou d'un échantillon massif. Cette méthode repose sur la mesure de la pression de gaz (N<sub>2</sub>) utilisé pour créer une monocouche de gaz adsorbée sur la surface de la poudre. De cette pression, il est ensuite possible d'obtenir la valeur de surface spécifique développée par l'échantillon. Pour une poudre, plus cette valeur est élevée, plus la poudre est fine.



Figure 113. Appareil de physiorption Micromeritics, Norcross, GA, USA.

La valeur obtenue est très importante car elle va donner une indication directe sur la surface d'échange de matière possible entre les grains de poudre et sur la réactivité de la poudre au moment du traitement thermique.

De cette surface spécifique, il est possible de remonter, dans le cas de particules sphériques, au diamètre moyen des grains (en  $\mu\text{m}$ ) grâce à la formule suivante :

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\text{SSA} \cdot \rho_{\text{th}}}$$

L'instrument de mesure utilisé est un 3Flex Physisorption, Micromeritics, Norcross, GA, USA.

- **Granulométrie laser**

La granulométrie laser est une technique de caractérisation de distribution en taille de particules composant une poudre dispersée. La suspension introduite circule dans un circuit fermé pour passer devant un laser. Lors de ce passage, la lumière du faisceau est diffusée selon un angle qui dépend de la taille de la particule analysée.



Figure 114. Granulomètre laser LA950, Horiba, Kyoto, Japon.

Ainsi, il est possible de remonter au pourcentage de chaque classe de particules allant de 3 nm à 3000 nm selon la théorie de diffusion utilisée (théorie de Mie pour les particules < 100 nm et théorie de Fraunhofer pour les autres). Il est possible d'obtenir ainsi la distribution en taille de grains soit en nombre (distribution en taille des particules élémentaires) ou en volume (distribution en taille des agglomérats et agrégats) ainsi que les diamètres caractéristiques  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$ .

L'instrument utilisé est un granulomètre laser PARTICA LA950, Horiba, Kyoto, Japon.

## Caractérisations structurales et microstructurales

- *Diffraction des rayons X*

La diffraction des rayons X permet de mettre en évidence les différentes phases structurales présentes dans un échantillon massif ou pulvérulent. En effet, chaque phase structurale a sa propre signature qui dépendra de la distance entre les différentes familles de plans interatomiques.

Cette méthode se base sur la loi de Bragg utilisée pour connaître les différents angles de diffraction des plans interatomiques  $hkl$  :

$$n \cdot \lambda_{Cu} = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$$

Avec  $\lambda_{Cu}$  la longueur d'onde de la source Cu utilisée (1,5418 Å),  $n$  l'ordre de diffraction selon le plan atomique étudié,  $d_{hkl}$  la distance entre les plans  $hkl$  (indices de Miller) d'une même famille et  $\theta$  l'angle de diffraction.

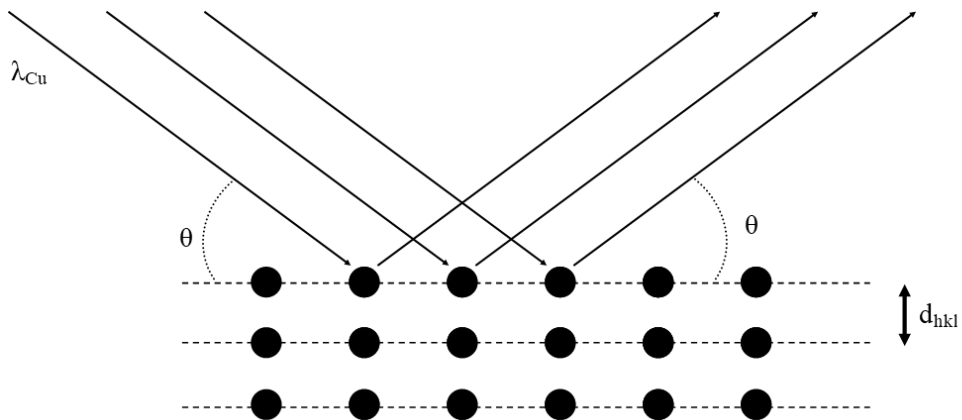


Figure 115. Schéma simplifié de la théorie de diffraction d'une famille de plans atomiques d'indices de Miller  $hkl$ .

Dans le cas de céramiques, des matériaux polycristallins, les plans sont orientés aléatoirement contrairement à un monocristal où une seule famille de plans est visible. Ainsi, plusieurs pics de diffraction seront observés, correspondant à ces différentes orientations. La phase correspondante est ensuite identifiée grâce à une fiche identité appelée fiche PDF (*Powder Diffraction File*) provenant d'une base de données ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

L'appareillage utilisé est un diffractomètre D8 Advance Da Vinci, Brüker, Billerica, Massachusetts, États-Unis en montage Bragg-Brentano et de source  $\text{Cu } k_{\alpha 1}$  et  $k_{\alpha 2}$ .



Figure 116. Diffractomètre D8 Advance Da Vinci, Brüker, Billerica, Massachusetts, États-Unis en montage Bragg-Brentano.

- ***Spectroscopie vibrationnelle FT-IR***

La spectroscopie FT-IR (*Fourier Transform InfraRed* ou à Transformée de Fourier dans l'InfraRouge) est une méthode de spectroscopie vibrationnelle, au même titre que la spectroscopie Raman. Cette technique consiste à exciter les transitions vibrationnelles et rotationnelles des liaisons interatomiques à l'aide d'un rayonnement IR. Ainsi, en fonction des bandes obtenues après excitation, il est possible de remonter grâce à des abaques aux types de vibrations observées, à savoir la nature de la liaison analysée (atomes mis en jeu) ainsi qu'aux modes de vibrations (élongations ou déformations ; symétriques ou asymétriques).



*Figure 117. Spectromètre FT-IR Spectrum one, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA.*

L'équipement utilisé est un spectromètre Spectrum one, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA.

- ***Microscopie électronique à balayage***

La microscopie électronique à balayage est utilisée comme méthode d'imagerie de haute résolution. En effet, le faisceau utilisé est composé d'électrons accélérés par une forte tension (de 1 à 20 kV), ce qui permet d'obtenir une longueur d'onde très faible contrairement aux méthodes de microscopie optique, selon la dualité onde-corpuscule de De Broglie. Ainsi, d'après la théorie de dualité onde-corpuscule de De Broglie, il est possible d'obtenir une résolution de l'ordre du nm. Dans cette étude, l'émission est assurée par un canon à émission de champ (FESEM), plus puissant qu'une source thermique classique par chauffage d'un

filament W, et donc offrant une meilleure résolution (1/10 nm). Cette technologie nécessite néanmoins un vide plus poussé, de l'ordre de  $10^{-8}$  Pa.



*Figure 118. Microscope électronique à balayage à émission de champ LEO 1530 VP, ZEISS, Oberkochen, Allemagne.*

Après collision des électrons avec l'échantillon, dont le volume d'interaction est de  $1 \text{ mm}^3$ , plusieurs signaux sont obtenus :

- Les électrons dits secondaires, de faible énergie et provenant de la surface de l'échantillon, vont donner une information topographique. Ils permettront donc d'obtenir une image de la surface de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés, de forte énergie, provenant de la profondeur de l'échantillon, vont permettre d'obtenir des données sur la composition de l'échantillon, et donc un contraste chimique en fonction du numéro atomique  $Z$  du noyau rencontré.
- Les rayons X vont donner quant à eux une information chimique. Chaque élément chimique émet des photons X à différentes énergies (qui dépendent du  $Z$ ) en fonction de la désexcitation électronique se produisant, qui seront analysés par un détecteur et permettra d'identifier les éléments présents. Cette spectroscopie peut être dispersive en énergies (EDS) ou en longueur d'onde (WDS).

Dans ces travaux, le microscope utilisé est un FESEM LEO 1530 VP, ZEISS, Oberkochen, Allemagne.

- ***Microscopie électronique en transmission***

La microscopie électronique en transmission repose sur le même principe physique que la microscopie à balayage. La différence sera la méthode d'analyse réalisée. Dans ce cas-là, le faisceau électronique traverse l'échantillon et le signal transmis est étudié. Pour cela, la tension d'accélération est bien plus élevée, jusqu'à 200 kV.

Cette méthode de caractérisation comporte deux modes :

- Le mode imagerie va permettre d'obtenir la morphologie de l'échantillon. Plus la zone sera sombre et plus la zone analysée sera épaisse, et inversement.
- Le mode diffraction, qui permet d'obtenir dans le réseau réciproque la structure cristallographique de l'échantillon. En fonction de la distance entre les différents nœuds, il est possible de remonter à la valeur de distance interatomique et donc à la famille de plan de la phase considérée par identification à l'aide des fiches PDF.



*Figure 119. Microscope haute résolution utilisé est un 2100F, JEOL, Kyoto, Japon.*

Le microscope haute résolution utilisé est un 2100F, JEOL, Kyoto, Japon.

## Caractérisations Thermiques et mécaniques

- *Analyse thermogravimétrique couplée analyse thermique différentielle*

L'ATG/TD est une méthode permettant de remonter à la perte de masse lors d'un cycle thermique spécifique, tout en l'associant à un phénomène thermique. Une thermobalance va enregistrer un signal correspondant à une variation de masse pendant la montée en température. Des thermocouples placés sous le creuset échantillon et sous le creuset de référence (afin de supprimer la contribution du creuset) permettront d'enregistrer un signal ATD qui évolue en fonction des phénomènes se produisant dans la poudre selon s'ils sont endothermiques ou exothermiques (départ d'espèces, réactions, changement de phase...). Un balayage de gaz est également possible durant l'essai.



Figure 120. Thermobalance STA four graphite, NETZSCH, Selb, Allemagne.

La thermobalance utilisée est une STA four graphite, NETZSCH, Selb, Allemagne.

- *Dilatométrie*

La dilatométrie consiste à mesurer le retrait ou la dilatation d'un échantillon pour un cycle thermique donné. Pour cela, l'échantillon solide (massif poreux la plupart du temps) est placé entre deux calles ne réagissant pas avec le matériau puis placé dans le dilatomètre vertical, où



un palpeur va venir se mettre en contact avec la calle supérieure. La force appliquée est de 5 g pour assurer un contact continu sans contrainte supplémentaire. Durant l'essai, un balayage de gaz est possible avec de l'air (si équipement en alumine) ou avec N<sub>2</sub> ou Ar. Un vide primaire peut aussi être appliqué (secondaire sur un deuxième dilatomètre graphite). Avant chaque essai, des analyses sans échantillon sont réalisés dans le but d'appliquer une correction ultérieurement correspondant à la dilatation du palper ainsi que des calles. Ceci permettra à terme de n'avoir que le retrait de l'échantillon.



Figure 121. Dilatomètre Sestys Evo, SETARAM Instrumentation, Caluire, France.

L'instrument utilisé est un dilatomètre Sestys Evo, SETARAM Instrumentation, Caluire, France.

- ***Echographie ultrasonore***

La méthode d'échographie acoustique ultrasonore est très utilisée pour la mesure de paramètres mécaniques du matériau, et notamment le module d'Young, le coefficient de Poisson et le module de cisaillement. Pour cela, un transducteur est utilisé pour générer une onde ultrasonore haute fréquence, qui est placée en contact avec la surface supérieure de l'échantillon grâce à un gel conducteur d'onde.

Dans le cas de la mesure du module de cisaillement  $\mu$ , cette onde se propage à une vitesse dite transversale  $v_T$  qui dépend directement de la nature du matériau. En mode réflexion, l'onde est réfléchiée sur la surface inférieure de l'échantillon puis captée par le transducteur. Ainsi, grâce

au retard entre l'émission et la réception de l'onde, il est possible de remonter à la valeur de module de cisaillement grâce à la formule suivante :

$$\mu = \rho \cdot \rho_{th} \cdot v_T^2$$

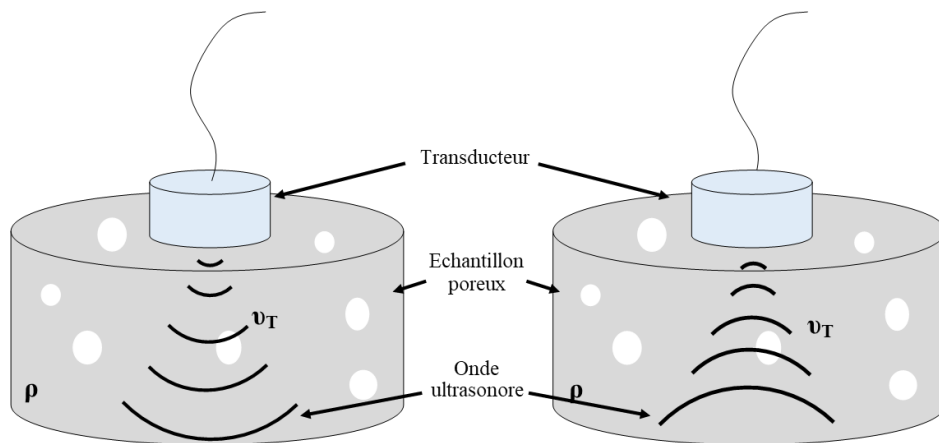


Figure 122. Schéma de principe de la mesure par échographie acoustique ultrasonore en réflexion.

### Annexe 3 : Caractérisation des poudres commerciales et synthétisées

---

Le choix des poudres commerciales utilisées en tant que matières premières dans l'élaboration de céramiques fonctionnelles est très important car les propriétés physico-chimiques détermineront les propriétés du matériau final obtenu. Ainsi, des caractéristiques seront essentiellement contrôlées dans la sélection et notamment :

- La **granulométrie**, et plus précisément la taille moyenne de particules, la taille moyenne des agglomérats et/ou agrégats le cas échéant, puis la répartition granulométrique. Plus la granulométrie sera fine et resserrée, plus le transport de matière au moment du frittage sera facilité par augmentation du nombre de contacts entre les grains.
- La **morphologie** des grains. Les particules de la poudre doivent être les plus sphériques possible afin de permettre un arrangement optimal au moment de la mise en forme. A l'inverse, des poudres avec des grains grandement facettés, sous forme de plaquettes ou encore aciculaires limiteront la densification.
- La **pureté**, qu'elle soit phasique ou chimique. Une poudre contenant des impuretés chimiques (ions et atomes métalliques, alcalins ou encore terres rares autres que ceux composant la poudre) viendra interférer sur les propriétés spectroscopiques et lasers de matériau actif final. Les phases secondaires seront aussi à éviter pour ne pas dégrader les qualités optiques, et notamment la transparence.

En conclusions sur les informations précédentes, il est conseillé de choisir une poudre monomodale (une seule population en taille de particules), fine, sphérique et pure. Dans la réalité, de telles poudres sont très rares à obtenir et imposent des coûts très importants, supérieurs à 5000 € le kilogramme. Ainsi, le choix de cette étude a été de synthétiser des poudres présentant ces caractéristiques à partir d'oxydes commerciaux préalablement dissous, de moindre qualité mais plus accessibles. Le seul paramètre déterminant dans ce choix sera la pureté chimique de la poudre, qui restera sensiblement la même tout au long de la synthèse.

Pour ces travaux de thèse, le choix des poudres de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  a été pour l'entreprise AUER REMY ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -AR et  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ -AR) de la compagnie allemande LEHVOSS, basée à Hambourg et présentant une **pureté TREO** (taux en oxydes de terres rares) de 4N, à savoir 99,99 minimum. Une analyse par GDMS (spectrométrie de masse à décharge lumineuse) a été effectuée indépendamment du fournisseur et les résultats sont reportés dans le Tableau 13 ci-après :

Elément	Concentration (ppm wt)		Elément TREO	Concentration (ppm wt)	
	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>F</b>	< 0,5	env. 0,53	<b>La</b>	0,44	0,25
<b>Na</b>	48	200	<b>Ce</b>	0,10	0,46
<b>Mg</b>	0,04	3,3	<b>Pr</b>	0,08	0,04
<b>Al</b>	0,39	7,6	<b>Nd</b>	0,24	0,34
<b>Si</b>	5,1	42	<b>Sm</b>	0,03	0,12
<b>P</b>	2,3	5,0	<b>Eu</b>	0,06	0,04
<b>S</b>	250	38	<b>Gd</b>	0,04	0,35
<b>Cl</b>	env. 0,17 wt%	420	<b>Tb</b>	0,21	0,78
<b>K</b>	< 7,0	62	<b>Dy</b>	2,1	110
<b>Ca</b>	22	9,6	<b>Er</b>	0,68	2,0
<b>Sc</b>	< 0,01	< 0,005	<b>Tm</b>	18	0,17
<b>Y</b>	0,63	67	<b>Yb</b>	68	18

Tableau 13. Analyse par GDMS des oxydes commerciaux AUER REMY.

Les résultats obtenus montrent que les puretés générale et TREO sont dans le cahier des charges souhaité.

Dans le but de caractériser les poudres commerciales achetées, les techniques de caractérisations dites « classiques » sont utilisées, à savoir la granulométrie laser, la mesure de surface spécifique apparente par la méthode BET et l'observation en microscopie électronique pour la morphologie, ainsi que la diffraction des rayons X et la pycnométrie He pour l'analyse de la structure du composé.

La diffraction des rayons X permet d'obtenir deux informations principales, la pureté du composé en mettant en évidence la présence éventuelle de phases secondaires et la masse volumique théorique grâce au calcul des distances interatomiques  $d_{hkl}$ . Les diffractogrammes des deux poudres en Figure 123 ne présentent pas de pics caractéristiques d'une autre phase, signifiant que la poudre est monophasée (fiche PDF en Figure 124). De plus, les phases

cubiques des deux composés sont bien représentées par l'apparition régulière de pics de diffraction.

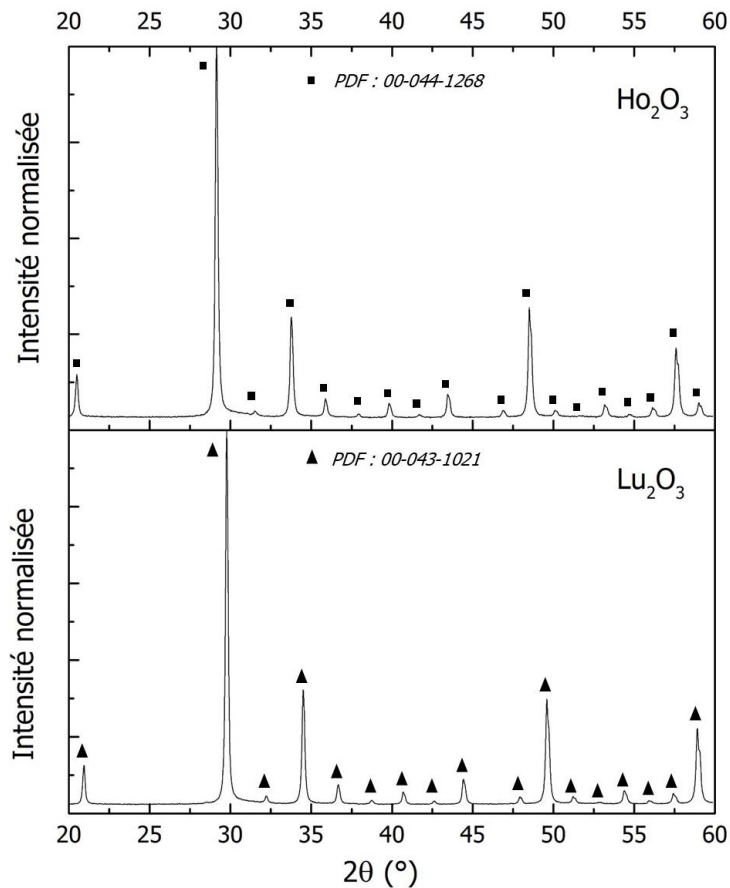


Figure 123. Diffractogrammes des poudres commerciales AR.

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid 1991.
Atomic Coordinates		Saiki, A. et al. J. Ceram. Soc. Jpn. 1985, 93, 649.
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LFP.

ANX: A2X3. General Comments: Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POW.D. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion.

Database Comments: Cell parameters from 12-728. Atomic positions extrapolated from Saiki, A. et al., J. Ceram. Assoc. Jpn., 93 649-654 (1985): Lu(1) in 8b, Lu(2) in 24d with x=-.03255, O in 48e with x=.391, y=.1524, z=.38175. Isotropic thermal parameters from same source: Lu(1), B=.25; Lu(2), B=.21; O, B=.50.

d-Spacings (58) - Lu2 O3 - 00-043-1021 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å													
2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
17.05375	5.195000	<1	2	0	0		47.91678	1.896900	1	5	2	1	
20.92409	4.242000	5	2	1	1		49.59123	<b>1.836700</b>	34	4	4	0	
29.76595	<b>2.999000</b>	100	2	2	2		51.22470	1.781900	1	4	3	3	
32.20761	2.777000	1	1	2	3		52.82255	1.731700	<1	6	0	0	
34.49376	<b>2.598000</b>	34	4	0	0		54.38788	1.685500	2	6	1	1	
36.66469	2.449000	3	4	1	1		55.92355	1.642800	1	0	2	6	
38.73043	2.323000	1	4	2	0		57.43143	1.603200	2	1	4	5	
40.70027	2.215000	2	3	3	2		58.91157	1.566400	14	6	2	2	
42.58980	2.121000	<1	4	2	2		60.37436	1.531900	3	1	3	6	
44.41460	2.038000	4	1	3	4		61.81088	1.499700	6	4	4	4	

© 2020 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Figure 124. Extrait de la fiche PDF 00-043-1021 (ICDD).

La masse volumique apparente représente la masse reportée au volume occupée par tous les grains d'une poudre sans tassement ou mise en forme. Ce volume est obtenu par pycnométrie

hélium. En entrant la masse après pesée, il est donc possible de remonter à la valeur de masse volumique apparente.

La surface spécifique apparente (SSA) représente la surface développée par les grains composant la poudre par unité de masse. Plus une poudre est légère et fine, plus la SSA est élevée. Elle est obtenue par la méthode BET par adsorption d'une monocouche de N<sub>2</sub>. Son unité est le m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

	<b>Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>Masse volumique théorique (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	9,43	8,40
<b>Masse volumique apparente (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	9 ,236	7,953
<b>Surface spécifique apparente SSA (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	3,784	3,098

*Tableau 14. Masses volumiques apparentes et SSA des oxydes commerciaux AR.*

Les valeurs présentées dans le Tableau 14 montrent des surfaces spécifiques peu élevées pour des poudres céramiques, néanmoins nuancées par les masses volumiques apparentes importantes. De plus, les masses volumiques apparentes obtenues en pycnométrie He sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques. Ceci est fréquent et signifie une concentration en défauts structuraux (lacunes) non négligeable dans la poudre analysée.

La granulométrie laser est utilisée pour remonter aux diamètres caractéristiques des poudres, dont les principaux sont le D10, le D50 et le D90, représentant les diamètres à différentes fréquences cumulées par classe. Ces valeurs sont obtenues en nombre et en volume, dans l'objectif de connaître la taille des particules élémentaires et des agglomérats, respectivement. Les données granulométriques des graphes en Figure 125 sont compilées dans le Tableau 15.

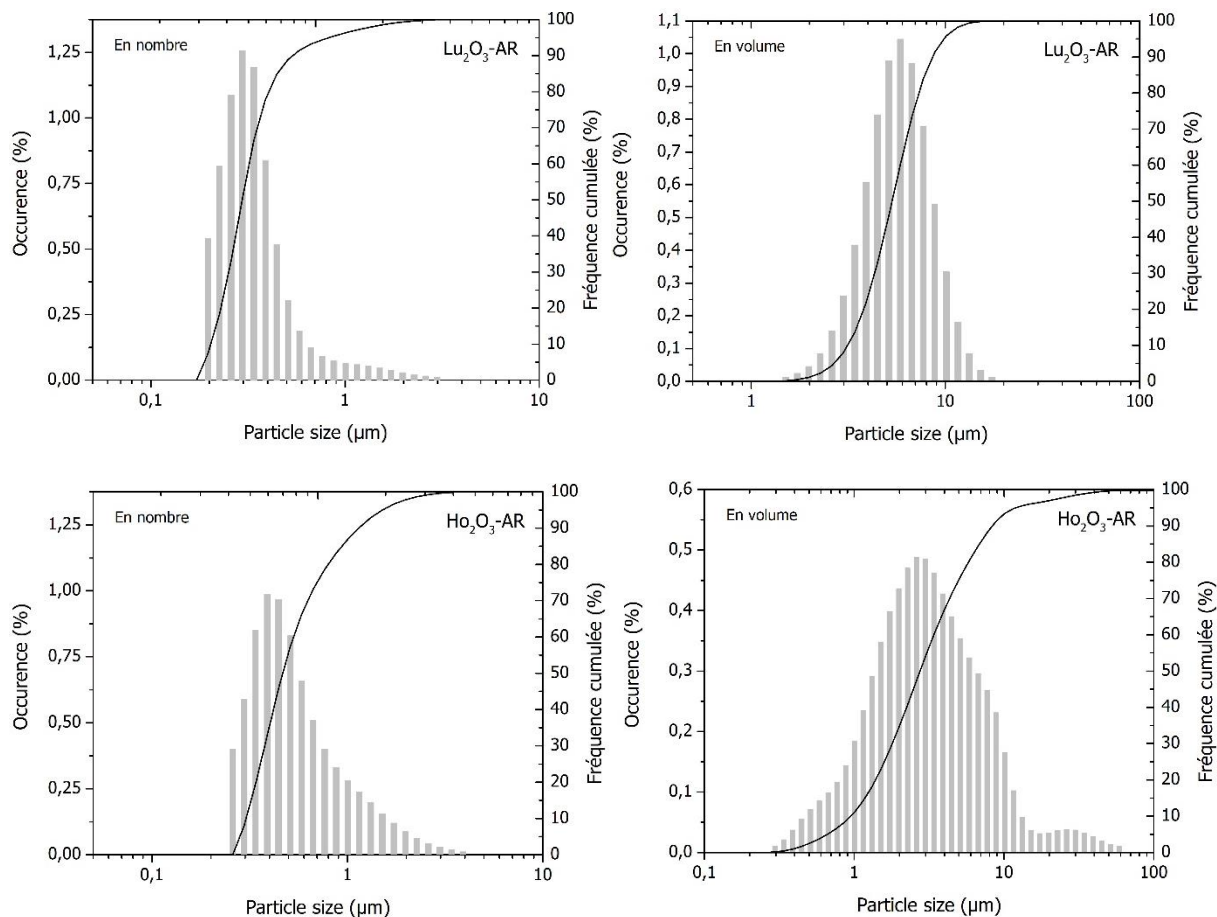


Figure 125. Répartitions granulométriques des oxydes commerciaux AR.

Diamètres caractéristiques en $\mu\text{m}$	$\text{Lu}_2\text{O}_3$		$\text{Ho}_2\text{O}_3$	
	Nombre	Volume	Nombre	Volume
D10	0,2036	3,1320	0,3033	0,9444
D50	0,2956	5,3199	0,4667	2,7464
D90	0,5380	8,6100	1,1421	8,3719

Tableau 15. Synthèse des diamètres caractéristiques des poudres commerciales AR.

Afin de conclure sur les caractérisations des matières premières, la microscopie électronique est utilisée pour observer la morphologie des grains constituant la poudre. La technique utilisée est la microscopie électronique à balayage avec une source à émission par effet de champ (FESEM). Les micrographies obtenues sont en Figure 126.

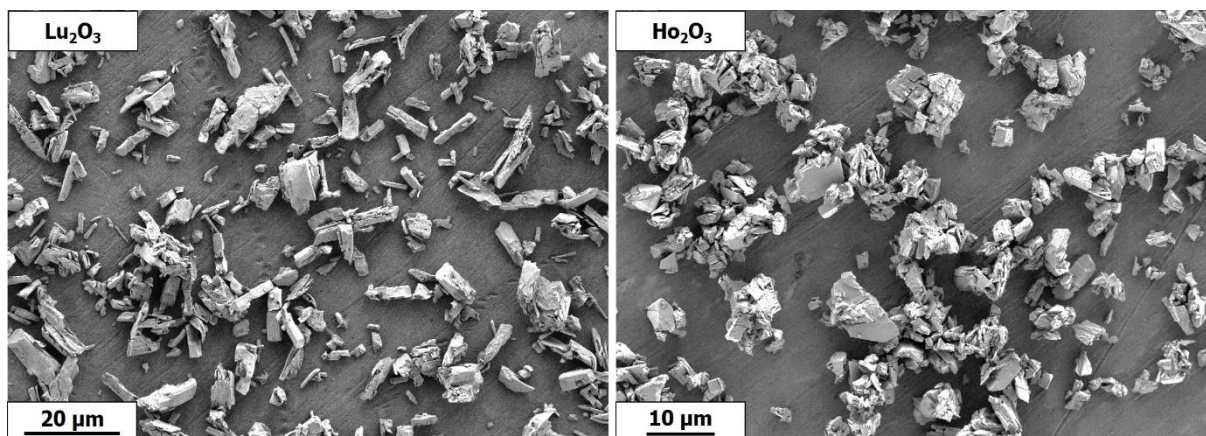


Figure 126. Observations au MEB des oxydes commerciaux AR.

Pour la poudre  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -AR, les grains sont aciculaires et font quelques  $\mu\text{m}$  de longueur. Pour la poudre de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ -AR, les grains de quelques  $\mu\text{m}$  également sont facettés.

Malgré une pureté chimique dans le cahier des charges, les caractéristiques morphologiques ne permettent pas un frittage optimal du fait de leur forme aciculaire ou facettée, qui ne facilite pas le réarrangement des particules. Il est donc nécessaire de dissoudre ces poudres afin de précipiter la solution de terres rares obtenue pour obtenir une poudre apte à fabriquer des céramiques de qualité optique souhaitée, à savoir monodisperses et sphériques.

Différents dopages ont été étudiés. Les calculs des paramètres de maille associés aux DRX sont en Figure 127.

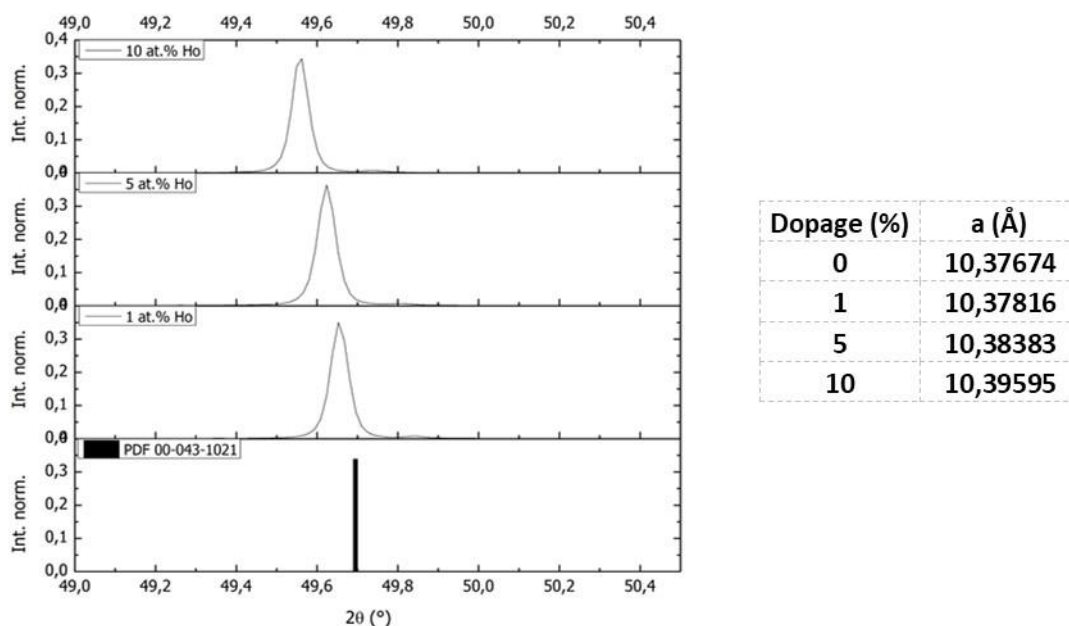


Figure 127. Diffractogrammes de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  en fonction du taux de dopage et paramètres de maille associés.



#### Annexe 4 : Méthode de mesure de la taille de grains moyenne avec le logiciel ImageJ

Dans le but de déterminer la distribution en tailles de grains ainsi que le diamètre moyen, le protocole expérimental suivant est utilisé à partir du logiciel ImageJ :

- Le tracé des joints de grains est réalisé sur les différentes microstructures à étudier. Le logiciel utilisé peut être soit PowerPoint soit Publisher. Tous les grains entiers de l'image sont analysés. Ceux partiels sont ignorés. En cas de présence de pores, ceux-ci sont remplis afin de les éliminer du futur comptage.
- Le squelette d'image obtenu est ouvert dans le logiciel ImageJ. Le seuil de noir est modifié « *Ajust* → *Threshold* », ainsi que le type d'image (8 bits). Les couleurs sont inversées pour faire apparaître les joints de grains en blanc « *Invert* ».
- L'échelle est entrée dans le logiciel (correspondance nombre de pixels/nm, « *Set scale* ») puis la fonction « *Analyze particles* » est utilisée.

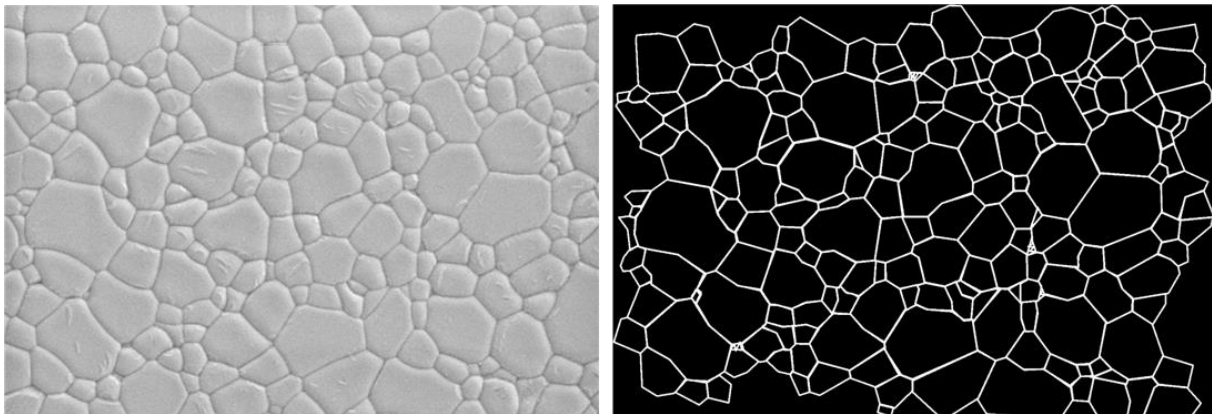


Figure 128. Traitement informatique pour l'obtention de la distribution en tailles de grains.

Le logiciel donne des valeurs d'aire de chaque zone noire délimitées par des joints de grains. Ces valeurs sont converties en diamètres équivalents puis reportées dans un histogramme présentant le nombre de grains en fonction d'une classe de diamètre moyen (par vingtaine puis centaine). La fréquence cumulée est également tracée sur le même graphique. Le diamètre moyen est calculé par moyenne arithmétique.

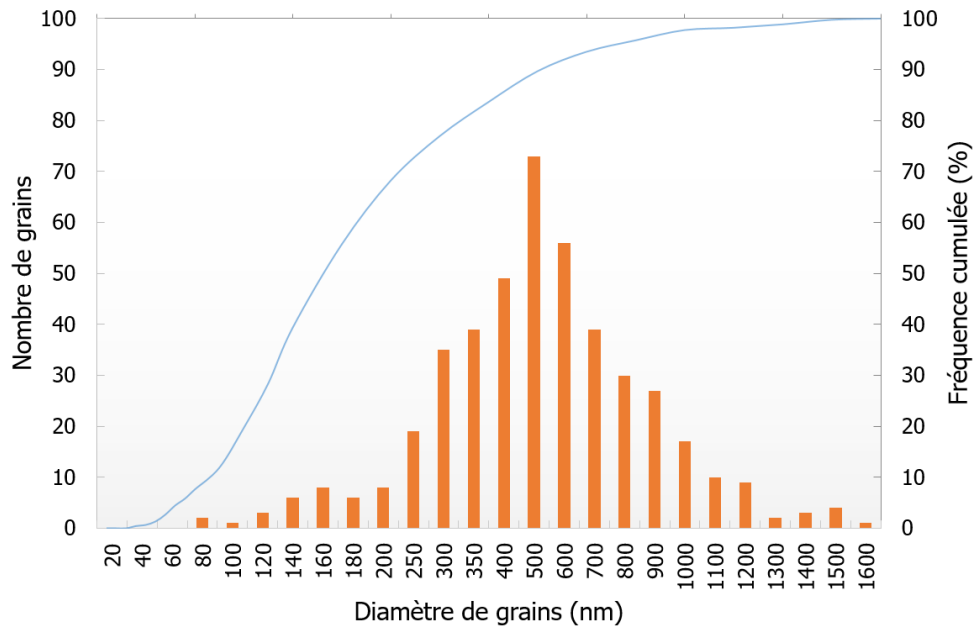
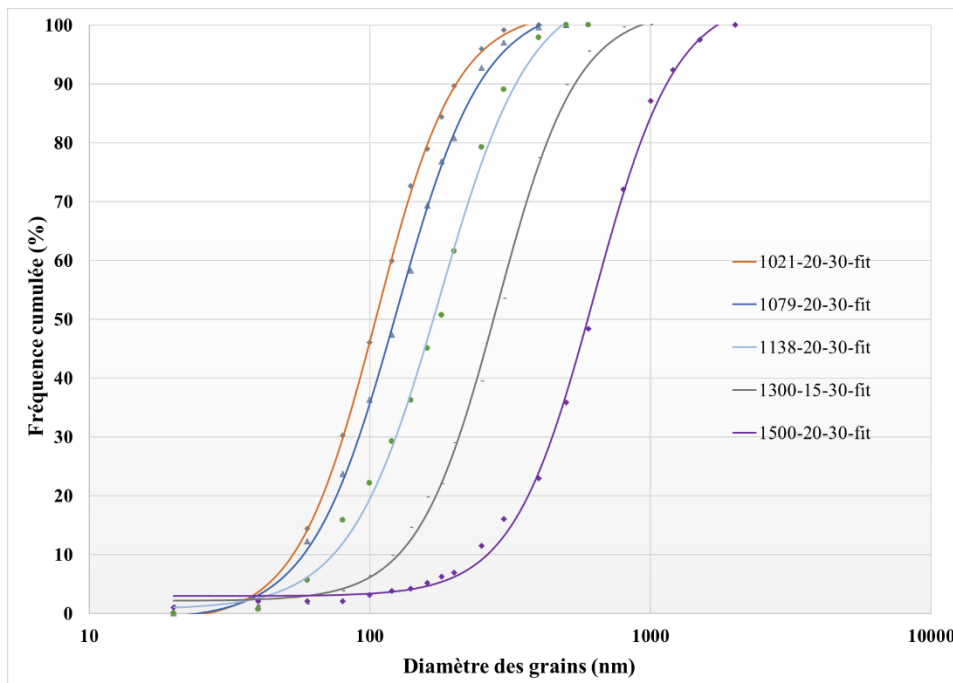


Figure 129. Distribution en tailles de grains obtenue et évolution de la fréquence cumulée associée.



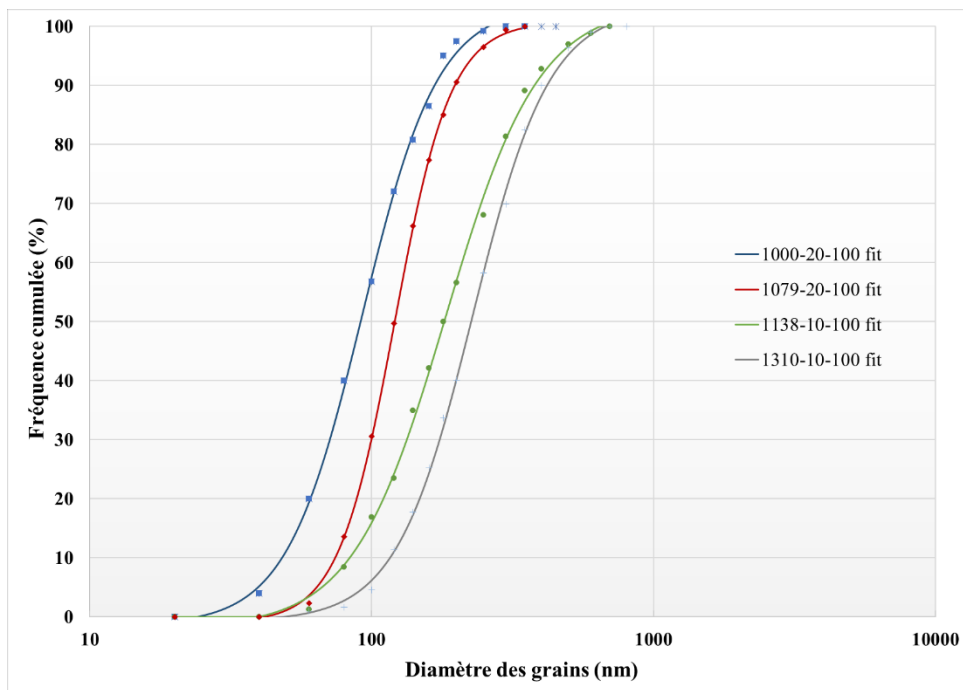
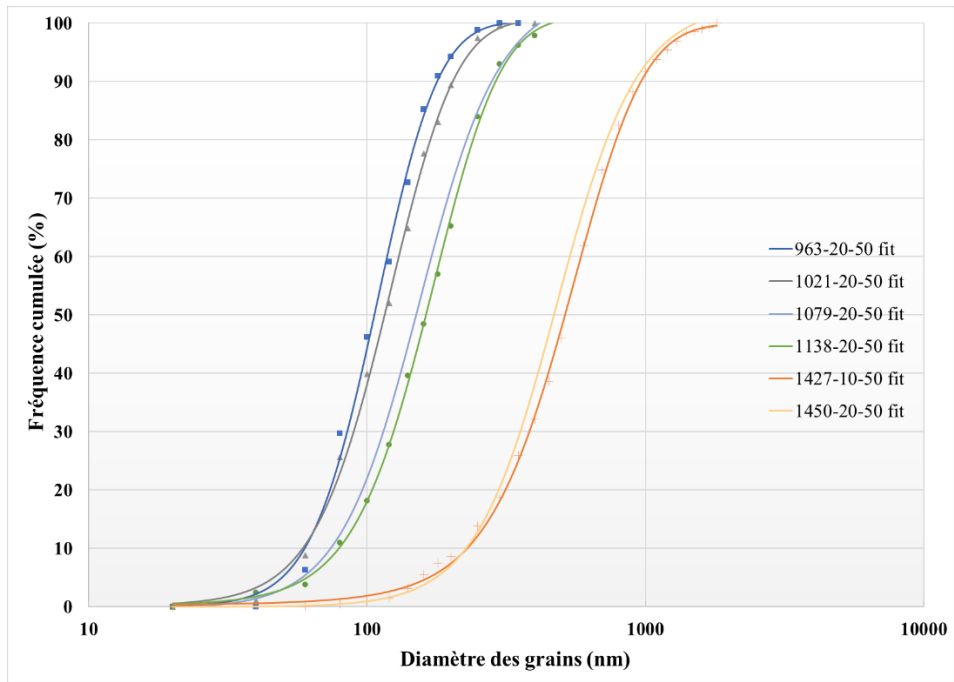


Figure 130. Fréquences cumulées des échantillons de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  utilisés dans l'étude de frittage (de haut en bas : 30, 50 et 100 MPa).

## Annexe 5 : Modification du régime de chauffe par l'overshoot

Lors du dépassement de la température au moment du palier isotherme, une modification du régime électrique est effectuée par l'instrument via l'intensité (Figure 131).

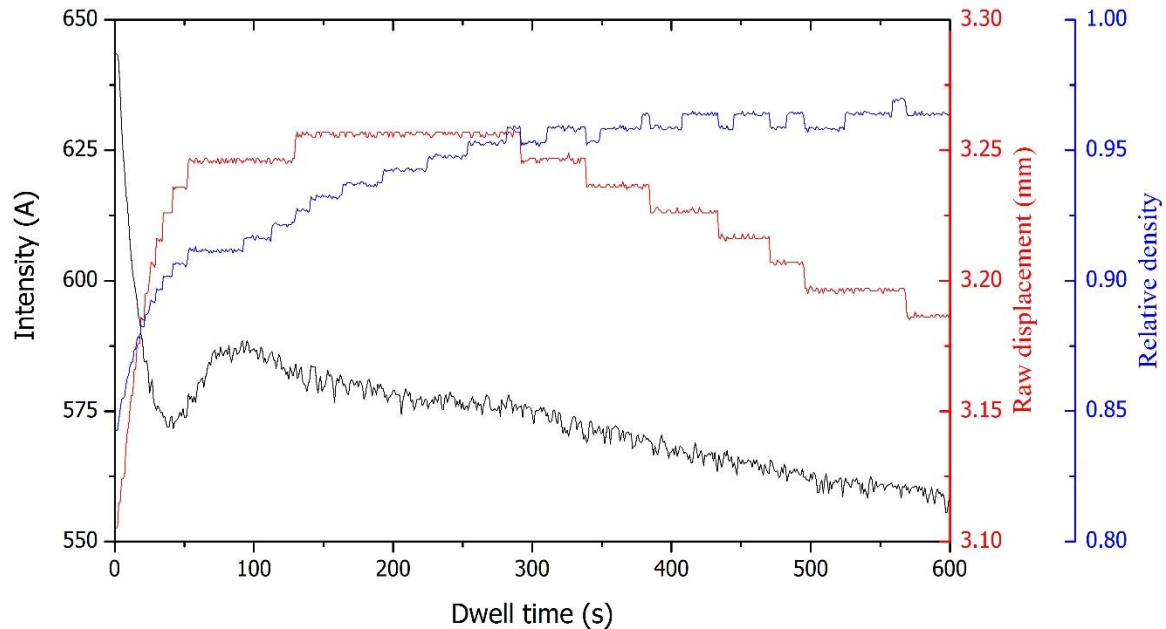


Figure 131. Evolution de l'intensité en fonction de la densité relative et du déplacement enregistré au début du palier isotherme.

Dans un premier temps, une baisse d'intensité s'opère afin de stopper l'overshoot (qui atteint un maximum de 8°C ici), mais la densité continue d'augmenter car la température n'est pas encore stabilisée (temps de réponse de l'appareil). Quand la température atteint la température de palier, l'instrument relance la chauffe pour éviter de passer sous la valeur consigne. C'est à ce moment que le point d'inflexion apparaît, car la densification peut reprendre.

## Annexe 6 : Graphiques de linéarisations selon l'approche de Bernard-Granger

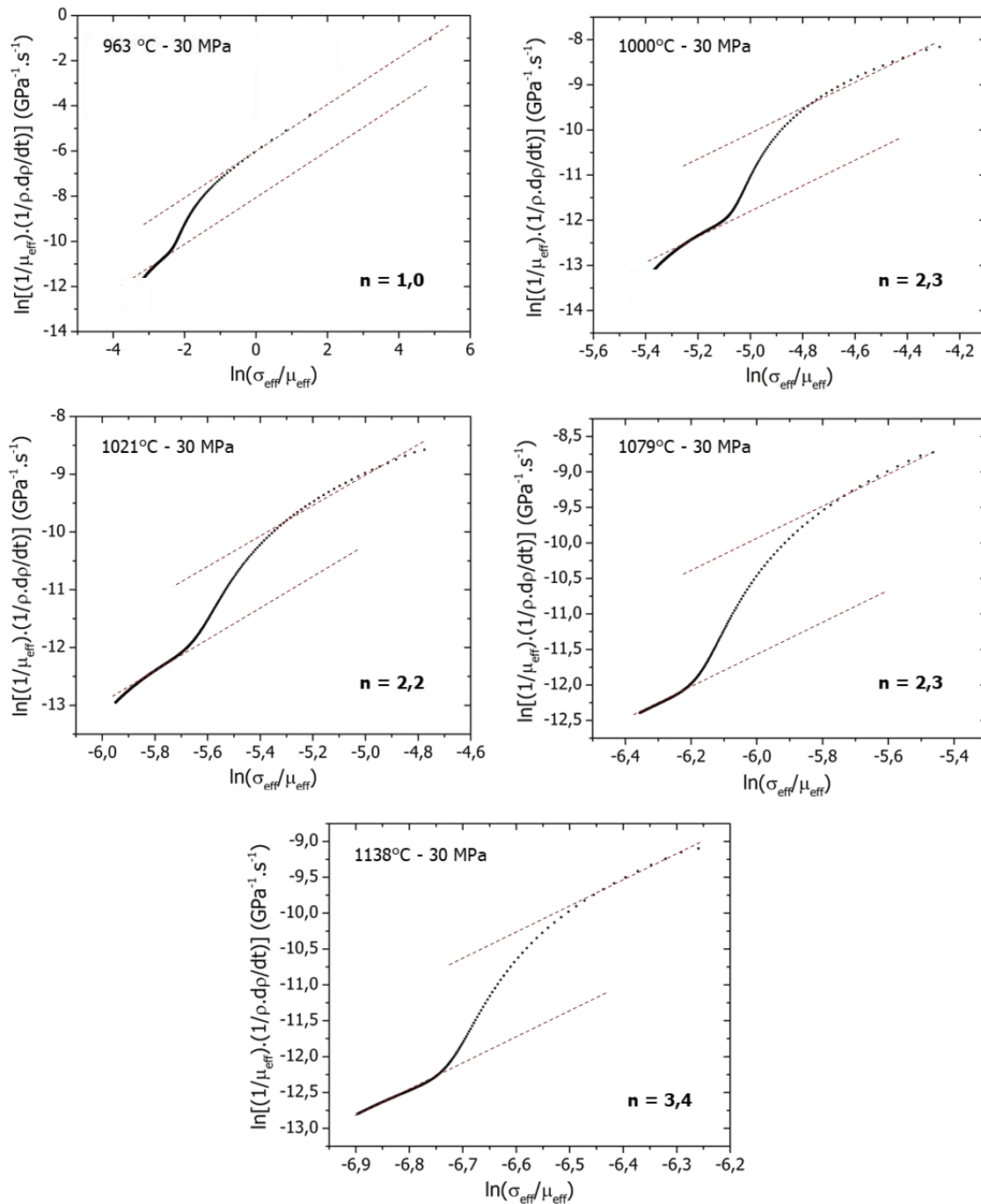


Figure 132. Détermination de l'exposant de contrainte selon le modèle de Bernard-Granger en fonction de la température et pour contrainte appliquée de 30 MPa.

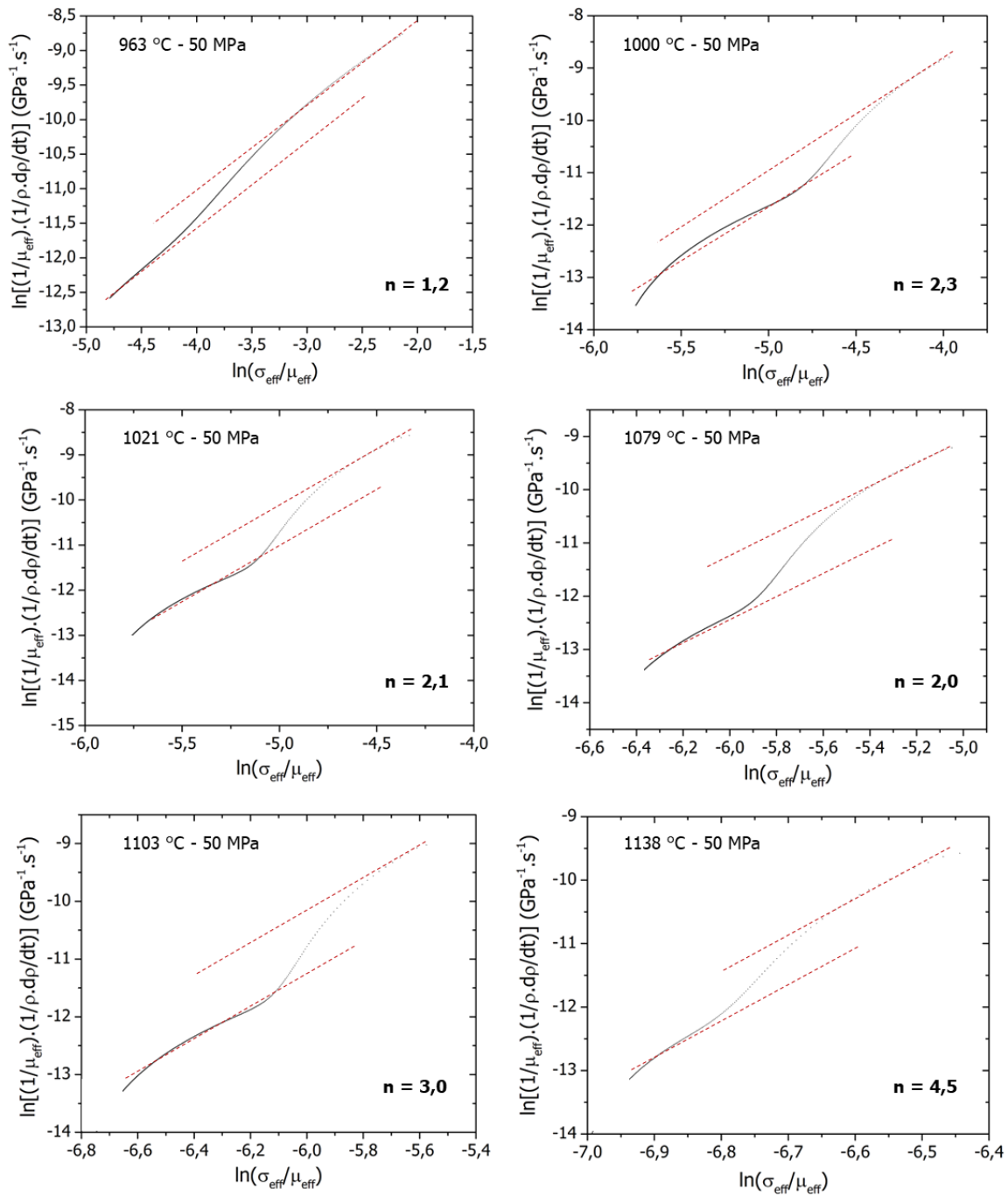


Figure 133. Détermination de l'exposant de contrainte selon le modèle de Bernard-Granger en fonction de la température et pour contrainte appliquée de 50 MPa.

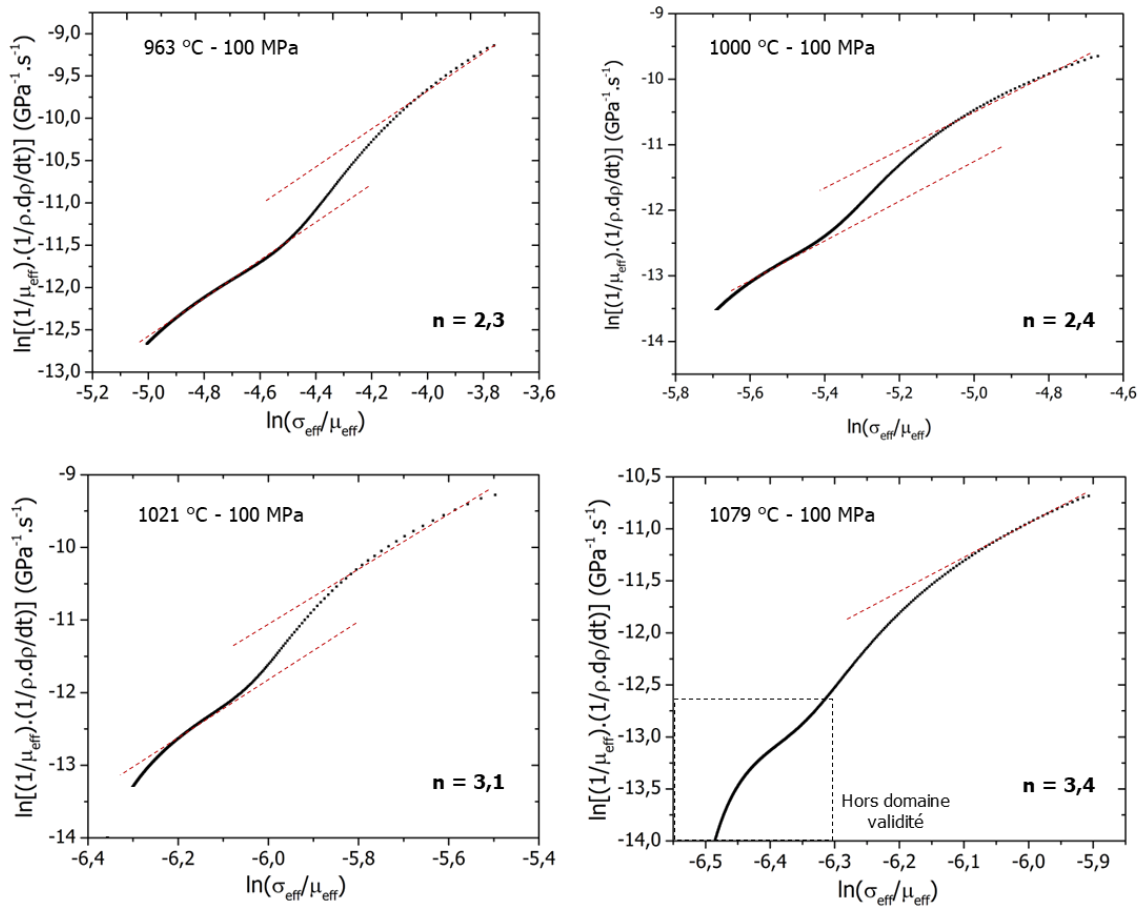


Figure 134. Détermination de l'exposant de contrainte selon le modèle de Bernard-Granger en fonction de la température et pour contrainte appliquée de 100 MPa.

## Annexe 7 : Graphiques de linéarisations selon l'approche d'Antou

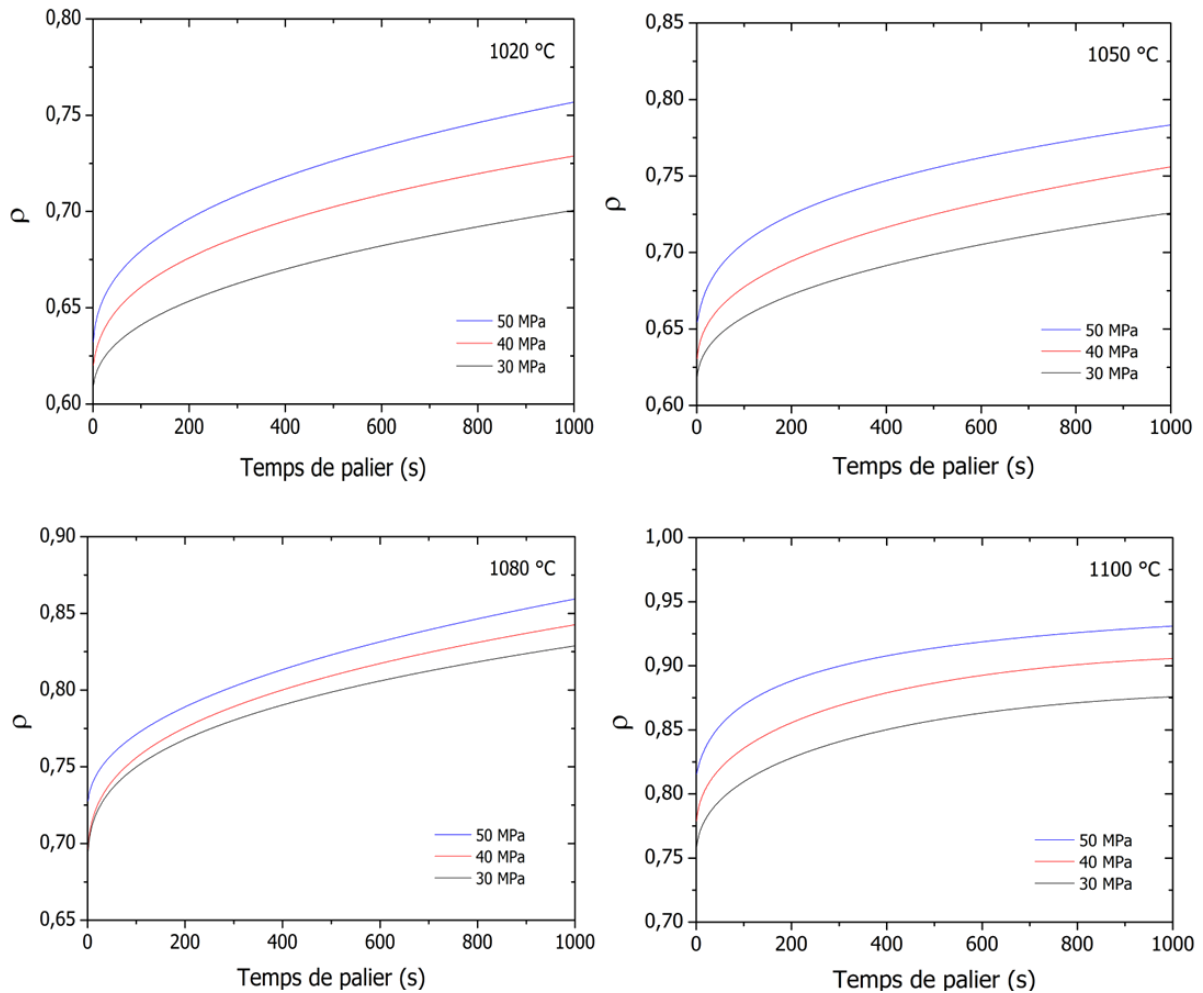


Figure 135. Evolution de la densité relative en fonction du temps de palier isotherme pour les trois contraintes et quatre températures étudiées.



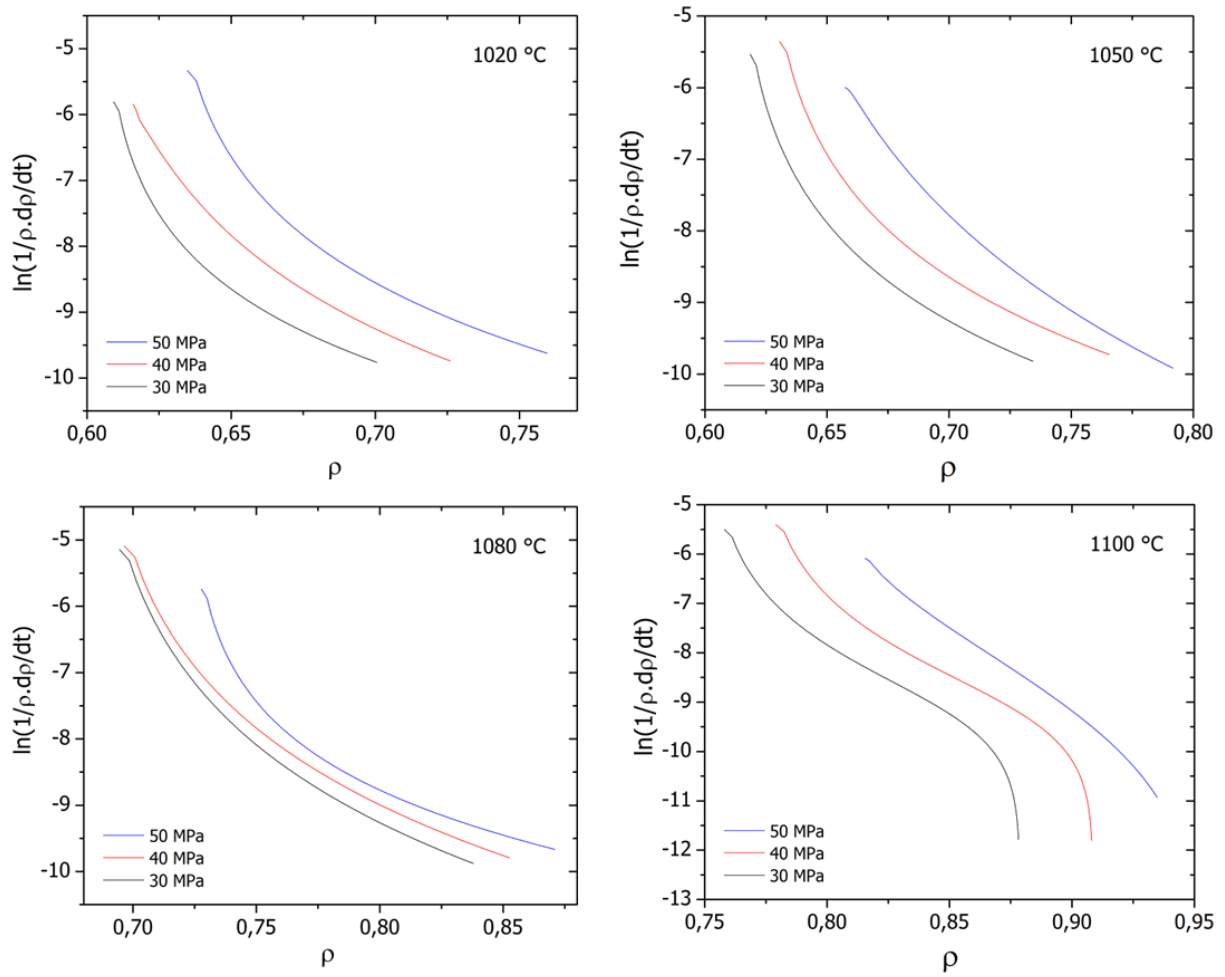


Figure 136. Courbes de densification dérivées temporellement et normalisées en fonction de la densité relative pour les trois contraintes et quatre températures étudiées.

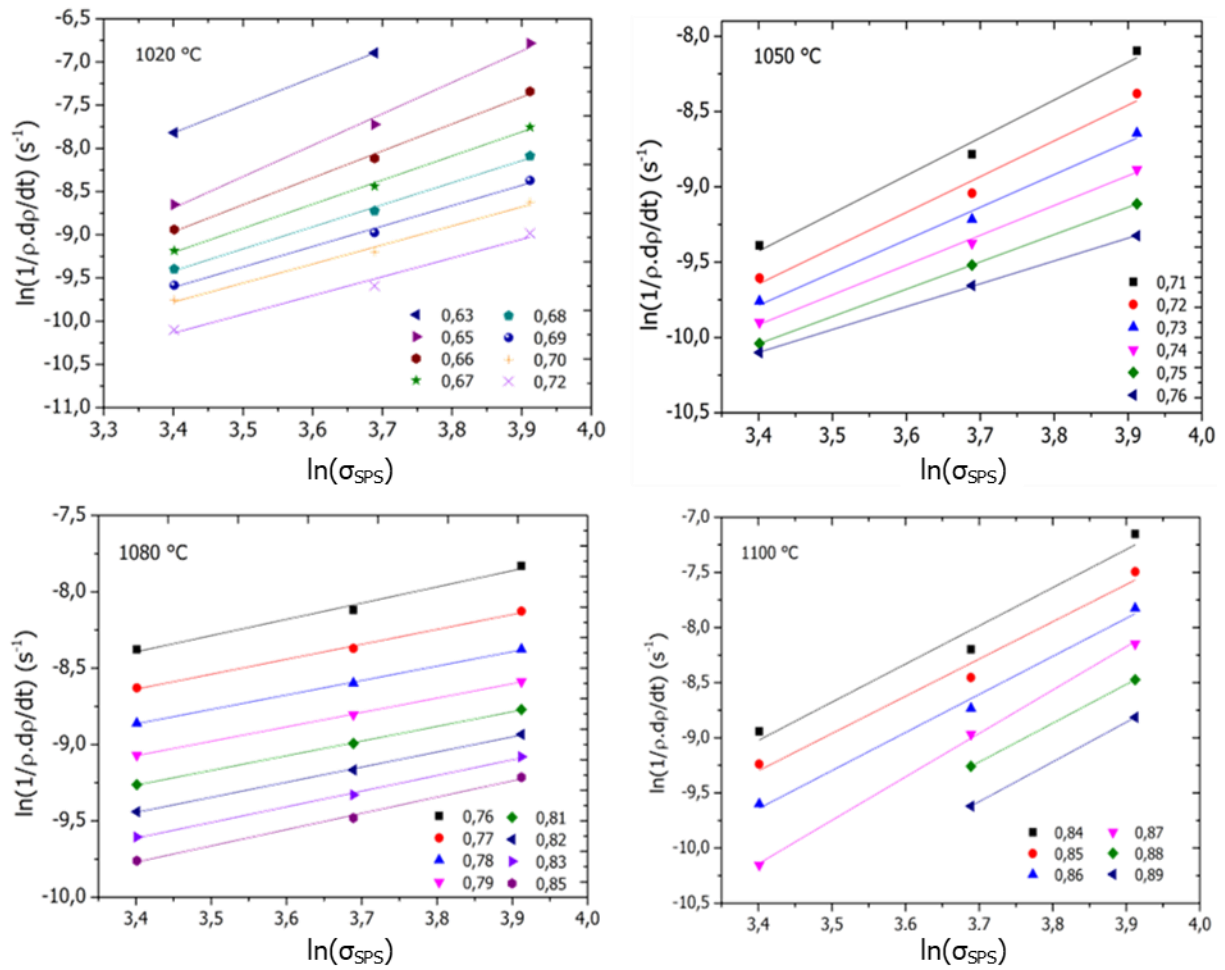


Figure 137. Evolution de la vitesse de densification normalisée en fonction de la contrainte appliquée en échelle logarithmique pour différentes densités relatives.







## Résumé

---

Ces travaux de thèse portent sur l'élaboration de céramiques transparentes pour des applications lasers de haute puissance dans l'infrarouge moyen dans le domaine médical et de la détection de gaz. Le composé étudié est l'oxyde de lutétium  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , qui présente de meilleures propriétés thermomécaniques que le YAG. L'ion luminescence utilisé est l'ion  $\text{Ho}^{3+}$ , dont l'émission principale est à environ  $2,1 \mu\text{m}$ . Les poudres céramiques de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  sont élaborées par la voie chimique de co-précipitation, à partir de poudres oxydes commerciales judicieusement choisies pour leur pureté. Une étude de calcination est faite pour déterminer les meilleures conditions thermiques afin d'avoir des poudres avec la granulométrie la plus homogène, et donc une bonne frittabilité. Une étude de l'effet du rayon ionique d'un co-dopant ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) est également réalisée, grâce à des analyses dilatométriques sous vide et SPS. Une étude des mécanismes de densification par Spark Plasma est opérée sur une poudre nanométrique par l'application de deux approches de l'équation de fluage lors du frittage assisté par une contrainte. La connaissance de l'évolution de ces mécanismes lors du traitement thermique permettent d'adapter au mieux l'application des profils de température et de contrainte lors de futurs essais, permettant ainsi d'obtenir des échantillons de qualité laser. Ces échantillons transparents sont étudiés en transmission puis en spectroscopie de photoluminescence afin de mettre en évidence les différentes transitions électroniques et d'éventuelles relaxations pour de forts taux de dopage. Les données obtenues pour  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  sont comparées au YAG:Ho, actuel matériau de référence. En parallèle, des mesures de gain laser ont été effectuées sur les céramiques de YAG:Ho.

---

Mots-clés : Céramiques transparentes, moyen infrarouge, laser, oxyde de lutétium, co-précipitation, mécanismes densification, Spark Plasma Sintering, photoluminescence

## Abstract

---

This thesis focuses on the development of transparent ceramics for high power laser applications in the mid-infrared for the medical field and gas detection. The studied compound is lutetium oxide  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , which exhibits better thermomechanical properties than YAG. The luminescence ion is the  $\text{Ho}^{3+}$  ion, with main light emission around  $2.1 \mu\text{m}$ .  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  ceramic powders are produced by the chemical route of co-precipitation, from commercial oxide powders judiciously chosen for their purity. A calcination study is carried out to determine the best thermal conditions in order to have powders with the most homogeneous particle size, and therefore good sinterability. A study of the effect of the ionic radius of a co-dopant ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) is also carried out, using dilatometric analyzes under vacuum and SPS. A study of the mechanisms of densification by Spark Plasma is performed on a nanoscale powder by using two approaches of the creep equation during pressure-assisted sintering. Knowledge of the evolution of these mechanisms during heat treatment allows the best adaptation of the application of temperature and stress profiles in future tests, thus allowing laser quality samples to be obtained. These transparent samples are studied with transmission measurements and then in photoluminescence spectroscopy in order to highlight the different electronic transitions and possible relaxations at high doping rates. The data obtained for  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}$  are compared to YAG:Ho, the current reference material. In parallel, laser gain measurements were performed on YAG: Ho ceramics.

---

Keywords : Transparent ceramics, mid infrared, laser, lutetium oxide, co-precipitation, densification mechanisms, Spark Plasma Sintering, photoluminescence

