

Université de Limoges

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

Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) – UMR 7315

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

Présentée et soutenue par  
**Claire Mével**

Le 26 octobre 2021

**Développement et caractérisation  
de céramiques spinelles transparentes  
 $ZnGa_2O_4$**

Thèse dirigée par Gaëlle Delaizir et Sébastien Chenu

JURY :

Rapporteurs

M. Claude Estournès, Directeur de Recherches CNRS, CIRIMAT, Toulouse

M. Sylvain Marinel, Professeur des Universités, CRISMAT, Université de Caen

Examineurs

M. Mathieu Allix, Directeur de Recherches CNRS, CEMHTI, Orléans

Mme Monique Comte, Ingénieur de Recherche, Corning SAS, Avon

Mme Gaëlle Delaizir, Professeur des Universités, IRCER, Université de Limoges

M. Sébastien Chenu, Maître de Conférences HDR, IRCER, Université de Limoges



« C'est vous le doc, Doc ! »  
Marty McFly dans *Retour vers le futur II*, Robert Zemeckis, 1989

” You start a question and it's like starting a stone.  
You sit quietly on the top of the hill  
and away the stone goes starting others”  
Robert Louis Stevenson, *Dr Jekyll and Mr Hyde*

“I was in the middle before I knew that I had begun”  
Jane Austen, *Pride and Prejudice*





## Remerciements

---

Cette thèse a été réalisée au sein de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges et de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR 7315), dirigé par Monsieur Philippe Thomas. Elle s'est plus particulièrement tenue au sein de l'axe 3, sous les directions successives de Monsieur Olivier Masson et de Madame Jenny Jouin. Je vous remercie tous les trois chaleureusement pour votre accueil !

Mes remerciements sincères vont également à Monsieur Mathieu Allix pour avoir accepté de présider cette soutenance de thèse, à Messieurs Claude Estournès et Sylvain Marinel pour avoir rapporté ces travaux ainsi qu'à Madame Monique Comte pour avoir pris part à leur évaluation. Merci aussi à vous d'avoir fait le déplacement jusqu'à Limoges malgré ces temps troublés, je vous en suis plus que reconnaissante.

A mes encadrants de thèse, Gaëlle Delaizir et Sébastien Chenu, un grand merci ! Pour m'avoir accompagnée pendant ces trois ans, pour les discussions, les corrections, les conseils, les explications, les encouragements et pour tout le reste aussi. Quant à Julie Carreaud, merci de m'avoir accompagnée dans les manips, les séances SPS et pour tes conseils précieux : les céramiques transparentes n'ont plus (autant) de secrets pour moi :)

Mes remerciements vont également à l'ensemble des personnels de l'IRCER. Philippe Thomas et Paméla Bathias : un grand merci de votre gentillesse, votre bonne humeur et votre bienveillance, ainsi que pour votre accueil au sein du conseil de laboratoire (et pour la découverte de l'envers du décor). Merci aussi à Nadine Tchefranoff pour son accompagnement lors de mes très (peut-être trop) nombreux déplacements de dernière année ;) Et puis il y a tous ceux avec qui j'ai eu l'occasion de discuter, de travailler mais aussi de rire : Jean-René Duclère, Julie Cornette, Jenny Jouin, Marion Vandenhende, Richard Mayet, Chantal Damia, Pierre Carles, Yann Launay, Etienne Laborde, Emeline Renaudie, Marina Soustre, Maggy Colas et Sandra Blanchet, merci pour les discussions et les conseils, pour votre disponibilité, vos explications et, plus généralement, pour m'avoir aidée pendant ces trois ans. Mes remerciements sincères vont également à Julie Bourret, François Brisset et Cécile Genevois pour les conseils et pour les manips. Et merci à Pascal Tristant et Christophe Chazelas, ainsi qu'à l'équipe MAT de l'ENSIL-ENSCI pour votre accueil.

Mais une thèse ne serait pas une thèse sans les copains et la famille.

A la grande table du midi merci ! Merci de m'avoir accueillie dans le petit groupe, pour les discussions, les cafés, pour les bonnes soirées, les délires et pour tout le reste aussi ! Et aux suivants, bon courage ! Vous verrez, ça peut être long et difficile par moment mais ça vaut tellement le coup de le faire :)

Marine, Hasnaa, Rémi et Francesco, je vous confie la 121, je sais qu'elle est entre de bonnes mains :) n'oubliez pas que les verres et les vitros, on les aime toujours, quoi qu'il arrive ! Et ne laissez pas Serge vous pincer les doigts !

Aux anciens locataires du bureau 204, Morgane, Lyna et Alex, merci pour votre accueil et pour votre soutien même plusieurs années après :) Vous avez forgé ma première impression de la thèse et c'était

bien ! J'espère avoir été à la hauteur de la réputation du 204. Et que cet esprit perdurera avec les nouveaux (Anis, Ravi et Wilfried, je compte sur vous !).

Eva et Gabriel (et Suna) ... que dire ? Merci pour les sorties, les escapes, les discussions en tout genre, les visites, les restos et j'en passe. Il n'y a pas à dire, la dernière journée des doctorants quand même... Et non, je n'organise pas la prochaine, merci bien Gabriel !

Les bichettes, merci pour tout ! Pour les visios, les vacances, les appels, les messages et le support tout au long de ces trois ans. Morganou (comme quoi les rencontres des entretiens, on s'en sort bien ? Quant aux appels, on n'en parle pas ;)), Mariannou (tu m'as supportée pendant bien plus longtemps que les autres et je t'en remercie :) à ton tour maintenant !), Ziyi (attention je vais bientôt débarquer ! :D) et Cindy (on reprend les cours de tricot quand tu veux ^^), merci merci merci !

A Lyna et à Jordan : un jour, un sage nous a appelé les trois drôles de docteurs et ça résume assez bien le trio je crois ;) Merci pour les repas, les délires, les sorties, les discussions et pour tout ce qu'on ne peut pas écrire ici. Dr Lyna Poupoune et Dr Jordinette (oulalaaa c'est écrit maintenant... oulalaa plus de retour arrière possible), vous m'avez soutenue pendant ces trois années de bien des façons et pour ça et pour tout le reste merci ! Je n'aurais pas pu rêver meilleur duo de soutien :D Il faut venir voir la vie de château maintenant ! (oulalaaa changement migration)

Et Coralou ? Je ne sais toujours pas sur quoi porte ta thèse, j'espère que tu comprendras un peu la mienne avec ce pavé (MOUAHAHAHA, aucune pression sur la lecture ;)). On se soutient depuis longtemps maintenant (je ne préfère pas compter...) et c'est bientôt ton tour, tu vas gérer !!!

Enfin la famille... Il paraît que quand on ne sait pas faire les ronds, on n'est pas bien parti dans la vie. Et pourtant, j'ai fait un peu de chemin depuis, grâce à vous. Alors merci pour tout ! Pour le soutien sans faille, même sans comprendre mon travail, pour m'avoir demandé comment ça allait la thèse (comme si ce n'était rien) et pour n'avoir jamais douté. A ma sœur et à mes parents, je ne vous remercierai jamais assez pour les appels tardifs, les vacances studieuses et pour m'avoir laissée vous parler de sciences. Maman, merci de m'avoir écoutée alors que tu n'avais pas vraiment envie de savoir ce que je faisais de dangereux ; Papa, tu as souvent dit que tu aurais aimé être une petite souris pour voir comment on était à l'école, j'espère que ça a satisfait ta curiosité ; et Lénou, je ne comprends pas toujours tes trucs d'architecte, tu ne comprends pas toujours mes trucs de docteur mais heureusement on partage tellement plus que juste les mêmes parents :) Alors merci ma grande petite sœur d'être toujours là :D Et je vous aime ma famille Mével.

J'ai certainement oublié plein de gens à qui j'aurais voulu dire merci. Et c'est le seul mot qui me vient, évidemment. Merci pour le soutien, les messages, les appels, les conseils, les questions, les idées, les suggestions, les retours d'expérience, ... Avant et pendant la thèse et même si vous n'en avez pas eu conscience. Donc, en un mot (ou trois, soyons précis maintenant que c'est fini), merci pour tout !

Et si vous êtes arrivés jusque-là, on va enfin parler un peu science ! On est là pour ça après tout ;)

Claire Mamie





## Droits d'auteurs

---

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :  
« Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France »  
disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>





## Table des matières

---

Introduction générale.....	17
Chapitre I. Etat de l'art .....	23
I.1. Verres et vitrocéramiques .....	23
I.1.1. Verres et transition vitreuse.....	23
I.1.2. Cristallisation dans les verres .....	24
I.1.2.1. Théorie de nucléation classique .....	25
I.1.2.1.1. Nucléation .....	25
I.1.2.1.2. Croissance.....	28
I.1.2.1.3. Séparation de phase.....	28
I.1.2.2. Cristallisation partielle, vers la vitrocéramique.....	31
I.1.2.2.1. Protocoles conventionnels .....	31
I.1.2.2.2. Nouvelles méthodes de fabrication .....	31
I.1.2.2.2.1. Frittage de poudres .....	32
I.1.2.2.2.2. Composite verre/cristaux.....	32
I.1.2.2.2.2.1. Frittage SPS de composite .....	32
I.1.2.2.2.2.2. Fusion des poudres.....	33
I.1.2.2.2.2.3. Frozen sorbet.....	34
I.1.2.2.2.2.4. Procédés non conventionnels .....	34
I.2. Céramique transparente .....	35
I.2.1. Notions d'optique linéaire.....	35
I.2.1.1. Dualité onde-corpuscule .....	35
I.2.1.2. Interaction lumière-matière.....	35
I.2.1.3. Lois de Snell-Descartes .....	35
I.2.2. Transparence et translucidité.....	36
I.2.2.1. Transmission optique .....	36
I.2.2.1.1. Band-gap.....	37
I.2.2.1.2. Fenêtre de transparence optique.....	38
I.2.2.1.3. Coupure multi-phonon.....	38
I.2.2.2. Transparence des céramiques polycristallines.....	38
I.2.3. Méthodes de frittage.....	40
I.2.3.1. Frittage sans charge.....	40
I.2.3.1.1. Frittage sous vide .....	40
I.2.3.1.2. Frittage micro-ondes .....	41
I.2.3.1.3. Autres méthodes non conventionnelles .....	42
I.2.3.2. Frittage sous charge .....	42
I.2.3.2.1. Hot Pressing (HP).....	42
I.2.3.2.2. Hot Isostatic Pressing (HIP).....	43
I.2.3.2.3. Spark Plasma Sintering (SPS) .....	43
I.2.4. Classification des céramiques transparentes .....	44
I.2.4.1. Céramiques passives .....	44
I.2.4.2. Céramiques émettrices .....	45
I.2.5. Applications et intérêts des céramiques transparentes.....	46
I.3. Spinelle cubique .....	46

I.3.1. Généralités .....	46
I.3.1.1. Structure.....	46
I.3.1.2. Quelques spinelles.....	47
I.3.2. Propriétés des spinelles.....	47
I.3.2.1. Transmission optique .....	48
I.3.2.2. Tenue mécanique .....	48
I.3.2.3. Luminescence .....	49
I.4. ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	49
I.4.1. Généralités .....	50
I.4.1.1. Structure du spinelle .....	50
I.4.1.2. Précurseurs.....	50
I.4.1.2.1. Oxyde de zinc.....	50
I.4.1.2.2. Oxyde de gallium .....	52
I.4.1.3. Mélange des précurseurs et formation de la phase.....	52
I.4.2. Propriétés .....	53
I.4.2.1. Propriétés optiques .....	53
I.4.2.1.1. Transmission.....	53
I.4.2.1.2. Luminescence intrinsèque.....	54
I.4.2.1.3. Dopages usuels pour le spinelle ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	55
I.4.2.1.3.1. Conditions de dopages et choix des dopants utilisés.....	55
I.4.2.1.3.2. Dopages aux métaux de transition.....	55
I.4.2.1.3.3. Dopages aux ions de terres rares .....	59
I.4.2.2. Semi-conduction.....	60
I.4.3. Méthodes de fabrication .....	61
I.4.3.1. Réaction solide/solide .....	61
I.4.3.2. Synthèse hydrothermale .....	63
I.4.3.3. Sol-gel .....	63
I.4.3.4. Cristallogénèse .....	64
I.4.3.4.1. Epitaxie en phase vapeur .....	64
I.4.3.4.2. Epitaxie en phase liquide.....	65
I.4.3.5. Dépôt chimique en phase vapeur .....	65
I.4.3.6. Frittage HIP de céramiques polycristallines .....	66
I.4.4. Applications .....	66
I.5. Luminescence .....	67
I.5.1. Phénomène .....	67
I.5.2. Emission laser .....	69
I.5.2.1. Emission spontanée.....	69
I.5.2.2. Emission stimulée et dopage.....	69
I.5.2.2.1. Phénomène .....	69
I.5.2.2.2. Pompage optique .....	70
Conclusion .....	71
Chapitre II. Céramiques transparentes ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> obtenues par voie poudre .....	75
Introduction.....	75
II.1. Choix des précurseurs .....	76
II.1.1. Oxyde de zinc.....	76



II.1.1.1. Oxyde de zinc micrométrique .....	76
II.1.1.2. Oxyde de zinc nanométrique.....	77
II.1.2. Oxyde de gallium .....	78
II.1.2.1. Oxyde de gallium micrométrique .....	78
II.1.2.2. Oxyde de gallium nanométrique .....	78
II.2. Elaboration de poudres .....	80
II.2.1. Présentation du broyeur .....	80
II.2.2. Suivi granulométrique du mélange lors du broyage et évaluation de sa qualité .....	80
II.2.3. Chargement de la jarre de broyage.....	81
II.2.4. Choix du protocole de broyage .....	82
II.2.4.1. Influence de la granulométrie des précurseurs .....	82
II.2.4.2. Influence du volume utile de la jarre utilisée .....	83
II.2.4.3. Influence de la durée de broyage.....	83
II.2.4.4. Influence des corps broyants .....	84
II.2.4.5. Influence de la vitesse de broyage .....	87
II.2.5. Homogénéisation du mélange obtenu par broyage haute énergie.....	87
II.2.6. Protocole de broyage optimisé .....	89
II.2.7. Formation de la phase spinelle $ZnGa_2O_4$ .....	90
II.3. Frittage par Spark Plasma Sintering (ou SPS) .....	91
II.3.1. Nomenclature des étapes du protocole de frittage.....	92
II.3.2. Principe du SPS.....	92
II.3.2.1. Généralités .....	92
II.3.2.2. Suivi des paramètres de frittage .....	94
II.3.2.3. Avantages et limites .....	95
II.3.3. Optimisation du frittage.....	96
II.3.3.1. Influence du cycle de température .....	96
II.3.3.1.1. Influence de la température.....	97
II.3.3.1.2. Influence du palier en température .....	100
II.3.3.1.3. Influence de la vitesse de montée en température .....	102
II.3.3.2. Influence du cycle de pression .....	107
II.3.3.2.1. Influence de la valeur maximale de pression .....	107
II.3.3.2.2. Influence du cycle d'application de la pression.....	110
II.3.4. Transmittance des céramiques massives $ZnGa_2O_4$ .....	112
II.3.4.1. Etude de la composante radiale.....	112
II.3.4.2. Limitation de la pollution carbone .....	114
II.3.4.2.1. Préparation de l'échantillon fritté.....	114
II.3.4.2.1.1. Prétraitement de la poudre avant SPS .....	114
II.3.4.2.1.2. Pressage de la poudre .....	116
II.3.4.2.2. Paramètres de frittage .....	117
II.3.4.2.3. Utilisation d'ajouts de frittage.....	118
II.3.4.2.4. Etude du post-traitement.....	121
II.3.5. Protocole optimal de frittage .....	124
II.3.6. Photoluminescence naturelle du spinelle cubique $ZnGa_2O_4$ .....	125
II.4. Dopage.....	126
II.4.1. Dopages de la phase spinelle $ZnGa_2O_4$ .....	126

II.4.2. Protocole de dopage des poudres.....	126
II.4.3. Dopage au Chrome III (Cr <sup>3+</sup> ) .....	127
II.4.4. Dopage au Nickel II (Ni <sup>2+</sup> ).....	132
II.5. Densification de la phase spinelle ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> obtenue par réaction solide-solide .....	136
II.5.1. Préparation de la poudre et formation de la phase spinelle .....	136
II.5.2. Densification par SPS.....	137
II.5.3. Propriétés des échantillons obtenus.....	138
Conclusion .....	140
Chapitre III. Lixiviation de vitrocéramiques spinelles : vers de nouvelles céramiques transparentes ?	
.....	145
III.1. Elaboration du verre et de la vitrocéramique .....	145
III.1.1. Synthèse du verre.....	146
III.1.2. Elaboration de la vitrocéramique.....	146
III.1.3. Caractérisations structurales et microstructurales des échantillons massifs .....	149
III.2. Obtention de nanocristaux de ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> par lixiviation de vitrocéramiques .....	151
III.2.1. Lixiviation de la matrice vitreuse.....	151
III.2.1.1. Théorie de dissolution .....	151
III.2.1.2. Protocole initial .....	156
III.2.1.3. Optimisation du protocole de lixiviation.....	156
III.2.1.3.1. Influence de la concentration de la soude .....	157
III.2.1.3.2. Influence de la température.....	158
III.2.1.3.3. Influence de l'agitation de la solution.....	158
III.2.1.3.4. Influence du renouvellement de la soude.....	159
III.2.1.3.5. Influence de la masse de vitrocéramique .....	159
III.2.2. Protocole optimal de lixiviation .....	160
III.2.3. Caractérisations des poudres obtenues par lixiviation .....	161
III.3. Densification par Spark Plasma Sintering des poudres lixiviées .....	163
III.3.1. Densification par Spark Plasma Sintering.....	163
III.3.2. Influence de la granulométrie de la poudre initiale sur la lixiviation.....	163
III.3.2.1. Broyage manuel de la vitrocéramique .....	164
III.3.2.2. Broyage à haute énergie de la vitrocéramique .....	165
III.3.2.3. Broyage du verre avant céramisation .....	167
Conclusion .....	173
Conclusion générale .....	175
Annexe.....	181
Références bibliographiques .....	191





## Introduction générale

---

Les matériaux transparents sont largement étudiés dans la littérature pour des applications dans les domaines de la photonique et du militaire notamment. Il peut s'agir de matériaux amorphes (verres, ...), partiellement ou totalement cristallisés (respectivement vitrocéramiques ou monocristaux et matériaux polycristallins). Contrairement aux verres et aux vitrocéramiques classiquement obtenues par cristallisation d'un verre parent (procédé de nucléation/croissance), les monocristaux sont fabriqués à l'aide de procédés longs et onéreux.

L'un des plus connus et des plus utilisés est le procédé de Czochralski : un bain liquide de la composition souhaitée et maintenu à une température proche de sa température de fusion permet la croissance du monocristal, à l'aide d'un germe initial suspendu au dessus du liquide à l'aide d'une tige. Cette méthode permet d'obtenir des monocristaux de taille importante mais présente, comme d'autres méthodes de fabrication de monocristaux, une vitesse de pousse très lente (de l'ordre de quelques millimètres par heure). Afin de limiter ces temps de synthèse, la fabrication de céramiques transparentes polycristallines est envisagée, avec des temps de fabrication fortement réduits par rapport aux monocristaux.

Dans le domaine de l'optique, les céramiques présentent des propriétés proches de celles des monocristaux de même composition (transparence, fenêtre de transmission, possibilité de dopage). Pour l'armement, le caractère polycristallin des céramiques permet l'obtention de propriétés mécaniques accrues et leur utilisation comme fenêtres de blindage par exemple. De plus, les céramiques présentent des facilités de mises en forme importantes.

Les céramiques transparentes sont le plus souvent obtenues à l'aide de procédés de frittage sous charge dont les trois plus connus et étudiés sont le Hot Pressing (ou HP), le Hot Isostatic Pressing (ou HIP) et le Spark Plasma Sintering (ou SPS). En appliquant une charge au cours du frittage, la présence de porosité entre les grains est réduite. Avec les phases secondaires ou les joints de grains, la porosité est l'une des sources les plus importantes de pertes de transmittance dans les céramiques transparentes, par rapport aux propriétés observées dans les monocristaux.

Depuis de nombreuses années, les céramiques transparentes sont donc largement étudiées dans les milieux universitaire et industriel pour leurs différentes propriétés et les applications qui en découlent. Il s'agit par exemple de céramiques de structure grenat comme  $Y_3Al_5O_{12}$  (ou YAG), d'oxydes tels que l'alumine ( $Al_2O_3$ ) ou encore de structure spinelle comme  $MgAl_2O_4$ . Le principal attrait des spinelles par rapport à d'autres céramiques transparentes est la fenêtre de transparence observée (0,25 – 9  $\mu m$  environ, en fonction de leur composition).

Contrairement au spinelle  $MgAl_2O_4$ , le spinelle  $ZnGa_2O_4$  est encore aujourd'hui, peu étudié sous forme de céramique transparente. Ses propriétés sont principalement connues via l'étude de nanocristaux, de poudres obtenues par voie sol-gel ou par réaction solide, de nanotubes ou encore de monocristaux obtenus par le procédé de Czochralski. Ce spinelle présente une fenêtre de transparence large (jusqu'à 9  $\mu m$ ), observée récemment sur un monocristal et des propriétés de semi-conduction ont également pu être mises en évidence dans des conditions de synthèse particulières.

La synthèse de  $ZnGa_2O_4$  sous forme de céramique polycristalline transparente présente donc un intérêt important. A ce jour, seules trois études (parues en 2021) font état de la synthèse du spinelle  $ZnGa_2O_4$  sous forme massive, polycristalline et transparente sur une fenêtre large de longueur d'onde. Tandis

que l'utilisation du HIP est préférée dans les deux autres études, le SPS a ici été choisi pour la synthèse de céramiques transparentes de spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . En utilisant un courant pulsé, l'intérêt principal de cette méthode de synthèse est l'application de montée en température très rapide sous charge : aujourd'hui, des rampes de l'ordre de  $1000^\circ\text{C}/\text{min}$  peuvent être atteintes sur certains appareils commerciaux. La croissance des grains est alors limitée lors du frittage, améliorant les propriétés mécaniques des céramiques.

Ce manuscrit développe donc les différents procédés étudiés et utilisés au cours de cette thèse. Trois voies différentes ont été envisagées, notamment différenciées par la méthode de synthèse de la poudre initialement introduite dans la matrice de graphite utilisée pour le frittage SPS. Il s'agit :

- d'un mélange de précurseurs  $\text{ZnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3$ , obtenu par un broyage à haute énergie et traité sous air à  $700^\circ\text{C}$  pendant 2 h ;
- d'une poudre du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  obtenue par le broyage haute énergie du mélange de précurseurs précédemment évoqué et traitée sous air à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2 h ;
- d'une poudre nanométrique du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  obtenue par lixiviation d'une vitrocéramique de composition  $55 \text{SiO}_2 - 5 \text{Na}_2\text{O} - 17 \text{ZnO} - 23 \text{Ga}_2\text{O}_3$  (dissolution de la matrice vitreuse).

Dans les trois cas, l'obtention de céramiques massives polycristallines et transparentes reste l'objectif principal de l'étude et sera montrée. Pour cela, les poudres préparées sont frittées par SPS et les céramiques synthétisées caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB) et par transmission (MET) ou encore par spectroscopie dans les domaines UV-visible et IR par exemple.

Ce manuscrit présentera les différents résultats obtenus et s'articulera autour de trois chapitres :

Le **Chapitre I** présentera l'état de l'art des différents matériaux rencontrés au cours de ce travail (verre, vitrocéramique et céramique transparente), avant de se concentrer sur l'étude des spinelles cubiques connus de la littérature. Un focus plus spécifique sera ensuite réalisé sur le spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , au cœur de l'étude présentée dans la suite de ce manuscrit. Enfin, quelques notions d'optique linéaire seront rappelées, notamment concernant le dopage des matériaux.

Le **Chapitre II** portera sur la synthèse de céramiques transparentes de spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  par Spark Plasma Sintering (ou frittage flash SPS) à partir d'un mélange de précurseurs oxydes ( $\text{ZnO}$  et  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ). Cette technique de frittage par courant pulsé sous charge est régulièrement utilisée pour la synthèse de céramiques transparentes dans la littérature ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , ...). Dans un premier temps, un protocole de synthèse de la poudre  $\text{ZnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3$  sera établi (broyage réalisé dans un broyeur à haute énergie en milieu éthanol) puis le frittage du mélange de précurseurs sera étudié. Dans le cadre de ce travail, différentes voies seront explorées :

- le mélange de précurseurs ( $\text{ZnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3$ ) sera fritté par SPS après un pré-traitement sous air à  $700^\circ\text{C}$  pour 2 h, réalisé principalement dans le but de retirer les organiques issus de l'éthanol de broyage. Les céramiques obtenues après détermination du protocole optimal de frittage présenteront des propriétés optiques proches de celles du monocristal obtenu par la méthode de Czochralski. Des essais de dopages  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  seront également présentés et leurs propriétés seront étudiées ;
- le mélange de précurseurs obtenu par broyage à haute énergie dans l'éthanol sera traité sous air à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2 h. La phase  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  obtenue est complètement monophasée à l'issue

de ce traitement thermique (formation par réaction solide/solide) et la poudre de spinelle sera frittée par SPS pour obtenir des pastilles denses polycristallines. Leur caractérisation sera ensuite présentée.

Enfin, le **Chapitre III** sera consacré à une méthode nouvelle et originale de synthèse de céramiques spinelles  $ZnGa_2O_4$ . A partir du verre de composition  $55 SiO_2 - 5 Na_2O - 17 ZnO - 23 Ga_2O_3$ , une vitrocéramique sera d'abord obtenue par cristallisation partielle du verre. Afin de récupérer les cristaux nanométriques de spinelle  $ZnGa_2O_4$  contenus dans cette vitrocéramique, la matrice vitreuse sera dissoute à l'aide d'une solution basique (soude) : ce procédé sera ici appelé lixiviation. La poudre nanométrique de  $ZnGa_2O_4$  sera ensuite frittée par Spark Plasma Sintering pour en faire des céramiques massives transparentes. L'optimisation des étapes de synthèse de la vitrocéramique et de lixiviation ainsi que les premières céramiques massives obtenues par cette méthode seront présentées.





# Chapitre I.

## Etat de l'art



## Chapitre I. Etat de l'art

Dans ce chapitre, quelques définitions ainsi que les propriétés essentielles à la compréhension des travaux seront brièvement introduites. Nous nous concentrerons ensuite sur les matériaux étudiés dans la suite de cette étude, ainsi que sur leurs propriétés.

### I.1. Verres et vitrocéramiques

#### I.1.1. Verres et transition vitreuse

Les verres sont utilisés depuis de nombreuses années pour des applications diverses. D'abord issus de la nature [1] puis produits par l'homme dans des compositions de plus en plus complexes, ils montrent des propriétés communes, du fait de leur structure.

Ils sont, par la suite, définis par de nombreux scientifiques tels que Zachariasen qui, en 1932, précise la structure de l'état vitreux et l'arrangement atomique dans les verres [2]. Au contraire d'un échantillon dit cristallin, dont l'arrangement atomique respecte un ordre à courte, moyenne et longue distance (Figure I-1 (a)), les verres ne présentent pas d'ordre à longue distance : ils sont dits amorphes ou non cristallins (Figure I-1 (b)). Ce modèle a été vérifié récemment par différentes études, notamment par l'observation en microscopie à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscopy) de dépôt en deux dimensions de silice sur des substrats de graphène [3,4].

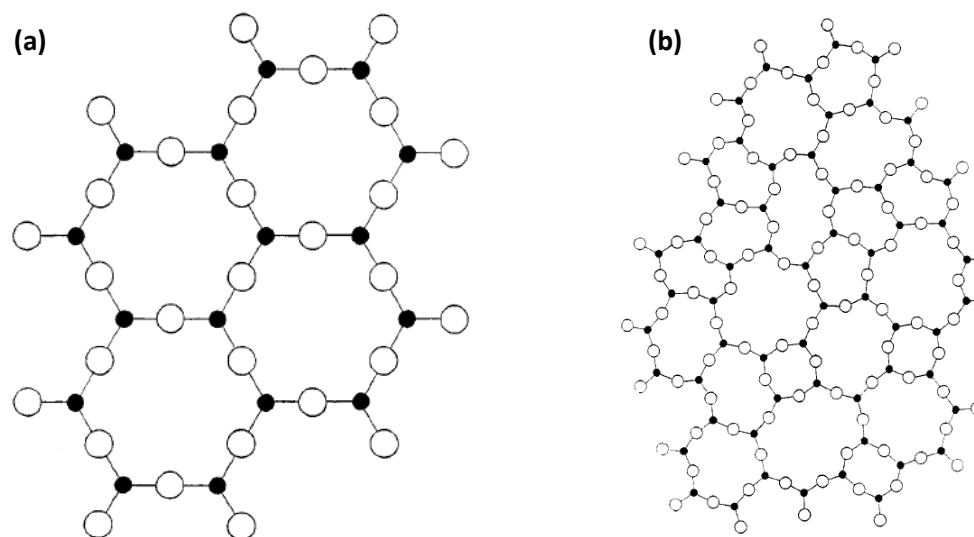


Figure I-1. Silice cristallisée (a) et amorphe (b) [2]

Encore aujourd'hui, la définition des verres proposée en 1982 par Zarzycki [5] reste la plus utilisée. Les verres y sont caractérisés comme des solides non-cristallins issus du refroidissement rapide de liquides surfondus et présentant la transition vitreuse.

Ce phénomène, étudié du point de vue thermodynamique par Tournier [6], dépend notamment des vitesses de montée et de descente en température lors du traitement thermique mais également de la viscosité du verre surfondu. La température de transition vitreuse (ou  $T_g$ ) est donc spécifique à

chaque composition. De plus, contrairement à la fusion qui voit une stagnation de la température lors de l'augmentation du flux de chaleur, correspondant au changement d'état de la matière (Figure I-2 (a)), l'augmentation de la température avec le flux de chaleur est continue (Figure I-2 (b)) à la température de transition vitreuse.

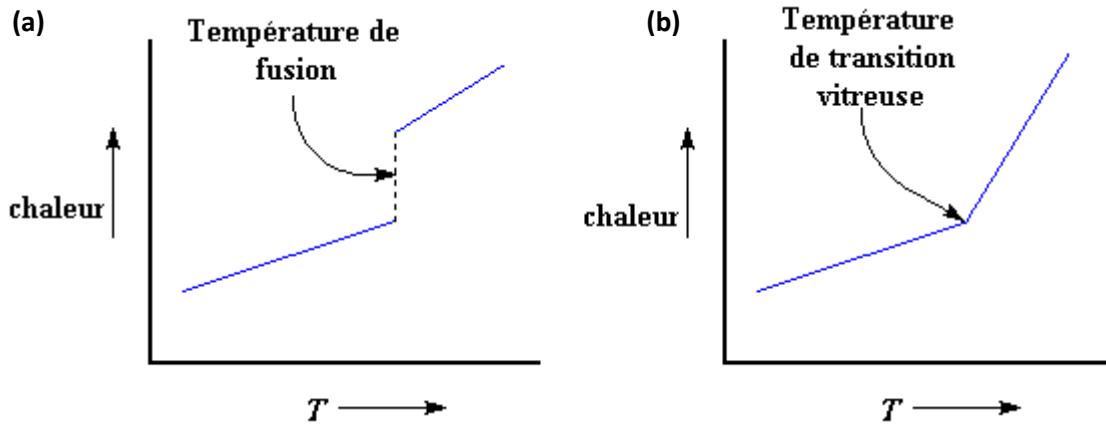


Figure I-2. Température de fusion (a) et température de transition vitreuse (b)

La transition vitreuse est également observable lors d'une mesure par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry) : celle-ci met en évidence les variations de flux de chaleur lors de la variation de température d'un échantillon, permettant notamment de montrer les températures de changement d'état.

Sur la Figure I-3 [7], la transition vitreuse est matérialisée par l'apparition d'un pic endothermique à une certaine température nommée  $T_G$ .

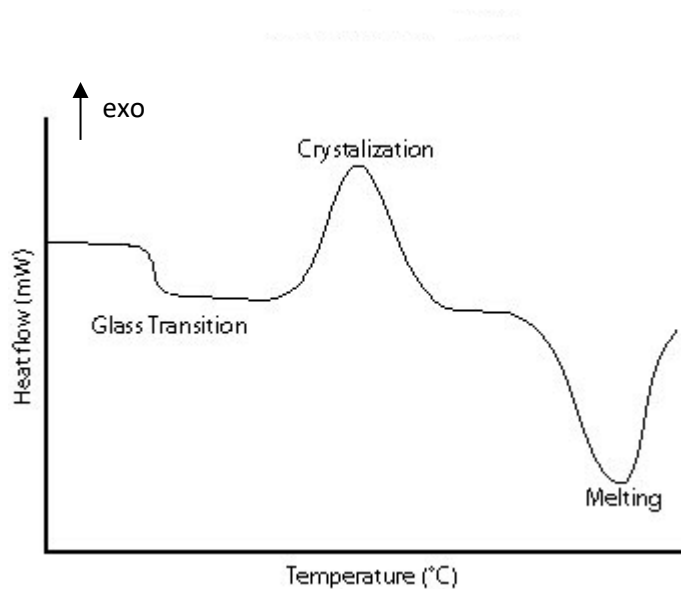


Figure I-3. Courbe DSC classique d'un verre [7]

Les mesures DSC permettent également de mettre en évidence la cristallisation et la fusion qui peuvent prendre part au sein du mélange. La cristallisation est observable sous la forme d'un pic exothermique à une température spécifique usuellement notée  $T_x$ . Une courbe DSC peut présenter plusieurs pics exothermiques de cristallisation, à des températures variables. La fusion est quant à elle visible grâce au pic endothermique présent à haute température. Ce type d'analyse permet donc de déterminer de façon expérimentale les températures caractéristiques du matériau amorphe.

### I.1.2. Cristallisation dans les verres

De nombreux auteurs se sont intéressés à la cristallisation dans les matériaux vitreux [8–13]. Celle-ci entraîne en effet l'amélioration de certaines propriétés des verres initiaux dont les propriétés de

luminescence (en améliorant notamment les intensités d'émissions dans des gammes de longueurs d'onde spécifiques [14]), les propriétés mécaniques (en augmentant par exemple la ténacité [15]) ou encore en modifiant l'apparence du matériau obtenu (en rendant le verre opalescent comme cela a été utilisé dans le domaine dentaire par exemple [16]). Leurs recherches respectives sont le plus souvent basées sur l'étude de la théorie classique de nucléation.

#### 1.1.2.1. Théorie de nucléation classique

La théorie classique de nucléation (ou CNT) est proposée en 1926 par Volmer et Weber, pour expliquer les phénomènes qui prennent part dans les verres lors de l'apparition de cristaux [9].

Afin de mettre au point cette théorie, deux approximations principales sont nécessaires :

- Le germe initial est sphérique,
- Le germe, formé lors de la nucléation, et la phase cristalline, qui découle de la croissance de ce germe, présentent les mêmes propriétés physico-chimiques (les compositions ainsi que les structures et les propriétés qui en sont déduites sont identiques).

Cette théorie est centrée sur la réalisation de deux étapes successives : la nucléation puis la croissance des cristaux [8] représentées sur la Figure I-4.

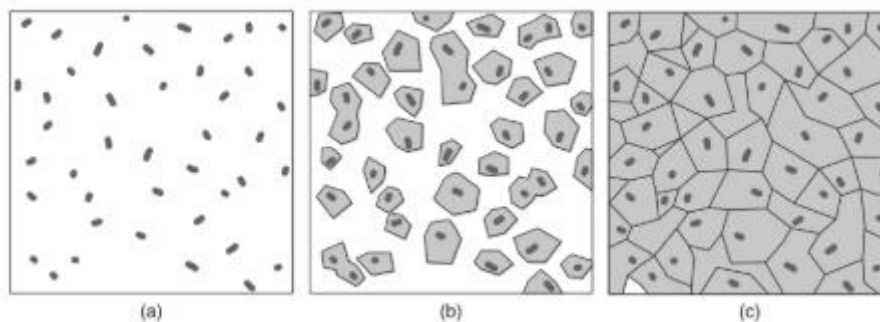


Figure I-4. (a) Nucléation et (b) croissance dans un verre lors de l'obtention d'une (c) vitrocéramique [8]

##### 1.1.2.1.1. *Nucléation*

Dans un premier temps, la nucléation prend place. Il s'agit d'un phénomène spontané du système qui cherche à tendre vers un état d'équilibre. La nucléation peut donc avoir lieu lors de discontinuités de composition, de densité ou d'entropie par exemple. D'après la théorie de nucléation classique, elle peut être homogène (c'est-à-dire qu'elle peut avoir lieu en tout point du système de façon équiprobable) ou hétérogène (elle se produit dans des sites préférentiels comme en surface, sur des défauts ou sur des variations de compositions importantes telles que la présence d'agents nucléants).

Lors de l'établissement et de l'affinement de la CNT, l'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs (notée  $G$ ) a été utilisée. Son utilisation pour expliquer le principe de nucléation/croissance est montré en Figure I-5 [17,18]. Celle-ci est modifiée lorsqu'il y a une variation de phase dans le système, qui cherche à la minimiser en tendant vers l'état le plus stable.

Considérons le refroidissement d'un liquide :

- A haute température, lorsque la température du système est supérieure à la température de fusion du matériau, le liquide a une enthalpie libre plus faible que le cristal de même composition : il est dans l'état d'équilibre. Le système a donc tendance à tendre vers cet état, les cristaux ne sont pas stables.
- Lorsque la température du système passe sous la température de fusion, l'état cristallisé devient plus stable, ce qui va entraîner un changement d'état, de liquide surfondu à l'apparition d'une phase cristallisée. On a donc  $G_{\text{cristallisé}} < G_{\text{liquide}}$ .

Ainsi, la formation de sphères cristallisées au sein du système lors du refroidissement, analogue donc à la nucléation qui peut avoir lieu, a une énergie [8] :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma + \Delta G_E$$

Avec  $\Delta G_V$ , la différence d'enthalpie libre volumique, telle que  $\Delta G_V = G_{\text{cristallisé}} - G_{\text{liquide}}$ ,  $r$  le rayon de la sphère cristallisée formée,  $\gamma$  la tension de surface entre le germe et le liquide et  $\Delta G_E$ , l'énergie de dislocation élastique.

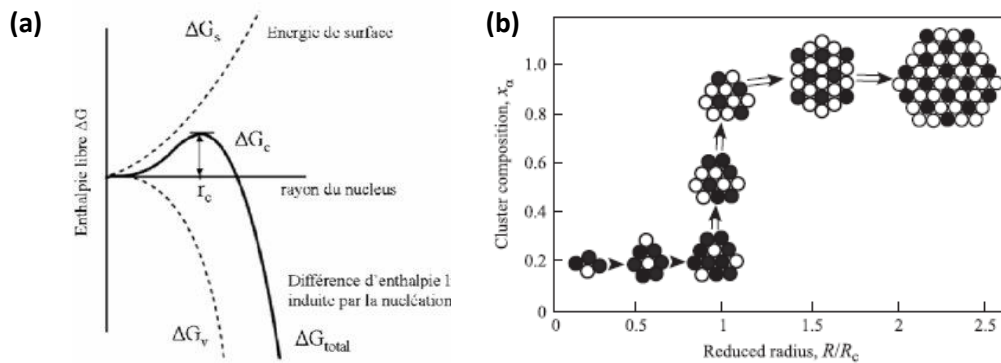


Figure I-5. (a) Enthalpie libre en fonction du rayon du germe formé lors du refroidissement du liquide surfondu [18] et (b) Nucléation-croissance selon le principe de Gibbs [17]

**Remarque :** le plus souvent, l'énergie de dislocation élastique n'est pas considérée lors du calcul [8].

Le terme lié à  $\gamma$  montre l'influence de la barrière thermodynamique à franchir pour l'apparition d'un germe. Au contraire, le terme prenant  $\Delta G_V$  comme argument est favorable à la nucléation.

Comme cela est montré en Figure I-5 (a), la fonction  $\Delta G$  atteint un maximum pour un certain rayon du germe, appelé rayon critique et noté  $r_c$ . A  $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$ , on a donc  $r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}$ . Le travail de formation maximum,  $W^*$ , nécessaire à la formation d'un germe est donc défini pour  $r=r_c$ . D'où :

$$W^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V^2}$$

Lorsque le rayon est inférieur à  $r_c$ , la stabilité du germe n'est pas assurée : il peut se dissoudre dans le verre. Au-delà, il va croître, permettant l'apparition de nucléi dans le milieu.

L'apparition de germe peut également être étudiée du point de vue cinétique. La nucléation est fonction du nombre d'atomes qui se regroupent au cours du temps, c'est-à-dire du rayon (Figure I-5). Le taux de nucléation peut être défini par la relation [10] :

$$I_{st} = I_0 \exp \left( -\frac{W^* + \Delta G_V}{kT} \right)$$

Avec  $I_0$ , un terme pré-exponentiel inversement proportionnel à la viscosité du liquide surfondu.

Lorsque la température diminue, l'influence de la barrière thermodynamique qui limite la nucléation diminue. Toutefois, cette diminution en température est également responsable d'une augmentation de l'influence de l'inhibition de la nucléation par des facteurs cinétiques, notamment due à l'augmentation de la viscosité [10]. Lors de la nucléation, il y a donc une compétition entre les influences cinétique et thermodynamique sur le taux de nucléation en fonction de la température.

Physiquement, la nucléation peut prendre part à la fois dans le volume du verre (on parle alors de nucléation volumique) ou à la surface de celui-ci (nucléation surfacique). La nucléation volumique est relativement simple à contrôler. Elle peut être homogène ou hétérogène et répond donc aux caractéristiques présentées précédemment. Afin de la contrôler, plusieurs solutions sont envisageables : l'ajout d'agents de nucléation (le plus souvent des oxydes métalliques tels que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [19],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [19],  $\text{TiO}_2$  [19,20],  $\text{ZrO}_2$  [8],  $\text{ZrTiO}_4$  [21,22] par exemple), l'utilisation d'une démixtion au sein du verre, ...

L'intérêt d'une démixtion lors de la cristallisation partielle d'un verre a été évoqué précédemment : en modifiant la composition locale du matériau, la cristallisation est facilitée. Un principe similaire s'applique dans le cas de l'utilisation d'agents de nucléation : en créant une impureté locale, la probabilité d'une cristallisation autour de celle-ci est augmentée. De plus, les températures de cristallisation varient selon l'agent de nucléation utilisé. En Figure I-6, une variation de la température de cristallisation du verre, sous la forme de pics exothermiques sur les courbes ATD, est mise en évidence lorsque l'agent de nucléation utilisé dans une même composition varie. Il est donc nécessaire de le choisir précisément.

Lorsque la nucléation prend place en surface, elle est plus difficile à contrôler : elle est toujours hétérogène et est notamment due à l'interface avec le milieu extérieur. Höland *et al.* [8] proposent la création de site d'activation de nucléation en apportant du verre finement broyé en surface, afin de tenter de contrôler la cristallisation surfacique de l'échantillon. Ainsi, en modifiant la surface de l'échantillon, ils créent des points de nucléation préférentielle.

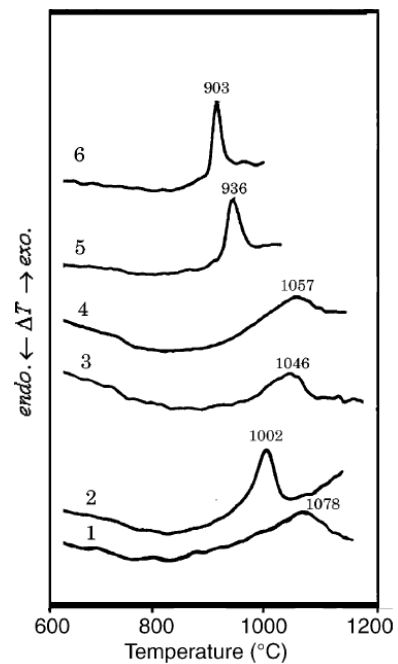


Figure I-6. ATD de verres de même composition variant par l'agent de nucléation ajouté à la composition : (1) sans agent de nucléation, (2)  $\text{Cr}_3$ , (3)  $\text{Fe}_5$ , (4)  $\text{Ti}_5$ , (5)  $\text{Cr}_3\text{Fe}_5$  et (6)  $\text{Cr}_3\text{Fe}_5\text{Ti}_5$  [19]

### I.1.2.1.2. Croissance

Une fois les germes de cristaux apparus au sein du liquide surfondu, la croissance peut avoir lieu. Celle-ci est notamment régie par les vitesses d'adsorption des atomes à la surface du germe et par leur vitesse de désorption. La vitesse de croissance des germes peut donc être exprimée par les relations suivantes, avec  $d_\lambda$  la distance de saut diffusif,  $v$  la fréquence des vibrations atomiques et  $D$  la probabilité de saut diffusif [23] :

$$V = v_{liq \rightarrow cri} - v_{cri \rightarrow liq}$$

$$V = d_\lambda v \exp\left(\frac{-\Delta G_D}{k_B T}\right) - d_\lambda v \exp\left(\frac{-(\Delta G_D - \Delta G_V)}{k_B T}\right)$$

$$V = \frac{D}{d_\lambda} \exp\left(\frac{-\Delta G_D}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right]$$

Le taux de croissance  $C(T)$  est donc défini par :  $C(T) = Vf^*$ .

La Figure I-7 [23] permet de voir l'évolution du taux de nucléation  $I(T)$  et du taux de croissance  $C(T)$  en fonction de la température. Trois plages de température sont mises en évidence :

- Entre les températures  $T_1$  et  $T_3$ , la nucléation domine : il y a formation des germes mais ceux-ci ne peuvent pas croître.
- Entre les températures  $T_2$  et  $T_f$ , la croissance est favorisée : les germes peuvent grossir mais ne sont pas formés dans cet intervalle de température.
- Entre les températures  $T_3$  et  $T_2$ , la nucléation et la croissance prennent place : les cristaux peuvent donc grossir, à partir des germes formés.

En dessous de la température  $T_1$ , la croissance des grains est due au mûrissement d'Ostwald.

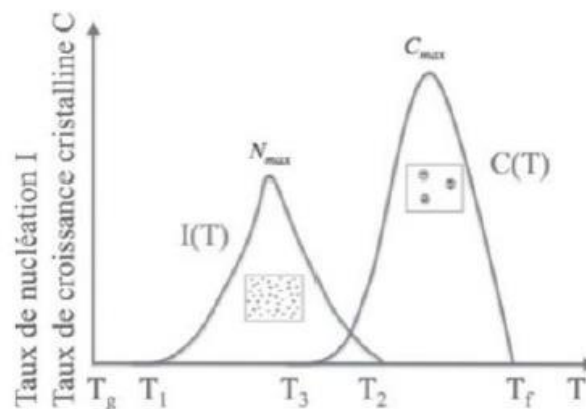


Figure I-7. Influence de la température sur les taux de nucléation  $I(T)$  et de croissance  $C(T)$  [23]

### I.1.2.1.3. Séparation de phase

Lors de la fusion des verres, il peut arriver que l'énergie libre de Gibbs ( $G$ ), correspondante à la composition, possède deux minima [24] (Figure I-8 (a)). Ce phénomène entraîne l'apparition de deux phases immiscibles, chacune étant stable dans le système. La stabilité de la phase est régie par la fonction d'enthalpie libre et plus particulièrement par sa dérivée seconde, notée  $G''$  [23].



Celle-ci peut prendre trois valeurs distinctes :

- Pour  $G'' > 0$ , la phase formée est stable,
- Pour  $G'' < 0$ , la phase est métastable et va donc tendre vers une composition stable proche,
- Si  $G''$  est nulle, il s'agira d'une décomposition spinodale.

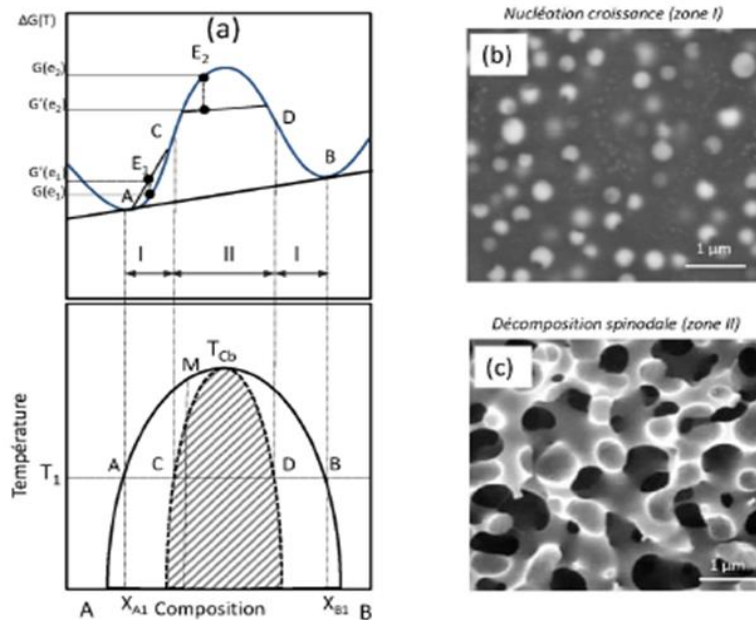


Figure I-8. Nucléation et séparation spinodale dans les verres : (a) évolution thermodynamique de  $G''$  selon la composition et images MEB (b) de la nucléation croissance en zone I et (c) de la décomposition spinodale en zone II [24]

Supposons une composition légèrement décalée, vis-à-vis de la composition d'équilibre : son enthalpie libre peut donc être inférieure ou supérieure à l'enthalpie libre de la phase stable. Dans le premier cas (représenté par le point  $E_1$  sur la Figure I-8 (a)), il s'agira donc de fournir de l'énergie au système pour que celui-ci atteigne l'enthalpie libre de la phase stable. Dans ce cas, le système présente une nucléation croissance lors de la variation d'enthalpie libre (Figure I-8 (b)). Dans le second cas (correspondant au point  $E_2$  sur la Figure I-8 (a)), l'enthalpie libre du système hors équilibre est plus élevée que celle de la phase stable : la diminution d'énergie libre est donc spontanée et conduit à la formation d'une décomposition spinodale au sein du système (Figure I-8 (c)).

Les immiscibilités ne sont pas souhaitables dans le domaine des verres car elles peuvent entraîner des variations de propriétés au sein du matériau. Au contraire, dans le cas des vitrocéramiques, elles sont voulues : en introduisant une immiscibilité et donc une variation de composition, la nucléation puis la cristallisation, définies précédemment et nécessaires à l'obtention d'une vitrocéramique, peuvent avoir lieu plus facilement.

Le contrôle de la microstructure et donc de la composition est primordiale pour l'élaboration de vitrocéramiques. Différentes études mettent en évidence l'influence de la composition sur la structure des matériaux obtenus [25,26], soit en modifiant la composition du verre parent, soit en ajoutant des composés qui vont permettre la formation de nouvelles phases ou une modification des phases existantes. Ces deux approches sont présentées de façon distincte sur les Figure I-9 et Figure I-10.

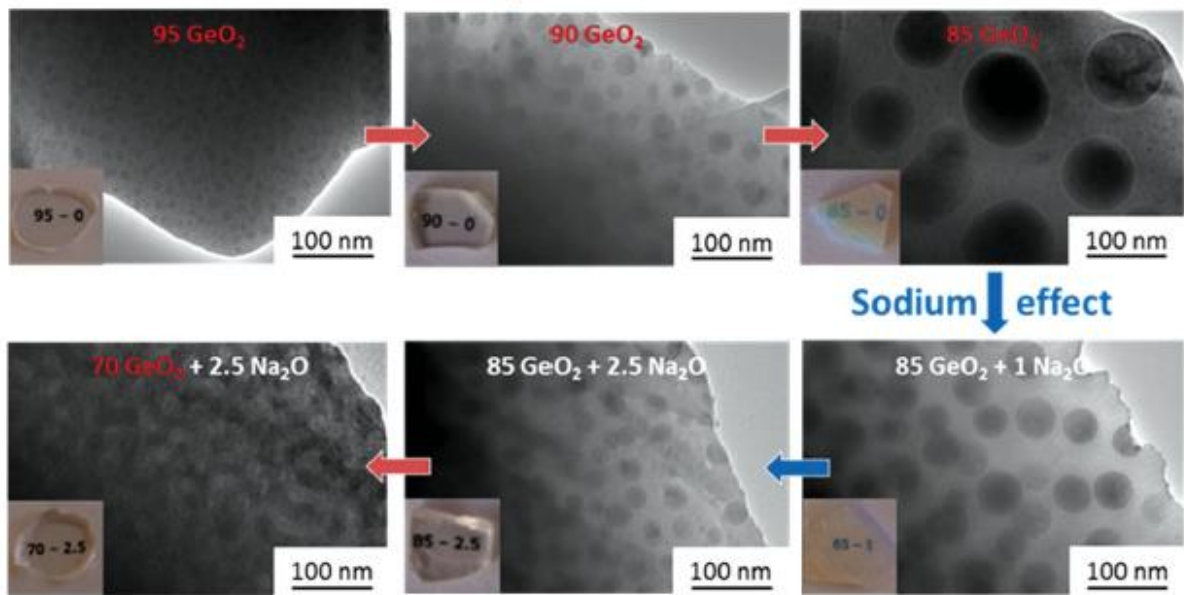


Figure I-9. Images TEM de verres de composition  $(100-2x) \text{GeO}_2 \cdot x \text{ZnO} \cdot x \text{Ga}_2\text{O}_3 + y \text{Na}_2\text{O}$  (compositions indiquées sur les images) [25]

La Figure I-9 montre l'influence de la composition du verre parent sur sa microstructure, en faisant varier la proportion de  $\text{GeO}_2$  au sein d'un système. Sur la deuxième ligne de micrographie présentée sur cette figure, l'influence de l'ajout d'oxyde de sodium est abordée. Deux phases sont visibles (une phase sombre présente sous forme d'objets sphériques dispersés au sein d'une phase plus claire, assimilable à la matrice du système). Ces observations ont lieu avant tout traitement de cristallisation, ce qui montre l'influence de la composition du système sur sa structure. Elles mettent en évidence la modification d'organisation de la phase sombre au sein du système en fonction de sa composition. La transparence des échantillons en est modifiée (photos en insert). L'effet de l'ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$  est particulièrement notable, à la fois sur les images TEM et sur les photos des échantillons (en insert).

L'effet d'ajout sur la structure est également visible après le traitement thermique de céramisation, comme cela est présenté sur les diffractogrammes (obtenus par Diffraction des Rayons X ou DRX) en Figure I-10. Cette figure, issue de l'étude menée par Kukizaki *et al.* [26], montre que la proportion de zircone ajoutée dans le verre parent engendre une cristallisation variable, c'est-à-dire que l'intensité des pics de diffraction est modifiée par le taux de  $\text{ZrO}_2$  ajouté, et ce pour un traitement thermique identique. Ainsi, sans ajout, le verre étudié ne cristallise pas lors du traitement à  $900^\circ\text{C}$  pendant 20h, alors que c'est le cas lors de l'ajout de zircone, quel que soit le taux.

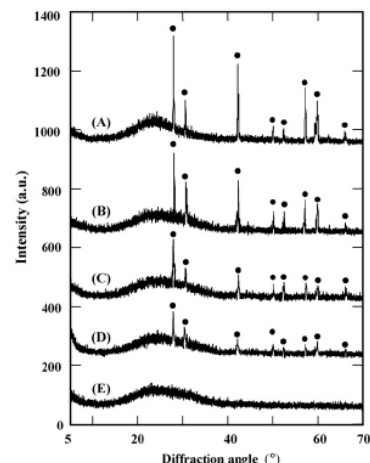


Figure I-10. Diffractogrammes de verres sodocalcique traités à  $900^\circ\text{C}$  pendant 20h en fonction de la proportion de zircone ajoutée : (A) 3,5%mol, (B) 2,5%mol, (C) 1,5%mol, (D) 1%mol et (E) 0%mol [26]

### I.1.2.2. Cristallisation partielle, vers la vitrocéramique

Dans les années 1950, Stanley D. Stookey découvre et étudie les vitrocéramiques qu'il définit comme des matériaux transverses, formés de cristaux dispersés dans une matrice vitreuse [27].

#### I.1.2.2.1. Protocoles conventionnels

Depuis leur découverte dans les années 1950, les vitrocéramiques sont habituellement obtenues par des protocoles de mises en forme similaires [23] : un verre massif est obtenu par fusion/trempe puis celui-ci est traité thermiquement pour provoquer les étapes de nucléation et de croissance. Deux protocoles sont principalement utilisés, différenciés par les températures de céramisation (c'est-à-dire l'ensemble des étapes de nucléation et de croissance).

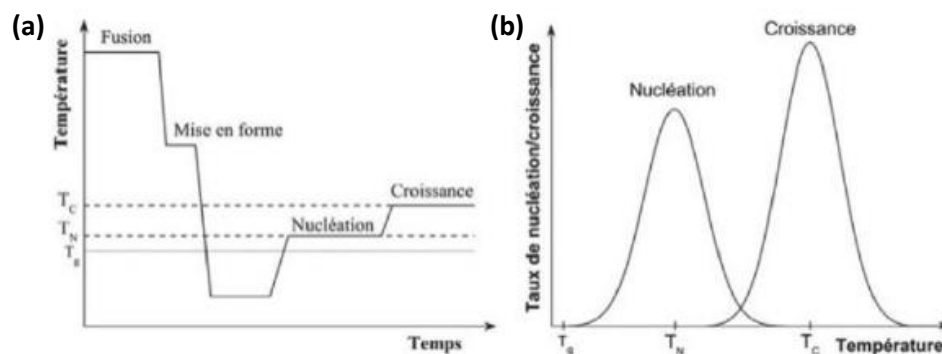


Figure I-11. (a) Température en fonction du temps et (b) évolution des taux de nucléation et de croissance en fonction de la température pour la fabrication d'une vitrocéramique en deux étapes [23]

Lorsque les températures de nucléation ( $T_N$ ) et de croissance ( $T_c$ ) soient très éloignées l'une de l'autre, les gaussiennes représentant les taux de nucléation et de croissance en fonction de la température sont peu voire non recouvertes. Dans ce cas, décrit par la Figure I-11, il est nécessaire d'appliquer une double température lors de la céramisation. A la température  $T_N$ , qui correspond à un taux de nucléation le plus élevé possible, les germes apparaissent au sein du système vitreux. La température  $T_c$  est ensuite appliquée, à laquelle le taux de cristallisation est le plus important : les germes apparus à  $T_N$  croissent.

Au contraire, les températures de nucléation et de croissance peuvent être proches : les gaussiennes relatives aux taux de nucléation et de croissance se recouvrent. Dans ce cas, une unique température est définie, notée  $T_{NC}$  et dite de nucléation-croissance. Le verre parent est porté à cette température intermédiaire, pour laquelle les taux de nucléation et de croissance ne sont pas à leur maximum respectif. Au sein du système, les germes apparaissent puis croissent en cristaux, permettant l'obtention d'une vitrocéramique.

#### I.1.2.2.2. Nouvelles méthodes de fabrication

Depuis quelques années, d'autres méthodes d'obtention de vitrocéramiques (dites non conventionnelles) sont étudiées dans la littérature. Elles utilisent des protocoles déjà développés pour d'autres matériaux ou de nouvelles techniques. Il s'agit principalement du frittage de poudres de verres ou de la préparation de composites verres/cristaux (par frittage SPS, fusion de poudres ou frozen sorbet) par exemple.

### I.1.2.2.2.1. Frittage de poudres

Le frittage de poudre de verres est l'une des méthodes novatrices pour obtenir des vitrocéramiques. Elle est particulièrement adaptée lorsque le verre parent utilisé présente une cristallisation surfacique préférentielle.

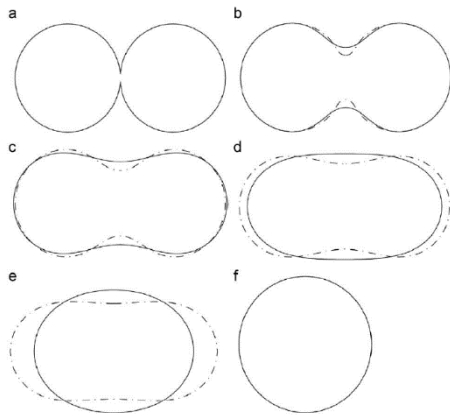


Figure I-12. Mécanisme de frittage en flux visqueux lorsque la diffusion surfacique domine (trait plein) ou lorsque la diffusion volumique prédomine (pointillé) [29]

Il s'agit de mettre en forme le verre parent par fusion/trempe puis de le broyer afin d'obtenir de la poudre de verre. Celle-ci est ensuite frittée et cristallisée : le verre cristallisant préférentiellement en surface, la cristallisation générale de l'échantillon étudié est volumique puisque celui-ci est composé de petits grains de verre. Cette méthode est basée sur l'exploitation du phénomène de frittage en flux visqueux, présenté en Figure I-12. Il s'agit d'un phénomène qui peut se produire lors du frittage de poudre, notamment lorsqu'elles sont amorphes. Entre deux particules sphériques, un cou se forme, conduisant à la fusion des deux particules initiales en une particule unique (Figure I-12 (f)).

Ce type de protocole a notamment été utilisé dans les études menées par Bertrand [28], Djohari *et al.* [29], ainsi que Hubert *et al.* [30] pour différents matériaux.

### I.1.2.2.2.2. Composite verre/cristaux

La fabrication de vitrocéramique peut également être faite par combinaison d'une matrice vitreuse et de cristaux préalablement formés, sous la forme de composites. Différents protocoles sont proposés ci-après.

#### I.1.2.2.2.2.1. Frittage SPS de composite

Dolhen [31] développe le frittage d'un matériau composite verre/cristaux par Spark Plasma Sintering (SPS), au moyen d'une technique proche du frittage en flux visqueux [28,30]. Il s'agit ici de combiner des cristaux de composition  $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$  et de la poudre de verre de composition 55  $\text{TeO}_2$  - 22,5  $\text{BaO}$  - 22,5  $\text{ZnO}$ . Le mélange est ensuite fritté par SPS à 360°C pendant 5 minutes sous 50 MPa. Une caractérisation en DRX (Figure I-13) après frittage permet de mettre en évidence la présence de cristaux dans le composite en sortie du SPS : l'échantillon obtenu est donc analogue à une vitrocéramique.

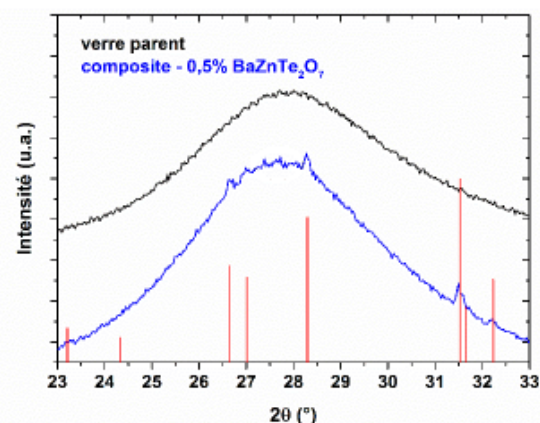


Figure I-13. Diffractogrammes du verre parent (noir) et du composite verre/cristaux (bleu) obtenus par SPS [31]

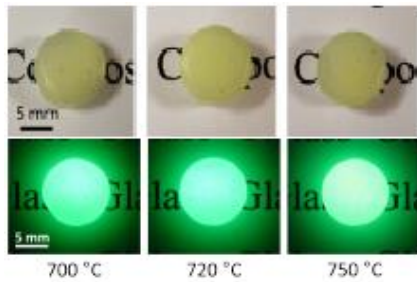


Figure I-14. Photographies de composites verre/cristaux SAOED avant et après excitation UV selon la température de pré-frittage [32]

Un procédé similaire a été utilisé pour la fabrication de composites verres/cristaux de composition  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$  (notés SAOED) par Dubernet [32]. La poudre de verre utilisé comme matrice du composite est mélangée aux cristaux à hauteur de 7%wt en cristaux SAOED puis le mélange est fritté par SPS. Cela a permis de mettre en évidence la conservation des propriétés de luminescence des cristaux ajoutés. Des photographies de ces échantillons avant et après excitation UV sont présentées en Figure I-14.

#### I.1.2.2.2.2. Fusion des poudres

Au sein du système  $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ , Bertrand [33] cherche à réaliser des vitrocéramiques par fusion des poudres : des cristaux de  $\text{LiNbO}_3$  sont mélangés avant fusion au mélange de poudre de composition 62,07  $\text{TeO}_2 - 27,1 \text{Li}_2\text{O} - 10,83 \text{Nb}_2\text{O}_5$ . L'ensemble est ensuite porté à  $900^\circ\text{C}$ , de façon à atteindre la fusion de la matrice vitreuse. Il a été mis en évidence qu'après un temps de fusion de 5 minutes, les cristaux sont conservés mais ceux-ci commencent à fondre au-delà de ce temps de palier (10 et 15 minutes de palier sur la Figure I-15 (a)). Il semble donc que le temps de fusion soit fortement influent. De plus, Bertrand met en évidence une inhomogénéité dans la répartition des cristaux au sein de la matrice vitreuse : ceux-ci restent agglomérés et ce malgré le mélange de la fonte (Figure I-15 (b)).

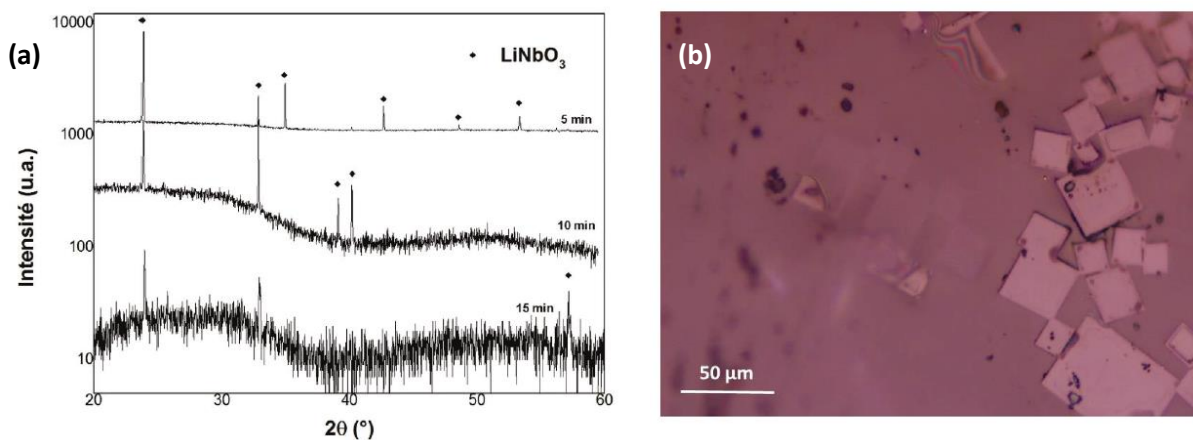


Figure I-15. (a) Diffractogrammes des échantillons obtenus par fusion des poudres dans le système LNO en fonction du temps de palier lors de la fusion et (b) microscopie optique des échantillons après 5 min de fusion [33]

Une étude similaire a été réalisée par Dubernet [32] et met en évidence la faisabilité de ce protocole pour un verre de phosphate contenant des cristaux SAOED, ajoutés sous forme de microparticules (Figure I-16 (d)). Des composites verre/cristaux ont été obtenus en mélangeant des cristaux à haute température dans une matrice à température de fusion : une image de microscopie optique, présentée en Figure I-16 (c), montre l'obtention d'un matériau homogène par cette méthode.

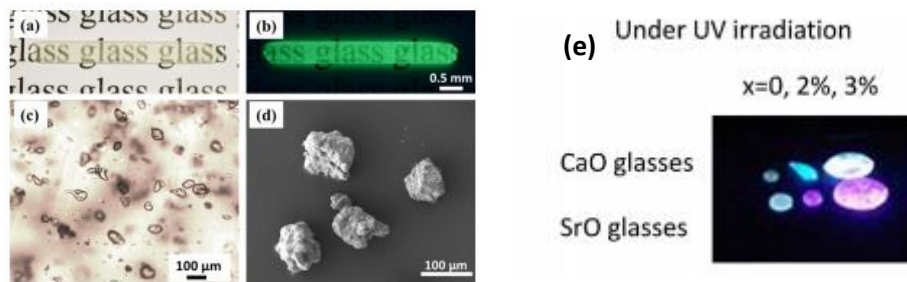


Figure I-16. Composite verre/cristaux (a) sous lumière visible, (b) après excitation sous UV (254 nm), (c) en microscopie optique, (d) image MEB des cristaux SAOED [32] et (e) Photographie de composites verre/cristaux CaO et SrO sous excitation UV [34]

Des microparticules SAOED ont été ajoutées à des verres de phosphates à base de CaO et SrO par Massena *et al.* [34]. Les composites réalisés au cours de cette étude sont préparés de la façon suivante : au-delà de 1000°C (i.e. de la fusion du mélange), les cristaux sont ajoutés au mélange verrier à différents taux (0%<sub>wt</sub>, 2%<sub>wt</sub> et 3%<sub>wt</sub>). Le tout est ensuite trempé et recuit à une température proche de la température de transition vitreuse. Sous excitation UV, la conservation des propriétés de luminescence des microparticules est mise en évidence et l'intensité observée est variable selon le taux de microparticules SAOED ajouté lors de la fusion (Figure I-16 (e)).

#### I.1.2.2.2.3. Frozen sorbet

La technique dite de Frozen Sorbet, présentée en Figure I-17, a été mise au point à la fin des années 2000 par Nakanishi *et al.* [35]. Elle a pour objectif d'obtenir des composites verre/cristaux, en se basant sur un domaine de coexistence entre une phase cristalline ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) et la phase liquide obtenue. Des cristaux de la phase cristalline stable germent puis grandissent dans le mélange verrier, formant ainsi un composite verre/cristaux. Quelques années plus tard, le même protocole a été appliqué sur  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  [36].

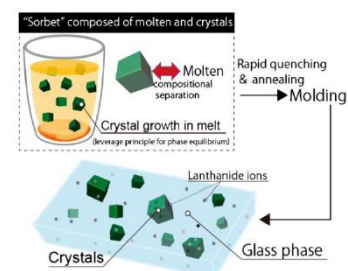


Figure I-17. Technique du Frozen Sorbet [35]

#### I.1.2.2.2.4. Procédés non conventionnels

D'autres protocoles permettant d'obtenir des vitrocéramiques sont observables dans la littérature mais ils restent peu développés et sont relativement novateurs vis-à-vis des méthodes de fabrication présentées précédemment. Nous avons pu relever des études utilisant des procédés comme le sol-gel [37], la projection plasma [38], la photothermie [39,40] ou encore l'application d'un champ physique externe (champ électrique [41], magnétique [42] ou encore de pression [42]) lors du traitement de cristallisation.



## I.2. Céramique transparente

### I.2.1. Notions d'optique linéaire

#### I.2.1.1. Dualité onde-corpuscule

Depuis le XVII<sup>e</sup> siècle et jusqu'en 1905, les théories corpusculaire et ondulatoire de la lumière sont opposées par la communauté scientifique, qui les privilégie tour à tour. C'est à cette date qu'Einstein introduit le concept de dualité onde-corpuscule de la lumière [43] : il la définit comme une onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  et de fréquence  $\nu$  composée de corpuscules nommés photons. Leur énergie  $E$  est alors décrite par la relation de Planck-Einstein, avec  $h$  la constante de Planck ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s) [44] et  $c$ , la célérité de la lumière dans le vide ( $c \approx 3,00 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>) :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

#### I.2.1.2. Interaction lumière-matière

Lors du passage de la lumière, celle-ci interagit avec le milieu d'indice de réfraction linéaire  $n$  qu'elle traverse. Plusieurs phénomènes peuvent alors prendre part : la lumière est transmise, diffusée ou absorbée par le milieu. Elle peut également être réfléchi à l'interface air/milieu ou encore réfractée lorsqu'un angle d'incidence prend place.

Du fait de la conservation d'énergie, la relation suivante est observée [45] :  $T + D + A + R = 1$

Avec  $T$ ,  $D$ ,  $A$  et  $R$ , les coefficients correspondants aux propriétés du milieu étudié, respectivement à la transmission, la diffusion (du fait de la présence de sites diffusants tels que les pores, les joints de grains, les inhomogénéités, ...), l'absorption (due au gap optique, vibrations des liaisons ou à la présence d'impuretés) et la réflexion (principe des réflexions de Fresnel).

*Remarque : il est supposé ici que l'incidence de la lumière est normale, c'est-à-dire que l'angle d'incidence est nul. La réfraction n'a pas lieu dans ces conditions.*

Ces différents facteurs pouvant entraîner une diminution de la transmission des échantillons mesurés sont présentés sur le schéma en Figure I-18 [46].

#### I.2.1.3. Lois de Snell-Descartes

Au XVII<sup>e</sup> siècle, Snell et Descartes énoncent les premiers principes de réflexion et de réfraction de la lumière [47]. Ils supposent pour cela que la vitesse de la lumière est modifiée lorsque le milieu dans lequel elle se transmet est modifié (par sa composition ou sa structure par exemple).

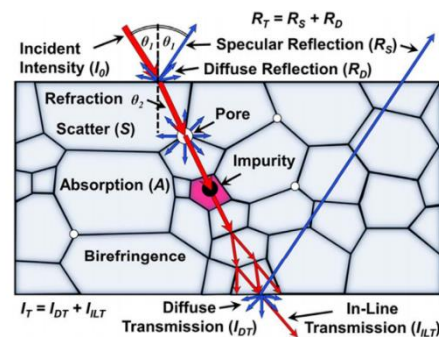


Figure I-18. Phénomènes pouvant prendre place lors du passage de la lumière dans un matériau polycristallin [46]

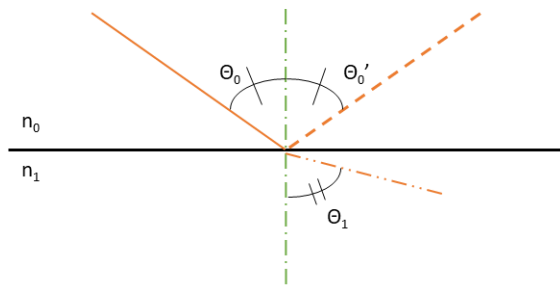


Figure I-19. Angle d'incidence, de réflexion et de réfraction

La lumière arrivant avec un angle d'incidence  $\theta_0$  sur une interface entre deux milieux d'indices de réfraction linéaires respectifs  $n_0$  et  $n_1$  est réfléchi avec un angle  $\theta_0'$  ou réfractée avec un angle  $\theta_1$  (Figure I-19). D'abord initiées par Snell puis complétées par Descartes (Figure I-20), ces premières lois posent les bases de l'optique moderne.

Lorsque l'angle d'incidence de la lumière  $\theta_0$  est inférieur à un angle dit limite et noté  $\theta_{lim}$ , le phénomène de réfraction prend place. La lumière est transmise au travers de l'interface mais le changement de milieu entraîne une modification de l'angle, alors appelé angle de réfraction et est noté  $\theta_1$ .

Cette relation est régie par la relation :

$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1$$

Au-delà de cet angle limite, quand  $\theta_0$  est supérieur à  $\theta_{lim}$ , la réflexion prend part. Celle-ci est établie par l'équation :

$$\theta_0 = -\theta_0'$$

L'angle limite ne possède pas de valeur donnée : il dépend des indices de réfraction linéaires des deux milieux et donc de la composition de ceux-ci. De plus, il a été établi que l'indice de réfraction linéaire d'un milieu dépend également de la longueur d'onde à laquelle il est mesuré. De ce fait, il n'existe pas de valeur donnée de l'angle limite mais une gamme angulaire dans laquelle les réflexion et réfraction prennent place.

### I.2.2. Transparence et translucidité

La transparence est une propriété physique. Elle peut être définie comme la capacité d'un matériau à transmettre la lumière incidente sans diffusion. Les matériaux transparents ont une transmission élevée. Contrairement à un objet transparent, qui transmet la lumière sans diffusion, un matériau translucide présente un fort caractère de diffusion. Sa transmission est donc abaissée. De plus, il ne suit pas les lois de Snell-Descartes à l'échelle macroscopique : la lumière qui le traverse est diffractée lors d'un changement d'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents.

#### I.2.2.1. Transmission optique

La transmission d'un échantillon est la propriété optique mesurée lors de l'estimation de son caractère transparent. Elle est donnée comme l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente et dépend de la longueur d'onde :  $T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0}$

L'approximation de Rayleigh-Gans-Debye permet d'approximer la valeur de la transmission d'un échantillon dans le cas d'une microstructure grossière. Apetz *et al.* [48] étendent cette théorie à des microstructures constituées de grains plus fins. En supposant une structure dont la transmission n'est

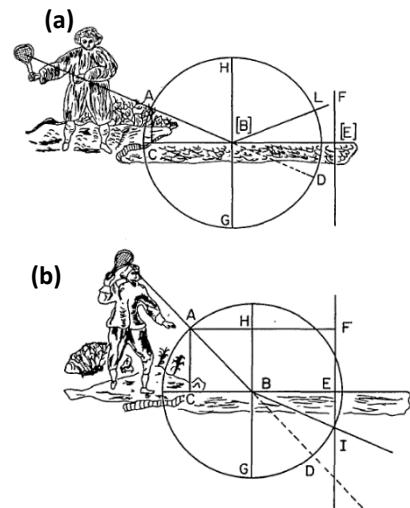


Figure I-20. (a) Principe de réflexion et (b) de réfraction de la lumière [47]



diminuée que par la présence de joints de grains, ils définissent un coefficient nommé RIT (Real In-line Transmittance) :

$$RIT = (1 - R_S) \exp(-\gamma d) = (1 - R_S) \exp\left(-\frac{3\pi^2 r \Delta n^2 d}{\lambda_0^2}\right)$$

Avec  $R_S$  les pertes en réflexion sur les deux surfaces de l'échantillon,  $\gamma$  le coefficient de diffusion aux joints de grains,  $d$  l'épaisseur de l'échantillon,  $r$  le rayon des grains, approximés à des sphères d'indice de réfraction  $n_2$ , dispersées dans une matrice d'indice  $n_1$ ,  $\Delta n$  la discontinuité d'indice de réfraction aux joints de grains due à l'orientation aléatoire des grains et donnée par  $\Delta n = |n_1 - n_2|$ , avec  $n_1$  et  $n_2$  les indices de réfraction de deux grains voisins (sa valeur est usuellement comprise entre 0 et 0,008) et  $\lambda_0$ , la longueur d'onde incidente.

Sur une courbe de transmission optique classique, comme celles présentées sur la Figure I-21 pour différents types de matériaux transparents, plusieurs zones peuvent être mises en évidence. Elles correspondent au comportement en transmission de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde incidente : (A) et (B) le bandgap, (C) la fenêtre de transparence optique et (D) la coupure multi-phonon (notée \* pour les verres).

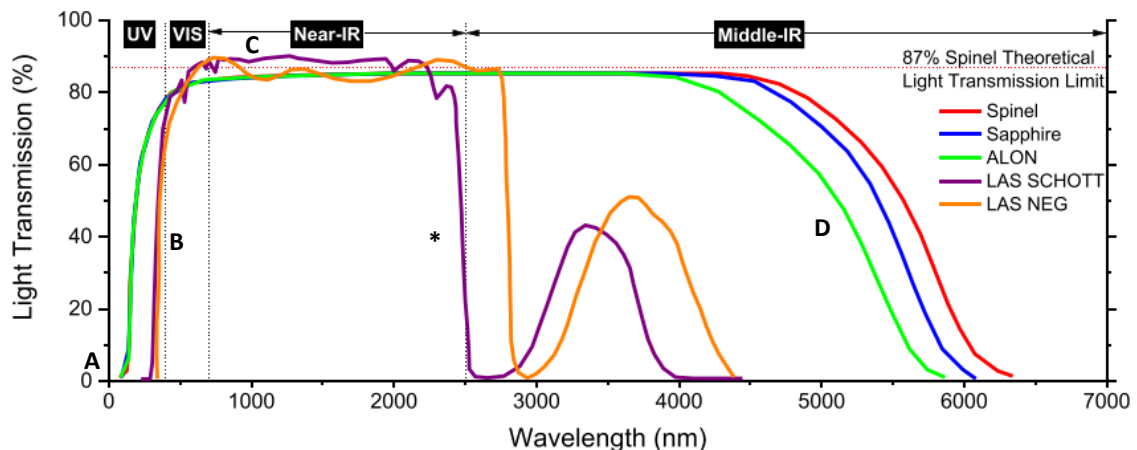


Figure I-21. Transmission de verres et de céramiques transparentes de compositions et structures variées avec (A) et (B) le band-gap, (C) la fenêtre de transparence optique et (\*) et (D) la coupure multi-phonon [45]

#### 1.2.2.1.1. Band-gap

Aux faibles longueurs d'onde (A), l'absorbance du matériau est complète : l'énergie des photons incidents est suffisante pour faire passer le band-gap à un électron de la bande de valence [49]. Ils sont donc absorbés, jusqu'à une certaine valeur, dite de seuil de transmission optique (B). Du fait même de sa définition, la longueur d'onde à laquelle se place le band-gap dépend fortement de la composition du matériau étudié. Dans le cas d'un verre silicate (i.e. à base de silice, comme ceux présentés en Figure I-21 en violet et en orange), le band-gap apparaît à 160 nm environ, alors que pour les verres tellurites (à base d'oxyde de tellure), il apparaît vers 350 nm et du visible au proche infrarouge pour les verres de chalcogénures.

#### 1.2.2.1.2. Fenêtre de transparence optique

Au-delà de la valeur seuil du band-gap, les photons ne sont plus absorbés par le matériau : la transmission est régie par les effets de diffusion, de réflexion et de transmission. C'est la fenêtre de transparence optique (C). La transmission atteint sa valeur maximale, définie par :  $T(\lambda) = \frac{2n(\lambda)}{n^2(\lambda)+1}$

De ce fait, elle dépend fortement de l'indice de réfraction de l'échantillon et donc de sa composition. Par exemple, dans le cas d'un verre de silice monphasé, l'indice de réfraction est de 1,46 : la transmission peut donc atteindre une valeur maximale de 93,2% ; pour les verres tellurites d'indice de réfraction proche de 2, la transmission maximale est de 80%.

#### 1.2.2.1.3. Coupure multi-phonon

Aux longueurs d'ondes élevées, l'énergie des photons incidents diminuent jusqu'à être du même ordre de grandeur que l'énergie vibrationnelle du réseau [49] ou de ces harmoniques. Dans cette configuration, la liaison chimique entre deux atomes, de masse respectives  $m_1$  et  $m_2$ , est vue comme un ressort de constante de raideur  $k$ . Sa fréquence de vibration peut donc être approximée par une loi de Hooke :

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}}$$

L'absorption multi-phonon, comme le band-gap, est intrinsèque au matériau et dépend de sa composition. A partir d'une certaine longueur d'onde, dite de coupure, l'absorption des photons par le matériau sera totale. Ce phénomène est visible sur la Figure I-21 aux grandes longueurs d'ondes et est expliqué par le poids des espèces chimiques présentes dans le matériau étudié. En effet, plus ses éléments sont lourds, plus le matériau a une large fenêtre de transparence. C'est la raison pour laquelle les verres silicates contenant du lithium ont des longueurs d'onde de coupure nettement plus faibles que les céramiques transparentes étudiées (qui contiennent des éléments lourds).

#### 1.2.2.2. Transparence des céramiques polycristallines

Comme cela a été mentionné précédemment, la mesure de transmission d'une céramique polycristalline nous informe sur son caractère transparent. Son facteur RIT nous permet de déterminer les facteurs qui influent sur sa transmission.

Parmi ces facteurs d'influence, certains peuvent être intrinsèques au matériau étudié et donc non modifiables. Il s'agit par exemple de la formule chimique de l'espèce formée (la masse des éléments présents est directement liée à l'indice de réfraction de la phase qu'ils composent et donc à la transparence de l'échantillon). La biréfringence, propriété intrinsèque au matériau utilisé, est également un paramètre d'influence important. Elle est mise en évidence par la propagation anisotrope de la lumière au sein du matériau (c'est-à-dire que sa transmission optique est variable selon son orientation). La propagation de la lumière dépend de sa polarisation, entraînant un phénomène de double réfraction au sein des échantillons. La biréfringence des céramiques transparentes est au cœur de différentes études, comme le montre la Figure I-22, qui présente des clichés d'interférences lors du passage de la lumière dans un matériau biréfringent [50]. Dans la majorité des cas, l'orientation des grains dans

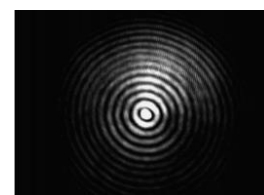


Figure I-22. Photo d'interférences au sein d'un matériau biréfringent [50]

une céramique est aléatoire. Lorsque le matériau utilisé présente une anisotropie naturelle, l'orientation des grains doit être contrôlée afin d'obtenir la transparence du matériau. De ce fait, la majorité des céramiques transparentes étudiées sont de structure isotrope, le plus souvent cubique [51], afin de faciliter leur mise en œuvre.

Au contraire, d'autres facteurs sont liés aux conditions de fabrication des échantillons. Ils peuvent être utilisés de façon à augmenter la transmission des échantillons fabriqués : ils sont principalement liés à la microstructure de l'échantillon obtenu (taille des grains, présence de porosité, défaut de cristallisation, ...) mais également à la pureté des précurseurs utilisés.

Contrairement aux défauts intra-granulaires ou aux propriétés intrinsèques au matériau étudié, la présence de sources de diffusion entre les grains (principalement les phases secondaires et les porosités) peut être limitée. Si la composition d'une céramique n'est pas homogène, une interface se crée aux joints de grains, entre deux milieux d'indices de réfraction possiblement très différents. Pour limiter ce phénomène, la pureté des précurseurs doit donc être élevée, pour limiter les différences de propriétés optiques entre les grains et les joints de grains [51].

La porosité est la deuxième source de diminution de transmission [51–53] (sous la forme du facteur RIT). Elle est le plus souvent due à la mise en forme mais peut également trouver racines dans des défauts de compositions, entraînant des gradients de dilatation thermique notamment [46,54]. Les porosités peuvent alors prendre plusieurs formes : pores [55], nano-porosités [56] ou encore micro-cassures [57] aux joints de grains.

Lallemant *et al.* [58] montrent l'influence de ces facteurs de diffusion sur la transmission d'échantillons d'alumine en fonction de la taille des grains, lorsque ceux-ci présentent différentes microstructures (Figure I-23) :

- sans joint de grains dans un monocristal,
- avec joint de grains sans porosité,
- avec joint de grains et 0.01% de porosité,
- avec joint de grains et 0.05% de porosité.

Lorsque l'échantillon ne présente pas de porosité, sa transmission est plus élevée que lorsqu'il en contient. Ceci est valable quel que soit le taux de porosité résiduelle, même lorsque ceux-ci sont très faibles. Comme cela a été mis en évidence précédemment (cf. page 36), la transmission en ligne d'un échantillon est étroitement liée à la taille des différents grains qui composent la céramique mais également à la variation d'indice de réfraction entre ceux-ci. Lors de la présence de porosités au sein de l'échantillon, celles-ci peuvent être assimilées à des grains dont l'indice de réfraction est de l'ordre de celui de l'air, fortement différent de celui de la céramique étudiée. De ce fait, la variation de transmission décroît exponentiellement (Figure I-23).

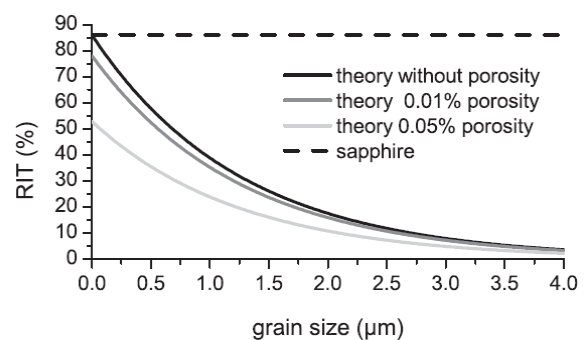


Figure I-23. Influence de la microstructure sur le facteur RIT d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la taille des grains (pores de 100  $\mu\text{m}$ ) [52]

La Figure I-23 met également en évidence l'influence de la microstructure sur la valeur du facteur RIT (particulièrement de la taille des grains). Lorsque la taille des grains augmente, la transmission des échantillons diminue. Ces observations confirment donc la formule définissant le coefficient RIT (cf. page 36). Elles sont corroborées par Rubat du Merac *et al.* [46] (Figure I-24). Pour obtenir des céramiques transparentes dans des conditions optimales, les auteurs privilégient l'utilisation de poudres nanométriques (de quelques dizaines à la centaine de nanomètres) [59] facilitant le frittage et limitant la diffusion.

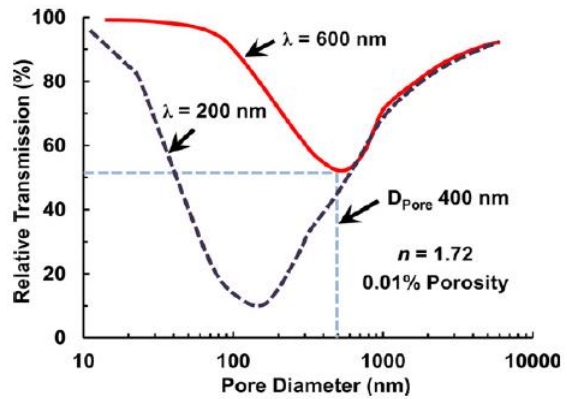


Figure I-24. Influence de la taille des pores sur la transmission  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [46]

Chacun de ces défauts entraîne une perte notable de transmittance : il s'agit donc de chercher à limiter leurs présences. De nombreuses études ont été réalisées dans ce sens et portent principalement sur les méthodes de frittage permettant d'obtenir des échantillons les plus denses possibles, notamment au moyen de frittage sous charge.

### I.2.3. Méthodes de frittage

Afin d'obtenir des céramiques transparentes, il semble donc nécessaire d'obtenir une densité la plus élevée possible. Les céramiques transparentes sont polycristallines, la présence de pores entraîne de la diffusion et une perte de transparence. L'objectif majeur est ici de déterminer une méthode de frittage permettant d'obtenir des céramiques présentant la plus haute densité possible.

Dans la littérature, différentes méthodes sont utilisées. Il en existe deux types majeurs :

- Les frittages sans charge comme les frittages micro-onde ou sous vide,
- Les frittages sous pression tels que le Hot Pressing (HP), le Hot Isostatic Pressing (HIP) ou le Spark Plasma Sintering (SPS).

#### I.2.3.1. Frittage sans charge

##### I.2.3.1.1. Frittage sous vide

Le frittage sous vide est l'une des méthodes de frittage de céramiques transparentes les plus utilisées. Elle permet le frittage à haute température sans application d'une charge. Comme évoqué précédemment, la porosité est la limite principale à la transparence lors de l'élaboration de céramiques polycristallines transparentes. Le frittage sous vide est, comme son nom l'indique, un traitement thermique de densification réalisé au sein d'une chambre sous vide.

Dans la majorité des études portant sur la fabrication de céramiques transparentes par ce type de frittage, celui-ci a lieu après le pressage à basse température de la poudre de précurseurs et un traitement thermique sous la température de frittage pour retirer le liant organique utilisé lors du pressage.

Cette méthode de frittage a notamment été utilisée par Jin *et al.* [60], afin d'obtenir des céramiques transparentes d'yttrine dopées avec de la zircone, à différents taux. Une fois le taux optimisé, le frittage sous vide permet d'obtenir des céramiques atteignant une transmission proche de 80%. Il semble donc que la méthode atteigne l'objectif fixé (Figure I-25), en permettant la fabrication de céramiques transparentes. D'autres études mettent à jour l'utilisation de ce procédé pour différentes compositions de céramiques. Ainsi, des céramiques transparentes de YAG ont été réalisées par frittage sous vide, avec une pression avoisinant les  $10^{-3}$  Pa. Ainsi, Boulesteix *et al.* [61] et Li *et al.* [62] ont étudié la formation de cette phase par frittage sous vide et la transparence des échantillons obtenus en fonction de la densité de pores et des aides de frittage utilisés (respectivement Figure I-26 (a) et (b)).

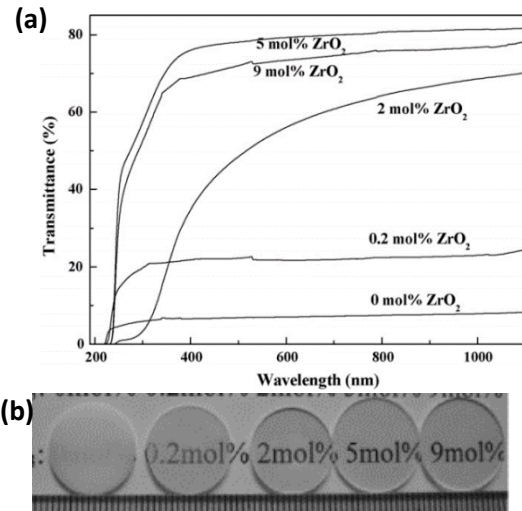


Figure I-25. (a) Transmission des échantillons de  $Y_2O_3$  dopés  $ZrO_2$  et frittés sous vide et (b) photographie des échantillons correspondants [60]

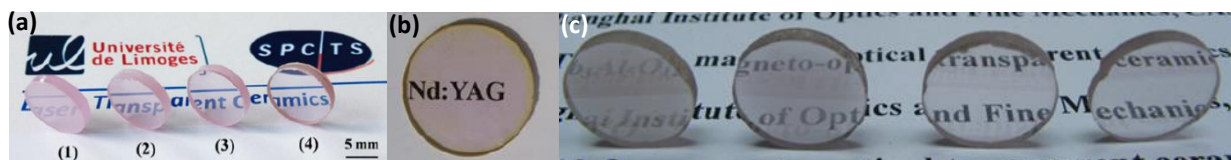


Figure I-26. Photographies de céramiques transparentes (a) Nd:YAG obtenus par frittage sous vide en fonction de la concentration de pores [61], (b) avec TEOS comme aide de frittage [62] et (c) de  $Tb_3Al_5O_{12}$  obtenus par frittage sous vide à différentes températures (de gauche à droite 1550°C, 1600°C, 1650°C et 1700°C) [63]

Plus récemment, Lin *et al.* [63] ont fabriqué des céramiques transparentes de  $Tb_3Al_5O_{12}$  par frittage sous vide à différentes températures, entre 1550°C et 1700°C, pendant cinq heures. Les échantillons obtenus lors de cette étude sont présentés en Figure I-26 (c).

#### I.2.3.1.2. Frittage micro-ondes

Lors d'un frittage micro-ondes, l'échantillon absorbe les ondes émises par l'appareil. Celles-ci vont entraîner la vibration des liaisons polaires de la structure, produisant de la chaleur au cœur de l'échantillon. Les céramiques obtenues par cette méthode démontrent une transmission correcte, du fait de leur faible porosité. Wang *et al.* [64] ont ainsi pu obtenir des céramiques transparentes de YAG par frittage micro-ondes de poudres nanométriques dans un milieu organique (Figure I-27). Cette méthode de frittage permet d'obtenir rapidement des températures élevées, réduisant ainsi la durée des cycles de frittage ainsi que le coût.

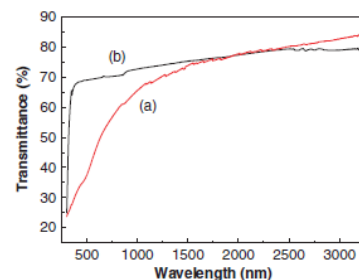


Figure I-27. Transmission d'échantillon de YAG (a) polycristallin fabriqué par micro-onde (épaisseur 1mm) et (b) monocristallin commercial (épaisseur 0,25mm) [64]

### 1.2.3.1.3. Autres méthodes non conventionnelles

D'autres techniques d'obtention des céramiques transparentes ont vu le jour plus récemment. Il s'agit par exemple de la cristallisation complète des verres, développée au CEHMTI (Orléans). A partir d'un verre parent, le procédé de nucléation-croissance permettant d'obtenir des vitrocéramiques est poussé jusqu'à l'obtention d'un matériau complètement cristallisé. Différentes compositions ont pu être obtenues par ce procédé telles que  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  [65],  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  et  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$  [66], YAG [67] ou  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$  [68]. Les céramiques obtenues sont complètement denses et transparentes (Figure I-28).

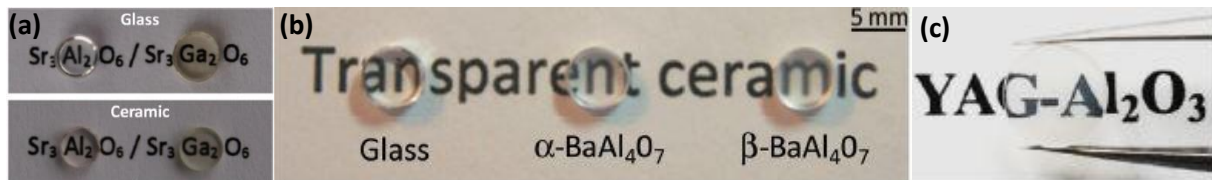


Figure I-28. Photographies des échantillons obtenus lors de la cristallisation complète de verre pour (a)  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  et  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$  [66], (b)  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  [65] et (c)  $\text{YAG-Al}_2\text{O}_3$  [67]

### 1.2.3.2. Frittage sous charge

Dans la littérature, les méthodes de frittage sous charge sont largement utilisées afin d'obtenir des céramiques transparentes. En appliquant une pression au cours du frittage, la température de frittage est diminuée et la porosité résiduelle est limitée au maximum. Régulièrement, les méthodes de frittage sous charge sont utilisées en complément d'une autre méthode de frittage : couplage (HIP/HP), (SPS/HP), (Frittage en phase solide/HP), ... L'objectif est alors de limiter au maximum la porosité résiduelle à l'issue du premier frittage par un second traitement thermique sous pression.

#### 1.2.3.2.1. Hot Pressing (HP)

Le Hot Pressing (ou HP) est une méthode de frittage qui utilise l'application d'une pression uniaxiale sur l'échantillon lors du traitement thermique.

Récemment, Yi *et al.* [69] ont obtenu des céramiques transparentes par frittage HP sous vide, selon différents cycles thermiques appliqués lors de la compaction. La Figure I-29 montre la transmittance et l'aspect et la transmission des échantillons obtenus au cours de l'étude : celle-ci est élevée et atteint près de 85% à 1250 nm. Cela montre l'intérêt de l'application de la pression sur la transmission.

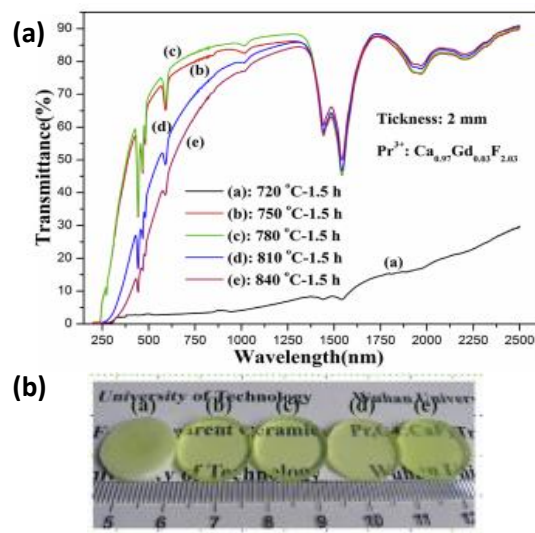


Figure I-29. (a) Transmittance d'échantillons  $\text{Pr-CaGdF}_2$  obtenu par HP et (b) photographies des échantillons correspondants [69]



### 1.2.3.2.2. Hot Isostatic Pressing (HIP)

La méthode du Hot Isostatic Pressing (ou HIP) se base sur le même principe que le frittage HP, mais la pression est ici appliquée dans les trois directions de l'espace lors du frittage. L'objectif principal de ce mode de frittage est la limitation de la présence de porosité dans l'échantillon. Comme indiqué en Figure I-30 [51], le frittage HIP permet de limiter, voire de supprimer, la présence de porosité intergranulaire.

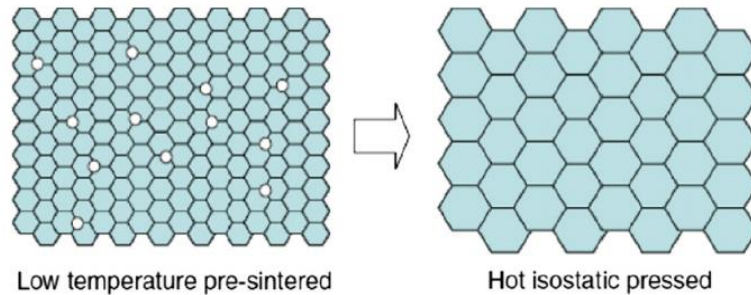


Figure I-30. Influence du traitement HIP sur la porosité d'un échantillon polycristallin [51]

Dans la littérature, les céramiques transparentes sont souvent mises en forme au moyen du Hot Isostatic Pressing. Cette méthode a notamment été utilisée par Mizuta *et al.* [70] pour le frittage de l'alumine, dès 1992. Comme pour le HP, le Hot Isostatic Pressing peut être utilisé comme seconde étape de densification, afin d'éliminer les éventuelles porosités résiduelles à l'issue du premier frittage. Ce protocole a été utilisé pour obtenir des céramiques très transparentes comme des échantillons de Nd:YAG [71] et de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  [72], présentés respectivement en Figure I-31 (a) et en Figure I-31 (b).

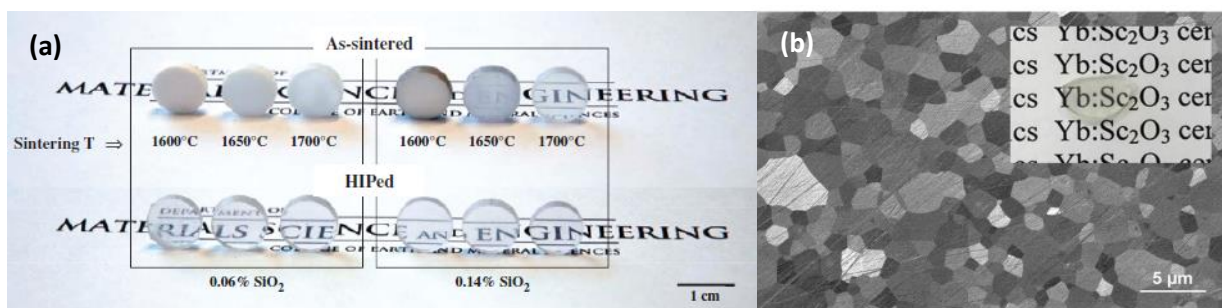


Figure I-31.(a) Echantillons de Nd:YAG avant et après HIP en post-frittage [71] et (b) Image MEB d'une céramique transparente  $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$  obtenue par frittage sous vide et HIP (insert : photo de l'échantillon) [72]

### 1.2.3.2.3. Spark Plasma Sintering (SPS)

Cette méthode de frittage est celle utilisée pour la partie expérimentale de l'étude. Une présentation succincte est faite ici. Une présentation plus approfondie du montage et des paramètres de réglage sera faite dans le second chapitre de ce travail, étant donné qu'il s'agit de la méthode de frittage principale utilisée pour cette étude (cf. page 92).

Le Spark Plasma Sintering (ou SPS) est une méthode de frittage flash mettant en œuvre un couplage entre application d'un courant électrique et de pression pour densifier des matériaux. Lorsque le courant est appliqué (Figure I-32), celui-ci passe au travers des particules de l'échantillon, permettant la densification. Deux mécanismes majeurs sont ainsi proposés, selon le caractère isolant, semi-

conducteur ou conducteur du matériau fritté. Il s'agit du frittage par effet Joule, qui correspond à un transfert thermique entre deux particules, et du frittage par décharge plasma, c'est-à-dire le transfert de courant entre deux particules proches.

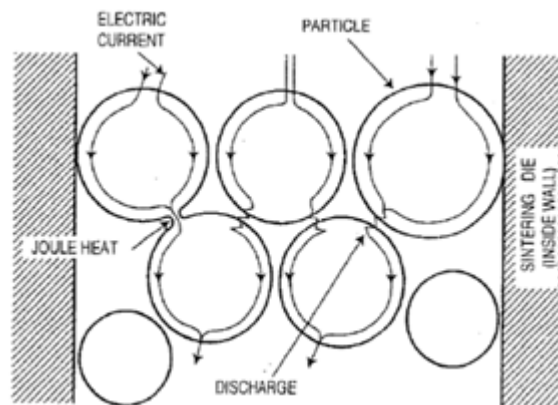


Figure I-32. Phénomènes prenant place lors du frittage SPS

De nombreuses études font état de la fabrication de matériaux grâce à l'utilisation du SPS : il s'agit de verres, de vitrocéramiques ou encore de céramiques de compositions variables. Introduits sous forme pulvérulente ou massive dans une matrice conductrice le plus souvent en graphite, les applications de ces matériaux sont très variées. Le principe de fonctionnement de l'appareil, et plus particulièrement les vitesses d'application des températures et la réduction des températures de frittage par l'application d'une pression, en fait un bon candidat comme méthode de frittage industrielle. Récemment, des formes complexes ont pu être réalisées à l'aide d'une interface déformable [73].

Il s'agit certainement avec le frittage sous vide de l'une des méthodes les plus utilisées pour obtenir des céramiques transparentes dans la littérature aujourd'hui : le fonctionnement de l'appareil permet notamment une très grande rapidité de frittage, avec des temps de traitement thermique courts. L'application d'une pression au cours du frittage est également intéressante afin de limiter la présence de porosités comme sources de diffusion au sein de la structure.

#### **I.2.4. Classification des céramiques transparentes**

Les céramiques transparentes représentent aujourd'hui une part importante des matériaux utilisés dans le domaine de l'optique [52]. Deux catégories de matériaux se distinguent parmi les applications réalisées : les céramiques transparentes obtenues sont généralement optiquement passives ou émettrices.

##### **I.2.4.1. Céramiques passives**

Il s'agit de céramiques présentant des propriétés optiques sans dopants. Elles peuvent être obtenues par frittage naturel ou grâce à des méthodes de frittage utilisant l'application d'une pression, avec ou sans aide de frittage.



A ce jour, les plus étudiées dans la littérature sont des oxydes (tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [48],  $\text{ZrO}_2$  [74],  $\text{MgO}$  [75],  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [76], ...), des composés fluorés simples ( $\text{CaF}_2$  [77]), des structures plus complexes comme les spinelles ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [78],  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [79], ...) ou des combinaisons d'oxydes ( $\text{Lu}_3\text{NbO}_7$  [80] par exemple). Quelques exemples sont présentés en Figure I-33.

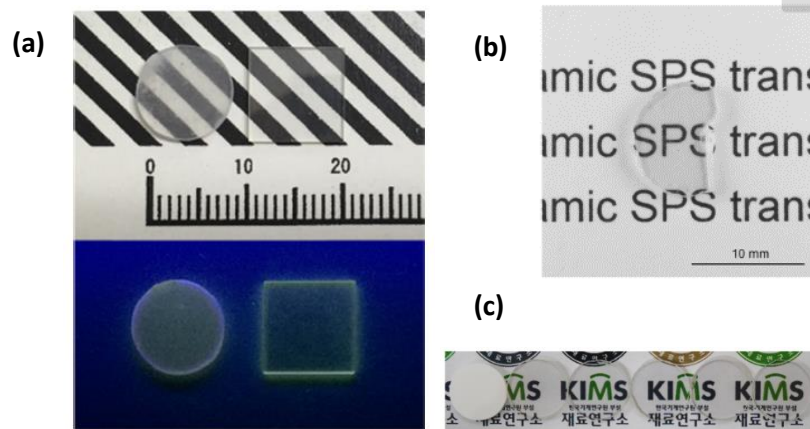


Figure I-33. (a) Photographies d'échantillons MgO polycristallin (gauche) et monocristallin (droite) sous lumière visible (haut) et sous UV 254 nm (bas) [75] ; (b) Photo d'un échantillon de  $\text{Lu}_3\text{NbO}_7$  obtenu par SPS [80] et (c) photos d'échantillons de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  obtenus par HP puis HIP selon des conditions de frittage variables [76]

Les céramiques transparentes passives sont utilisées dans différents domaines, notamment du fait de leurs propriétés mécaniques élevées : elles peuvent être utilisées dans le domaine militaire comme fenêtres de protection, lentilles ou dômes.

#### 1.2.4.2. Céramiques émettrices

Les céramiques sont le plus souvent considérées comme émettrices lors d'un dopage avec des ions de terres rares ou des métaux de transition. Elles sont utilisées pour des applications lasers ou pour leurs propriétés de luminescence, comme scintillateurs par exemple.

Les ions utilisés pour le dopage dépendent fortement de la matrice céramique dans laquelle ils sont dispersés. En effet, il est nécessaire de corréliser les zones de transparence de la matrice et les gammes spectrales d'émission des ions de terres rares, afin d'obtenir le dopage le plus efficace possible, mais il est également important de choisir des dopants qui peuvent s'insérer dans la structure de la céramique, afin qu'ils soient bien dispersés dans le volume (Figure I-34).

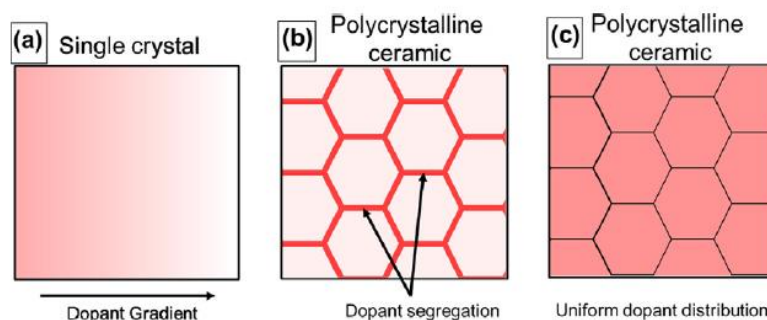


Figure I-34. Ajout d'un dopant (a) dans un monocristal et dans une céramique polycristalline (b) avec ségrégation et (c) avec distribution uniforme du dopant [54]

Dans le cas contraire, la ségrégation du dopant peut entraîner une diminution de la transmission des échantillons, du fait de la formation d'une interface entre les grains de céramique transparente et le dopant, présent aux joints de grains. Différents exemples de céramiques transparentes dopées et leur spectre d'émission sont présentés en Figure I-35 [81,82].

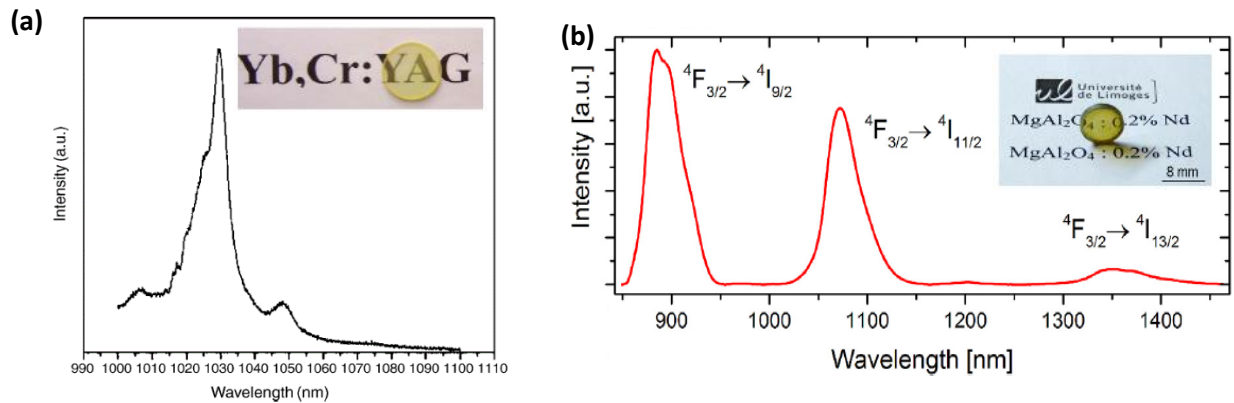


Figure I-35. (a) Spectre d'émission de Yb,Cr:YAG après excitation à 980 nm (insert : photo de l'échantillon) [81] et (b) spectre d'émission de Nd:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sous excitation de 808 nm (insert : photo de l'échantillon) [82]

### I.2.5. Applications et intérêts des céramiques transparentes

Les céramiques transparentes sont principalement développées pour des applications optiques, en tant que milieux dopants pour les lasers, scintillateurs, matériaux électro-optiques ou lentilles. Elles possèdent également des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes, ce qui en fait de bons candidats pour des applications dans le domaine militaire, avec les boucliers thermiques, fenêtres blindées, ... D'autres applications sont présentées dans la littérature [51,83,84]. Il existe donc aujourd'hui de nombreuses céramiques transparentes, qui peuvent être utilisées pour des applications très variées. Dans la suite de ce chapitre, nous nous concentrerons plus particulièrement sur les spinelles cubiques.

## I.3. Spinelle cubique

### I.3.1. Généralités

#### I.3.1.1. Structure

Les spinelles sont des matériaux de forme générale AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> avec A et B des cations et X un anion (O, S, Se ou Te). Leur structure a été mise en évidence en 1915 par Bragg [85] et Nishikawa [86] et est similaire à celle de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, spinelle naturel à l'origine de cette famille de matériaux.

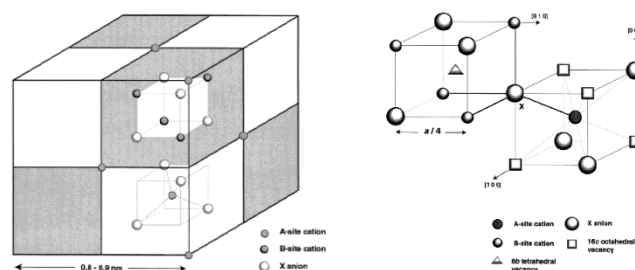


Figure I-36. Structure générale des spinelles [87]

Conventionnellement, les sites tétraédriques occupés par des cations sont appelés sites A, tandis que les sites octaédriques, occupés par d'autres cations sont dits de type B (Figure I-36 [87]).

En 1947, les notions de spinelles normaux et inverses sont introduites par Verwey *et al.* [88] : un spinelle normal est défini comme un spinelle dit « 2-3 », c'est-à-dire que le site A est occupé par des cations divalents tandis que les sites B sont pris par des cations trivalents (c'est le cas de  $MgAl_2O_4$  par exemple) ; a contrario, les spinelles inverses, ou « 4-2 », sont occupés en site A exclusivement par des cations divalents et en site B par des cations divalents et quadrivalents de façon équivalente (comme dans le cas de  $TiMg_2O_4$ ).

### I.3.1.2. Quelques spinelles

A l'heure actuelle, les spinelles sont des matériaux largement étudiés, du fait de leurs propriétés optiques. Toutefois, il semble qu'une large part de la littérature se concentre sur l'étude du spinelle  $MgAl_2O_4$  et de ses propriétés [53,89–91], ainsi que sur le développement de nouvelles méthodes de mise en forme [91–93].

D'autres spinelles de structure proche sont également étudiés. En voici quelques exemples :

- Spinelles directs :  $ZnFe_2O_4$  [94],  $ZnFeGaO_4$  [94],  $ZnGa_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$  [79,95–97],  $ZnIn_2O_4$  [95–97],  $FeCo_2O_4$  [98]
- Spinelles directs dont les sites B peuvent être occupés par deux atomes différents :  $Zn(Al_xGa_{1-x})_2O_4$  [99],  $Ni(Gd_xFe_{2-x})O_4$  [100]
- Spinelles inverses :  $NiCo_2O_4$  [101],  $CoFe_2O_4$  [98]
- Spinelles dont les sites A et B sont occupés par le même atome :  $Co_3O_4$  [96], [97],  $Mn_3O_4$  [104]

### I.3.2. Propriétés des spinelles

Les propriétés des spinelles sont variées : il s'agit principalement de propriétés optiques ou mécaniques, présentées ci-après. Les spinelles cubiques étant de compositions très variées, leurs propriétés sont variables mais présentent une tendance générale commune, du fait de la structure des matériaux.

Ils ont plusieurs attraits qui expliquent l'intérêt qui leur est porté. Grâce à des propriétés optiques et mécaniques très intéressantes, les domaines d'utilisation de ces matériaux sont vastes. Ils trouvent des applications dans les domaines de l'optique, de l'aérospatiale, militaire ou encore pour des applications à haute température [46] (Figure I-37).

Les spinelles cubiques sont également utilisés pour des applications catalytiques ou dans le domaine de l'énergie comme films pour les panneaux solaires par exemple.

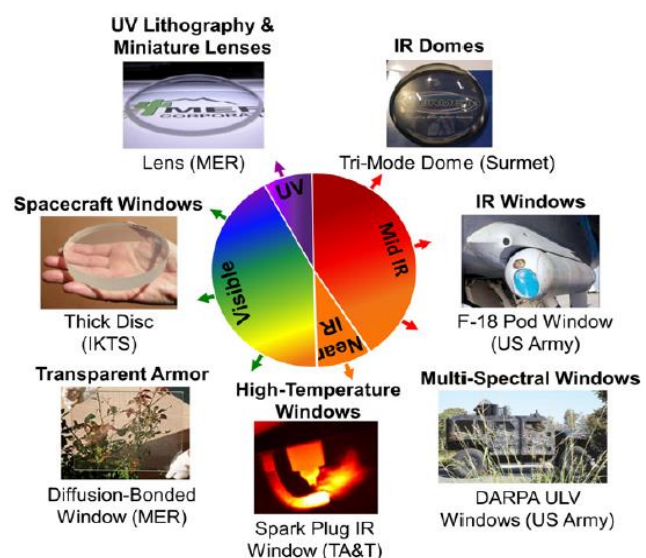


Figure I-37. Domaines d'applications des spinelles cubiques transparents [46]

### I.3.2.1. Transmission optique

La gamme spectrale de transmission des spinelles présente à elle seule un intérêt majeur : contrairement aux verres silicates, leur zone de transparence optique s'étend des basses longueurs d'onde (environ 200 nm) jusqu'à l'infra-rouge moyen (au-delà de 6 μm, selon la composition étudiée).

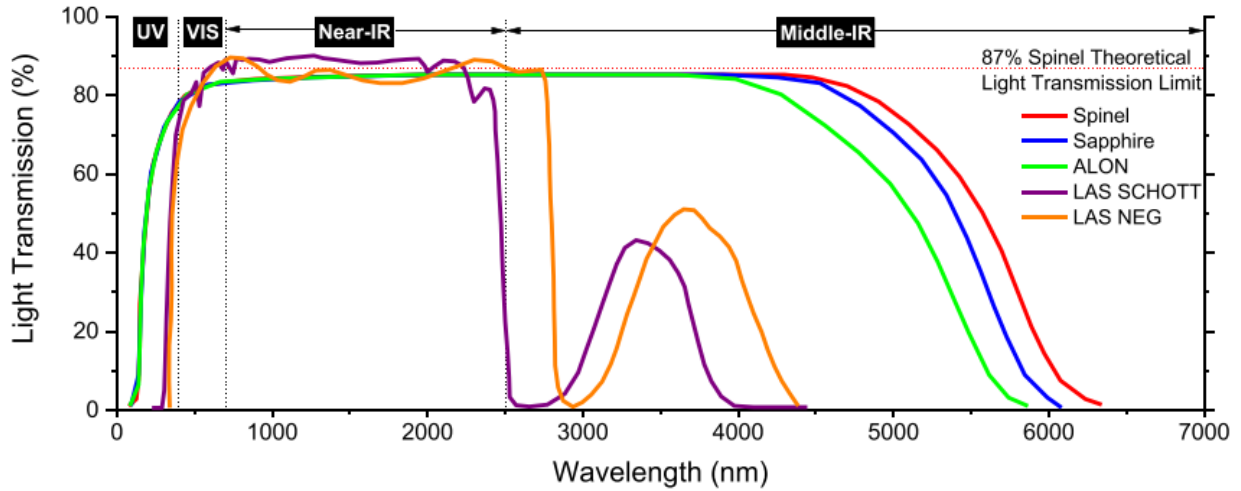


Figure I-38. Transmission de spinelles transparentes usuelles et de verres silicates [46]

La Figure I-38 [46], met en évidence ce phénomène au sein du spinelle  $MgAl_2O_4$ . Il est toutefois observable dans d'autres matériaux de même structure tels que  $ZnAl_2O_4$  dont la transmission aux faibles longueurs d'onde est présentée en Figure I-39 et montre un band-gap autour de 200 nm [79].

Ces observations sont également corroborées par l'étude de Sampath *et al.* sur les propriétés optiques des spinelles de zinc (absorbance des poudres de  $ZnGa_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$  et  $ZnIn_2O_4$ ) [97].

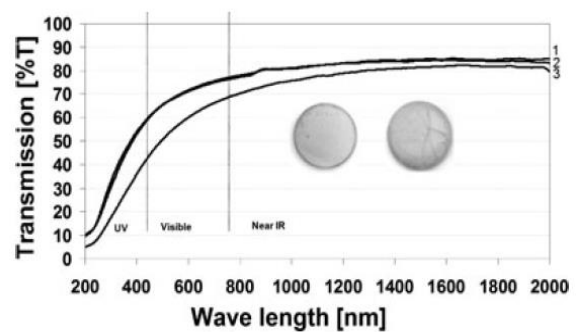


Figure I-39. Transmission de  $ZnAl_2O_4$  [79]

### I.3.2.2. Tenue mécanique

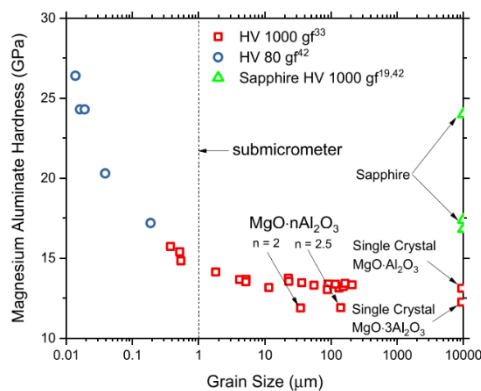


Figure I-40. Dureté de  $MgAl_2O_4$  en fonction de la taille des grains [56]

Les spinelles cubiques présentent également des propriétés de tenue mécanique élevées. Par exemple, d'après Rubat du Merac *et al.*, la dureté d'une céramique polycristalline de gros grains de  $MgAl_2O_4$  atteint entre 1,4 et 2,0  $MPa \cdot m^{1/2}$  [54].

Les propriétés mécaniques des matériaux sont notamment modulées par la taille des grains qui les composent. Ce phénomène est observable sur la Figure I-40 : pour  $MgAl_2O_4$ , comme pour les autres spinelles cubiques étudiés dans la littérature, plus les grains sont petits, plus la dureté du matériau formé est importante.

### I.3.2.3. Luminescence

Dans la littérature, certaines études font référence à la luminescence intrinsèque des spinelles. Ce phénomène a été reporté sur les spinelles  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (qui restent à ce jour les plus étudiés) et sur  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Nous nous concentrerons ici sur le premier, le second sera traité par la suite (cf. page 54).

Yoshimura *et al.* [105] mettent en évidence la luminescence optiquement activée (ou OSL pour Optically Stimulated Luminescence) du spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , dès 2005. Après avoir été exposé à une irradiation de 0,5 Gy, l'échantillon émet une lumière bleue résiduelle selon la décroissance présentée en Figure I-41.

Ce phénomène est corroboré par des observations faites plus tard, au cours d'une étude portant sur des échantillons de la même phase dopés au carbone [106]. Les deux échantillons sont dopés du fait du protocole de fabrication de la phase principale : dans le premier cas (A), il s'agit d'une pollution de l'échantillon par le creuset en graphite (qui contient l'échantillon lors du traitement thermique) ; pour le second échantillon (B), la pollution vient du four graphite (utilisé pour le traitement thermique). Dans les deux cas, les pollutions sont minimes.

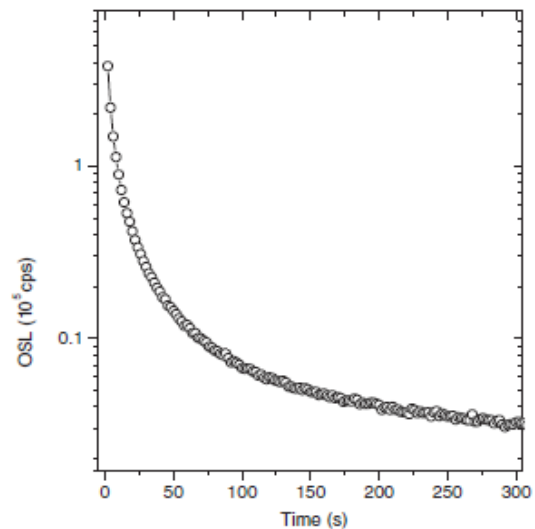


Figure I-41. Signal OSL de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  après irradiation à 0,5 Gy [105]

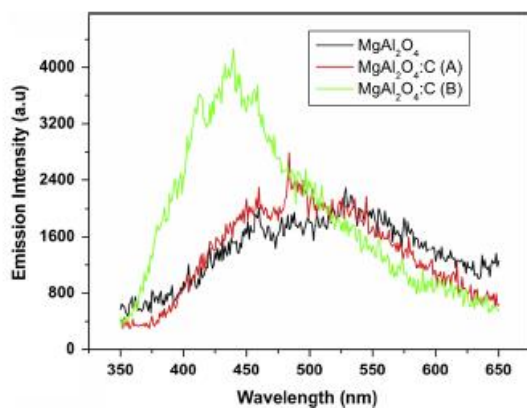


Figure I-42. Spectre d'émission de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  dopé C ou non dopé [106]

La Figure I-42, tirée de cette étude menée par Raj *et al.* [106], met en évidence une émission faible mais visible du spinelle non dopé dans le bleu (maximum d'émission aux environs de 525 nm). Cette luminescence intrinsèque est due à la présence de défaut dans la structure du matériau, sous la forme de lacunes ou d'interstitiels présents au sein du matériau. La création de ces pièges conduit à la présence d'une délocalisation des électrons de la structure, à leur excitation et donc à une luminescence résiduelle du fait de leur descente en énergie (émission de photons).

## I.4. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$

Un intérêt particulier a été porté au spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  au cours de cette thèse. D'après les différentes études menées sur ce composé, il présente des propriétés intéressantes : son domaine de transmission optique est plus large que celui mesuré pour  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et il présente des propriétés de semi-conduction.

A ce jour, la littérature fait état de ses propriétés lorsque le spinelle est sous forme de nano-cristaux, de films minces ou de massifs monocristallins. La fabrication d'une céramique polycristalline transparente du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  n'a été aboutie que récemment, soit par frittage SPS (issue des travaux présentés au cours du Chapitre II [107]), soit par frittage HIP [108]. Le reste de l'étude se



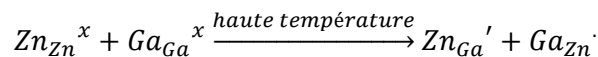
concentrera donc sur ce matériau et sur la fabrication d'un massif polycristallin transparent en utilisant une méthode de synthèse fréquemment utilisée pour le spinelle  $MgAl_2O_4$ , le frittage par Spark Plasma Sintering.

## I.4.1. Généralités

### I.4.1.1. Structure du spinelle

La littérature fait état de  $ZnGa_2O_4$  comme d'un spinelle direct : dans des conditions de pression ambiante, et d'après la nomenclature établie par Verwey *et al.* [88], les atomes de zinc, de valence +II sont en site tétraédrique, dit site A, tandis que les atomes de gallium de valence +III, sont en site octaédrique (ou site B).

La structure de  $ZnGa_2O_4$  est présentée en Figure I-43 : il cristallise avec un paramètre de maille de 8,330 Å [109]. Toutefois, certaines études mettent à jour la possibilité d'inversion au sein de la structure. Ce phénomène est à l'origine de la luminescence persistante que ce spinelle peut présenter lors d'un dopage au  $Cr^{3+}$  [110,111]. De plus, Zhuang *et al.* [112] notent la possibilité de coordination anti-site lorsque la cristallisation a lieu à haute température et sous pression :  $Zn^{2+}$  occupe alors certains sites tétraédriques normalement occupés par  $Ga^{3+}$  et réciproquement :



Ce phénomène peut conduire à la formation de lacunes d'oxygène au sein de la structure.

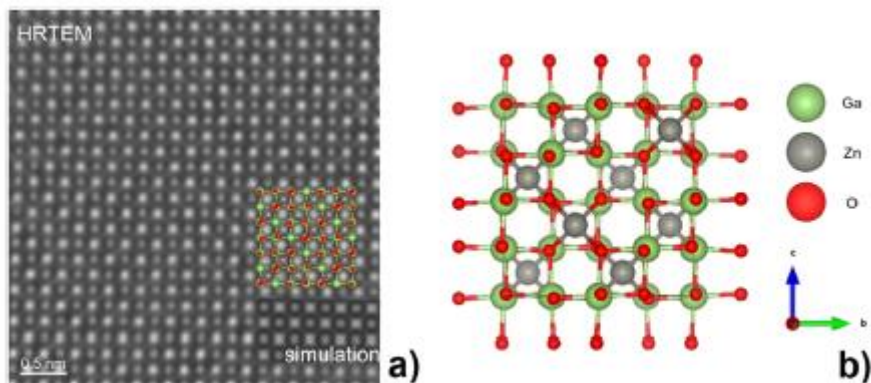


Figure I-43. (a) Image HRTEM et (b) Structure du spinelle  $ZnGa_2O_4$  selon le plan (100) [88]

### I.4.1.2. Précurseurs

Afin d'obtenir des spinelles de composition  $ZnGa_2O_4$ , les précurseurs majoritairement utilisés sont l'oxyde de zinc et l'oxyde de gallium. Leurs caractéristiques théoriques respectives sont présentées ci-après. La caractérisation des précurseurs spécifiquement utilisés dans le cadre de cette étude sera développée au cours du Chapitre II.

#### I.4.1.2.1. Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc, de formule chimique  $ZnO$  est un oxyde présentant de nombreuses propriétés intéressantes, qui peuvent en expliquer les multiples applications [113]. Il cristallise, dans des conditions normales de pression et de température, sous une structure hexagonale compacte de type

wurtzite, comme présentée en Figure I-44 (e). Toutefois, d'autres structures sont également observables (Figure I-44 [114]).

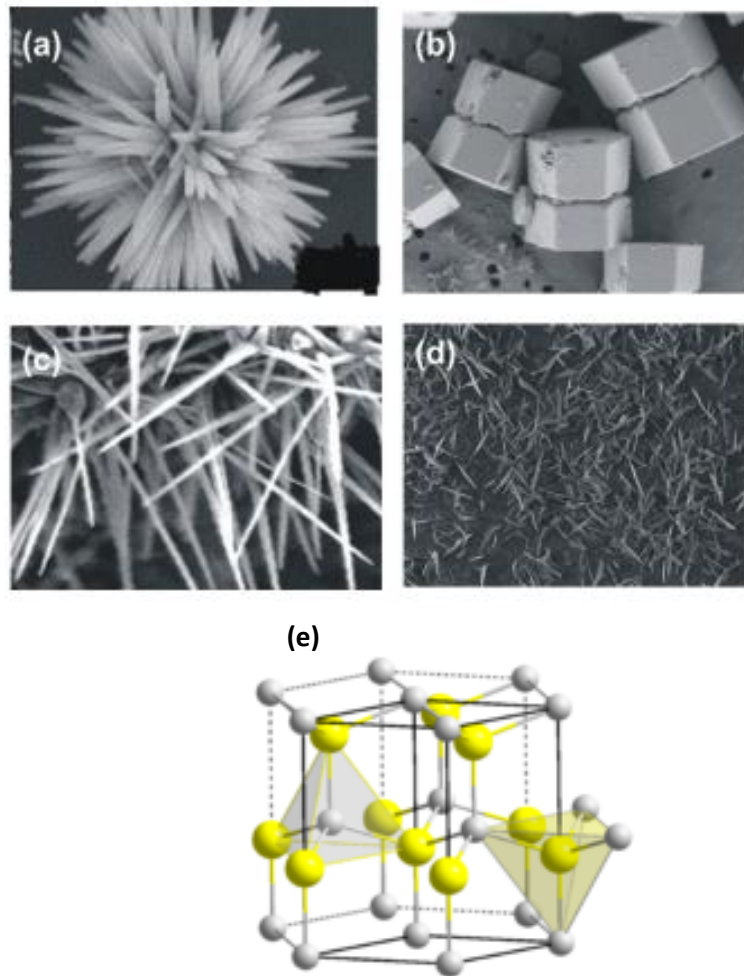


Figure I-44. Structures de l'oxyde de zinc sous forme de (a) fleur, (b) barreau, (c) et (d) aiguilles et (e) structure de type Wurtzite [114]

Ses propriétés sont nombreuses. Il présente une stabilité chimique élevée, un caractère semi-conducteur de type n [115], du fait d'un band-gap large (3,37 eV) [113] et des propriétés d'émission avec des bandes, dans les longueurs d'onde relatives au vert [116], mais également dans le jaune [117]. Vanheusden *et al.* [118] se sont concentrés sur la bande d'émission située dans les longueurs d'onde du vert, qui est due à la présence de lacunes d'oxygène au sein de la structure de l'oxyde.

Les applications sont variables : dans le domaine médical et cosmétique, pour l'électronique et l'électrotechnique ou encore en photocatalyse [114].

#### I.4.1.2.2. Oxyde de gallium

L'oxyde de gallium a été largement étudié depuis sa découverte en 1875 par Lecoq de Boisbaudran [119]. Il présente de nombreuses propriétés qui peuvent expliquer cet intérêt : semi-conduction à band-gap large et propriétés optiques importantes.

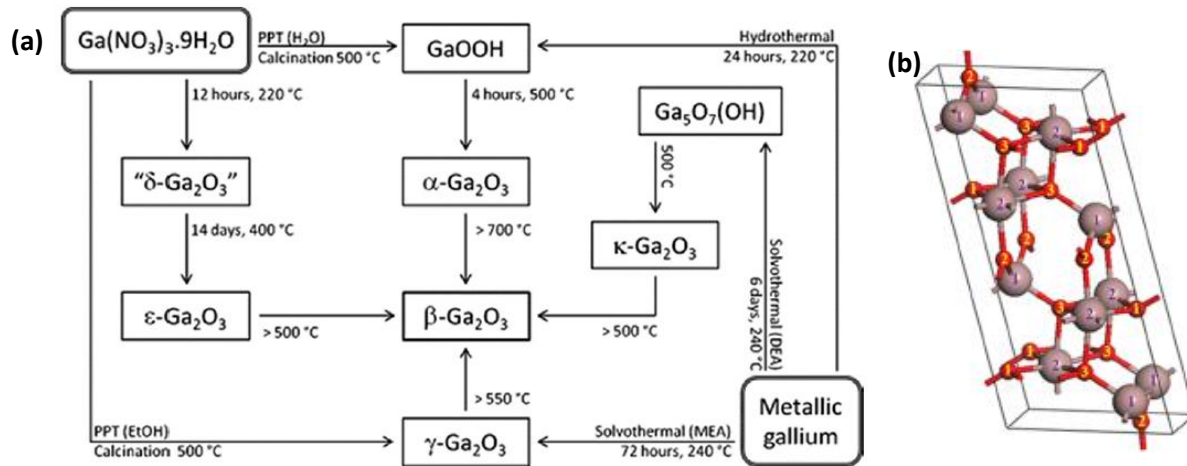


Figure I-45. (a) Polymorphes de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et conditions de changement de structures et (b) Structure monoclinique de β- Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [123]

Il se présente sous six polymorphes différents, nommés α- Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, β- Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ- Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, δ- Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ε-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et κ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [120–122] (Figure I-45 (a) [123]). Le β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure I-45 (b)) est le polymorphe le plus stable, de la température ambiante à sa température de fusion : il présente une structure monoclinique. Les autres polymorphes, métastables et ont donc tendance à se réorganiser sous sa structure [124]. Leurs structures respectives sont rhomboédrique pour α- Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, spinelle pour γ- Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et orthorhombique pour δ- Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ε-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [123].

Les applications de l'oxyde de gallium sont variées : il peut être utilisé comme catalyseur, transistors d'effets de champ, sources de puissance ou encore support d'épitaxie [124].

#### I.4.1.3. Mélange des précurseurs et formation de la phase

Le mélange d'oxydes ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est étudié dès les années 1960 par Hoffman *et al.* [125], qui établit un diagramme de phase de ce binaire, présenté en Figure I-46 (a). Ce système est caractérisé par la présence d'un unique composé intermédiaire ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, en mélangeant ZnO et Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans un ratio molaire 1:1. Ce composé cristallise sous une structure spinelle directe [109]. Lorsque ce ratio est décalé vers une proportion trop importante de ZnO ou de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il existe un mélange entre le spinelle et la phase du précurseur en sur-stœchiométrie. Aucune solution solide n'a été mise en évidence sur ce mélange d'oxydes.

Ces observations sont vérifiées par Patzke *et al.* [126] et par Jood *et al.* [127]. Ce dernier montre que la formation de la phase spinelle est possible, même lorsque la présence de l'un des deux constituants est très faible devant l'autre. Il s'agit ici du dopage de ZnO par Ga, lors du broyage de l'oxyde de zinc (Figure I-46 (b)).



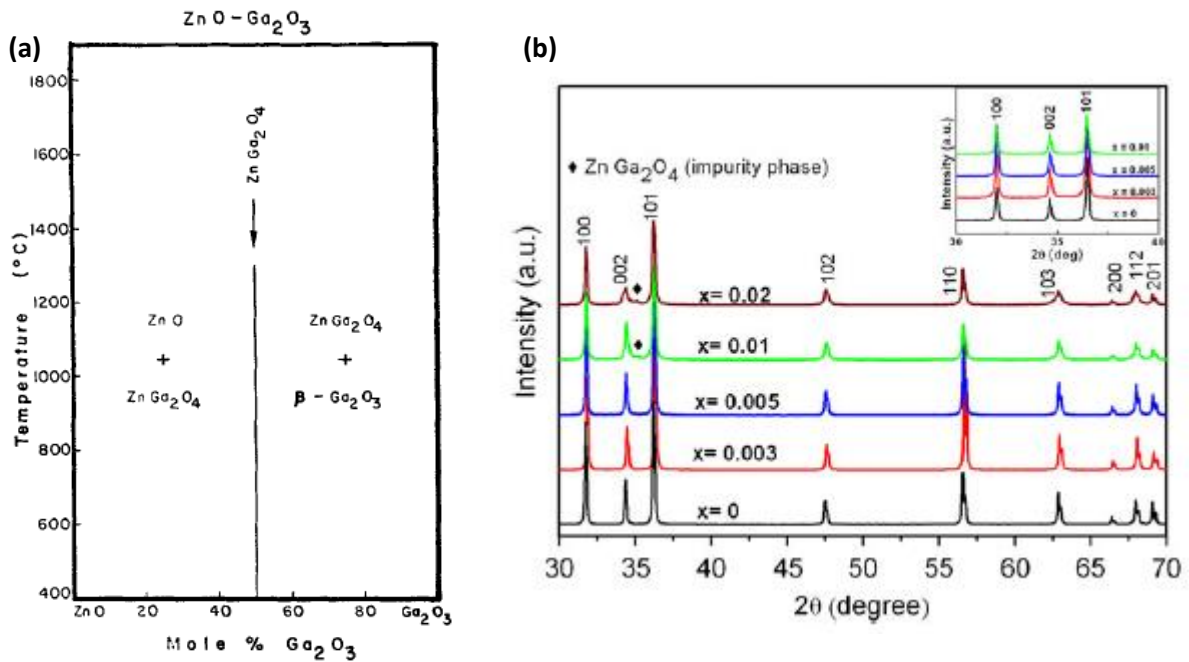


Figure I-46. (a) Binaire ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [125] et (b) Diffractogrammes de ZnO dopé Ga (apparition de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [127]

## I.4.2. Propriétés

Dans la littérature, de nombreuses études présentent les propriétés variées du spinelle ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, responsables de l'intérêt croissant qui lui ait porté. Quelques-unes de ces propriétés sont explicitées ci-après.

### I.4.2.1. Propriétés optiques

Comme d'autres spinelles, le principal attrait de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> repose sur ses propriétés optiques, et notamment sur la gamme de transmission très large qui caractérise cette classe de matériaux céramiques. Lors de l'étude de transmission des matériaux, la coupure multi-phonon qui intervient aux grandes longueurs d'onde est fortement soumise aux poids des différents éléments présents dans le matériau. Dans le cas du spinelle ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, le poids du zinc et du gallium sont importants : ils permettent le décalage de cette longueur d'onde de coupure vers des valeurs élevées. Comparé à d'autres spinelles, notamment MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, le spinelle ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> devrait donc présenter une fenêtre optique plus large, à cause des atomes qui le composent.

#### I.4.2.1.1. Transmission

La transparence des spinelles, et en particulier de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, est connue : en 1998, Yan *et al.* [128] font croître des cristaux du spinelle en surface d'un support, avec la méthode de croissance sous flux de H<sub>2</sub>. Ils obtiennent des cristaux transparents dont la transmission est présentée en Figure I-47 (a).

Plus récemment, d'autres études ont permis l'obtention de spinelle ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> transparent, notamment au moyen d'un protocole de Chemical Vapor Deposition [129] sur un support d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou par la méthode de Czochralski [130], avec laquelle la transmission des échantillons atteints plus de 82% entre 1 et 2 μm. Les transmittances des échantillons obtenus au cours de ces études sont présentées en Figure I-47 (respectivement (b) et (c)).

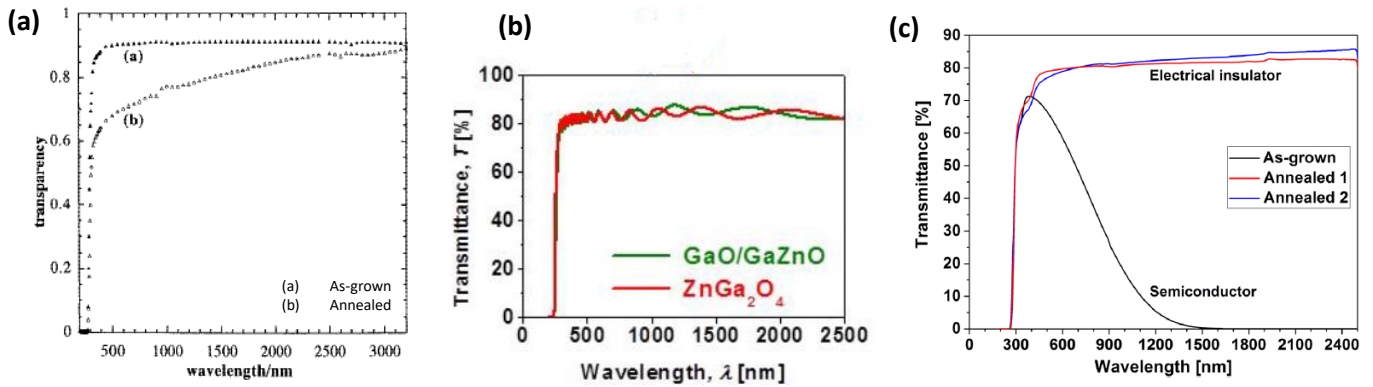


Figure I-47. Transmission de cristaux  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  obtenu (a) sous flux de  $\text{H}_2$  [128], (b) par CVD [129] et (c) par Czochralski [130]

#### 1.4.2.1.2. Luminescence intrinsèque

De nombreuses études du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ont mis en évidence des propriétés de luminescence intrinsèque au matériau [25,131–138]. Elle est le plus souvent liée à la présence de lacune d'oxygène dans le système, qui entraîne la formation de centres d'émission auto-activés lors de l'excitation du matériau sous UV (à 254 et 365 nm) [132,134] ou sous électrons de basse énergie [138]. De plus, d'après Kim *et al.* [136], l'émission du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  est également due à l'oscillation entre réduction et oxydation, du fait de la formation d'une lacune d'oxygène lors de l'excitation autour 245 nm. Celle-ci, présentée en Figure I-48, est responsable des émissions dans le domaine UV (360 nm) et dans le visible (430 nm).

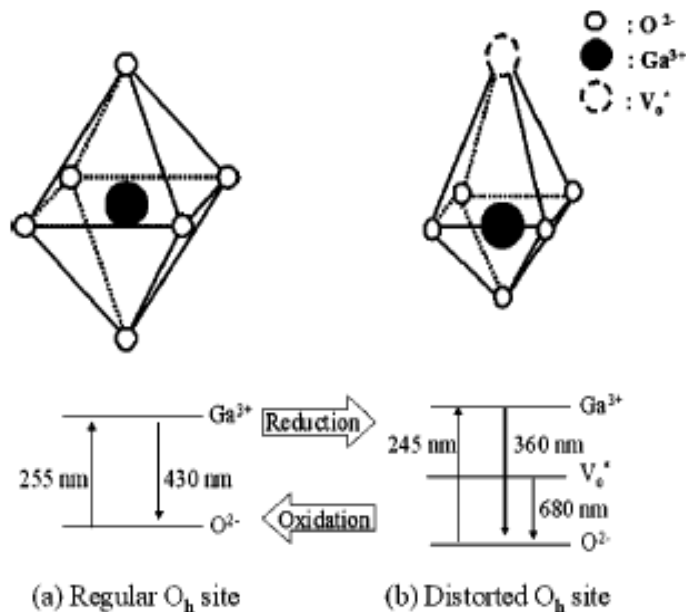


Figure I-48. Oscillation entre oxydation et réduction des octaèdres  $\text{GaO}_6$  dans la structure du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  [136]

Ce phénomène est visible sur des nanocristaux obtenus à basse température (Figure I-49) [132]. Ces résultats corroborent une étude antérieure [131], qui faisait état de la fabrication de nanocristaux de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  colloïdaux et de leur émission dans le bleu, sous excitation UV. Après excitation dans l'UV (254 nm ou 365 nm), les nanocristaux présentent une émission persistante dans le bleu dont la mesure est présentée après 30 minutes, 60 minutes ou 120 minutes en Figure I-49 (a). Il semble donc qu'un phénomène similaire prenne ici place dans les spinelles (cf. page 49).

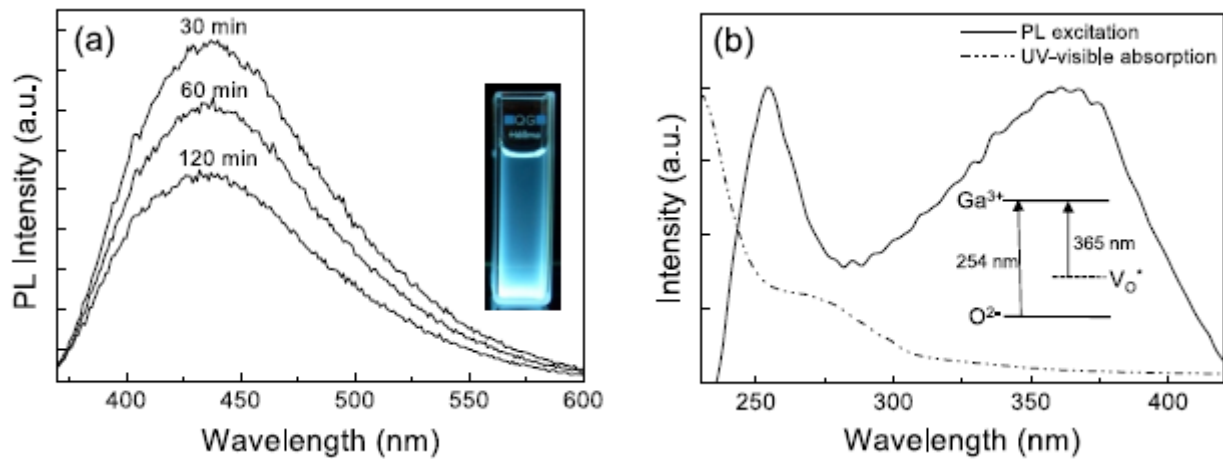


Figure I-49. Emission intrinsèque de nanocristaux de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  [132]

#### I.4.2.1.3. Dopages usuels pour le spinelle $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$

Dans le cadre de cette étude, le milieu dopé présente une bande de transmission large, comme nous avons pu le mettre en évidence précédemment. Ceci explique que, dans la littérature, les dopages réalisés sur le spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  soient nombreux. En voici quelques exemples : dopage aux ions  $\text{Cr}^{3+}$  [111,112,139,140],  $\text{Mn}^{2+}$  [125,141],  $\text{Bi}^{3+}$  [142],  $\text{Eu}^{3+}$  [132,138] ou encore  $\text{Tb}^{3+}$  [132].

##### I.4.2.1.3.1. Conditions de dopages et choix des dopants utilisés

Pour un dopage efficace, il est nécessaire de corréliser les bandes d'émission de l'ion dopant choisi avec les zones de transparence de la matrice dopée. Ainsi, les émissions ne risquent pas d'être absorbées par le milieu. De plus, pour que l'ion dopant s'insère dans la phase hôte, une cohérence entre les rayons ioniques de celui-ci et du cation substitué au sein de la structure est donc nécessaire. Enfin, la valence des ions dopants peut être légèrement différente de celle du cation substitué mais cela induira la production de défauts au sein de la structure pour compenser les variations de charges. Ces défauts peuvent prendre la forme de lacunes électroniques ou d'ajouts d'ions interstitiels.

*Remarque :* Pour la suite de cette étude, il a été choisi de réaliser le dopage à l'aide de métaux de transition, plus particulièrement  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ , qui répondent aux prérequis présentés ici.

##### I.4.2.1.3.2. Dopages aux métaux de transition

Les métaux de transition forment une famille atomique définie par la présence d'une sous-couche électronique non complète dans la configuration électronique de ces atomes. La taille des ions dopants (proche de celles des ions de la structure) facilite la substitution qui est principalement gouvernée par la charge des ions dopants ajoutés. Par exemple, dans le cas du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , si le métal de transition utilisé pour le dopage présente une charge individuelle 2+, il irait se substituer de façon

prioritaire sur les atomes de zinc du matériau hôte. De la même manière, si le dopage est fait à partir d'ions métalliques dopés 3+, les atomes de gallium de la structure seront majoritairement remplacés.

Dans la littérature, la phase spinelle  $ZnGa_2O_4$  est dopée à l'aide de différents métaux de transition, parfois en co-dopage avec plusieurs espèces différentes. Les plus répandus restent, à notre connaissance, les ions chrome III et nickel II (dont les rayons ioniques sont respectivement de 0,62 Å et 0,69 Å). Ces deux dopants seront par ailleurs ceux utilisés dans cette étude. Une recherche bibliographique approfondie a été réalisée (cf. page 126), afin de présenter plus précisément ces deux dopages et les différentes propriétés et applications qui en ont été faites.

D'autres études réalisées avant nos travaux ont notamment permis de montrer la possibilité de dopages du spinelle  $ZnGa_2O_4$  aux ions  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  ou  $Co^{2+}$ .

Dans le cas d'une matrice hôte spinelle (et à fortiori du spinelle  $ZnGa_2O_4$ ), le dopage au manganèse (sous forme d'oxyde  $MnO$ , de telle sorte que le métal soit sous son degré d'oxydation +2) permet une émission autour de 515 nm (dans le vert, comme cela est présenté sur la photographie en Figure I-50 (d)). Ce phénomène a été mis en évidence dans différentes études :  $ZnGa_2O_4$  est alors préparé sous forme de films épais [143], de poudres [144,145], de massifs [146] ou encore de fibres [147].

Des observations faites dans les mêmes conditions sur d'autres échantillons de  $Mn^{2+} : ZnGa_2O_4$  ont également montré ces émissions (Figure I-50 (a), (b) et (c)) : ceux-ci sont obtenus sous différentes formes mais présentent tous cette émission centrée autour de 512 nm (émission verte présente lors d'un dopage aux ions  $Mn^{2+}$ ). L'intégration du dopant au sein de la maille du matériau hôte (ici le spinelle  $ZnGa_2O_4$ ) est visible sur les spectres d'émission et permettent ainsi de confirmer les possibilités de dopage de cette phase à l'aide des ions métalliques  $Mn^{2+}$ .

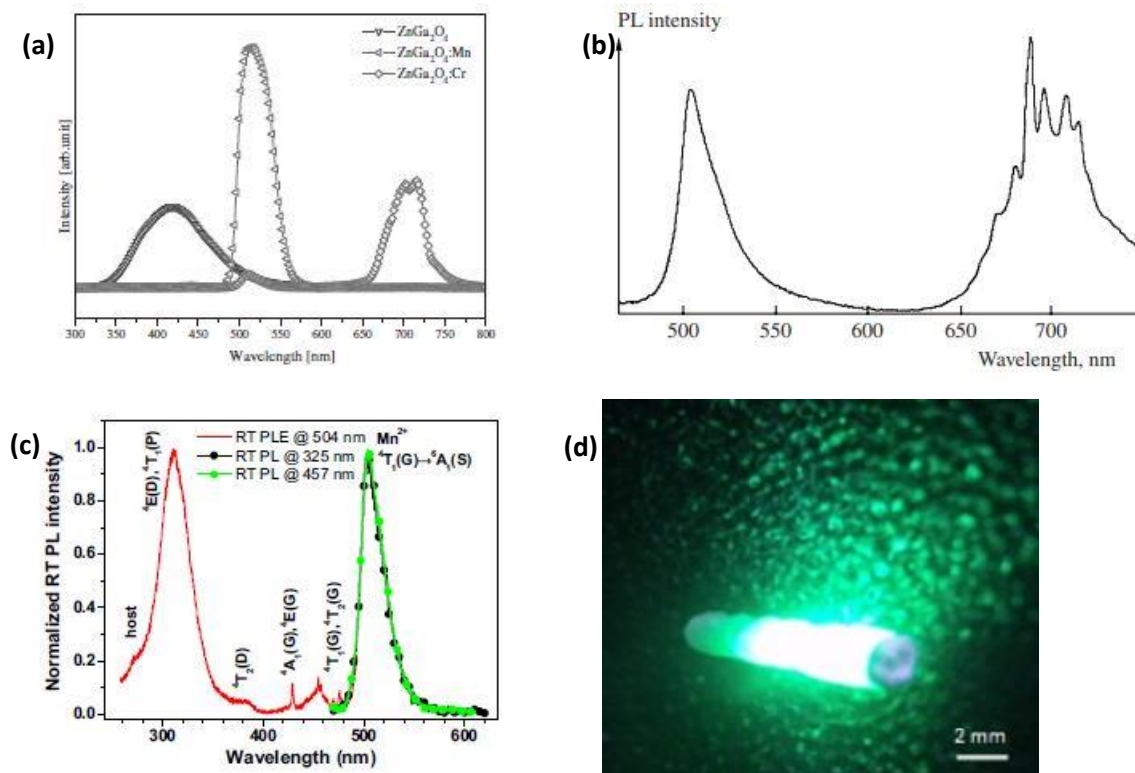


Figure I-50. (a) Spectre d'émission de  $ZnGa_2O_4$ ,  $Mn^{2+}:ZnGa_2O_4$  et  $Cr^{3+}:ZnGa_2O_4$  [143], (b) spectre d'émission de  $Mn^{2+}:ZnGa_2O_4$  [146], (c) spectre d'émission de  $Mn^{2+} :ZnGa_2O_4$  et (d) photographie d'une fibre  $Mn^{2+}:ZnGa_2O_4$  [147]

Dès 1994, Shea *et al.* [145] expliquent que lors du dopage du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  à l'aide des ions  $\text{Mn}^{2+}$ , l'émission verte des échantillons obtenus est permise par l'intégration de l'ion métallique dans la matrice, alors qu'il est coordonné quatre fois. Sous une excitation faite à 254 nm, comme cela est visible en Figure I-51, cette raie d'émission est beaucoup plus intense que celle prenant place autour de 430 nm et donnant sa couleur bleue au spinelle, lorsque celui-ci n'est pas dopé. Ces deux émissions sont toutefois soumises au taux de dopant utilisé : la Figure I-51 met également en évidence les variations d'intensité des émissions selon le taux de  $\text{Mn}^{2+}$  ajouté. Ainsi, il est possible de voir l'émission bleue du spinelle diminuer lorsque le taux de dopant augmente ; dans le même temps, le pic relatif à l'émission centré à 512 nm et caractéristique du manganèse augmente.

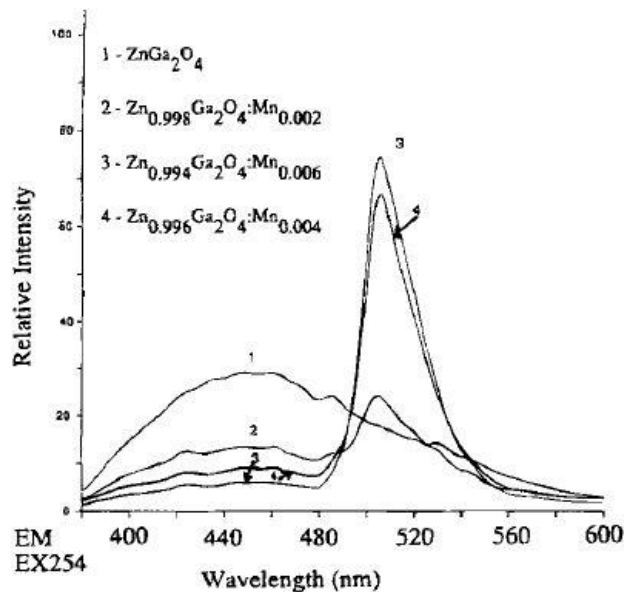


Figure I-51. Spectre d'émission de  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  selon le taux de dopant lors d'une excitation à 254 nm [145]

Toutefois, il peut arriver que d'autres substitutions prennent place, comme cela a été évoqué dans l'étude de Tran *et al.* [144] : certains atomes de gallium sont substitués par des ions dopants  $\text{Mn}^{2+}$  mais ils restent minoritaires par rapport à la part de substitution faite sur les atomes de zinc, de même charge que le dopant utilisé.

D'autres études ont également permis de montrer le dopage de cette phase spinelle par d'autres métaux de transitions. Les travaux de Duan *et al.* ont ainsi montré les possibilités de dopage au cobalt du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (pour des applications d'absorbants saturables par exemple). Ce dopage peut-être fait à la fois par  $\text{Co}^{2+}$  seul [148] ou en co-dopage [149,150], avec des ions de terres rares ou de métaux de transition.

La fabrication de nanocristaux par sol-gel a permis de prouver l'intégration du dopant dans la maille cristalline. En effet, le paramètre de maille calculé à partir des diffractogrammes présentés en Figure I-52 (a), montre une bonne cohérence avec le paramètre de maille du spinelle non dopé (respectivement de 0,834 nm et 0,837 nm). Ces observations sont corroborées par les spectres d'émission et d'excitation obtenus sur les nanocristaux produits au cours de l'étude : ceux-ci sont caractéristiques de l'émission et de l'excitation des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans un environnement tétraédrique. Ils sont donc intégrés dans la structure et permettent deux émissions dans le visible (autour de 670 nm) et dans le proche infra-rouge (autour de 840-870 nm), visibles sur la Figure I-52 (b).

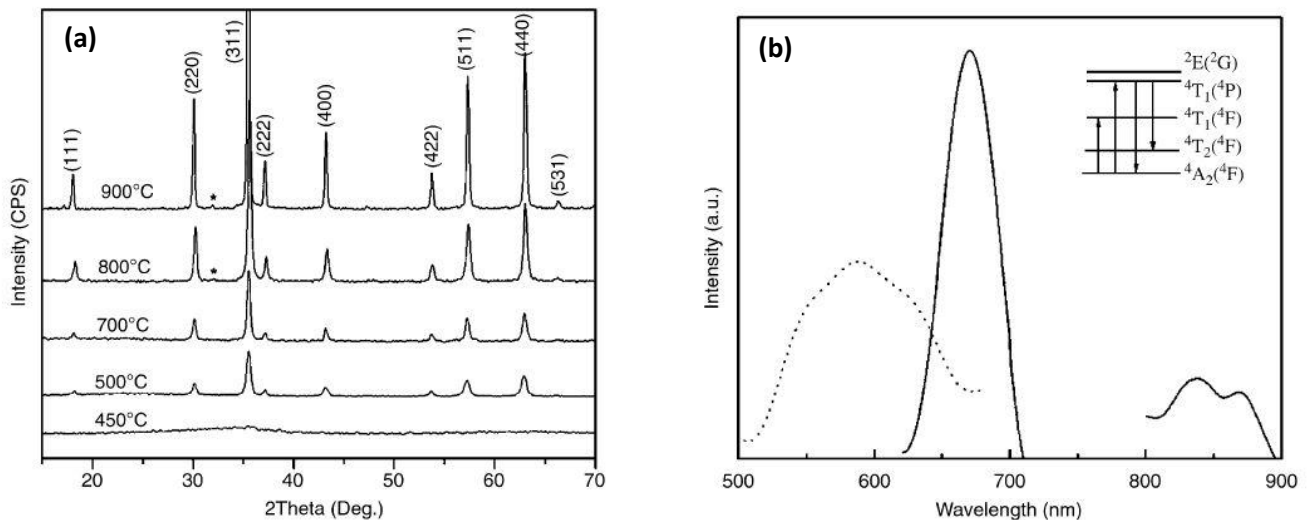


Figure I-52. (a) Diffractogrammes montrant l'évolution de la cristallisation de  $\text{Co}^{2+} : \text{ZnGa}_2\text{O}_4$  à partir d'un gel et (b) spectres d'émission et d'excitation des nano-cristaux obtenus lors de l'étude [148]

Des nanocristaux de spinelle  $\text{Zn}(\text{Al},\text{Ga})_2\text{O}_4$  dopés au cobalt ont également été obtenus plus récemment par Glazunov *et al.*, lors de la fabrication d'une vitrocéramique transparente dans le système vitreux  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [151]. Cette étude a mis en évidence l'incorporation des ions  $\text{Co}^{2+}$  au sein de la structure spinelle, notamment en fonction de la température du traitement de cristallisation. Celui-ci est réalisé en deux étapes : une première étape de nucléation à  $720^\circ\text{C}$  puis une étape de croissance à une température supérieure, allant de  $750^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$  pour une durée de 3 h.

Cette intégration dans la maille cristalline des nanocristaux de la vitrocéramique fabriquée sont visibles à la fois par un changement notable de couleur des échantillons obtenus mais aussi au travers de spectres de luminescence mesurés sur certains de ces échantillons (respectivement, Figure I-53 (a) et (b)).

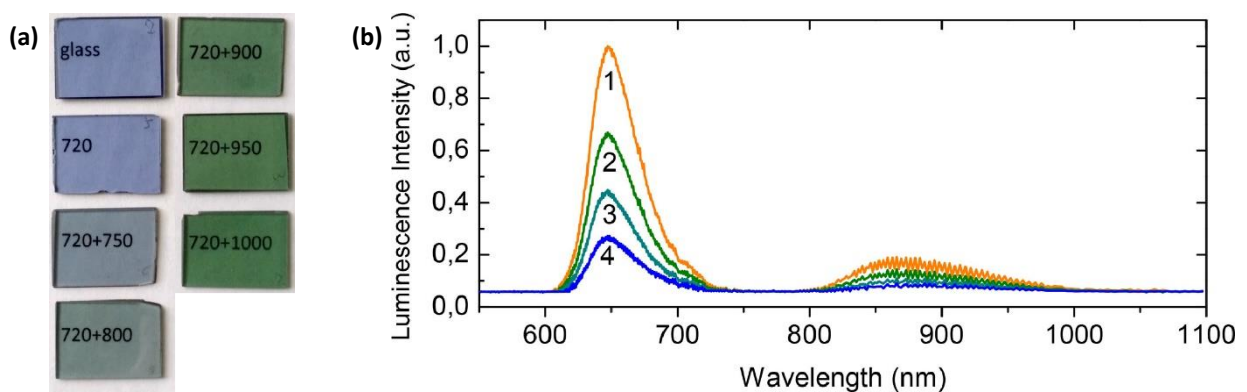


Figure I-53. (a) Photographie des échantillons (températures en  $^\circ\text{C}$ ) et (b) Spectres de luminescence de vitrocéramique de composition dopée  $\text{Co}^{2+}$  en selon le traitement de cristallisation appliqué (température de la seconde étape : 1 –  $1000^\circ\text{C}$  ; 2 –  $950^\circ\text{C}$  ; 3 –  $900^\circ\text{C}$  ; 4 –  $850^\circ\text{C}$ ) [151]



### I.4.2.1.3.3. Dopages aux ions de terres rares

Les ions de terres rares sont également très utilisés pour le dopage des céramiques, du fait de leur fluorescence élevée. Dans le cas du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , le dopage aux terres rares reste toutefois moins représenté que le dopage aux métaux de transition. Cela s'explique notamment par un facteur important : la taille atomique du dopant incorporé. En effet, lors de l'incorporation du dopant, celui-ci doit être intégré dans la matrice du matériau à doper et non pas se ségréger entre les grains par exemple.

Ce phénomène a été mis en évidence par Rusu *et al.* [140] dans une étude portant sur le dopage des spinelles  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  à l'aide d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ . Cette étude porte principalement sur le dopage du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  à l'aide des ions  $\text{Eu}^{3+}$  : celui-ci présente un rayon atomique de 0,95 Å et devrait, du fait de sa charge, se substituer aux atomes de gallium présents dans la structure du spinelle. Or, le rayon atomique du gallium étant de 0,62 Å, cette substitution est limitée par la taille du dopant et son taux doit être déterminé de façon à ne pas entraîner de modifications de la structure [149,152]. Des conclusions similaires sont établies concernant d'autres dopages aux ions de terres rares tels que  $\text{Tb}^{3+}$  [140,153]. En effet, Gil-Rostra *et al.* [153] ont mis en évidence la présence d'un taux de dopage maximal ainsi que l'influence du dopage sur la déformation de la structure du spinelle du fait du décalage de l'indice de réfraction. Présentées en Figure I-54, ces deux données ont permis aux auteurs de déterminer qu'à des taux de dopages élevés, une réorganisation locale peut prendre place, sous forme de sites octaédriques similaires à la structure de  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ . Une ségrégation du dopant prend donc place, entraînant une modification des propriétés des matériaux étudiés.

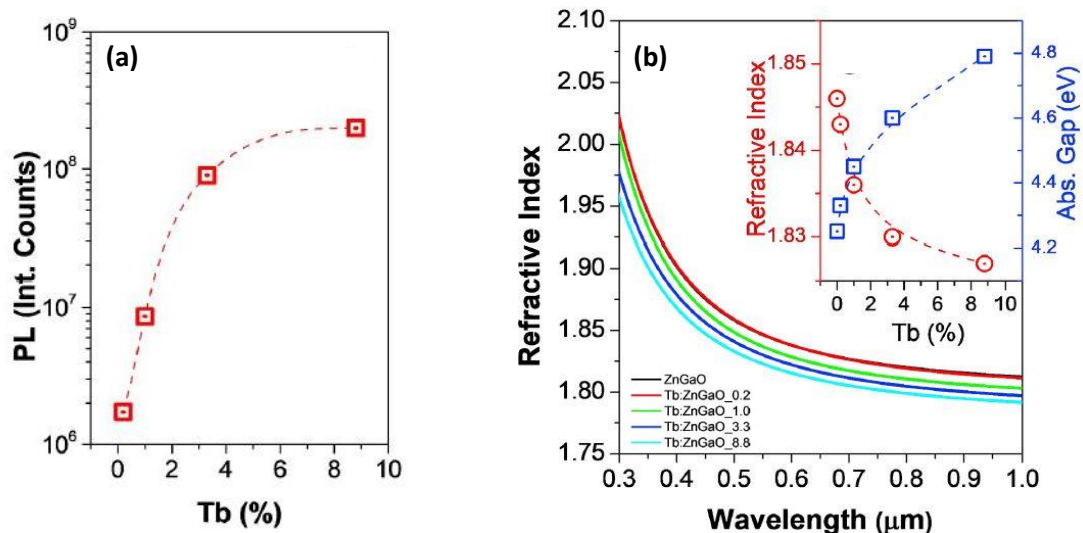


Figure I-54. (a) Luminescence en fonction du taux de dopage (%<sub>at</sub>  $\text{Tb}^{3+}$ ) et (b) indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (en insert indice de réfraction et absorbance en fonction du taux de dopage) du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  en couche mince [153]

Le spinelle  $ZnGa_2O_4$  peut également être dopé à l'aide d'un co-dopage entre les ions de terres rares  $Tb^{3+}$  et  $Eu^{3+}$ . Dans le cas de l'étude menée par Rusu *et al.* [154], des poudres sont obtenues en réaction solide, pour des taux entre 0%<sub>m</sub> et 2%<sub>m</sub>. (Figure I-55). Les résultats de luminescence obtenus sur ces différents échantillons sont présentés en Figure I-55. Tandis que le spectre 1 met en évidence l'émission du spinelle dopé à 2%<sub>m</sub> $Tb^{3+}$ , le spectre 5 correspond à un dopage à 2%<sub>m</sub> $Eu^{3+}$ .

D'autres dopages aux ions de terres rares ont pu être mis en évidence dans la littérature. Il s'agit par exemple de dopage  $Yb^{3+}$  (seul ou en co-dopage) [155].

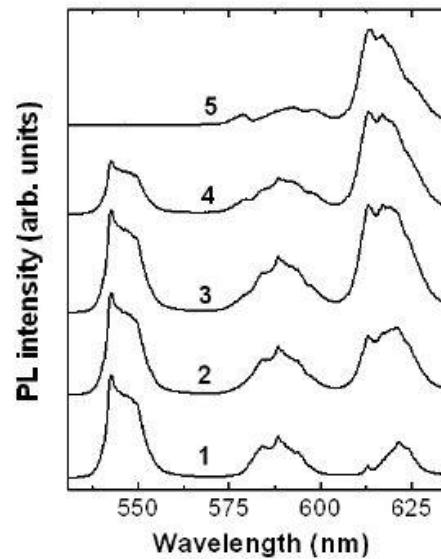


Figure I-55. Spectres de photoluminescence de poudres de spinelle  $ZnGa_2O_4$  obtenues par réaction solide selon le taux (%<sub>m</sub>) et le dopant utilisé (1 : 2% Tb ; 2 : 2%Tb + 1%Eu ; 3 : 2%Tb + 2%Eu ; 4 : 1%Tb + 2%Eu ; 5 : 2%Eu) [154]

#### I.4.2.2. Semi-conduction

La semi-conduction est observée dans un matériau s'il présente les caractéristiques d'un matériau isolant mais que sa bande interdite (c'est-à-dire la distance énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction) est faible. Cette théorie, développée au début des années 1960 par Wilson, est présentée en Figure I-56.

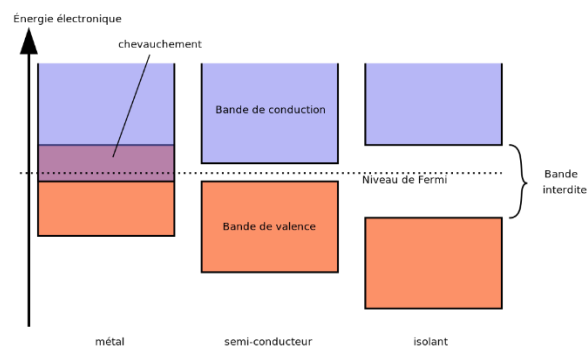


Figure I-56. Schéma simplifié de la théorie de la semi-conduction

Dans le cas d'un métal ou d'un matériau conducteur, les bandes de valence et de conduction se recouvrent ; au contraire, dans le cas d'un matériau isolant, ces deux bandes sont lointaines et les électrons ont une probabilité extrêmement faible, voire négligeable, de passer de l'une à l'autre. Les matériaux semi-conducteurs sont à l'interface entre ces deux comportements : la bande interdite entre les bandes de valence et de conduction est faible, les électrons peuvent donc passer de l'une à l'autre avec une probabilité faible mais non négligeable.

Les semi-conducteurs peuvent être :

- de type n : la densité des électrons du matériau est augmentée par la présence d'atomes donneurs riches en électrons (qui présentent des électrons libres sur leur bande de valence),



- de type p : la densité des trous du réseau (chargés positivement) est augmentée au sein du matériau par l'utilisation d'atomes pauvres en électrons, permettant ainsi le passage des électrons de proches en proches dans les trous formés par le passage d'un électron sur la bande de valence de l'atome suivant.

Dans la littérature, plusieurs études mettent en avant les propriétés de semi-conduction du spinelle  $ZnGa_2O_4$ . Dès 1994, Omata *et al.* [156] mettent en évidence le caractère semi-conducteur du spinelle qu'ils associent à la dégénération des électrons créés par les lacunes d'oxygène présentes dans le réseau. Ils montrent ainsi que le spinelle est un semi-conducteur de type n.

Ces observations sont complétées plus récemment par Galazka *et al.* [130], qui montrent le caractère semi-conducteur du spinelle produit grâce au procédé de Czochralski. Après post-traitement, le spinelle perd son caractère semi-conducteur et devient isolant. Ce phénomène est notamment visible sur les mesures de transmission faites sur ces matériaux au cours de l'étude (Figure I-57).

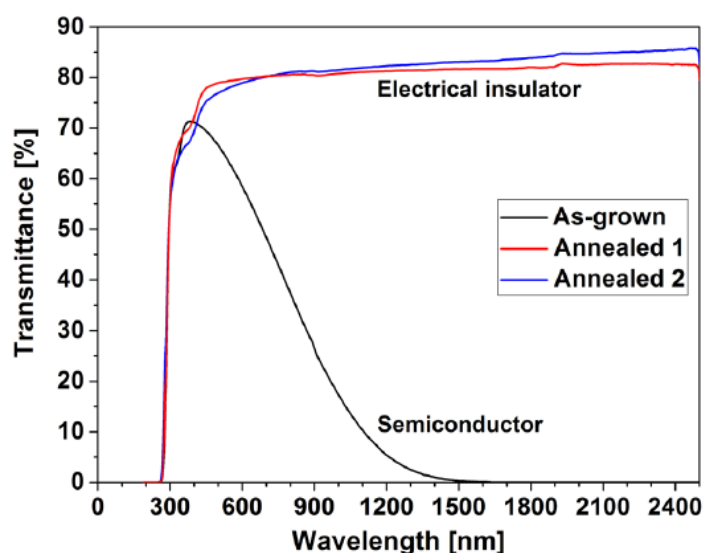


Figure I-57. Transmission de nano-cristaux de  $ZnGa_2O_4$  avant et après traitement thermique [130]

Galazka *et al.* [130] montrent également l'influence des conditions de fabrication sur la semi-conduction des matériaux obtenus, ce qui peut expliquer les résultats de Chikoidze *et al.* [129], obtenus par la suite. Ces derniers démontrent la fabrication par Metal Organic Chemical Vapor Deposition (ou MOCVD) de  $ZnGa_2O_4$ , en tant que semi-conducteur de type p.

### I.4.3. Méthodes de fabrication

Dans la littérature, de nombreuses méthodes de préparation du spinelle  $ZnGa_2O_4$  ont été développées. Les approches sont diverses, de la réaction solide/solide, qui reste la plus commune à des approches plus douces, comme le sol-gel. Elles permettent d'obtenir des matériaux sous différentes formes, du massif aux nanocristaux. Certaines de ces méthodes sont présentées ci-après, des plus répandues aux moins communes.

#### I.4.3.1. Réaction solide/solide

Les protocoles utilisant la réaction solide/solide pour obtenir des spinelles cubiques sont certainement les plus répandus : de nombreux exemples peuvent être trouvés dans la littérature [157]. Il s'agit du

mélange en phase solide des précurseurs puis de leur traitement thermique dans le but d'obtenir la phase attendue.

Phani *et al.* [158] obtiennent une phase monophasée de  $ZnGa_2O_4$  par réaction solide/solide et déterminent la température minimale à appliquer lors du traitement thermique. A partir d'un mélange équimolaire de  $ZnO$  et  $Ga_2O_3$  dispersé, mis en suspension puis broyé, séché et pressé, ils montrent l'apparition de la phase monophasée par diffraction des rayons X à partir de  $1000^\circ C$  pour des traitements thermiques de 24h de palier : comme le montre la Figure I-58 (a), même au-delà de cette température, la phase est conservée. Au contraire, pour un traitement thermique de 24h de palier à  $900^\circ C$ , les précurseurs sont toujours visibles en grande quantité sur le diffractogramme correspondant (Figure I-58 (b)).

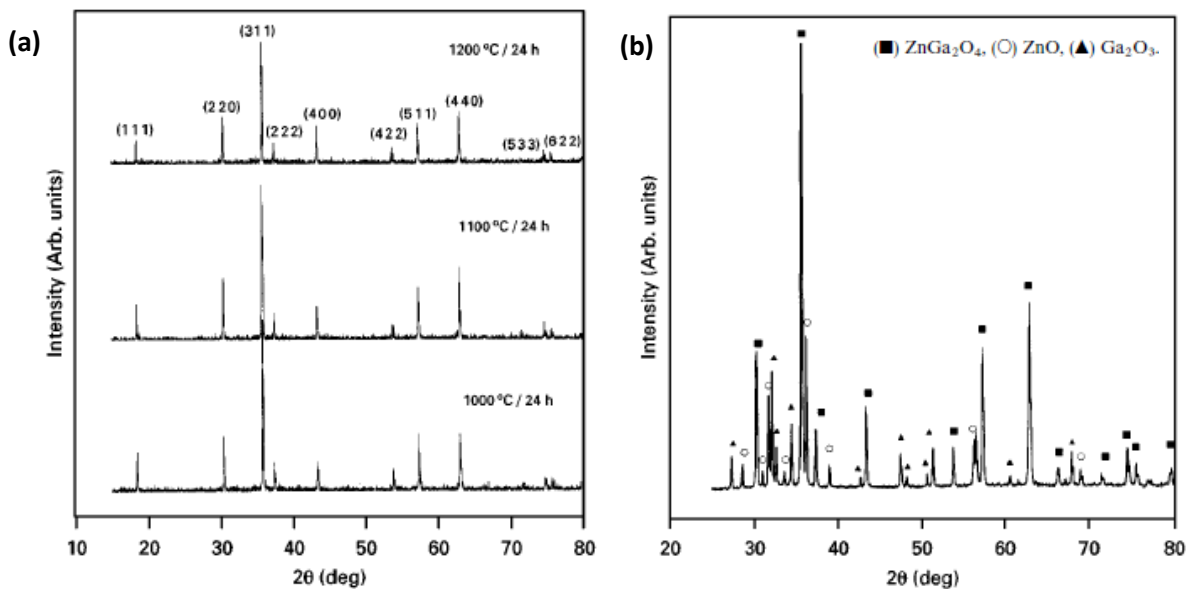


Figure I-58. Diffractogrammes obtenus après réaction solide/solide de  $ZnO$  et  $Ga_2O_3$  (a) à  $1000^\circ C$ ,  $1100^\circ C$ ,  $1200^\circ C$  et (b) à  $900^\circ C$  [158]

Plus récemment, Chen *et al.* [159] sont parvenus à obtenir le spinelle à température ambiante par le broyage à haute vitesse des précurseurs. Ainsi, après 7h de broyage, le diffractogramme (Figure I-59 (a)) ne montre que la phase correspondant au spinelle.

Différents types de réaction solide/solide sont donc possibles pour obtenir la phase spinelle monophasée. La réaction en température reste toutefois la plus utilisée, pour  $ZnGa_2O_4$ , comme pour d'autres matériaux.

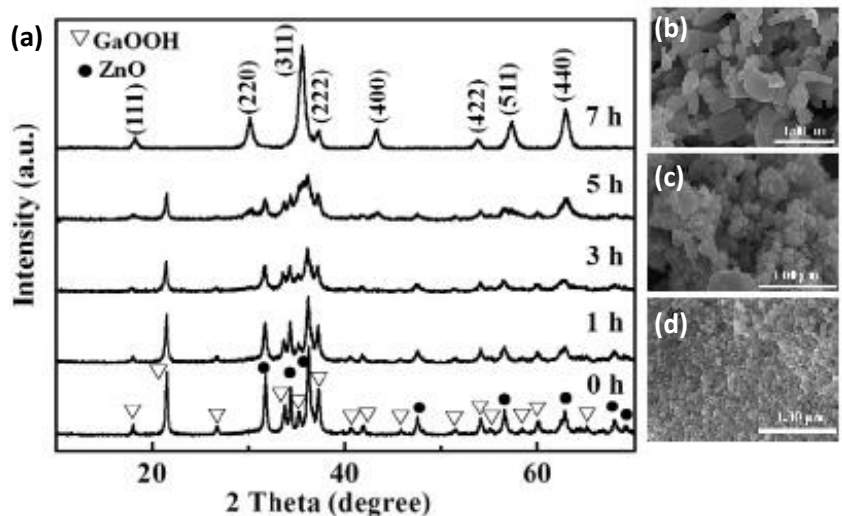


Figure I-59. (a) Diffractogrammes au cours du broyage et images MEB des poudres de (b)  $ZnO$ , (c)  $GaOOH$  et (d)  $ZnGa_2O_4$  [158]

### 1.4.3.2. Synthèse hydrothermale

Au cours de la synthèse hydrothermale, il s'agit de faire réagir les précurseurs au sein d'une enceinte sous pression dans un milieu aqueux pour obtenir des monocristaux de la phase souhaitée.

Du fait de la haute pression installée dans l'enceinte de réaction, les températures appliquées sont relativement faibles, comprises généralement entre 100°C et 250°C, en fonction des protocoles étudiés [99,160–162]. Les scans DRX présentés dans ces différentes études montrent une cohérence de formation de  $ZnGa_2O_4$  en fonction de la température de traitement appliquée lors de la formation de la phase par la voie hydrothermale (Figure I-60).

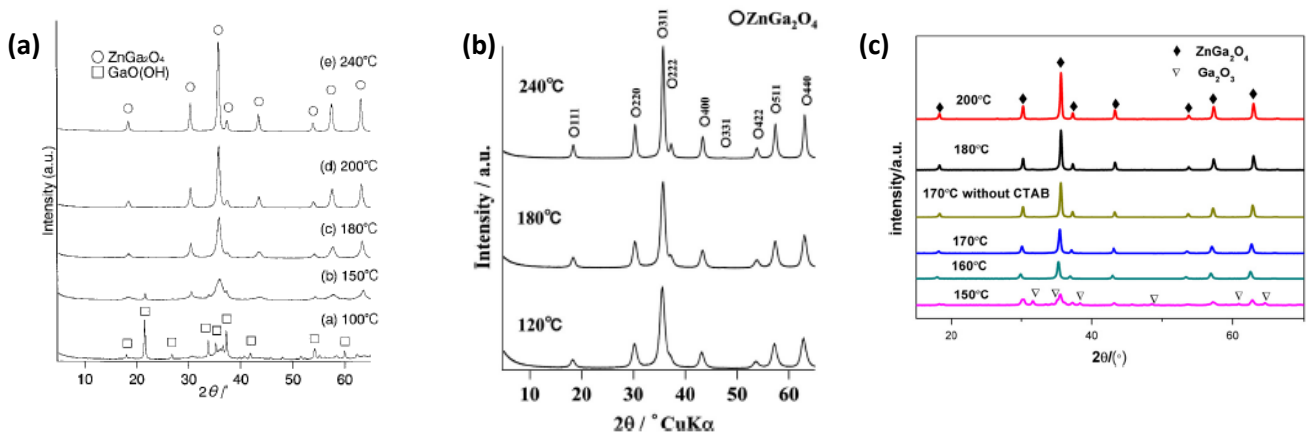


Figure I-60. Diffractogrammes des monocristaux de spinelle  $ZnGa_2O_4$  produit par voie hydrothermale (a) [99], (b) [160] et (c) [162]

### 1.4.3.3. Sol-gel

Le procédé sol-gel, dont le premier brevet est déposé en 1939, est une technique dite de chimie douce. Au cours de ce protocole de fabrication, les températures dépassent rarement 150°C.

Ce procédé se divise en deux étapes : la formation du gel à partir d'une suspension aqueuse contenant les précurseurs de la phase souhaitée puis sa gélification. Le gel peut ensuite être mis en forme de différentes façons, avec possiblement un traitement thermique de consolidation, de manière à obtenir des matériaux sous forme de couches minces, de poudres ou de massifs (Figure I-61 [163]).

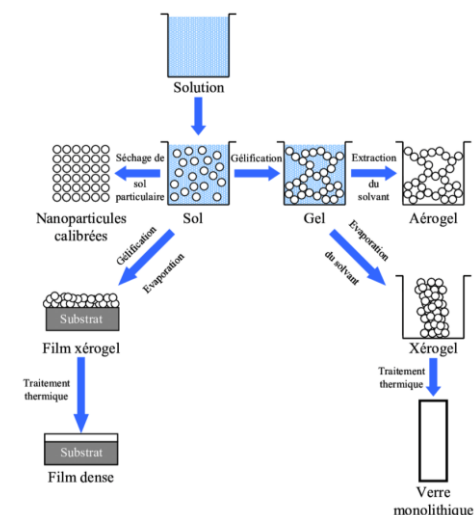


Figure I-61. Procédé sol-gel [163]

Ce procédé a été utilisé par Hussen *et al.* [139] et par Zhang *et al.* [164] pour obtenir des spinelles  $Cr^{3+}$ - $ZnGa_2O_4$  sous forme respectives de nanopoudres et de films minces. Lors de ces deux études, les matériaux obtenus présentent une grande pureté après traitement thermique à haute température et sont donnés comme transparents. Dans les deux cas, la taille de particules obtenues est faible (de l'ordre de 50 nm environ), comme cela est visible en Figure I-62.

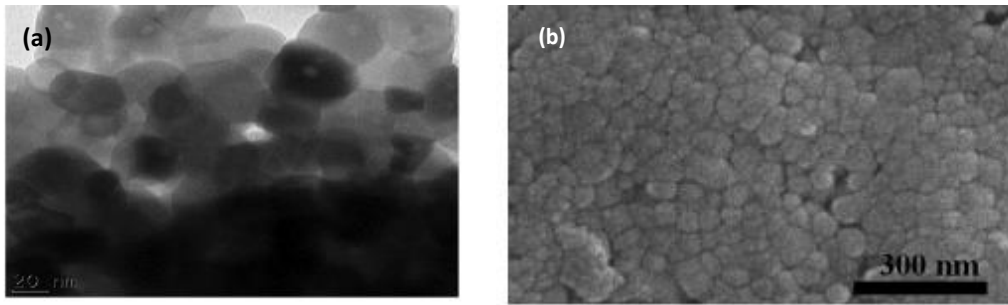


Figure I-62. (a) Image MET de nano-poudres de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  [138] et (b) Image MEB d'un film de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  sur substrat amorphe [163]

Le procédé sol-gel semble donc être une méthode adaptée pour obtenir des matériaux sous forme de poudres, de massifs ou de films minces et avec des tailles de grains faibles. La faisabilité des spinelles  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  par cette méthode a été mise en évidence au cours de ces deux études.

#### I.4.3.4. Cristallogénèse

##### I.4.3.4.1. *Épitaxie en phase vapeur*

L'épitaxie est un procédé de croissance cristalline qui existe à l'état naturel et qui peut être défini comme le dépôt successif de couches d'atomes sur un substrat. Certaines restrictions limitent ce phénomène, notamment la nécessité d'une cohérence de paramètre de maille entre le substrat utilisé et la structure déposée en surface de celui-ci.

L'épitaxie en phase vapeur est basée sur l'utilisation d'un gaz porteur. La solution contenant les précurseurs est chauffée puis « emmenée » jusqu'au substrat de dépôt au moyen d'un gaz porteur neutre, le plus souvent du diazote (Figure I-63).

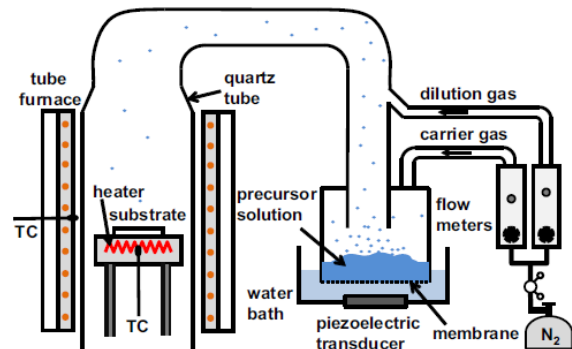


Figure I-63. Schéma fonctionnel de l'épitaxie en phase vapeur [165]

Les températures utilisées pour ce type de protocole sont relativement élevées et dépendent des espèces à déposer : ainsi, dans l'étude réalisée par Oshima *et al.* [165] une température de 700°C est nécessaire ; pour Chikoidze *et al.* [129], la température choisie pour la croissance est de 775°C. La nécessité de ces températures pour obtenir le spinelle a été mis en évidence par Oshima *et al.* qui montrent qu'à une température inférieure, la formation de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  n'a pas lieu. Comme cela est visible sur le diffractogramme présenté en Figure I-64, à 400°C et 500°C, les pics caractéristiques de la phase spinelle ne sont pas présents et ceux relatifs au précurseur  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  sortent autour de 45° et 95°.

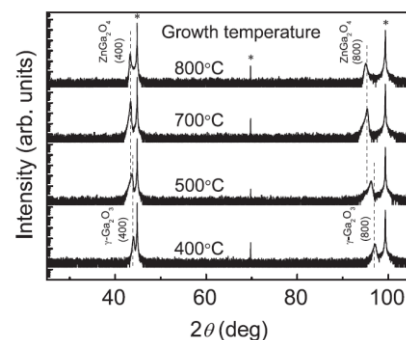


Figure I-64. Diffractogrammes du dépôt réalisé par épitaxie en fonction de la température appliquée [165] (\* : réflexions dues au montage de mesure)

L'épitaxie en phase vapeur permet d'obtenir des matériaux très homogènes : les résultats de profil MEB-EDX sur les échantillons produits par épitaxie lors de l'étude de Chikoidze *et al.* (Figure I-65 (c)) mettent en valeur cette homogénéité. Celle-ci est également visible de façon qualitative sur les images MEB réalisées sur ce même échantillon.

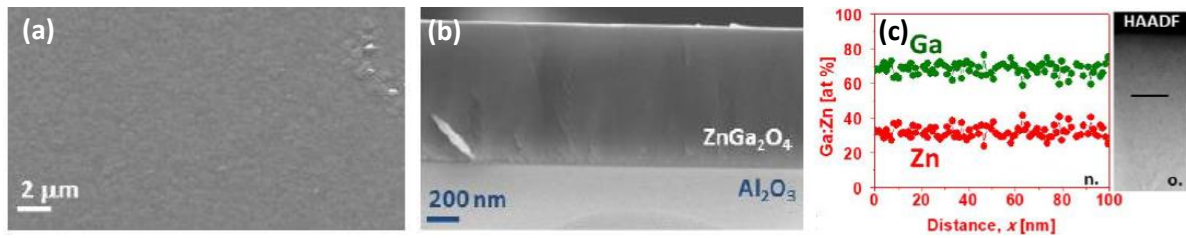


Figure I-65. Images MEB (a) de surface et (b) en section et (c) profil MEB-EDX réalisés sur  $ZnGa_2O_4$  obtenu par épitaxie en phase vapeur [129]

#### I.4.3.4.2. Epitaxie en phase liquide

Il existe aujourd'hui plusieurs protocoles d'épitaxie en phase liquide mais le plus courant reste le procédé dit de Czochralski. Cette méthode se décompose en cinq étapes (Figure I-66) :

- (1) les précurseurs sont fondus à haute température et maintenus à une température proche de la température de fusion du composé recherché.
- (2) un cristal de la phase souhaitée, maintenu à l'aide d'une tige, est approché du bain
- (3) et (4) le cristal grossit en consommant le liquide qui l'affleure
- (5) le monocristal obtenu est récupéré

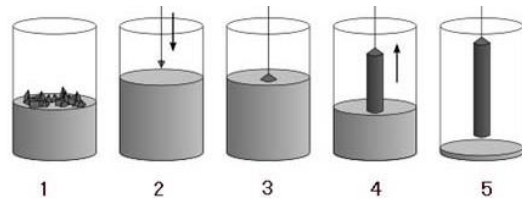


Figure I-66. Procédé de Czochralski

Ce protocole permet d'obtenir des échantillons monocristallins de grande dimension. Il a notamment été utilisé au cours de l'étude menée par Galazka *et al.* [130]. Dans le cas de la croissance par épitaxie en phase liquide de  $ZnGa_2O_4$  par le procédé de Czochralski, le point de fusion nécessaire atteint  $1900^\circ C$ . A ces températures, il y a vaporisation de  $ZnO$ , ce qui conduit à un décalage de composition et donc à l'apparition d'une phase secondaire de  $Ga_2O_3$ . Pour pallier ce problème, le temps de croissance a été réduit et permet d'obtenir des spinelles  $ZnGa_2O_4$  monophasés. Toutefois, la température appliquée pour la fusion du bain précurseur est très élevée et limite fortement l'utilisation de cette méthode.

#### I.4.3.5. Dépôt chimique en phase vapeur

La méthode du dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) utilise la mise sous vide d'une enceinte chauffante, contenant le substrat de dépôt et les précurseurs à déposer à sa surface. Sous l'action d'un gaz porteur neutre (comme l'argon ou le diazote), les précurseurs chauffés sont portés sur le substrat sur lequel ils réagissent.

Ce protocole a notamment permis à Tien *et al.* [166] d'obtenir des nano-tubes de  $ZnGa_2O_4$ , utilisés pour la photocatalyse. Le montage utilisé est présenté en Figure I-67.

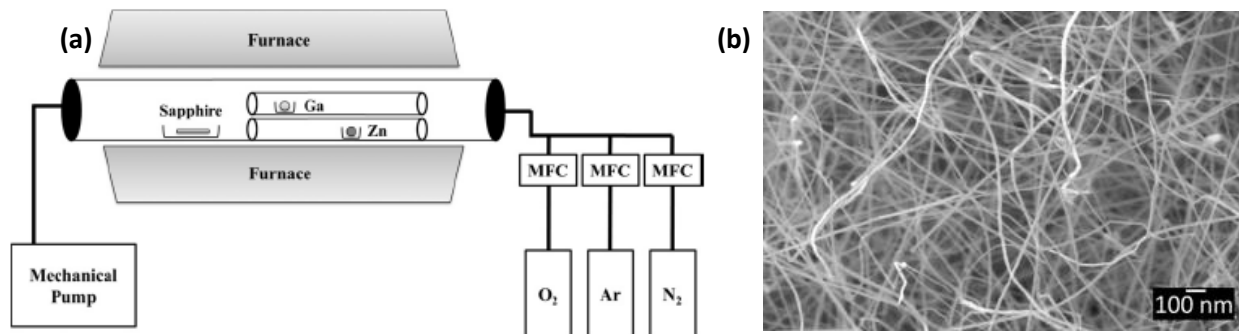


Figure I-67. (a) Montage de Chemical Vapor Deposition et (b) image MEB des nano-tubes de spinelle  $ZnGa_2O_4$  [166]

Le principal avantage de cette méthode est la température modérée à appliquer pour la croissance des cristaux : ici, elle a été estimée à  $700^\circ C$ , ce qui est peu pour la formation de ce spinelle, par rapport à d'autres procédés vus précédemment.

#### I.4.3.6. Frittage HIP de céramiques polycristallines

Plus récemment, des céramiques polycristallines transparentes de spinelle  $ZnGa_2O_4$  ont été obtenues. Dans le cadre de cette thèse, celles-ci ont été élaborées par Spark Plasma Sintering (ou SPS) [107]. Les travaux réalisés sont détaillés au cours du Chapitre II (cf. page 75).

En parallèle, des céramiques transparentes de même composition ont été synthétisées par Hot Isostatic Pressing (ou HIP) [108].

#### I.4.4. Applications

Nous venons de voir différentes synthèses du spinelle  $ZnGa_2O_4$  au moyen de protocoles variés. La littérature citée précédemment a permis d'estimer la diversité d'applications et de mises en forme dont  $ZnGa_2O_4$  peut faire l'objet. Parmi celles-ci, il y a :

- Nanopoudres : il s'agit certainement de la mise en forme la plus commune pour  $ZnGa_2O_4$ , dans la littérature. Elle peut être faite de différentes façons, notamment grâce à des procédés de chimie douce (comme le sol-gel ou par voie hydrothermale) ou par réaction solide/solide.
- Nanotubes : à notre connaissance, seule l'étude réalisée par Tien *et al.* [166] fait état de la fabrication de nanotubes de spinelle  $ZnGa_2O_4$  pour des applications dans le domaine de la photocatalyse.
- Couches minces : les spinelles ont montré des propriétés optiques et mécaniques intéressantes qui peuvent donner lieu à des applications de  $ZnGa_2O_4$  sous forme de couches minces. Celles-ci peuvent être formées notamment grâce aux méthodes de cristallogénèse ou de sol-gel.
- Massifs : le spinelle  $ZnGa_2O_4$  sous forme massive est certainement l'application la plus compliquée à mettre en œuvre actuellement, même si deux nouvelles méthodes ont permis

d'obtenir des céramiques de cette composition. Dans le cas des monocristaux, seul le procédé de Czochralski semble aujourd'hui avoir fait ses preuves mais il reste difficile à mettre en œuvre. Pour des spinelles massifs polycristallins, ils peuvent être fabriqués par frittage SPS ou HIP, par épitaxie ou en réaction solide/solide.

L'objectif de cette étude étant d'obtenir des échantillons actifs de  $ZnGa_2O_4$  présentant des émissions dans le proche infrarouge pour des applications dans le domaine de l'optique, quelques précisions sont apportées sur la luminescence et le fonctionnement des lasers dans la suite de ce chapitre.

## I.5. Luminescence

### I.5.1. Phénomène

La luminescence est un phénomène physique : il s'agit de l'émission d'une lumière, du fait d'interactions entre un faisceau incident et les atomes présents dans la structure du matériau (Figure I-68). Un électron, dans son état de basse énergie, absorbe l'énergie de l'onde incidente, afin d'atteindre un état dit excité. Il va alors se désexciter en émettant un photon dont la longueur d'onde dépend du gap d'énergie entre l'état de haute énergie, pour lequel l'électron est excité, et l'état de basse énergie, en suivant la relation [23] :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Avec  $h$  la constante de Planck ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $c$  la célérité de la lumière ( $c \approx 3,00 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>) et  $\nu$  la longueur d'onde.

Dans la grande majorité des cas, la luminescence est induite dans un matériau au moyen de la présence d'ions dits dopants. Il peut s'agir de cations métalliques ( $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ , ...) ou de terres rares ( $Nd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , ...). Les propriétés d'absorption et d'émission des matériaux dopés par ces ions proviennent de couches électroniques non complètes : les couches 3d pour les ions métalliques, 4f pour les ions de terres rares.

Dans le cadre de cette étude, le dopage des céramiques  $ZnGa_2O_4$  est fait à partir d'ions métalliques ( $Ni^{2+}$  et  $Cr^{3+}$ ). Les métaux de transition suivent la règle de Klechowski pour le remplissage de leurs couches électroniques (Figure I-69), c'est-à-dire que pour les couches externes (de niveau  $n = 4$ ), le remplissage de la couche électronique s supérieure se fait avant celui de la couche précédente, nommée d (dans le cas des métaux de transition, la couche 4s se remplit avant la couche 3d). Cette dernière est donc incomplète pour les métaux de transition. L'utilisation de cette famille d'atomes pour des applications de dopage des matériaux optiques à des fins d'absorption et d'émission est basée sur ce phénomène.

La configuration fondamentale des métaux de transition est notée  $[Ar] 3d^n$  ( $0 < n < 10$ ). D'après Huang *et al.* [167], les électrons de la couche 3d interagissent fortement avec les autres espèces chimiques qui les entourent : ils subissent fortement l'influence du champ cristallin.

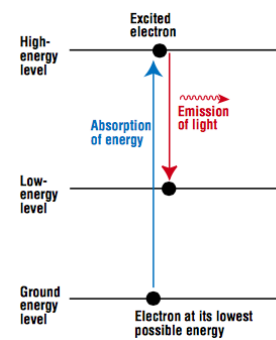


Figure I-68. Phénomène de luminescence

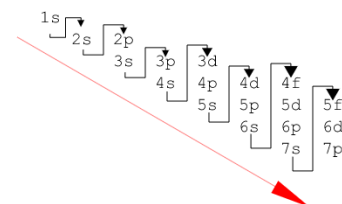


Figure I-69. Règle de Klechowski pour le remplissage des couches électroniques



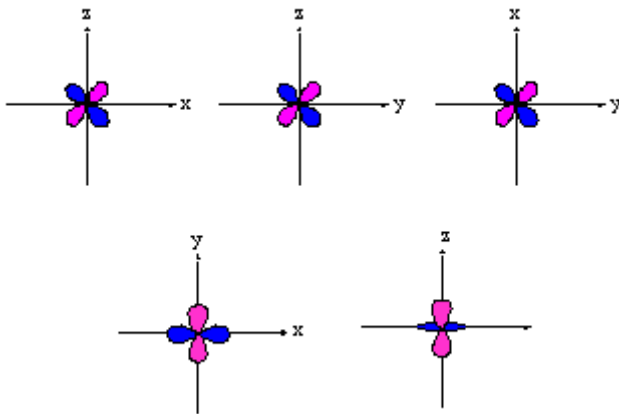


Figure I-71. Orbitales atomiques de la couche 3d

La théorie du champ cristallin, développée dans les années 1930 par Bethe et van Vleck, permet d'expliquer la distribution électronique dans les complexes de métaux de transition. Sur la couche 3d, les électrons se répartissent selon les orbitales atomiques présentées en Figure I-71 et qui sont nommées respectivement  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ . Chaque orbitale correspond à un niveau énergétique, défini par la levée de dégénérescence et dépendant de la symétrie de l'atome étudié (octaédrique ou tétraédrique, présentées en Figure I-70).

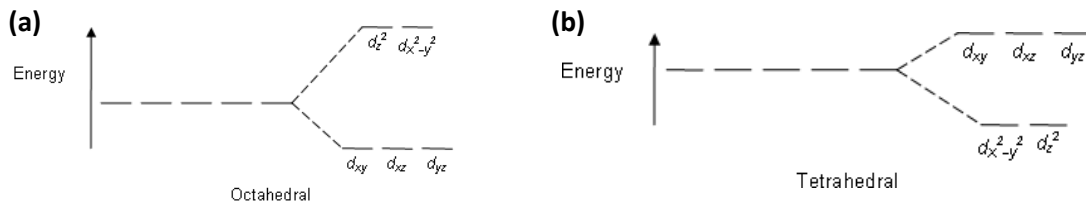


Figure I-70. Levées de dégénérescence pour les symétries octaédrique (a) et tétraédrique (b)

Afin de prédire l'absorption de ces complexes dans le spectre électromagnétique, les diagrammes de Tanabe-Sugano [168] peuvent être utilisés : il s'agit de diagrammes d'énergie des configurations électroniques de type  $3d^n$ . L'axe des abscisses représente le paramètre d'éclatement du champ des ligands tandis que l'axe des ordonnées donne l'énergie. Les deux axes sont normalisés par le paramètre de Racah (B), qui lie les raies spectrales d'un atome et les répulsions entre ses électrons.

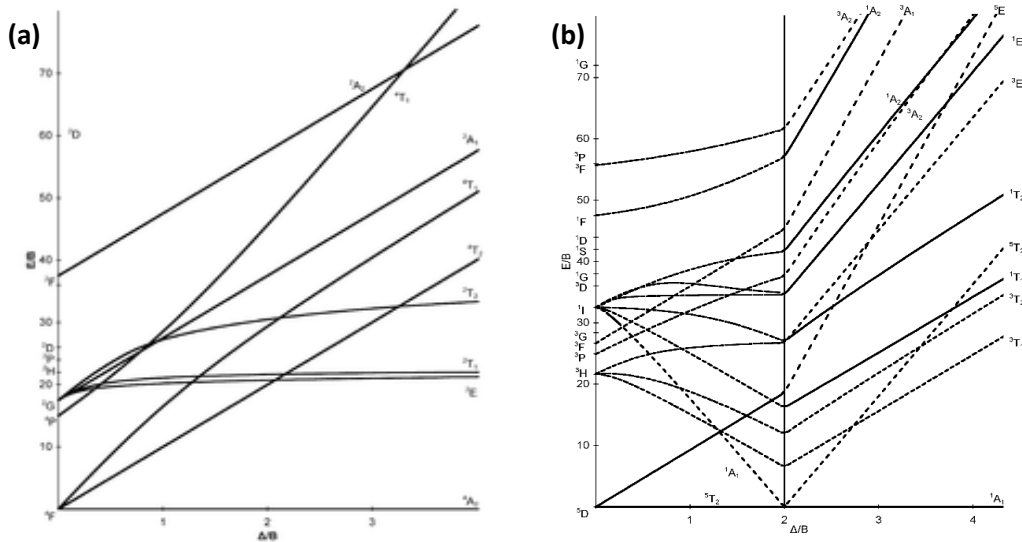


Figure I-72. Diagramme de Tanabe-Sugano pour les orbitales (a)  $3d^3$  et (b)  $3d^6$

Deux de ces diagrammes sont présentés, pour exemple, en Figure I-72. Il s'agit des diagrammes de Tanabe-Sugano relatif à l'orbitale  $3d^3$  et  $3d^6$ , utilisés par exemple pour établir le spectre d'émission de matériaux dopés avec l'ion  $Cr^{3+}$  et l'ion  $Ni^{2+}$  respectivement. Lors de l'excitation des électrons de la



couche 3d, ceux-ci vont gagner en énergie et ainsi monter sur une couche supérieure (le plus souvent sur la couche 4p). Leur état n'est alors pas stable et en descendant vers un état d'énergie plus faible (c'est-à-dire sur une orbitale de plus basse énergie), ils vont réaliser une transition qui peut être radiative (avec émission de photons), non-radiative (avec émission de phonons) ou vibronique (avec émission partielle de photons et de phonons).

*Remarque :* dans le cas du dopage aux ions de terres rares, un phénomène similaire est présent entre les couches électroniques externes 6s et 4f.

Dans la littérature, certains matériaux présentent toutefois une luminescence intrinsèque, du fait même de leur structure. Cela a été montré précédemment dans le cas des spinelles, à la fois sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ .

## I.5.2. Emission laser

L'émission LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) repose sur l'interaction entre la lumière incidente et la matière via des transitions d'absorption et d'émission. Elle résulte en un rayonnement monochromatique d'énergie élevée.

### I.5.2.1. Emission spontanée

Après absorption d'une énergie  $\Delta E$  (photon incident), un électron se retrouve dans un état excité d'énergie supérieure à celle de son état stable précédent. Il revient à son état fondamental par l'émission d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$ , directement dépendante de l'énergie nécessaire pour passer de l'état excité à l'état fondamental de cet électron (Figure I-73).

Ce type d'émission est donc aléatoire : les photons émis ne possèdent pas de direction de propagation préférentielle.

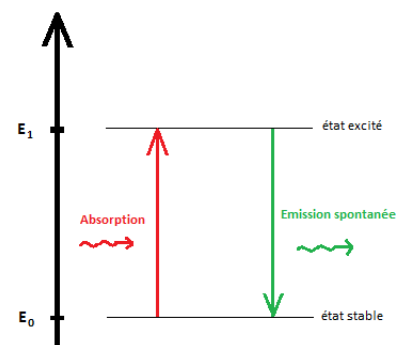


Figure I-73. Emission spontanée

### I.5.2.2. Emission stimulée et dopage

Dans le cadre de l'émission stimulée, les photons produits lors de la descente en énergie de l'électron excité sont plus contrôlés que dans l'émission spontanée : ils présentent une double cohérence spatiale et de phase.

#### I.5.2.2.1. Phénomène

À tout moment, la population de l'état excité (notée  $N(E)$  et définie comme le nombre d'atomes qui possèdent une énergie  $E$ ) est donnée comme proportionnelle à  $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ , avec  $k$  la constante de Boltzmann ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) et  $T$  la température en K.

A température ambiante, les atomes sont supposés en majorité dans leur état de plus basse énergie (ou sur leur niveau fondamental). Par pompage optique, électronique ou chimique, le niveau excité, de plus haute énergie, se peuple. C'est le principe d'inversion de population, utilisé dans la théorie des lasers depuis les premiers développements dans les années 1960.

### 1.5.2.2.2. Pompage optique

Dans les lasers utilisés aujourd'hui, le pompage optique est la méthode la plus utilisée pour conduire à la présence des atomes dans leur état excité. Il a été développé au début des années 1950 par Kastler. Le principe repose sur le passage des électrons sur des niveaux d'énergies plus élevées par absorption de photons. Deux types de pompages sont aujourd'hui majoritaires : le pompage optique à trois niveaux et le pompage optique à quatre niveaux. Ceux-ci sont présentés en Figure I-74 (respectivement (a) et (b)).

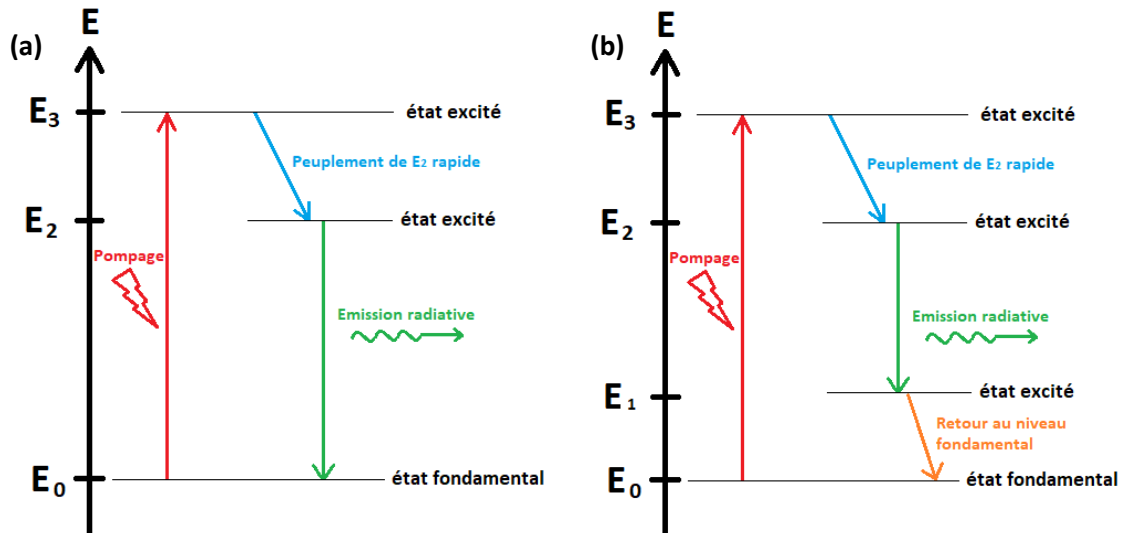


Figure I-74. Pompage optique (a) à trois niveaux et (b) à quatre niveaux

Lors du pompage optique à trois niveaux, les électrons passent de l'état fondamental à un état excité d'énergie  $E_3$ , puis descendent rapidement vers un second état d'énergie intermédiaire,  $E_2$ . A ce niveau, les électrons sont métastables : il s'agit d'un niveau de réserve avant l'émission des photons. Celle-ci se déroule en une seule étape, les électrons passant du niveau d'énergie  $E_2$  au niveau fondamental directement. Lors d'un pompage à quatre niveaux, l'émission radiative ne conduit pas au niveau d'énergie fondamental mais à un second niveau intermédiaire d'énergie  $E_1$ . Le retour à l'état fondamental se fait à l'issue de cette émission. Les niveaux d'énergie mis en jeu ici sont ceux des ions de dopage (métaux de transitions ou ions terres rares). Le pompage optique à trois ou quatre niveaux dépend de la nature du cation dopant ajouté à la structure. Il est notamment utilisé dans les lasers, dont le schéma de fonctionnement est présenté en Figure I-75.

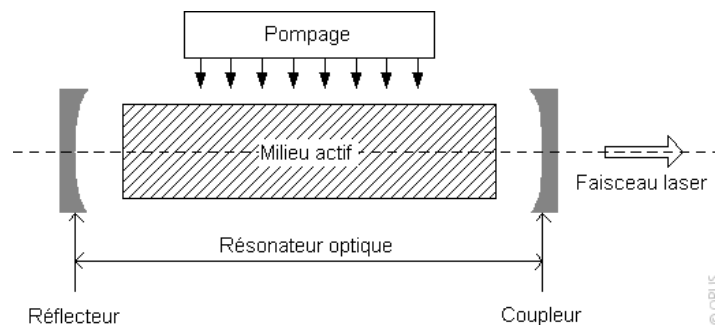


Figure I-75. Schéma de fonctionnement du laser

Le milieu dopé, ou milieu actif, est placé entre deux miroirs, respectivement le réflecteur et le coupleur. Le réflecteur est complètement réfléchissant. Au contraire, le coupleur est semi-réfléchissant. A l'issue du pompage optique, les premiers photons font des allers-retours au sein

de la cavité optique, entraînant des émissions stimulées au sein du milieu actif. Il y a de plus en plus de photons dans le milieu : il s'agit du processus d'amplification. Au-delà d'une certaine énergie donnée, certains photons vont pouvoir passer au travers du coupleur et former le faisceau laser.

Du fait de la construction de la cavité optique, il peut y avoir des interférences entre les photons. Il est donc nécessaire de conserver une cohérence de phase permettant la formation d'interférences constructives dans le système et l'amplification du faisceau. Ceci a pour conséquence les principales caractéristiques du faisceau laser. Il est monochromatique, puisque les photons possèdent tous une longueur d'onde extrêmement proche, mais également cohérent en phase et dans l'espace (tous les photons sont émis dans la même direction de l'espace).

## **Conclusion**

Nous venons de faire un état des lieux de la littérature nécessaire à la compréhension des travaux de thèse suivants. Plusieurs points ont été abordés, portant notamment sur les verres, vitrocéramiques et céramiques transparentes, sur les spinelles cubiques et plus particulièrement sur le spinelle  $ZnGa_2O_4$ , ainsi que sur la luminescence.

La suite de ce manuscrit sera consacrée à la synthèse de céramiques transparentes de spinelle  $ZnGa_2O_4$  par Spark Plasma Sintering à partir d'un mélange de poudres ou à partir d'une poudre nanocristalline obtenue par lixiviation d'une vitrocéramique.



# Chapitre II.

## Céramiques transparentes $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ obtenues par voie poudre



## Chapitre II. Céramiques transparentes $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ obtenues par voie poudre

---

### Introduction

La synthèse de céramiques transparentes a fait l'objet de nombreuses études et reste encore aujourd'hui un sujet de recherche florissant [48,80,169]. Elles sont recherchées pour leurs propriétés qui allient tenue mécanique et transparence. A ce jour, les céramiques transparentes les plus étudiées sont certainement le YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) [170,171] et le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [89,172,173].

Les différentes méthodes de synthèse de ces céramiques ainsi que leurs propriétés ont été présentées précédemment (au cours du Chapitre I). Le frittage sous charge permet d'augmenter la densité des échantillons, limitant ainsi la présence de porosité, qui altère considérablement la transmission au travers de la céramique [48]. Parmi ces méthodes, on peut citer le Hot Pressing (HP), le Hot Isostatic Pressing (HIP) ou encore le Spark Plasma Sintering (SPS). Cette dernière méthode a été choisie pour réaliser le frittage et la densification du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . En effet, la synthèse de céramiques massives  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  par SPS n'a été mise en évidence dans la littérature avant ces travaux de thèse [107].

Dans ce chapitre, nous nous concentrerons donc sur le frittage par SPS du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  à partir d'un mélange de poudres oxydes. Le choix des précurseurs sera optimisé (pureté, granulométrie) ainsi que le frittage de cette poudre. Pour ce faire, un protocole de préparation des poudres initiales utilisées pour le frittage ainsi qu'un protocole de frittage/densification par SPS seront mis au point.

Dans une première partie, la caractérisation des précurseurs est présentée. L'établissement du protocole de broyage à haute énergie sera ensuite détaillé. Enfin, une présentation approfondie du frittage de céramiques transparentes de formule  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  par Spark Plasma Sintering sera faite.

## II.1. Choix des précurseurs

D'après la littérature, la présence d'une ou plusieurs phases secondaires au sein d'une céramique voulue transparente entraîne une diminution importante de sa transmission [48]. La pureté et la granulométrie des précurseurs envisagés sont donc des critères importants. Il s'agit ici d'établir les propriétés réelles des précurseurs utilisés au cours de cette étude et non pas de faire un état des lieux des différentes propriétés générales des oxydes de zinc et de gallium, ce point ayant été traité au cours du Chapitre I (en page 50).

*Remarque : l'ensemble des techniques de caractérisation évoquées dans ce travail sont détaillées en annexe du document (page 181).*

Dans le cadre de cette étude, différents oxydes de zinc et de gallium sont utilisés : il s'agit dans les deux cas d'oxydes donnés micrométriques et nanométriques par leurs fournisseurs respectifs.

### II.1.1. Oxyde de zinc

#### II.1.1.1. Oxyde de zinc micrométrique

L'oxyde de zinc micrométrique utilisé au cours de cette étude est fourni par Alfa Aesar, pour une pureté de 99,99%. Dans un premier temps, une caractérisation est réalisée par diffraction des rayons X (DRX). Cette mesure, dont le résultat est présenté en Figure II-1 (a), a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance Bruker entre 20° et 120° en 6 heures. Le diffractogramme met en évidence la présence des pics relatifs à la phase ZnO (\* ICDD n°00-036-1451) sans montrer de pics supplémentaires. Sa pureté est donc jugée conforme à ce qui est annoncé par le fournisseur.

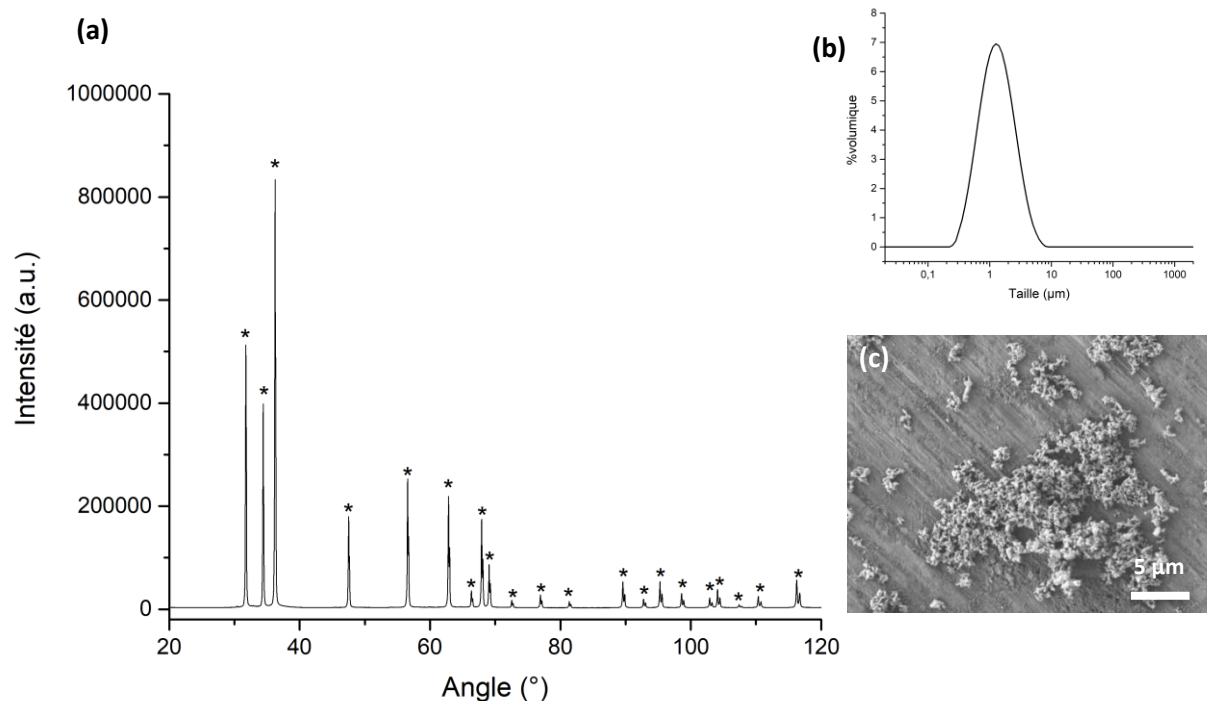


Figure II-1. (a) Diffractogramme (\* ZnO, ICDD 00-036-1451), (b) Granulométrie après dispersion dans l'éthanol et (c) Image MEB de l'oxyde de zinc micrométrique utilisé au cours de l'étude

L'image MEB présentée en Figure II-1 (c) est caractéristique des observations faites sur la poudre étudiée : les grains sont petits (submicroniques) et de géométrie homogène. Ils forment des agrégats,



probablement du fait de leur taille mais ceux-ci semblent facilement dispersibles. Ces observations sont corroborées par la granulométrie réalisée après dispersion dans l'éthanol de l'oxyde (Figure II-1 (b)) : le  $d_{50}$  se situe aux alentours de 1,2  $\mu\text{m}$ .

### II.1.1.2. Oxyde de zinc nanométrique

L'oxyde de zinc nanométrique est fourni par Aldrich Chemistry. Du fait de la taille attendue de la poudre et de son hydratation possible, celle-ci est stockée en boîte à gants. Dans un premier temps, la pureté du précurseur est évaluée. Pour cela, un diffractogramme est réalisé ( $20-120^\circ$  en 6 heures, présenté en Figure II-2 (a)) : il met en évidence les pics relatifs à l'oxyde de zinc attendu sans montrer la présence d'une phase secondaire (fiche ICDD n°00-036-1451).

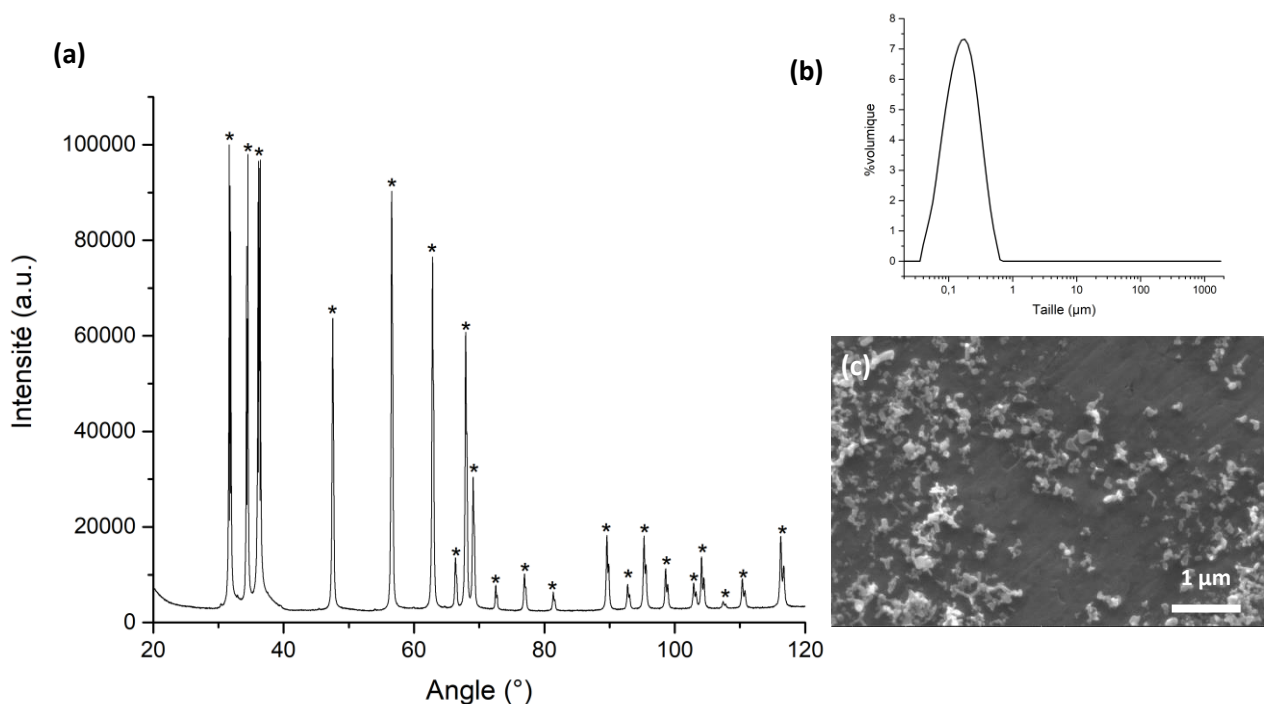


Figure II-2. (a) Diffractogramme (\* ZnO, ICDD 00-036-1451), (b) Granulométrie après dispersion dans l'éthanol et (c) Image MEB de l'oxyde de zinc nanométrique utilisé au cours de l'étude

Lors de l'observation MEB (Figure II-2 (c)), des grains de la taille donnée par le fournisseur (80 à 150 nm) sont observés. Les grains visibles sur l'image sont légèrement agrégés (ce qui est probablement dû à la taille des particules étudiées, très faible, qui peut entraîner des effets d'attraction entre les grains) et de formes variés (bâtonnets, plaques, ...). Ces observations sont confirmées par la mesure granulométrique après passage aux ultrasons sur cet échantillon, alors que l'oxyde de zinc est dispersé sans ajout dans l'éthanol. Sur la Figure II-2 (b), qui présente les résultats de cette mesure, la distribution en taille est monomodale et centrée autour de 200 nm, ce qui peut être expliqué par la présence d'agglomérats, visibles sur les images MEB.

## II.1.2. Oxyde de gallium

### II.1.2.1. Oxyde de gallium micrométrique

L'oxyde de gallium micrométrique choisi ici est monophasé à 99,998% selon les données fournisseur de Strem Chemicals Inc. Comme cela a été le cas pour l'oxyde de zinc, ce précurseur est caractérisé par DRX et par microscopie MEB. Les résultats sont présentés en Figure II-3.

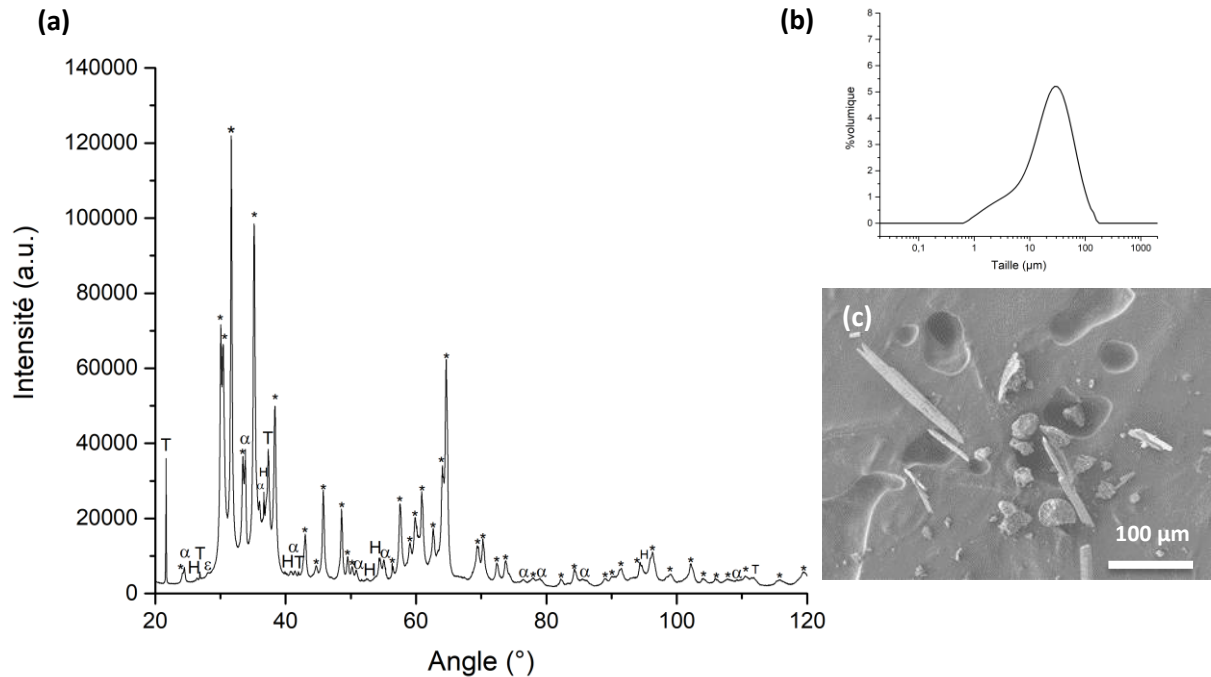


Figure II-3. (a) Diffractogramme (\* Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ICDD 01-082-3838 ; α Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ICDD 01-074-1610 ; ε Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ICDD 00-006-0509 ; T GaO(OH), ICDD 04-010-9861 ; H Ga<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(OH), ICDD 04-020-4585), (b) Granulométrie après dispersion dans l'éthanol et (c) Image MEB de l'oxyde de gallium micrométrique utilisé au cours de l'étude

Le diffractogramme (Figure II-3 (a)) a été réalisé dans les mêmes conditions que celui fait sur les poudres de ZnO : la présence d'hydroxydes y est montrée. En effet, trois structures d'oxyde de gallium sont identifiées respectivement monoclinique (\*, ICDD 01-082-3838) et rhomboédrique (α, ICDD 01-074-1610, et ε, ICDD 00-006-0509) mais également la présence d'espèces proches, contenant du gallium telles que GaO(OH) ou Ga<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(OH) (indexables avec leurs fiches ICDD respectives, 04-010-9861 (noté T) et 04-020-4585 (noté H)). La Figure II-3 (c) est une observation MEB de l'oxyde et montre la forme des grains qui peut être très variable. Cela est probablement dû à la présence de deux formes cristallographiques d'oxydes de gallium mais également d'hydroxydes. Ainsi, des baguettes de longueur proche de 100 μm ainsi que des agrégats de taille importante (environ 20 μm de diamètre) sont présents. Ces derniers sont composés de petites particules agglomérées. Les différences notables entre les différents composés présents expliquent la courbe granulométrique obtenue (Figure II-3 (b)).

### II.1.2.2. Oxyde de gallium nanométrique

L'oxyde de gallium nanométrique est issu d'un lot fourni par NanoShel. Comme l'oxyde de zinc nanométrique, la poudre de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est conservée en boîte à gant, afin de limiter une possible hydratation.

La Figure II-4 présente le diffractogramme réalisé sur cette poudre : les pics présents sont tous indexés par Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoclinique (\*, ICDD 01-082-3838) et un hydroxyle proche GaO(OH) (T ICDD 04-010-9861). D'après les données fournies, la poudre attendue doit avoir une granulométrie située entre 80 et 100 nm, confirmée par le diffractogramme qui nous permet d'estimer la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur des pics. Celle-ci étant inversement proportionnelle à la taille des cristallites par l'équation de Debye-Scherrer avec  $t$  la taille des cristallites,  $\lambda$  la longueur d'onde incidente,  $\varepsilon$  la largeur intégrale du pic considéré et  $\vartheta$  son angle d'incidence.

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cdot \cos(\vartheta)} \quad (\text{Équation II-1})$$

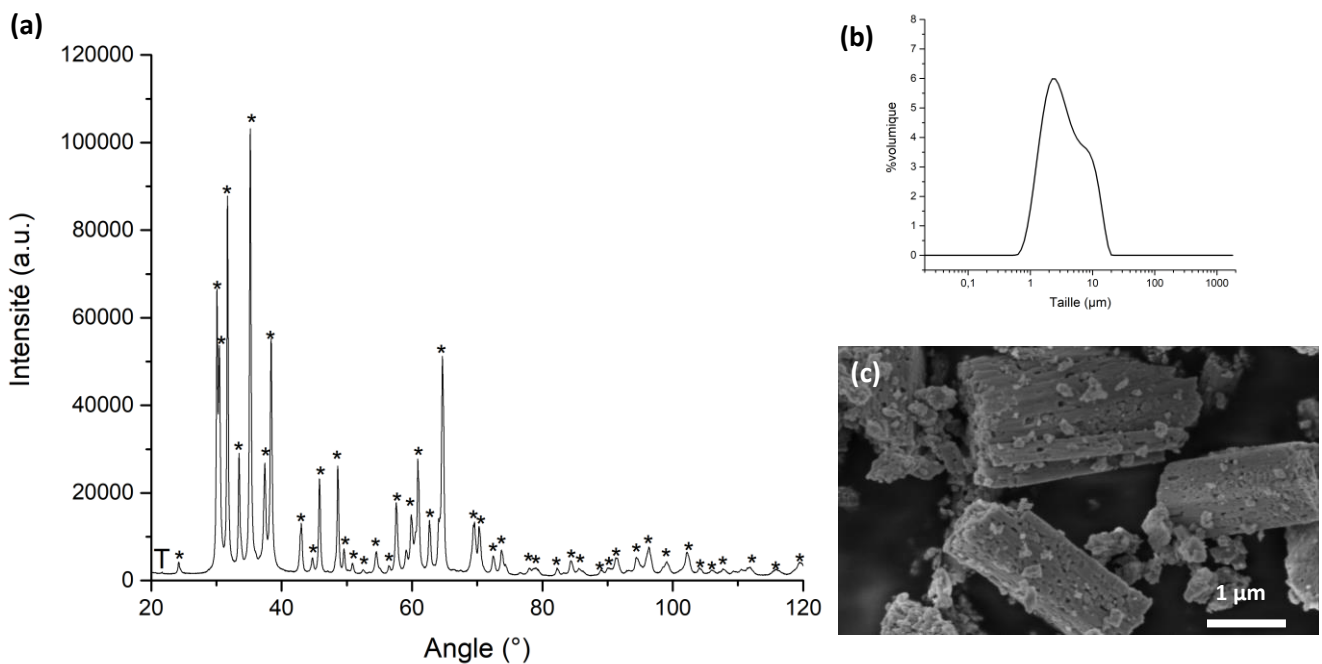


Figure II-4. (a) Diffractogramme (\* Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ICDD 01-082-3838, T GaO(OH) ICDD 04-010-9861), (b) Granulométrie après dispersion dans l'éthanol et (c) Image MEB de l'oxyde de gallium nanométrique

Toutefois, la Figure II-4 (c) montre la présence d'agglomérats de taille importante (jusqu'à 20 µm pour certains) : ceux-ci sont composés de cristaux de taille nettement inférieure, de l'ordre de la centaine de nanomètres, corroborant les calculs de taille des cristallites, réalisés à partir du diffractogramme. La présence de ces agglomérats est également observée lors de la mesure granulométrique d'une suspension de l'oxyde, avec et sans dispersant. La courbe de granulométrie est présentée en Figure II-4 (b). La mesure réalisée confirme la taille des grains observés au MEB et montre une distribution bimodale dont le  $d_{50}$  se situe autour de 2,8 µm. Du point de vue de la granulométrie, cet oxyde de gallium se rapproche donc plus d'une poudre micrométrique. Un broyage est nécessaire pour réduire sa taille et pour l'utiliser conjointement à l'oxyde de zinc nanométrique.

## II.2. Elaboration de poudres

Dans le cadre de cette étude, la fabrication de céramiques massives et transparentes de spinelle  $ZnGa_2O_4$  est réalisée par frittage SPS. Avant celui-ci, les précurseurs oxydes doivent être mélangés et, réduits en taille. En effet, une distribution granulométrique monomodale est nécessaire à un frittage homogène. Il est donc choisi de réaliser un broyage commun des deux oxydes sélectionnés, afin de permettre l'homogénéité du mélange. Dans un premier temps, il s'agit d'établir le protocole de broyage de ces précurseurs au moyen d'un broyeur EMAX de la marque Retsch.

### II.2.1. Présentation du broyeur

Un broyage à haute vitesse est appliqué sur le mélange de précurseurs afin d'obtenir une poudre de granulométrie et de composition les plus homogènes possibles. Pour cela, le broyeur haute énergie EMAX (Figure II-5 (a)) est utilisé. Il s'agit d'un broyeur planétaire pouvant atteindre 2000 rotations par minute (rpm) et contenant deux jarres (revêtues de zircone yttrée et de volume 50 mL ou 125 mL (Figure II-5 (b))).

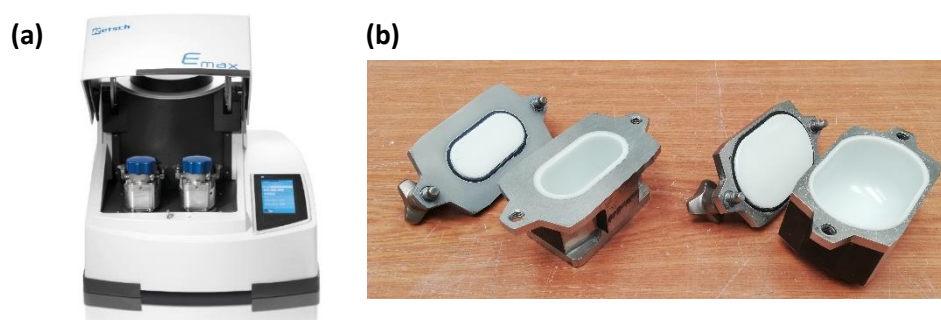


Figure II-5. (a) Broyeur haute énergie EMAX de RETSCH et (b) jarres revêtues  $ZrO_2$  de volume 50 mL (gauche) ou 125 mL (droite) présentes au laboratoire

Depuis sa commercialisation dans le milieu des années 2010, le broyeur EMAX a été utilisé dans des études diverses portant sur des matériaux variés. Il peut s'agir de métaux [174,175], de poudres [176,177], de matériaux pour le médical [178], de céramiques [179–181], etc. Il diffère des autres modèles du fait d'un système de refroidissement interne et externe, permettant des vitesses de broyage élevées (jusqu'à 2000 tours/min). De plus, la forme de la jarre en elle-même permet un broyage efficace et l'obtention de poudres d'une granulométrie pouvant descendre jusqu'au nanomètre.

### II.2.2. Suivi granulométrique du mélange lors du broyage et évaluation de sa qualité

Dans le cadre de ce travail, l'efficacité du broyage par EMAX a été mise en évidence par différentes caractérisations, de façon à déterminer le protocole de broyage optimal.

Il est d'abord choisi de suivre l'évolution de la granulométrie du mélange de poudre au cours du broyage. Pour cela, un suivi par granulométrie laser est réalisé (prélèvement dans le surnageant, afin d'éviter la présence de billes lors du prélèvement). Il nous a permis d'évaluer l'efficacité du broyage sur la réduction en taille des précurseurs introduits. Le granulomètre utilisé ici est un Malvern Mastersizer 2000, permettant la mesure de la granulométrie en voie solide et liquide. Du fait du broyage en voie éthanol, les mesures sont faites en voie liquide et plus spécifiquement en milieu alcoolique. L'ensemble des paramètres de mesures est similaire pour les caractérisations réalisées ici :

la granulométrie est mesurée entre 0,02 et 2000  $\mu\text{m}$ , via la moyenne de 3 mesures distinctes entrecoupées de pause de 5 secondes.

La qualité du mélange est également évaluée. Afin d'obtenir des céramiques transparentes, la présence de phases secondaires n'est pas souhaitable : les précurseurs doivent donc être parfaitement mélangés pour éviter la possible présence de « clusters » de précurseurs, au sein desquels un seul oxyde serait présent. Après frittage, la présence de ces zones riches en l'un des deux oxydes utilisés ici entraînera la présence d'une phase secondaire et donc une diminution de la transmittance des échantillons. Pour évaluer la qualité du mélange, la poudre obtenue après séchage est traitée à 1000°C pendant 2 h (formation de la phase spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ). Une analyse par DRX d'une heure sur la plage 10-70° est réalisée et le mélange est jugé conforme si la phase obtenue est monophasée.

### II.2.3. Chargement de la jarre de broyage

Le chargement de la jarre de broyage est semblable à celui d'autres broyeurs du même type : les billes de zircone sont d'abord mises en jarre pour 1/3 du volume total, puis les poudres à broyer sont ajoutées. Enfin le volume de la jarre est complété par le médium utilisé (soit environ 30 mL dans la jarre de 50 mL).

Le choix de l'éthanol comme milieu de broyage a été fait suite à des essais de sédimentation en milieu alcoolique et dans l'eau. La suspension des deux oxydes est plus stable lors de l'utilisation de l'alcool, permettant un broyage plus efficace.

Toutefois, la température d'ébullition de l'éthanol est relativement faible (78°C d'après la fiche de sécurité INRS, CAS 64-17-5). Un contrôle strict de la température est donc nécessaire, permis par l'utilisation de l'EMAX. Pour cela, la température maximale est limitée à 40°C : lorsque la température mesurée la dépasse, la rotation de la jarre est suspendue jusqu'à ce que la température atteigne 30°C.

Pour le broyage réalisé au cours de ce travail, les précurseurs sont pesés dans un ratio molaire 1:1 dans le but de former ensuite la phase monophasée  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . En fonction du volume de la jarre utilisée, les masses de précurseurs à peser initialement sont présentées dans le Tableau II-1 et pesées avec une précision de  $\pm 0,5$  mg.

Tableau II-1. Masses des précurseurs utilisés en fonction du volume de la jarre de broyage

Volume de la jarre (mL)	125 mL	50 mL
Masse totale du lot (g)	Environ 30 g	Environ 12 g
Masse de ZnO (g)	9,0822 g	3,6330 g
Masse de $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (g)	20,9178 g	8,3673g

L'objectif du broyage est de réduire la granulométrie des précurseurs utilisés, de façon à obtenir une distribution monomodale de la taille des grains. Il s'agit également d'obtenir un mélange homogène des précurseurs pour une meilleure réactivité lors du traitement thermique. Ce protocole est mis en place sur un nombre varié d'essais de broyage afin de définir au mieux les paramètres tels que la taille de billes de broyage, la durée du broyage, etc. Ces essais, ainsi que les raisons des choix qui ont amenés la détermination du protocole de broyage sont présentés après.

## II.2.4. Choix du protocole de broyage

### II.2.4.1. Influence de la granulométrie des précurseurs

Du fait de leur application, les céramiques transparentes doivent le plus souvent présenter des propriétés mécaniques intéressantes. C'est le cas pour les céramiques utilisées pour la fabrication de dômes ou de fenêtres utilisées dans le domaine militaire, par exemple [84]. Afin d'accroître les propriétés mécaniques, il est nécessaire de limiter au maximum la croissance des grains lors du frittage. En complément de l'utilisation d'un frittage rapide, l'une des solutions envisageables est donc l'utilisation d'une poudre initiale la plus fine possible.

L'influence de la granulométrie initiale des précurseurs sur la granulométrie finale du mélange après broyage est étudiée. Pour cela, deux mélanges distincts sont broyés dans des conditions similaires (20 minutes de broyage à 1700 rpm avec les billes de 500  $\mu\text{m}$  de diamètre puis 20 minutes avec celles de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre). Il s'agit de mélanges micrométrique et nanométrique (les deux oxydes ont la même granulométrie fournisseur).

Les distributions en taille obtenues par granulométrie laser à l'issue du broyage sont présentées en Figure II-6. Ils mettent en évidence une granulométrie proche des deux mélanges à l'issue du premier broyage. Après le second broyage, la distribution en taille est très similaire. A l'issue des deux étapes de broyage, le  $d_{50}$  des mélanges se situe autour de 120 nm et ils présentent tous deux des valeurs de  $d_{10}$  et  $d_{90}$  proches (respectivement 0,071  $\mu\text{m}$  et 0,214  $\mu\text{m}$  pour le mélange micro et 0,065  $\mu\text{m}$  et 0,217  $\mu\text{m}$  pour le mélange nano).

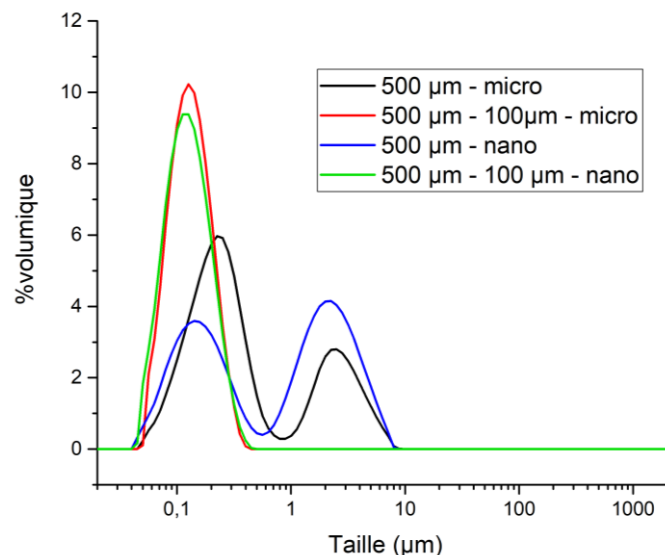


Figure II-6. Granulométrie des mélanges ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micrométrique (après le broyage 20 min 1700 rpm à 500 $\mu\text{m}$  (en noir) suivi par le broyage 20 min 1700 rpm à 100 $\mu\text{m}$  (en rouge)) et nanométrique (après le broyage 20 min 1700 rpm à 500  $\mu\text{m}$  (en bleu) suivi par le broyage 20 min 1700 rpm à 100 $\mu\text{m}$  (en vert))

Les résultats présentés ci-après ont donc été réalisés indifféremment sur des lots issus de précurseurs micrométriques ou nanométriques.

### II.2.4.2. Influence du volume utile de la jarre utilisée

L'utilisation du broyeur EMAX nous permet de choisir entre deux tailles de jarres (125 mL et 50 mL). L'influence du volume utile est donc étudiée, afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Pour cela, deux lots similaires sont comparés selon les paramètres suivants :

- Volume de la jarre : 125 mL ou 50 mL
- Granulométrie des précurseurs : micrométrique, dans un rapport 1:1 (ZnO : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Milieu : éthanol
- Protocole de broyage : 20 min de broyage à 1700 rpm avec les billes de zircone de diamètre 500 µm puis, après séchage, par 20 min de broyage à 1700 rpm avec les billes de zircone de diamètre 100 µm.

Comme cela est visible sur les courbes de granulométrie en Figure II-7, la taille des particules obtenues est similaire pour les deux jarres utilisées.

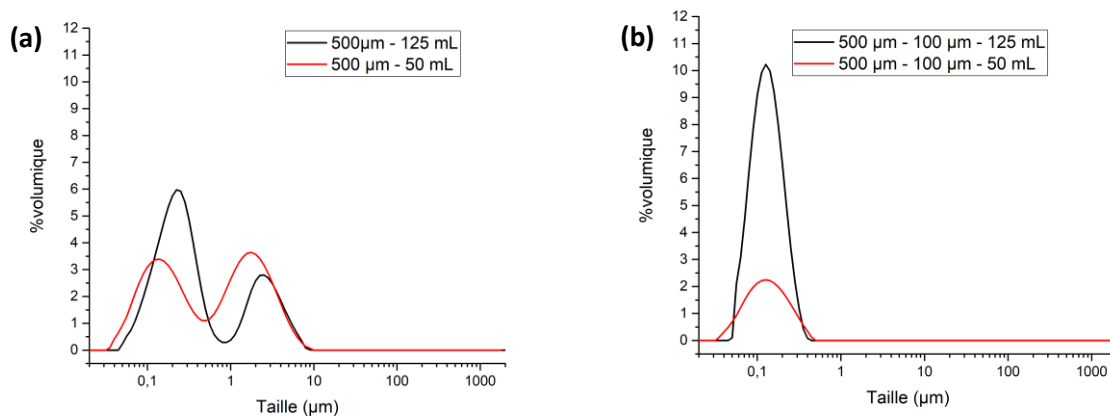


Figure II-7. Granulométrie d'un mélange ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) après 20 min de broyage à 500µm et (b) après 20min de broyage à 500µm et 20min à 100µm selon le volume de la jarre utilisée (125 mL en noir et 50 mL en rouge)

Après la première étape de broyage (Figure II-7(a)), les allures de la répartition granulométrique entre les deux jarres sont très similaires. Ces observations se confirment après le deuxième broyage (Figure II-7(b)). En effet, les maxima des distributions en taille sont très proches (respectivement 0,126 µm et 0,128 µm). De plus, la répartition granulométrique obtenue est de forme monomodale. Les broyages peuvent donc être réalisés de façon indifférenciée entre les deux jarres. Dans la suite de ce travail, il sera donc choisi d'utiliser la jarre de petit volume, permettant la fabrication de lots de 12 g environ.

### II.2.4.3. Influence de la durée de broyage

Lors du suivi de broyage réalisé par granulométrie laser, l'objectif est d'estimer l'évolution de la taille des particules au cours du broyage. Pour cela, des prélèvements ont été réalisés à différents temps, sur les deux étapes de broyage : 3 min, 5 min 30, 8 min, 11 min, 13 min 30, 16 min, 18 min et 20 min. Les répartitions granulométriques obtenues sont présentées en Figure II-8. L'établissement d'un état stable en granulométrie à partir de 13 min 30 pour le broyage avec les billes de 500 µm et à partir de 5 min 30 pour le broyage avec les billes de diamètre 100 µm y est visible.

*Remarque : afin de faciliter la lecture, seules quelques mesures granulométriques sont présentées sur la Figure II-8. Il s'agit des distributions granulométriques initiales (précurseurs ou mélange après 20*



minutes de broyage à 500  $\mu\text{m}$ ), à 11 minutes et à 20 minutes de broyage. Les deux dernières courbes présentées sont celles observées à l'établissement du palier de granulométrie, temps à partir duquel la distribution n'est plus modifiée par un allongement du temps de broyage.

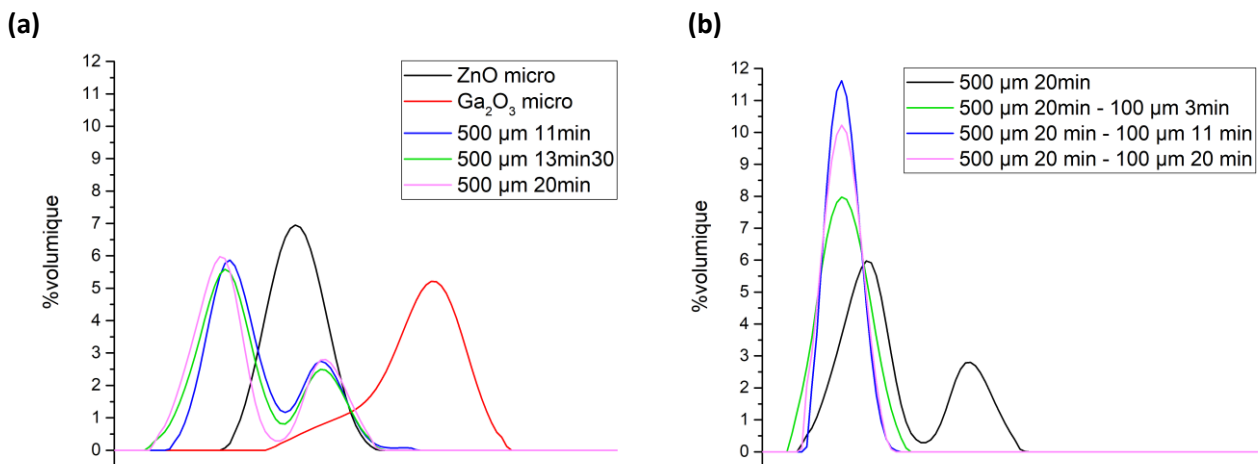


Figure II-8. Répartitions granulométriques mesurées par granulométrie laser lors du broyage avec les billes de zircon (a) 500  $\mu\text{m}$  puis (b) 100  $\mu\text{m}$

Afin de diminuer le temps de broyage et par conséquent, de limiter les possibles pollutions pouvant intervenir lors du broyage, un lot est préparé avec des temps de broyage correspondant aux durées jugées nécessaires (donc légèrement plus longues que l'établissement d'une granulométrie stationnaire). Le broyage à 1700 rpm avec les billes de diamètre 500  $\mu\text{m}$  a été réalisé pendant 15 min, suivi après séchage de la suspension d'un second broyage d'une durée de 6 min avec les billes de diamètre 100  $\mu\text{m}$ . La qualité du mélange est évaluée en traitant à 1000°C pendant 2h la poudre obtenue après séchage. Sur le diffractogramme obtenu (non présenté), la présence de phases secondaires est visible. Une mauvaise homogénéisation du mélange est supposée, malgré un broyage supposé suffisant.

Il a donc été choisi de revenir à des temps de broyages de 20 minutes pour les deux étapes, la poudre obtenue ne présentant pas de phases secondaires après traitement thermique à 1000°C 2h.

#### II.2.4.4. Influence des corps broyants

Dans un premier temps, le choix de la taille des corps broyants est à déterminer. Celui-ci est directement lié à la taille des poudres à broyer et peut entraîner un broyage inefficace si la taille des billes choisies n'est pas adaptée. Du fait de la taille des oxydes précurseurs utilisés au cours de cette étude, le choix a été fait d'utiliser des billes de zircon de diamètre 500  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ . Les autres conditions utilisées pour le broyage sont similaires. Ils sont fixés comme suit :

- Volume de la jarre : 50 mL
- Précurseurs utilisés : ZnO et Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micrométriques
- Vitesse de rotation des jarres : 1700 rpm
- Temps de broyage : 20 minutes par taille de billes

La Figure II-9 met en évidence la présence de la phase spinelle attendue après chauffage de 2h à 1000°C, quelle que soit la taille des billes utilisées. Cependant, des pics de diffraction supplémentaires sont observés sur les lots broyés avec une seule taille de billes (i.e. 500  $\mu\text{m}$  ou 100  $\mu\text{m}$ ). Ils sont



attribués aux précurseurs utilisés (\* ZnO ICDD 00-036-1451 et ° Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ICDD 00-043-1012). Alors que des pics relatifs aux phases secondaires issues des précurseurs ZnO et Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont présents sur le diffractogramme à l'issue du premier broyage, ils n'apparaissent pas sur celui réalisé après un broyage plus poussé (soit 500 µm puis 100 µm pour 20 minutes chacun). Les deux tailles de billes sont donc nécessaires au broyage des précurseurs micrométriques.

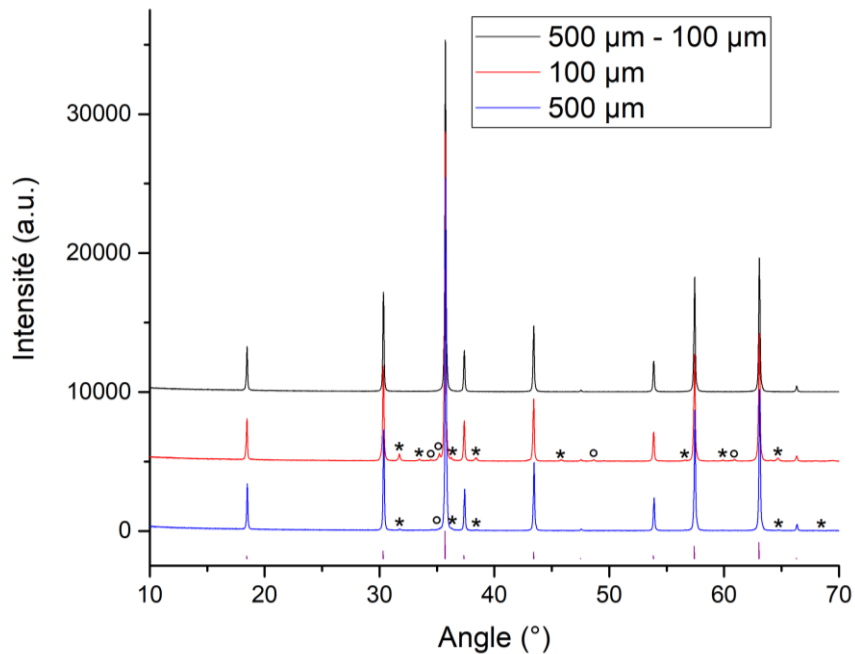


Figure II-9. Diffractogrammes des mélanges après 20 minutes de broyage à 1700 rpm avec des billes de zircone 500 µm (en noir) ou 100 µm (en rouge) (\* ZnO ICDD 00-036-1451 ; ° Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ICDD 00-043-1012 ; en violet la fiche de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ICDD 00-038-1240)

*Remarque :* la fiche ICDD du spinelle ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est indiquée en bas de la Figure II-9. Les rapports d'intensité y sont présentés, le pic principal étant situé à 35,7°. Dans la suite de cette étude, les pics de cette phase seront indexés par #.

*Remarque :* au cours de ce travail, la comparaison des diffractogrammes est réalisée après normalisation par rapport à l'intensité du pic principal (ici situé à 35,7°).

Lors de l'utilisation des précurseurs nanométriques, nous pouvons nous interroger sur l'utilité du broyage avec les billes de plus gros diamètre. La granulométrie des oxydes nanométriques est faible : l'oxyde de gallium a un d<sub>50</sub> proche de 2,8 µm et l'oxyde de zinc nanométrique présente un d<sub>50</sub> de l'ordre de 200 nm. Afin d'évaluer la nécessité de l'utilisation des billes de plus gros diamètre pour le premier broyage, le même protocole de broyage (20 minutes à 1700 rpm, répété deux fois) est appliqué avec les billes de zircone de diamètre 100 µm uniquement. En sortie de broyage, la suspension a été séchée et traitée thermiquement (2h à 1000°C) afin de contrôler la pureté de phase du spinelle. Pour cela, elle a ensuite été caractérisée en DRX (Figure II-10) : la présence de pics secondaires, bien que d'intensité modérée montre la nécessité d'utiliser dans un premier temps des billes de gros diamètre pour atteindre l'homogénéité du mélange.

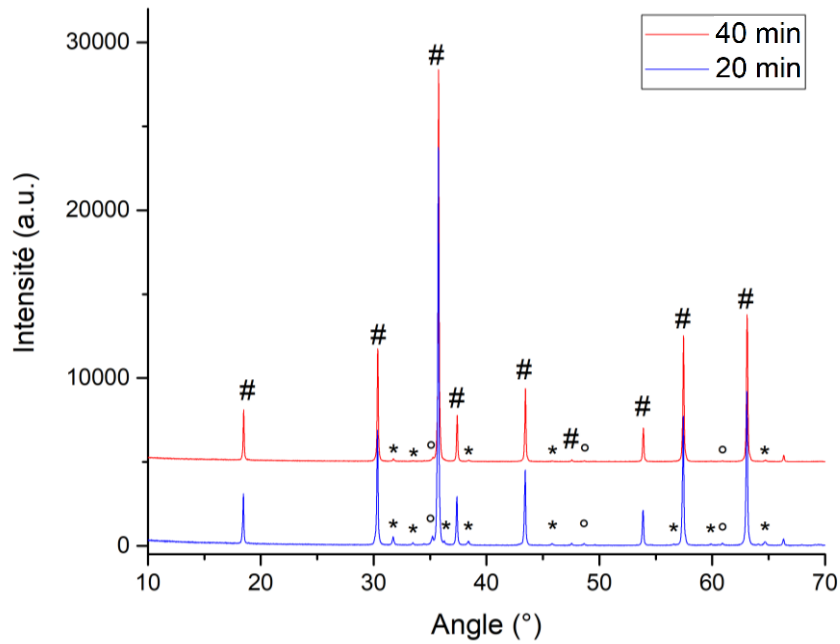


Figure II-10. Diffractogrammes des mélanges selon la durée de broyage à 1700 rpm avec des billes de zircon 100 $\mu$ m (en rouge 20 min et en bleu 40 min)  
 (# ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ICDD 00-038-1240, \* ZnO ICDD 00-036-1451, ° Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ICDD 00-043-1012)

La Figure II-11 présente les images MEB réalisées à différents grossissements au cours du broyage. Elles permettent de voir une modification de la taille des agglomérats (images (a) et (b)), ainsi que la taille des particules d'oxydes qui les composent (images (c) et (d)). Les effets du broyage sont directement visibles à la fois entre les deux étapes de broyage et vis-à-vis de la granulométrie et de la morphologie des oxydes précurseurs.

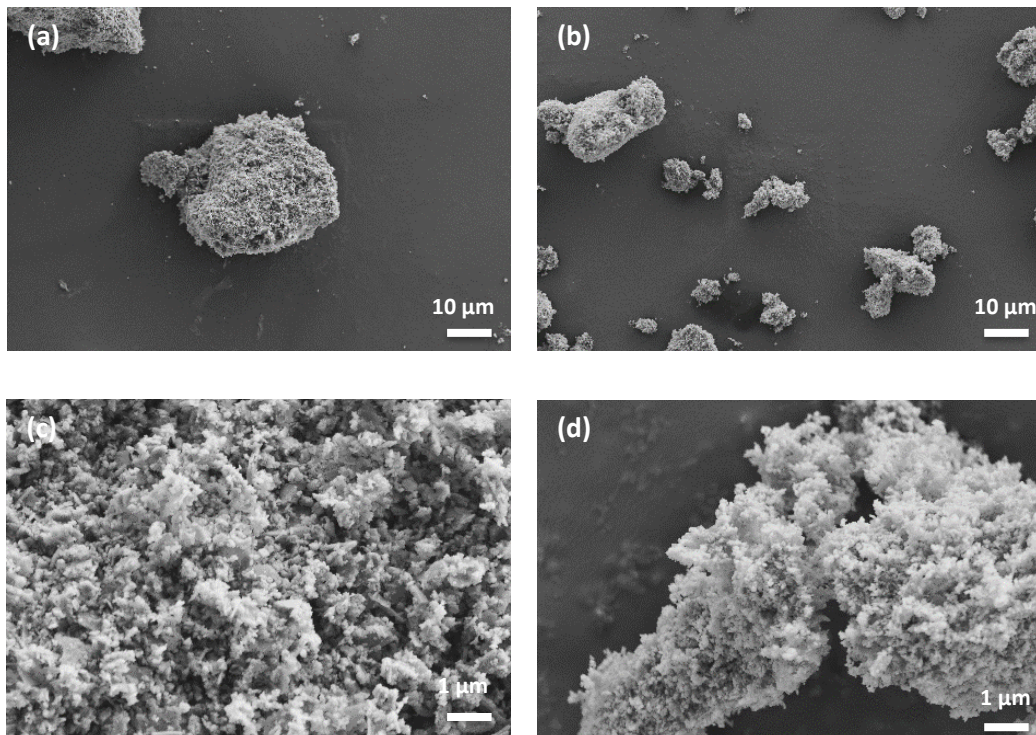


Figure II-11. Images MEB du mélange ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour différents temps de broyage à 1700 rpm (a et c) après 20 min avec les billes 500  $\mu$ m et (b et d) suivies par 20 min avec les billes 100  $\mu$ m

*Remarque : les atomes de gallium et zinc étant de masse atomique proches, il n'est pas possible de différencier les deux oxydes par analyse chimique EDX au MEB. L'évaluation de la qualité du mélange sera donc faite uniquement par DRX, comme cela a pu être présenté précédemment.*

Ces différents résultats obtenus par DRX et imagerie MEB corroborent les observations faites lors de l'étude granulométrique : il est nécessaire de réaliser un broyage en deux étapes, basé sur l'utilisation de deux diamètres successifs de billes.

#### II.2.4.5. Influence de la vitesse de broyage

Au cours de ce travail, la vitesse de rotation a été peu étudiée. Peu d'essais de broyage ont été réalisés dans le but de déterminer l'influence de ce paramètre. La très grande majorité des essais ont été faits en utilisant une vitesse de rotation propre des jarres de 1700 rpm. Il s'agissait ici de déterminer cette vitesse de rotation qui devrait nous permettre d'allier l'efficacité du broyage et une durée relativement courte.

Pour des vitesses moins élevées (c'est-à-dire inférieures à 1700 rpm), l'utilisation d'un broyeur haute énergie comme l'EMAX présente peu d'intérêt. La durée de broyage devrait être augmentée pour une efficacité moindre et la possibilité d'endommager la jarre et les billes (et donc de causer une pollution du mélange) est accrue.

A contrario, lorsque la vitesse de broyage est plus élevée (c'est-à-dire supérieure à 1700 rpm), l'échauffement de la jarre mesuré par le broyeur est important. Il amène à des temps de pause conséquents. Du fait de l'utilisation de l'éthanol, la température du broyeur est régulée entre 30°C et 40°C. Cela signifie que lorsque la température atteint 40°C, la rotation de la jarre est arrêtée jusqu'à ce que la température descende à 30°C. Le broyeur peut alors redémarrer. Ce mécanisme nous permet de limiter et de contrôler l'échauffement des échantillons en cours de broyage. Lorsque la vitesse de broyage est importante (dès 1800 rpm dans notre cas), les temps d'attente se multiplient et augmentent très fortement la durée totale du broyage, sans allonger sa durée effective.

Il semble donc que le meilleur compromis entre vitesse et efficacité du broyage soit une vitesse de rotation des jarres de 1700 rpm. Celle-ci nous permet dans la majorité des cas de réaliser les broyages de 20 minutes en une seule étape (pas de temps de pause).

#### **II.2.5. Homogénéisation du mélange obtenu par broyage haute énergie**

Dans les faits, après broyage (à 1700 rpm, 20 min avec les billes de 500 µm puis 20 min avec les billes de 100 µm) et séchage à l'air du mélange, la poudre obtenue n'est pas toujours parfaitement homogène en composition. La poudre obtenue se présente sous forme de plaquettes macrométriques et différentes observations nous ont amenés à vérifier l'homogénéité du mélange. Afin d'évaluer l'homogénéité du mélange, des diffractogrammes sont réalisés dans différents cas, détaillés ci-après.

*Remarque : L'ensemble des poudres est traité à 1000°C 2h sous air avant DRX, afin d'évaluer la formation du spinelle (exception faite du mélange « I »).*

Les lettres traduisent les protocoles suivants, chaque lot ayant été broyé à 1700 rpm pendant 40 min (20 min avec les billes de 500 µm puis 20 min avec les billes de 100 µm) et séché à l'air :

- I : pas de traitement thermique après séchage. L'ensemble des pics présents sur ce diffractogramme sont donc relatifs à ZnO (\* ICDD 00-036-1451) ou à Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (° ICDD 00-043-1012).

- A : mélange traité 2h à 1000°C.
- A2 : lot A broyé manuellement puis de nouveau traité 2h à 1000°C.
- B : broyage en mortier en agate puis poudre traitée 2h à 1000°C.
- C : 3 g du mélange sont broyés dans un mortier dans l'éthanol jusqu'à évaporation complète de l'alcool. Ce protocole a été répété sur deux lots, afin de confirmer les observations faites sur le premier mélange. Les deux diffractogrammes des poudres traitées 2h à 1000°C sont identiques et un seul est présenté ici.
- E : 3g de plaquettes sont broyés dans l'éthanol jusqu'à évaporation complète de l'alcool puis 0,5g sont traités 2h à 1000°C.
- F : les plaquettes sont broyées manuellement dans un mortier puis la poudre obtenue est mise en rotation sur un mélangeur à rouleaux pendant 2h avant traitement 2h à 1000°C.

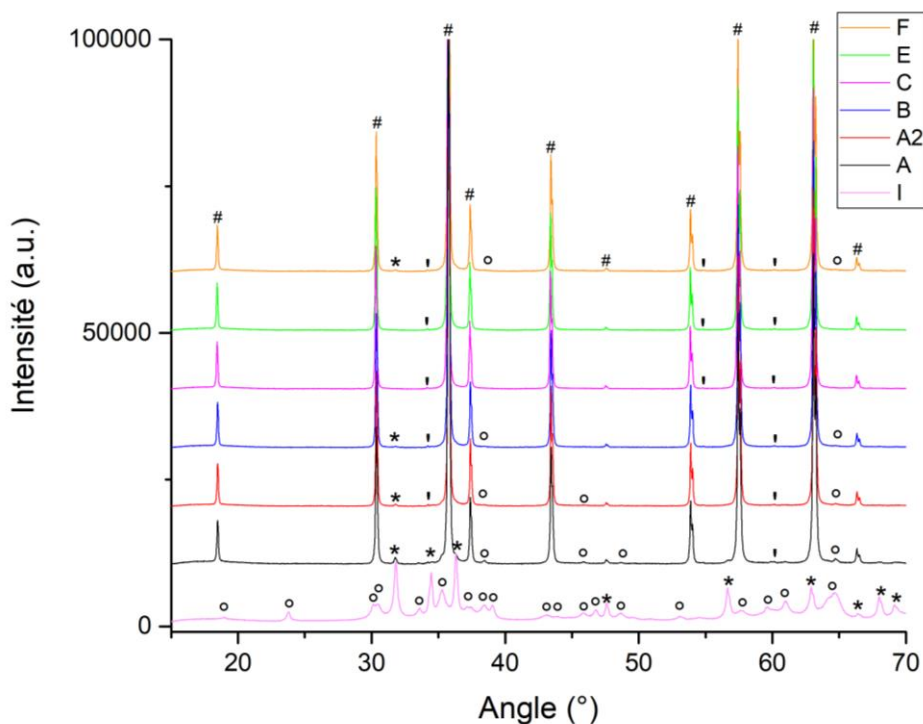


Figure II-12. Diffractogrammes du mélange de précurseurs obtenus par broyage à l'EMAX, selon différents protocoles d'homogénéisation (de A à F) et en sortie du broyage/séchage (I)  
 (#  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ICDD 00-038-1240 ; \*  $\text{ZnO}$  ICDD 00-036-1451 ;  
 °  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ICDD 00-043-1012 ; ' pics secondaires  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  par  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu)

Les diffractogrammes présentés en Figure II-12 montre une évolution de la présence des phases secondaires en fonction du protocole de mélange appliqué (les phases secondaires, issues des précurseurs sont indiquées par \* pour ZnO et ° pour  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ). En effet, comme cela est visible sur les courbes A, A2, B et F, la présence de pics indexés par ZnO ou  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  autour de 32° et de 39° indique que la phase  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  recherchée n'est pas monophasée après traitement thermique à 1000°C pendant 2 h. La poudre obtenue n'est donc pas homogène et le protocole appliqué pour chacun de ces essais est écarté.

*Remarque : les « ' » présents sur les diffractogrammes en Figure II-12 indexent des pics secondaires de faible intensité issus de la phase spinelle  $ZnGa_2O_4$ . En effet, le diffractomètre utilisé génère l'apparition de ces pics supplémentaires, créés par les interactions avec la raie  $L_\alpha$  du tungstène (vieillessement du tube générant les rayons X) ou par la raie  $K_\beta$  du cuivre.*

Au contraire, sur les diffractogrammes nommés C et E aucune phase secondaire n'est détectée : les pics présents sont tous indexés par la phase spinelle  $ZnGa_2O_4$  (repérée par #) ou par leurs « homologues », issus de la raie  $L_\alpha$  du tungstène (due à un léger vieillissement du filament W du tube de rayons X utilisé) et de la raie  $K_\beta$  du cuivre. Dans les deux cas, les plaquettes obtenues après séchage de la suspension ont été broyées manuellement dans l'éthanol dans un mortier en agate, et ceci jusqu'à évaporation complète de l'éthanol. La poudre ainsi obtenue a ensuite été traitée à 1000°C, en totalité (cas du diffractogramme C) ou en partie (diffractogramme E) et ne montre pas de pics relatifs à des phases secondaires  $ZnO$  et  $Ga_2O_3$  comme les autres méthodes de mélange.

## II.2.6. Protocole de broyage optimisé

Ces différents essais ont donc permis la détermination d'un protocole de broyage optimal, alliant à la fois une réduction importante de la granulométrie des précurseurs utilisés vers une distribution monomodale de taille moyenne de l'ordre de 100 nm et une homogénéité jugée suffisante à l'obtention de la phase monophasée en sortie de frittage.

Les différents paramètres de broyage sont résumés ci-dessous. Ils reprennent les différents choix faits entre les essais de broyage présentés précédemment.

- Volume de la jarre sélectionnée : notre étude a montré que les deux volumes de jarre proposés pour le broyeur EMAX montrent les mêmes résultats de diminution de la taille des particules. Toutefois, afin de limiter la consommation des précurseurs, la jarre de **50 mL** (permettant l'obtention de lots de poudres de 12 g) a été choisie.
- Choix des précurseurs : la taille initiale des précurseurs semble avoir peu d'impact sur la distribution granulométrique en fin de broyage. Afin de conserver des cristallites de faible dimension et de limiter la présence d'espèces hydroxyles (notamment à partir d'oxyde de gallium), il est donc choisi d'utiliser les **précurseurs nanométriques**.
- Billes utilisées : l'étude de broyage met en évidence la nécessité de l'utilisation de deux tailles de billes. Dans un premier temps, des billes de zircone de diamètre **500  $\mu\text{m}$**  sont utilisées. La poudre obtenue après séchage de la suspension est ensuite broyée une seconde fois avec des billes de zircone de diamètre **100  $\mu\text{m}$** .
- Durée de broyage : l'importance de la durée du broyage pour l'obtention d'une distribution granulométrique monomodale et d'une homogénéité suffisante du mélange de précurseurs a été montrée. Au contraire, un temps de broyage trop important (dans notre cas deux broyages à haute vitesses successifs d'une durée de quarante minutes chacun) ne permet pas l'obtention d'une poudre de meilleure homogénéité et peut causer la présence accrue de pollutions dues aux broyages (zircone issue des billes de broyage et/ou du revêtement de la jarre utilisée). Il a donc ici été choisi de réaliser **deux broyages de 20 min chacun**.
- Vitesse de broyage : l'EMAX permet des broyages haute énergie à des vitesses allant de 300 à 2000 rpm, éventuellement limitées par la taille des billes utilisées. Comme une forte diminution de la granulométrie est attendue au cours du broyage, une vitesse importante

devra donc être appliquée. Toutefois, lorsque la vitesse est trop élevée, l'échauffement devient important et des temps de pauses sont nécessaires. Un bon compromis est trouvé avec une vitesse de **1700 rpm**, permettant de limiter l'échauffement tout en obtenant une granulométrie intéressante.

- Méthode de récupération des corps broyants : au cours de cette étude, différentes méthodes de séparation des corps broyants et de la suspension obtenue ont été testées, notamment lors de l'étape de récupération des billes de diamètre 100  $\mu\text{m}$ . Parmi celles-ci, l'utilisation d'un **double tamisage à 63  $\mu\text{m}$  puis quatre passages à 32  $\mu\text{m}$**  a été préférée à l'utilisation d'un filtre en verre fritté 15  $\mu\text{m}$  pour la simplicité de sa mise en œuvre.
- Préparation de la poudre obtenue : après séchage du mélange de précurseurs, une homogénéisation est nécessaire. Pour cela, les plaquettes obtenues sont **broyées dans l'éthanol en mortier en agate**, jusqu'à évaporation complète du médium. Le mélange est alors jugé homogène et pourra être prétraité avant frittage SPS, afin de retirer les résidus d'éthanol présents.

## II.2.7. Formation de la phase spinelle $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$

Un protocole optimisé de préparation de la poudre à fritter au SPS a été déterminé. Celui-ci nous permet d'obtenir des mélanges de précurseurs de qualité similaire, dont les propriétés sont répétables. Lors de l'établissement de ce protocole, la caractérisation de la poudre obtenue par DRX après un traitement à 1000°C pendant 2h nous a permis d'observer la phase spinelle. Il s'agit donc ici de déterminer sa température de formation.

Pour cela, une analyse DRX en température in-situ et des analyses thermiques (ATD-ATG couplée DSC) sont réalisées. Différents diffractogrammes ont été mesurés, à des températures variables allant jusqu'à 1000°C. L'échantillon utilisé a été soumis à une montée en température à 5°C/min entrecoupée par des paliers de 1h à ces températures données afin de réaliser les diffractogrammes. Ceux-ci sont présentés en Figure II-13 (a) et montrent la formation de la phase spinelle dès 650°C.

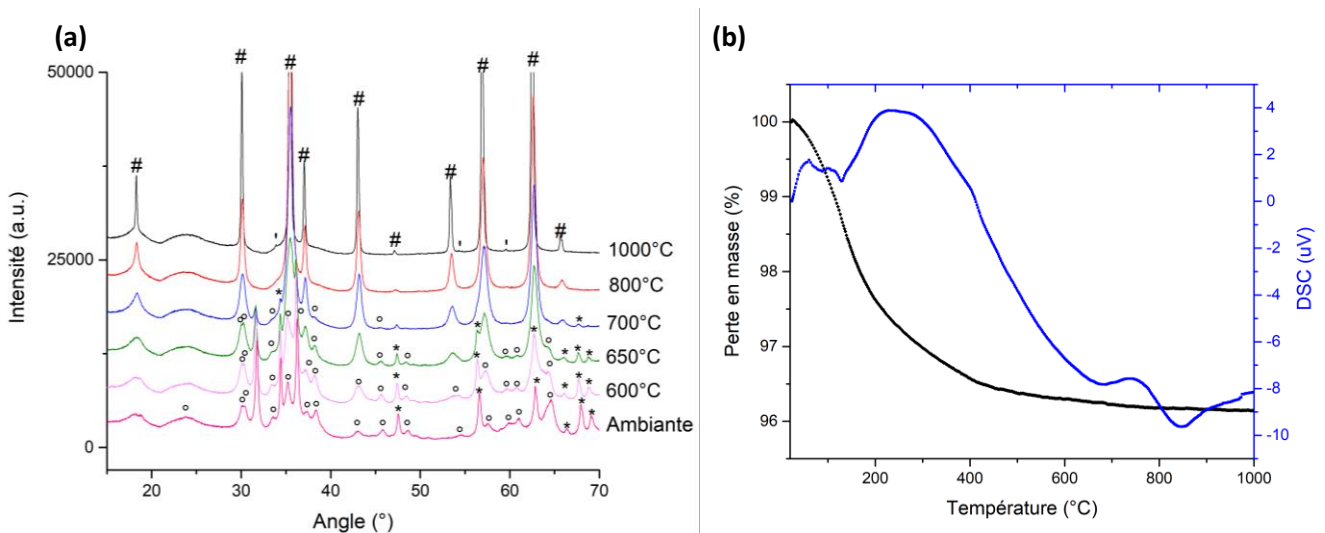


Figure II-13. (a) Diffractogrammes montrant la formation de la phase spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  au cours du traitement thermique (#  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ICDD 00-038-1240, \*  $\text{ZnO}$  ICDD 00-036-1451, °  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ICDD 00-043-1012, ' pics secondaires  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  par  $\text{L}_\alpha$  du W et  $\text{K}_\beta$  du Cu) et (b) ATD-ATG/DSC réalisés sur un mélange de précurseurs nanométriques  $\text{ZnO}$  et  $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Dans le même temps, les pics relatifs aux précurseurs (oxydes de zinc et de gallium) diminuent en intensité jusqu'à l'obtention d'une phase monophasée de spinelle  $ZnGa_2O_4$ , autour de 800°C. Celle-ci ne se décompose pas lors de la poursuite du traitement. En effet, à partir de 800°C et jusqu'à 1000°C, un affinement des pics est observable, attestant de la croissance des grains mais aucune décomposition du spinelle n'est visible.

La Figure II-13 (b) présente une analyse thermique ATD-ATG couplée DSC réalisée sur le mélange  $ZnO-Ga_2O_3$  obtenu par broyage haute énergie. Celle-ci montre une perte en masse (en noir) lors du traitement thermique réalisé ici sous air à 10°C/min entre la température ambiante et 1000°C (environ 4%). Ces variations en masse peuvent s'expliquer par le départ des organiques dus au broyage en milieu alcoolique. De plus, le signal DSC (en bleu) nous informe sur le départ de l'eau adsorbée autour de 200°C puis sur la formation de la phase autour de 700°C (pic exothermique), proche de la température évaluée par DRX in-situ. En même temps, la phase spinelle recherchée se forme, comme cela est visible sur la diffraction des rayons X in-situ. L'étude du pré-traitement sera évoquée dans la suite de ce chapitre (page 114).

La fabrication de céramiques transparentes de composition  $ZnGa_2O_4$  sera développée dans la suite de ce chapitre. Le frittage par Spark Plasma Sintering sera étudié pour densifier la poudre (suppression de la porosité) et obtenir la phase souhaitée.

### II.3. Frittage par Spark Plasma Sintering (ou SPS)

La littérature présente le frittage SPS comme l'une des techniques permettant l'obtention de matériaux transparents [58,89,170]. Différents types de matériaux ont pu être obtenus par cette méthode de densification : verres, vitrocéramiques ou composites verre/cristaux [31,33] ainsi que des céramiques transparentes de compositions variées.

L'utilisation du SPS pour l'obtention de matériaux transparents est notamment due aux intérêts que présentent ce frittage par rapport à d'autres méthodes plus conventionnelles. Les cycles de densification et de frittage en température sont très rapides et utilisent l'effet Joule, les rampes de montée en température peuvent aller jusqu'à 600°C/min [182]. La coalescence des grains et leur grossissement sont limités : la granulométrie initiale est majoritairement conservée lors du traitement thermique, permettant d'obtenir des matériaux avec des tailles de grains faibles. Ceux-ci présentent par la suite des propriétés mécaniques élevées. De plus, le frittage par SPS est réalisé sous charge : les porosités étant une source forte de diffusion de la lumière, leur limitation par l'application d'une pression en cours de frittage est recherchée.

Toutefois, ce type de frittage présente un désavantage majeur : lors du frittage, l'environnement de l'échantillon est riche en carbone. Le traitement thermique est réalisé au sein d'une matrice graphite dont l'échantillon est séparé par l'utilisation d'un papier carbone, le Papyex®. Lors de la montée en température, la diffusion du carbone prend place et entraîne l'apparition d'une teinte grise voire noire des échantillons. Une atmosphère riche en CO/CO<sub>2</sub> peut également prendre place autour de l'échantillon lors du traitement thermique [28,89]. De plus, l'application de montées en température rapides accroît les défauts au sein des céramiques (porosité, limitation de la densification, etc).

Nous nous sommes ici concentrés sur la fabrication par frittage SPS du spinelle  $ZnGa_2O_4$  qui n'avait, à notre connaissance, jamais été réalisé par cette technique avant notre étude [107]. Il s'agit donc de



fabriquer ce spinelle sous forme massive et transparente par SPS, en basant notre étude sur les différents essais réalisés précédemment sur d'autres céramiques transparentes par SPS. Il peut s'agir de  $Y_3Al_5O_{12}$  [55], des composés à base de lutécium tels que  $Lu_2O_3$  [183] ou  $Lu_3NbO_7$  [80] ou encore du spinelle  $MgAl_2O_4$  [172], dont la fabrication par SPS a été très largement étudiée. Le fonctionnement de cet appareil de frittage mais également les paramètres qui peuvent l'influencer sont présentés ci-après.

### II.3.1. Nomenclature des étapes du protocole de frittage

Au cours de ce travail, plusieurs traitements thermiques sur un même échantillon sont considérés. Afin de différencier ceux prenant place avant ou après le frittage SPS (étape centrale du protocole), il a été choisi de qualifier de pré-SPS (ou pré-traitement) les étapes prenant place avant le frittage sous charge et de post-SPS (ou post-traitement) les étapes prenant place à l'issue de celui-ci. Cette nomenclature est schématisée en Figure II-14.

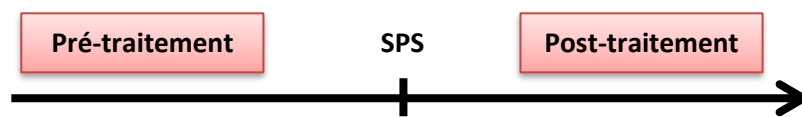


Figure II-14. Représentation schématique de la nomenclature du protocole de frittage

### II.3.2. Principe du SPS

#### II.3.2.1. Généralités

Le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) est une méthode de frittage haute vitesse sous charge qui permet la synthèse de matériaux variés : verres, métaux ou céramiques. Son principal attrait est la possibilité de montée rapidement en température (certains appareils permettent des vitesses jusqu'à  $1000^\circ\text{C}/\text{min}$ ) vers des températures élevées (jusqu'à  $2500^\circ\text{C}$ ), ce qui permet des cycles thermiques très courts. Du fait d'une cinétique de frittage très rapide, les microstructures des matériaux fabriqués peuvent conserver une taille de grains nanométrique. Du fait de ces différentes caractéristiques, il fait partie des méthodes de frittage utilisées pour obtenir des céramiques transparentes [51].

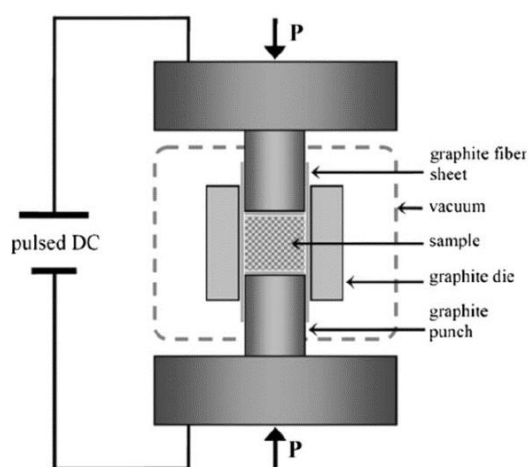


Figure II-15. Montage SPS [51]

Le montage SPS est présenté en Figure II-15. L'échantillon, sous forme de poudre ou de massif, est placé au sein d'une matrice conductrice, entre deux pistons également conducteurs. Cette matrice est préalablement chemisée de feuilles conductrices de molybdène, de tantale ou plus régulièrement de graphite. Les électrodes sont ensuite mises au contact des pistons : après mise sous atmosphère de l'enceinte (sous vide ou sous gaz inerte, tel que l'argon par exemple), elles permettent le passage du courant sous forme de pulses de quelques millisecondes. Elles appliquent également la pression uniaxiale



lors du frittage. Le frittage de la poudre se fait donc sous pression par effet Joule, au moyen du chauffage de la matrice.

Du fait de son fonctionnement, il est nécessaire que les différents éléments du SPS soient conducteurs [184]. Sur l'appareil du laboratoire (comme dans la majorité des cas), la matrice et ses pistons sont en graphite. Certaines études font état de l'utilisation de matrices fabriquées dans d'autres matériaux conducteurs résistants en température et en pression comme le carbure de tungstène par exemple [185–187].

Dans le cadre de cette étude, l'appareil de Spark Plasma Sintering utilisé est celui présent à l'IRCER. Il s'agit d'un appareil Dr. Sinter 825 Syntex Machine (Kawasaki, Japon), dont les caractéristiques données par le fournisseur sont indiquées ci-après (Tableau II-2). Il a été utilisé au cours de différentes études menées au laboratoire [28,31,33,188].

Tableau II-2. Caractéristiques techniques du SPS Dr. Syntex utilisé au cours de l'étude

<b>Sintering Machine</b>	Max. Pressure	250kN (25,500kgf)
	Min. Pressure	5kN (510kgf)
	Stroke	150mm
	Open Height	250mm
	Max. Sintering Temp	2500°C
	Pressure System	Hydraulic Control System with a Proportional Relief Valve
	SPS Electrode	With Special Sealed Water-Cooled System
	Water-Cooled Vacuum Chamber	Stainless Steel with Front Door, Vertical Cylinder, Bore 450mm Upper and Lower Split Water-Cooled Vacuum Chamber, Bore 450mm
<b>Sintering DC Pulse Generator</b>	Input Rating	AC200/220/400/440V - 3φ - 50/60Hz
	Max. Output	8,000A
	Pulse Control	ON/1~99digit OFF/1~9digit

Lors du frittage par Spark Plasma Sintering, différents mécanismes de densification peuvent prendre place en fonction de la température appliquée. Le mécanisme général de densification présenté en Figure II-16 est proposé par Fuji Electronics Industrial Co. [182]. Lors de l'application du courant sous forme de pulses de quelques millisecondes, les particules de poudres à densifier sont assimilées à une anode et une cathode. Sous pression, un plasma se forme : sous l'effet de la hausse de température, la couche supérieure des particules fond et des ponts de frittage se forment.

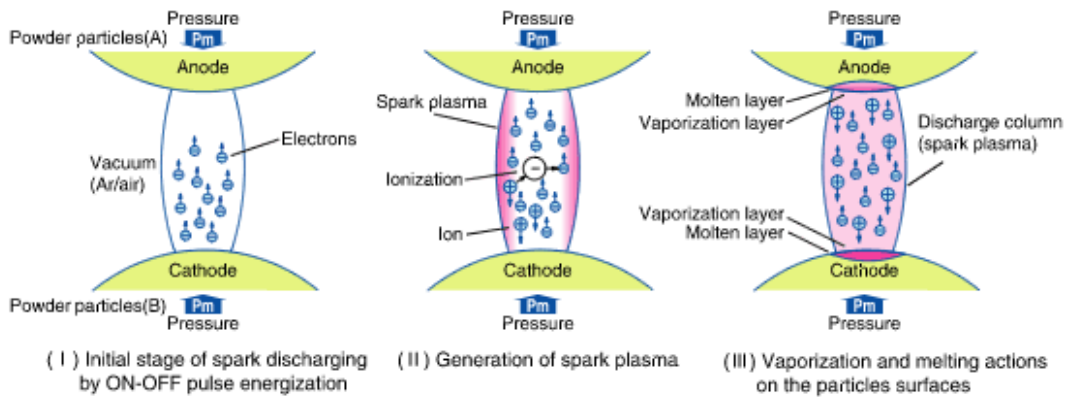


Figure II-16. Mécanismes de densification au cours du frittage SPS [182]

D'autres mécanismes ont été mis en évidence au travers de différents travaux [74,140,189–191]. Pour Yang *et al.* [192], la densification de l'échantillon d'alumine dépend de la température et peut être régie par différents mécanismes. Ceux-ci sont présentés en Figure II-17. La densification serait alors contrôlée par l'énergie de surface, puis par les défauts et enfin par le fluage à haute température. Ces trois régimes peuvent être observés quelle que soit la vitesse de montée en température, à partir de l'étude du taux de densification en fonction de la température.

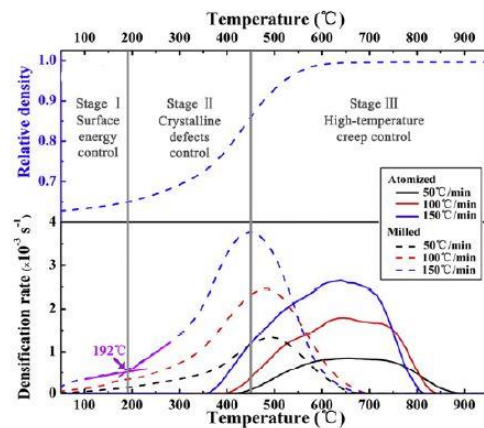


Figure II-17. Mécanismes de densification au cours du frittage SPS d'alumine [192]

### II.3.2.2. Suivi des paramètres de frittage

Au cours du traitement thermique par Spark Plasma Sintering, des variations de vitesse et de pression sont appliquées. Toutefois, les cycles d'application sont distincts permettant une certaine liberté sur les paramètres de frittage appliqués.

Ces deux paramètres de frittage principaux sont suivis au cours du traitement thermique :

- La température est régulée par thermocouple (dans la matrice, à proximité de l'échantillon) ou par pyromètre (par mesure de l'émissivité de la matrice, en surface). Les raisons du choix de l'un ou l'autre des appareils de mesures seront explicitées ultérieurement dans ce travail, au cours de la partie II.3.3.1, portant sur l'influence du cycle de température.
- La pression est appliquée par les pistons et mesurée par l'appareil. Il s'agit d'une pression uniaxiale. Celle-ci est régulée par un système pneumatique pouvant appliquer jusqu'à 250 kN.

Dans la pratique, du fait de la taille de la matrice (dans notre cas, 8 mm de diamètre) et du grade de graphite utilisé, nous sommes limités à 6,5 kN et la régulation de la pression reste difficile car très réduite vis-à-vis de la gamme de pression disponible sur l'appareil.

Lors du frittage SPS, l'avancement de la réaction est suivi à l'aide d'un paramètre appelé déplacement. Il correspond à la variation de l'épaisseur de l'échantillon, via la mesure de la distance entre les pistons. Sous l'effet de la pression et de la hausse de la température, le matériau à fritter subit des modifications de dimensions : les pistons disposés de part et d'autre de la matrice se déplacent en fonction de ces variations et leur déplacement (c'est-à-dire la variation de distance entre les deux pistons, exprimée en millimètre) est mesuré par l'appareil. Celui-ci permet notamment le suivi du frittage et nous donne des informations quant aux dimensions finales de l'échantillon produit.

### II.3.2.3. Avantages et limites

La littérature met à jour l'utilisation du frittage par Spark Plasma Sintering comme une méthode efficace lors de l'obtention de céramiques transparentes. Elle utilise notamment l'application d'une pression au cours du frittage (réduisant la porosité résiduelle) et des rampes élevées (grâce au courant pulsé). Les temps de frittage sont courts et la croissance des grains est limitée en comparaison à d'autres méthodes de frittage sous charge plus lentes.

Toutefois, certaines limites ont été mises en évidence au travers de nombreuses études portant sur le frittage par Spark Plasma Sintering de céramiques. Elles montrent des difficultés de contrôle de la température ou de la pression lors du cycle thermique [193], la présence de disparité de densification par la formation de ponts de conduction au sein de la poudre frittée [54] ou encore une pollution au carbone [28] due ou à l'utilisation d'une matrice graphite.

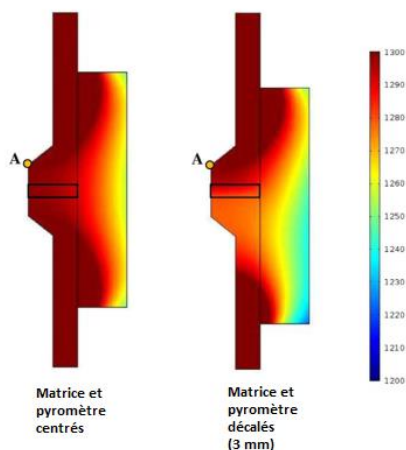


Figure II-18. Modélisation numérique des variations de température dans une matrice SPS lors du frittage dans différentes conditions [193]

L'étude de la répartition de chaleur et de pression lors d'un frittage SPS est faite grâce à la simulation : celle-ci permet de modéliser les flux au cœur de la matrice au cours du frittage et ainsi d'estimer les paramètres expérimentaux principaux. La Figure II-18 met en évidence la variation de température lors du traitement thermique lorsque le pyromètre et la matrice contenant l'échantillon sont parfaitement centrés ou décalés de 3 mm : certaines variations de traitement thermique sont donc uniquement dues à l'expérimentateur. En effet, alors que la chaleur est répartie uniformément dans le premier cas, le décalage entre la matrice et l'appareil de mesure induit une grande différence de flux de chaleur [193].

La contamination carbone des échantillons produits par frittage SPS est mentionnée dans différentes études. Elle est principalement due à l'environnement de frittage : dans la majorité des cas, celui-ci a lieu en atmosphère réductrice dans une matrice en graphite chemisée avec du papier carbone (ou Papyex®). La diffusion du carbone est alors possible dans l'échantillon et une atmosphère contenant du CO ou du CO<sub>2</sub> résiduels peut prendre place au sein de la chambre [28].

La pollution carbone (qui reste aujourd'hui la plus grande limite à l'obtention de céramiques transparentes) est au cœur de différents travaux [28]. L'objectif de cette thèse étant l'obtention de

céramiques transparentes par frittage SPS, la pollution par le carbone des échantillons reste l'une des causes majeures de diminution de la transmission. Il est donc nécessaire pour la suite de l'étude de comprendre ce phénomène et de déterminer des solutions afin de le limiter. A ce jour, différentes solutions sont proposées dans la littérature afin de limiter la pollution carbone des céramiques. Elles se déclinent en plusieurs catégories, différenciées par leur intervention :

- Elles peuvent être préalables au frittage SPS, c'est-à-dire découler de la préparation de la poudre par l'ajout d'un ajout de frittage [194] ou par un traitement de la poudre avant le frittage [90,173],
- Elles peuvent dépendre du cycle de frittage SPS appliqué, notamment de l'application de la pression ou le cycle de montée en température [89,195] mais aussi par la préparation de la matrice avec la présence d'une barrière de diffusion [31],
- Elles peuvent être consécutives au frittage sous courant pulsé, par l'application d'un traitement thermique post-SPS (appelé post-traitement) par exemple [90,173].

Dans un premier temps, la détermination du protocole de frittage par SPS est présentée. Une étude de l'amélioration de la transmittance des céramiques massives obtenues est ensuite développée.

### **II.3.3. Optimisation du frittage**

#### **II.3.3.1. Influence du cycle de température**

Sur l'appareil présent au laboratoire, deux méthodes de suivi de la température peuvent être utilisées en fonction de la gamme des températures atteintes lors du frittage. Lorsque la température maximale atteinte pendant le frittage est inférieure à 1100°C, un suivi de température est possible par thermocouple. Celui-ci est placé dans la matrice, à proximité de l'échantillon, et permet de mesurer la température et de réguler le frittage. Au contraire, lorsque la température maximale atteinte pendant le frittage est supérieure à 1100°C, un suivi de température est possible par pyromètre. Cette méthode de régulation du frittage est basée sur la mesure de l'émissivité de la matrice lors du frittage. Elle correspond au transfert radiatif émis d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à une température donnée.

*Remarque : des thermocouples avec des gammes de mesures de température plus grandes (au-delà de 1100°C) sont également disponibles dans le commerce. Toutefois, leur prix est nettement plus élevé.*

### II.3.3.1.1. Influence de la température

Précédemment, nous avons pu mettre en évidence l'obtention de la phase à relativement basse température, sans application de pression. En effet, l'utilisation du SPS qui permet l'application d'une température et d'une pression conjointe entraîne généralement une diminution des températures de frittage par rapport au frittage naturel de la même phase. Nous avons ici comparé plusieurs températures de frittage pour un cycle SPS identique : tous les autres paramètres ont été fixés comme indiqué en Figure II-19. Une pression de 100 MPa est appliquée en 5 min à 450°C et le mélange de poudres utilisé a été préparé à partir d'oxydes micrométriques.

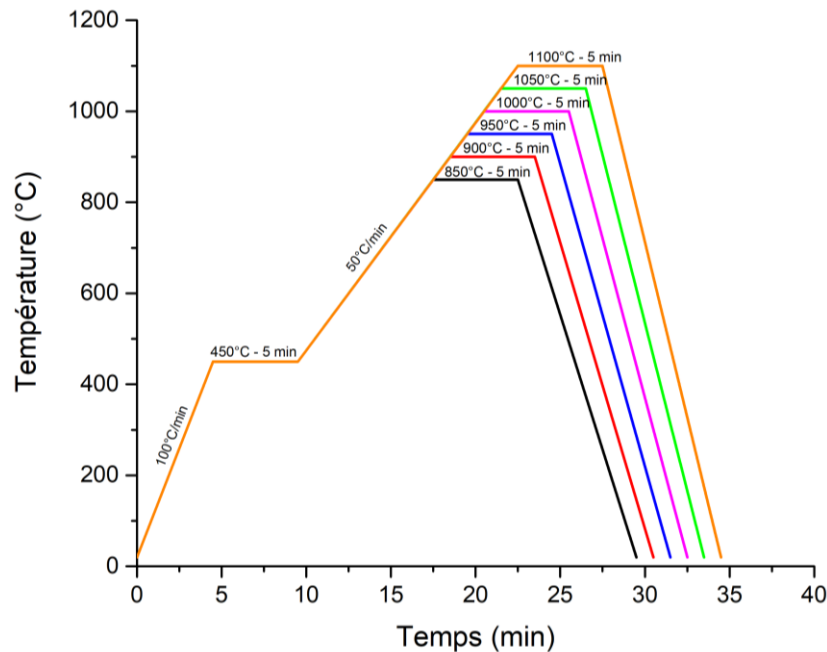


Figure II-19. Cycles thermiques SPS pour différentes températures maximales (en noir 850°C, en rouge 900°C, en bleu 950°C, en magenta 1000°C, en vert 1050°C et en orange 1100°C)

La Figure II-20 présente les diffractogrammes des échantillons obtenus lors des cycles thermiques évoqués. Dans un premier temps, nous pouvons noter la présence de la phase spinelle  $ZnGa_2O_4$  monophasée, quelle que soit la température maximale appliquée : il n'y a donc pas de décomposition de la phase en température lors du frittage sous charge jusqu'à 1100°C. Toutefois, nous pouvons également mettre en évidence une croissance des cristallites : le diffractogramme réalisé sur l'échantillon traité à 850°C présente des pics beaucoup plus larges que celui traité à 1100°C. Cette évolution est progressive à mesure que la température du palier est augmentée. En augmentant la température du traitement thermique, la largeur à mi-hauteur diminue donc et la taille des cristallites est accrue (loi de Debye-Scherrer) par l'augmentation de la température du palier, due à la coalescence des grains qui prend place lors du frittage.

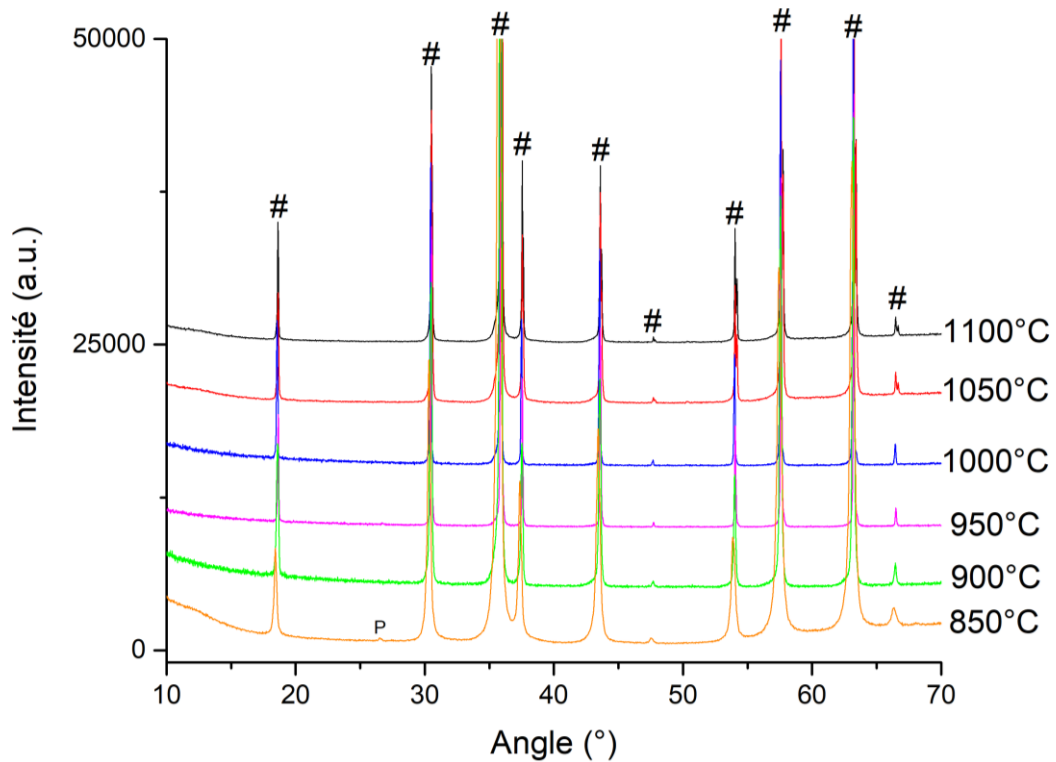


Figure II-20. Diffractogrammes de céramiques massives  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (#, ICDD 00-038-1240) obtenues par SPS avec un même cycle de frittage selon la température maximale atteinte pour le palier en température (en noir 1100°C, en rouge 1050°C, en bleu 1000°C, en magenta 950°C, en vert 900°C et en orange 850°C) (P, pic relatif au Papyex, utilisé pour chemiser la matrice SPS lors du frittage)

La compacité des échantillons obtenus a été mesurée par poussée d'Archimède et a pu être comparée à une densité théorique de  $6,2 \text{ g.cm}^{-3}$  [25]. Les résultats obtenus par cette mesure sont présentés dans le Tableau II-3. A partir des mesures de masses des échantillons dans l'air et dans l'éthanol absolu, la masse volumique de l'échantillon est calculée avec  $\mu_{\text{échantillon}}$  la masse volumique de l'échantillon,  $m_{\text{air}}$  la masse de l'échantillon dans l'air,  $m_{\text{éthanol absolu}}$  la masse de l'échantillon dans l'éthanol absolu et  $\mu_{\text{éthanol absolu}}$  la masse volumique de l'éthanol absolu à la température de mesure.

$$\mu_{\text{échantillon}} = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{éthanol absolu}}} * \mu_{\text{éthanol absolu}} \quad (\text{Équation II-2})$$

Tableau II-3. Compacité des céramiques obtenues par SPS en fonction de la température maximale atteinte

Température maximale de frittage	$m_{\text{air}}$ (g)	$m_{\text{éthanol}}$ (g)	$T_{\text{éthanol absolu}}$ (°C)	Densité ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Compacité
850°C	0,4504	0,3861	16,0	5,55	89,6%
900°C	0,5331	0,4640	18,0	6,10	98,4%
950°C	0,5761	0,5008	18,0	6,05	97,6%
1000°C	0,5499	0,4784	18,0	6,08	98,1%
1050°C	0,5106	0,4438	18,0	6,05	97,1%
1100°C	0,4878	0,4237	18,0	6,02	97,5%

Visuellement, les échantillons obtenus sont différents, en fonction de la température appliquée. Ils sont présentés en Figure II-21. Lors du frittage à 850°C, l'échantillon obtenu est monophasé (pas de phases secondaires détectées en DRX (Figure II-20), seul un pic dû au Papyx reste visible autour de 28°) mais est opaque et de couleur grise. Cela pourrait être dû à une densification insuffisante : en effet, lors de l'essai, le déplacement mesuré par le SPS n'est pas stable lors de la fin du palier à 850°C. De plus, la compacité mesurée par poussée d'Archimède et présentée dans le Tableau II-3 ne dépasse pas 90% : la céramique obtenue ne peut donc pas être transparente (la densité nécessaire est proche de 98%). Il semble donc que cette température soit insuffisante pour obtenir des céramiques transparentes en sortie de SPS.

A 900°C, 950°C et 1000°C, les céramiques obtenues sont transparentes mais restent très fortement polluées par le carbone. De plus, un halo central prononcé est visible sur la céramique frittée à 1000°C pendant 5 minutes. Pour ce qui concerne la compacité, ces trois échantillons sont relativement semblables (les trois valeurs sont autour de 98 %).

*Remarque : le halo observé sera évoqué plus en détail ultérieurement (cf. page 112)*

Enfin, les échantillons frittés à 1050°C et 1100°C sont quant à eux complètement opaques et noirs, la pollution carbone y est particulièrement présente. De plus, leur compacité est légèrement inférieure à celle mesurée sur les échantillons densifiés entre 900°C et 1000°C. Il semble donc que ces températures soient trop élevées pour densifier au mieux des céramiques  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  transparentes : la coalescence des grains et de la porosité résiduelle y sont fortes.

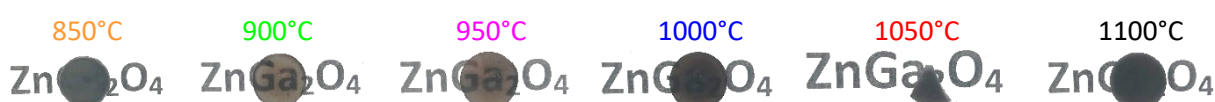


Figure II-21. Photographies des échantillons obtenus en fonction de la température maximale de frittage (épaisseur 1 mm, diamètre 8 mm)

Ces observations sont corroborées par les mesures de transmittance présentées en Figure II-22. Celles-ci ont été réalisées à partir d'un spectrophotomètre UV-Visible Varian Cary 5000.

*Remarque : Du fait de sa forte opacité (due au frittage non terminé et à sa densité inférieure à 90%), la transmittance de l'échantillon traité à 850°C maximum n'est pas montrée ici (0%). De plus, avant la*

mesure de transmittance, les céramiques obtenues par SPS sont polies miroir avec deux faces parallèles à l'aide de papiers SiC et de suspensions diamantées.

Les transmittances mesurées sont cohérentes avec les observations faites précédemment : les céramiques traitées entre 900°C et 1000°C présentent les transmittances les plus élevées (entre 30 et 45% dans le proche infra-rouge), tandis que les échantillons traités au-delà de 1050°C ne dépassent pas les 10% de transmittance, en plus d'une opacité complète dans le domaine visible (jusqu'à 1 µm environ). De plus, pour des frittages à une température maximale comprise entre 900°C et 1000°C, une bande d'absorption est légèrement visible autour de 3 µm. Celle-ci est assimilée à la bande d'absorption des groupements hydroxyles.

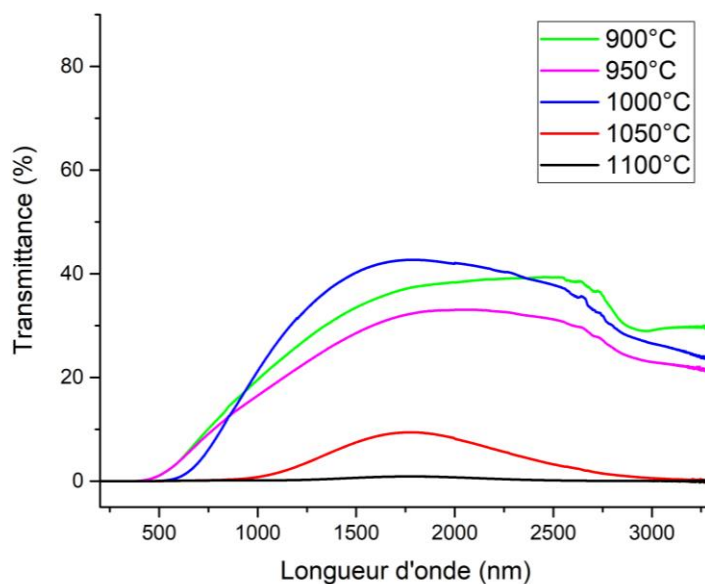


Figure II-22. Transmittances des céramiques (1 mm) obtenues par SPS selon la température maximale de frittage appliquée (en vert 900°C, en magenta 950°C, en bleu 1000°C, en rouge 1050°C, en noir 1100°C)

La température de frittage de l'échantillon ne doit pas ou peu dépasser 1000°C. Dans la suite de ce travail, les céramiques seront donc traitées thermiquement par SPS afin que la température de frittage soit comprise entre 900°C et 1000°C.

#### II.3.3.1.2. Influence du palier en température

Dans un second temps, le temps de palier auquel les échantillons sont traités au cours du frittage SPS est étudié. Il s'agit ici de déterminer une durée jugée optimale afin d'obtenir la phase spinelle  $ZnGa_2O_4$  monophasée et une transparence accrue. L'attrait principal du SPS par rapport aux autres techniques de frittage sous charge reste la rapidité évidente de la manipulation : en utilisant du courant pulsé, les temps d'essais sont de l'ordre de quelques dizaines de minutes (variable en fonction de la montée en température et des éventuels paliers appliqués) tandis qu'avec l'utilisation du HP ou HIP, un essai similaire à ceux réalisés au cours de ce travail peut prendre jusqu'à plusieurs heures. Le temps de palier est limité à 45 minutes, afin de réaliser des essais relativement courts (au maximum 1 h de temps total de manipulation) et donc de conserver cet intérêt majeur. Les durées de paliers sélectionnées sont 0, 5, 15, 30 ou 45 minutes.



Les autres paramètres de frittage ont été fixés, comme cela a pu être le cas lors de l'étude de la température maximale. Sur un mélange nanométrique, les montées en température sont identiques (50°C/min, jusqu'à 1000°C) et la pression appliquée reste de 100 MPa pour ces cinq essais. Pour chacun des échantillons présentés ici, le déplacement mesuré par le SPS est stable avant d'atteindre le « palier » en température. Lors de l'application des paliers les plus longs (à partir de 15 min), une diminution du déplacement est notée. Celle-ci pourrait correspondre à la dilatation en température de la matrice en graphite ou à une possible décomposition de la phase spinelle.

Les diffractogrammes des échantillons obtenus pour ces différents temps de palier sont présentés en Figure II-23. Ils mettent en évidence la présence du spinelle  $ZnGa_2O_4$  (# fiche ICDD n°00-038-1240), quel que soit le temps de palier considéré. Dans le cas des paliers de 0, 5, 15 et 45 minutes, cette phase est la seule présente.

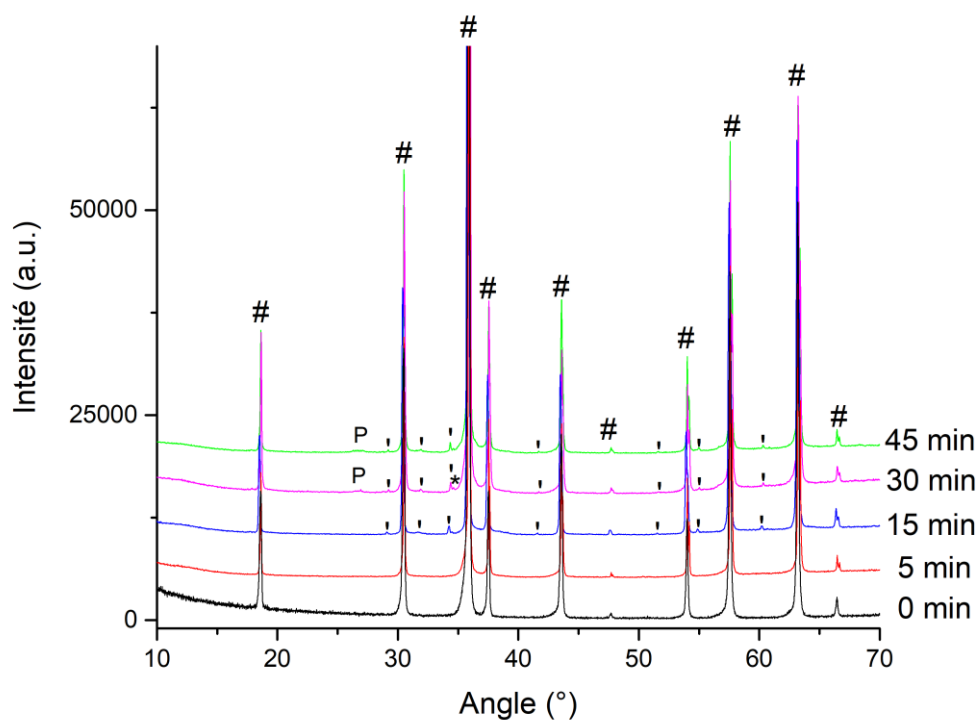


Figure II-23. Diffractogrammes des céramiques obtenues par SPS selon le temps de palier appliqué en température

(en noir 0 min, en rouge 5 min, en bleu 15 min, en magenta 30 min, en vert 45 min)

(#  $ZnGa_2O_4$  ICDD 00-038-1240 ; ' pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu ; \* ZnO ICDD 00-036-1451)

Au contraire, sur le diffractogramme de l'échantillon ayant subi un palier de 30 minutes, la présence de pics secondaires (non issus de la phase principale  $ZnGa_2O_4$ ) est visible et est repérée (\* ZnO ICDD 00-036-1451). La possibilité d'une décomposition de la phase est envisagée. Toutefois, dans ce cas, la décomposition serait également visible pour l'échantillon à 45 minutes. Or ce n'est pas le cas : la présence de phases secondaires est donc attribuée à une formation incomplète de la phase lors du frittage.

Il semble donc ici que la durée d'un palier n'ait pas ou peu d'influence sur la formation de la phase spinelle. Toutefois, lors de l'augmentation de la durée du palier, la largeur à mi-hauteur des pics diminue. En effet, sur le diffractogramme correspondant à un palier de 45 minutes, les pics sont beaucoup plus fins que sur le diffractogramme d'un échantillon similaire réalisé sans palier en

température (i.e. un palier de 0 minute). Un grossissement des grains est donc supposé (la taille des cristallites est liée à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction par la loi de Debye-Scherrer).

Un palier en température plus long signifie également une pollution carbone accrue, du fait de l'environnement de frittage [196]. Ce phénomène est visible dès la sortie du frittage, comme le montre la Figure II-24 (b). L'échantillon fritté sans palier (0 min) est transparent et peu pollué au carbone : le texte est visible au travers de la pastille. Au contraire, dès que le temps de palier est augmenté, la pollution carbone semble plus importante. Pour des paliers plus longs (> 5 min), les céramiques sont noires et translucides voire opaques.

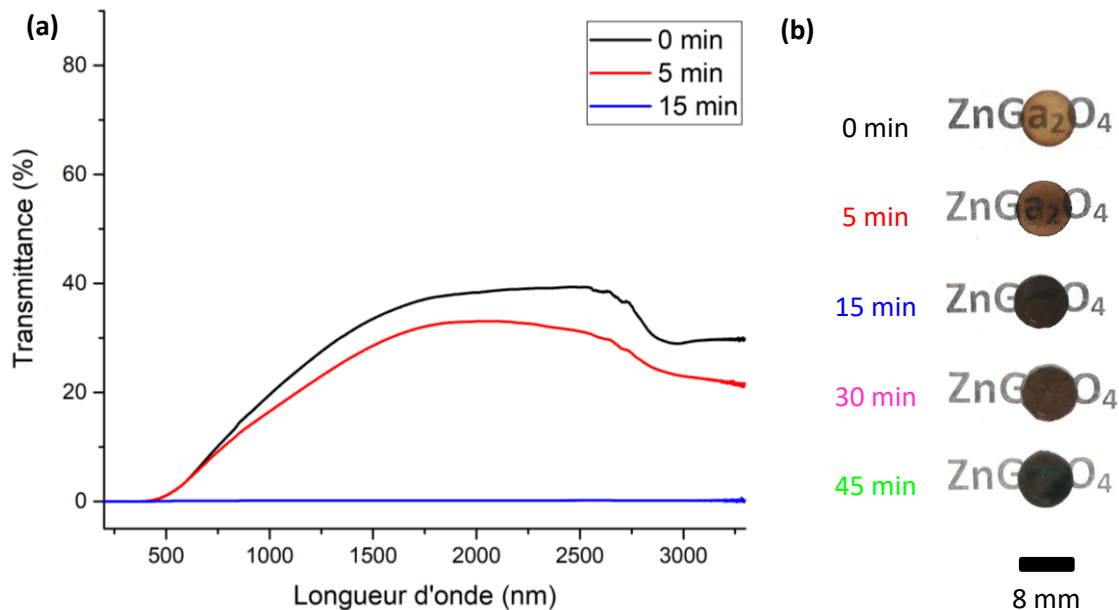


Figure II-24. (a) Transmittances des céramiques (1 mm) obtenues par SPS selon le temps de palier en température (en noir 0 min, en rouge 5 min, en bleu 15 min) et (b) Photographies des échantillons associés

Ces différentes caractérisations nous permettent donc de considérer un frittage SPS sans palier comme optimal. Il nous permet d'atteindre la phase monophasée et d'assurer ainsi la transparence, tout en limitant la pollution carbone, ainsi que la croissance et la coalescence des grains.

### II.3.3.1.3. Influence de la vitesse de montée en température

Lors de la montée en température nécessaire pour le frittage de l'échantillon, la rampe peut être choisie. L'usage d'un courant pulsé pour conduire au frittage permet une grande variation de montée en température (de 1°C/min à 600°C/min pour l'appareil utilisé), avec des variations importantes dans des temps courts d'adaptation.

Dans la littérature, différents protocoles permettent d'obtenir des céramiques spinelles MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> transparentes par SPS. Plusieurs cycles de température sont envisagés pour déterminer le plus adapté à l'obtention d'une céramique ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> transparente.

Il s'agit :

- d'appliquer une pente unique de montée en température entre 450°C et la température maximale. Dans la littérature, deux voies principales se dégagent aujourd'hui : certains auteurs limitent fortement la vitesse de montée en température afin de limiter au maximum la

diffusion d'espèces dans l'échantillon au cours du frittage [172,197] ; au contraire, d'autres études font part de l'utilisation de vitesses de frittage très élevées dans le but de diminuer la coalescence des grains qui peut prendre part lors d'un traitement thermique long [80,198,199].

- de faire varier la montée en température à partir d'une température donnée notée  $T_p$ . L'influence directe de la variation de montée en température sur la transmittance des céramiques en sortie de SPS a été étudiée sur des spinelles  $MgAl_2O_4$  par Talimian *et al.* [200]. Pour un cycle de montée en température,  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  puis  $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$  sont appliquées, la variation prenant place à des températures différentes (entre  $1100^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ ) pour une température maximale de  $1250^\circ\text{C}$ .

Les différents cycles de montée en température sous vide ( $10^{-2}$  Pa) sont comparés grâce à l'évaluation de la formation de la phase mais également vis-à-vis de la transmission des échantillons obtenus.

Dans un premier temps, il est important de déterminer la température de changement de pente, dans le cas où une pente double est appliquée. Lors d'essais préliminaires, il est noté la densification de l'échantillon entre  $800^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$ , alors qu'une pente unique est appliquée. Cette plage correspond au frittage du spinelle et le changement de montée en température est évalué entre ces deux températures, pour un protocole proche de celui développé par Talimian *et al.* [200]. Les deux cycles de températures appliqués sont présentés en Figure II-25. La montée y est modifiée de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  à  $800^\circ\text{C}$  ou  $950^\circ\text{C}$  (soit au cours du frittage pour  $800^\circ\text{C}$  et après le frittage pour  $950^\circ\text{C}$ ). Ces deux températures de changement de pente ont été choisies à l'issue de quelques essais préalables.

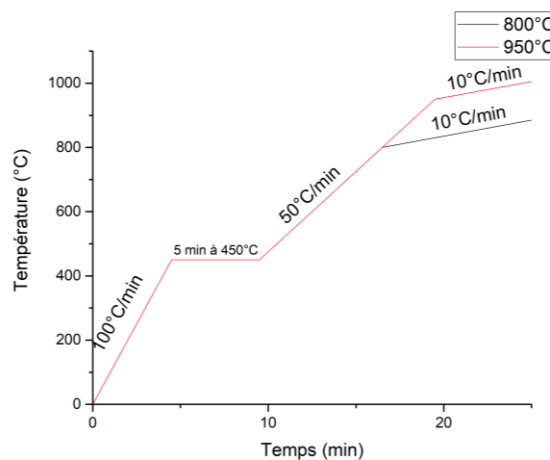


Figure II-25. Cycles SPS appliqués pour évaluer l'influence d'un changement de vitesse

**Remarque :** dans les deux cas, la température maximale est réglée à  $1100^\circ\text{C}$  mais le frittage est arrêté lors de la stabilisation du déplacement, soit vers  $960^\circ\text{C}$  environ. La Figure II-25 est limitée aux 30 premières minutes du cycle.

La Figure II-26 présente les diffractogrammes et les courbes de transmittance (entre 200 et 3300 nm) mesurés sur les céramiques obtenues en sortie de SPS.

Sur les diffractogrammes, la présence de phases secondaires est visible pour l'échantillon dont la montée en température est modifiée à 800°C (ZnO indiquée par « \* » pour ICDD 00-036-1451). Leur présence est faible et la céramique est translucide en sortie de SPS. Cette observation est confirmée par la mesure de la transmittance, présentée en Figure II-26 (b). Bien que moins élevée que pour un échantillon monophasé, la transmittance de cette céramique atteint 20 % au maximum, principalement dans le domaine visible. Dans le cas d'un changement de vitesse à 950°C, le maximum de transmittance est décalé vers le domaine infrarouge et est atteint à 1,2 µm environ. Dans le but de limiter le temps d'essai, le changement de pente lors de l'application de la température est donc réalisé à 950°C dans la suite de ce travail.

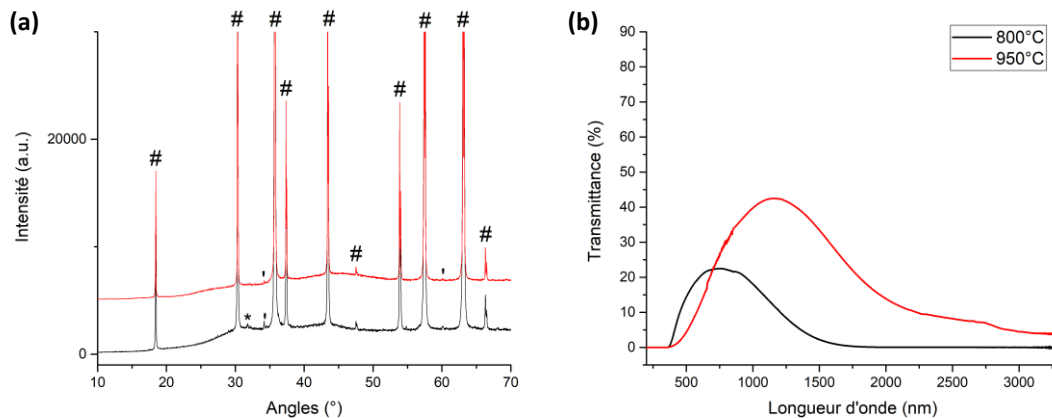


Figure II-26. (a) Diffractogrammes et (b) Transmittances des céramiques (1 mm) obtenues par SPS et polies miroir selon la température de changement de rampe lors de la montée en température (en noir variation à 800°C, en rouge à 950°C)

(#  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ICDD 00-038-1240 ; ' pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu ; \* ZnO ICDD 00-036-1451)

**Remarque :** La forme des courbes de transmittance observée en Figure II-26 (b) (gaussienne déformée) peut s'expliquer par le caractère semi-conducteur du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Ce phénomène a été mis en évidence par Galazka et al. [130] lors de l'étude de monocristaux de même composition et sera présenté ultérieurement (page 121).

Différents cycles de montée en température (rampe « unique » ou rampe « double ») sont par la suite étudiés, dans le but de déterminer celui qui permettra d'obtenir des céramiques de spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  les plus transparentes possible par SPS. Ces cycles sont présentés en Figure II-27. Notons « A » la vitesse de montée en température appliquée avant 950°C et « B » celle prenant place après 950°C.

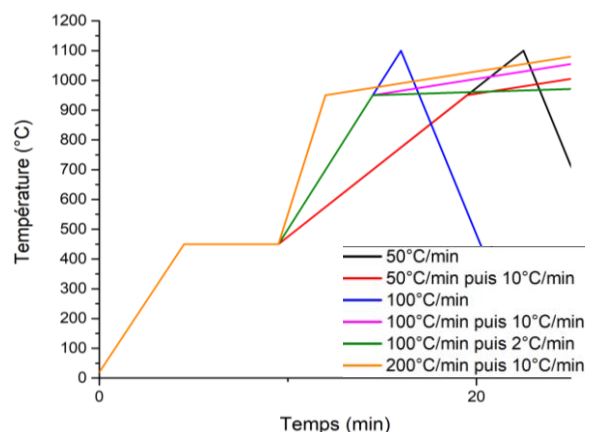


Figure II-27. Cycles SPS appliqués (en noir 50°C/min, en rouge 50°C/min puis 10°C/min, en bleu 100°C/min, en magenta 100°C/min puis 10°C/min, en vert 100°C/min puis 2°C/min, en orange 200°C/min puis 10°C/min)

La Figure II-28 présente les diffractogrammes des céramiques obtenues pour les différents cycles de montée en température : dans tous les cas, la phase obtenue est monophasée (« # »  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ICDD 00-038-1240 et « ' » pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu). Le cycle d'application de la température n'a pas d'influence sur la formation du spinelle en température. La diffraction des rayons X ne nous permet donc pas de conclure quant au cycle de montée en température à appliquer.

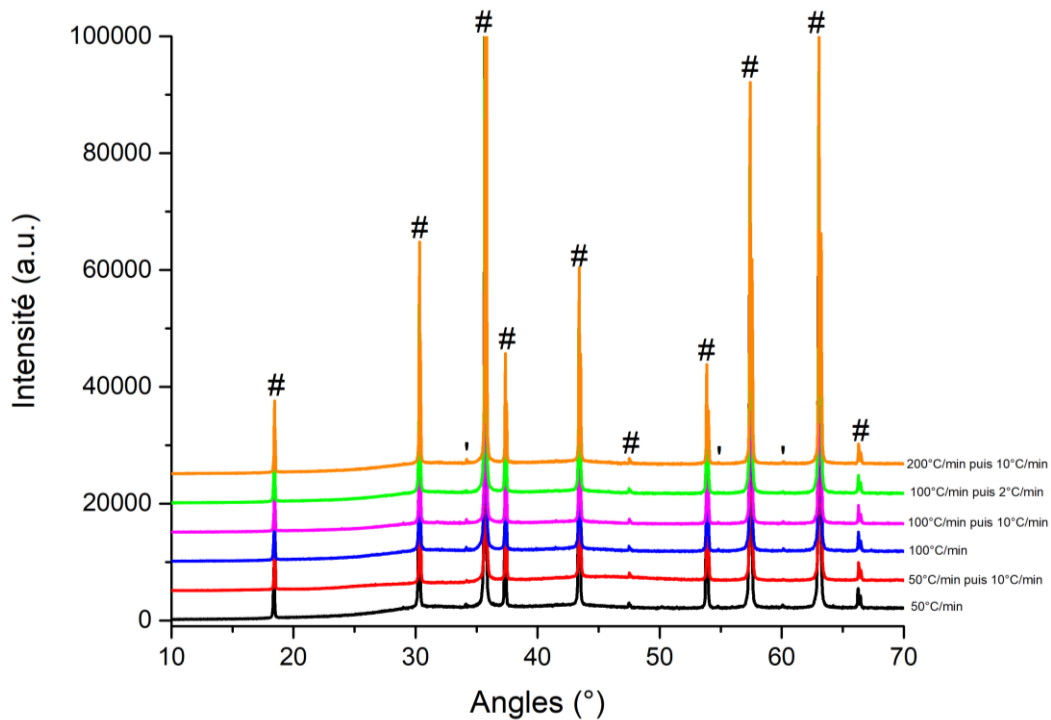


Figure II-28. Diffractogrammes selon le cycle de montée en température appliqué

Au contraire, la mesure de la transmittance des échantillons nous permet de montrer des différences de transmission de la lumière (Figure II-29 (a)) en fonction des cycles de température dès la sortie du SPS.

Dans le cas où la pente appliquée est une pente « unique », l'augmentation de la vitesse entraîne une diminution de la transmittance mesurée sur l'échantillon global. Celle-ci est observée dans le domaine visible dès la sortie du frittage et la présence d'un halo (cf. page 112) est largement visible sur les échantillons correspondants, présentés en Figure II-29 (b). Il est plus prononcé pour un échantillon fritté à 100°C/min qu'à 50°C/min. Ces observations sont similaires à celles réalisées précédemment sur le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  par Talimian *et al.* [200].

Lorsque la vitesse « A » est de 50°C/min, la différence de transmittance entre les deux cycles possibles est faible (une ou deux vitesses d'application de la température). Pour les longueurs d'onde inférieures à 1,25  $\mu\text{m}$ , les deux cycles donnent des résultats très similaires : ils sont considérés comme équivalents. Au-delà, l'échantillon fritté avec une pente unique, donne des résultats plus élevés, mais la gamme de transparence est équivalente : à 3,3  $\mu\text{m}$  les deux échantillons présentent des transmittances proches (respectivement 7% et 4% environ pour une ou deux vitesses de montée en température). Visuellement, sur les échantillons, la présence d'un halo central est notée. Celui-ci diminue avec

l'application de deux pentes de température : la céramique obtenue est plus homogène avec la rampe « double ».

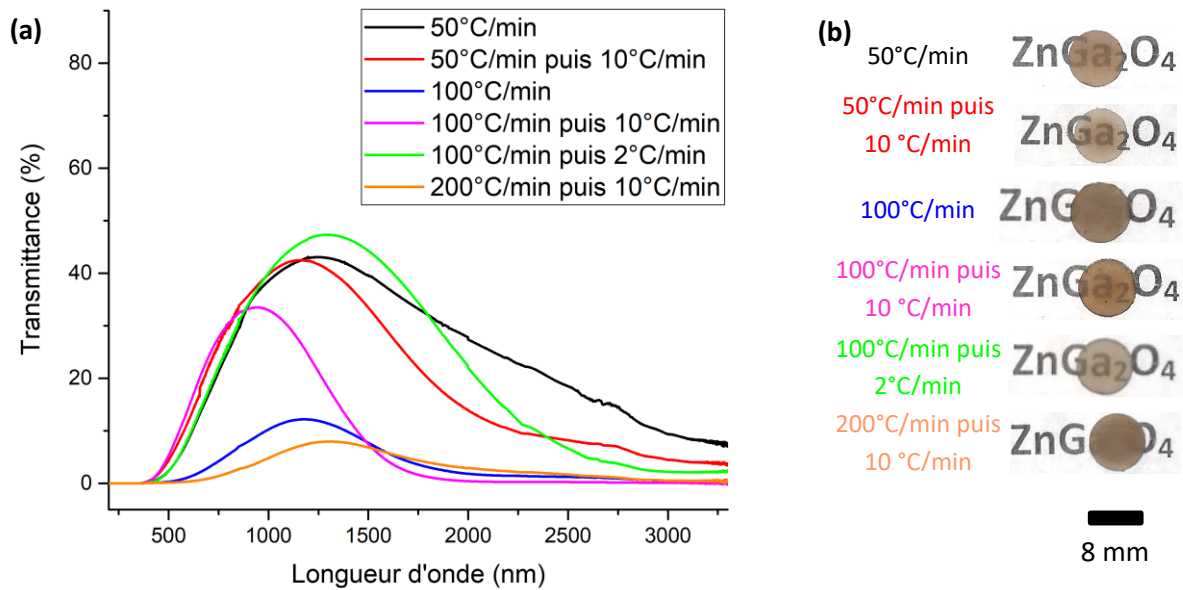


Figure II-29. (a) Transmittance des céramiques (1 mm) massives obtenues par SPS selon la montée en température appliquée (en noir 50°C/min, en rouge 50°C/min puis 10°C/min, en bleu 100°C/min, en magenta 100°C/min puis 10°C/min, en vert 100°C/min puis 2°C/min, en orange 200°C/min puis 10°C/min) et (b) Photographies des échantillons correspondants (1 mm)

Cette observation peut aussi être faite lors de l'application d'une vitesse « A » de 100°C/min. La transmittance est très largement augmentée par l'application d'une vitesse « B » à 950°C, à la fois par le début de la fenêtre de transmittance (qui passe de 500 nm à 380 nm aux courtes longueurs d'ondes avec l'application d'une seconde vitesse) mais aussi par la valeur de transmittance. Elle est de 12 % environ lors de l'application d'une vitesse unique, alors qu'elle est augmentée à 35% avec une vitesse « B » de 10°C/min et à près de 50% lorsque la vitesse « B » est diminuée à 2°C/min. La gamme de transparence est également augmentée par l'application d'une seconde vitesse très lente : la coupure intervient à 3 μm environ pour 2°C/min et à 1,8 μm lorsque la vitesse « B » est de 10°C/min. Les résultats observés ici sont similaires à ceux trouvés dans la littérature concernant d'autres céramiques transparentes (et a fortiori des spinelles  $MgAl_2O_4$ ) par SPS [89]. Lorsque la vitesse « B » diminue, la densification est facilitée et les porosités sont évacuées.

Enfin, lorsque la vitesse « A » est donnée de 200°C/min et la vitesse « B » de 10°C/min, l'échantillon obtenu présente un halo très prononcé : la transmittance mesurée est faible et ne dépasse pas 10% à 1,3 μm. La variation de la vitesse « B » lorsque la vitesse « A » est fixée à 200°C/min n'a pas été plus étudiée, les résultats de cet essai (pour « B » = 10°C/min) étant jugés insuffisants. La vitesse « A » est trop importante et ne permet pas la diminution des défauts : en diminuant le temps de traitement thermique, les défauts sont fixés dans la céramique.

Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre rapidité et temps de frittage nécessaire. La montée en température avec le cycle « 100°C/min puis 2°C/min » est considérée comme optimale. La transmittance atteinte est importante et la plage de transparence observée en sortie de SPS est large.

De plus, la température maximale atteinte au cours du frittage est de l'ordre de 955°C et la durée du frittage est faible (de l'ordre d'une vingtaine de minutes), quelle que soit la « double rampe » choisie.

### II.3.3.2. Influence du cycle de pression

L'application de la pression est, avec l'utilisation du courant pulsé et le temps de frittage court, l'un des intérêts majeurs qui ont conduit à l'utilisation du frittage SPS pour l'obtention de céramiques transparentes. Comme évoqué précédemment, la présence de porosités entraîne un phénomène de diffusion au sein de l'échantillon. L'obtention de céramiques transparentes nécessite que leur présence soit limitée au maximum. La littérature met en lumière l'intérêt évident du frittage sous charge pour cela. Il s'agit de l'utilisation de différents appareils de frittage comme le Hot Pressing [189], le Hot Isostatic Pressing [169] ou encore le Spark Plasma Sintering.

Nous venons de déterminer le protocole de température optimal. La suite de ce chapitre sera consacrée à la détermination du cycle de pression. Les cycles d'application de la température et de la pression sont en effet totalement décorrélés, permettant une liberté importante vis-à-vis des paramètres de frittage. Dans un premier temps, l'influence de la pression maximale appliquée au cours du frittage est étudiée.

#### II.3.3.2.1. Influence de la valeur maximale de pression

Le frittage par Spark Plasma Sintering et son influence sur la porosité (et par conséquent sur la densité) des échantillons ont été largement étudiée dans la littérature [201–203]. Toutefois, certaines études mettent en évidence la variation de structure de certaines phases spinelles à température ambiante, lorsqu'ils sont soumis à une pression élevée. Ce phénomène a été étudié sur les spinelles directes  $ZnGa_2O_4$  et  $ZnAl_2O_4$  [204], ainsi que, plus récemment, sur le spinelle inverse  $Mg_2TiO_4$  [205].

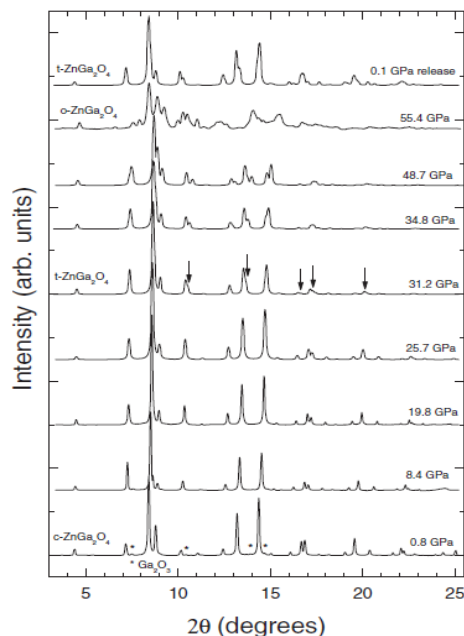


Figure II-30. Diffractogrammes in-situ des variations de phases de  $ZnGa_2O_4$  en fonction de la pression appliquée [206]

Une étude menée à la fin des années 2000 par Errandonea *et al.* [206] a permis de montrer le changement de structure du spinelle  $ZnGa_2O_4$  lorsque celui-ci est soumis à de fortes pressions. À l'aide de diffractogrammes réalisés in-situ, au cours de l'application de la pression, le changement de structure du spinelle vers une structure tétragonale (à 30 GPa environ) puis vers une structure orthorhombique au-dessus de 55 GPa est visible (Figure II-30). En réalité, au cours du frittage SPS, la pression appliquée ne dépassera pas 130 MPa (i.e. 0,13 GPa), du fait du faible diamètre des matrices et du grade de graphite utilisé. La phase spinelle  $ZnGa_2O_4$  ne se trouvera donc que sous forme cubique, puisque le premier polymorphe n'apparaît qu'au-dessus de 30 GPa.

Au cours de notre étude, nous avons eu l'occasion d'appliquer différentes valeurs de pressions lors des différents essais de frittage : 50 MPa, 80 MPa, 100 MPa et 120 MPa. Le graphite nous permet en effet d'appliquer une pression théorique pouvant aller jusqu'à 130 MPa avant rupture.

*Remarque :* Dans les faits, cette valeur de pression théorique est très rarement atteignable, tout en conservant un échantillon et une matrice intègres en fin de frittage.

*Remarque :* Comme pour l'étude de l'influence de la température, les paramètres de frittage autres qu'attendant à la pression sont pris identiques. Ainsi, la poudre utilisée a été obtenue à l'aide du protocole défini au début du chapitre et est prétraitée 2 h à 700°C sous air. La rampe de température est fixée à 50°C/min pendant tout le frittage, afin de limiter l'influence du changement de température au cours du cycle.

Tandis que les pressions les plus faibles (50 MPa, 80 MPa et 100 MPa) ont pu être appliquées à 450°C (sur un plateau de température de 5 min), ce n'est pas le cas de la pression la plus élevée. Dans ces conditions, la casse de la matrice est récurrente. Il est donc choisi d'appliquer les 120 MPa à haute température, proche de la température maximale, de façon à utiliser la résistance accrue du graphite en température. Ce choix a pour effet de décaler le déplacement dû à l'application de la pression et à la densification de l'échantillon en température. En sortie de SPS, l'échantillon obtenu est noir et très opaque : la présence de phases secondaires, en plus d'une pollution carbone accrue par une densification rapide, est envisagée.

La pression de 50 MPa reste faible vis-à-vis de la gamme de pression disponible pour l'appareil utilisé. Son application est difficilement régulée et l'échantillon obtenu en sortie de frittage est totalement opaque et d'aspect blanc. Nous pouvons ici supposer que la pression appliquée n'est pas suffisante (la densité mesurée par poussée d'Archimède est de 83,6%, confirmant ces suppositions).

Les pressions appliquées de 80 MPa et 100 MPa ont présenté des régulations en pression plus adaptées. Après frittage, les échantillons obtenus sont noirs et de transparence variable : lorsque la pression appliquée est de 80 MPa, l'échantillon obtenu est translucide et sa densité est de 97 % (par poussée d'Archimède) ; la transmittance semble s'améliorer lorsque la pression appliquée est plus élevée (densité de 99,3% par poussée d'Archimède). Outre la possible présence de phases secondaires, la diminution de la porosité en augmentant la pression en cours de frittage pourrait expliquer la différence visible de transparence entre les échantillons soumis à ces deux pressions.

Au cours du frittage, le déplacement des pistons nous renseigne sur la densification de l'échantillon. Les différentes pressions appliquées (échelonnées entre 50 et 120 MPa) ont conduit à l'obtention de trois comportements différents, dont le déplacement est présenté en Figure II-31 :

- Lors de l'application de la pression faible (50 MPa), un léger déplacement est mesuré par l'appareil. Sur les matrices de diamètre 8 mm utilisées, cette pression correspond à 2,5 kN et est donc difficilement applicable par le SPS. Plus que l'application d'une pression, il s'agit d'une mise en contact du montage. Le déplacement mesuré est donc faible (Figure II-31 (a)).
- Si la pression appliquée est la plus haute (120 MPa), les casses répétées des matrices à l'application de la pression nous obligent à exercer la charge à haute température. Aucun déplacement n'est donc visible sans pression et les déplacements relatifs à l'application de la charge et au frittage de la poudre sont conjoints (Figure II-31 (c)).



- Lorsque la pression appliquée est intermédiaire (80 ou 100 MPa), deux déplacements distincts sont observés. Le premier a lieu lors de l'application de la pression et correspond à la compaction de la poudre sous l'effet de la charge. Le second déplacement est quant à lui dû au frittage de l'échantillon (Figure II-31 (b)).

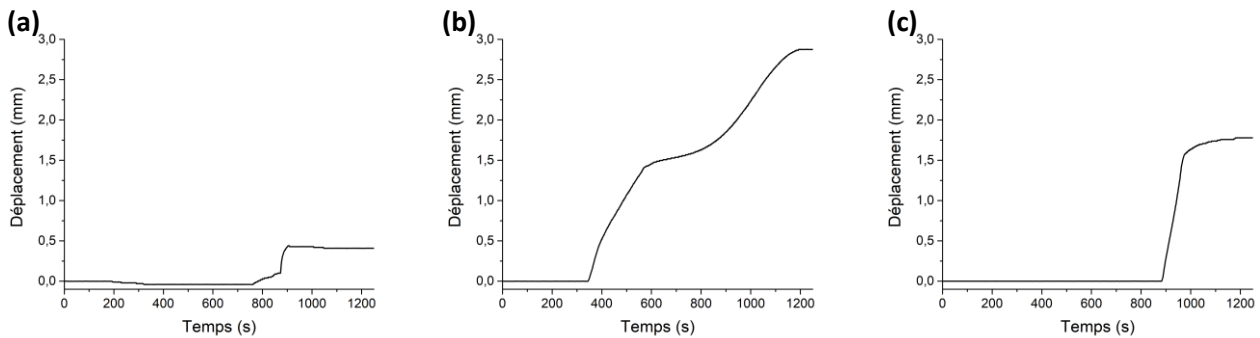


Figure II-31. Déplacements mesurés lors du frittage sous (a) 50 MPa, (b) 100 MPa ou (c) 120 MPa

Les observations en cours de frittage ainsi que celles sur les échantillons en sortie de SPS nous permettent d'estimer que la pression à appliquer doit être proche de la gamme 80-100 MPa. De plus, du fait du frittage « pseudo-réactif » utilisé ici (la très grande majorité de la phase étant formée lors du prétraitement à 700°C, laissant peu de précurseurs à réagir), la diffraction des rayons X nous permet d'obtenir une information essentielle vis-à-vis du choix de la pression à appliquer. Les diffractogrammes réalisés sur ces différents échantillons sont présentés en Figure II-32. Ils confirment les observations faites en cours de frittage et les suppositions réalisées en sortie de SPS compte-tenu de l'aspect visuel des pastilles.

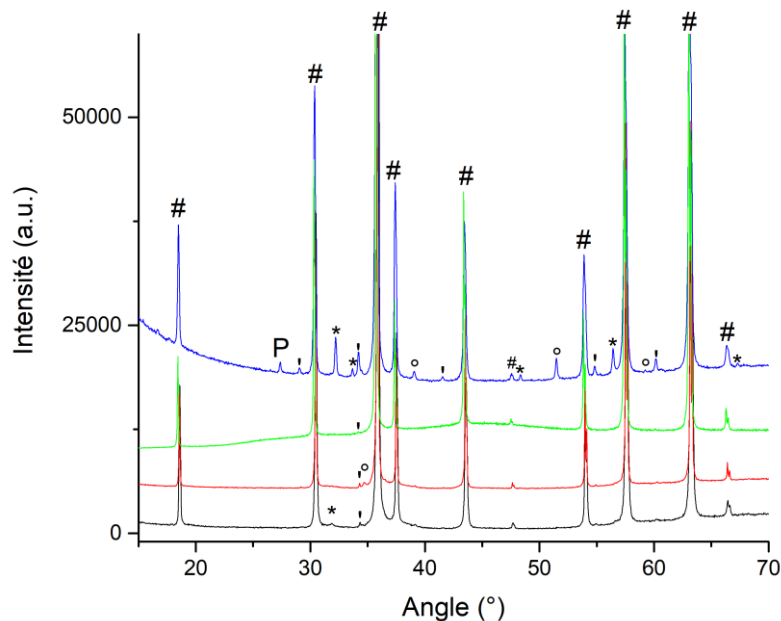


Figure II-32. Diffractogrammes des céramiques massives obtenues selon la pression appliquée en cours de frittage (50 MPa en noir, 80 MPa en rouge, 100 MPa en vert et 120 MPa à chaud en bleu)

(#  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ICDD 00-038-1240, ' pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu,

\*  $\text{ZnO}$  ICDD 00-036-1451 et °  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ICDD 00-043-1012)

A 50 MPa et 80 MPa de pression appliquée, les diffractogrammes révèlent la présence de phases secondaires (\* ZnO ICDD n° 00-036-1451 et ° Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ICDD n° 00-043-1012), contrairement à celui de l'échantillon fritté sous 100 MPa. De plus, le cycle permettant l'application de 120 MPa au cours du frittage induit, du fait du faible temps sous charge, la forte présence de pics de phases secondaires sur le diffractogramme réalisé. Ceux-ci peuvent également être indexés par les précurseurs.

La pression optimale à appliquer en cours de frittage est donc de 100 MPa. L'ensemble des essais SPS sont réalisés en appliquant cette valeur de pression.

### II.3.3.2.2. Influence du cycle d'application de la pression

Lors du frittage SPS, seule une pression de contact est nécessaire à l'application de champ électrique permettant le frittage de l'échantillon. Différentes études ont mis en évidence l'influence du cycle d'application de la pression sur la transparence de matériaux produits par SPS, notamment sur des céramiques spinelle telles que MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par exemple [78].

Dans le cadre de ce travail, trois applications de pressions ont été comparées : celle-ci peut se faire initialement (c'est-à-dire rapidement dès le début du frittage), à une température intermédiaire (avant le frittage sur un palier de température, ici 450°C) ou à haute température. Les cycles de pression sont présentés en Figure II-33 : les courbes noire, rouge et bleue sont les pressions respectivement appliquées à température ambiante, à 450°C et à haute température (à partir de 1000°C).

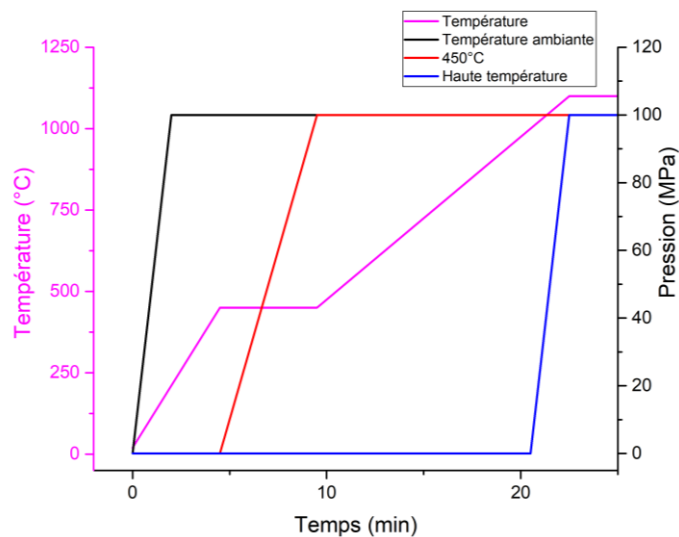


Figure II-33. Cycles SPS programmés selon le moment d'application de la pression (cycle de température identique)

Quel que soit le moment d'application de la pression, les céramiques obtenues sont monophasées. Les diffractogrammes (Figure II-34 (a)) présentent uniquement les pics de la phase attendue (# ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ICDD 00-038-1240, ' pics secondaires dus aux raies L<sub>α</sub> du W et K<sub>β</sub> du Cu). L'affinement des pics est également à noter, lorsque la pression est appliquée pour une durée plus longue. Ainsi, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de la céramique pressée à température ambiante sont plus fins que ceux de la céramique pressée à haute température. Le grossissement des grains est donc plus important.

La transmittance (présentée en Figure II-34 (b)) est également influencée par l'application de la pression au cours du frittage.

*Remarque :* les transmittances présentées ici ont été mesurées sur des échantillons traités après frittage SPS. Le post-traitement sera présenté ultérieurement dans ce chapitre.

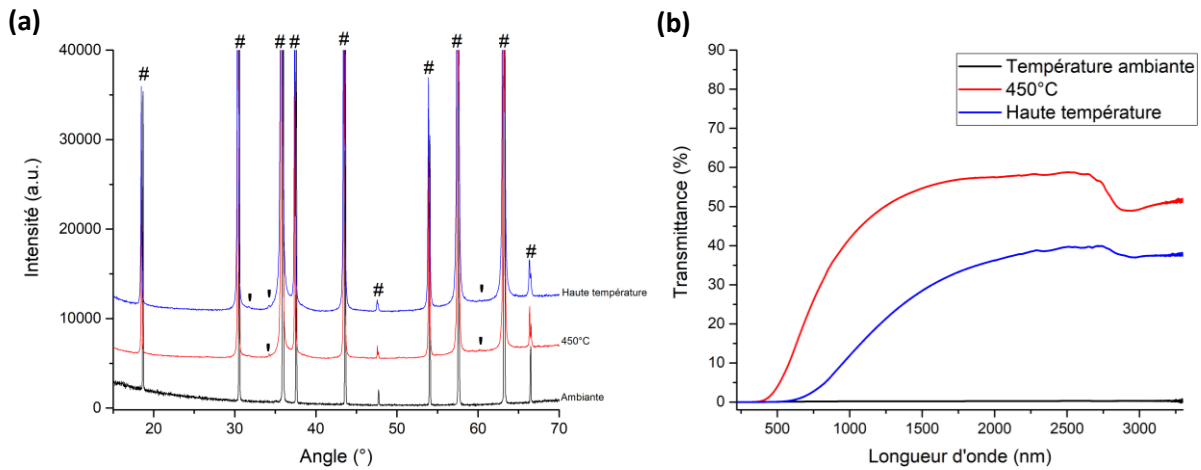


Figure II-34. (a) Diffractogrammes (# ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ICDD 00-038-1240 ; ' pics secondaires liés aux raies L<sub>α</sub> du W et K<sub>β</sub> du Cu) et (b) Transmittances (après post-traitement 800°C 4h sous air) de céramiques (1 mm) obtenues par SPS en fonction de la température d'application de la pression (en noir à température ambiante, en rouge à 450°C et en bleu à haute température)

La transmittance est diminuée lorsque l'application de la pression est faite à température ambiante : la pollution carbone est très présente et visible dès la sortie du SPS, l'échantillon est opaque. Lors de sa mesure de transmittance, celle-ci atteint au maximum 1% à 1,5 μm. Elle est beaucoup plus élevée dans le cas où la pression de frittage est appliquée à plus haute température : en effet, lors de l'application de la pression à 450°C, la transmittance de la céramique est de 60% contre 40% pour une application à haute température.

Ces observations sont confortées par les mesures de densité par poussée d'Archimède (Tableau II-4). La transmittance de la céramique pressée à température ambiante est très faible du fait d'une densité de 95%. La présence de porosités est attribuée à la montée rapide (et sans palier à 450°C) en température : les défauts initialement présents au sein de la céramique sont fixés par la rampe importante sous courant pulsé (100°C/min). La porosité reste très importante malgré l'application d'une pression de 100 MPa et la diffusion qui prend place lors du passage de la lumière explique la faible transmittance mesurée.

Lorsque la pression est appliquée à 450°C, la densité mesurée est plus élevée. Un palier est appliqué à cette température pour permettre l'application de la pression, permettant l'élimination d'une part importante de la porosité au sein de la céramique. La diffusion est donc moins importante lors du passage de la lumière. La transmittance mesurée est donc plus élevée (suivant la densité mesurée), ce qui explique les résultats obtenus en transmittance.

Dans le cas de l'application de la pression à haute température, sous l'effet de la chaleur, l'application de la pression permet l'échappement des gaz présents dans les pores. Une densité de l'ordre de 97,5% est observée. Celle-ci reste toutefois inférieure à celle observée à 450°C (soit avant le frittage du spinelle). Ce phénomène est attribué à la durée d'application de la pression, limitée du fait des températures d'application et de fin de frittage proches.

Tableau II-4. Densité des céramiques obtenues selon la température d'application de la pression au cours du cycle de frittage SPS

Température d'application de la pression	Température ambiante	450°C	Haute température
Densité	95,1%	98,8 %	97,5%

L'application de la pression à 450°C sur un palier de température permet donc d'allier la formation de la phase monophasée lors du frittage par SPS, une densité élevée lors de la mesure par poussée d'Archimède et une transmittance correcte des échantillons obtenus. Dans la suite de cette étude, la pression est donc appliquée sur un palier de température à 450°C en 5 min.

### II.3.4. Transmittance des céramiques massives ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Nous venons de mettre en évidence les différents paramètres de frittage SPS permettant d'obtenir des céramiques ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> monophasées. Toutefois, l'objectif étant d'obtenir des céramiques transparentes, leur transmittance est de première importance. Du fait même de son principe de fonctionnement, le Spark Plasma Sintering induit la pollution carbone des échantillons obtenus [28,195]. De plus, nous avons également pu observer une variation radiale de transparence entre le cœur et la périphérie de l'échantillon. Celle-ci, visible à l'œil, a pu être mise en évidence au travers de différentes caractérisations présentées ci-après.

#### II.3.4.1. Etude de la composante radiale

Au cours de ce travail, la présence d'un halo central a été évoquée. Celui-ci divise l'échantillon après frittage SPS en deux zones respectivement appelées couronne et centre. La couronne paraît plus transparente que le centre de l'échantillon et cette observation s'accroît après post-traitement. Afin de comprendre au mieux ce phénomène, plusieurs hypothèses sont évoquées (variation de porosité ou présence de chemins de conduction au cœur de l'échantillon).

*Remarque : selon le cycle de frittage SPS appliqué (pression et température), le halo a une intensité variable. Il est toutefois présent sur la majorité des échantillons produits au cours de cette étude. La céramique présentée dans la suite de ce paragraphe est relativement classique et a été obtenue à partir d'un mélange de précurseurs prétraité à 700°C 2h sous air selon le cycle optimisé.*

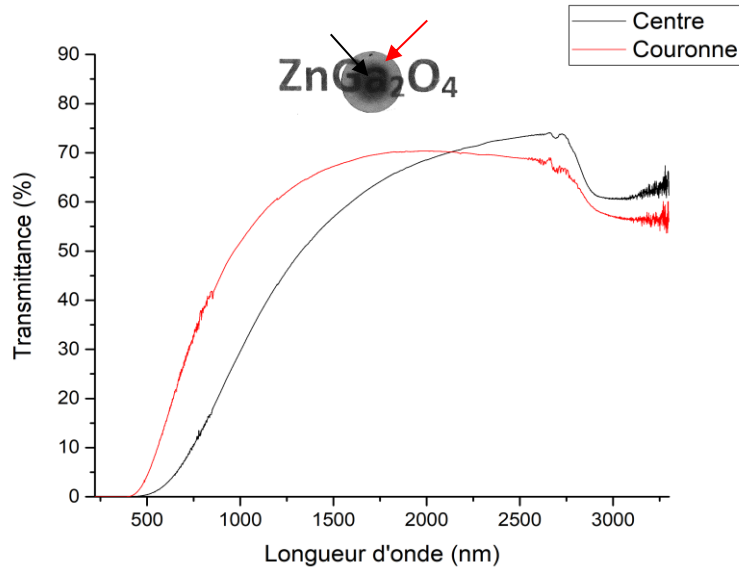


Figure II-35. Transmittance de la céramique (1 mm) obtenue après post-traitement selon l'emplacement de mesure (en noir le centre, en rouge la couronne, en insert photo de l'échantillon)

Dans un premier temps, afin de quantifier cette variation de transparence visible à l'œil, la transmittance des deux zones d'un même échantillon a été mesurée : elle est présentée en Figure II-35 et montre une amélioration nette de la transparence sur la couronne de l'échantillon dans le domaine visible. Dans le domaine infra-rouge (au-delà de  $2,0\ \mu\text{m}$ ), le centre présente une transmittance un peu plus élevée.

Par imagerie MEB, l'aspect des échantillons obtenus par SPS est observé et une image montrant les différences d'état de surface entre la couronne et le centre de l'échantillon après un traitement thermique de 6h à  $800^\circ\text{C}$  sous air est présentée en Figure II-36. Les deux zones (couronne et centre) sont mises en évidence.

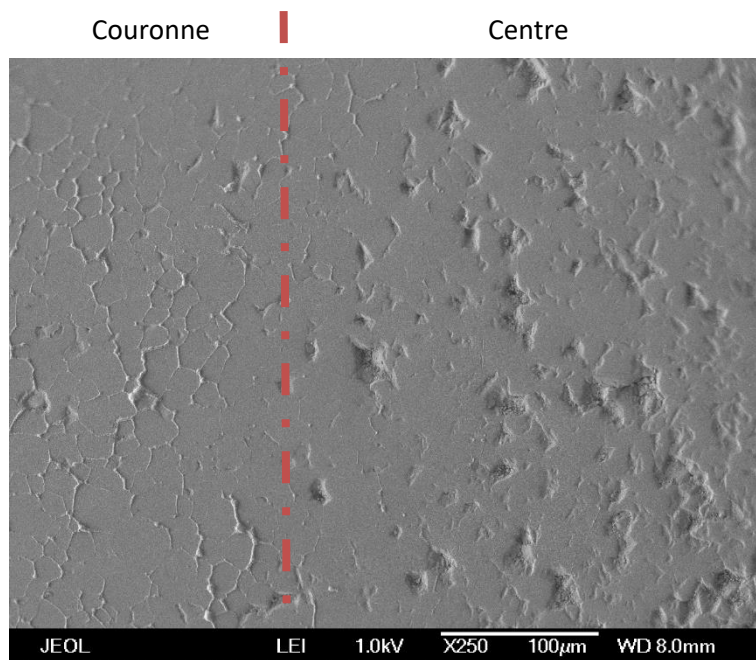


Figure II-36. Image MEB d'une céramique  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  obtenue par SPS après 6 heures à  $800^\circ\text{C}$  sous air

La disparité entre les états de surface (et donc entre les transmittances mesurées) entre ces deux zones est attribuée à une variation de frittage par SPS et à la présence de chemins de conduction accrue au centre de la céramique. Des observations similaires ont été réalisées récemment par Talimian *et al.* [200]. Ils associent la présence de ce halo central lors du frittage de spinelle  $MgAl_2O_4$  à la formation d'une zone chaude au centre de l'échantillon. Les températures accrues et les rampes rapides sont susceptibles d'entraîner une réaction avec la matrice graphite et ainsi de conduire à la concentration du carbone au sein de pores résiduels.

Lors des essais présentés ici, nous avons pu montrer les variations d'aspects des échantillons (notamment vis-à-vis de la composante radiale) en fonction de la matrice graphite utilisée. En effet, pour un même cycle de frittage (température et pression), les résultats obtenus sont variables (présence ou non d'un halo au centre de l'échantillon) selon la matrice graphite utilisée. Ce paramètre, difficilement contrôlable, sera donc limité au maximum par l'utilisation de matrices jugées « conformes ».

#### II.3.4.2. Limitation de la pollution carbone

La pollution carbone est la deuxième source principale de perte de transmission, après la porosité. Sa présence est due au frittage par SPS qui induit, sous courant pulsé, la migration du carbone de la matrice graphite vers l'échantillon. Comme cela a été évoqué précédemment, différentes solutions techniques peuvent être envisagées (utilisation d'ajouts de frittage à la composition [54,194,207], précompaction de la poudre avant frittage SPS [31] ou application d'un traitement thermique avant [90,208] ou après frittage SPS [80]).

##### II.3.4.2.1. *Préparation de l'échantillon fritté*

La préparation de la poudre avant le frittage SPS peut avoir un impact sur la pollution carbone présente dans les céramiques obtenues et par conséquent sur leur transmission [90,208]. Dans le cadre de ce travail et en accord avec ce qui a pu être observé dans la littérature, différents paramètres sont ici ajustés. Il s'agit, dans un premier temps, de connaître l'influence du pré-traitement sur la transmittance des céramiques densifiées par SPS puis de voir l'influence d'un pressage de la poudre avant SPS.

##### **II.3.4.2.1.1. Prétraitement de la poudre avant SPS**

Ainsi, Kim *et al.* [208] ont démontré l'influence du prétraitement de la poudre sur la transmission de l'échantillon en sortie du frittage SPS. Leur étude porte sur le spinelle  $MgAl_2O_4$  prétraité à 800°C, 1000°C ou 1100°C avant de suivre un cycle thermique de densification identique. Les mesures de transmission en ligne réalisées sur ces échantillons après polissage optique sont comparées à la mesure réalisée sur un échantillon préparé à partir de poudre non prétraitée (Figure II-37).

Des observations similaires ont été faites par Morita *et al.* [90] et par Pourshamsi *et al.* [173] sur le même spinelle. En Figure II-37 (b) et (c) sont présentées des photographies des échantillons réalisés au cours de l'étude de Morita *et al.*, montrant l'intérêt du prétraitement pour limiter la pollution carbone des échantillons. Elles mettent en évidence l'éclaircissement de l'échantillon obtenu par frittage SPS lorsque la poudre qui le compose a été prétraitée.

De plus, au cours de cette étude, le broyage de poudres est réalisé en milieu alcoolique. Il est donc nécessaire de faire évaporer les éventuels résidus d'éthanol. Un traitement en température est envisagé, avant le frittage SPS de densification. Différentes températures de prétraitements ont été testées, entre 500°C et 800°C. Elles ont mis en évidence la formation de la phase, précédemment observée sur cette gamme de température lors de l'analyse DRX in-situ (entre l'ambiante et 1000°C).

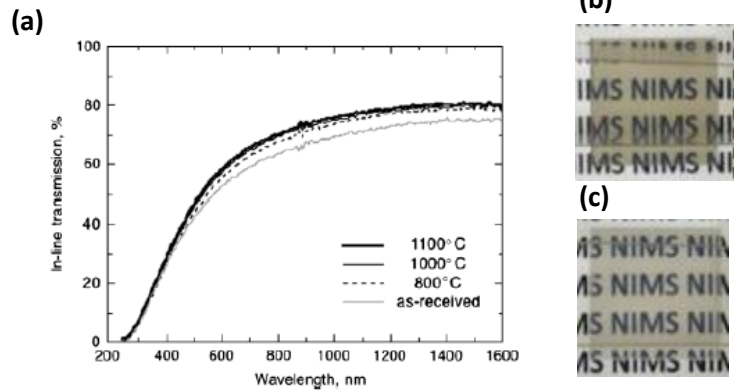


Figure II-37. (a) Transmission d'échantillons de  $MgAl_2O_4$  préparés par SPS après prétraitement de la poudre à différentes températures [208] et photographies des échantillons de  $MgAl_2O_4$  obtenus par SPS (b) sans prétraitement et (c) avec prétraitement de la poudre [90]

La Figure II-38 montre la formation de la phase spinelle qui prend place lors du pré-traitement. En effet, l'application d'un traitement thermique sur le mélange de précurseurs broyé 20 min avec les billes de diamètre 500  $\mu m$  puis 20 min avec les billes de diamètre 100  $\mu m$  montre la formation de la phase spinelle  $ZnGa_2O_4$  attendue, dès 500°C après un traitement thermique de 2h. Lors de l'augmentation de la température de pré-traitement, l'augmentation de l'intensité des pics relatifs au spinelle et la diminution de l'intensité de ceux indexés par  $ZnO$  et  $Ga_2O_3$  sont évidentes : il y a formation de la phase  $ZnGa_2O_4$  à partir de 500°C. Le frittage SPS réalisé par la suite sera donc considéré comme pseudo-réactif, une grande partie de la phase attendue étant déjà formée lors du pré-traitement.

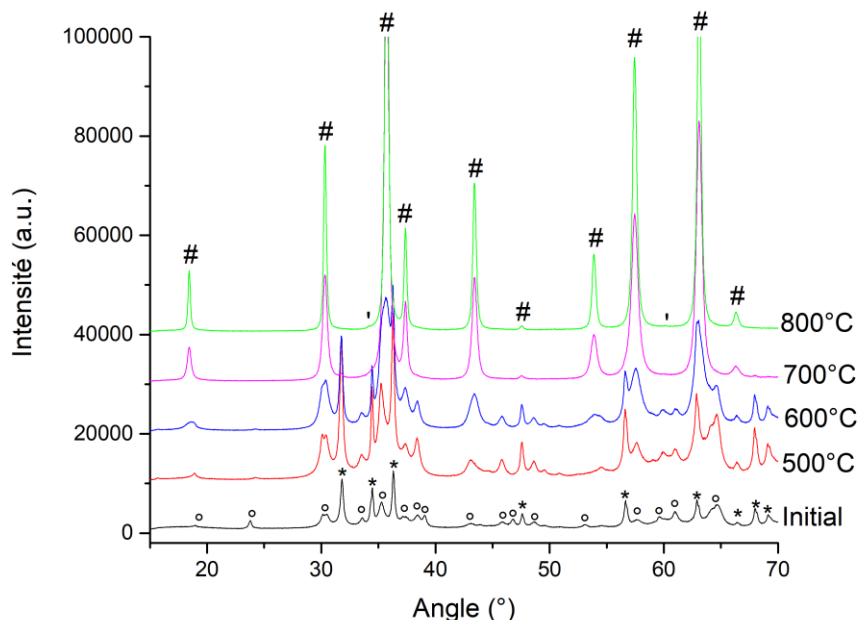


Figure II-38. Diffractogrammes des poudres à l'issue du pré-traitement appliqué sous air à la température indiquée pour 2h (initial en noir, 500°C en rouge, 600°C en bleu, 700°C en magenta et 800°C en vert) (#  $ZnGa_2O_4$  ICDD 00-038-1240, ' pics secondaires dus aux raies  $L_{\alpha}$  du W et  $K_{\beta}$  du Cu, \*  $ZnO$  ICDD 00-036-1451 et °  $Ga_2O_3$  ICDD 00-043-1012)

Après frittage SPS, les céramiques préparées à partir des poudres prétraitées à 700°C ou 800°C pendant 2 heures montrent les transmittances les plus élevées (Figure II-39). Celles-ci atteignent près de 50% à des longueurs d'ondes proches. Au contraire, les céramiques obtenues à partir de poudres prétraitées 500°C ou 600°C pour les mêmes durées sont moins transparentes.

Ces observations sont confortées par les résultats obtenus par analyse ATD-ATG et présentés précédemment (cf. page 90). Afin de limiter la croissance des grains pour conserver des propriétés mécaniques intéressantes, le prétraitement appliqué est fixé à 700°C. La poudre obtenue est fine, la formation de la phase spinelle  $ZnGa_2O_4$  est presque complète et la perte en masse est stabilisée. Les organiques, dont la présence est due aux étapes de broyage et de mélange, sont donc éliminés par le prétraitement.

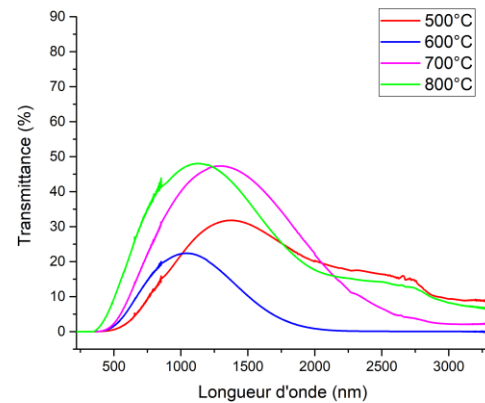


Figure II-39. Transmittances des céramiques correspondantes après SPS selon le pré-traitement appliqué (initial en noir, 500°C en rouge, 600°C en bleu, 700°C en magenta et 800°C en vert)

#### II.3.4.2.1.2. Pressage de la poudre

En complément du prétraitement, la littérature met également en lumière le pressage de la poudre préalable au frittage SPS comme paramètre d'amélioration de la transmittance des échantillons frittés sous charge [31]. Dans le cadre de notre étude, l'influence de l'application d'une pression préalable n'a pas été mise en exergue. Sur les diffractogrammes obtenus après SPS et présentés en Figure II-40 (a), le spinelle  $ZnGa_2O_4$  est l'unique phase présente (# ICDD 00-038-1240, ' pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu). Les résultats sont équivalents avec ou sans pressage avant SPS.

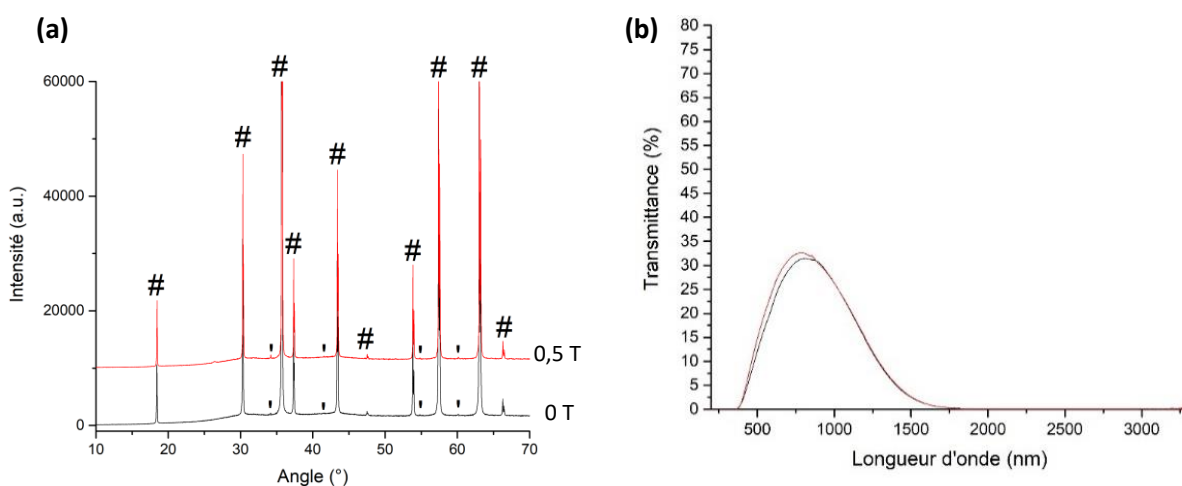


Figure II-40. (a) Diffractogrammes (#  $ZnGa_2O_4$  ICDD 00-038-1240, ' pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu) et (b) Transmittance de céramiques  $ZnGa_2O_4$  massives (1mm) en sortie de SPS selon le pressage pré-SPS appliqué (en noir : sans pressage, en rouge : pressée 0,5 T)



De la même manière, la transmittance des échantillons obtenus dans les mêmes conditions n'a pas montré une réelle amélioration de la transparence des pastilles obtenues par l'application d'une pression avant SPS. Les mesures entre 200 nm et 3,3  $\mu\text{m}$  sont présentés en Figure II-40 (b) : la transmittance de l'échantillon pressé à 0,5 T dans la matrice graphite y apparaît légèrement plus élevée entre 500 et 1000 nm mais cette différence n'atteint que quelques points, les maxima respectifs des transmittances des échantillons pressé et non pressé étant de 32 % et 31 % autour de 800 nm. La différence n'est donc pas jugée significative entre les résultats obtenus pour les échantillons pressé ou non pressé avant SPS. Il est donc choisi de ne pas presser les échantillons avant application du cycle de frittage.

### II.3.4.2.2. Paramètres de frittage

Le protocole de traitement thermique (et plus spécifiquement la vitesse de montée en température) a une très forte influence sur la contamination carbone des échantillons lors de leur frittage par SPS. Différentes études mettent en évidence ce phénomène en comparant des échantillons produits par des cycles thermiques similaires, différenciés uniquement par la vitesse d'application de la température. Certaines montrent la nécessité d'appliquer la température lentement, afin de limiter la diffusion du carbone : Morita *et al.* [89] fabriquent des céramiques de spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  par SPS en faisant varier les rampes de montée en température (en Figure II-41). L'intérêt d'une pente lente (autour de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) est alors mis en évidence, afin d'obtenir des céramiques transparentes.

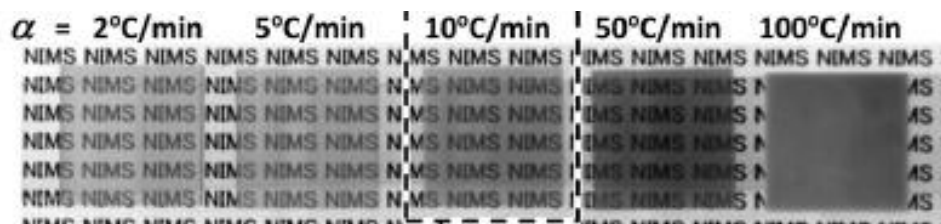


Figure II-41. Photographie d'échantillons de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  selon la pente de montée en température [89]

Toutefois, pour d'autres matériaux, la montée rapide voire très rapide en température est la solution pour limiter la diffusion du carbone au sein de l'échantillon pendant le frittage, quand elle est associée à haute température, à une pente plus faible. Cela a été montré par Lallemand *et al.* [58] et par An *et al.* [80], qui se sont respectivement intéressés au frittage par SPS de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Lu}_3\text{NbO}_7$ . Leurs études mettent en avant un protocole expérimental alliant une montée rapide en température (jusqu'à  $600^\circ\text{C}/\text{min}$ ) suivi par une pente beaucoup plus faible (moins de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) une fois une température élevée atteinte ( $800^\circ\text{C}$  pour l'alumine,  $1000^\circ\text{C}$  pour  $\text{Lu}_3\text{NbO}_7$ ).

Dans le cadre de ce travail, nous avons pu déterminer un cycle de frittage permettant d'obtenir des céramiques transparentes. Celui-ci allie une montée rapide en température sur une part importante du traitement thermique (jusqu'à  $950^\circ\text{C}$ , la rampe est de  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ) puis une montée beaucoup plus faible jusqu'à l'arrêt du frittage ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Lors d'un frittage par SPS, la pression est également un des facteurs clés influents sur la densification des échantillons et donc sur leur transparence. Sa modification au moment de l'application ou de sa valeur a donc son importance : celle-ci a été mise en évidence par Wang *et al.* [78] lors d'une étude portant sur l'application d'une pression initiale lors du frittage SPS du spinelle  $MgAl_2O_4$ . La transmission des échantillons produits lors de cette étude est fortement influencée par la pression initialement appliquée sur les échantillons (Figure II-42), montrant qu'une faible pression initiale semble ici être la plus adaptée pour limiter la pollution carbone. Contrairement à la température, parfaitement modulable sur l'appareil utilisé au cours de l'étude, la gamme de pressions applicable au cours du frittage est relativement limitée. Pour les matrices graphite de diamètre 8 mm, celle-ci est comprise entre 5 kN et 6,5 kN. L'appareil présent au laboratoire permet d'appliquer jusqu'à 250 kN en fonction du diamètre et du grade de graphite de la matrice utilisée.

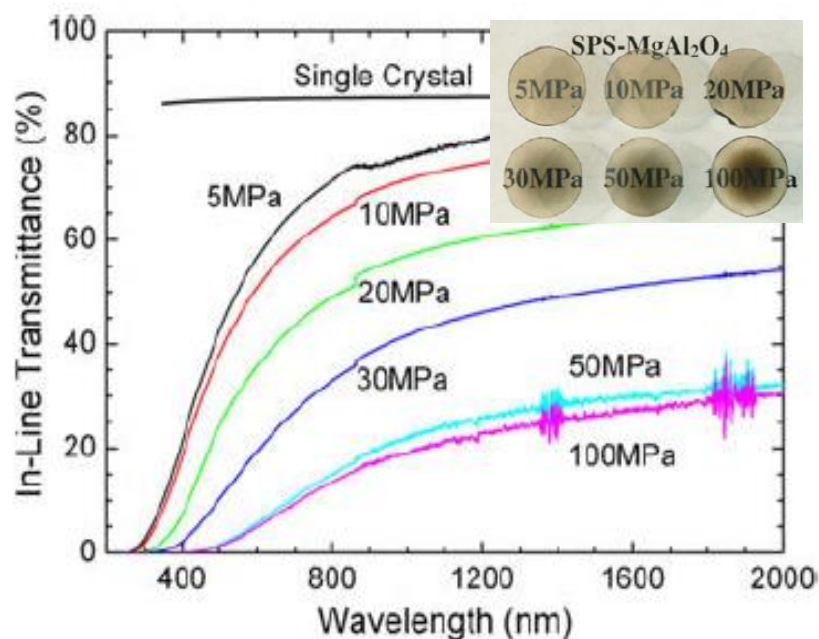


Figure II-42. Transmission en ligne des échantillons de  $MgAl_2O_4$  produits par SPS selon la pression initiale appliquée (insert : photographie des échantillons) [78]

Les paramètres de frittage (cycles en température et en pression) ont été fixés au préalable, lors de la détermination du protocole d'obtention des spinelles  $ZnGa_2O_4$  monophasés par SPS. Leur modification est donc très fortement limitée.

#### II.3.4.2.3. Utilisation d'ajouts de frittage

Lors d'un traitement thermique par Spark Plasma Sintering, comme lors d'un frittage naturel, il est possible d'ajouter des aides permettant au mieux d'abaisser la température nécessaire à la densification. Plusieurs sont utilisées dans la littérature : il peut s'agir d'oxydes comme  $SiO_2$ , ou encore de composés fluorés comme  $LiF$  ou  $ZnF_2$ .

$LiF$  est l'un des composés les plus utilisés dans le cas des céramiques transparentes. La Figure II-43, issue des travaux de Rubat du Merac *et al.* [54], met en évidence l'influence de l'ajout de frittage sur la microstructure du matériau. Lors d'un frittage sans  $LiF$ , la distribution de la taille des grains est bimodale, du fait de la présence de ponts de conduction, et la céramique obtenue est opaque. En ajoutant l'aide de frittage, la distribution en taille des grains devient monomodale : bien que plus gros,

la répartition uniforme permet de limiter la porosité de la céramique. Cela permet donc d'obtenir un matériau transparent.

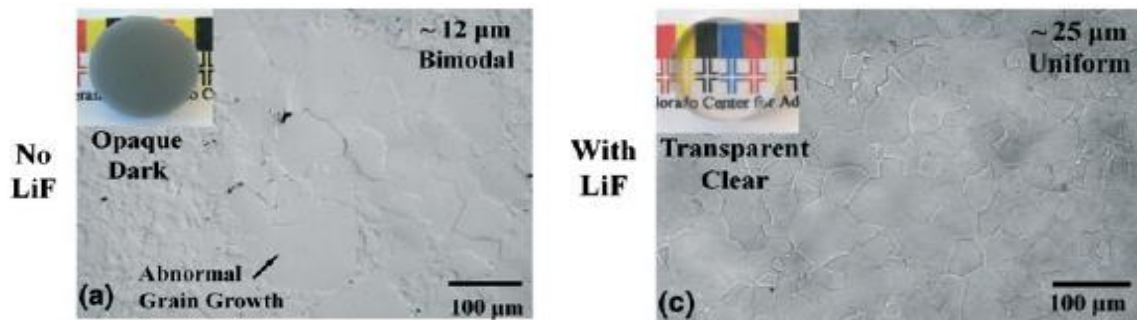


Figure II-43. Effet de LiF sur la microstructure de  $MgAl_2O_4$  (sans LiF à gauche, avec LiF à droite) [54]

Dans le cadre de ce travail, il a été choisi d'utiliser des composés fluorés (fluorure de lithium (LiF) et difluorure de zinc ( $ZnF_2$ )). Leurs températures de fusion sont plus faibles que la température de densification de  $ZnGa_2O_4$  (845°C pour LiF [209], 872°C pour  $ZnF_2$  [210]) et conduisent à la formation d'une phase liquide. Les températures de frittage sont donc diminuées. Une augmentation de la densité, ainsi qu'une amélioration de la transmission de la céramique obtenue sont également attendues.

Le premier ajout de frittage envisagé est le fluorure de lithium. Il est utilisé en ajout, sous différents taux (0,25%<sub>wt</sub>, 0,5%<sub>wt</sub> et 1%<sub>wt</sub>). La Figure II-44 montre les diffractogrammes obtenus sur les échantillons massifs contenant du LiF à ces taux, après le frittage SPS selon le cycle optimisé.

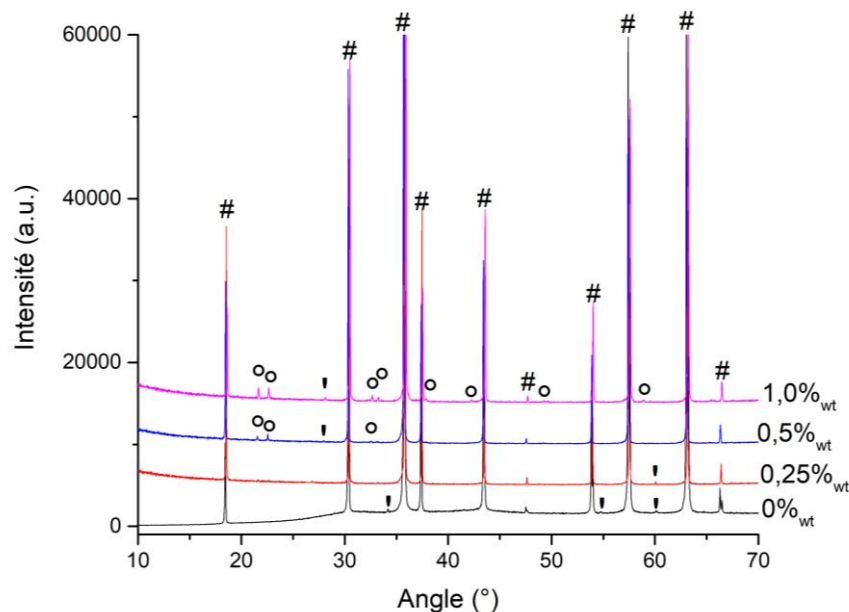


Figure II-44. Diffractogrammes des céramiques obtenues par frittage SPS en fonction du taux de LiF ajouté (0%<sub>wt</sub> LiF en noir, 0,25%<sub>wt</sub> LiF en rouge, 0,5%<sub>wt</sub> LiF en bleu, 1%<sub>wt</sub> LiF en magenta) (#  $ZnGa_2O_4$  ICDD 00-038-1240 ; ' pics secondaires aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu ; o  $LiGaO_2$  ICDD n° 00-021-0495)

En comparaison d'un échantillon ne contenant pas d'ajout de frittage, la Figure II-44 montre la densification du spinelle  $ZnGa_2O_4$  (# ICDD 00-038-1240, ' pics secondaires aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu). Des pics secondaires sont également visibles, notamment autour de 22°-23°. Ceux-ci sont dus

l'ajout de frittage : la phase  $\text{LiGaO}_2$  permet de les indexer ( $^\circ$  ICDD n $^\circ$  00-021-0495). La présence de cette phase secondaire est visible dès un taux de 0,25%<sub>wt</sub> et limite la transmittance de ces céramiques. Celles-ci sont blanches et opalescentes en sortie de frittage SPS.

Du fait de la présence de cette phase secondaire, un second ajout de frittage est envisagé : il s'agit du difluorure de zinc ( $\text{ZnF}_2$ ), qui pourra donc être utilisé en ajout ou en substitution d'une partie de  $\text{ZnO}$ . En sortie de frittage, le spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (# ICDD 00-038-1240) est observé sur les diffractogrammes présentés en Figure II-45. Comme dans le cas de  $\text{LiF}$ , cet ajout entraîne la présence de phases secondaires. Deux cas de figure peuvent être différenciés :

- Lors de l'ajout de 0,25%<sub>wt</sub> et de 1%<sub>wt</sub>, les pics relatifs à l'oxyde de zinc (\* ICDD n $^\circ$  00-036-1451) sont visibles. Ceux-ci sont probablement dus à une sur-stœchiométrie en atomes de zinc. Une substitution est donc envisagée.
- Lors de la substitution de 1%<sub>wt</sub> de  $\text{ZnO}$  par  $\text{ZnF}_2$ , les pics relatifs à  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (ICDD n $^\circ$  00-043-1012) font également leur apparition sur le diffractogramme, en plus de ceux de la phase spinelle attendue et de  $\text{ZnO}$ . Il semble donc que la substitution ne permette pas d'obtenir la phase monophasée du spinelle.

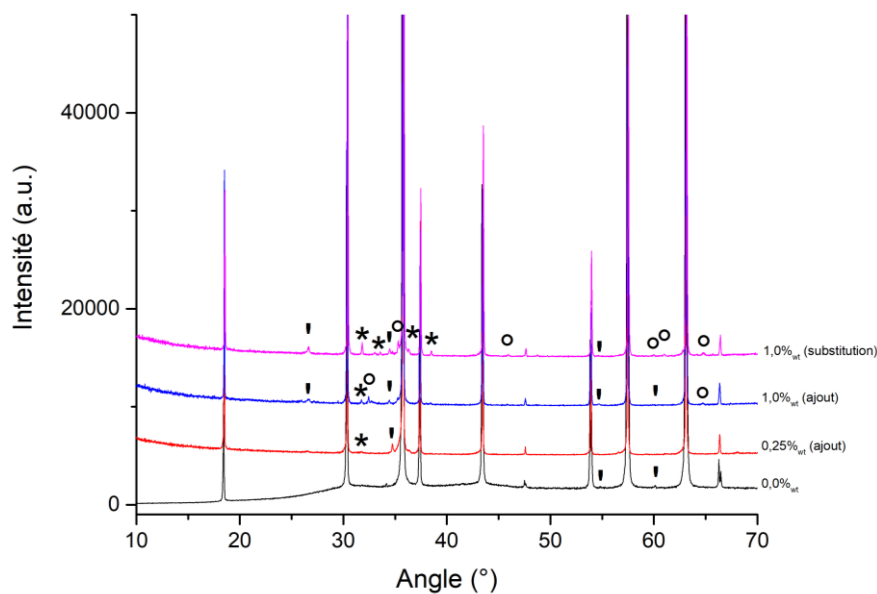


Figure II-45. Diffractogrammes en fonction du taux de  $\text{ZnF}_2$  utilisé (ajout ou substitution) (0%<sub>wt</sub>  $\text{ZnF}_2$  en noir, 0,25%<sub>wt</sub>  $\text{ZnF}_2$  (ajout) en rouge, 1%<sub>wt</sub>  $\text{ZnF}_2$  (ajout) en bleu, 1%<sub>wt</sub>  $\text{ZnF}_2$  (substitution) en magenta) (#  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ICDD 00-038-1240, ' pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu, \*  $\text{ZnO}$  ICDD 00-036-1451, °  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ICDD 00-043-1012)

En définitif, les ajouts de frittage sont très présents dans la littérature lors que l'on souhaite obtenir des céramiques transparentes sous charge. Pour le spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  par SPS, ils causent une modification de la composition et la formation de phases secondaires, visibles en DRX. Ces premiers essais ne nous ont pas permis d'obtenir une amélioration de la transparence : l'application d'un post-traitement sous air est alors envisagée.

#### II.3.4.2.4. Etude du post-traitement

Certaines études mettent en avant la possibilité d'un traitement thermique post SPS, afin de diminuer la présence de pollution carbone de l'échantillon [80,90]. A haute température, l'objectif est de causer la migration du carbone contenu dans l'échantillon vers les bords. Toutefois, le contrôle de cette température est très important car, lorsqu'elle est trop élevée, elle peut entraîner l'opalescence de l'échantillon. Dans la littérature, le post-traitement est souvent appliqué en dessous de la température de frittage pendant plusieurs heures et a une incidence forte sur la transmission de l'échantillon post-traité.

La température de frittage de nos échantillons est relativement faible (autour de 960°C). Différentes températures ont donc été envisagées, allant de 400°C à 1200°C. Les post-traitements réalisés ont montré que les températures montrant les meilleurs résultats se placent entre 700°C et 800°C. A plus basse température, le post-traitement n'a pas d'effet sur la transmittance des céramiques. Au-delà, les propriétés de transparence sont très largement affectées (forte diminution dans le domaine visible notamment).

Afin de déterminer un protocole efficace de post-traitement, deux facteurs ont principalement été pris en compte : il s'agit de la conservation des propriétés des céramiques (i.e. la pureté, vérifiée par DRX, et la densité, mesurée par poussée d'Archimède) et de l'amélioration de la transmittance des échantillons.

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'évolution des propriétés des céramiques frittées par SPS. Pour cela, un post-traitement à 800°C sous air est réalisé. La Figure II-46 montre l'évolution des diffractogrammes en fonction de la durée de post-traitement appliquée : une conservation de la phase spinelle est visible et aucun pic issu d'une phase secondaire n'a pu être mis en évidence. Le spinelle est donc considéré comme stable lors du post-traitement (#  $ZnGa_2O_4$  ICDD 00-038-1240 ; ' pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu).

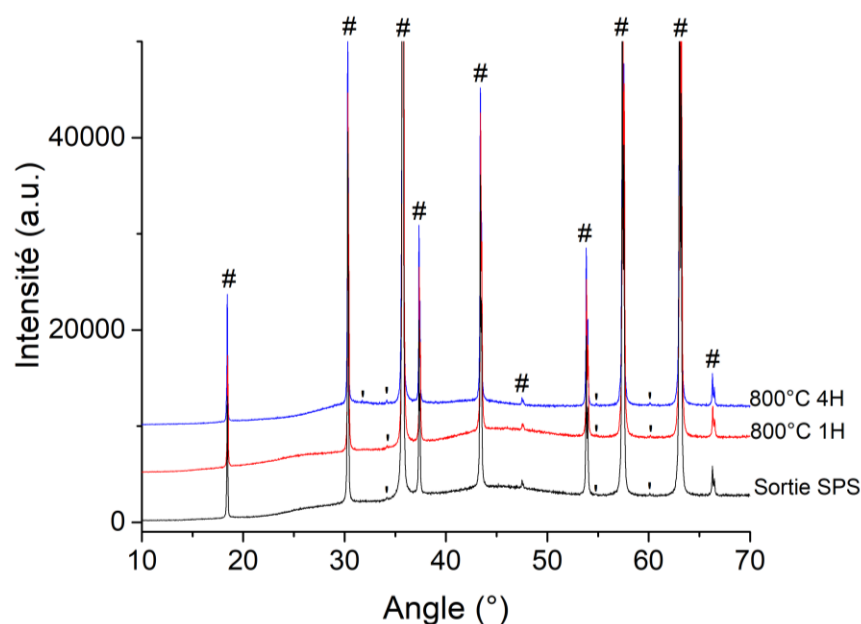


Figure II-46. Diffractogrammes d'une céramique massive  $ZnGa_2O_4$  obtenu par SPS en fonction du post-traitement appliqué sous air à 800°C (sortie de SPS en noir, après 1h en rouge, après 4h en bleu) (#  $ZnGa_2O_4$  ICDD 00-038-1240, ' pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu)

La densité des échantillons post-traités n'est également pas modifiée. En effet, les valeurs calculées par poussée d'Archimède (Tableau II-5) montrent une très faible variation entre les valeurs obtenues en sortie de frittage SPS et après un post-traitement à 800°C pendant 4 heures. Ces variations sont probablement dues aux erreurs de mesures intrinsèques au montage utilisé : la masse des échantillons étant faible (~ 300 mg), un changement de la masse minime (dans l'air ou dans l'éthanol absolu) entraîne une variation importante sur la compacité relative des échantillons, calculée par rapport à une masse volumique de 6,2 g.cm<sup>-3</sup> [25]. La variation observée n'est donc pas significative, les compacités étant calculées à ± 0,5%.

Tableau II-5. Evolution de la densité (mesurée par poussée d'Archimède) des céramiques ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> massives obtenues par SPS en fonction du post-traitement à 800°C sous air appliqué

Post-traitement	m <sub>air</sub> (g)	m <sub>éthanol absolu</sub> (g)	T <sub>éthanol absolu</sub> (°C)	ρ <sub>mesurée</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	Compacité
Sortie SPS	0,3166	0,276	19,7	6,16	99,3%
800°C 4 heures	0,3167	0,2758	17,9	6,13	98,8%

Cette méthode de limitation de la pollution carbone nous permet donc de conserver les propriétés physiques des échantillons étudiés, en modifiant fortement leur transmission. La Figure II-47 montre une modification importante de la fenêtre de transmission des céramiques mais également de la forme de la transmittance de l'échantillon, en fonction du post-traitement appliqué. Tout en augmentant très largement la gamme de transparence (de 400-1600 nm à 400-9000 nm environ), la transmittance des échantillons est très fortement augmentée. En effet, pour l'échantillon considéré ici, le maximum de transmittance atteint 78 % autour de 2,5 µm contre 32 % à 1 µm environ en sortie de SPS.

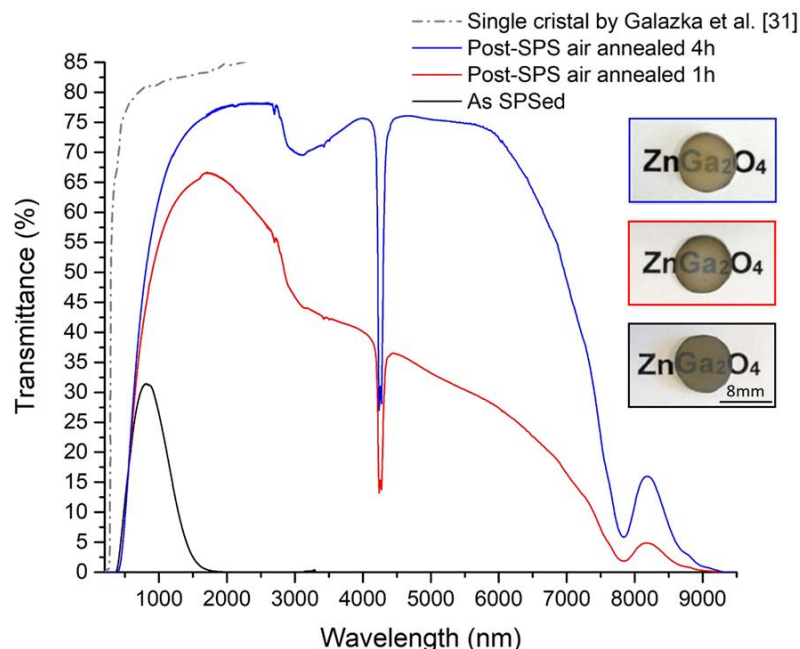


Figure II-47. Transmittance d'une céramique polycristalline de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1 mm) obtenue par SPS en fonction du post-traitement appliqué sous air (en sortie de SPS – noir-, après 1H à 800°C– rouge – et après 4H à 800°C - bleu) avec en insert les photographies de l'échantillon aux différentes étapes et d'un monocristal de spinelle ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenu par Galazka *et al.* (en gris pointillé)



Ce phénomène a également été observé par Galazka *et al.* [130] sur des monocristaux obtenus à partir de la méthode de Czochralski. Ce phénomène est associé à une modification des propriétés électriques de l'échantillon : sans post-traitement, l'échantillon obtenu est semi-conducteur. Après un traitement thermique sous air ou sous O<sub>2</sub> entre 800°C et 1400°C, les cristaux perdent leur couleur bleue et deviennent isolants (Figure II-48 (a)).

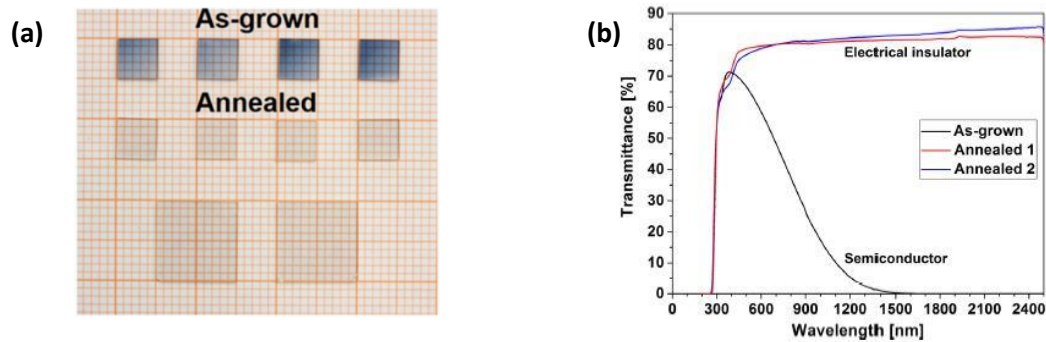


Figure II-48. (a) Photographie de monocristaux de spinelle ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et (b) Influence du post-traitement sur la transmission [130]

Du fait du post-traitement, la transmittance des échantillons est aussi améliorée, notamment dans les domaines du visible et du proche infrarouge (Figure II-48 (b) [130]) . Bien que la longueur d'onde du band-gap ne soit pas modifiée, la fenêtre de transmittance est largement agrandie. Le post-traitement permet donc la transmission dans le domaine infra-rouge.

Le post-traitement réalisé sur les céramiques massives obtenues au cours de cette thèse allie donc conjointement la diminution de ces deux phénomènes (le comportement semi-conducteur et la pollution carbone), augmentant fortement la gamme de transparence des échantillons.

La transmittance maximale des céramiques développées au cours de cette thèse reste inférieure à celle mesurée par Galazka *et al.* [130] sur un monocristal de même composition. Cette différence peut s'expliquer par la présence de défauts au sein de la céramique massive obtenue. Lors du frittage SPS, la présence de carbone résiduel et les lacunes d'oxygène dues au milieu réducteur de frittage entraînent le décalage du band-gap vers les hautes longueurs d'ondes (4,82 eV contre 4,6 eV dans la littérature). De plus, il s'agit initialement du frittage d'une poudre : bien que celui-ci ait lieu sous charge, la densification n'est pas complète et des pores restent visibles. Ils ont été mis en évidence lors de l'observation au Microscope Electronique en Transmission (MET) d'une céramique dopée Cr<sup>3+</sup> (page 127).

Afin d'augmenter la transmittance des céramiques obtenues, d'autres post-traitements sont envisagés :

- Un post-traitement à 700°C pendant 4h sous 9 bars de O<sub>2</sub> a été réalisé en collaboration avec l'Institut Jozef Stefan (Ljubljana, Slovénie). En pratique, ce post-traitement sous O<sub>2</sub> à 700°C n'a que peu d'influence par rapport à un traitement similaire sous air. Des traitements sous oxygène à plus haute température sont donc à envisager.
- L'application d'un plasma O<sub>2</sub> sur un échantillon en sortie de SPS et après post-traitement est réalisée. Il permet la production d'oxygènes radicalaires à proximité de la surface de l'échantillon tout en limitant la montée en température (au maximum 200°C). Toutefois, la transmittance des céramiques traitées par ce procédé n'est pas améliorée.

Il semble donc que le post-traitement sous air soit un compromis acceptable entre l'amélioration de la transmittance des céramiques  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  synthétisées par SPS et la commodité de manipulation.

### II.3.5. Protocole optimal de frittage

Les différentes étapes et essais présentés précédemment nous ont permis de mettre en évidence un protocole optimal, dans le but d'obtenir de façon reproductible des céramiques transparentes de composition du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ .

Pour cela, les cycles de température et de pression présentés en Figure II-49 (a) sont appliqués sur le mélange prétraité 2 h à  $700^\circ\text{C}$  sous air. Le déplacement observé pendant le frittage SPS est quant à lui présenté en Figure II-49 (b). A l'issue du frittage SPS, un post-traitement est réalisé sur les céramiques massives obtenues : il est réalisé à  $800^\circ\text{C}$  pendant 4 h sous air.

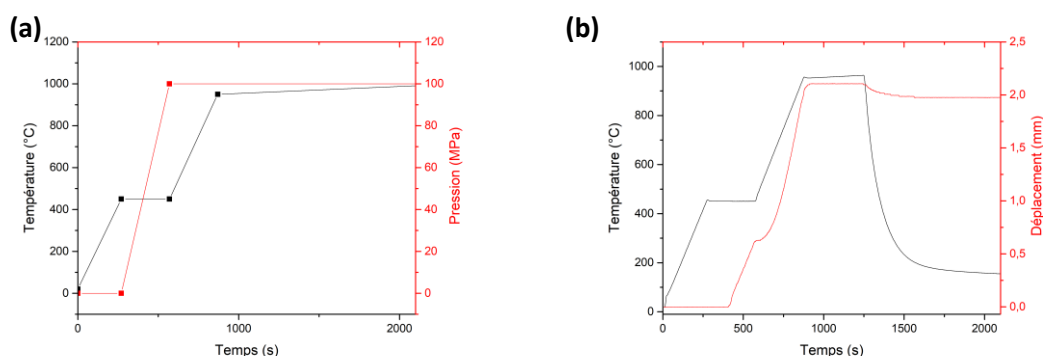


Figure II-49. (a) Cycles de température (en noir) et de pression (en bleu) programmés lors du frittage SPS et (b) cycles de température (en noir) et de déplacement (en bleu) enregistrés lors d'un frittage SPS

Ce protocole de synthèse (alliant frittage par Spark Plasma Sintering et post-traitement) permet d'obtenir des échantillons monophasés et reproductibles à la fois entre les lots de poudres (mélange  $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$  obtenus par broyage haute énergie à l'EMAX dans l'éthanol) et entre les séances d'essais.

En collaboration avec le laboratoire CEHMTI (Orléans, France), un affinement de Rietveld a été réalisé sur un échantillon obtenu à l'aide de ce cycle de frittage. Celui-ci est présenté en Figure II-50 et atteste de l'adéquation entre la fiche ICDD utilisée (n° 00-038-1012) et le diffractogramme réalisé, à la fois du point de vue de la position (angle) et de l'intensité. La courbe bleue, sous le diffractogramme, permet d'évaluer la différence entre données expérimentales et modélisation via l'affinement de Rietveld réalisé : elles sont très proches.

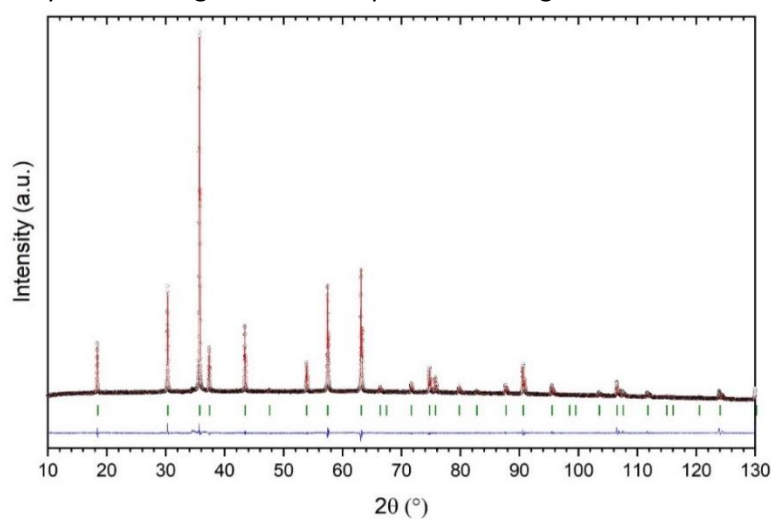


Figure II-50. Affinement de Rietveld sur un échantillon pulvérulent après post-traitement sous air à  $800^\circ\text{C}$  pendant 4h



### II.3.6. Photoluminescence naturelle du spinelle cubique $ZnGa_2O_4$

Le spinelle  $ZnGa_2O_4$  présente une émission bleue lorsqu'il est soumis à une excitation à 254 nm et 365 nm. Byun *et al.* [132] assimilent cette émission naturelle à deux phénomènes distincts, visibles sur le spectre d'excitation de nano-cristaux.:

- 254 nm : transfert de charge des ions  $O^{2-}$  aux ions  $Ga^{3+}$  des sites octaédriques,
- 365 nm : transfert de charges entre les lacunes d'oxygène ( $V_O^*$ ) et les ions  $Ga^{3+}$ .

Ces deux excitations causent une émission du spinelle centrée sur 440 nm, qui peut être mise en évidence sur différentes formes de  $ZnGa_2O_4$  : il s'agit d'échantillons en suspension (nano-cristaux) [132], sous forme de couches minces [165], de nanotubes [166] ou de monocristal [130].

Dans le cas des échantillons massifs polycristallins obtenus au cours de cette thèse, l'émission du spinelle cubique étudié a aussi été mise en évidence. Les échantillons sont excités par une lampe UV à la longueur d'onde de 254 nm et leur émission est observée. La Figure II-51 présente une photo de ces échantillons en lumière visible (Figure II-51 (a)) et sous excitation à différents temps de post-traitement sous air à 800°C : en sortie de SPS (Figure II-51 (b)) et après 4 heures (Figure II-51 (c)).

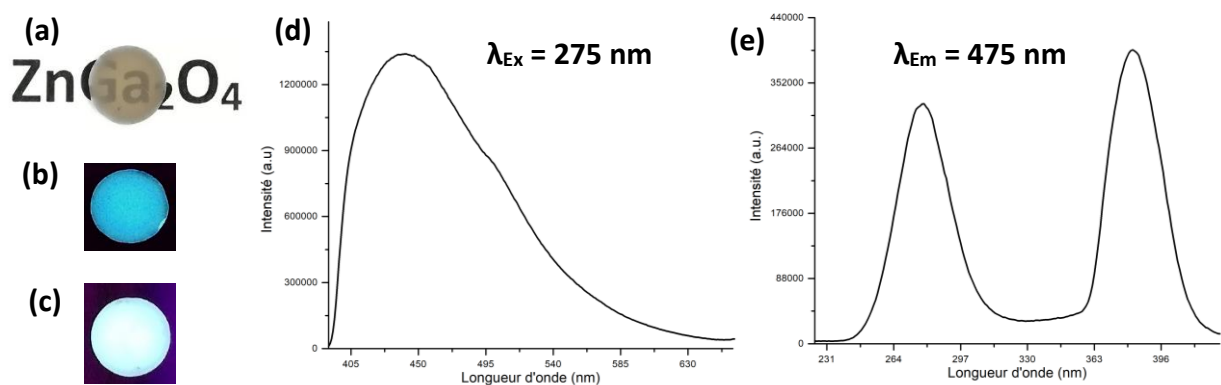


Figure II-51. Photographies d'une céramique massive non dopée (a) en lumière visible et (b) sous excitation UV à 254 nm, (c) sous excitation UV à 254 nm après post-traitement à 800°C sous air 4H, (d) Spectres d'émission ( $\lambda_{Ex} = 275$  nm) et (e) d'excitation ( $\lambda_{Em} = 475$  nm) réalisés après frittage SPS

Les mesures de luminescence ont été réalisées au laboratoire, à l'aide d'un montage Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3, permettant à la fois les caractérisations dans les domaines UV-visible et infrarouge. En Figure II-51 (d) et (e), les spectres d'émission et d'excitation mesurés sur les céramiques massives spinelle  $ZnGa_2O_4$  sont similaires à la littérature pour ce même spinelle. Le spectre d'émission est obtenu par excitation à 275 nm du matériau et met en évidence une émission centrée à 475 nm, dont l'intensité maximale est atteinte pour 450 nm environ. Pour une émission mesurée à 475 nm, le spectre d'excitation montre la présence de deux bandes d'excitation dont les intensités relatives sont proches. Celles-ci sont situées à 280 et 375 nm respectivement. Le décalage entre les valeurs théoriques de la littérature et les valeurs mises en évidence ici peut s'expliquer par les défauts de structure présents au sien des échantillons.

## II.4. Dopage

Au cours de cette étude, un protocole de frittage par SPS du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  a été mis au point à partir d'un mélange de précurseurs oxydes de gallium et de zinc.

Afin d'appréhender l'émission de lumière de cette céramique transparente, notamment dans les domaines visible et infrarouge, l'incorporation d'ions de métaux de transition a été étudiée ( $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ ). Ces dopants sont ajoutés à la poudre qui sera alors homogénéisée, avant frittage SPS, selon le protocole défini ci-après.

### II.4.1. Dopages de la phase spinelle $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$

La littérature met en lumière de nombreux dopages de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Quelques exemples ont été présentés (cf. page 55), montrant le large éventail de dopages possibles pour ce spinelle. Il s'agit de dopages réalisés avec des métaux de transition ( $\text{Cr}^{3+}$  [140],  $\text{Ni}^{2+}$  [211],  $\text{Mn}^{2+}$  [145],  $\text{Co}^{2+}$  [148]) ou à l'aide d'ions de terres rares ( $\text{Eu}^{3+}$  [152],  $\text{Tb}^{3+}$  [154],  $\text{Yb}^{3+}$  [212]).

Lors du dopage d'un matériau pour des applications optiques, les propriétés d'émission et d'excitation des ions dopants sont importantes (vis-à-vis de la plage de transparence de la matrice utilisée notamment) mais le choix de l'espèce chimique de dopage est également déterminé par la capacité de celle-ci à s'intégrer à la structure du matériau hôte. De ce fait, la taille des ions de dopage devient l'un des critères principaux. Dans le cas du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , les métaux de transitions sont de bons candidats. Leur rayon atomique est, dans la très grande majorité des cas, proche de celui des atomes de zinc et de gallium (respectivement 0,74 Å et 0,62 Å), qui composent la structure du spinelle.

Dans le cadre de ce travail, nous nous concentrerons principalement sur le dopage par ions de métaux de transitions  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ , largement étudiés dans la littérature.

### II.4.2. Protocole de dopage des poudres

Dans le cadre de ce travail, deux dopages ont été testés et ont permis de mettre en évidence une possibilité d'émission du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Les dopants choisis, du fait de leurs propriétés d'émission respectives, sont le Chrome III et le Nickel II, tous deux introduits initialement sous forme d'oxyde.

Pour cela, le protocole de dopage est similaire, quel que soit le dopant utilisé et est réalisé à l'issue des étapes de broyage. Pour la totalité des essais menés dans le cadre de cette étude, le dopage a été fait en ajout à 0,1%<sub>at</sub> en  $\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ , à partir de dopants oxydes.

Dans un premier temps, le mélange de précurseurs broyé dans l'éthanol puis séché à l'air (page 89) est traité thermiquement sous air à 500°C pendant 2 h, afin de retirer les groupements hydroxyles présents après séchage de la poudre et ainsi de permettre une pesée plus juste du ratio poudre/dopant. La poudre obtenue est mélangée au dopant : une masse donnée de poudre mélange  $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$  est introduite dans un mortier en agate. La masse de dopant correspondant est ajoutée. Le mélange est ensuite réalisé en milieu éthanol : la poudre mélange  $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$  et le dopant choisi sont broyés conjointement sous forme de pâte, jusqu'à évaporation complète de l'éthanol. La poudre est ensuite retraitée thermiquement sous air à 700°C pendant 2 heures afin d'éliminer les résidus d'éthanol présents (Figure II-52).

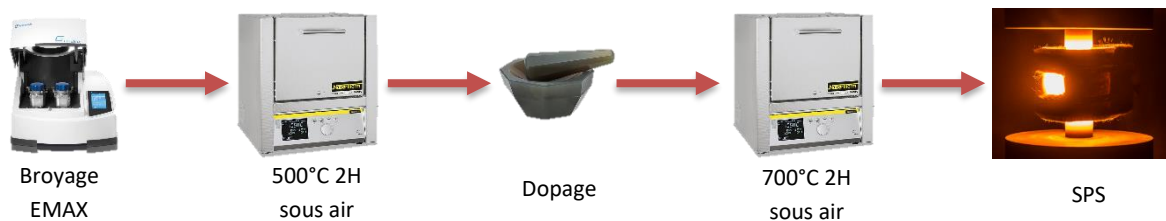


Figure II-52. Schéma du protocole de dopage

Ce protocole permet de joindre deux étapes importantes de préparation de la poudre dopée : en une étape unique, le dopage de la poudre et son homogénéisation sont réalisés.

### II.4.3. Dopage au Chrome III ( $\text{Cr}^{3+}$ )

Dans la littérature, le spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  dopé  $\text{Cr}^{3+}$  est largement étudié, principalement pour des propriétés de luminescence. Du fait de la taille de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  et de sa charge, il vient se substituer aux atomes de gallium en site octaédrique. Dans les faits, son intégration est relativement aisée et différents échantillons ont été fabriqués à partir de cette composition : il s'agit de vitrocéramiques [213,214], de nanoparticules [215], de films [35] ou encore des phosphores [110,112,216]. Ces différentes applications mettent en évidence une émission dans le rouge des échantillons produits, comme cela est visible sur quelques exemples en Figure II-53.

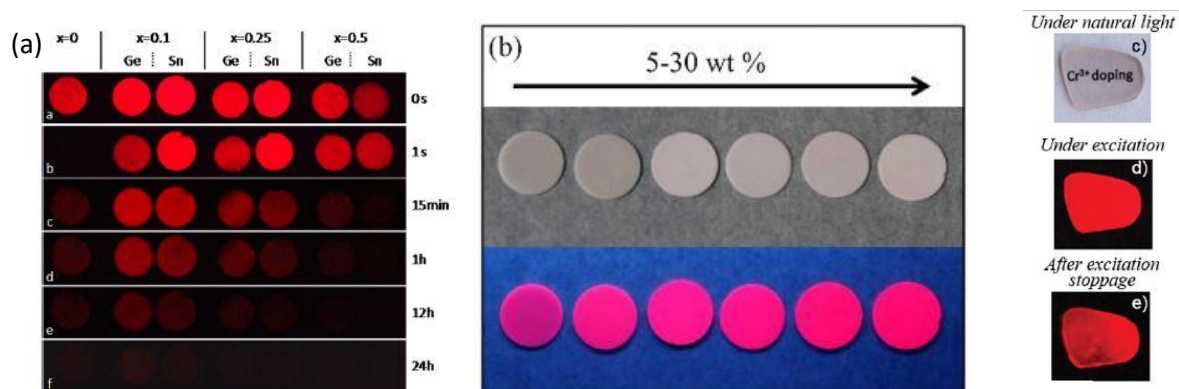


Figure II-53. Illustration de spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  dopé  $\text{Cr}^{3+}$  dans différentes conditions :

(a) Spinelle  $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}(\text{Ge},\text{Sn})_x\text{O}_4$  dopé  $\text{Cr}^{3+}$  sous excitation à 365 nm et après excitation (i.e. phosphorescence) [133], (b) Phosphor-in-Glass de spinelle dopé  $\text{Cr}^{3+}$  à différents taux en lumière naturelle (haut) et sous excitation à 365 nm [214], (c,d,e) Photographies de vitrocéramique  $\text{Cr}^{3+}\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$  dans une matrice silicate sous lumière naturelle, sous excitation à 365 nm et après coupure de l'excitation [111]

La synthèse de céramiques polycristallines transparentes de composition  $\text{Cr}^{3+} : \text{ZnGa}_2\text{O}_4$  par SPS est étudiée. Le protocole précédemment détaillé a été appliqué afin de doper à 0,1%<sub>at</sub> en  $\text{Cr}^{3+}$  le mélange  $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$  obtenu par broyage haute énergie à l'EMAX. Le dopage est réalisé à partir d'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) micrométrique, fourni par Alfa Aesar et de pureté 99,97%. La poudre dopée est frittée par SPS afin d'obtenir une céramique polycristalline transparente dense dopée. Les cycles de température et de pression appliqués lors du frittage sont ceux déterminés lors de l'étude des céramiques transparentes non dopées. Ce protocole est présenté dans la partie II.3.5 (page 124).

Tout comme lors de la détermination du protocole d'obtention des céramiques transparentes de composition spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  non dopées, les échantillons obtenus ici sont caractérisés :

- en DRX afin de déterminer la présence éventuelle de phases secondaires,
- en transmission dans les domaines UV-visible et infrarouge pour évaluer leur transparence,
- par poussée d'Archimède pour déterminer leur densité.

La Figure II-54 présente le diffractogramme d'une céramique polycristalline  $\text{Cr}^{3+}\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ . L'ensemble des pics de diffraction est indexé par le spinelle cubique  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (#, ICDD n°00-038-1012). L'intégration de l'oxyde de Chrome III dans la structure est jugée complète. Les éventuelles différences de transmission entre la valeur attendue (82 % [130]) et celle mesurée ne seront donc pas dues à la présence d'une phase secondaire.

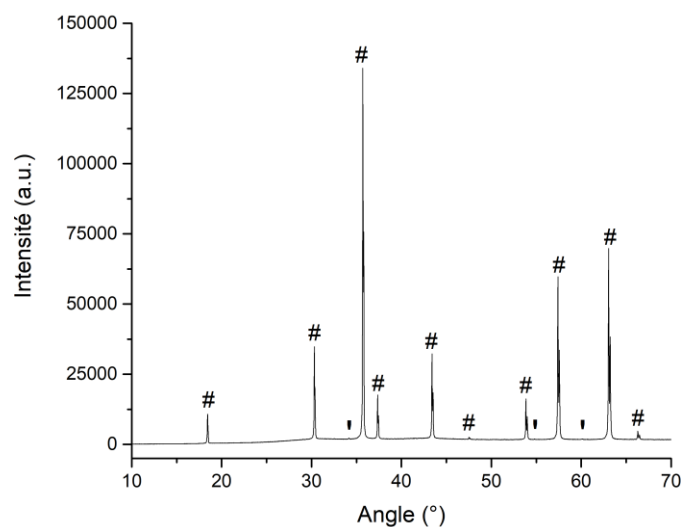


Figure II-54. Diffractogramme d'une céramique polycristalline  $\text{Cr}^{3+} : \text{ZnGa}_2\text{O}_4$  obtenue par SPS selon le cycle optimisé précédemment sur les céramiques spinelle non dopées (#  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ICDD 00-038-1240 ; ' pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu)

Lors de la mesure de densité par poussée d'Archimède, les masses mesurées nous permettent de calculer des compacités supérieures à 99% en moyenne pour les céramiques synthétisées.

De plus, du fait du frittage SPS, un post-traitement sur les échantillons obtenus après frittage est nécessaire : celui-ci est réalisé sous air à 800°C. Il a pour principal objectif de redonner son caractère isolant au spinelle devenu semi-conducteur sous l'atmosphère réductrice du frittage SPS. Il permet également de diminuer la pollution carbone qui prend place au sein des échantillons. L'évolution de ces deux effets combinés est visible lors de la mesure de la transmission des échantillons obtenus au cours du post-traitement (Figure II-55). Comme dans le cas des céramiques non dopées, les bandes d'absorption à 3,1  $\mu\text{m}$  et 4,2  $\mu\text{m}$  sont liées respectivement aux groupements hydroxyles et au  $\text{CO}_2$  contenu dans la porosité résiduelle.

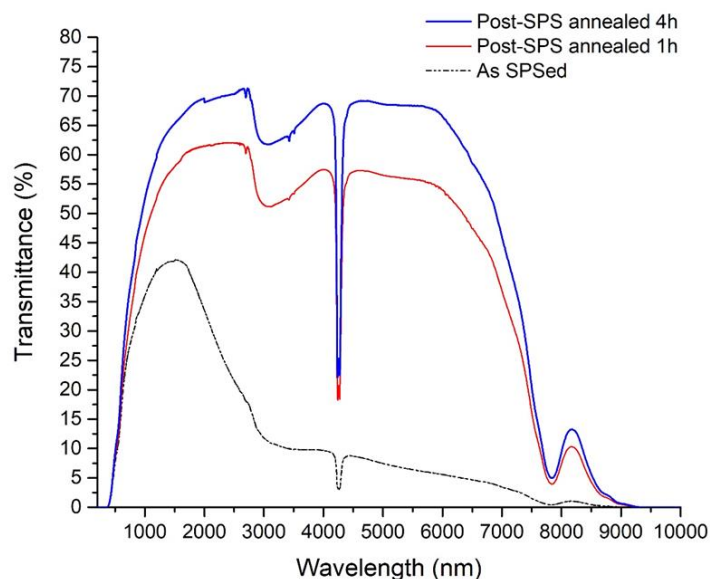


Figure II-55. Transmittance d'une céramique polycristalline  $\text{Cr}^{3+} : \text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (1 mm) obtenue par SPS en fonction de la durée du post-traitement à  $800^\circ\text{C}$  (sortie de SPS en noir pointillé, après 1h en rouge et après 4h en bleu)

En complément des diffractogrammes et des mesures de transmission réalisés sur les céramiques, des images de microscopie électronique en transmission (MET) ont été obtenues sur une lame FIB préalablement préparée à l'IRCER. Ces images ont été faites au laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEHMTI, UPR 3079, Orléans, France) et permettent de mettre en évidence plusieurs éléments, portant sur la microstructure, la porosité mais également sur la taille des grains ou la composition de l'échantillon. Elles sont présentées en Figure II-56.

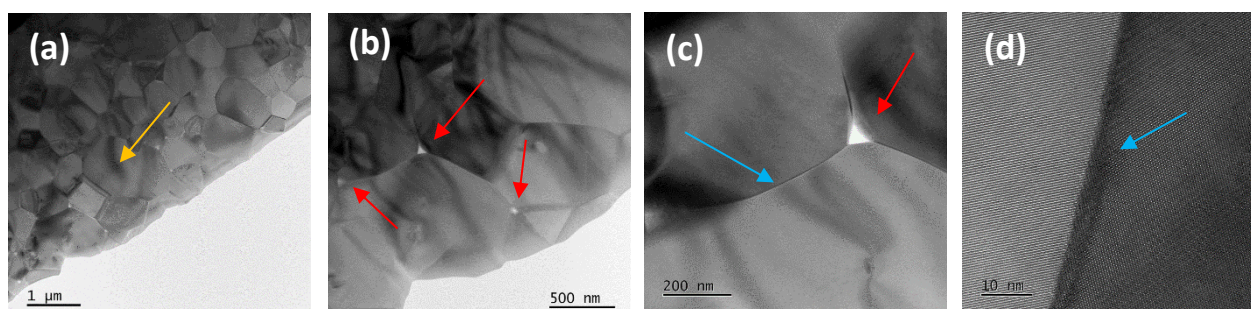


Figure II-56. Images TEM d'une céramique  $\text{Cr}^{3+}\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$  obtenu par SPS

Lors de l'étude des clichés de microscopie MET obtenus sur une lame FIB d'un échantillon dopé  $\text{Cr}^{3+}$ , une répartition de la taille des grains a été mise en évidence à l'aide d'un logiciel de traitement d'images. Celle-ci est présentée en Figure II-57 (a) et montre la conservation de la dimension nanométrique des grains densifiés lors du frittage SPS. Cette répartition en taille reste toutefois large, du fait de la présence de gros grains (de taille supérieure à  $1 \mu\text{m}$ ) visibles sur les images MET (Figure II-56 (a), indiqué par la flèche jaune).

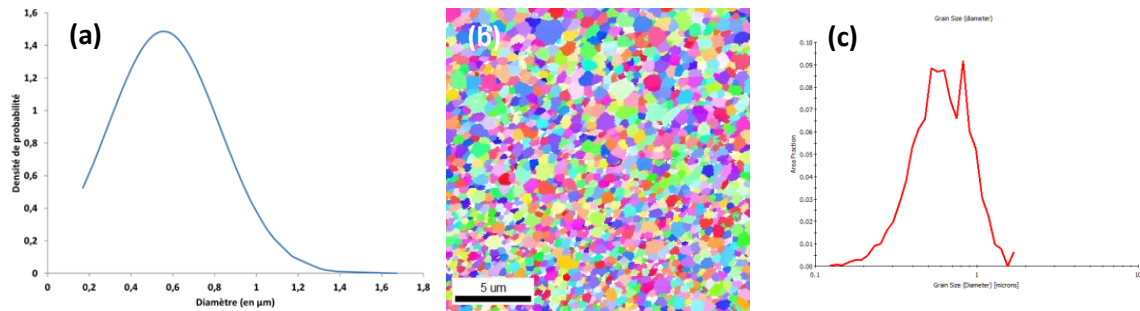


Figure II-57. (a) Distribution granulométrique estimée par analyse d'images au TEM, (b) Micrographie EBSD et (c) Distribution granulométrique mesurée par EBSD

Ces observations sont corroborées par les mesures réalisées sur un échantillon similaire par EBSD (Electron Back Scattering Diffraction). Celles-ci sont présentées en Figure II-57 (b) et (c) et ont été réalisées en collaboration avec l'ICMMO (Orsay, France). Ce type de caractérisation permet notamment de déterminer l'orientation cristalline de l'échantillon mesuré en indiquant de différentes couleurs les zones orientées différemment. Les observations faites sur les échantillons produits ici ont permis de mettre en évidence le caractère polycristallin de la céramique produite, avec des grains de taille variable. De plus, la présence de porosités micrométriques n'est pas observée. Nous pouvons donc penser que les céramiques obtenues sont denses.

Les images MET en Figure II-56 (b) et (c) mettent également en avant la présence de porosité de faible taille aux joints triples. Celles-ci sont indiquées sur la figure par les flèches rouges. Leur présence permet d'expliquer la diminution de transmission entre la valeur théorique attendue et la valeur réelle mesurée lors de la caractérisation de l'échantillon. Lors d'un changement de milieu (comme cela est le cas lors du passage d'un grain cristallisé à un pore), un phénomène de diffraction prend place. Celui-ci entraîne donc la diminution de la transmittance des céramiques caractérisées par les différents changements de milieu qui peuvent prendre place [84]. La bande d'absorption forte à 4,2  $\mu\text{m}$  est également liée à la présence de ces pores aux joints triples.

De plus, sur la Figure II-56 (c), la dimension réduite des joints de grains est visible. Ceux-ci sont mis en évidence à l'aide de flèches bleues. Elle est de l'ordre de 5 nm, comme visible en Figure II-56 (d). La dimension des joints de grains semble donc être suffisamment limitée pour permettre de conserver une bonne transmission des échantillons. Toutefois, du fait même de leur présence, le spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  polycristallin perd de sa transparence par rapport à un monocristal de même composition.

Enfin, ces images MET permettent de montrer l'intégration du dopant au spinelle formé. Aucune ségrégation du dopant aux joints de grains n'est mise en évidence : sa répartition est uniforme au sein de l'échantillon et une cartographie EDS a permis de confirmer l'absence de ségrégation. Le dopant est intégré dans la maille cristalline cubique du spinelle.

La porosité et les joints de grains sont donc les deux causes majeures de la diminution de la transmittance des céramiques obtenues, l'influence de l'état de surface, de la présence d'impuretés et de phases secondaires étant jugées négligeables [84].



Toutefois, lors de l'observation au MET de l'échantillon, des grains de morphologie différente sont visibles. Ceux-ci sont indiqués par les flèches vertes sur la Figure II-58 (a).

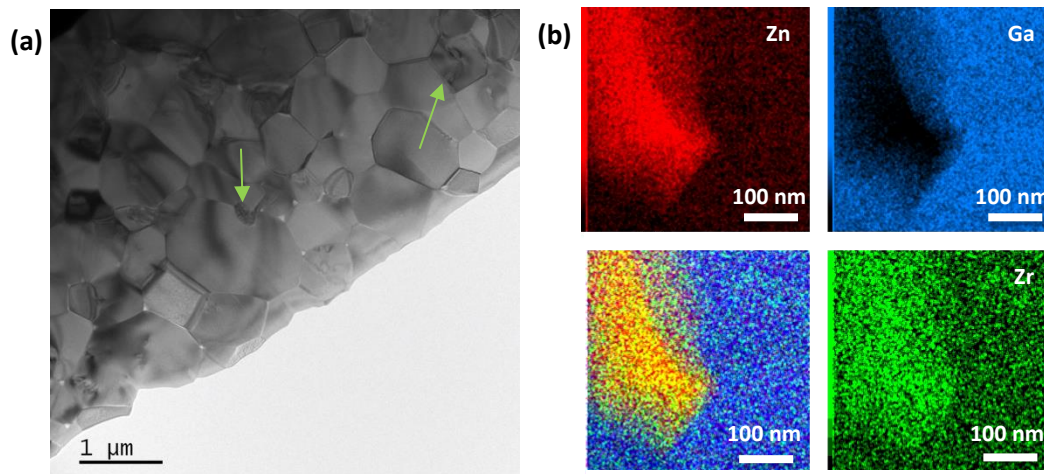


Figure II-58. (a) Image MET du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  polycristallin transparent dopé  $\text{Cr}^{3+}$  et (b) Mapping EDS

Lors de la caractérisation EDS d'une zone comprenant ces grains, une ségrégation de composition est observée. Les résultats de cette observation sont visibles en Figure II-58 (b) : il semble en effet que ces grains soient pauvres en gallium et présentent une proportion détectable de zirconium, probablement issu d'une pollution résultant du broyage en jarre en zircone. La composition de ces grains de morphologie atypique est proche de la composition 73%<sub>at</sub> Zn, 25%<sub>at</sub> Ga et 2%<sub>at</sub> Zr. Bien que limitée à l'échelle de l'échantillon complet, leur présence peut également entraîner une diminution de la transmission des céramiques par rapport aux monocristaux de même composition. Un changement de composition entraîne une modification de l'indice de réfraction du grain considéré : lorsque la lumière traverse ces zones de compositions différentes, le phénomène de biréfringence prend place et altère la transmission de la céramique.

Des mesures de luminescence ont également été réalisés sur les céramiques massives dopées  $\text{Cr}^{3+}$ . Celles-ci sont présentées en Figure II-59.

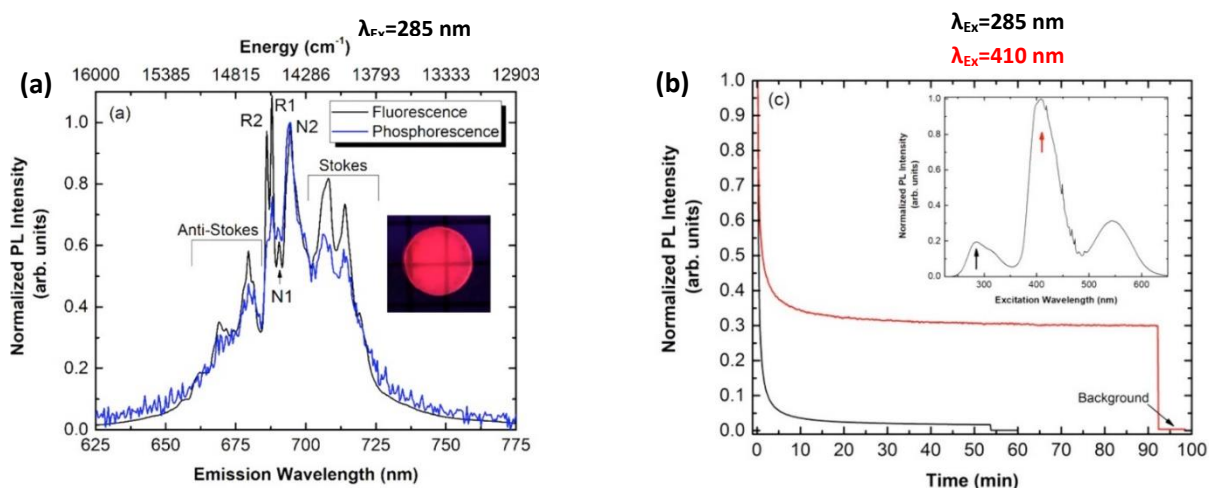


Figure II-59. (a) Spectres de fluorescence et de phosphorescence mesurés sous excitation à 285 nm d'une céramique massive  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  dopé  $\text{Cr}^{3+}$  (insert : photographie de l'échantillon correspondant d'épaisseur 1 mm sous excitation 254 nm) et (b) Luminescence persistante observée après une excitation à 285 nm (en noir) et à 410 nm (en rouge) pour une émission à 694 nm (insert : spectre d'excitation associé à une émission à 694 nm)

Le spectre de fluorescence (Figure II-59 (a)) met en évidence une luminescence centrée sur 694 nm, similaire aux valeurs observées dans la littérature sur des vitrocéramiques transparentes [111] et des nanocristaux [132] de même composition et dopés  $\text{Cr}^{3+}$ .

La luminescence persistante établie dans la littérature pour des spinelles  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  a également été montrée au sein des céramiques massives synthétisées. Le spectre d'excitation, en insert de la Figure II-59 (b) montre la présence de deux longueurs d'ondes d'excitation, centrées à 285 nm et 410 nm et respectivement indiquées par les flèches noire et rouge présentes sur le spectre. Lors de l'excitation de la céramique dopée obtenue par SPS à 410 nm, la luminescence persistante est observée. Après 90 minutes de mesure, l'intensité mesurée est bien supérieure au bruit de fond (correspond au bruit électronique de l'appareil). L'intensité de la luminescence persistante est moindre lors d'une excitation à 285 nm : la céramique synthétisée par SPS présente un décalage de band-gap vers le rouge, du fait de la présence de défauts inhérents à la méthode de fabrication des matériaux étudiés (présences de pores, de carbone résiduel et de lacunes d'oxygène). L'excitation à 285 nm est donc moins efficace qu'à 410 nm, expliquant les différences de luminescence persistante.

#### II.4.4. Dopage au Nickel II ( $\text{Ni}^{2+}$ )

Une étude comparable a été menée sur la synthèse de céramiques spinelle  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  par SPS. Les ions  $\text{Ni}^{2+}$  permettent une émission dans le domaine infrarouge, autour de 1,3  $\mu\text{m}$ . La transparence du spinelle dans cette gamme de longueur d'onde permet donc d'envisager ce dopage. Dans la littérature, des vitrocéramiques présentant des cristaux de  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ont ainsi été obtenues [111,217]. D'autres spinelles ont également fait l'objet de dopage aux ions  $\text{Ni}^{2+}$  : il s'agit par exemple de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [218], de spinelles à base gallium [219] ou de  $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4$  [211].

Avant frittage SPS, le mélange de précurseurs est dopé selon le protocole établi. Les ions de métaux de transition sont introduits sous forme d'oxyde à hauteur de 0,1%<sub>at</sub>  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{NiO}$ , Strem Chemicals, 99,997%). Le cycle SPS appliqué est identique à celui des spinelles non dopés et qui a préalablement permis d'obtenir des céramiques  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Après frittage, les échantillons sont polis puis post-traités et le diffractogramme et la transmittance sont présentés en Figure II-60.

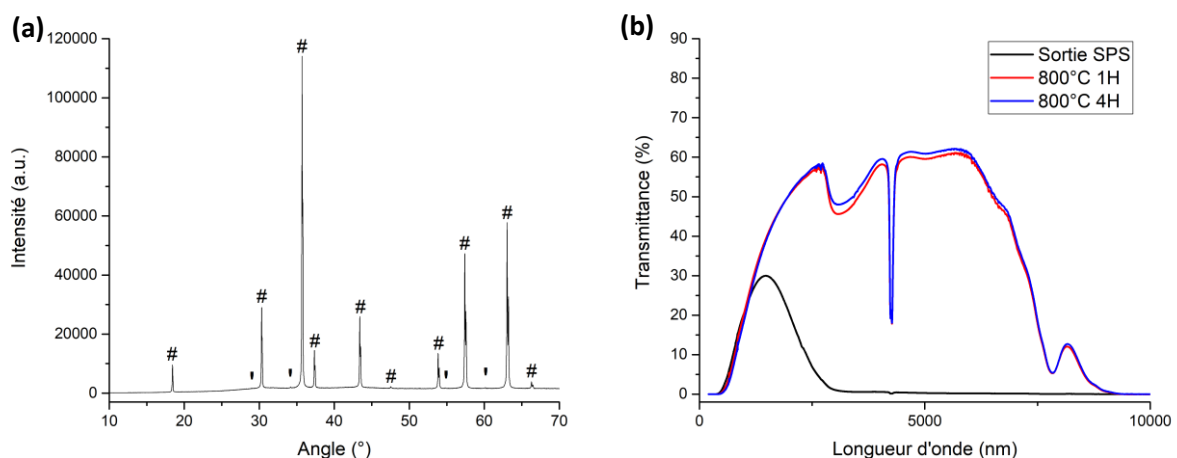


Figure II-60. (a) Diffractogramme (#  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ICDD 00-038-1240 ; ' pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu) et (b) Transmittance de céramique  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (1 mm) selon le post-traitement à 800°C sous air appliqué (en noir sans post-traitement, en rouge 1H, en bleu 4H)



Lors de la diffraction des rayons X, l'ensemble des pics du diffractogramme obtenu (Figure II-60 (a)) est indexé par la phase spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (# ICDD 00-038-1240, ' pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu). Aucune phase secondaire n'est mise en évidence. Toutefois, les résultats de transmission (Figure II-60 (b)) sont inférieurs à ceux présentés pour le dopage au Chrome III : la transmittance maximale est en dessous de celle attendue, du fait du dopage, de la présence de porosité, du carbone résiduel (dont la présence est liée à la synthèse de l'échantillon) et d'une composante radiale très prononcée. Le halo observé précédemment sur les céramiques non dopées est très présent dans le cas de céramiques dopées  $\text{Ni}^{2+}$  et synthétisées dans des conditions expérimentales similaires. Ceci peut notamment être dû à un cycle de frittage trop rapide ou à un changement de rampe de température observé à une température non adéquate [200]. Les spectres présentent également les bandes d'absorption associées aux groupements hydroxyles et au  $\text{CO}_2$  présents dans les pores de l'échantillon.

Il semble donc que des essais complémentaires soient nécessaires pour permettre l'obtention d'une transmittance plus élevée et plus proche de la valeur obtenue dans le cas des spinelles non dopées. Pour cela, plusieurs pistes peuvent être envisagées, en changeant le cycle en température par exemple (modification de la vitesse « A » entre  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  et  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ ). En sortie de frittage SPS, les transmittances mesurées pour ces trois céramiques sont similaires. Un post-traitement sous air à  $800^\circ\text{C}$  4h est ensuite appliqué : les transmittances mesurées sont présentées en Figure II-61. Il y a peu de variation entre les trois rampes de montée en températures (la pente à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  donne une transmittance légèrement plus élevée dans l'infrarouge). L'influence de ce paramètre est donc jugée négligeable dans ce cas.

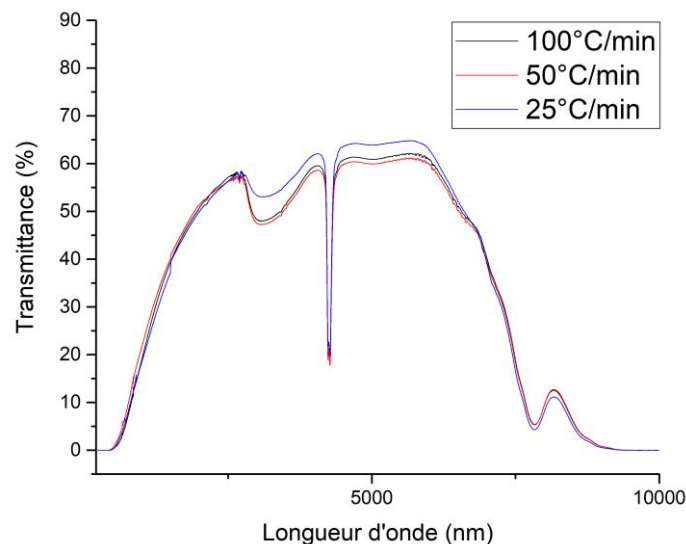


Figure II-61. Transmittances des céramiques  $\text{Ni}^{2+}\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$  obtenues par SPS selon la rampe de montée en température appliquée ( $100^\circ\text{C}/\text{min}$  en noir,  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  en rouge et  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  en bleu)

Le dopant est alors observé par imagerie MEB. La Figure II-62 montre une image obtenue : la présence de différentes morphologies de grains est mise en évidence. La taille des particules qui composent l'oxyde est très variable, allant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns. L'intégration du dopant dans la structure peut donc être complexifiée et pourrait être la cause de la présence prononcée du halo dans les céramiques obtenues. Le broyage du dopant avec les précurseurs initiaux (ZnO et Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) peut être envisagé, afin de réduire la taille des cristallites présents.

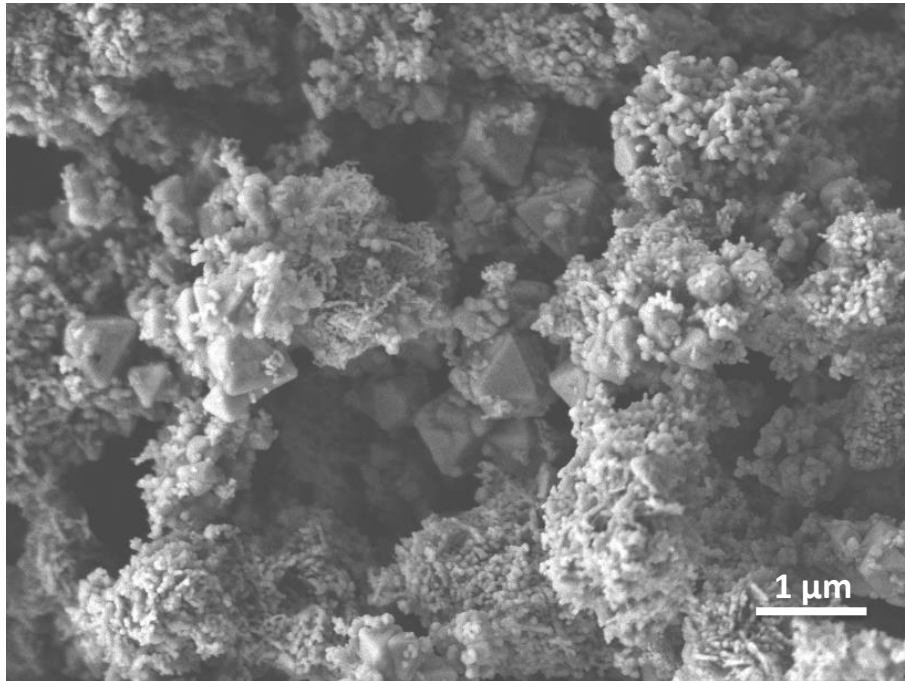


Figure II-62. Image MEB du dopant NiO utilisé pour la synthèse de céramiques Ni<sup>2+</sup>-ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par SPS

Une mesure de la luminescence des céramiques obtenues après SPS est également réalisée, avant et après post-traitement à 800°C pendant 4 heures. Les spectres d'émission, présentés en Figure II-63 (a) après normalisation, ne mettent pas en évidence de variation importante à la suite du post-traitement : l'intégration des ions Ni<sup>2+</sup> n'est donc pas modifiée par l'application d'un traitement thermique successif au frittage SPS et les propriétés de luminescence sont conservées.

De plus, les spectres d'émission et d'excitation rejoignent les données disponibles dans la littérature [220]. Pour une émission à 1,3 µm, liée au dopage aux ions Ni<sup>2+</sup> du spinelle, la longueur d'onde d'excitation associée se situe à 980 nm environ. La luminescence persistante, présentée en Figure II-63 (c), est approximée par deux décroissances exponentielles. Leurs paramètres respectifs sont présentés dans le Tableau II-6.

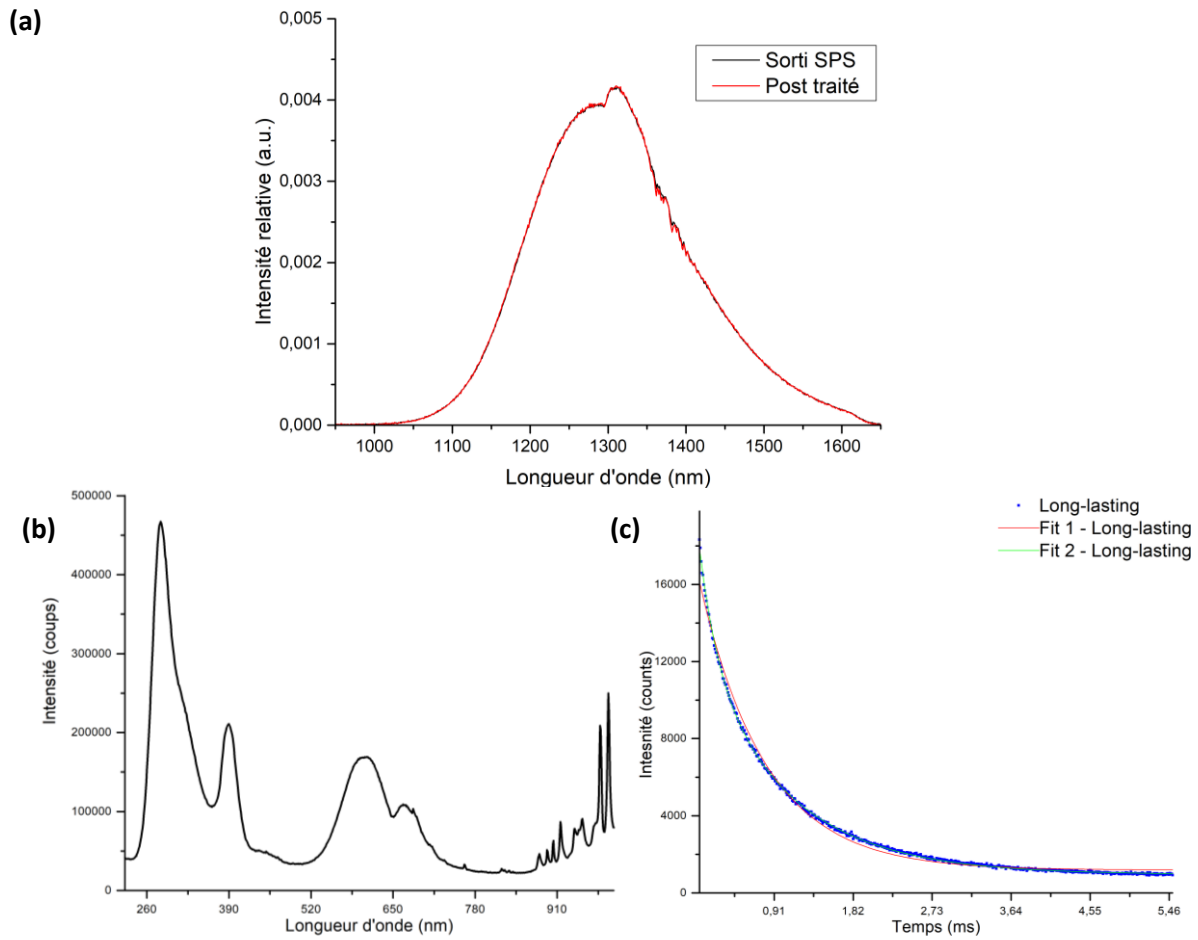


Figure II-63. (a) Spectre d'émission avant (noir) et après (rouge) post-traitement sous air 800°C 4H, (b) Spectre d'excitation et (c) Luminescence persistante d'une céramique Ni<sup>2+</sup> : ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Tableau II-6. Paramètres des approximations réalisées sur la luminescence persistante

	Fit 1 – Long-lasting		Fit 2 – Long-lasting	
Equation	$y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + y0$		$y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + A2 \cdot \exp(-x/t2) + y0$	
Parameters	Value	Standard Error	Value	Standard Error
y0	1183,47793	17,44397	945,85556	7,27152
A1	15961,23432	70,53985	6989,14421	83,15832
t1	0,7617	0,00568	0,21159	0,00445
A2	-	-	11950,23478	92,93026
t2	-	-	1,01529	0,00688

## II.5. Densification de la phase spinelle $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ obtenue par réaction solide-solide

Nous venons d'établir un protocole de frittage permettant d'obtenir des céramiques massives transparentes de spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Celles-ci ont été synthétisées à partir d'un mélange de précurseurs ( $\text{ZnO}$  et  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) traités sous air à  $700^\circ\text{C}$  avant un frittage pseudo-réactif réalisé sous charge par SPS. Comme cela a pu être mis en évidence précédemment, le traitement thermique auquel est soumis le mélange obtenu après une étape de broyage haute énergie permet d'éliminer les organiques résiduels, dus au broyage en milieu éthanol. Toutefois, la formation de la phase spinelle prend place à une température faible (autour de  $500^\circ\text{C}$ ). Le traitement pré-SPS entraîne donc la formation partielle de la phase : après 2 heures à  $700^\circ\text{C}$ , le diffractogramme réalisé sur la poudre obtenue montre la formation du spinelle (dont les pics sont larges) mais également la présence des oxydes précurseurs. Le frittage SPS réalisé par la suite permet donc la densification et la formation complète du spinelle à partir des précurseurs restants. La mise au point du protocole de broyage puis de frittage par SPS des céramiques  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  dopées  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ou non dopées a également mis en évidence la difficulté d'obtenir la phase spinelle monophasée en fin de frittage à partir d'un mélange d'oxydes pseudo-réactifs.

La densification par SPS d'une phase mère préformée de spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  est alors envisagée. Dans la littérature, la densification par SPS d'une phase pour d'obtenir des céramiques transparentes est un procédé connu : différentes études mettent en évidence cette méthode, notamment dans le but de limiter la présence de phases secondaires issues des précurseurs de la phase souhaitée. Il peut s'agir de spinelles [78,82], de YAG [170] ou encore de  $\text{Lu}_3\text{NbO}_7$  [80] par exemple.

### II.5.1. Préparation de la poudre et formation de la phase spinelle

Le mélange broyé de précurseurs nanométriques dont le protocole de fabrication a été énoncé précédemment (page 89) est également utilisé pour la densification de la phase mère préformée. Un mélange monomodal et homogène des précurseurs est obtenu après broyage haute énergie en milieu éthanol et mélange en mortier en agate.

Il est ensuite traité thermiquement sous air à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2 h en creuset platine après avoir été homogénéisé dans l'éthanol. La poudre obtenue est enfin broyée à la main en mortier en agate avant densification par SPS.

Comme cela était présenté en Figure II-13 (a) (DRX en température, page 90), la formation de la phase spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  à partir du mélange des précurseurs broyé par EMAX est effective à partir de  $600^\circ\text{C}$  environ. A  $800^\circ\text{C}$ , la phase obtenue est monophasée et est indexée par  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (ICDD 00-038-1240).

Afin d'obtenir une poudre monophasée de spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , ce traitement thermique sous air est poussé en température. C'est la raison pour laquelle la formation de la phase est réalisée sous air à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2h. Le diffractogramme présenté en Figure II-64 est réalisé sur la poudre après le traitement thermique de formation. La poudre obtenue est jugée monophasée, l'ensemble des pics est indexé par la fiche ICDD 00-038-1240 du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (indiquée par #).

La poudre est ensuite frittée par SPS pour obtenir des céramiques massives transparentes de même composition.

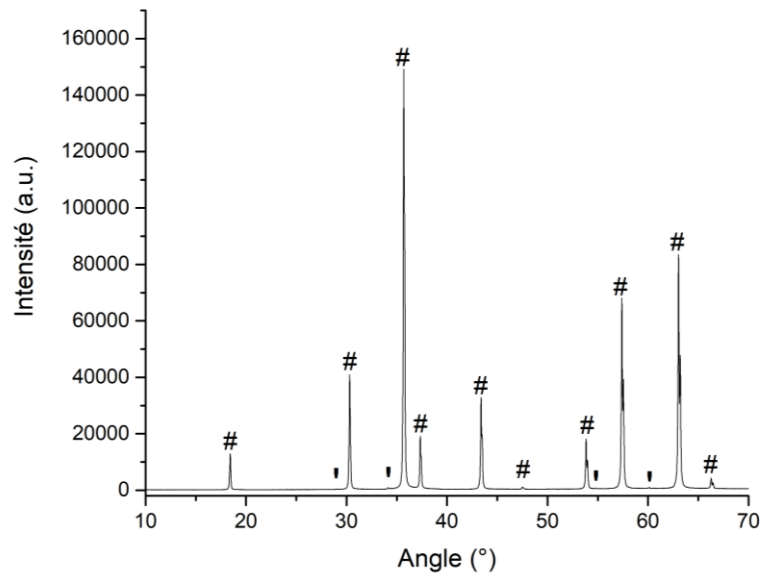


Figure II-64. Diffractogramme de la phase mère préformée (mélange ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> traité 2h à 1000°C sous air) avant frittage SPS (# ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ICDD 00-038-1240 ; ' pics secondaires dus aux raies L<sub>α</sub> du W et K<sub>β</sub> du Cu)

*Remarque :* la présence de phases secondaires post-SPS serait associée à une décomposition lors du frittage sous charge du spinelle préalablement formé.

La taille des cristallites est modifiée par rapport à la poudre prétraitée à 700°C pendant 2 heures, utilisée dans la première partie de ce travail. Comme cela avait pu être mis en évidence lors de l'étude de diffraction en température (Figure II-13), la largeur intégrale des pics diminue lors de l'augmentation de la température appliquée (relation de Debye-Scherrer).

La densification par SPS pourra donc varier par rapport au frittage « pseudo-réactif » du fait d'une granulométrie et d'une composition différentes de celles étudiées précédemment.

### II.5.2. Densification par SPS

Deux cycles SPS sont appliqués sur la poudre de spinelle ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Il s'agit du cycle optimisé sur le mélange pseudo-réactif et d'un cycle très similaire, dont seule la seconde vitesse de frittage (au-delà de 950°C, précédemment appelée vitesse « B ») est modifiée à 10°C/min. Tous deux sont présentés en Figure II-65, respectivement (a) et (b).

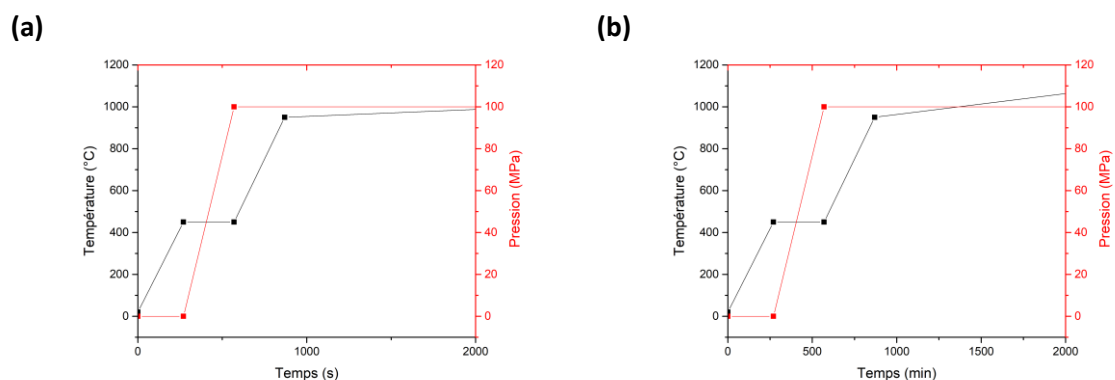


Figure II-65. Cycles de frittage appliqués pour la densification de céramiques ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> massives par SPS à partir de poudre de la phase spinelle préformée ((a) avec une rampe « B » de 2°C/min à partir de 950°C et (b) avec une rampe « B » de 10°C/min à partir de 950°C)

*Remarque :* contrairement à l'étude présentée précédemment et centrée sur le frittage par SPS d'un mélange ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> « pseudo-réactif » (pour laquelle un protocole de frittage optimal a été déterminé), il s'agit ici de réaliser quelques essais sur ce cycle optimisé afin de comparer les poudres initialement introduites dans les matrices en graphite.

Comme dans le cas du frittage « pseudo-réactif », il est ici choisi d'arrêter le frittage lorsque le déplacement (i.e. l'espace entre les pistons, équivalent à l'épaisseur de l'échantillon) est stabilisé. Dans les cas présentés ici, le déplacement observé au cours du frittage (issu de l'application de la pression à 450°C et de la densification de la poudre) diminue après 950°C.

En pratique, le frittage est arrêté dans la même gamme de température pour les deux cycles appliqués : dans le cas de l'échantillon densifié à 2°C/min à partir de 950°C (cycle (a)), le frittage est arrêté autour de 965°C contre 970°C pour l'échantillon densifié à 10°C/min à partir de 950°C (cycle (b)). La variation de température de densification est donc très faible. Les températures de densification sont proches de celles observées lors du frittage « pseudo-réactif ».

En sortie de frittage, les échantillons obtenus sont très sombres et peu transparents dans le domaine visible. La Figure II-66 présente des photographies de ces échantillons obtenus suivant les cycles (a) et (b) évoqués précédemment.

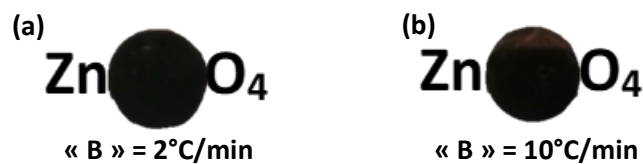


Figure II-66. Photographies de céramiques ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1 mm) obtenues par SPS selon les cycles (a) et (b) sous lumière naturelle

### II.5.3. Propriétés des échantillons obtenus

Les caractérisations de ces céramiques par DRX et par spectroscopie en transmission sont réalisées après polissage miroir des deux phases des échantillons. Les résultats obtenus sont présentés en Figure II-67.

Les diffractogrammes montrent la conservation du spinelle ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (# ICDD n° 00-038-1240, ' pics secondaires dus aux raies L<sub>α</sub> du W et K<sub>β</sub> du Cu) lors du frittage par SPS. La présence de pics relatifs à la présence d'oxydes de zinc et de gallium ou d'autres composés qui pourraient provenir d'une décomposition du spinelle n'est pas détectée. Ces résultats corroborent les conclusions mises en évidence lors de l'optimisation du temps de palier pour le protocole de frittage « pseudo-réactif » par SPS : la phase spinelle n'est pas décomposée par le frittage sous vide par SPS à des températures proches de 1000°C.

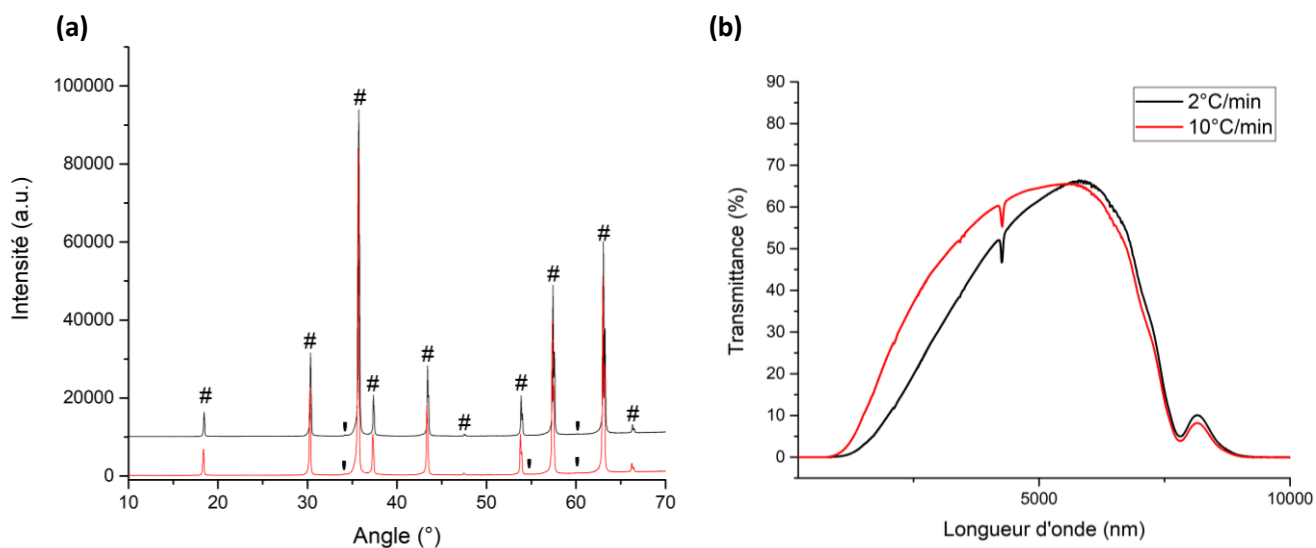


Figure II-67. (a) Diffractogrammes (#  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ICDD 00-038-1240 ; ' pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu) et (b) Transmittances de céramiques  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  massives (1 mm) obtenues par frittage SPS d'une phase mère préformée sous air (vitesse « B » 2°C/min en noir, vitesse « B » 10°C/min en rouge)

Les mesures de transmittance réalisées en sortie de SPS et présentées en Figure II-67 (b) montrent un décalage du band-gap des spinelles vers les grandes longueurs d'onde, autour de 800 nm, probablement dû à une pollution carbone très importante au cours du frittage. En effet, dans la littérature, l'effet de la granulométrie des poudres initiales a été montrée comme étant l'un des paramètres d'influence pour la contamination carbone [28].

De plus, le caractère semi-conducteur du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  observé par Galazka *et al.* [130] et visible dans la première partie de ce travail n'est pas noté. La transmittance mesurée ne chute pas autour de 2  $\mu\text{m}$ , comme cela a pu être le cas lors du frittage « pseudo-réactif » par SPS. La formation du spinelle a ici lieu sous air avant densification par SPS. Le caractère semi-conducteur (dû à une sous-stœchiométrie en oxygène) ne semble ici pas prendre place. La formation sous air de la phase suffit donc à pallier à ce phénomène : en effet, le frittage SPS sous vide, qui accentue la semi-conduction du spinelle est utilisé pour densifier la poudre et non pas pour former la phase.

La bande d'absorption du  $\text{CO}_2$  autour de 4  $\mu\text{m}$  est également diminuée par rapport aux essais présentés précédemment : la densification d'une phase mère préformée limite fortement la présence de pores.

Toutefois, la zone de transparence réduite reste importante en intensité, puisqu'elle atteint près de 70% au maximum dans le cas du frittage SPS à 100°C/min puis 10°C/min. Toutefois, elle ne permet pas d'envisager le dopage du spinelle aux ions préalablement utilisés. En effet, les longueurs d'onde d'excitation des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  se situent dans en dehors de la zone de transparence des céramiques obtenues. D'autres dopages devront donc être envisagés.

Afin de limiter la présence de pollution carbone et ainsi agrandir la fenêtre de transmission des céramiques synthétisées, plusieurs voies sont envisagées : précompaction de la poudre avant SPS, frittage de pastilles, utilisation de barrière de diffusion ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  par exemple), ...

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré l'optimisation de différents protocoles liés à la préparation d'un mélange d'oxydes de zinc et de gallium et au frittage par SPS du mélange obtenu. Des céramiques transparentes massives de composition  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ont été obtenues pour la première fois [107]. Le protocole a ensuite été étendu à des céramiques de même composition dopées par des ions de métaux de transition  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . Les céramiques obtenues, dopées ou non, présentent des propriétés de transmittance proches des résultats attendus vis-à-vis de la littérature. La présence de porosité résiduelle, de contamination carbone liée à l'environnement de frittage et de clusters de faible taille a pu être mise en évidence par microscopie électronique en transmission réalisée sur une lame FIB. Cela explique les variations observées entre la littérature et les résultats obtenus au cours de cette étude.

De plus, le frittage sous charge de poudre préformée sous air de spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  a été envisagé. Pour cela, le protocole de broyage des précurseurs oxydes a été utilisé puis le mélange obtenu a été traité à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous air. Les résultats obtenus pour les quelques essais réalisés dans ce cadre sont prometteurs. En effet, les diffractogrammes ne mettent pas en évidence de décomposition du spinelle lors du frittage sous charge en milieu réducteur. De plus, la mesure de transmittance atteint des valeurs proches de la valeur maximale mise en évidence par Galazka *et al.* [130]. Toutefois, la présence d'une contamination carbone accrue est également visible, entraînant un décalage du band-gap vers des longueurs d'onde importantes.

De ce fait, le frittage d'une phase spinelle préformée de composition  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  est envisagé à partir d'une poudre dont la granulométrie initiale est nanométrique. Ce volet sera présenté ci-après, dans le Chapitre III. Il fait appel à une technique de synthèse complètement différente et novatrice puis la densification par SPS de la poudre de composition  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  obtenue sera envisagée.







## **Chapitre III.**

Lixiviation de vitrocéramiques spinelles : vers  
de nouvelles céramiques transparentes ?



## Chapitre III. Lixiviation de vitrocéramiques spinelles : vers de nouvelles céramiques transparentes ?

---

Au cours du second chapitre de ce manuscrit, la possibilité d'obtenir des céramiques massives et transparentes de composition  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  a été mise en évidence. Celles-ci ont été obtenues à partir d'un mélange de précurseurs oxydes. Différents paramètres ont montré leur influence à la fois sur la formation de la phase et sur la transparence des échantillons obtenus à l'issue du frittage SPS. Ils portent à la fois sur les paramètres de frittage (cycles de température et de pression), mais également sur le post-traitement des céramiques obtenues ou sur la préparation de la poudre avant frittage SPS. Les influences du pré-traitement de la poudre, de la formation de la phase spinelle ou de la granulométrie pré-SPS des échantillons ont été étudiées.

L'utilisation d'une poudre  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  nanométrique est envisagée. Dans le cadre de chapitre, une nouvelle méthode d'obtention d'une poudre  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  de granulométrie nanométrique est développée. Les nanocristaux  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  contenus dans une vitrocéramique sont récupérés par dissolution de la matrice vitreuse (ou lixiviation). Pour le spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , l'utilisation de cette méthode originale n'est pas nécessaire, la phase étant stable en température. En effet, nous avons montré dans le Chapitre II (page 75) qu'il est possible de synthétiser des céramiques transparentes de cette composition à partir d'un mélange de précurseurs. De plus, afin d'obtenir de la poudre nanométrique de même composition, la littérature évoque notamment des méthodes de chimie douce, par coprécipitation par exemple [221,222].

Toutefois, l'un des avantages majeurs des vitrocéramiques est de permettre la cristallisation de phases métastables au sein d'une matrice vitreuse. Via la dissolution de la matrice amorphe, la lixiviation permet d'obtenir une poudre de nanocristaux métastables et ainsi de synthétiser des céramiques de nouvelles compositions par densification de cristaux métastables.

La lixiviation est étudiée sur une vitrocéramique permettant la cristallisation du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  sous forme de nanocristaux, afin d'évaluer cette technique de synthèse et de comparer les résultats obtenus à ceux présentés au cours du Chapitre II. Il s'agira donc ici d'explicitier ce protocole de synthèse (élaboration de la vitrocéramique, établissement du protocole de lixiviation, caractérisation des nanocristaux obtenus et densification par SPS) puis d'étudier les propriétés des céramiques synthétisées.

### III.1. Elaboration du verre et de la vitrocéramique

Au cours de ce travail, nous nous sommes concentrés sur la cristallisation des verres du système  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$  et plus précisément de la composition 55-5-17-23 afin d'obtenir la plus grande proportion de cristaux. Lors de sa cristallisation en température, des cristaux de composition  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  apparaissent dans le volume du verre traité [25,111,155]. Pour cette composition particulière, la cristallisation atteint 50% massique environ. La récupération des cristaux de la vitrocéramique étant le premier objectif de cette étude, une cristallisation volumique importante est favorisée pour plus d'efficacité.

La présence de nano-domaines amorphes de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  au sein de la matrice amorphe explique le léger décalage de composition vis-à-vis de la quantité d'oxyde de gallium considérée. En effet, la totalité de l'oxyde de zinc cristallise pour former les nanocristaux de spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (soit 17 ZnO). Pour cette

crystallisation, une quantité de 17 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est donc nécessaire : la quantité d'oxyde de gallium initialement introduite doit donc être légèrement supérieure, afin de permettre la cristallisation du spinelle et la formation des nano-domaines amorphes dans la matrice vitreuse. Ces observations ont été mises en évidence par Chenu *et al.* [111] lors de l'étude de vitrocéramiques de même composition.

Les différentes étapes de fabrication de la vitrocéramique sont développées ci-après.

### III.1.1. Synthèse du verre

Les précurseurs utilisés pour la synthèse du verre ainsi que les données fournisseurs sont répertoriés dans le Tableau III-1. La fusion a lieu dans un creuset Pt et la masse de verre synthétisé est proche de 8 grammes : les précurseurs et les masses à peser sont présentés dans le Tableau III-1.

Tableau III-1. Propriétés des précurseurs du verre

Précurseur	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fournisseur	Tekna	Aldrich	Alfa Aesar	Strem Chemicals
Pureté	-	99,95-100,05%	99,99% <sub>Zn</sub>	99,998% <sub>Ga</sub>
Masse (g)	3,0149 g	0,4835 g	1,2623 g	3,9332 g

Après une pesée à ±0,5 mg, les précurseurs sont mélangés en mortier en agate pendant 5 minutes environ puis ils sont mis en creuset Pt pour décarbonatation. Celle-ci a lieu sous air à 900°C pendant 6 h. A l'issue de la décarbonatation, le mélange est broyé légèrement en mortier agate puis réintroduit dans le creuset Pt pour la fusion.

Une fusion-trempe est réalisée pour obtenir un verre : celle-ci est faite à 1600°C au moyen d'un four à sole ascendante Carbolite. Le mélange de précurseurs est porté en température pendant 45 minutes avec agitation toutes les 15 minutes. Le fond du creuset est ensuite trempé dans l'eau, permettant une trempe rapide du mélange verrier. Le verre ainsi obtenu est récupéré et stocké.

Usuellement, la trempe du verre est suivie par une étape de recuit qui permet la relaxation des contraintes mécaniques engendrées par la trempe. Celui-ci a généralement lieu à une température proche de la température de transition vitreuse (T<sub>G</sub>-20°C). Dans notre cas, l'objectif est d'obtenir les nanocristaux par lixiviation de la matrice vitreuse d'une vitrocéramique. Celle-ci doit être introduite avec une granulométrie faible afin de permettre une dissolution homogène de la matrice vitreuse. De ce fait, les contraintes mécaniques présentes dans le verre à l'issue de la trempe vont faciliter son broyage en une poudre fine. Aucun recuit de relaxation n'est donc réalisé au cours de ce travail.

### III.1.2. Elaboration de la vitrocéramique

Une vitrocéramique peut être définie comme un composite comprenant une matrice vitreuse et des cristallites de taille variable. La littérature met au jour différentes méthodes d'obtention des vitrocéramiques (détaillées dans le Chapitre I (page 31)) dont la plus connue reste l'application d'un recuit dit de céramisation sur un verre préalablement formé.

A partir d'une analyse DSC, le (ou les) pic(s) de cristallisation de la phase en présence sont déterminées et les températures associées sont estimées. Un recuit est alors appliqué à une température proche,

soit à l'aide d'un palier unique (dans le cas où les températures de nucléation et de croissance sont proches) ou de deux paliers séparés (pour des températures de nucléation et de croissance bien distinctes).

Dans le cadre de ce travail, cette méthode de céramisation est appliquée pour obtenir les vitrocéramiques recherchées. Les diffractogrammes obtenus en température et présentés en Figure III-1 ont été réalisés sur un échantillon de verre de composition  $55\text{SiO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}17\text{ZnO-}23\text{Ga}_2\text{O}_3$  dopé  $\text{Cr}^{3+}$  [111]. Ils mettent en évidence le début de la cristallisation du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  dès  $700^\circ\text{C}$ .

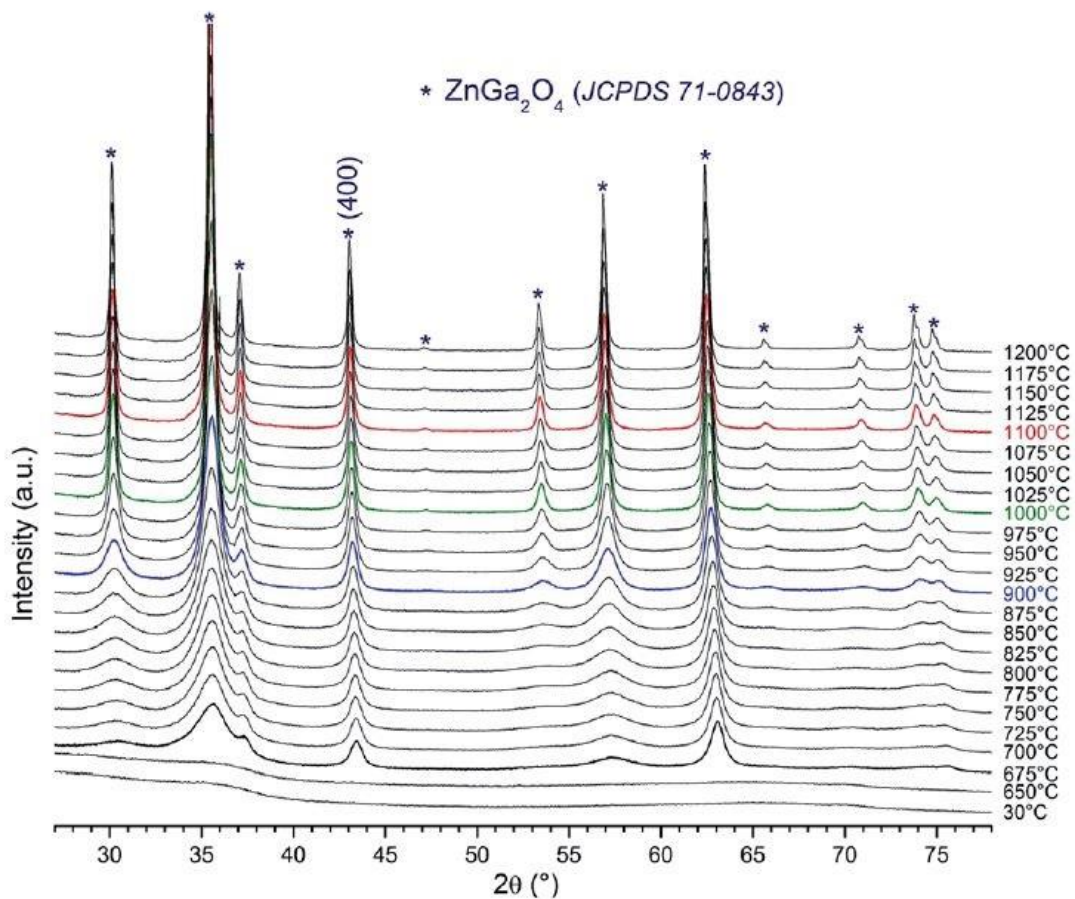


Figure III-1. DRX en température d'un verre  $55\text{SiO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}17\text{ZnO-}23\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  entre  $30^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$  [111]

La microstructure du spinelle cubique  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  est visible au MET [111]. La phase cristalline est présente au sein de la matrice vitreuse sous forme cubique dès  $900^\circ\text{C}$  (Figure III-2 (a)). Ces images MET réalisées à différentes températures mettent également en avant une variation de la taille importante des cristallites avec la température de céramisation (Figure III-2 (b) vis-à-vis de Figure III-2 (a)). En effet, pour des verres traités à  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  ou  $1100^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes, les tailles des cristaux varient entre  $16,7\text{ nm}$  et  $36,9\text{ nm}$  en moyenne (Figure III-2 (c)).

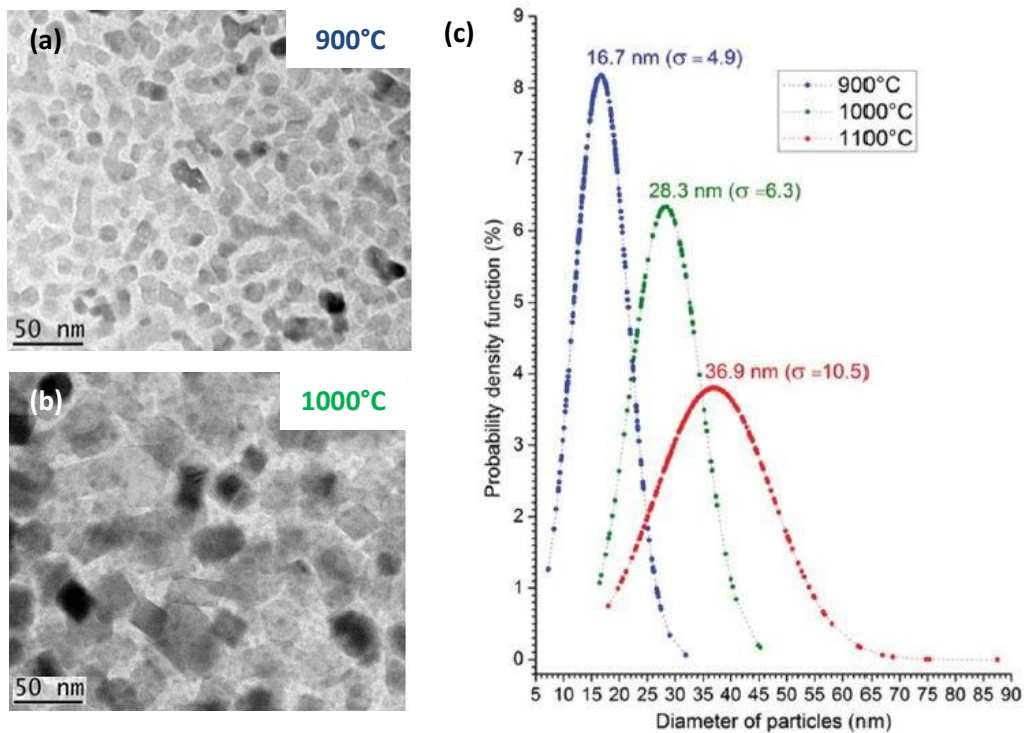


Figure III-2. Images MET de vitrocéramique traitée 10 minutes (a) à 900°C et (b) à 1000°C et (c) évolution de la répartition en taille des cristallites dans un verre  $55\text{SiO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}17\text{ZnO-}23\text{Ga}_2\text{O}_3$  selon la température de céramisation appliquée [111]

Des observations similaires ont été faites plus récemment par Castaing [155] sur une composition verrière proche, permettant la cristallisation du même spinelle :  $65\text{SiO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}17\text{ZnO-}23\text{Ga}_2\text{O}_3$ . L'estimation de la taille des cristallites formés au cours du traitement thermique de céramisation a aussi été réalisée et donne des résultats proches de celle faite par Chenu *et al.* [111]. Elle est présentée en Figure III-3 et sont échelonnées entre 8,1 nm et 36,6 nm pour des températures allant de 850°C à 1050°C. Comme dans le cas de l'étude précédente, le temps de céramisation appliqué est relativement court (10 minutes en température).

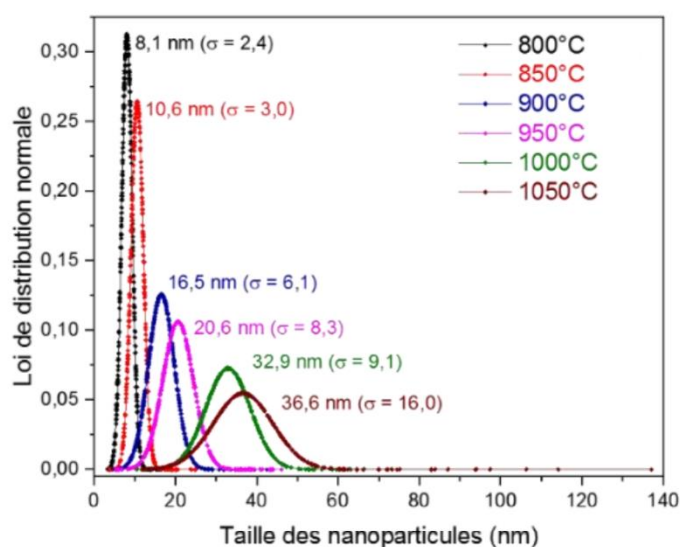


Figure III-3. Evolution de la taille moyenne des cristallites suite à la céramisation d'un verre  $65\text{SiO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}17\text{ZnO-}23\text{Ga}_2\text{O}_3$  à différentes températures [155]



L'allongement du temps de céramisation et l'augmentation de la température appliquée devraient conduire à l'obtention d'une vitrocéramique dont les cristallites sont de tailles plus importantes et/ou plus nombreuses. Lors de la céramisation du verre  $65\text{SiO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}17\text{ZnO-}23\text{Ga}_2\text{O}_3$ , Castaing met en évidence une augmentation de la taille des cristallites avec la température estimée par DRX ou mesurée au MET. Ses résultats sont également reportés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2. Tailles des cristallites en fonction de la température de céramisation mesurées par MET et estimées par DRX

$T_{\text{cristallisation}}$	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
Taille, MET (nm)	8,1±2,4	10,6±3,0	16,5±6,1	20,6±8,3	32,9±9,1	36,6±16,0
Taille, DRX (nm)	9,3	-	23,0	-	38,7	44,4

La taille des cristallites estimée à partir des diffractogrammes via la formule de Debye-Scherrer reste proche de celle mesurée sur les images MET. Dans les deux cas, une augmentation de la taille des cristallites est observée avec la température.

Afin de permettre la cristallisation d'une part importante du verre initial, un temps de céramisation allongé et une température élevée sont appliqués. Les verres précédemment obtenus par fusion trempe sont traités thermiquement en creuset platine sous air à 1100°C pendant 1 h dans un four tubulaire. Pour cela, une montée en température est appliquée depuis l'ambiante à raison de 300°C/h puis un palier est réalisé à 1100°C. La descente est ensuite programmée à 300°C/h. Les nanocristaux obtenus sont très cristallins et de taille moyenne proche de 40 nm.

### III.1.3. Caractérisations structurales et microstructurales des échantillons massifs

Initialement, la vitrocéramique obtenue grâce au protocole précédemment explicité est caractérisée, notamment par DRX et MEB. L'objectif est ici de connaître l'état initial de la vitrocéramique avant lixiviation et ainsi d'évaluer l'effet de celle-ci sur la dissolution effective de la vitrocéramique.

Dans le cadre de ce travail, nous sommes limités en température entre les températures de cristallisation de la vitrocéramique (déterminée par DSC à 712°C) et de cristallisation de la silice, composant principal de la matrice vitreuse (au-delà de 1200°C (Figure III-1)). Pour évaluer la formation de la phase spinelle attendue, le verre est céramisé puis est caractérisé en DRX. Le diffractogramme est présenté en Figure III-4. Il met en évidence la cristallisation du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (ICDD n°00-038-1240) dont l'indexation des pics est indiquée.

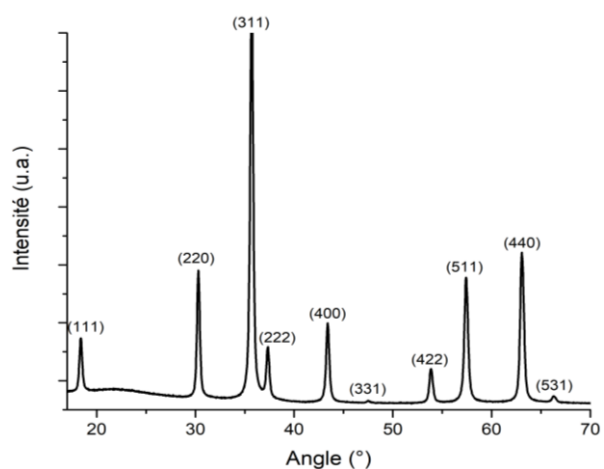


Figure III-4. Diffractogramme de la vitrocéramique ( $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ICDD 00-038-1240)

Des images MEB sont également réalisées sur la vitrocéramique. L'une d'elles est présentée en Figure III-5 et montre la présence de cristaux nanométriques (zones claires) au sein d'une matrice vitreuse (ensemble plus foncé). Ces cristallites sont de faible taille, autour de 40 nm environ. Ces observations sont en adéquation avec celles réalisées par Castaing [155] et Chenu *et al.* [111] et présentées précédemment (page 146).

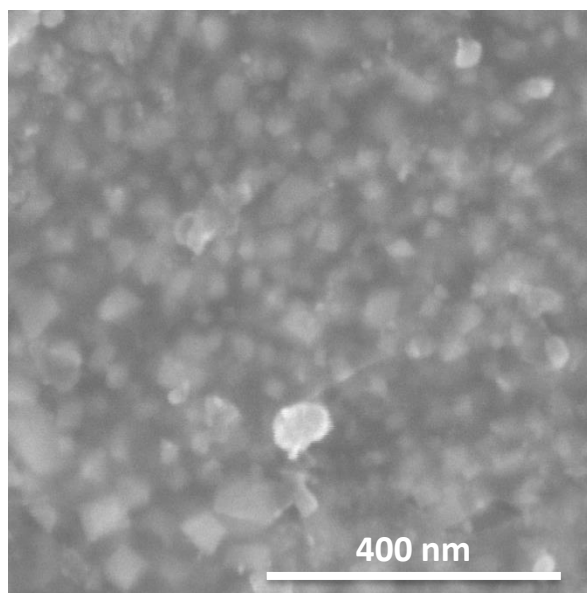


Figure III-5. Image MEB de la vitrocéramique

La Figure III-5 présente une image MEB de la vitrocéramique fabriquée selon le protocole présenté précédemment. L'aspect observé est proche de celui montré par Chenu *et al.* [111] et le taux de cristallisation attendu est proche. Une estimation du pourcentage massique cristallisé avait été faite par Chenu *et al.* [111]. En supposant que la cristallisation est homogène en volume, ce taux correspond à environ 50% de la masse de vitrocéramique. Une perte en masse de l'ordre de 50% est donc attendue après lixiviation. Dans un premier temps, le calcul de la perte en masse sera l'élément déterminant, afin de définir le protocole de lixiviation.

Une quantification par MEB-EDS des différents composants a également été réalisée sur la vitrocéramique avant lixiviation. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-3. Dans l'ensemble, les trois zones choisies ainsi que la moyenne de l'échantillon (obtenue à partir de ces trois zones) présentent des compositions proches de la composition théorique du verre (également indiquée dans le tableau). Les variations observées, bien que faibles, peuvent être dues à une légère variation de composition ou à des incertitudes liées à la mesure. Ici, l'information principale est le dosage de  $\text{SiO}_2$  : le taux est de 58,5%<sub>at</sub>. Son évaluation à l'issue de la lixiviation devrait nous permettre de mesurer de façon plus précise la qualité de la lixiviation.

Tableau III-3. Résultats de quantification EDS réalisée sur la vitrocéramique

Espèces	$\text{SiO}_2$ (% <sub>mol</sub> )	$\text{Ga}_2\text{O}_3$ (% <sub>mol</sub> )	$\text{ZnO}$ (% <sub>mol</sub> )
% théorique	57,9	24,2	17,9
Zone A	58,0	24,6	17,4
Zone B	61,4	22,2	16,4
Zone C	56,2	27,1	16,8
Moyenne	58,5	24,6	16,9

## III.2. Obtention de nanocristaux de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ par lixiviation de vitrocéramiques

Au cours de ce travail, différents broyages de la vitrocéramique contenant des nanocristaux  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ont été envisagées. Après céramisation, les morceaux de vitrocéramiques obtenues sont de taille millimétrique : ils peuvent mesurer jusqu'à 1 cm de large pour quelques millimètres d'épaisseur. L'attaque de la matrice vitreuse étant relativement lente, la diminution de la taille initiale des morceaux de vitrocéramique permettrait donc de faciliter la dissolution de la matrice vitreuse. De ce fait, différentes méthodes de réduction de la taille des morceaux de vitrocéramiques seront envisagées.

### III.2.1. Lixiviation de la matrice vitreuse

La lixiviation est définie comme l'opération de dissolution de la matrice vitreuse de la vitrocéramique. Les mécanismes de dissolutions des verres présentés dans la littérature sont évoqués ci-après. Ils sont majoritairement issus d'études portant sur la dissolution des verres nucléaires (pour le stockage des déchets radioactifs) ou dans le domaine de la géologie (dissolution des verres volcaniques dans les fonds marins par exemple). Alors que nous cherchons ici à dissoudre la matrice vitreuse de notre vitrocéramique de façon sélective (sans attaquer les cristallites), l'objectif principal des études présentes dans la bibliographie est de contrer cette dissolution, principalement dans le cas des verres nucléaires. Il s'agit donc de faire un état des lieux des différents mécanismes de dissolutions proposés, de leurs conséquences et des paramètres influents que nous pourrions modifier pour obtenir une dissolution la plus efficace possible.

#### III.2.1.1. Théorie de dissolution

La littérature met en évidence différents mécanismes de dissolution des verres silicatés, résumés par Strachan *et al.* [223]. Il définit les verres comme des phases instables : lors du contact avec une solution de dissolution, ceux-ci vont se dissoudre pour reformer des phases plus stables thermodynamiquement à des temps importants. Les modèles de dissolution évoqués sont donc définis à long terme et leurs paramètres sont présentés dans le Tableau III-4.

Ces différents modèles sont corroborés par des études expérimentales reportées dans la littérature. Par exemple, le modèle GRAAL est observé par Köhler *et al.* [224] : la dissolution des illites semble fortement liée au taux de silice en solution, quel que soit le pH ou la température de la solution de dissolution (respectivement variés entre 1,1 et 12,4 et 5°C et 50°C).

*Remarque* : les illites sont des matériaux argileux non gonflants de structure et de composition proches de celles des micas (structure monoclinique en feuillets, de composition  $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}$ ) [225,226].

Tableau III-4. Paramètres des différents modèles de dissolution [227]

Modèle	Type de modèle	Condition d'équilibre	Remarques
Granbow	Cinétique	Saturation de la solution de dissolution	Adapté aux matériaux amorphes
R(T)	Cinétique	Formation d'une couche amorphe passive à la surface du matériau	
GRAAL	Thermodynamique	Dissolution fonction du taux de silice en solution	Taux de dissolution nul si la durée est prolongée
STORM	Thermodynamique	Taux d'échange d'ions constant Dissolution constante et non nulle dans le temps	Dérivé du modèle GRAAL Selon les propriétés de la solution (pH, température, composition, ...)

Des études numériques ont mis en évidence un mécanisme de dissolution lors de l'étude de la couche passive formée à la dissolution à la surface de l'échantillon. Criscenti *et al.* [228] a ainsi simulé par ab initio l'hydrolyse de surfaces vitreuses ou de quartz à des valeurs de pH faibles. Le mécanisme mis en évidence est présenté en Figure III-6. Après protonation de la surface, un intermédiaire réactionnel est formé. Celui-ci entraîne la rupture des liaisons et finalement le proton initialement utilisé est relâché.

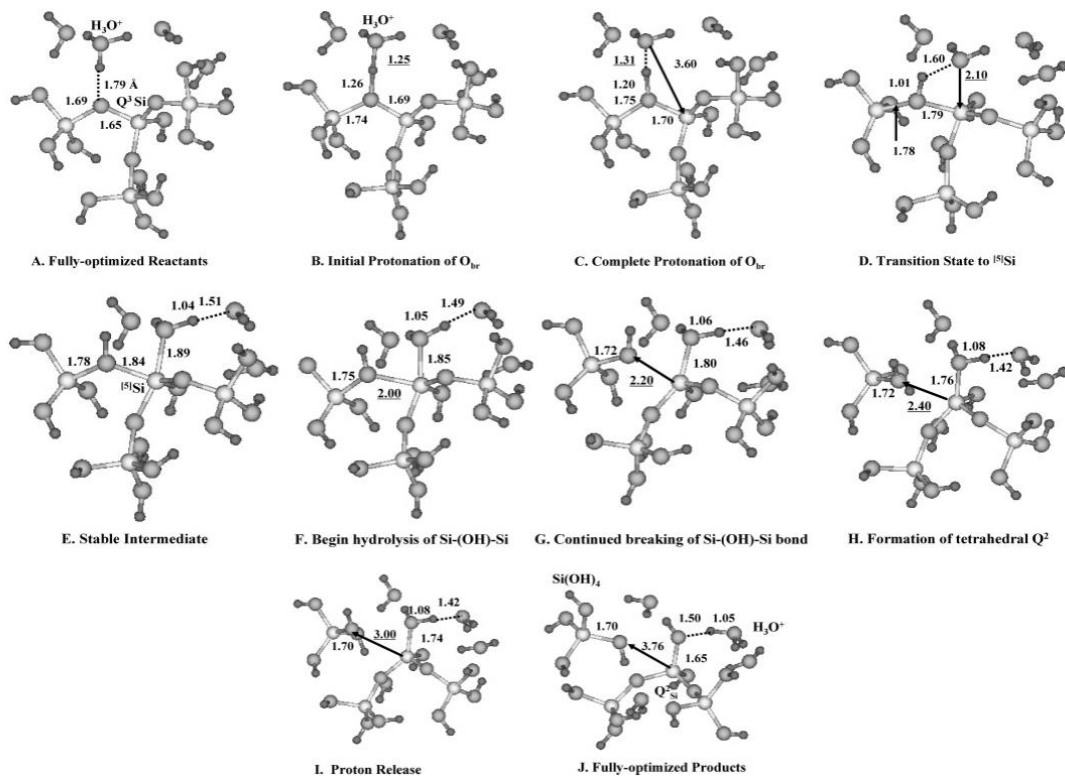


Figure III-6. Mécanisme de dissolution d'un matériau silicaté par protonation [228]

Dans les solutions basiques, il semble qu'un mécanisme similaire prenne place. L'interaction entre de la soude (dont la concentration varie entre 0,1 et 1 mol.L<sup>-1</sup>) et l'interface de silice a été étudiée par simulation numérique [229]. Rimsza *et al.* mettent ainsi en évidence la présence des ions Na<sup>+</sup> à l'interface et des ions hydroxyles dans la solution. Lorsque la solution de dissolution est concentrée (1 mol.L<sup>-1</sup>), la part d'ions Na<sup>+</sup> dans la solution est estimée à plus de 80%.

Strachan *et al.* [227] ont également exprimé le taux de dissolution D d'un verre, permettant de tenir compte des différents mécanismes énoncés précédemment, à partir de l'expression suivante :

$$R^i = k_i \left[ \exp\left(\frac{-E_{aH^+}}{RT}\right) a_H^{\eta_H} + \exp\left(\frac{-E_{aH_2O}}{RT}\right) + \exp\left(\frac{-E_{aHO^-}}{RT}\right) a_{HO^-}^{\eta_{HO^-}} \right]$$

Avec R<sup>i</sup> le taux de dissolution de l'espèce i, E l'énergie d'activation associée aux différentes espèces (l'acide(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), l'eau (H<sub>2</sub>O) ou la base (HO<sup>-</sup>)), a leurs activités, η l'ordre de la réaction vis-à-vis de ces espèces, R la constante des gaz parfaits, T la température et k<sub>i</sub> une constante intrinsèque, variable selon la composition étudiée.

Au travers de cette équation, Strachan *et al.* [227] prennent en compte l'influence de la diffusion et de l'interdiffusion des espèces lors de la dissolution mais également l'influence de l'énergie libre des verres parents et l'état de surface du matériau en dissolution. L'influence n'est donc pas tant celle d'une possible saturation de la solution que celles des différentes activités mises en cause. Dans le cas des matériaux multi-oxydes (verres ou minéraux), ces observations sont corroborées. En effet, Oeklers *et al.* [230] définit une approche cinétique de la dissolution et tend vers une influence forte de la composition de la solution aqueuse de dissolution. Les différentes propriétés de celle-ci semblent montrer une influence non négligeable sur le taux de dissolution global : il s'agit du pH de la solution, des différentes espèces dissoutes en solutions, de la concentration en acide et de l'affinité chimique des espèces à « dissoudre » vis-à-vis des espèces en solution.

L'influence du pH de la solution de dissolution est donc très fortement mise en évidence dans la littérature. Son étude est usuellement conjointe avec celle de la température de la solution (influant notamment sur les activités des différentes espèces mises en cause). Ces deux paramètres ont été largement étudiés et font l'objet de nombreuses publications, via l'étude de matériaux divers (verres silicates [231,232] ou phases silicatées cristallisées [224,233]) et de gammes de température et de pH variables.

Dès les années 1980, Schwartzentruber *et al.* [234] montrent expérimentalement l'augmentation du taux de dissolution lors de l'augmentation de la concentration dans le cas où la soude est choisie comme solution de dissolution. Tandis que cette

étude est réalisée à des températures relatives élevées (80°C et 90°C), les mêmes observations sont mises en évidence à température ambiante quelques années plus tard par Brady *et al.* [233] (Figure III-7). Celui-ci montre l'existence d'un puits de dissolution : le taux de dissolution est plus élevé lorsque

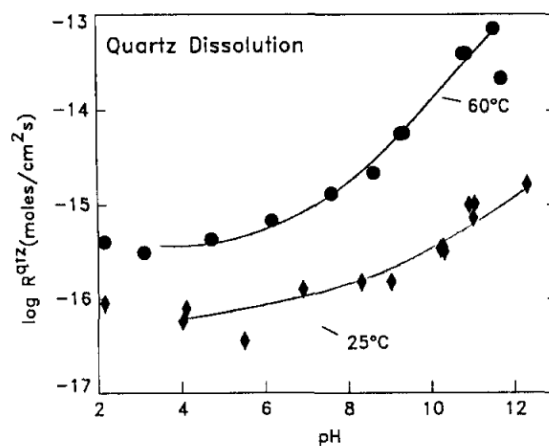


Figure III-7. Evolution du taux de dissolution du quartz en fonction du pH selon la température du système [233]

le pH de la solution utilisée se situe aux extrêmes (pH très acide ou fortement basique) et passe par un minimum, dont la valeur est variable selon les espèces à dissoudre.

La Figure III-7 met également en avant l'influence de la température. En effet, pour un même matériau et à des pH balayant la même gamme (entre pH=2 et pH=12 environ), l'augmentation du taux de dissolution  $R^{qtz}$  est liée à l'augmentation de la température : à pH faible, la différence des logarithmes est de 1 environ tandis que cette tendance s'accroît lors de la mesure à des pH basiques.

Cette tendance est également montrée dans d'autres études : en 1990, Brady *et al.* [233] montrent l'évolution de la concentration en Si ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en fonction du temps, lors de l'application de différentes températures (25°C ou 60°C) et de pH variables (10,8 ; 11,68 ; 12,3) au cours de la dissolution de quartz. Les résultats obtenus sont présentés en Figure III-8. Cette figure montre à la fois l'influence de la température sur la dissolution du quartz et l'intérêt d'un pH élevé. Ainsi, bien que le pH soit le plus élevé, la droite obtenue à partir des mesures faites à 25°C est nettement plus basse que celles réalisées à une température plus élevée. De plus, en comparant les deux courbes obtenues à 60°C, la quantité de Si présente en solution est plus importante dans le cas d'un pH plus élevé. Il semble donc que l'alliance d'un pH élevé et d'une température élevée permette d'obtenir une dissolution efficace.

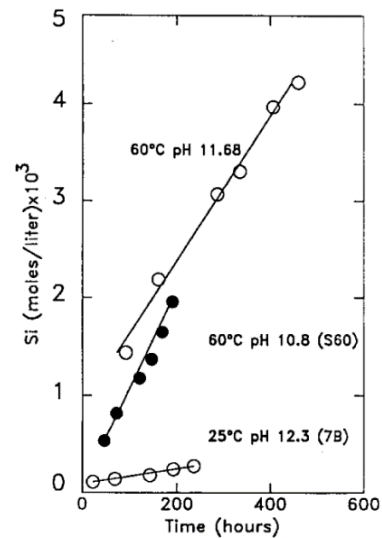


Figure III-8. Concentration en Si en fonction du temps de dissolution appliqué selon la température et le pH du système [233]

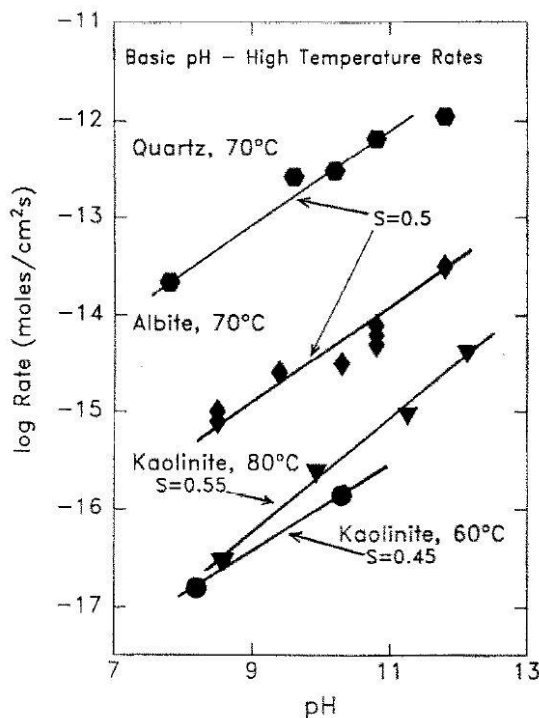


Figure III-9. Evolution du taux de dissolution à haute température de différentes espèces cristallisées en fonction du pH [235]

Brady *et al.* [235] ont également étudié le taux de dissolution de différents composés minéraux en fonction du pH à des températures variant entre 60°C et 80°C. Les résultats sont présentés en Figure III-9. La dissolution de la kaolinite (de composition  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) à deux températures différentes montrent une fois de plus l'influence de la température : plus celle-ci est élevée, plus le taux de dissolution est important. Les deux autres espèces étudiées ici sont le quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et l'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). Leurs taux de dissolution, étudiés à la même température, permettent de montrer l'influence de la composition du système sur le taux de dissolution. Les pentes de leurs courbes respectives sont identiques ( $S=0,5$ ) mais la dissolution du quartz est plus aisée : son taux de dissolution est plus important.

Plus récemment, Fournier *et al.* [236] a montré l'influence de la granulométrie initiale de l'espèce en cours de dissolution sur son taux. Pour cela, des mesures de dissolution à 90°C sous pH 10 avec variation de la granulométrie initiale du verre à dissoudre (sous forme de monolithe ou de poudre, avec éventuellement une distribution granulométrique large (présence de plusieurs populations en taille) sont réalisées. La dissolution de toutes les espèces chimiques présentes dans le verre en même temps est mise en évidence : la conservation de la composition au cours du temps est assurée, comme cela est présenté en Figure III-10. L'influence de la rugosité de surface et de la forme des morceaux de verre à dissoudre est également évoquée. Pour une même composition, la dissolution est accrue sur une poudre par rapport à un monolithe : la présence d'une surface d'attaque plus importante permet d'expliquer cette différence.

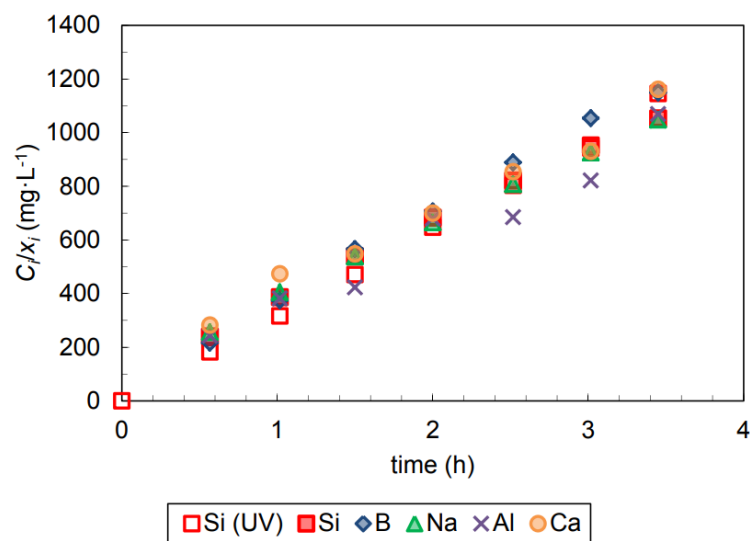


Figure III-10. Evolution de la composition de la solution de dissolution en fonction du temps de dissolution appliqué [236]

De plus, la structure de l'espèce à dissoudre a également son importance. Par exemple, pour  $\text{SiO}_2$ , à 25°C sous  $\text{pH} \leq 8$  et une pression de 1 atm, la solubilité du quartz est de 100  $\mu\text{M}$ , celle de la silice vitreuse de 1300  $\mu\text{M}$  et celle d'un gel de silice de 1800  $\mu\text{M}$  [237]. Il semble donc que la dissolution de la matrice vitreuse soit facilitée par rapport aux nanocristaux présents dans la vitrocéramique. Ce phénomène est mis en évidence expérimentalement par Mazer *et al.* [238] qui évalue le taux de dissolution de silice vitreuse et de quartz à différents pH (entre 1,1 et 10,9) et différentes températures (de 40°C à 85°C). Les liaisons Si-O-Si étant moins fortes au sein du verre par rapport au quartz, l'énergie d'activation attendue est plus faible et le taux de dissolution de  $\text{SiO}_2$  vitreux est attendu dix fois plus important que celui de  $\text{SiO}_2$  cristallisé.



### III.2.1.2. Protocole initial

Dans un premier temps, le protocole utilisé (et considéré comme le protocole initial) est similaire à celui proposé par Castaing [155]. La vitrocéramique obtenue à l'aide du protocole présenté précédemment est broyée manuellement dans un mortier en agate (Figure III-11). Une masse de 0,5 g est ensuite introduite dans 150 mL de soude concentrée à 2 mol.L<sup>-1</sup> puis le tout est mis en rotation à température ambiante au moyen d'un agitateur magnétique pendant 24 heures. Une étape de centrifugation est ensuite réalisée pour récupérer les nanocristaux de spinelle. Pour cela, la suspension est disposée dans des tubes, mis en rotation à 10000 rotations par minute (rpm) pendant 10 minutes. Des lavages à l'eau distillée sont réalisés pour diminuer le pH de la solution vers un pH neutre et ainsi obtenir une poudre contenant les nanocristaux de spinelle.



Figure III-11. Image MEB de la poudre de vitrocéramique avant lixiviation

Tandis que Castaing [155] récupère des cristaux de taille nanométrique en faible quantité (*i.e.* quelques milligrammes pour des essais biologiques), notre objectif est le frittage des nanocristaux obtenus par SPS. De ce fait, les quantités de cristaux centrifugés et récupérés doivent être beaucoup plus importantes pour permettre la réalisation d'une céramique massive. Un changement de protocole est donc nécessaire pour réaliser la lixiviation de la vitrocéramique dans sa totalité et non pas d'une faible part de la masse initialement introduite.

A partir de ce protocole initial, différents paramètres sont donc modifiés et leur influence est évaluée ci-après.

### III.2.1.3. Optimisation du protocole de lixiviation

La littérature évoquée précédemment nous permet donc de mettre en évidence différents paramètres pouvant influencer sur la dissolution du verre. Ainsi, le pH de la solution de dissolution ainsi que la température semblent avoir une importance notable. De plus, d'autres paramètres peuvent paraître importants et sont liés à l'expérience plus qu'aux mécanismes de dissolution qui peuvent prendre place. Il s'agit du rapport entre la masse de soude introduite et le volume de soude utilisé, de l'agitation de la solution au cours de la lixiviation, du renouvellement de la soude ou encore de l'état initial de la poudre de vitrocéramique introduite (granulométrie, ...).

L'influence de ces différents paramètres sur la dissolution de la matrice vitreuse est développée dans la suite de ce chapitre. L'objectif reste ici l'obtention d'une poudre de spinelle ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fine et monophasée, sans présence de phase vitreuse qui pourrait causer une opacification lors du frittage SPS réalisé dans la suite de ce travail. L'étude de l'influence des différents paramètres de lixiviation a été réalisée à partir de leur effet sur la dissolution de la matrice vitreuse de la vitrocéramique broyée manuellement.



### III.2.1.3.1. Influence de la concentration de la soude

La littérature évoquée précédemment place l'influence du pH comme la première source de variation du taux de dissolution dans le cas des verres. Son influence est ici étudiée sur la composition choisie et plus particulièrement sur la dissolution de la matrice vitreuse de la vitrocéramique préalablement élaborée. Pour cela, différentes concentrations sont choisies : 2 mol.L<sup>-1</sup> (qui correspond à la concentration initialement utilisé par Castaing [155]), 4 mol.L<sup>-1</sup> et 10 mol.L<sup>-1</sup>. Les autres paramètres sont choisis similaires à ceux du protocole initial.

Comme cela a pu être évoqué précédemment, l'efficacité de la lixiviation et par ce biais la détermination des paramètres optimaux est faite par pesée par rapport à la masse initialement introduite en solution. En effet, la vitrocéramique choisie cristallise en volume à hauteur de 50% en masse [111]. L'objectif est donc d'atteindre ce taux de dissolution : lorsque le taux de dissolution calculé est plus faible, cela signifie qu'il reste une partie de la matrice vitreuse ; a contrario, lorsque la perte en masse est supérieure à 50%, cela signifie qu'une part importante du verre contenu dans la matrice est dissous et qu'une partie des cristaux a pu être perdue (durant les étapes de lavage notamment, au cours desquelles le surnageant est retiré) ou être attaquée lors de la lixiviation. La perte en masse est calculée à partir de la formule suivante :

$$P (\%) = \frac{m_{\text{cristaux}}}{m_{\text{vitrocéramique}}} * 100$$

Avec P, la perte en masse en %,  $m_{\text{cristaux}}$  la masse des cristaux récupérés à l'issue de la lixiviation en g et  $m_{\text{vitrocéramique}}$  la masse de vitrocéramique initialement introduite en g.

Les trois concentrations de soude (2M, 4M et 10M) sont testées en suivant le même protocole (identique au protocole initial, seule la concentration de la soude est modifiée). Les pertes en masse calculées sont reportées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5. Perte en masse selon la concentration de la soude utilisée pour la lixiviation

Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )	2	4	10
Perte en masse (%)	20 %	22 %	13 %

Comme attendu d'après la littérature, l'augmentation de la concentration de la soude, c'est-à-dire a fortiori du pH de la solution, entraîne une légère augmentation de la perte en masse entre 2M et 4M. Toutefois, la concentration la plus élevée (10M) montre une perte plus faible : il semble que la solution soit saturée et ne puisse pas permettre la dissolution de la matrice vitreuse. Une concentration de 4 mol.L<sup>-1</sup> semble donc être la solution adéquate pour permettre une dissolution de la matrice vitreuse la plus efficace possible. De plus, ces trois essais ont été réalisés à température ambiante. L'augmentation de la température devrait permettre une amélioration de la perte en masse vers la valeur attendue.

### III.2.1.3.2. Influence de la température

Avec le pH, la température est l'un des facteurs les plus importants vis-à-vis de la dissolution des verres et donc de la matrice vitreuse de vitrocéramiques. Pour évaluer son influence, trois températures ont été appliquées sur un protocole de lixiviation similaire au protocole initial, avec une concentration de soude de  $4 \text{ mol.L}^{-1}$  : à température ambiante (soit  $20^\circ\text{C}$  environ), à  $60^\circ\text{C}$  et à l'ébullition de la solution (utilisation d'un montage à reflux).

Les pertes en masse mesurées sont indiquées dans le Tableau III-6. Les résultats montrent l'augmentation de la perte en masse avec la température, qui suit donc les observations présentées dans la littérature. De plus, nous pouvons noter qu'à l'ébullition de la solution de dissolution (soit pour une température proche de  $100^\circ\text{C}$ ), la perte en masse est bien plus importante. Les actions conjointes de la température et du mouvement de la vitrocéramique sous l'effet de l'ébullition de la solution sont jugées comme responsables de cette amélioration importante de l'efficacité de la lixiviation.

Tableau III-6. Pertes en masse selon la température de lixiviation

Température	Ambiante	$60^\circ\text{C}$	Ebullition ( $T \sim 90\text{-}95^\circ\text{C}$ )
Perte en masse (% <sub>wt</sub> )	21,3 %	29,2 %	66 %

Il semble donc que la température d'ébullition de la solution permette une dissolution efficace de la matrice vitreuse. L'influence de l'agitation de la vitrocéramique au cours de la lixiviation est par la suite étudiée.

### III.2.1.3.3. Influence de l'agitation de la solution

L'agitation de la solution permettant la dissolution de la matrice vitreuse de la vitrocéramique au cours de la lixiviation pourrait avoir une influence sur la perte en masse mesurée. Ce paramètre est peu étudié dans la littérature, qui porte principalement sur la dissolution des verres nucléaires ou des roches volcaniques.

Pour déterminer son influence, trois modes d'agitation sont étudiés : sans agitation, agitation grâce à un barreau aimanté ou ébullition de la solution. Les pertes de masses associées sont présentées dans le Tableau III-7.

Tableau III-7. Pertes en masse selon l'agitation

Agitation	Sans agitation	Barreau aimanté	Ebullition
Perte en masse (% <sub>wt</sub> )	29 %	Non mesurée	66%

Dans le premier cas, la vitrocéramique reste au fond du ballon utilisé pour la lixiviation. La perte en masse associée est faible, bien que la lixiviation soit réalisée à haute température (proche de  $90^\circ\text{C}$ ). Il est possible que la surface de la vitrocéramique soit lixiviée sans que les grains sous-jacents ne soient attaqués. Il semble donc que l'agitation de la poudre de vitrocéramique soit nécessaire pour réaliser une dissolution efficace de la matrice vitreuse.

Lors de l'agitation à l'aide d'un barreau aimanté, la perte en masse associée n'a pas pu être mesurée : le barreau aimanté est très érodé par la vitrocéramique lors de la lixiviation. La poudre est visuellement polluée (coloration jaune de la suspension) et la présence de fluor (issu du Téflon utilisé comme revêtement du barreau aimanté) ainsi que de fer est mise en évidence par MEB-EDS (non présentée ici).

L'ébullition de la solution semble donc être la solution la plus adaptée : l'agitation de la solution, et par conséquent de la vitrocéramique, est assurée sans risquer de pollution de la poudre de spinelle finale. La perte en masse associée est supérieure au 50% attendus, ce qui permet de confirmer que l'ébullition de la solution est la solution la plus efficace, alliant mouvement de la solution et température.

#### III.2.1.3.4. Influence du renouvellement de la soude

La littérature met également en exergue la possibilité de saturation de la solution lors de la dissolution de verre. Le renouvellement de la soude est donc envisagé, afin de palier à ce phénomène et d'évaluer l'influence de ce paramètre. Pour cela, et afin de séparer les effets de la température et du renouvellement de la soude, la lixiviation est réalisée à une température proche de l'ébullition (environ 80°C). Les pertes en masse mesurées avec ou sans renouvellement de la soude sont présentés dans le Tableau III-8.

Tableau III-8. Pertes en masse selon le renouvellement de la soude

Renouvellement	Sans renouvellement	Avec renouvellement
Perte en masse (% <sub>wt</sub> )	45 %	67 %

Ces résultats montrent l'intérêt d'un changement de soude en cours de lixiviation, après 7 h. En effet, la perte en masse associée est de 67 % contre 45 % dans les mêmes conditions sans renouvellement. Il semble donc que la dissolution soit améliorée par le renouvellement de la solution au cours de la lixiviation.

#### III.2.1.3.5. Influence de la masse de vitrocéramique

Afin d'obtenir une masse importante de poudre de nanocristaux ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour le frittage SPS (chaque essai nécessite 0,6 g), il est nécessaire de lixivier de plus grandes quantités de vitrocéramique. Pour cela, la masse de vitrocéramique initialement introduite (0,5 g de vitrocéramique pour 150 mL de soude) est augmentée et son impact est étudié. Différentes masses sont ajoutées à un volume constant de soude de 150 mL : 0,5 g (utilisé comme référence), 2 g et 4 g. Les pertes de masses obtenues à l'issue de la lixiviation réalisée à partir des paramètres déterminés précédemment comme optimaux) sont indiquées dans le Tableau III-9.

Tableau III-9. Pertes en masse selon la masse initiale de vitrocéramique

Masse initiale	0,5 g	2 g	4 g
Perte en masse (% <sub>wt</sub> )	Non mesurée	70 %	60 %

Les résultats obtenus montrent la possibilité d'augmenter la masse de vitrocéramique initialement introduite pour la lixiviation jusqu'à 4 g. En effet, la perte en masse mesurée à l'issue du traitement reste supérieure à 50%, nous permettant de supposer que la lixiviation réalisée est suffisante.

### III.2.2. Protocole optimal de lixiviation

L'étude des différents paramètres relatifs à la lixiviation a permis de déterminer un protocole optimal, afin d'observer la perte en masse (et donc la dissolution de la matrice vitreuse) la plus efficace. Nous venons de mettre en évidence leur influence sur la qualité de la lixiviation. Les différents paramètres sont déclinés ci-dessous :

- Concentration de la soude : différentes concentrations de soude ont été comparées pour un même protocole de lixiviation. Il s'agit de 1 mol.L<sup>-1</sup>, 2 mol.L<sup>-1</sup>, 4 mol.L<sup>-1</sup> et 10 mol.L<sup>-1</sup>. Pour la dissolution de la matrice vitreuse silicatée de la vitrocéramique étudiée ici, une concentration de **4 mol.L<sup>-1</sup>** semble la plus adaptée. Les concentrations plus faibles entraînent la nécessité de plusieurs cycles de lixiviation pour un même poudre (le protocole doit être appliqué à plusieurs reprises sur une poudre de vitrocéramique ayant déjà subi une ou plusieurs étapes de lixiviation). Au contraire, lorsque la concentration est élevée (ici pour 10 mol.L<sup>-1</sup>), la dissolution de la matrice n'en est pas améliorée : la solution est saturée et ne permet pas la dissolution efficace de la matrice vitreuse silicatée.
- Température : la littérature met en évidence l'influence de la température sur les propriétés de dissolution des matrices vitreuses. En augmentant la température, la dissolution de la matrice vitreuse est facilitée. Dans ce but, trois températures ont pu être utilisées : des essais de lixiviation ont été réalisés à température ambiante, à 60°C et à ébullition de la soude (autour de 90°C-95°C). Les résultats les plus encourageants ont été obtenus à **l'ébullition de la soude**.
- Agitation en cours de lixiviation : à température ambiante, l'utilisation d'un barreau aimanté a permis de mettre en évidence l'utilité **d'agiter la solution en cours de lixiviation**, vis-à-vis d'une lixiviation sans agitation. De ce fait, les grains de vitrocéramiques sont en suspension dans la suspension et l'attaque de la matrice vitreuse est réalisée sur l'ensemble du grain. Toutefois, comme cela a été évoqué précédemment, la dureté de la vitrocéramique entraîne l'érosion importante du barreau aimanté et de la verrerie utilisée. Ce phénomène cause la pollution de la poudre obtenue après lixiviation au téflon (visible par analyse EDS via la présence de fluor). **L'ébullition de la solution** (dont l'attrait en température a été évoqué ci-dessus) permet l'agitation de la solution et donc des grains de vitrocéramiques en maintenant l'intégrité de la composition.
- Renouvellement de la soude : en complément d'un chauffage, un **renouvellement de la soude** à 4 mol.L<sup>-1</sup> en cours de lixiviation permet d'améliorer son efficacité. Au bout de 7 h environ, un cycle de centrifugation à 10000 rpm pendant 10 min permet de séparer la poudre à lixivier de la soude « saturée ». Une seconde solution de soude à 4 mol.L<sup>-1</sup> est alors introduite et la lixiviation est complétée jusqu'à 24 h.
- Masse de vitrocéramique initiale : les différents essais réalisés et présentés au cours de ce travail ont permis de mettre en évidence la possibilité de réaliser la lixiviation de **4 g de vitrocéramique** en une étape unique.

### III.2.3. Caractérisations des poudres obtenues par lixiviation

A l'issue de la lixiviation, les poudres obtenues sont caractérisées. Pour cela, une mesure en DRX est réalisée (Figure III-12). Ce diffractogramme montre la conservation du spinelle  $ZnGa_2O_4$  lors de la dissolution de la matrice vitreuse (i.e. les nanocristaux contenus dans la vitrocéramique ne sont pas ou peu attaqués par la soude).

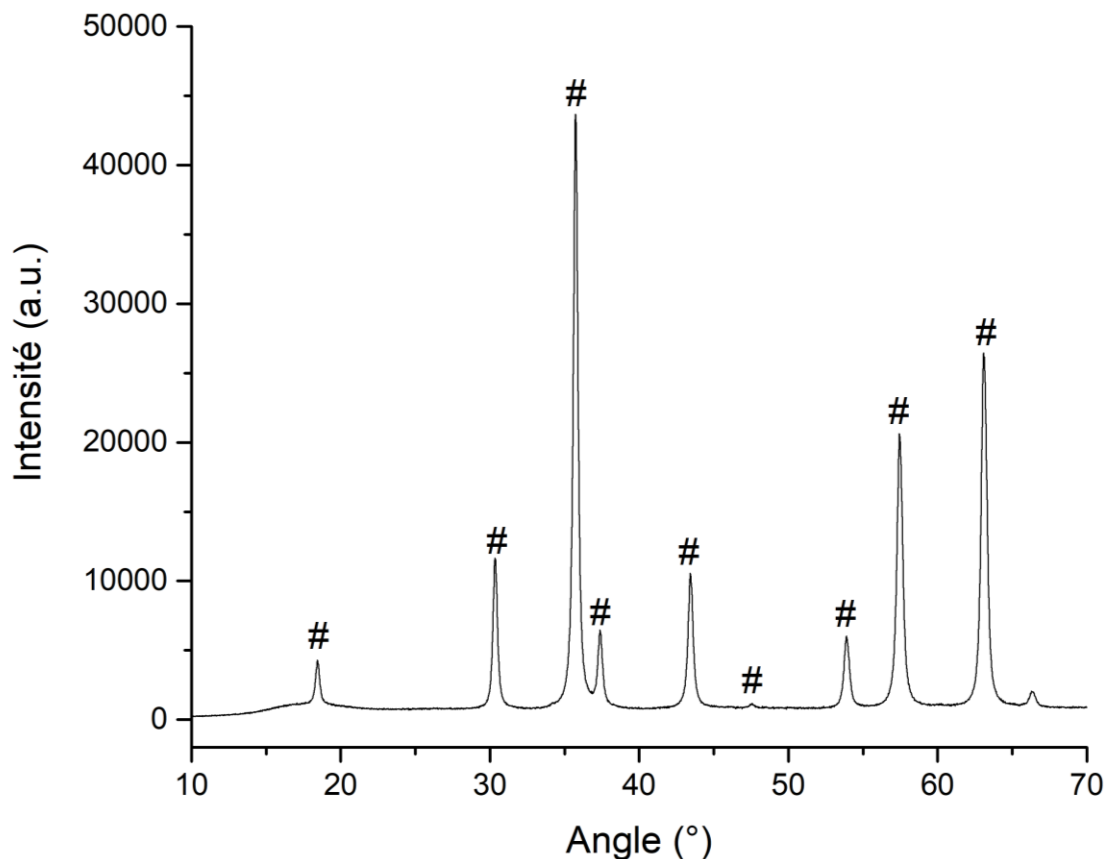


Figure III-12. Diffractogramme de la poudre de vitrocéramique lixiviée (#  $ZnGa_2O_4$  ICDD 00-038-1240)

Des images de microscopies MEB et MET ont aussi été réalisées et sont présentées en Figure III-13. Lors de l'observation au MEB de la poudre obtenue après lixiviation, la présence d'agglomérats est visible (Figure III-13 (a)). Ils sont composés de cristaux de faible taille (Figure III-13 (b)), estimée par imagerie MET à 40 nm environ (Figure III-13 (c) et (d)). Ces résultats expérimentaux sont en accord avec la bibliographie présentée précédemment et qui fait état de cristaux de 37 nm de diamètre environ.

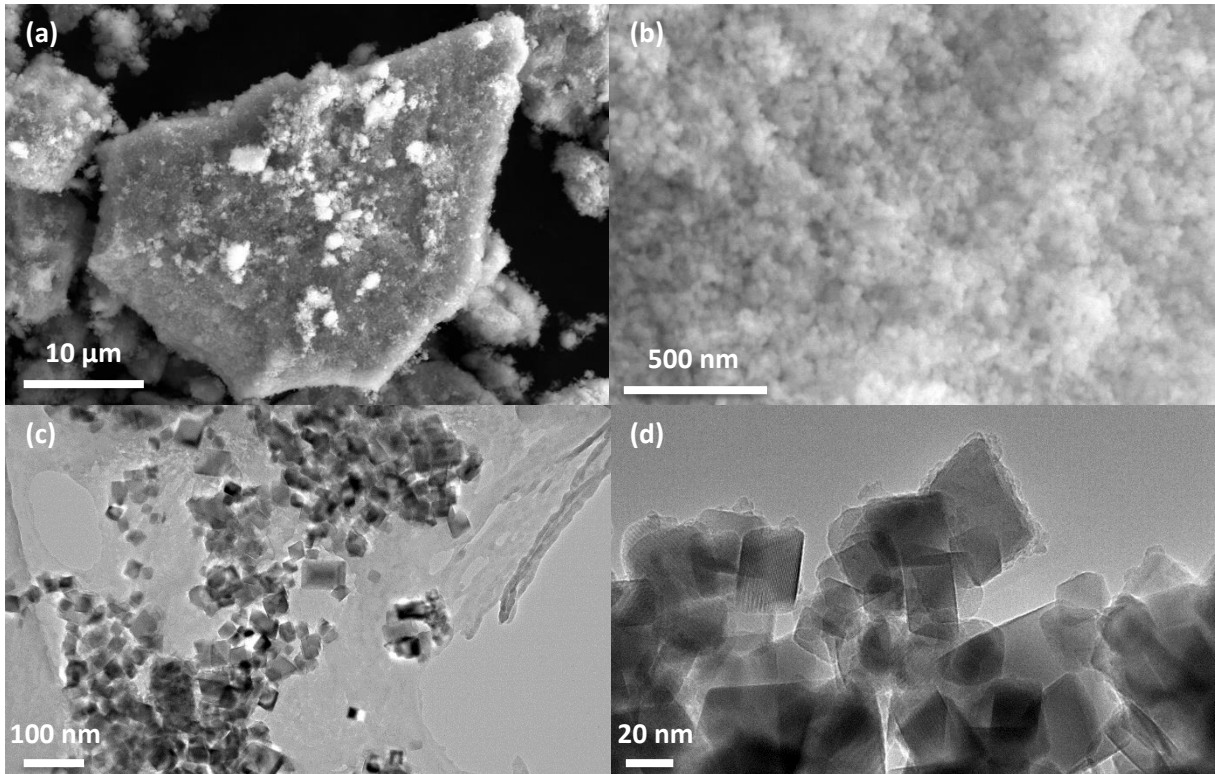


Figure III-13. Images (a), (b) MEB et (c), (d) MET de la poudre après lixiviation à différents grossissements

Une analyse par MEB-EDS est également réalisée sur la poudre obtenue à l'issue de la lixiviation. Les résultats moyens théoriques et expérimentaux (vitrocéramique et poudre après lixiviation) sont présentés dans le Tableau III-10.

Tableau III-10. Quantification par MEB-EDS sur la poudre de vitrocéramique et lixiviée

Espèces	SiO <sub>2</sub> (%mol)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%mol)	ZnO (%mol)
<b>Théorique (vitrocéramique)</b>	57,9	24,2	17,9
<b>Vitrocéramique</b>	58,5	24,6	16,9
<b>Poudre lixiviée</b>	3,8	48,7	47,5

Les différents taux molaires mesurés mettent en évidence une évolution de la concentration en SiO<sub>2</sub>. Après lixiviation, le taux mesuré est nettement diminué. Toutefois, il reste proche de 4%. Cela signifie qu'une partie de la matrice vitreuse n'est pas dissoute. Il serait donc intéressant de diminuer cette teneur en SiO<sub>2</sub> afin d'être inférieur à 1%. En effet, à ces faibles concentrations, la silice pourrait être considérée comme un ajout de frittage et éventuellement aider à la densification de la céramique lors du frittage.

De plus, les taux de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO de la vitrocéramique sont proches de ceux attendus. Après lixiviation, le ratio 1:1 entre les deux oxydes est également proche de la valeur théorique du spinelle ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

*Remarque :* les analyses par MEB-EDS ont été réalisées sur des poudres (vitrocéramiques et vitrocéramiques lixiviées). La valeur mesurée peut donc être légèrement décalée vis-à-vis de la réalité. Une mesure sur une céramique massive préparée par SPS à partir de poudre lixiviée pourrait permettre de diminuer les incertitudes liées à la mesure de quantification des différentes espèces.

### III.3. Densification par Spark Plasma Sintering des poudres lixiviées

Nous venons de déterminer le protocole d'obtention de la poudre de nanocristaux de spinelle  $ZnGa_2O_4$ . La poudre obtenue est fine (elle est tamisée à  $63 \mu m$ ) mais présente des agglomérats de taille importante (Figure III-13 (a) et (b)) par rapport à la taille des nanocristaux qui les composent.

Quelques essais de densification par SPS de ces nanocristaux ont été réalisés et sont présentés ci-après. Il s'agit principalement de vérifier la faisabilité du frittage et d'évaluer les propriétés des céramiques obtenues par ce procédé.

#### III.3.1. Densification par Spark Plasma Sintering

Afin d'évaluer la faisabilité de la densification des poudres obtenues à la suite de la lixiviation de vitrocéramiques explicitée précédemment, les cycles SPS de température et de pression appliqués sont très proches de ceux optimisés au cours du Chapitre II (cf. page 124). En effet, la poudre obtenue par lixiviation est traitée thermiquement selon les cycles présentés en Figure III-14.

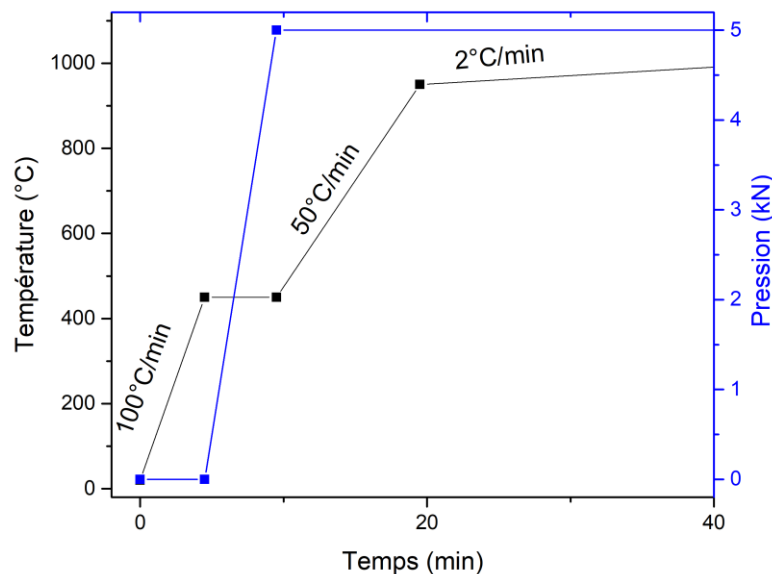


Figure III-14. Cycle SPS appliqué sur les poudres  $ZnGa_2O_4$  obtenues par lixiviation

#### III.3.2. Influence de la granulométrie de la poudre initiale sur la lixiviation

Précédemment, différents paramètres de manipulation ont permis de déterminer les meilleures conditions de lixiviation pour la poudre broyée grossièrement. Comme cela a pu être montré par Fournier *et al.* [236], la granulométrie et la forme de la poudre de vitrocéramique initiale exerce également une influence non négligeable.

De ce fait, le protocole de lixiviation mis au point précédemment à travers la détermination des paramètres optimaux a été appliqué sur différentes poudres initiales :

- une poudre de vitrocéramique broyée grossièrement et utilisée comme référence,
- une poudre de vitrocéramique broyée à l'aide du broyeur à haute énergie EMAX de Retsch,
- une poudre de verre broyée manuellement sous 63  $\mu\text{m}$  puis cristallisée.

### III.3.2.1. Broyage manuel de la vitrocéramique

Dans un premier temps, la vitrocéramique est broyée grossièrement à la main en mortier en agate : l'étape de broyage a lieu après céramisation. Cette méthode nous permet de limiter la présence de pollutions dues au broyage (partage de jarre de broyage, pollution due à la zircone des billes de broyage utilisées, etc), ce qui est essentiel compte-tenu de l'objectif d'obtention des céramiques transparentes par SPS à partir de la poudre lixiviée.

Toutefois, la dureté de la vitrocéramique utilisée ici entraîne la présence d'une distribution large en taille. Lors de la lixiviation, les morceaux de vitrocéramiques initialement introduits ont des tailles très variables : l'attaque de la matrice vitreuse et la qualité de sa dissolution sont donc modifiées selon la granulométrie de la poudre vitrocéramique étudiée. Plusieurs cycles de lixiviation successifs sont donc nécessaires pour atteindre une perte en masse proche de celle attendue.

La densification par SPS est réalisée à la suite de la lixiviation. Celle-ci permet l'obtention d'une céramique de composition  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Le diffractogramme réalisé est présenté en Figure III-15 et montre que la céramique obtenue est uniquement composée de la phase spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (# ICDD 00-038-1240).

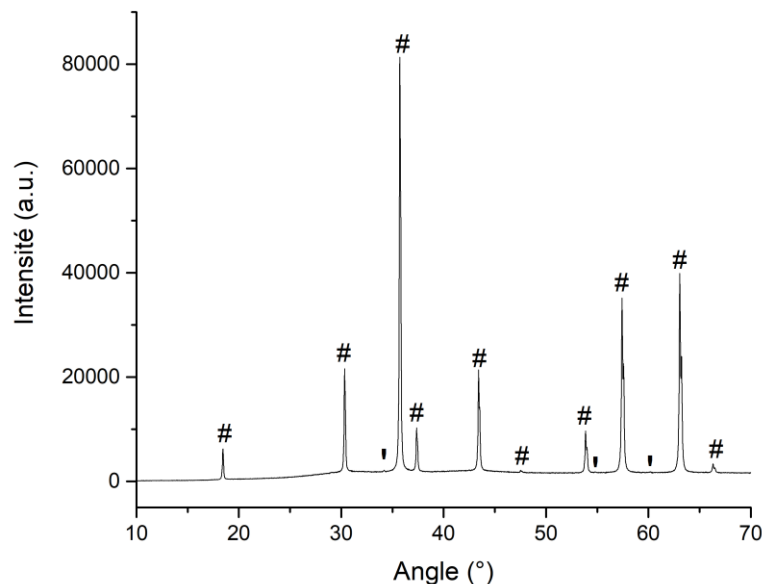


Figure III-15. Diffractogramme de la céramique obtenue par frittage SPS de poudre vitrocéramique broyée manuellement et lixiviée (#  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ICDD 00-038-1240 ; ' pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  du W et  $K_\beta$  du Cu)

Toutefois, la céramique obtenue est inhomogène visuellement car elle présente des zones très sombres, très largement polluées au carbone (dont la présence est due à l'environnement graphitique



de frittage) et des zones beaucoup plus claires et transparentes. Deux photos de l'échantillon obtenu sont visibles en Figure III-16 : elles mettent en évidence l'opacité de la céramique obtenue lorsque celle-ci est posée sur du texte (a) et son inhomogénéité lorsqu'elle est placée devant une source lumineuse (b). Les zones sombres sont supposées être les zones riches en silice : la pollution carbone y est très importante.

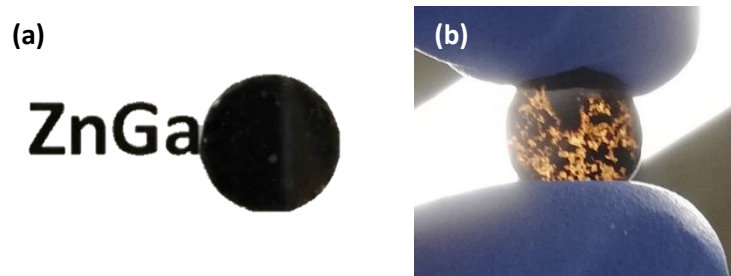


Figure III-16. Photographies de la céramique obtenue (a) posée sur du texte et (b) devant une source lumineuse (1 mm)

Afin d'obtenir une céramique homogène après frittage, un broyage à haute énergie est envisagé sur la vitrocéramique.

#### III.3.2.2. Broyage à haute énergie de la vitrocéramique

Comme au cours du Chapitre II, le broyeur utilisé au cours de ce travail est le broyeur EMAX de Retsch (dont la présentation a été préalablement faite en page 80). Après obtention du verre parent par fusion-trempe, celui-ci est céramisé à 1100°C pendant 1 h sous air. La vitrocéramique obtenue est ensuite broyée 20 minutes à 1700 rpm à l'aide de billes de zircone de diamètre 500 µm dans l'éthanol. La séparation entre les billes 500 µm et la suspension d'éthanol contenant la vitrocéramique est réalisée à l'aide d'un tamis d'ouverture 63 µm.

Le protocole de lixiviation est ensuite appliqué sur la poudre et une perte en masse de l'ordre de 70% est observée. Celle-ci est proche des valeurs de pertes en masse usuellement obtenues. L'aspect de la poudre après lixiviation est quant à lui similaire à celui des poudres précédemment lixiviées : en Figure III-17 sont présentées des images MEB réalisées sur cette poudre.

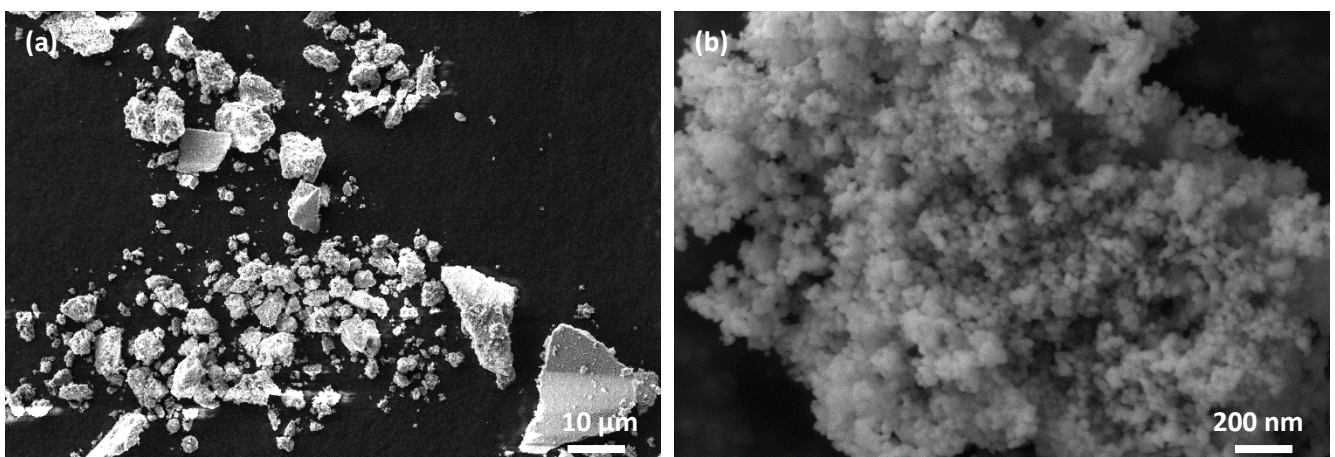


Figure III-17. Images MEB de la poudre vitrocéramique broyée à l'EMAX puis lixiviée

Des agglomérats de taille importante (jusqu'à 20  $\mu\text{m}$  environ, en Figure III-17 (a)) composés des cristaux de spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  sont visibles (Figure III-17 (b)).

Le frittage de la poudre obtenue est ensuite réalisé par SPS via le protocole défini précédemment (page 163). En sortie de frittage, les céramiques obtenues sont opalescentes mais beaucoup plus homogènes que celle obtenue précédemment à l'aide d'une poudre de vitrocéramique broyée manuellement. Toutefois, la couleur noire due à la pollution carbone prenant place au cours du frittage SPS reste très présente, comme cela est visible en Figure III-18.



Figure III-18. Photographie d'une céramique  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  obtenue par frittage SPS de poudre lixiviée (1 mm)

La Figure III-19 présente les diffractogrammes réalisés sur la poudre avant densification et sur la céramique obtenue après SPS : en noir, il s'agit de la vitrocéramique après broyage à l'EMAX ; en rouge, la poudre lixiviée correspondante ; en bleu, la poudre lixiviée après un traitement thermique sous air (1000°C pendant 2h) ; en magenta, la céramique en sortie de frittage SPS ; en vert, la céramique après un post-traitement sous air à 700°C pendant 4h.

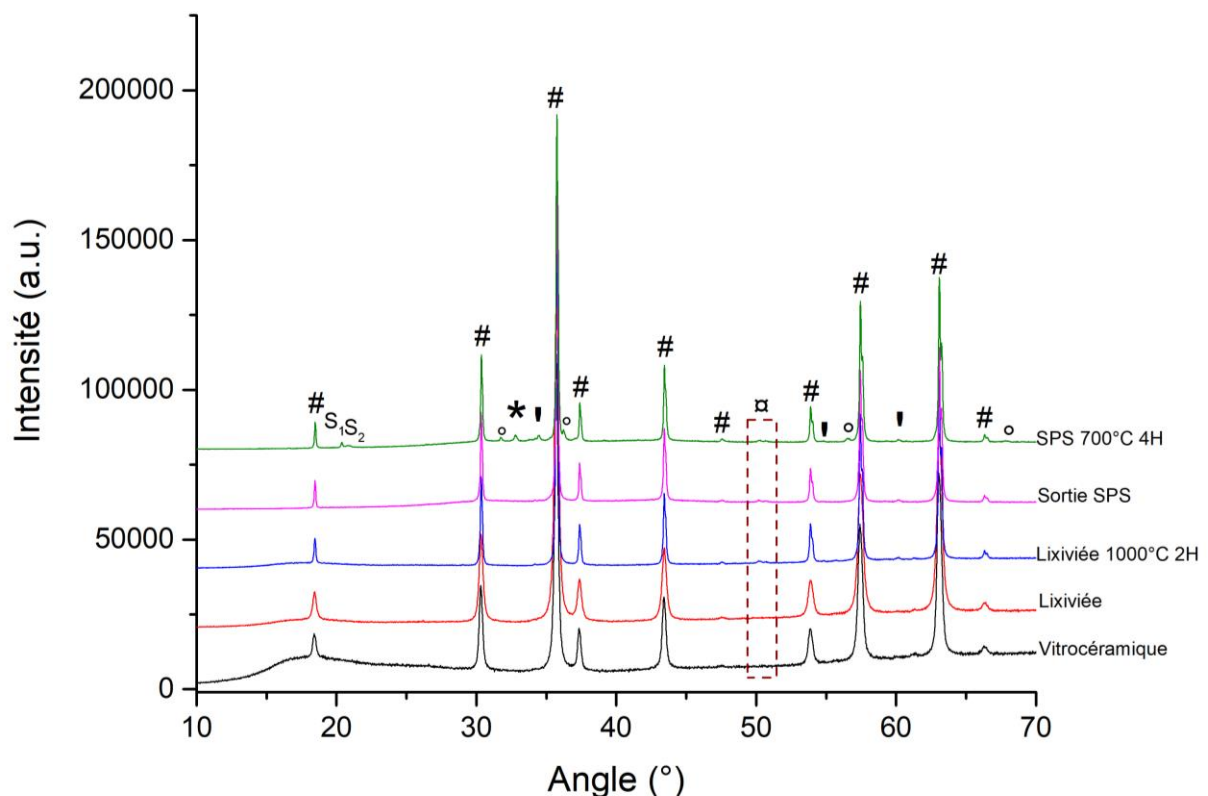


Figure III-19. Diffractogramme des poudres broyées par EMAX (en noir vitrocéramique après broyage ; en rouge poudre lixiviée ; en bleu poudre lixiviée traitée à 1000°C 2h sous air) et de la céramique obtenue (en magenta en sortie de SPS ; en vert après 700°C 4h sous air) (#  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ICDD 00-038-1240 ; ' pics secondaires dus aux raies  $L_{\alpha}$  du W et  $K_{\beta}$  du Cu ;  $S_1$   $\text{SiO}_2$  ICDD 00-052-1379 ;  $S_2$   $\text{SiO}_2$  ICDD 04-007-2507 ; °  $\text{ZrO}_2$  ICDD 04-004-4601 ;  $\alpha$   $\text{ZrO}_2$  ICDD 00-049-1746 ; \*  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ICDD 01-078-5356)

Différents phénomènes sont observables à partir du suivi en diffraction :

- Sur les différents diffractogrammes, la conservation de la phase spinelle  $ZnGa_2O_4$  est visible. Celle-ci, indexée par la fiche ICDD 00-038-1240 (# sur la figure), est la seule présente sur la vitrocéramique et la poudre lixiviée qui en découle : celle-ci est considérée comme monophasée et peut être frittée afin d'obtenir des céramiques transparentes. De plus, la diminution forte du dôme amorphe est visible et montre l'efficacité de la lixiviation sur la dissolution de la matrice vitreuse.
- Lors du traitement de la poudre lixiviée à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2h sous air, des pics supplémentaires apparaissent autour de  $50^\circ$  (zone encadrée). La même observation est faite à l'issue du frittage par SPS de la même poudre initiale. Il semble donc que celle-ci contienne de la zircone, probablement amorphe ou mal cristallisée, puisqu'elle est non visible sur les diffractogrammes de la vitrocéramique et de la poudre lixiviée.
- Après un post-traitement réalisé à  $700^\circ\text{C}$  pendant 4h, la croissance des pics de phases secondaires est accrue. Ceux-ci sont indexés par les fiches ICDD 01-078-5356 (\* pour le composé  $Zn_2SiO_4$ ), les fiches 04-004-4601 et 00-049-1746 (relatives à la zircone et respectivement notées  $^\circ$  et  $\alpha$ ) et les fiches 00-052-1379 et 04-007-2507 (relatives au quartz et respectivement notées  $S_1$  et  $S_2$ ).

Il semble donc que le broyage de la vitrocéramique à l'aide du broyeur haute énergie EMAX entraîne l'érosion des billes de broyage et la présence de zircone au sein de la poudre (observée notamment dans le cadre rouge autour de  $50^\circ$ ). La dureté de la vitrocéramique est accrue en raison de son taux de cristaux important. La présence de silice peut quant à elle s'expliquer par une dissolution partielle de la matrice vitreuse de la vitrocéramique, bien que la surface spécifique de la poudre utilisée soit plus élevée.

D'autres méthodes de broyage doivent donc être explorées : le broyage du verre avant céramisation est envisagé et les résultats obtenus sont présentés ci-après.

### III.3.2.3. Broyage du verre avant céramisation

Il s'agit ici de réduire la taille initiale du verre obtenu par fusion trempe puis de réaliser sa cristallisation. Pour cela, le verre est broyé en mortier en agate, éliminant la pollution de zircone qui peut prendre place lors du broyage à l'EMAX (ou plus généralement en jarre). La poudre obtenue est ensuite tamisée à  $63\ \mu\text{m}$  puis traitée thermiquement. La vitrocéramique résultante contient des cristaux de spinelle  $ZnGa_2O_4$ .

Le fluage du verre lors de sa cristallisation est observable à  $1100^\circ\text{C}$  lors d'un traitement thermique de 1h sur des morceaux de verre millimétriques : la diminution de la granulométrie augmente ce caractère. Une diminution de la température de céramisation ou du temps de traitement thermique est donc envisagée.

Dans un premier temps, plusieurs températures de céramisation sont étudiées (supérieures à la température de cristallisation estimée par DSC à  $712^\circ\text{C}$ ). Deux températures sont envisagées pour une céramisation : il s'agit de  $800^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$ . Les deux traitements sont faits sous air pour une durée de palier de 1h (montée et descente en température à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Lors du traitement thermique à 950°C, la poudre de verre initialement introduite ressort sous la forme d'une pastille dense vitrocéramique (dont le diffractogramme n'est pas présenté ici). Le fluage de la poudre est encore important et une température plus basse de céramisation doit être envisagée.

La céramisation à 800°C permet de conserver l'aspect initial de la poudre tout en permettant la cristallisation de la phase spinelle  $ZnGa_2O_4$ . Le diffractogramme (Figure III-20) montre la présence de pics larges indexés par la fiche ICDD 00-038-1240, ce qui corrobore les observations réalisées par Castaing [155]. A cette température, la taille des cristallites est estimée à 8,1 nm en moyenne via des mesures réalisées par MET.

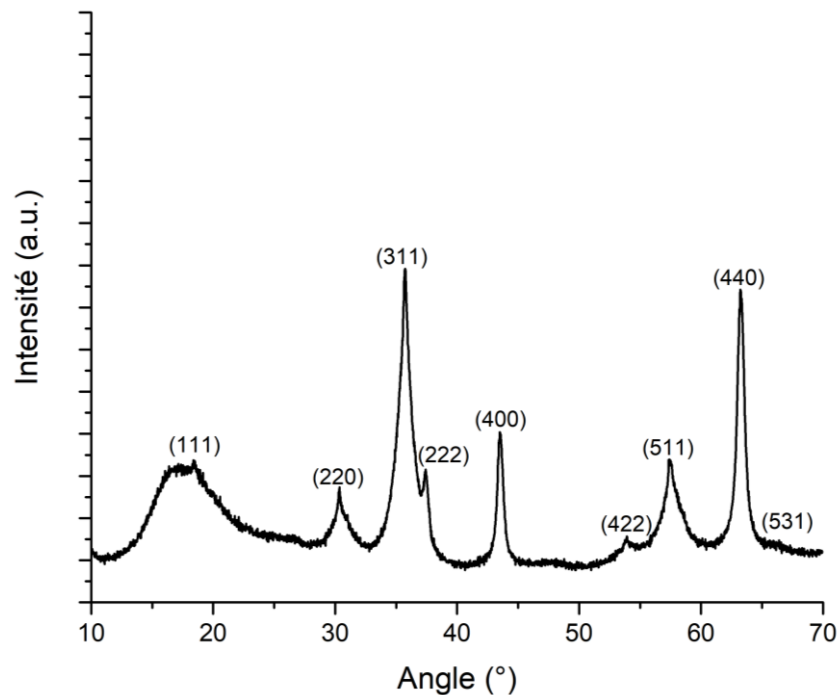


Figure III-20. Diffractogramme de la poudre de vitrocéramique céramisée à 800°C pendant 1h sous air (indexée  $ZnGa_2O_4$  ICDD 00-038-1240)

La vitrocéramique obtenue est tamisée à 63  $\mu m$  puis lixiviée grâce au protocole déterminé précédemment. La perte en masse observée est alors très élevée, près de 90% de la masse initialement introduite. Deux phénomènes distincts peuvent expliquer cela :

- La taille des cristallites est très faible lorsque la vitrocéramique est céramisée à 800°C. Une perte importante de masse peut alors avoir lieu lors de la lixiviation, engendrée par la dissolution partielle des cristaux. Même si elle est faible, la dissolution des cristaux en surface entraîne donc une diminution très importante du volume des cristallites et donc de la masse de cristaux finale récupérée.
- Les cristallites contenues dans la vitrocéramique présentent une composition décalée de celle du spinelle  $ZnGa_2O_4$  lors d'une céramisation sous 900°C. Ce phénomène a été mis en évidence par Chenu *et al.* [111] et est présenté en Figure III-21. Il y a cristallisation d'un pseudo-spinelle non stable qui se dissout ou croit vers le spinelle  $ZnGa_2O_4$  lors de la montée en température. Or, à 800°C, la stabilité du spinelle n'est pas atteinte. Sa dissolution lors de la lixiviation peut alors être accrue et entraîner une perte en masse plus importante.

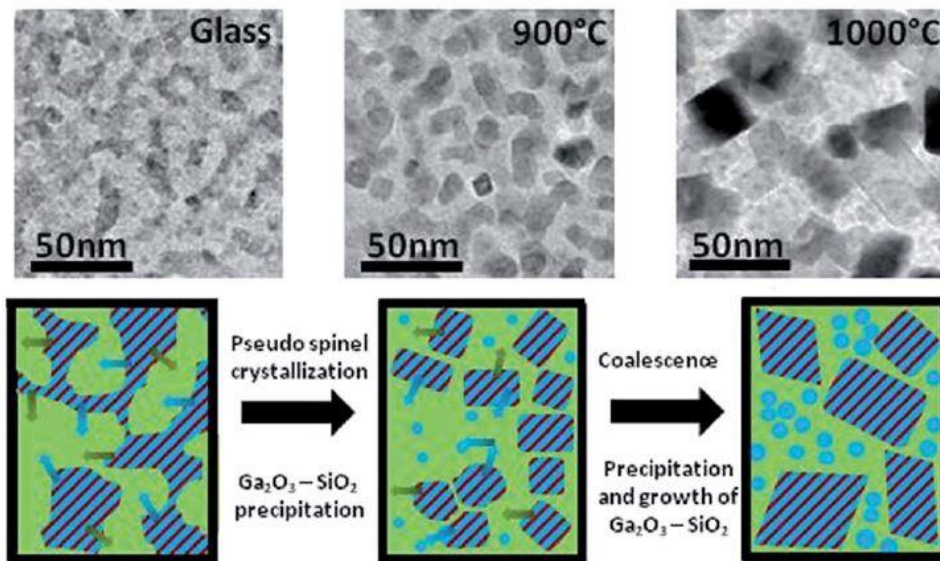


Figure III-21. Mécanisme de cristallisation du verre  $55\text{SiO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}17\text{ZnO-}23\text{Ga}_2\text{O}_3$  [110]

Les différentes expériences menées montrent que la diminution de la température de céramisation ne permet pas d'obtenir une lixiviation optimale.

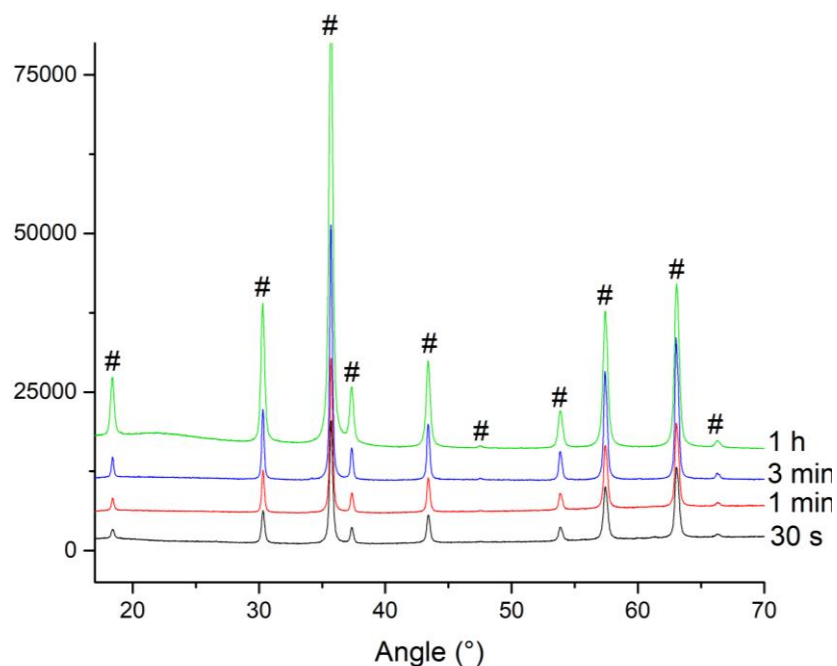


Figure III-22. Diffractogrammes des vitrocéramiques obtenues selon le temps de céramisation appliqué à  $1100^\circ\text{C}$  sous air (en noir 30 s, en rouge 1 min, en bleu 3 min et en vert 1 h) (#  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ICDD 00-038-1240)

Dans un second temps, le temps de cristallisation est donc modifié. Dans cette optique, différentes durées sont envisagées (30 sec, 1 min et 3 min) à plus haute température. La poudre de verre est placée en couche fine dans un creuset platine puis céramisée dans un four. Contrairement au cas du broyage de la vitrocéramique, la poudre de verre n'est ici pas soumise à la montée et à la descente en

température. La cristallisation est comparée à celle obtenue lors d'une céramisation de 1h. Les diffractogrammes sont visibles en Figure III-22. Dès 30 sec, la phase spinelle est présente. Tandis que pour les deux durées les plus courtes, la poudre reste dans son état initial (ou dans un état très proche), à partir de 3 min, le fluage a lieu. Un traitement thermique de 1 minute à 1100°C semble donc être un bon compromis entre céramisation et limitation du fluage.

La vitrocéramique obtenue est ensuite lixiviée, pour une perte en masse de l'ordre de 70% environ, et des essais SPS sont réalisés à partir de cette poudre. Le cycle appliqué est celui présenté en Figure III-23.

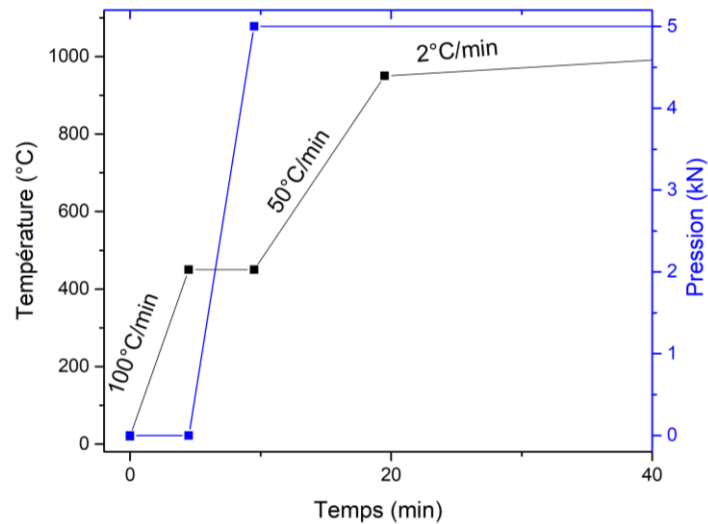


Figure III-23. Cycles de température et de pression pour le frittage SPS de la poudre lixiviée

Après frittage SPS, les céramiques obtenues sont homogènes et transparentes mais restent sombres à cause de la pollution carbone du frittage SPS (Figure III-24 (b) et (c)). Le diffractogramme présenté en Figure III-24 (a) a été mesuré sur une des céramiques obtenues après SPS. La pureté de la phase est mise en exergue et prouve leur faisabilité de céramique transparente par cette méthode.

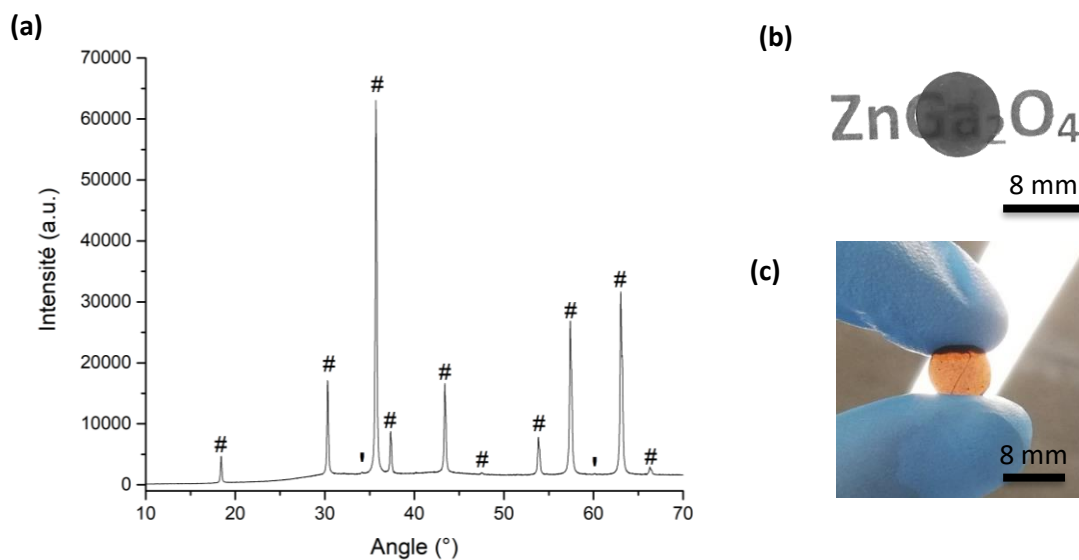


Figure III-24. (a) Diffractogramme (#  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ICDD 00-038-1240 ; 'pics secondaires dus aux raies  $L_\alpha$  de W et  $K_\beta$  de Cu) et photographies (b) sous lumière visible et (c) devant une source lumineuse d'une céramique (1 mm) obtenue par frittage SPS de poudre lixiviée



La transmittance est également mesurée (Figure III-25). La présence de bandes d'absorbance importantes centrées à 2  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  et 5,5  $\mu\text{m}$  peut s'expliquer par la présence de silice amorphe en périphérie des cristaux obtenus par lixiviation. En effet, la présence d'un pourtour amorphe est visible en imagerie MET comme cela a été souligné précédemment (page 161). Lors de la caractérisation de verres silicatés, des bandes d'absorption similaires avaient pu être observées [239,240] et sont associées principalement aux vibrations des liaisons Si-O-Si ou Si-O-H. La bande à 2,0  $\mu\text{m}$  peut être associée au dioxyde de carbone [241].

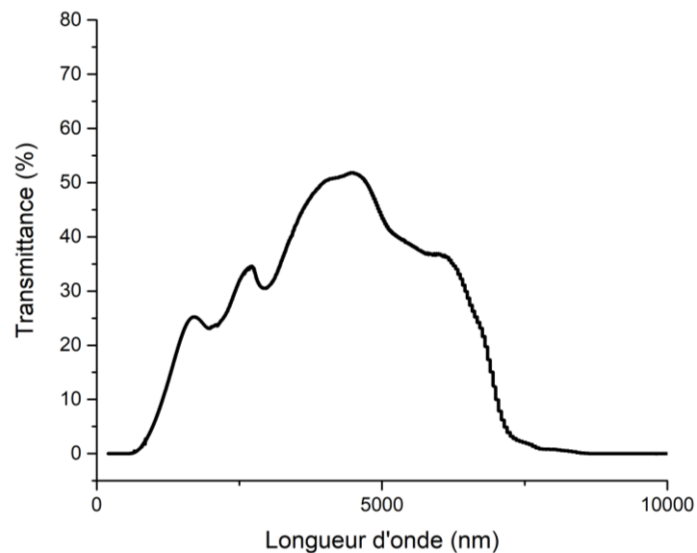


Figure III-25. Transmittance d'une céramique obtenue par frittage SPS de poudre  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  lixiviée. De plus, dans ces conditions, la transmittance atteint une valeur maximale de 53% à 4,6  $\mu\text{m}$  environ. La pollution carbone étant importante, les résultats obtenus sont encourageants.

Les céramiques obtenues ont également été caractérisées par MEB-EDS et les résultats de la cartographie élémentaire (Figure III-26) démontrent une bonne homogénéité dans la composition du spinelle, avec les éléments Zn (Figure III-26 (b)), Ga (Figure III-26 (c)) et O (Figure III-26 (d)) dont la répartition est homogène sur l'ensemble de la zone cartographiée.

Toutefois, lors de la mesure relative au silicium, une ségrégation est visible (Figure III-26 (e)). La présence d'une zone de concentration plus faible en Si est observée au centre des images. Ce phénomène est attribué à la dissolution incomplète de la matrice vitreuse de la vitrocéramique, comme cela a été montré lors de la caractérisation par MEB-EDS de la poudre lixiviée (cf. page 161). A l'issue de la lixiviation, de la silice amorphe a pu être observée au MET sur le pourtour des cristaux de spinelle (Figure III-13 (d)). Lors du frittage, cette silice migre pour former des zones riches. La répartition qui en résulte n'est donc pas homogène dans le volume de la céramique.

Cela peut s'expliquer par la grande variation en taille entre la vitrocéramique broyée (tamisée sous 63  $\mu\text{m}$ ) et les cristallites de spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  qu'elle contient (dont la taille est estimée à 40 nm en moyenne). Le nombre de cristallites contenues dans un morceau de vitrocéramique est donc très important et la dissolution de la matrice vitreuse pourrait être limitée par leur présence. La présence de silice amorphe ségrégée après frittage SPS pourrait être à l'origine des bandes d'absorption observées en spectroscopie.

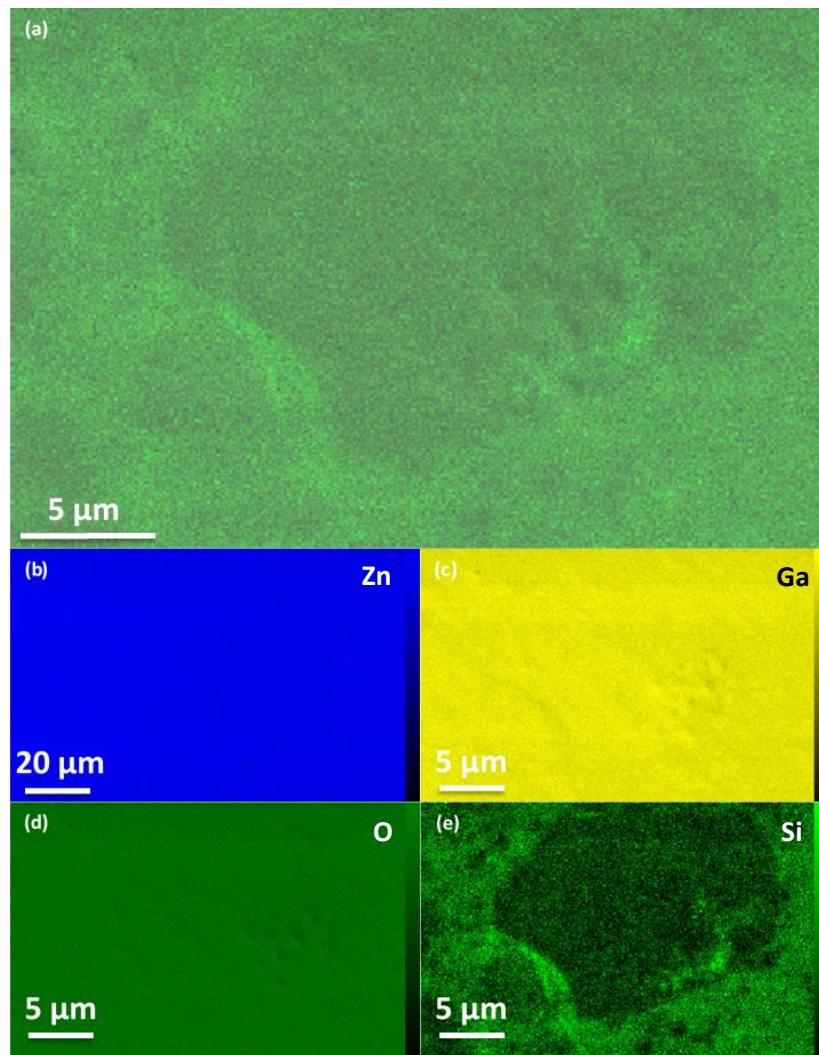


Figure III-26. Cartographie MEB-EDS d'une céramique obtenue par frittage SPS de poudre  $ZnGa_2O_4$  lixiviée (à partir une vitrocéramique) puis post-traitée à 700°C 4h sous air selon les différents éléments mesurés : (a) mesure globale sur tous les éléments étudiés, (b) Zn - $L_{\alpha}$ , (c) Ga -  $L_{\alpha}$ , (d) O -  $K_{\alpha}$  et (e) Si -  $K_{\alpha}$



## Conclusion

Le Chapitre III met en évidence le frittage pas SPS d'une poudre de cristaux nanométriques obtenus par lixiviation de vitrocéramiques. Nous avons été amenés à optimiser le protocole de dissolution de la matrice vitreuse établi par Castaing [155] afin d'obtenir des quantités suffisantes de cristaux pour le frittage. Les premiers essais menés et présentés au cours de ce chapitre démontrent la faisabilité et l'intérêt d'un tel procédé pour l'obtention de céramiques transparentes polycristallines.

Dans le cas de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , cette méthode met en exergue la possibilité d'obtenir des nanocristaux de spinelle cubique. Toutefois, la dissolution effective de la totalité de la matrice vitreuse n'a pas pu être atteinte et de la silice amorphe reste présente, notamment sur le pourtour des cristaux de spinelles. Comme cela a pu être évoqué au cours du Chapitre I (page 61), d'autres méthodes (notamment de chimie douce) permettent l'obtention de nanocristaux de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  dont la pureté pourra être préférable pour un frittage sous charge.

La méthodologie mise en place semble donc plus adaptée pour d'autres phases dont la stabilité chimique ne permet pas leur obtention par un autre moyen que la céramisation d'un verre parent. Les premiers essais présentés ici démontrent la possibilité d'obtenir des céramiques transparentes par cette méthode : elle permet donc l'élargissement du champ de compositions envisagées.



## Conclusion générale

---

*Remarque : pour plus de clarté lors de la lecture, les perspectives et les différentes pistes envisagées pour la suite de cette étude seront mises en évidence par une police en italique.*

Au cours de cette thèse, une nouvelle céramique transparente a été synthétisée par Spark Plasma Sintering. Pour cela, les protocoles de synthèse (mélange de précurseurs et poudres de nanocristaux par lixiviation), de pré-traitement, de frittage et de traitements post-SPS ont été déterminés et présentés au cours de ce manuscrit.

Les expérimentations présentées dans ce manuscrit ont permis de démontrer, pour la première fois, la synthèse de céramiques  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  transparentes par différentes techniques de synthèse. Les premières céramiques de cette composition ont été fabriquées au cours de cette étude.

Le **Chapitre I** fait une synthèse de la littérature actuelle portant sur les céramiques transparentes obtenues par des procédés sous charge et plus particulièrement par frittage par courant pulsé (ou Spark Plasma Sintering). Après une présentation générale des spinelles cubiques et de la synthèse de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  par SPS, l'étude plus précise du spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  et de ses méthodes de synthèse a été réalisée. Enfin quelques notions d'optique ont été rappelées.

Le **Chapitre II** est centré sur la densification d'un mélange de précurseurs oxydes ( $\text{ZnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3$ ), soumis à différents traitements thermiques avant leur frittage par SPS. Le mélange d'oxydes a été obtenu par le broyage conjoint des deux précurseurs à l'aide d'un broyeur à haute énergie. Après optimisation, un protocole de broyage est déterminé en deux étapes distinctes réalisées dans une jarre revêtue  $\text{ZrO}_2$ :

- 20 minutes à 1700 rpm avec des billes  $\text{ZrO}_2$  de diamètre 500  $\mu\text{m}$
- 20 minutes à 1700 rpm avec des billes  $\text{ZrO}_2$  de diamètre 100  $\mu\text{m}$

Il permet l'obtention d'une poudre monomodale (de taille nanométrique) d'oxydes et est suivi par une homogénéisation en milieu éthanol (mortier en agate), afin de garantir le mélange optimal des deux oxydes.

Dans la suite du chapitre, deux traitements thermiques pré-SPS ont été envisagés, différenciés par les températures appliquées sur le mélange d'oxydes précurseurs (700°C ou 1000°C). Ils sont réalisés sous air, pour une durée de 2 h. Les frittages qui en découlent sont alors de deux types différents :

- le frittage « pseudo-réactif » est appliqué sur la poudre prétraitée à 700°C. Ce pré-traitement permet l'élimination de l'éthanol de broyage mais induit également la formation de la phase, observée lors de la mesure DRX en température dès 600°C. La poudre traitée a été caractérisée par DRX et le diffractogramme obtenu montre la présence majoritaire de la phase spinelle ( $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  indexé par la fiche ICDD 00-038-1240), accompagnée par des pics d'intensité moindre et indexés par les deux oxydes précurseurs ( $\text{ZnO}$  indexé par la fiche ICDD 00-036-1451 et  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  indexé par la fiche ICDD 00-043-1012) ;
- la densification de la phase mère est appliquée sur la poudre de spinelle préformé à 1000°C. Ce traitement thermique conduit à l'obtention d'une poudre de spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  monophasée (comme observée par DRX) et de taille micrométrique (une croissance des grains a été observée à la suite du traitement thermique).

Lors du frittage « pseudo-réactif », considéré dans la seconde partie du chapitre II, les cycles de températures et de pression du frittage SPS ainsi que les étapes de pré-traitement et de post-traitement ont été déterminés. La formation de la phase est complétée via un cycle de frittage caractérisé par l'application de deux rampes de montée en température distinctes, avant et après 950°C (respectivement 100°C/min et 2°C/min), sous une pression de 100 MPa appliquée en 5 min sur un palier de température à 450°C. A partir de ce protocole, les céramiques obtenues présentent des propriétés similaires aux monocristaux observés dans la littérature (semi-conduction), ainsi que de la pollution carbone et un halo central plus ou moins prononcé. Pour pallier ces différents phénomènes, diverses voies ont été envisagées :

- la préparation de la poudre initiale a été étudiée. La littérature met en effet en évidence l'influence de l'état initial des poudres sur les transmittances observées après frittage SPS, lors de l'étude de la densification d'autres céramiques transparentes par SPS. Un pré-traitement sous air à 700°C pendant 2 h a été jugé considéré comme optimal compte-tenu de la gamme de température testée (entre 400°C et 800°C) et des résultats obtenus ;
- la semi-conduction est limitée par l'application d'un post-traitement à l'issue du frittage. Différentes températures (de 400°C à 1200°C) ainsi que des atmosphères variées (sous air, sous 9 bars de O<sub>2</sub> ou sous plasma d'oxygène) ont été testées. Il a été mis en évidence qu'un traitement thermique de 4 h à 800°C sous air permet d'améliorer nettement la transparence des céramiques synthétisées (jusqu'à plus de 78% à 2,5 μm contre 82% mesuré à la même longueur d'onde sur un monocristal de même composition) ;
- la présence d'un halo central peut varier selon les rampes de températures appliquées et en fonction de la matrice graphite utilisée pour le frittage. Elle est notamment attribuée à la présence de chemins de conduction au cœur de l'échantillon et a été observée dans la littérature sur d'autres spinelles synthétisés par SPS. L'utilisation de matrices graphite spécifiques et la détermination d'un cycle de température spécifique semblent permettre de limiter fortement la présence du halo. Le cycle optimal déterminé au cours de ce chapitre permet donc de limiter au maximum la présence de chemins de conduction au centre de la céramique et donc du halo ;
- la pollution carbone est l'une des principales limites engendrées par l'utilisation du SPS dans la synthèse de céramiques transparentes. Dans la littérature, plusieurs options sont mises en évidence afin de la limiter : application d'un post-traitement, ajout d'une aide de frittage (par exemple LiF ou ZnF<sub>2</sub> qui permettent de limiter fortement la pollution carbone mais ont entraîné la présence de phases secondaires dans le cas de la densification de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par SPS), application de nitrure de bore sur les papiers carbone utilisés pour cheminer les matrices graphite, changement de matrices (pour des matrices en tungstène par exemple), ajout d'une couche tampon entre les pistons et l'échantillon (principalement Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ...

*Certaines de ces options ont fait l'objet d'études spécifiques présentées au cours de ce chapitre (pré-traitement, post-traitement, études des cycles de température et de pression, ajout d'aides de frittage), les autres sont des voies d'amélioration envisagées pour que les propriétés de transmittances des céramiques obtenues atteignent les propriétés observées sur les monocristaux de même composition. La littérature met également en avant la possibilité de coupler plusieurs types de frittage sous charge. Ainsi, de nombreuses études présentent des cycles SPS-HIP pour l'obtention de céramiques transparentes de haute qualité. Un protocole de frittage couplé est envisagé pour la suite de ce travail.*

Après optimisation du protocole de frittage « pseudo-réactif » par SPS, des essais de dopages ont été réalisés. Il s'agit de dopage à 0,5%<sub>at</sub> en Cr<sup>3+</sup> et Ni<sup>2+</sup> (à partir d'oxydes micrométriques), dont les émissions ont été mesurées en luminescence sur les céramiques massives synthétisées. Les résultats obtenus montrent une intégration totale de chrome dans la structure du spinelle (observée en luminescence et par imagerie TEM sur une lame FIB). Dans le cas du dopage Ni<sup>2+</sup>, les premiers résultats montrent des propriétés intéressantes mais la transparence des céramiques synthétisées est diminuée par la présence d'un halo central important.

*Une optimisation plus poussée des protocoles de préparation de la poudre dopée et des cycles de température et de pression reste donc à faire pour les céramiques dopées Ni<sup>2+</sup>. La littérature met également en exergue les possibilités multiples de dopage du spinelle ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, comme évoquées au cours du Chapitre I. D'autres dopages pourront donc être envisagés (métaux de transition ou terres rares).*

*De plus, la présence d'une solution solide au sein du système ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> est montrée dans la littérature. La substitution d'une part des atomes de gallium est réalisée par les atomes de germanium et de zinc apportés dans la solution solide. Quelques essais de densification SPS (cycle optimisé sur le spinelle ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) de cette solution solide par frittage « pseudo-réactif » (i.e. après un prétraitement sous air réalisé en 2 h à 700°C) ont montré des premiers résultats prometteurs. La pollution carbone y est notamment limitée et les propriétés optiques mesurées sont intéressantes. De plus, la phase obtenue est monophasée. Des recherches supplémentaires sont donc à mener sur ces céramiques (détermination du cycle de frittage optimal, ...).*

Dans la dernière partie de ce chapitre, la densification par SPS d'une phase mère spinelle préformée (comme c'est le cas pour la très grande majorité des études portant sur le spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) a été abordée. Pour cela, des cycles de températures et de pression très proches de celui optimisé pour la synthèse de céramiques ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par frittage « pseudo-réactif » sont appliqués.

Il s'agit ici des premiers essais de densification réalisés sur ce spinelle à partir d'une phase mère préformée. Les résultats obtenus montrent la conservation de la phase lors de sa densification et donc sa stabilité lors du frittage : les céramiques obtenues sont monophasées après frittage SPS, lors de la mesure du diffractogramme. De plus, une transmittance importante des céramiques obtenues est montrée dans le domaine infra-rouge. Contrairement aux céramiques obtenues précédemment par frittage « pseudo-réactif », les échantillons ne montrent pas de diminution de transmittance due à leur caractère semi-conducteur. La formation de la phase étant complète lors de la préparation de la phase mère sous air avant SPS, la présence de lacunes d'oxygène est limitée, bien que la densification ait lieu sous atmosphère réductrice.

Toutefois, la fenêtre de transparence est moins large que pour des monocristaux de même composition. Une pollution carbone importante des céramiques est observée, due au milieu carboné de densification (matrice et éléments conducteurs du SPS en graphite). La poudre frittée par SPS est micrométrique, à cause de la formation à haute température du spinelle. D'après différentes études disponibles dans la littérature, la granulométrie initiale modifie fortement la pollution carbone des céramiques obtenues par SPS en limitant la présence de ponts de conduction. Celle-ci est accrue lorsque la poudre initiale est micrométrique par rapport à une poudre nanométrique de même composition.

*L'utilisation de solution techniques de limitation de la pollution carbone telles que celles énoncées précédemment sera donc à envisager (couche tampon, ajout de frittage, modifications des cycles*

*thermique et de pression, ...). De plus, le broyage de la phase mère  $ZnGa_2O_4$  avant frittage est envisagé, afin de diminuer la pollution carbone due au frittage en limitant la formation de ponts de conduction.*

Enfin, le **Chapitre III** fait état d'un nouveau procédé de synthèse de poudre nanométrique. La lixiviation d'une vitrocéramique, i.e. la dissolution de sa matrice vitreuse pour récupérer les cristaux obtenus lors de la céramisation, permet d'obtenir une poudre nanométrique de cristaux de spinelle  $ZnGa_2O_4$ .

Alors que nous l'avons utilisée pour la synthèse d'une céramique  $ZnGa_2O_4$ , de phase stable, cette méthode peut être appliquée à la synthèse de nouvelles céramiques. En effet, certaines phases métastables ne sont observées que lors de la cristallisation d'un verre pour obtenir une vitrocéramique. Le protocole de lixiviation et la densification par SPS ont ici été appliqués afin de comparer les propriétés des céramiques obtenues par cette voie à celles des céramiques obtenues au cours du Chapitre II.

Pour cela, le verre de composition  $55 SiO_2 - 5 Na_2O - 17 ZnO - 23 Ga_2O_3$  est synthétisé à  $1600^\circ C$  en 45 minutes puis céramisé suivant différents protocoles :

- céramisé sous forme de morceaux macroscopiques (de l'ordre du centimètre) à  $1100^\circ C$  en 1 h puis broyé ;
- broyé sous forme de poudre fine (tamisée sous  $63 \mu m$ ) puis céramisé à  $800^\circ C$  en 1 h ;
- broyé sous forme de poudre fine (tamisée sous  $63 \mu m$ ) puis céramisée à  $1100^\circ C$  en 1 min.

La littérature présente le pH de la solution de dissolution, sa température ou encore la composition et la structure du composé à dissoudre comme paramètres d'influence. Leur impact sur la dissolution de la matrice vitreuse a été mise en évidence, avec l'influence du ratio masse de vitrocéramique à dissoudre / solution de dissolution ou encore la surface d'attaque disponible lors de la lixiviation (c'est-à-dire la taille des grains de vitrocéramique lixiviés).

Le protocole de lixiviation a été déterminé lors de l'étude des différents paramètres de lixiviation sur la poudre de vitrocéramique broyée après céramisation 1 h à  $1100^\circ C$ . Dans un premier temps, la vitrocéramique à lixivier est supposée cristallisée à 50% en masse, c'est-à-dire que la masse attendue à l'issue de la lixiviation doit être au maximum à 50% de la masse initialement introduite. La perte en masse est le paramètre qui nous a permis de déterminer le protocole à appliquer pour dissoudre efficacement la matrice vitreuse de la vitrocéramique étudiée.

La lixiviation appliquée est définie par les paramètres suivants :

- Solution de dissolution : 150 mL de NaOH concentrée à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$
- Masse de vitrocéramique initialement introduite : 4 grammes
- Température :  $95^\circ C$  environ (ébullition de la solution)
- Temps total de lixiviation : 24 h
- Renouvellement de la solution de dissolution : 1 fois après 7h

A l'issue de la lixiviation, les cristaux sont lavés à l'eau osmosée jusqu'à pH neutre (environ 7 cycles de 10 minutes à 10000 rpm). Ils sont ensuite densifiés par SPS pour synthétiser des céramiques transparentes de spinelle  $ZnGa_2O_4$ .

Dans un premier temps, les céramiques obtenues à partir de la lixiviation de vitrocéramiques macroscopiques sont très inhomogènes. La vitrocéramique est dure et son broyage est compliqué à la main, la poudre obtenue est profondément inhomogène en taille. Lorsque celui-ci est réalisé à l'aide du broyeur haute énergie EMAX, la poudre de vitrocéramique obtenue est fine et de granulométrie monomodale mais elle est fortement polluée par la zircone des billes et du revêtement de la jarre de broyage.

Dans un second temps, le broyage du verre a été réalisé à l'aide de l'EMAX et la poudre obtenue est cristallisée à 800°C pendant 1 h. A l'issue de ce traitement, la perte en masse observée à la lixiviation est très importante (> 90%). La cristallisation d'un pseudo-spinelle à cette température ne permet pas d'atteindre une stabilité suffisante et les cristaux obtenus de très faible taille (<10 nm), décalés en composition se dissolvent lors de l'attaque à la soude.

Enfin, dans le troisième cas, la poudre de verre broyée sous 63 µm a été céramisée à 1100°C pendant 1 min (cristallisation et limitation du fluage). A l'issue de la lixiviation, les cristaux obtenus sont densifiés par SPS et les premières céramiques synthétisées sont homogènes. Le diffractogramme permet de confirmer la pureté de la phase obtenue ( $ZnGa_2O_4$  indexée par la fiche ICDD 00-038-1240) et la transmittance observée atteint 55% à 5 µm environ. Toutefois, la présence de bandes d'absorption de forte intensité est également notée : celles-ci sont attribuées à la présence de silice au sein des échantillons. Ces résultats ont été corroborés par des analyses MEB-EDX réalisées à l'issue du frittage SPS.

*La dissolution de la matrice vitreuse n'est donc pas totale et le protocole de lixiviation pourrait encore être amélioré. Certains paramètres sont encore peu étudiés à ce jour : le renouvellement de la soude ou la taille des grains de vitrocéramiques initialement introduits par exemple. L'influence de ces différents paramètres devra être étudiée pour définir un protocole effectif. De plus, la lixiviation et la densification de phases métastables peuvent permettre la synthèse de nouvelles céramiques. Le protocole de lixiviation défini ici devra alors être adapté car il dépend fortement de la composition de la matrice vitreuse (influence observée dans la littérature).*





## Annexe

Au cours de cette thèse, les méthodes de caractérisation utilisées sont usuelles. Les résultats obtenus ont été présentés tout au long de ce manuscrit. Les principes de ces méthodes expérimentales sont développés ici, en annexe. Il s'agit de la diffraction des rayons X, de la granulométrie laser, de la microscopie électronique à balayage et en transmission, de la spectroscopie UV-visible et Infrarouge ainsi que de la mesure de densité par poussée d'Archimède.

### 1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (ou DRX) est une technique classique de caractérisation des matériaux. Le diffractogramme obtenu par la diffraction des rayons X de l'échantillon nous permet de qualifier sa cristallinité (amorphe ou cristallin), d'identifier les éventuelles phases présentes et d'en déterminer la structure. Chaque phase présente un ensemble de pics spécifiques, d'angles et d'intensités propres. Ces ensembles sont indexés par des fiches ICDD (anciennement JCPDS), permettant ainsi de caractériser les phases cristallines présentes au sein de l'échantillon.

Dans le cadre de ce travail, le diffractomètre utilisé est un appareil Bruker D8 Advance de géométrie  $\theta$ - $\theta$ . Celle-ci est schématisée en Figure A.

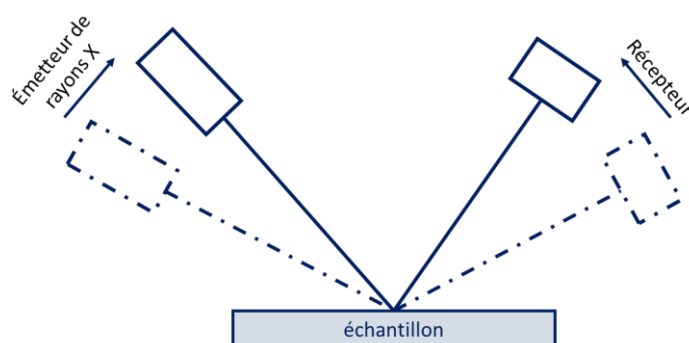


Figure A. Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre à rayons X en géométrie  $\theta$ - $\theta$

Les conditions classiques de mesures nous permettent de mesurer le diffractogramme d'échantillons massifs ou pulvérulents en 1h entre  $10^\circ$  et  $70^\circ$  (avec un pas de  $0,02^\circ$ ), avec une résolution suffisante pour la détermination des phases en présence. Certaines mesures ont été réalisées à l'aide de paramètres adaptés ( $10^\circ$ - $120^\circ$  en 6h par exemple), afin d'obtenir une meilleure qualité de mesure et de repérer d'éventuelles phases en faibles quantités.

Comme explicité au cours du manuscrit et présenté en Figure B, du fait du montage, les diffractogrammes obtenus après mesure présentent des artéfacts de mesure. Des pics supplémentaires, créés par les interactions avec la raie  $L_\alpha$  du tungstène (vieillessement du tube générant les rayons X) ou par la raie  $K_\beta$  du cuivre, sont principalement visibles autour des pics de haute intensité.

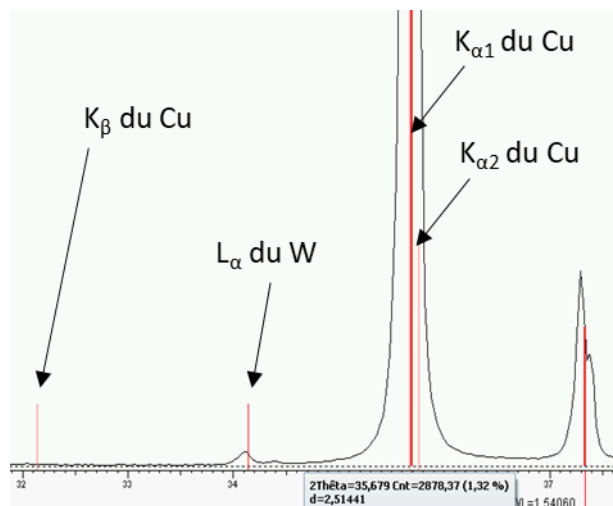


Figure B. Capture d'écran du logiciel EVA Diffraction Suite utilisé pour l'indexation des diffractogramme et présentant les différentes raies visibles autour du pic principal de la phase  $ZnGa_2O_4$  ( $35,7^\circ$ ) relatives au W ( $L_\alpha$ ) et au Cu ( $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  et  $K_\beta$ )

La synthèse de céramiques transparentes étant l'objectif de cette thèse, la diffraction des rayons X nous permet donc ici d'évaluer la pureté (*i.e.* le caractère monophasé) de la céramique obtenue. Il s'agit donc le plus souvent de la première caractérisation réalisée sur les échantillons massifs en sortie du frittage. Cette méthode simple, rapide et non destructive nous permet de caractériser le matériau aux différentes étapes de sa synthèse.

## 2. Granulométrie laser

La mesure de granulométrie laser est l'une des techniques usuelles de mesure de la distribution granulométrique de poudres.

Au cours de ce travail, l'appareil utilisé est un Malvern Mastersizer 2000. Ce montage nous permet des mesures en voie sèche ou en voie liquide. Le fonctionnement de cet appareil est basé sur l'utilisation de la théorie de Mie, qui définit la relation :

$$x = \frac{2\pi * n * a}{\lambda}$$

Avec  $x$  le paramètre de taille de l'objet sphérique caractérisé,  $n$  l'indice de réfraction du milieu de mesure,  $a$  le rayon de la particule sphérique et  $\lambda$  la longueur d'onde incidente.

L'image obtenue à l'issue de la diffraction de l'onde incidente nous permet de déterminer le paramètre  $x$ . En renseignant les indices de réfraction du milieu de mesure et de l'espèce à caractériser, une distribution granulométrique de la taille des particules est estimée. Un schéma du principe de fonctionnement est présenté en Figure C.

La voie liquide est ici utilisée : les poudres à caractériser sont mises en suspension en milieu éthanol (d'indice de réfraction  $n = 1,36$ ), le suivi granulométrique des poudres ayant principalement été utilisé lors de la détermination du protocole de broyage à haute énergie. Afin de ne pas modifier les conditions de suspensions des poudres à broyer et de limiter l'agglomération des particules, le milieu de broyage est conservé pour la mesure de la distribution granulométrique.

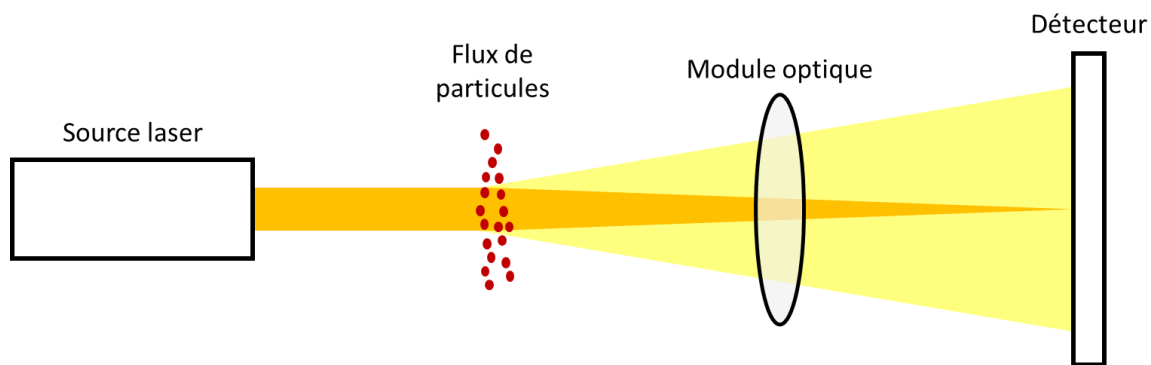


Figure C. Schéma du principe de fonctionnement d'un granulomètre laser utilisé en voie liquide

Les autres paramètres de mesure sont déclinés ci-après :

- Fenêtre de mesure : 0,02  $\mu\text{m}$  à 2000  $\mu\text{m}$
- Temps de mesure : 5 secondes
- Nombres de cycles de mesures : 3 cycles avec 5 secondes de pause entre les mesures
- Type de mesure : % volumique
- Agitation lors de la mesure

Ce type de caractérisation nous permet notamment d'estimer les  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$  de l'échantillon caractérisé, ainsi que d'évaluer le caractère monomodal ou multimodal de la distribution granulométrique.

### 3. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (ou MEB) est une méthode d'observation d'échantillons massifs et de poudres. Sous un faisceau d'électrons (dits électrons primaires), la surface de l'échantillon est balayée : des interactions électroniques y prennent place (Figure D).

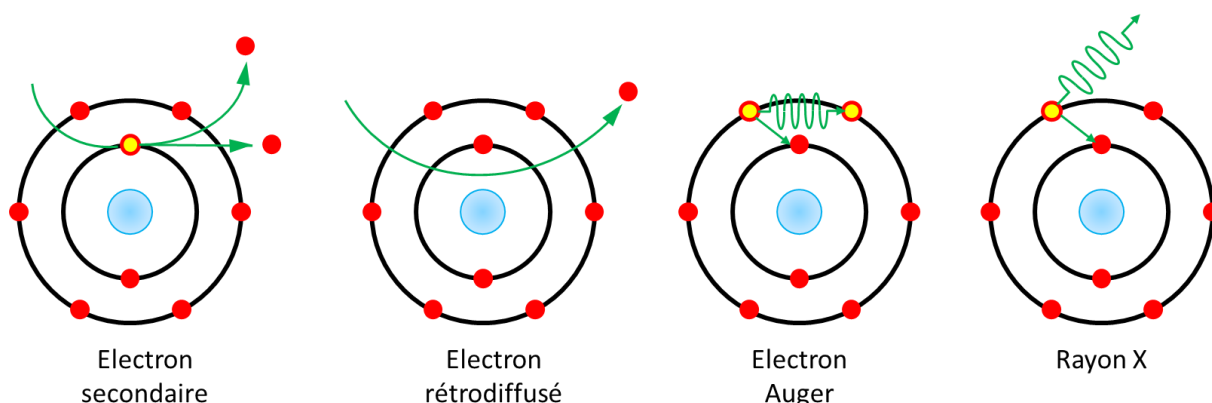


Figure D. Schémas représentant les différents types d'interaction prenant place au cours d'une observation au MEB

Elles sont définies par les phénomènes suivants :

- Electron secondaire : un électron primaire cède une partie de son énergie à un atome de l'échantillon, conduisant à l'émission d'un second électron ;
- Electron rétrodiffusé : les électrons du faisceau sont repoussés par l'échantillon ;
- Electron Auger : ils sont issus de l'excitation d'un atome par l'éjection d'un électron d'une couche profonde. La descente énergétique induit la migration d'un électron d'une couche externe ;
- Rayon X : sous l'effet d'un électron primaire, un atome peut être ionisé et sa désexcitation conduit à l'émission de rayons X, dus au remplissage de la structure électronique.

Ces électrons sont ensuite récoltés par des détecteurs spécifiques, répartis dans la cavité sous vide du microscope et permettent l'obtention d'images de la surface de l'échantillon.

Dans le cadre de ce travail, la très grande part des images a été obtenue à l'aide d'un MEB environnemental à haute résolution (FEI Quanta ESEM 450 FEG). D'autres appareils, de fournisseur JEOL (IT 3000LV et 7400F) ont également pu être utilisés. Certaines des caractérisations présentées précédemment ont été obtenus à l'aide de montages spécifiques, MEB-EBSD ou MEB-EDS par exemple.

#### **4. Microscopie électronique en transmission**

La microscopie électronique en transmission (ou MET) est une autre méthode de microscopie électronique. Contrairement au MEB qui ne permet qu'une analyse de surface, l'imagerie MET est réalisée au travers de l'échantillon, comme son nom l'indique.

L'épaisseur de l'échantillon observé doit donc être très faible (de la dizaine à la centaine de nanomètres). Pour cela, des échantillons sous forme de poudres ou des lames fines de massifs sont nécessaires. Au cours de cette étude, les deux types d'échantillons ont été observés, en fonction de l'application (massif au cours du Chapitre II et poudre au cours du Chapitre III).

Pour étudier un échantillon massif, il est nécessaire de réaliser une lame fine. Une découpe au cœur de l'échantillon massif est réalisée à l'aide d'un MEB-FIB (Focused Ion Beam). Pour cela, un faisceau d'ions (ici des ions gallium) est focalisé sur l'échantillon et les électrons de la surface sont éjectés. Dans le cadre de cette thèse, l'appareil utilisé est un MEB FIB Crossbeam 550 de Zeiss.

Le principe de fonctionnement du MET est présenté en Figure E. Un faisceau d'électrons incident est focalisé sur l'échantillon observé et l'interaction du matériau avec le faisceau induit des phénomènes similaires à ceux observés lors de la caractérisation par MEB, diminuant l'intensité du faisceau traversant. En complément, les électrons incidents peuvent être absorbés par l'échantillon, diffractés par celui-ci ou encore diffusés par diffusion inélastique. Le faisceau transmis ne représente donc qu'une faible partie des électrons initialement projetés sur l'échantillon.

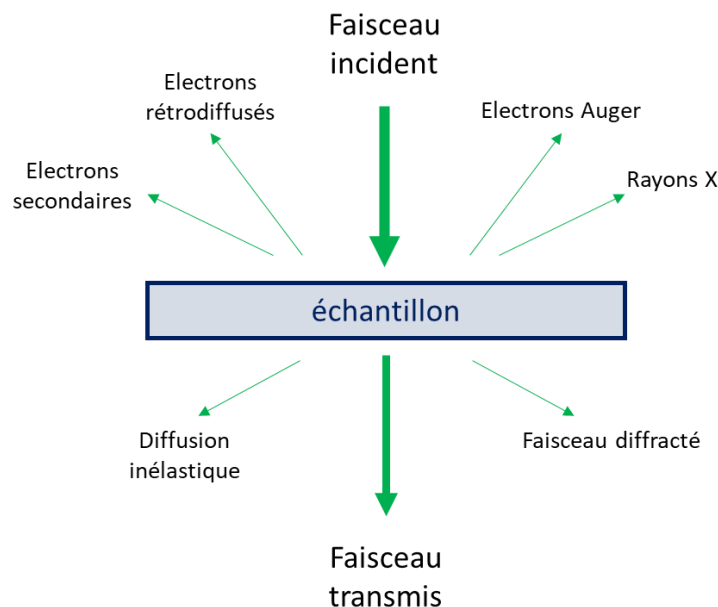


Figure E. Schéma du principe de fonctionnement du MET

Différents modes d'imagerie peuvent alors être utilisés, en complément d'une analyse par diffraction des rayons X. Il s'agit d'images en champ clair, en champ sombre ou encore de STEM-HAADF (pour High-Angular Annular Dark-Field). Ces différents types d'observations sont définis par :

- Mode en champ clair : le faisceau transmis sans angle au travers de l'échantillon est utilisé pour former une image directe au fond claire. En l'absence d'échantillon, la totalité du faisceau incident est mesurée par le détecteur. L'image obtenue est donc claire, d'où le nom de cette technique ;
- Mode en champ sombre : les électrons utilisés pour former l'image MET sont sélectionnés selon un angle spécifique. Les zones sombres qui apparaissent sont donc liées à des angles de diffraction différent de celui sélectionné pour l'image. Comme le champ clair, cette technique tient son nom de l'image obtenue en l'absence d'échantillon. Dans cette configuration, il n'y a pas de déviation du faisceau incident et l'image observée est sombre ;
- STEM-HAADF : il s'agit d'une méthode de caractérisation de microscopie électronique en transmission par balayage (ou STEM pour Scanning Transmitting Electron Microscopy). Son principe repose sur l'étude des électrons diffusés aux grands angles (diffusion Rutherford) lors de leur interaction avec le noyau des atomes. Elle permet notamment une forte résolution en Z, c'est-à-dire via le numéro atomique.

## 5. Spectroscopie UV-visible et Proche Infrarouge

Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons la spectroscopie UV-visible et Proche Infrarouge (ou NIR) pour mesurer la transmittance des céramiques mises en forme. Le spinelle  $ZnGa_2O_4$  présente une fenêtre de transmission large, comparé à d'autres matériaux transparents comme la silice. La transmittance est directement liée à la composition chimique de l'espèce caractérisée : lorsque le poids des différents atomes de composition augmente, la fenêtre de transmission s'agrandit car le band-gap se décale vers les grandes longueurs d'onde. Dans le cas du spinelle  $ZnGa_2O_4$ , la transparence est observée entre 0,30 et 9  $\mu m$  environ. L'utilisation de deux spectrophotomètres distincts, pour une gamme de longueur d'onde importante, est donc nécessaire.

Dans un premier temps, le polissage optique des deux faces des céramiques est réalisé, afin de limiter la diffusion due aux défauts de surfaces. La transmittance des céramiques obtenues est ensuite mesurée. Les deux spectrophotomètres utilisés sont définis ci-après, en fonction de leur fenêtre de mesures :

- Un spectrophotomètre UV-visible, utilisé entre 200 nm et 3,3  $\mu m$ . Les réglages utilisés sont identiques pour l'ensemble des échantillons caractérisés (temps de mesure de 0,3s/nm, avec des fentes larges de diamètre 5 mm et un changement de détecteur à 855 nm). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Varian Cary 5000 dont le principe de mesure est présenté en Figure F. Le faisceau incident produit par la source est séparé entre les deux emplacements de mesures dont le premier est laissé vide (afin de prendre en compte l'influence du porte-échantillon) et dont le second contient l'échantillon dont la transmittance est mesurée ;

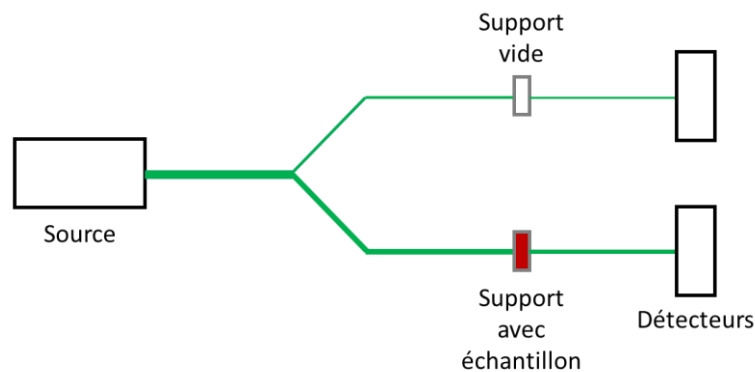


Figure F. Schéma présentant le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible Varian Cary 5000

- Dans le Proche Infrarouge (ou NIR), l'appareil utilisé est un Nicolet 6700 de Thermofischer dont la plage de longueur d'onde s'étend de 1,5 à 25  $\mu m$ . Contrairement au spectrophotomètre UV-Visible présenté précédemment, un faisceau unique est utilisé pour ce montage. Une mesure du porte-échantillon est donc réalisée avant la mesure de transmittance des céramiques caractérisées. Le schéma présenté en Figure G montre le principe de son fonctionnement.

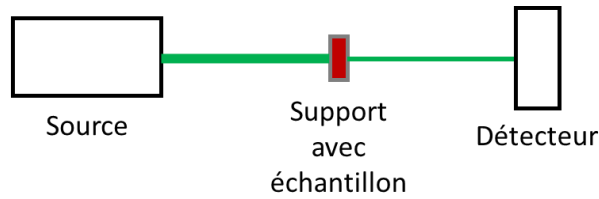


Figure G. Schéma présentant le principe de fonctionnement du spectrophotomètre Thermofischer Nicolet 6700

## 6. Densité

Dans le cadre de ce travail, la mesure de densité est réalisée par poussée d'Archimède. Pour cela, l'échantillon caractérisé est sous forme massive. Sa masse est mesurée dans l'air puis dans un liquide dont la densité en fonction de la température est connue. Ici, nous avons choisi de réaliser cette seconde mesure dans l'éthanol absolu : sa densité en fonction de la température nous est donnée par un abaque.

A une température donnée, les deux masses mesurées nous permettent alors de déterminer la masse volumique de l'échantillon selon la relation :

$$\mu_{\text{échantillon}} = \frac{m_{\text{air}} - m_{\text{éthanol}}}{m_{\text{éthanol}}} * \mu_{\text{éthanol}}(T)$$

Avec  $\mu_{\text{échantillon}}$  la masse volumique de l'échantillon,  $m_{\text{air}}$  la masse de l'échantillon dans l'air,  $m_{\text{éthanol}}$  sa masse dans l'éthanol absolu et  $\mu_{\text{éthanol}}$  la masse volumique de l'éthanol à la température donnée.

Cette masse volumique mesurée est ensuite comparée à celle théorique du matériau étudié et la densité de l'échantillon est obtenue. Dans le cas d'une céramique monophasée, dont la fabrication est ici souhaitée, une estimation de la porosité est peut alors être réalisée, via la densité théorique de la phase recherchée.

Le montage utilisé est utilisé sur une balance de laboratoire classique et est présenté en Figure H.

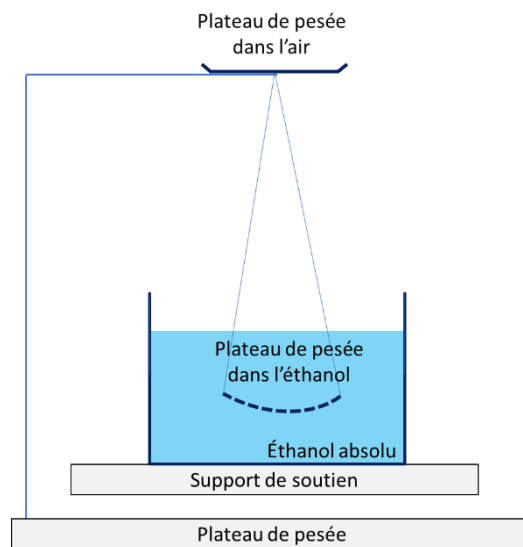


Figure H. Schéma du montage de poussée d'Archimède

Les mesures de densité sont réalisées sur des échantillons de masse faible (de 0,3 à 0,6 g) au cours de cette thèse. Les erreurs de mesure lors de la pesée entraînent ainsi une déviation de l'ordre de  $\pm 0,5\%$  sur la mesure de densité établie. En augmentant la taille des échantillons (et a fortiori leur masse), les erreurs de mesure diminuent et la densité mesurée s'approche de la densité réelle.







## Références bibliographiques

---

- [1] K. Heide, G. Heide, Vitreous state in nature—Origin and properties, *Geochemistry*. 71 (2011) 305–335.
- [2] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841–3851.
- [3] L. Lichtenstein, M. Heyde, H.-J. Freund, Atomic Arrangement in Two-Dimensional Silica: From Crystalline to Vitreous Structures, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 20426–20432.
- [4] P.Y. Huang, S. Kurasch, A. Srivastava, V. Skakalova, J. Kotakoski, A.V. Krashennnikov, R. Hovden, Q. Mao, J.C. Meyer, J. Smet, D.A. Muller, U. Kaiser, Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene, *Nano Lett.* 12 (2012) 1081–1086.
- [5] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Masson, 1982.
- [6] R. Tournier F., Thermodynamic Origin of the Vitreous Transition, *Materials*. 4 (2011).
- [7] G. Delaizir, L. Calvez, A Novel Approach to Develop Chalcogenide Glasses and Glass-Ceramics by Pulsed Current Electrical Sintering (PCEs), in: 2012.
- [8] W. Höland, V. Rheinberger, M. Schweiger, Control of nucleation in glass ceramics, *Philos Transact A Math Phys Eng Sci*. 361 (2003) 575.
- [9] M. Volmer, A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 119U (1926).
- [10] V.M. Fokin, E.D. Zanotto, J.W.P. Schmelzer, Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 321 (2003) 52–65.
- [11] D.R. Uhlmann, M.C. Weinberg, Nucleation and Glass Formation, *MRS Proceedings*. 57 (1985) 99.
- [12] M.C. Weinberg, E.D. Zanotto, Re-examination of the temperature dependence of the classical nucleation rate: Homogeneous crystal nucleation in glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 108 (1989) 99–108.
- [13] K.F. Kelton, A.L. Greer, Transient nucleation effects in glass formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 79 (1986) 295–309.
- [14] S. Khonthon, S. Morimoto, Y. Arai, Y. Ohishi, Luminescence Characteristics of Te- and Bi-Doped Glasses and Glass-Ceramics, *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 115 (2007) 259–263.
- [15] Y. Zhang, L. Huang, Y. Shi, Silica Glass Toughened by Consolidation of Glassy Nanoparticles, *Nano Lett.* 19 (2019) 5222–5228.
- [16] W. Höland, V. Rheinberger, E. Apel, C. van 't Hoen, M. Höland, A. Dommann, M. Obrecht, C. Mauth, U. Graf-Hausner, Clinical applications of glass-ceramics in dentistry, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 17 (2006) 1037–1042.
- [17] J.W.P. Schmelzer, V.M. Fokin, A.S. Abyzov, E.D. Zanotto, I. Gutzow, How Do Crystals Form and Grow in Glass-Forming Liquids: Ostwald's Rule of Stages and Beyond., *International Journal of Applied Glass Science*. 1 (2010) 16.
- [18] Y. Ledemi, *Verres et vitrocéramiques à base de chalco-halogénures dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible*, (2021).
- [19] M. Rezvani, B. Eftekhari-Yekta, M. Solati-Hashjin, V.K. Marghussian, Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> nucleants on the crystallization behaviour of SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–MgO(R<sub>2</sub>O) glass-ceramics, *Ceramics International*. 31 (2005) 75–80.

- [20] C.-L. Lo, J.-G. Duh, B.-S. Chiou, W.-H. Lee, Microstructure characteristics for anorthite composite glass with nucleating agents of  $\text{TiO}_2$  under non-isothermal crystallization, *Materials Research Bulletin*. 37 (2002) 1949–1960.
- [21] S. Bhattacharyya, T. Höche, J.R. Jinschek, I. Avramov, R. Wurth, M. Müller, C. Rüssel, Direct Evidence of Al-Rich Layers around Nanosized  $\text{ZrTiO}_4$  in Glass: Putting the Role of Nucleation Agents in Perspective, *Crystal Growth & Design*. 10 (2010) 379–385.
- [22] T. Höche, C. Patzig, T. Gemming, R. Wurth, C. Rüssel, I. Avramov, Temporal Evolution of Diffusion Barriers Surrounding  $\text{ZrTiO}_4$  Nuclei in Lithia Aluminosilicate Glass-Ceramics, *Crystal Growth & Design*. 12 (2012) 1556–1563.
- [23] D.R. Neuville, *Du verre au cristal: Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, EDP Sciences, 2012.
- [24] S. Schuller, Phase separation in glass, in: 2018.
- [25] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, G. Matzen, T. Cardinal, A. Etienne, D. Massiot, M. Allix, Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics, *Advanced Optical Materials*. 2 (2014) 364–372.
- [26] M. Kukizaki, Large-scale production of alkali-resistant Shirasu porous glass (SPG) membranes: Influence of  $\text{ZrO}_2$  addition on crystallization and phase separation in  $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses; and alkali durability and pore morphology of the membranes, *Journal of Membrane Science*. 360 (2010) 426–435.
- [27] S. Stookey, *Method of Making Ceramics and Products Thereof*, US2920971, 1956.
- [28] A. Bertrand, J. Carraud, G. Delaizir, J.-R. Duclère, M. Colas, J. Cornette, M. Vandenhende, V. Couderc, P. Thomas, A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS), *Journal of the American Ceramic Society*. 97 (2014) 163–172.
- [29] H. Djohari, J. Martínez-Herrera, J. Derby, Transport Mechanisms and Densification During Sintering: I. Viscous Flow Versus Vacancy Diffusion, *Chemical Engineering Science*. 64 (2009) 3799–3809.
- [30] M. Hubert, G. Delaizir, J. Monnier, C. Godart, H.-L. Ma, X.-H. Zhang, L. Calvez, An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range, *Opt. Express*. 19 (2011) 23513–23522.
- [31] M. Dolhen, *Verres, vitrocéramiques et céramiques à base de  $\text{TeO}_2$  pour l'optique*, Université de Limoges, 2018.
- [32] M. Dubernet, *Mécanoluminescence de composites particulières à matrice vitreuse*, Rennes 1, 2016.
- [33] A. Bertrand, *Verres, vitrocéramiques et céramiques à base de  $\text{TeO}_2$  pour l'optique*, Université de Limoges, 2015.
- [34] J. Massera, P. Głuchowski, M. Lastusaari, L.C.V. Rodrigues, L. Petit, J. Hölsä, L. Hupa, M. Hupa, New alternative route for the preparation of phosphate glasses with persistent luminescence properties, *Journal of the European Ceramic Society*. 35 (2015) 1255–1261.
- [35] Nakanishi, Tanabe, Novel  $\text{Eu}^{2+}$ -Activated Glass Ceramics Precipitated with Green and Red Phosphors for High-Power White LED, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 15 (2009) 1171–1176.
- [36] T. Nakanishi, Preparation of europium-activated  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  glass composites using the frozen sorbet technique, *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 123 (2015) 862–867.

- [37] X. Liu, J. Zhou, S. Zhou, Y. Yue, J. Qiu, Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals, *Progress in Materials Science*. 97 (2018) 38–96.
- [38] G. Wang, Z. Lu, X. Liu, X. Zhou, C. Ding, H. Zreiqat, Nanostructured glass–ceramic coatings for orthopaedic applications, *Journal of The Royal Society Interface*. 8 (2011) 1192–1203.
- [39] K. Miura, J. Qiu, H. Inouye, T. Mitsuyu, K. Hirao, Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 3329–3331.
- [40] Joohan Kim, Halil Berberoglu, Xianfan Xu, Fabrication of microstructures in photoetchable glass ceramics using excimer and femtosecond lasers, *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*. 3 (2004) 478–485.
- [41] R. Keding, C. Rüssel, Oriented crystallization of fresnoite in an electric field, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*. 100 (1996) 1515–1518.
- [42] L.F. Chibotaru, V.K. Tikhomirov, D. Saurel, V.V. Moshchalkov, Extraordinary magnetic field induced suppression of luminescence in Er<sup>3+</sup>-doped nano-glass-ceramics, *Journal of Applied Physics*. 106 (2009) 053502.
- [43] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Annalen Der Physik*. 322 (1905) 132–148.
- [44] M. Planck, On the Theory of the Energy Distribution Law of the Normal Spectrum, *Verhandl Dtsch Phys Ges* 2. (1900).
- [45] A. Fresnel, *Oeuvres complètes d’Augustin Fresnel*, Tome 1, Imprimerie Impériale, Paris, 1866.
- [46] M. Rubat du Merac, H.-J. Kleebe, M.M. Müller, I.E. Reimanis, Fifty Years of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions during Processing of Transparent Magnesium Aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Spinel, *Journal of the American Ceramic Society*. 96 (2013) 3341–3365.
- [47] W.B. Joyce, A. Joyce, Descartes, Newton, and Snell’s law, *J. Opt. Soc. Am.* 66 (1976) 1–8.
- [48] R. Apetz, M.P.B. Bruggen, Transparent Alumina: A Light-Scattering Model, *Journal of the American Ceramic Society*. 86 (2004) 480–486.
- [49] A. Feldman, *Basic Optical Properties of Materials: Summaries of Papers Presented at the Topical Conference on Basic Optical Properties of Materials*, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1979.
- [50] D.-L. Kim, B.-T. Kim, Improved measurements of thermally induced birefringence effects in a laser material using a half-wave plate, *Optics Communications*. 283 (2010) 5111–5116.
- [51] S.F. Wang, J. Zhang, D.W. Luo, F. Gu, D.Y. Tang, Z.L. Dong, G.E.B. Tan, W.X. Que, T.S. Zhang, S. Li, L.B. Kong, *Transparent ceramics: Processing, materials and applications*, *Progress in Solid State Chemistry*. 41 (2013) 20–54.
- [52] Y. Kodera, C.L. Hardin, J.E. Garay, Transmitting, emitting and controlling light: Processing of transparent ceramics using current-activated pressure-assisted densification, *Scripta Materialia*. 69 (2013) 149–154.
- [53] A. Pille, H. Spiridigliozzi, M. Amamra, T. Billeton, M. Zaghrioui, E. Feldbach, A. Kanaev, F. Schoenstein, Morphology and luminescence of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics obtained via spark plasma sintering, *Ceramics International*. 45 (2019) 8305–8312.
- [54] M. Rubat du Merac, I.E. Reimanis, C. Smith, H.-J. Kleebe, M.M. Müller, Effect of Impurities and LiF Additive in Hot-Pressed Transparent Magnesium Aluminate Spinel, *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 10 (2013) E33–E48.

- [55] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch, F. Reynaud, Light scattering by pores in transparent Nd:YAG ceramics for lasers: correlations between microstructure and optical properties, *Opt. Express*. 18 (2010) 14992–15002.
- [56] A. Krell, K. Waetzig, J. Klimke, Effects and elimination of nanoporosity in transparent sintered spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), in: 2011: pp. 02–10.
- [57] A.F. Dericioglu, Y. Kagawa, Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , *Journal of the European Ceramic Society*. 23 (2003) 951–959.
- [58] L. Lallemand, G. Fantozzi, V. Garnier, G. Bonnefont, Transparent polycrystalline alumina obtained by SPS: Green bodies processing effect, *Journal of the European Ceramic Society*. 32 (2012) 2909–2915.
- [59] R. Chaim, R. Marder, C. Estournès, Optically transparent ceramics by spark plasma sintering of oxide nanoparticles, *Scripta Materialia*. 63 (2010) 211–214.
- [60] L. Jin, G. Zhou, S. Shimai, J. Zhang, S. Wang,  $\text{ZrO}_2$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering, *Journal of the European Ceramic Society*. 30 (2010) 2139–2143.
- [61] R. Boulesteix, A. Maître, L. Chrétien, Y. Rabinovitch, C. Sallé, Microstructural Evolution During Vacuum Sintering of Yttrium Aluminum Garnet Transparent Ceramics: Toward the Origin of Residual Porosity Affecting the Transparency, *Journal of the American Ceramic Society*. 96 (2013) 1724–1731.
- [62] Y. Li, S. Zhou, H. Lin, X. Hou, W. Li, H. Teng, T. Jia, Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids, *Journal of Alloys and Compounds*. 502 (2010) 225–230.
- [63] H. Lin, S. Zhou, H. Teng, Synthesis of  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (TAG) transparent ceramics for potential magneto-optical applications, *Optical Materials*. 33 (2011) 1833–1836.
- [64] J. Wang, S. Zheng, R. Zeng, S. Dou, X. Sun, Microwave Synthesis of Homogeneous YAG Nanopowder Leading to a Transparent Ceramic, *Journal of the American Ceramic Society*. 92 (2009) 1217–1223.
- [65] M. Allix, S. Alahrache, F. Fayon, M. Suchomel, F. Porcher, T. Cardinal, G. Matzen, Highly Transparent  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass, *Advanced Materials*. 24 (2012) 5570–5575.
- [66] S. Alahraché, K. Al Saghir, S. Chenu, E. Véron, D. De Sousa Meneses, A.I. Becerro, M. Ocaña, F. Moretti, G. Patton, C. Dujardin, F. Cussó, J.-P. Guin, M. Nivard, J.-C. Sangleboeuf, G. Matzen, M. Allix, Perfectly Transparent  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  Polycrystalline Ceramic Elaborated from Glass Crystallization, *Chem. Mater*. 25 (2013) 4017–4024.
- [67] X. Ma, X. Li, J. Li, C. Genevois, B. Ma, A. Etienne, C. Wan, E. Véron, Z. Peng, M. Allix, Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics, *Nature Communications*. 9 (2018) 1175.
- [68] M. Boyer, X. Yang, A.J. Fernández Carrión, Q. Wang, E. Véron, C. Genevois, L. Hennet, G. Matzen, E. Suard, D. Thiaudière, C. Castro, D. Pelloquin, L.B. Kong, X. Kuang, M. Allix, First transparent oxide ion conducting ceramics synthesized by full crystallization from glass, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 5276–5289.
- [69] G. Yi, B. Mei, W. Li, J. Song, Z. Zhou, L. Su, Microstructural and optical properties of  $\text{Pr}^{3+}:(\text{Ca}_{0.97}\text{Gd}_{0.03})\text{F}_{2.03}$  transparent ceramics sintered by vacuum hot-pressing method, *Journal of Luminescence*. 214 (2019) 116575.

- [70] H. Mizuta, K. Oda, Y. Shibasaki, M. Maeda, M. Machida, K. Ohshima, Preparation of High-Strength and Translucent Alumina by Hot Isostatic Pressing, *Journal of the American Ceramic Society*. 75 (1992) 469–473.
- [71] S.-H. Lee, E.R. Kupp, A.J. Stevenson, J.M. Anderson, G.L. Messing, X. Li, E.C. Dickey, J.Q. Dumm, V.K. Simonaitis-Castillo, G.J. Quarles, Hot Isostatic Pressing of Transparent Nd:YAG Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 92 (2009) 1456–1463.
- [72] G. Toci, J. Hostaša, B. Patrizi, V. Biasini, A. Pirri, A. Piancastelli, M. Vannini, Fabrication and laser performances of Yb:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics from different combination of vacuum sintering and hot isostatic pressing conditions, *Journal of the European Ceramic Society*. 40 (2020) 881–886.
- [73] C. Estournès, C. Manière, L. Durand, Use of a Deformable Interface for the Fabrication of Complex Parts, US 2018/0318931 A1, 2018.
- [74] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir, A. Tacca, F. Maglia, G. Spinolo, Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part I. Densification studies, *Journal of Materials Research*. 19 (2004) 3255–3262.
- [75] T. Kato, G. Okada, T. Yanagida, Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO transparent ceramic and single crystal, *Ceramics International*. 42 (2016) 5617–5622.
- [76] L.-L. Zhu, Y.-J. Park, L. Gan, H.-N. Kim, J.-W. Ko, H.-D. Kim, Fabrication and characterization of highly transparent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics by hybrid sintering: A combination of hot pressing and a subsequent HIP treatment, *Journal of the European Ceramic Society*. 38 (2018) 3255–3260.
- [77] F. Nakamura, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, Scintillation and dosimeter properties of CaF<sub>2</sub> translucent ceramic produced by SPS, *Journal of the European Ceramic Society*. 37 (2017).
- [78] C. Wang, Z. Zhao, Transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic produced by spark plasma sintering, *Scripta Materialia*. 61 (2009).
- [79] A. Goldstein, Y. Yeshurun, M. Vulfson, H. Kravits, Fabrication of Transparent Polycrystalline ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – A New Optical Bulk Ceramic, *Journal of the American Ceramic Society*. 95 (2012) 879–882.
- [80] L. An, A. Ito, T. Goto, Fabrication of transparent Lu<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> by spark plasma sintering, *Materials Letters*. 65 (2011) 3167–3169.
- [81] Y. Wu, J. Li, F. Qiu, Y. Pan, Q. Liu, J. Guo, Fabrication of transparent Yb,Cr:YAG ceramics by a solid-state reaction method, *Ceramics International*. 32 (2006) 785–788.
- [82] R. Boulesteix, A. Maître, K. Lemański, P.J. Dereń, Structural and spectroscopic properties of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> transparent ceramics fabricated by using two-step Spark Plasma Sintering, *Journal of Alloys and Compounds*. 722 (2017) 358–364.
- [83] J. Li, Y. Pan, Y. Zeng, W. Liu, B. Jiang, J. Guo, The history, development, and future prospects for laser ceramics: A review, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 39 (2013) 44–52.
- [84] Z. Xiao, S. Yu, Y. Li, S. Ruan, L.B. Kong, Q. Huang, Z. Huang, K. Zhou, H. Su, Z. Yao, W. Que, Y. Liu, T. Zhang, J. Wang, P. Liu, D. Shen, M. Allix, J. Zhang, D. Tang, Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 139 (2020) 100518.
- [85] W.H. Bragg, The Structure of the Spinel Group of Crystals, *Philos. Mag.* (1915) 30 [ 176] 305–15.

- [86] S. Nishikawa, Structure of Some Crystals of the Spinel Group, *Proc. Math. Phys. Soc.* (1915) 199–209.
- [87] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, Structure of Spinel, *Journal of the American Ceramic Society.* 82 (1999) 3279–3292.
- [88] E.J.W. Verwey, E.L. Heilmann, Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinel, *J. Chem. Phys.* 15 (1947) 174–180.
- [89] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka, Distribution of carbon contamination in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel occurring during spark-plasma-sintering (SPS) processing: I – Effect of heating rate and post-annealing, *Journal of the European Ceramic Society.* 38 (2018) 2588–2595.
- [90] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka, Influence of pre- and post-annealing on discoloration of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS), *Journal of the European Ceramic Society.* 36 (2016) 2961–2968.
- [91] R. Bratton, Translucent Sintered MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel, *Journal of the American Ceramic Society.* 57 (2006) 283–286.
- [92] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Spark-Plasma-Sintering Condition Optimization for Producing Transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Polycrystal, *Journal of the American Ceramic Society.* 92 (2009) 1208–1216.
- [93] H. Shahbazi, M. Tataei, A novel technique of gel-casting for producing dense ceramics of spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), *Ceramics International.* 45 (2019) 8727–8733.
- [94] X. Xu, A.K. Azad, J.T.S. Irvine, Photocatalytic H<sub>2</sub> generation from spinels ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFeGaO<sub>4</sub> and ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Catalysis Today.* 199 (2013) 22–26.
- [95] F. Zerarga, A. Bouhemadou, R. Khenata, S. Bin-Omran, Structural, electronic and optical properties of spinel oxides ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Solid State Sciences.* 13 (2011) 1638–1648.
- [96] H. Dixit, N. Tandon, S. Cottenier, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, Electronic structure and band gap of zinc spinel oxides beyond LDA: ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *New Journal of Physics.* 13 (2011) 063002.
- [97] S.K. Sampath, J.F. Cordaro, Optical Properties of Zinc Aluminate, Zinc Gallate, and Zinc Aluminogallate Spinel, *Journal of the American Ceramic Society.* 81 (2005) 649–654.
- [98] P. Xiong, F. Yang, Z. Ding, Y. Jia, J. Liu, X. Yan, X. Chen, C. Yang, Preparation and electrocatalytic properties of spinel Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy.* (2020).
- [99] K. Sakoda, M. Hirano, Formation of complete solid solutions, Zn(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanocrystals via hydrothermal route, *Ceramics International.* 40 (2014) 15841–15848.
- [100] T.P. Poudel, B.K. Rai, S. Yoon, D. Guragain, D. Neupane, S.R. Mishra, The effect of gadolinium substitution in inverse spinel nickel ferrite: Structural, Magnetic, and Mössbauer study, *Journal of Alloys and Compounds.* 802 (2019) 609–619.
- [101] A. Bashir, S. Shukla, R. Bashir, R. Patidar, A. Bruno, D. Gupta, M.S. Satti, Z. Akhter, Low temperature, solution processed spinel NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as efficient hole transporting material for mesoscopic n-i-p perovskite solar cells, *Solar Energy.* 196 (2020) 367–378.
- [102] M. Hamdani, R. Singh, P. Chartier, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co-based spinel oxides bifunctional oxygen electrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.* (2010) 556–577.
- [103] Y. Su, H. Liu, C. Li, J. Liu, Y. Song, F. Wang, Hydrothermal-assisted defect engineering in spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures as bifunctional catalysts for oxygen electrode, *Journal of Alloys and Compounds.* 799 (2019) 160–168.



- [104] S. Xiong, Y. Peng, D. Wang, N. Huang, Q. Zhang, S. Yang, J. Chen, J. Li, The role of the Cu dopant on a  $Mn_3O_4$  spinel SCR catalyst: Improvement of low-temperature activity and sulfur resistance, *Chemical Engineering Journal*. 387 (2020) 124090.
- [105] E.M. Yoshimura, E.G. Yukihara, Optically stimulated luminescence of magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) spinel, *Radiation Measurements*. 41 (2006) 163–169.
- [106] S.S. Raj, S.K. Gupta, V. Grover, K.P. Muthe, V. Natarajan, A.K. Tyagi,  $MgAl_2O_4$  spinel: Synthesis, carbon incorporation and defect-induced luminescence, *Journal of Molecular Structure*. 1089 (2015) 81–85.
- [107] C. Mével, J. Carraud, G. Delaizir, J.-R. Duclère, F. Brisset, J. Bourret, P. Carles, C. Genevois, M. Allix, S. Chenu, First  $ZnGa_2O_4$  Transparent Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. (2021).
- [108] Q. Liu, X. Mao, X. Li, P. Chen, X. Liu, Z. Liu, D. Zhu, H. Chen, T. Xie, J. Li, Fabrication and characterizations of  $Cr^{3+}$ -doped  $ZnGa_2O_4$  transparent ceramics with persistent luminescence, *Journal of the American Ceramic Society*. n/a (2021).
- [109] G.B. Palmer, K.R. Poeppelmeier, Phase relations, transparency and conductivity in  $Ga_2O_3$ - $SnO_2$ - $ZnO$ , *Solid State Sciences*. 4 (2002) 317–322.
- [110] A. Bessière, S. Jacquart, K. Priolkar, A. Lecointre, B. Viana, D. Gourier,  $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ : a new red long-lasting phosphor with high brightness, *Opt. Express*. 19 (2011) 10131–10137.
- [111] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen, M. Allix, Long-lasting luminescent  $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$  transparent glass-ceramics, *J. Mater. Chem. C*. 2 (2014) 10002–10010.
- [112] Y. Zhuang, J. Ueda, S. Tanabe, P. Dorenbos, Band-gap variation and a self-redox effect induced by compositional deviation in  $Zn_xGa_{2-x}O_3:Cr^{3+}$  persistent phosphors, *J. Mater. Chem. C*. 2 (2014) 5502–5509.
- [113] H.A. Thabit, N. A. Kabir, The study of X-ray effect on structural, morphology and optical properties of ZnO nanopowder, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 436 (2018) 278–284.
- [114] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review, *Materials*. 7 (2014).
- [115] A.K. Diallo, M. Gaceur, S.B. Dkhil, Y. Didane, O. Margeat, J. Ackermann, C. Vidélot-Ackermann, Impact of surfactants covering ZnO nanoparticles on solution-processed field-effect transistors: From dispersion state to solid state, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 500 (2016) 214–221.
- [116] F.H. Leiter, H.R. Alves, A. Hofstaetter, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, The Oxygen Vacancy as the Origin of a Green Emission in Undoped ZnO, *Physica Status Solidi (b)*. 226 (2001) R4–R5.
- [117] J. Lv, M. Fang, Photoluminescence study of interstitial oxygen defects in ZnO nanostructures, *Materials Letters*. 218 (2018) 18–21.
- [118] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 403–405.
- [119] R. Fornari, *Single crystals of Electronic Materials: Growth and Properties*, Woodhead Publishing, 2018.
- [120] V.I. Nikolaev, V. Maslov, S.I. Stepanov, A.I. Pechnikov, V. Krymov, I.P. Nikitina, L.I. Guzilova, V.E. Bougrov, A.E. Romanov, Growth and characterization of  $\beta$ - $Ga_2O_3$  crystals, *Journal of Crystal Growth*. 457 (2017) 132–136.

- [121] R. Roy, V.G. Hill, E.F. Osborn, Polymorphism of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and the System  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ , *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 719–722.
- [122] H.Y. Playford, A.C. Hannon, E.R. Barney, R.I. Walton, Structures of Uncharacterised Polymorphs of Gallium Oxide from Total Neutron Diffraction, *Chemistry – A European Journal*. 19 (2013) 2803–2813.
- [123] S.J. Pearton, J. Yang, P.H.I. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro, A review of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  materials, processing, and devices, *Applied Physics Reviews*. 5 (2018).
- [124] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov, Gallium oxide: properties and applications - a review, *Revised Advanced Materials Science*. 44 (2016) 63–86.
- [125] C.W.W. Hoffman, J.J. Brown, Compound formation and  $\text{Mn}^{2+}$ -activated luminescence in the binary systems  $\text{R}_2\text{O}$ - and  $\text{RO-Ga}_2\text{O}_3$ , *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 30 (1968) 63–79.
- [126] G.R. Patzke, S. Locmelis, R. Wartchow, M. Binnewies, Chemical transport phenomena in the  $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$  system, *Journal of Crystal Growth*. 203 (1999) 141–148.
- [127] P. Jood, G. Peleckis, X. Wang, S.X. Dou, Effect of gallium doping and ball milling process on the thermoelectric performance of n-type  $\text{ZnO}$ , *Journal of Materials Research*. 27 (2012) 2278–2285.
- [128] Z. Yan, H. Takei, H. Kawazoe, Electrical Conductivity in Transparent  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ : Reduction and Surface-Layer Structure Transformation, *Journal of the American Ceramic Society*. 81 (1998) 180–186.
- [129] E. Chikoidze, C. Sartel, I. Madaci, H. Mohamed, C. Vilar, B. Ballesteros, F. Belarre, E. del Corro, P. Vales-Castro, G. Sauthier, L. Li, M. Jennings, V. Sallet, Y. Dumont, A. Pérez-Tomás, p-Type Ultrawide-Band-Gap Spinel  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ : New Perspectives for Energy Electronics, *Crystal Growth & Design*. (2020).
- [130] Z. Galazka, S. Ganschow, R. Schewski, K. Irmscher, D. Klimm, A. Kwasniewski, M. Pietsch, A. Fiedler, I. Schulze-Jonack, M. Albrecht, T. Schröder, M. Bickermann, Ultra-wide bandgap, conductive, high mobility, and high quality melt-grown bulk  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  single crystals, *APL Materials*. 7 (2018) 022512.
- [131] M. Cao, I. Djerdj, M. Antonietti, M. Niederberger, Nonaqueous Synthesis of Colloidal  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Nanocrystals and Their Photoluminescence Properties, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5830–5832.
- [132] H.-J. Byun, J.-U. Kim, H. Yang, Blue, green, and red emission from undoped and doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  colloidal nanocrystals, *Nanotechnology*. 20 (2009) 495602.
- [133] M. Allix, S. Chenu, E. Véron, T. Poumeyrol, E.A. Kouadri-Boudjelthia, S. Alahraché, F. Porcher, D. Massiot, F. Fayon, Considerable Improvement of Long-Persistent Luminescence in Germanium and Tin Substituted  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , 25 (2013) 1600–1606.
- [134] I.-K. Jeong, H.L. Park, S. Mho, Two self-activated optical centers of blue emission in zinc gallate, *Solid State Communications*. 105 (1998) 179–183.
- [135] J. Su, S. Ye, X. Yi, F.Q. Lu, X.B. Yang, Q.Y. Zhang, Influence of oxygen vacancy on persistent luminescence in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$  and identification of electron carriers, *Opt. Mater. Express*. 7 (2017) 734–743.
- [136] J.S. Kim, H.I. Kang, W.N. Kim, J.I. Kim, J.C. Choi, H.L. Park, G.C. Kim, T.W. Kim, Y.H. Hwang, S.I. Mho, M.-C. Jung, M. Han, Color variation of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  phosphor by reduction-oxidation processes, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2029–2031.

- [137] A. Fernández-Osorio, M. Tapia, A.R. Vázquez-Olmos, J. Chávez, Enhanced luminescence properties of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> nanoparticles with an average crystallite size of 5 nm, *Journal of Solid State Chemistry*. 269 (2019) 328–335.
- [138] K. Somasundaram, K.G. Girija, P.C. Selvin, V. Sudarsan, R.M. Kadam, R.K. Vatsa, Blue electroluminescence from ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu powder samples, *Journal of Luminescence*. 185 (2017) 145–150.
- [139] M.K. Hussen, F.B. Dejene, Effect of Cr<sup>3+</sup> doping on structural and optical property of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by sol gel method, *Optik*. 181 (2019) 514–523.
- [140] H.M. Kahan, R.M. Macfarlane, Optical and Microwave Spectra of Cr<sup>3+</sup> in the Spinel ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 5197–5205.
- [141] K. Somasundaram, K.P. Abhilash, V. Sudarsan, P. Christopher Selvin, R.M. Kadam, Defect luminescence and lattice strain in Mn<sup>2+</sup> doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Physica B: Condensed Matter*. 491 (2016) 79–83.
- [142] Y. Zhuang, J. Ueda, S. Tanabe, Photochromism and white long-lasting persistent luminescence in Bi<sup>3+</sup>-doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics, *Opt. Mater. Express*. 2 (2012) 1378–1383.
- [143] J.H. Cha, K.H. Kim, Y.S. Park, S.J. Kwon, H.W. Choi, Luminescence Characteristics of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thick Film Doped with Mn<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> at Various Sintering Temperatures, *Japanese Journal of Applied Physics*. 46 (2007) 6702–6704.
- [144] T.K. Tran, W. Park, J.W. Tomm, B.K. Wagner, S.M. Jacobsen, C.J. Summers, P.N. Yocom, S.K. McClelland, Photoluminescence properties of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn powder phosphors, *Journal of Applied Physics*. 78 (1995) 5691–5695.
- [145] L.E. Shea, Photoluminescence of Mn<sup>2+</sup>-Activated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1950–1954.
- [146] V.F. Zhitari, S.P. Muntean, V.I. Pavlenko, Photoluminescence of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> doped with Mn, Yb, Sm, and Tb, *Inorganic Materials*. 45 (2009) 278.
- [147] N.F. Santos, A.J.S. Fernandes, L.C. Alves, N.A. Sobolev, E. Alves, K. Lorenz, F.M. Costa, T. Monteiro, Microprobe analysis, iono- and photo-luminescence of Mn<sup>2+</sup> activated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fibres, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 306 (2013) 195–200.
- [148] X.L. Duan, D.R. Yuan, L.H. Wang, F. Yu, X. Cheng, Z.Q. Liu, S. Yan, Synthesis and optical properties of Co<sup>2+</sup>-doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals, *Journal of Crystal Growth*. 296 (2006) 234–238.
- [149] X. Duan, F. Yu, Y. Wu, Synthesis and luminescence properties of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel doped with Co<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions, *Applied Surface Science*. 261 (2012) 830–834.
- [150] X. Duan, J. Liu, Y. Wu, F. Yu, X. Wang, Structure and luminescent properties of Co<sup>2+</sup>/Cr<sup>3+</sup> co-doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Journal of Luminescence*. 153 (2014) 361–368.
- [151] I.V. Glazunov, A.M. Malyarevich, K.V. Yumashev, O.S. Dymshits, I.P. Alekseeva, M.Y. Tsenter, K.V. Bogdanov, S.S. Zapalova, A.A. Zhilin, Linear and non-linear optical properties of transparent glass-ceramics based on Co<sup>2+</sup>-doped Zn(Al,Ga)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 557 (2021) 120627.
- [152] Q. Shi, J. Zhang, C. Cai, L. Cong, T. Wang, Synthesis and photoluminescent properties of Eu<sup>3+</sup>-doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanophosphors, *Materials Science and Engineering: B*. 149 (2008) 82–86.
- [153] J. Gil-Rostra, F.Y. Valencia, A.R. González-Elipe, Thin film electroluminescent device based on magnetron sputtered Tb doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> layers, *Journal of Luminescence*. 228 (2020) 117617.

- [154] E. Rusu, V. Ursaki, G. Novitschi, M. Vasile, P. Petrenco, L. Kulyuk, Luminescence properties of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinels doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions, *Physica Status Solidi c*. 6 (2009) 1199–1202.
- [155] V. Castaing, Recherche de nouvelles couleurs et morphologies dans les matériaux à luminescence persistante, 2019.
- [156] T. Omata, N. Ueda, K. Ueda, H. Kawazoe, New ultraviolet-transport electroconductive oxide,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  spinel, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1077–1078.
- [157] M.M. Can, G. Hassnain Jaffari, S. Aksoy, S.I. Shah, T. Firat, Synthesis and characterization of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  particles prepared by solid state reaction, *Journal of Alloys and Compounds*. 549 (2013) 303–307.
- [158] A.R. Phani, S. Santucci, S. Di Nardo, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, C. Cantalini, Preparation and characterization of bulk  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , *Journal of Materials Science*. 33 (1998) 3969–3973.
- [159] C. Chen, G. Li, Y. Liu, Synthesis of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  assisted by high-energy ball milling and its gas-sensing characteristics, *Powder Technology*. 281 (2015) 7–11.
- [160] M. Hirano, M. Imai, M. Inagaki, Preparation of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Spinel Fine Particles by the Hydrothermal Method, *Journal of the American Ceramic Society*. 83 (2000) 977–979.
- [161] M. Lu, X. Ouyan, S. Wu, R. Ge, R. Xu, A facile hydrothermal route to self-assembled  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  particles and their microwave application, *Applied Surface Science*. 364 (2016) 775–782.
- [162] L. Liu, J. Huang, L. Cao, J. Wu, J. Fei, H. Ouyang, F. Ma, C. Zhou, Synthesis of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  octahedral crystallite by hydrothermal method with the aid of CTAB and its photocatalytic activity, *Materials Letters*. 95 (2013) 160–163.
- [163] M. Messaoud, Fonctionnalisation anti-bactérienne passive ou active de tissus textiles par voie sol-gel ou photochimique - L'association du  $\text{TiO}_2$  et de la chimie douce, Grenoble, 2011.
- [164] W. Zhang, J. Zhang, Y. Li, Z. Chen, T. Wang, Preparation and optical properties of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  thin films derived by sol-gel process, *Applied Surface Science*. 256 (2010) 4702–4707.
- [165] T. Oshima, M. Niwa, A. Mukai, T. Nagami, T. Suyama, A. Ohtomo, Epitaxial growth of wide-band-gap  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  films by mist chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth*. 386 (2014) 190–193.
- [166] L.-C. Tien, C.-C. Tseng, Y.-L. Chen, C.-H. Ho, Direct vapor transport synthesis of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  nanowires with superior photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*. 555 (2013) 325–329.
- [167] P. Huang, W. Zheng, Z. Gong, W. You, J. Wei, X. Chen, Rare earth ion- and transition metal ion-doped inorganic luminescent nanocrystals: from fundamentals to biodetection, *Materials Today Nano*. 5 (2019) 100031.
- [168] Y. Tanabe, S. Sugano, On the Absorption Spectra of Complex Ions II, *J. Phys. Soc. Jpn.* 9 (1954) 766–779.
- [169] S. Cohen, B. Ratzker, M. Sokol, S. Kalabukhov, N. Frage, Polycrystalline transparent magnesium aluminate spinel processed by a combination of spark plasma sintering (SPS) and hot isostatic pressing (HIP), *Journal of the European Ceramic Society*. 38 (2018) 5153–5159.
- [170] N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Ezersky, M.P. Dariel, Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing, *Journal of the European Ceramic Society*. 30 (2010) 3331–3337.

- [171] R. Chaim, R. Marder-Jaeckel, J.Z. Shen, Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering: A*. 429 (2006) 74–78.
- [172] K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, H. Yoshida, Fabrication of transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel polycrystal by spark plasma sintering processing, *Scripta Materialia*. 58 (2008) 1114–1117.
- [173] A. Pourshamsi, A. Alhaji, R. Emadi, The effect of pre-annealing and post-annealing on the transparency of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, prepared by slip casting and spark plasma sintering (SPS), *Ceramics International*. 45 (2019) 7151–7156.
- [174] P. Novak, F. Prusa, K. Nova, A. Bernatikova, P. Salvetr, J. Kopecek, P. Hausild, Application of Mechanical Alloying in Synthesis of Intermetallics, *Acta Physica Polonica, A*. 134 (2018) 720–723.
- [175] A.H. Restrepo, J.M. Ríos, F. Arango, E. Correa, A.A. Zuleta, A. Valencia-Escobar, F.J. Bolivar, J.G. Castaño, F.E. Echeverría, Characterization of titanium powders processed in n-hexane by high-energy ball milling, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 110 (2020) 1681–1690.
- [176] H.N. Kim, J.W. Kim, M.S. Kim, B.H. Lee, J.C. Kim, Effects of Ball Size on the Grinding Behavior of Talc Using a High-Energy Ball Mill, *Minerals*. 9 (2019).
- [177] G. Tarango-Rivero, J.M. Mendoza-Duarte, F. Robles-Hernandez, C.D. Gómez-Esparza, C. Carreño-Gallardo, C.G. Garay-Reyes, I. Estrada, R. Martínez-Sánchez, Mill Processing in Three Different Devices; The Effect of Intrinsic Intensity on the Material, *Microscopy and Microanalysis*. 26 (2020) 2206–2207.
- [178] T. Sun, R. Liu, X. Liu, X. Feng, Y. Zhang, R. Lai, The Biocompatibility of Dental Graded Nano-Glass-Zirconia Material After Aging, *Nanoscale Research Letters*. 13 (2018) 61.
- [179] N. Amara, A. Martin, A. Potdevin, D. Riassetto, M. Messaoud, F. Réveret, G. Chadeyron, J. Bouaziz, M. Langlet, ZnO nanowires/YAG:Ce functional heterostructure coatings with tunable optical properties, *Journal of Alloys and Compounds*. 842 (2020) 155708.
- [180] A.E. Steinman, S. Corthay, K.L. Firestein, D.G. Kvashnin, A.M. Kovalskii, A.T. Matveev, P.B. Sorokin, D.V. Golberg, D.V. Shtansky, Al-based composites reinforced with AlB<sub>2</sub>, AlN and BN phases: Experimental and theoretical studies, *Materials & Design*. 141 (2018) 88–98.
- [181] K.L. Firestein, S. Corthay, A.E. Steinman, A.T. Matveev, A.M. Kovalskii, I.V. Sukhorukova, D. Golberg, D.V. Shtansky, High-strength aluminum-based composites reinforced with BN, AlB<sub>2</sub> and AlN particles fabricated via reactive spark plasma sintering of Al-BN powder mixtures, *Materials Science and Engineering: A*. 681 (2017) 1–9.
- [182] Fuji Electronic Industrial Co., Ltd, <http://sps.fdc.co.jp/sps/index.shtml>, (2021).
- [183] R. Boulesteix, R. Epherre, S. Noyau, M. Vandenhende, A. Maître, C. Sallé, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, 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*. 75 (2014) 54–57.
- [184] B. Ertug, *Sintering Applications*, IntechOpen, 2013.
- [185] T. Herisson de Beauvoir, A. Sangregorio, I. Cornu, C. Elissalde, M. Josse, Cool-SPS: an opportunity for low temperature sintering of thermodynamically fragile materials, *J. Mater. Chem. C*. 6 (2018) 2229–2233.
- [186] T. Herisson de Beauvoir, A. Sangregorio, I. Cornu, M. Josse, Synthesis, sintering by Cool-SPS and characterization of A<sub>2</sub>Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (A = K, Na): evidence for multiferroic and magnetoelectric cupricarbonates, *Dalton Trans*. 49 (2020) 7820–7828.

- [187] T. Hérisson de Beauvoir, F. Molinari, U.C. Chung-Seu, D. Michau, D. Denux, M. Josse, Densification of  $MnSO_4$  ceramics by Cool-SPS: Evidences for a complex sintering mechanism and magnetoelectric coupling, *Journal of the European Ceramic Society*. 38 (2018) 3867–3874.
- [188] P. Guyot, Frittage SPS de matériaux céramiques et métalliques : étude des phénomènes électromagnétiques associés et comparaison avec le frittage sous charge par modélisation analytique, Limoges, 2013.
- [189] M. Demuynck, J.-P. Erauw, O. Van der Biest, F. Delannay, F. Cambier, Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study, *Journal of the European Ceramic Society*. 32 (2012) 1957–1964.
- [190] G. Bernard-Granger, 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*. 55 (2007) 3493–3504.
- [191] G. Bernard-Granger, C. Guizard, S. Surblé, G. Baldinozzi, A. Addad, Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: II. Microstructure after sintering and ionic conductivity, *Acta Materialia*. 56 (2008) 4658–4672.
- [192] C. Yang, M.D. Zhu, X. Luo, L.H. Liu, W.W. Zhang, Y. Long, Z.Y. Xiao, Z.Q. Fu, L.C. Zhang, E.J. Lavernia, Influence of powder properties on densification mechanism during spark plasma sintering, *Scripta Materialia*. 139 (2017) 96–99.
- [193] Y. Achenani, M. Saâdaoui, A. Cheddadi, G. Fantozzi, Finite element analysis of the temperature uncertainty during spark plasma sintering: Influence of the experimental procedure, *Ceramics International*. 43 (2017) 15281–15287.
- [194] N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Kasiyan, A. Rothman, M.P. Dariel, Effect of the spark plasma sintering (SPS) parameters and LiF doping on the mechanical properties and the transparency of polycrystalline Nd-YAG, *Ceramics International*. 38 (2012) 5513–5519.
- [195] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, 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*. 38 (2018) 2596–2604.
- [196] H. Hammoud, V. Garnier, G. Fantozzi, E. Lachaud, S. Tadier, Mechanism of Carbon Contamination in Transparent  $MgAl_2O_4$  and  $Y_3Al_5O_{12}$  Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering, *Ceramics*. 2 (2019).
- [197] Y. Aman, V. Garnier, E. Djurado, Spark Plasma Sintering Kinetics of Pure  $\alpha$ -Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*. 94 (2011) 2825–2833.
- [198] M. Ahsanzadeh-Vadeqani, R.S. Razavi, Spark plasma sintering of zirconia-doped yttria ceramic and evaluation of the microstructure and optical properties, *Ceramics International*. 42 (2016) 18931–18936.
- [199] L. An, A. Ito, T. Goto, Transparent yttria produced by spark plasma sintering at moderate temperature and pressure profiles, *Journal of the European Ceramic Society*. 32 (2012) 1035–1040.
- [200] A. Talimian, V. Pouchly, H.F. El-Maghraby, K. Maca, D. Galusek, Transparent magnesium aluminate spinel: Effect of critical temperature in two-stage spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*. 40 (2020) 2417–2425.
- [201] S. Meir, S. Kalabukhov, N. Froumin, M.P. Dariel, N. Frage, Synthesis and Densification of Transparent Magnesium Aluminate Spinel by SPS Processing, *Journal of the American Ceramic Society*. 92 (2009) 358–364.

- [202] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *Journal of Materials Science*. 41 (2006) 763–777.
- [203] D. Salamon, R. Kalousek, K. Maca, Z. Shen, Rapid Grain Growth in 3Y-TZP Nanoceramics by Pressure-Assisted and Pressure-Less SPS, *Journal of the American Ceramic Society*. 98 (2015) 3706–3712.
- [204] S. López-Moreno, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, A.H. Romero, F.J. Manjón, D. Errandonea, E. Rusu, V.V. Ursaki, Lattice dynamics of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  under high pressure, *Annalen Der Physik*. 523 (2011) 157–167.
- [205] W. Ching-Pao, S.R. Shieh, A.C. Withers, X. Liu, D. Zhang, Raman and X-ray diffraction study of pressure-induced phase transition in synthetic  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , *Nature Scientific Reports*. 10 (2020).
- [206] D. Errandonea, R.S. Kumar, F.J. Manjón, V.V. Ursaki, E.V. Rusu, Post-spinel transformations and equation of state in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ : Determination at high pressure by in situ x-ray diffraction, *Phys. Rev. B*. 79 (2009) 024103.
- [207] K. Rozenburg, I. Reimanis, H.-J. Kleebe, R. Cook, Sintering Kinetics of a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel Doped with LiF, *Journal of the American Ceramic Society*. 91 (2008) 444–450.
- [208] B.-N. Kim, K. Morita, J.-H. Lim, K. Hiraga, H. Yoshida, Effects of Preheating of Powder Before Spark Plasma Sintering of Transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel, *Journal of the American Ceramic Society*. 93 (2010) 2158–2160.
- [209] D.R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Boca Raton, 2005.
- [210] H.M. Serier, *Autour des fluorures et oxydes de zinc : propriétés opto-électroniques et magnéto-électroniques*, 2009.
- [211] Z. Gao, X. Lu, Y. Zhang, S. Guo, L. Liu, G. Yang, Y. Liu, S. Sun, J. Ren, J. Yang, Correlation between ultrabroadband near-infrared emission and  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  dopants distribution in highly transparent germanate glass-ceramics containing zinc gallogermanate nanospinels, *Journal of the American Ceramic Society*. 102 (2019) 1619–1627.
- [212] V. Castaing, A.D. Sontakke, J. Xu, A. J. Fernández-Carrión, C. Genevois, S. Tanabe, M. Allix, B. Viana, Persistent energy transfer in  $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ : a new strategy to design nano glass-ceramics featuring deep red and near infrared persistent luminescence, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 19458–19468.
- [213] V. Castaing, A.D. Sontakke, A.J.F. Carrión, M. Allix, B. Viana, Deep red and near infrared persistent luminescence in  $\text{Yb}^{3+},\text{Cr}^{3+}$  co-doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  nano glass ceramics, in: 2019 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and European Quantum Electronics Conference, Optical Society of America, 2019.
- [214] M. Li, H. Zhang, X. Zhang, J. Deng, Y. Liu, Z. Xia, B. Lei,  $\text{Cr}^{3+}$  doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  far-red emission phosphor-in-glass: Toward high-power and color-stable plant growth LEDs with responds to all of phytochrome, *Materials Research Bulletin*. 108 (2018) 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.014>.
- [215] W.W. Zhang, J.Y. Zhang, H. Wan, Z.Y. Chen, T.M. Wang, Photoluminescence Properties Influenced by Calcining Condition and Doping Concentration of Nano-Sized  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ , *Materials Science Forum*. 610–613 (2009) 616–620.
- [216] E. Glais, M. Pellerin, V. Castaing, D. Alloyeau, N. Touati, B. Viana, C. Chanéac, Luminescence properties of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$  nanophosphors for thermometry applications, *RSC Adv.* 8 (2018) 41767–41774.

- [217] M. Pellerin, *Elaboration de nanoparticules à luminescence persistante pour l'imagerie optique dans le domaine du visible et du proche infrarouge*, Université Pierre et Marie Curie, 2017.
- [218] T.J. Glynn, *Spectroscopy of crystalline, glass, and ceramic media doped with cobalt and nickel*, Department of Physics, university College, Galway, Ireland, Université de Galway, Irlande, 1992.
- [219] B.N. Samson, L.R. Pinckney, J. Wang, G.H. Beall, N.F. Borrelli, Nickel-doped nanocrystalline glass-ceramic fiber, *Opt. Lett.* 27 (2002) 1309–1311.
- [220] Y. Zhang, B. Sun, L. Yang, X. Lu, Z. Gao, Y. Chu, S. Guo, S. Sun, S. Zhang, L. Li, L. Liu, X. Yang, J. Ren, J. Zhang, Multi-phase induced ultra-broad 1100–2100 nm emission of Ni<sup>2+</sup> in nano-glass composites containing hybrid ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnF<sub>2</sub> nanocrystals, *Journal of the European Ceramic Society.* 40 (2020) 2229–2233.
- [221] X. Chen, H. Xue, Z. Li, L. Wu, X. Wang, X. Fu, Ternary Wide Band Gap p-Block Metal Semiconductor ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for Photocatalytic Benzene Degradation, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 20393–20397.
- [222] Y. Yuan, J. Huang, W. Tu, S. Huang, Synthesis of uniform ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with high photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds.* 616 (2014) 461–467.
- [223] D.M. Strachan, J.J. Neeway, Effects of alteration product precipitation on glass dissolution, *Applied Geochemistry.* 45 (2014) 144–157.
- [224] S.J. Köhler, F. Dufaud, E.H. Oelkers, An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 67 (2003) 3583–3594.
- [225] R.E. Grim, R.H. Bray, W.F. Bradley, The Mica in Argillaceous Sediments, *American Mineralogist.* 22 (1937) 813–829.
- [226] N. Güven, Mica Structure and Fibrous Growth of Illite, *Clays and Clay Minerals.* 49 (2001) 189–196.
- [227] D. Strachan, Glass dissolution as a function of pH and its implications for understanding mechanisms and future experiments, *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 219 (2017) 111–123.
- [228] L.J. Criscenti, J.D. Kubicki, S.L. Brantley, Silicate Glass and Mineral Dissolution: Calculated Reaction Paths and Activation Energies for Hydrolysis of a Q<sub>3</sub> Si by H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Using Ab Initio Methods, *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 198–206.
- [229] J.M. Rimsza, R.E. Jones, L.J. Criscenti, Interaction of NaOH solutions with silica surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science.* 516 (2018) 128–137.
- [230] E.H. Oelkers, General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution, *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 65 (2001) 3703–3719.
- [231] J.D. Vienna, J.J. Neeway, J.V. Ryan, S.N. Kerisit, Impacts of glass composition, pH, and temperature on glass forward dissolution rate, *Npj Materials Degradation.* 2 (2018) 22.
- [232] S.R. Gislason, E.H. Oelkers, Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature, *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 67 (2003) 3817–3832.
- [233] P.V. Brady, J.V. Walther, Kinetics of quartz dissolution at low temperatures, *Chemical Geology.* 82 (1990) 253–264.
- [234] J. Schwartzenuber, W. Fürst, H. Renon, Dissolution of quartz into dilute alkaline solutions at 90°C: A kinetic study, *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 51 (1987) 1867–1874.
- [235] P.V. Brady, J.V. Walther, Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 53 (1989) 2823–2830.



- [236] M. Fournier, A. Ull, E. Nicoleau, Y. Inagaki, M. Odorico, P. Frugier, S. Gin, Glass dissolution rate measurement and calculation revisited, *Journal of Nuclear Materials*. 476 (2016) 140–154.
- [237] G.S. Wirth, J.M. Gieskes, The initial kinetics of the dissolution of vitreous silica in aqueous media, *Journal of Colloid and Interface Science*. 68 (1979) 492–500.
- [238] J.J. Mazer, J.V. Walther, Dissolution kinetics of silica glass as a function of pH between 40 and 85°C, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 170 (1994) 32–45.
- [239] A.M. Efimov, V.G. Pogareva, IR absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses: The nature of bands in the 1300 to 5000  $\text{cm}^{-1}$  region, *Chemical Geology*. 229 (2006) 198–217.
- [240] S. Atalay, H.I. Adiguzel, F. Atalay, Infrared absorption study of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  glass ceramics, *Materials Science and Engineering: A*. 304–306 (2001) 796–799.
- [241] M. Buback, J. Schweer, H. Tups, Near Infrared Absorption of Pure Carbon Dioxide up to 3100 bar and 500 K. I. Wavenumber Range 3200  $\text{cm}^{-1}$  to 5600  $\text{cm}^{-1}$ , *Zeitschrift Für Naturforschung A*. 41 (1986) 505–511.





## Développement et caractérisation de céramiques spinelles transparentes $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$

---

Depuis quelques années, les céramiques transparentes sont largement étudiées pour leurs propriétés optiques et mécaniques et leurs applications dans les domaines de la photonique (laser de puissance, ...) ou militaire (radôme, fenêtre, ...). Par rapport aux monocristaux dont elles reproduisent les caractéristiques techniques, leur synthèse est facilitée, plus rapide et moins onéreuse. Aujourd'hui, elles sont le plus souvent synthétisées par des méthodes de frittage sous charge (Spark Plasma Sintering, Hot Isostatic Pressing ou Hot Pressing). Il s'agit par exemple d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de YAG ou encore de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Ce dernier cristallise sous forme de spinelle cubique et sa composition permet notamment l'obtention d'une fenêtre de transmission large (de 0,25 à 9  $\mu\text{m}$ ). D'autres espèces de même structure cristalline, telles que  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , sont également étudiées dans la littérature. Au cours de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur la synthèse de nouvelles céramiques transparentes  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  par Spark Plasma Sintering. Plusieurs voies de synthèse ont été étudiées, notamment en modifiant la poudre initialement introduite dans la matrice graphite. Le frittage « pseudo-réactif » d'un mélange  $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ , la densification d'une phase mère  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ainsi que la consolidation de cristaux nanométriques  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  obtenus par lixiviation d'une vitrocéramique ont permis d'obtenir ces céramiques transparentes par SPS. La faisabilité de ces différentes synthèses a donc été montrée. Des céramiques  $\text{Cr}^{3+}:\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  et  $\text{Ni}^{2+}:\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ont également pu être obtenues par frittage « pseudo-réactif » et leurs propriétés optiques ont été étudiées.

---

Mots-clés : céramique transparente,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , Spark Plasma Sintering, luminescence, dopage

### New transparent $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ceramics: synthesis and characterization

---

For a few years, transparent ceramics were widely studied due to their optical properties and applications in photonic (high power laser, ...). Owing to their polycrystalline structure, their mechanical properties are increased, allowing to expand the prospective applications to the military field (radome, window, ...). Compared to monocrystalline materials from which they mimic the properties, their synthesis route is easier, less time-depending and less expensive. Today, various types of transparent ceramics, such as alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Yttrium Aluminum Garnet or magnesium aluminum spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), were synthesized by pressured sintering (Spark Plasma Sintering, Hot Isostatic Pressing or Hot Pressing).  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  is crystallized under a cubic spinel structure and its composition induces a wide transparency range for the material (from 0.25 to 9  $\mu\text{m}$ ). Other spinel structure compounds, such as  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , are also studied. During this thesis, we have concentrated on the Spark Plasma Sintering synthesis of new zinc gallate spinel ( $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ) transparent ceramics. To do so, three different routes were investigated: pseudo-reactive sintering of a  $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$  mixture, densification a preformed  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  phase and consolidation of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  nanocrystals obtained through a glass-ceramic lixiviation. The feasibilities of their synthesis were proved and both  $\text{Cr}^{3+}:\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  et  $\text{Ni}^{2+}:\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ceramics were obtained by pseudo-reactive sintering and their optical properties were studied.

---

Keywords: transparent ceramic,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , Spark Plasma Sintering, luminescence, doping