

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences - Technologie - Santé
Faculté des Sciences et Techniques
Laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Année 2008

Thèse n°...

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : « Matériaux Céramiques et Traitements de Surface »

Présentation et soutenance publique par

Anne-Cécile BRAVO

Le 12 Décembre 2008

Elaboration de céramiques transparentes de Yb:Sc₂O₃ pour applications laser

Thèse dirigée par Jean-François BAUMARD

JURY :

Président de jury :

M. Thierry CHARTIER Directeur de Recherche CNRS, SPCTS, ENSCI, Limoges

Rapporteurs :

M. Jean-Marc HEINTZ Professeur, ICMCB, Université Bordeaux 1
M. Michel MORTIER Directeur de Recherche CNRS, ENSCP, Paris

Examineurs :

M. Denis AUTISSIER Chef de Service, CEA Le Ripault, Monts
M. Jean-François BAUMARD Professeur, SPCTS, ENSCI, Université de Limoges

Invitée :

Mme Laurence LONGUET Ingénieur, CEA Le Ripault, Monts

A ton étoile, grand père ...

Merci ...

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Céramiques et Composants Avancés du Commissariat à l'Énergie Atomique du Ripault. Je remercie Monsieur Serge Dufort, Directeur du Centre d'Études du Ripault, ainsi que Monsieur Frank Blein, Chef du Laboratoire Céramiques et Composants Avancés (LCCA), de m'avoir accueillie au sein de leur structure.

Je souhaite chaleureusement remercier mes encadrants, Monsieur Denis Autissier et Madame Laurence Longuet, ainsi que mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Jean-François Baumard, pour leur confiance, leur disponibilité et leur soutien tout au long de la thèse.

Je remercie également Monsieur Jean-Marc Heintz et Monsieur Michel Mortier qui m'ont fait l'honneur de référer ce travail, ainsi que Monsieur Thierry Chartier pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

J'aimerais ensuite adresser mes remerciements à Laurence Longuet, Pascal Vissié et Catherine Schittly, membres de la *Ceramic Laser Team* au cours de ces trois années à LCCA, pour leur aide précieuse, leur bel esprit d'équipe et leur bonne humeur communicative !

Un grand merci également aux équipes du Laboratoire d'Expertise Physico-Chimique (LECP) et du Laboratoire Microstructure et Comportement (LMC) du CEA Le Ripault pour leur expertise, leur disponibilité et leur enthousiasme pour ce projet. Je tiens à remercier tout particulièrement Chrystel Ambard, Laurence Autissier, Jean-Claude Birolleau, Evelyne Estrade, Vincent Frotté, Sébastien Lambert, Anne-Marie Le Creurer-Hérail, Jean-Louis Longuet, Elisabeth Merhand, Benoit Minot et Fabien Pilon, avec qui j'ai eu un immense plaisir à travailler !

Je suis aussi très reconnaissante à Pierre-Yves Sizaret (Laboratoire de Microscopie, Hôpital Bretonneau, Tours), Emmanuel Véron (CRMHT, Orléans), Michel Tabarant (CEA, Saclay), Claude Estournès (PNF2, Toulouse) et Sylvain Dubois (Phymat, Poitiers), de m'avoir donné accès à leurs installations et pour les fructueuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir.

Merci enfin à Monsieur Jacques Christen qui a été mon mentor dans le cadre du programme « Valorisation des compétences des docteurs : un Nouveau Chapitre à la Thèse ».

* * * * *

A mes chers collègues aussi bien pour leurs sourires et leurs blagues au quotidien, que leur compréhension et leur soutien dans les moments difficiles... Je n'oublierai jamais...

A mes Quatre Fantastiques, pour cette très belle aventure scientifique et humaine...

A mes amis et compagnons de route astéroïdiens, Lucie, Alix, Cédric, Jérémy, Benoît, Bertrand, Stéphanie, Jérôme, Catherine, Coralie, Adrien, Annabelle, Loïc, Nicolas, Bruno, Anthony, Claire, Fred, Arnaud, Emilien, Philippe, Eric, Dr. Christian B., Dr. Sébastien D., Christelle, Lucie, Gwénaëlle & Laetitia, pour ces moments inoubliables à Tours, Limoges, Paris, Strasbourg et ailleurs...

A mes grands-parents, mes parents, mon frère Jean-Baptiste et ma sœur de cœur Christelle, pour leur soutien sans faille et leur amour...

Je vous aime tendrement...

Introduction générale.....	5
Chapitre 1.....	7
Introduction	9
Contexte de l'étude.....	10
Avant propos	10
Le Laser MegaJoule (LMJ) et la Ligne d'Intégration Laser (LIL)	10
Vers de nouveaux matériaux pour l'amplification laser	11
Les céramiques transparentes.....	12
Notion de transparence et conditions d'obtention d'une céramique transparente	12
Historique des céramiques transparentes	13
Une céramique transparente de Yb:Sc ₂ O ₃ pour applications laser	17
Brève description du mode de fonctionnement d'un laser solide	17
Vers un laser solide de type Yb ³⁺ :Sc ₂ O ₃	20
Généralités relatives aux éléments scandium, ytterbium et à leurs oxydes associés ...	24
Conclusion.....	26
Chapitre 2.....	27
Introduction	29
Caractéristiques recherchées au niveau des poudres de Yb:Sc ₂ O ₃	30
Caractéristiques morphologiques	30
Pureté et homogénéité chimique	31
Préparation de poudres de Yb:Sc ₂ O ₃ par voie céramique « traditionnelle » : mise en évidence des limites	33
Caractéristiques des poudres commerciales de Sc ₂ O ₃ et Yb ₂ O ₃	33
Mode opératoire	33
Caractéristiques des poudres de Yb:Sc ₂ O ₃ préparées	35
Synthèses de poudres de Yb:Sc ₂ O ₃ par voie chimique.....	38
Les méthodes physiques.....	38
Les méthodes chimiques	38
Mise en forme et frittage de céramiques de Yb:Sc ₂ O ₃	43
Mise en forme par pressage à sec.....	43
Frittage sous vide	44
Conclusion.....	45
Chapitre 3.....	47
Introduction	49
Synthèse de précurseurs par coprécipitation en voie aqueuse.....	50
Mode opératoire et conditions de synthèse	50
Caractérisations des précurseurs	52
Caractéristiques des précurseurs	55
Discussion	63
Décomposition thermique des précurseurs	72
Analyses thermiques	72
Dégagements gazeux associés aux phénomènes thermiques	74

Evolution structurale des précurseurs en température.....	76
Discussion	77
Obtention de poudres de Yb:Sc ₂ O ₃	78
Procédure de traitement thermique	78
Caractéristiques des poudres de Yb:Sc ₂ O ₃	78
Conclusion.....	82
Chapitre 4.....	83
Introduction	85
Mise en forme de matériaux crus	86
Le pressage uniaxial	86
Le pressage isostatique à froid (ou CIP pour “Cold Isostatic Pressing”).....	87
Caractérisations des matériaux crus	88
Rappel théorique relatif au frittage.....	92
Frittage en phase solide	92
Frittage en phase liquide	94
Approche expérimentale du frittage de céramiques de Yb:Sc ₂ O ₃	96
Moyens et procédures de frittage	96
Caractérisations des céramiques frittées	97
Analyses préliminaires à l’étude de frittage.....	99
Etude du frittage de céramiques de Yb(1% at.):Sc ₂ O ₃	104
Etude du frittage de céramiques de Yb(5% at.):Sc ₂ O ₃ et Yb(10% at.):Sc ₂ O ₃	109
Vers l’obtention de céramiques transparentes.....	115
Conclusion.....	116
Conclusion générale	117
Ressources bibliographiques	119
Chapitre 1	120
Chapitre 2	123
Chapitre 3	125
Chapitre 4.....	126
Annexe A	127
Annexe B	133
Annexe C	135

Introduction générale

*Depuis l'arrêt des essais nucléaires et la signature du Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires (TICE) en septembre 1996, la simulation numérique est devenue le moyen de garantir le fonctionnement et la sûreté des armes de dissuasion françaises. C'est dans ce contexte que la Direction des Applications Militaires (DAM) du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) a lancé en 1996 le programme baptisé « Simulation ». Celui-ci a pour objectif de garantir le fonctionnement et la sûreté des armes nucléaires au moyen de calculs prédictifs validés par des tests partiels. Pour ce faire, un des plus grands lasers de puissance au monde, le « Laser MegaJoule », installé sur le site du CEA - Cesta près de Bordeaux, constituera d'ici 2011 l'une des installations expérimentales du programme. Il permettra de reproduire, dans des micro-quantités de matière, le processus physique de la fusion impliqué dans le fonctionnement d'une charge thermonucléaire. Son principe repose sur l'amplification progressive, le transport et la focalisation de 240 faisceaux laser sur une micro-cible de matière à laquelle il pourra délivrer une puissance de 1,8 mégajoules en quelques nanosecondes. L'amplification des faisceaux laser se fera au travers de plaques constituées de verres spécifiques dopés au néodyme. Le choix de recourir à des verres se justifie par une mise en œuvre simple et peu onéreuse de plaques amplificatrices de grandes dimensions (800*400*40 mm). Cependant, la faible conductivité thermique des verres réduira la cadence de « tirs » du Laser MegaJoule en limitant la vitesse de refroidissement des matériaux.*

Pour augmenter les performances des futurs lasers de puissance, le CEA s'intéresse depuis quelques années à une famille de matériaux susceptibles de remplacer à l'avenir les verres amplificateurs actuels : les céramiques transparentes. En effet, alliant les qualités principales des verres et des monocristaux, les céramiques constituent une alternative intéressante. D'une part, les procédés céramiques offrent la possibilité d'élaborer facilement et à des coûts raisonnables des pièces de grandes dimensions. D'autre part, les matériaux céramiques présentent une conductivité thermique et une flexibilité en terme de composition élevées. Comme nous le verrons plus en détail dans le chapitre 1 de ce manuscrit, ces caractéristiques sont à l'origine de l'intérêt croissant porté aux céramiques transparentes au cours de ces dernières décennies. Si le grenat d'aluminium et d'yttrium dopé au néodyme ($\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$) fait actuellement figure de référence au niveau des céramiques transparentes à effet laser, les sesquioxydes de terres rares dopés à l'ytterbium, comme $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Yb}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ et $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$, laissent présager de propriétés optiques, thermomécaniques et spectroscopiques encore meilleures, comme s'attachera à le montrer la dernière partie du chapitre 1. Compte tenu des propriétés particulièrement prometteuses de l'oxyde de scandium dopé modérément à l'ytterbium, et également du fait que peu de travaux publiés y fassent référence, nous avons souhaité, dans le cadre de cette thèse, évaluer la faisabilité d'élaborer une céramique transparente de $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$.

Ainsi, l'objectif de ce travail de recherche est de proposer un procédé robuste, industrialisable, permettant l'élaboration d'une céramique transparente d'oxyde de scandium dopé modérément à l'ytterbium ($\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$), en vue d'une application pour de futurs lasers de puissance. Ces travaux de thèse ont consisté à définir, mettre en place et optimiser à l'échelle du laboratoire chaque étape du procédé céramique, de l'élaboration des poudres à celle des matériaux frittés. Une analyse bibliographique a permis de préciser les conditions d'obtention d'une céramique transparente. Celle-ci a montré que le matériau fritté devait être parfaitement dense et exempt de tout défaut susceptible d'induire une diffusion de la lumière (comme la présence de porosité résiduelle, d'impuretés, de phases secondaires...). Comme nous le verrons dans le chapitre 2, l'élaboration d'une céramique transparente nécessite alors de recourir à des poudres de grande qualité, à la fois pures, réactives et homogènes (tant d'un point de vue morphologique que d'un point de vue chimique). Nous montrerons que des poudres de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ préparées selon une voie céramique « traditionnelle » présentent certaines limites par rapport à ces caractéristiques, notamment en terme de pureté et d'homogénéité chimique. De ce fait, un mode de préparation de poudres permettant de répondre au cahier des charges a été proposé. Le chapitre 2 justifiera le choix d'une synthèse de poudre par chimie douce : la coprécipitation. Les chapitres 3 et 4 exposeront la démarche employée et les résultats obtenus lors de l'optimisation de l'étape de synthèse de poudres, puis de celle de mise en forme et enfin de frittage de céramiques.

Chapitre 1

Présentation du sujet

Introduction	9
Contexte de l'étude.....	10
Avant propos	10
Le Laser MegaJoule (LMJ) et la Ligne d'Intégration Laser (LIL)	10
Vers de nouveaux matériaux pour l'amplification laser	11
Les céramiques transparentes.....	12
Notion de transparence et conditions d'obtention d'une céramique transparente	12
Historique des céramiques transparentes	13
Une céramique transparente de Yb:Sc₂O₃ pour applications laser.....	17
Brève description du mode de fonctionnement d'un laser solide	17
Vers un laser solide de type Yb ³⁺ :Sc ₂ O ₃	20
- L'ion ytterbium Yb ³⁺ en tant qu'ion activateur.....	20
- Vers Sc ₂ O ₃ en tant que matrice hôte	21
Généralités relatives aux éléments scandium, ytterbium et à leurs oxydes associés	24
- Configuration électronique des éléments ytterbium et scandium	24
- Structure cristalline de Sc ₂ O ₃ et Yb ₂ O ₃	24
- Solution solide entre Sc ₂ O ₃ et Yb ₂ O ₃	25
Conclusion.....	26

Introduction

Ce premier chapitre a pour objet de présenter le contexte de la thèse. La première partie décrira brièvement le programme « Simulation » du Commissariat à l'Énergie Atomique, auquel appartient ce projet, ainsi que le principe de fonctionnement de deux de ses moyens de mise en œuvre, le Laser MegaJoule et la Ligne d'Intégration Laser. Elle exposera ensuite les raisons qui ont conduit à s'intéresser, de manière prospective, à l'élaboration de céramiques transparentes à effet laser, pour tenter d'améliorer les performances des amplificateurs des lasers de puissance. Après avoir précisé la notion de « transparence » et les conditions d'obtention d'une céramique transparente, la seconde partie mettra en évidence, au travers d'un rapide historique, les différents moyens ayant permis d'obtenir ce type de matériaux polycristallins transparents. La dernière partie exposera succinctement le mode de fonctionnement d'un laser solide et les raisons qui ont motivé le choix du matériau sur lequel porte ce travail de recherche, l'oxyde de scandium dopé à l'ytterbium ($\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$).

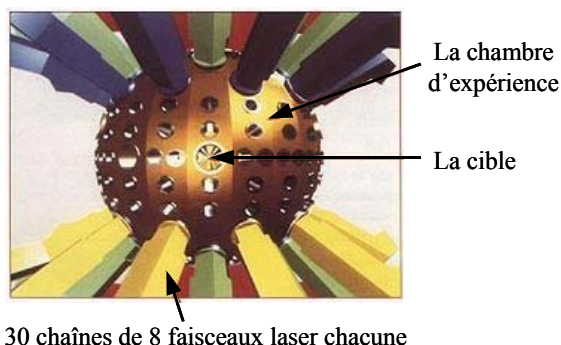
Contexte de l'étude

Avant propos

Depuis l'arrêt des essais nucléaires et la signature du *Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires (TICE)* en septembre 1996, la simulation numérique est devenue le seul moyen de garantir la sûreté et la fiabilité des armes de dissuasion françaises. C'est dans ce cadre que la *Direction des Applications Militaires (DAM)* du *Commissariat à l'Energie Atomique (CEA)* lance en 1996 le programme baptisé *Simulation* visant à reproduire par le calcul, le fonctionnement d'une arme nucléaire. Les calculs numériques basés sur de nouveaux modèles prédictifs seront effectués par le puissant ordinateur *Tera* installé à Bruyères-Le-Châtel. Des tests partiels seront menés avec les deux grandes installations expérimentales du programme, un instrument de radiographie à rayons X baptisé *Airix*, et le *Laser MegaJoule*. *Airix*, implanté en décembre 1999 sur le site de Moronvilliers près de Reims, permet de valider les calculs de simulation de la première étape de fonctionnement d'une arme, avant tout dégagement d'énergie, en radiographiant la matière lors de phénomènes physiques ultra-rapides comme la compression des matériaux par explosif. Le *Laser MegaJoule*, installé quant à lui sur le site du Cesta près de Bordeaux, sera capable de reproduire, dans des micro-quantités de matière, le processus physique de la fusion impliqué dans le fonctionnement d'une charge thermonucléaire.

Le Laser MegaJoule (LMJ) et la Ligne d'Intégration Laser (LIL)

Le *Laser MegaJoule* est un laser de puissance capable de fournir à une cible de quelques millimètres une puissance de 1,8 mégajoules en quelques nanosecondes. Son objectif est d'apporter à la cible, la quantité d'énergie nécessaire à la fusion nucléaire du mélange de deutérium et de tritium qu'elle contient (${}^2\text{H}+{}^3\text{H} \rightarrow \text{He}+n$). Ces expérimentations doivent permettre d'étudier les processus physiques intervenant lors de l'étape finale du fonctionnement d'une arme nucléaire.



Le principe du *LMJ* repose sur l'amplification progressive de la lumière au travers de 30 chaînes amplificatrices et la convergence de 240 faisceaux laser sur la cible (figure 1.1).

La *Ligne d'Intégration Laser*, installation prototype constituée d'une seule chaîne amplificatrice de 8 faisceaux laser, est destinée à valider les choix technologiques retenus pour le *LMJ* (figure 1.2).

Figure 1.1 : chambre d'expérience du LMJ

Une chaîne amplificatrice associe différents éléments (figure 1.2) :

- Un pilote générant un faisceau laser initial d'environ un joule,
- Deux modules constitués de plusieurs plaques amplificatrices et traversés quatre fois par le faisceau incident pour atteindre l'énergie souhaitée,
- Un ensemble de miroirs et de systèmes optiques permettant le transport du faisceau jusqu'à la chambre, la conversion de longueur d'onde du proche infrarouge (1,053 μm) au proche ultraviolet (351 nm), et la focalisation du faisceau sur la cible.

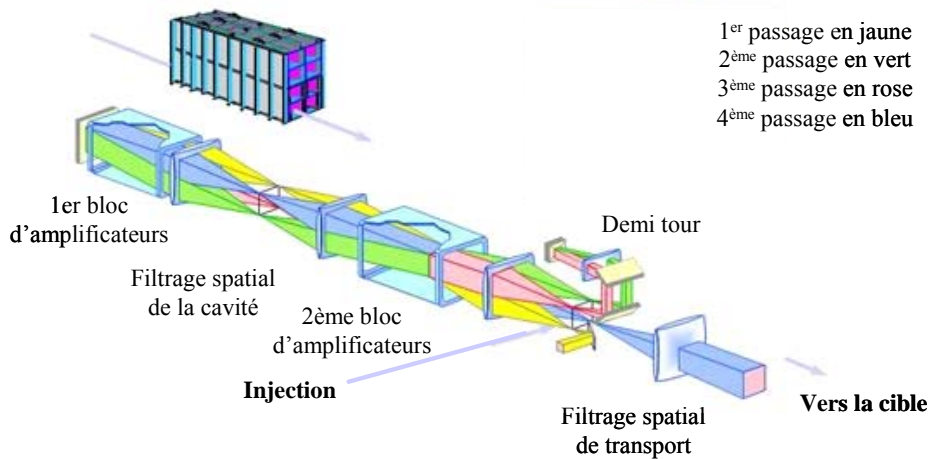


Figure 1.2 : chaîne amplificatrice de la LIL

Des raisons techniques et financières ont conduit à choisir des verres dopés au néodyme plutôt que des monocristaux, malgré la transparence et la conductivité thermique élevée de ces derniers, pour la réalisation des plaques amplificatrices de la *LIL* et du *LMJ*. En effet, la cristallogénèse classique nécessite parfois plusieurs mois et des équipements très coûteux pour faire croître des monocristaux. Elle est d'autant plus délicate à mettre en œuvre que le point de fusion des matériaux est élevé ($> 2000^\circ\text{C}$ dans le cas des meilleurs candidats pour applications laser) et que les objets à réaliser sont volumineux (les dimensions requises pour les plaques sont $800 \times 400 \times 40$ mm). A contrario, les verres présentent l'avantage d'une élaboration plus simple et moins onéreuse. Néanmoins, si le choix des verres se justifie du point de vue de la mise en œuvre des amplificateurs, leur faible conductivité thermique demeure un inconvénient majeur pour la *LIL* et le *LMJ*. En effet, pour permettre le refroidissement des matériaux, le délai entre deux tirs ne peut être abaissé à moins de quatre heures sur la *LIL*.

Vers de nouveaux matériaux pour l'amplification laser

Pour augmenter les performances des amplificateurs, le *CEA* a lancé un programme de recherche sur les matériaux présentant des propriétés d'émission laser autour de $1,06 \mu\text{m}$ susceptibles de remplacer les verres dopés au néodyme dans la future génération de lasers de puissance. Une alternative réside dans les matériaux céramiques qui allient les principales qualités des verres et des monocristaux, à savoir (i) un procédé d'élaboration relativement simple, (ii) un coût raisonnable, (iii) la possibilité de réaliser des pièces de grandes dimensions, (iv) tout en conservant une conductivité thermique et une flexibilité en terme de composition équivalentes à celles des monocristaux.

Les céramiques transparentes

Combinant à la fois les avantages des verres et des monocristaux, les céramiques transparentes apparaissent comme des matériaux prometteurs pour la réalisation d'amplificateurs laser performants. Elles répondent aux exigences d'une application industrielle. Leur procédé d'élaboration robuste, pouvant permettre la réalisation de pièces complexes et/ou de grandes dimensions, a d'ores et déjà suscité l'intérêt d'industriels pour diverses applications. Les travaux les plus marquants réalisés dans le domaine des céramiques transparentes seront présentés dans cette seconde partie. Un bref historique permettra de mettre en évidence les différents moyens ayant été mis en place dans le but d'obtenir des matériaux polycristallins transparents. Auparavant, il convient de préciser les notions de « transparence » et de « transmission », que nous utiliserons assez fréquemment dans ce manuscrit, ainsi que les conditions d'obtention d'une céramique transparente.

Notion de transparence et conditions d'obtention d'une céramique transparente

Un matériau est qualifié de *transparent* lorsqu'il transmet la lumière sans absorption excessive. La transparence d'un matériau dépend de la longueur d'onde des rayons incidents. Par exemple, le verre est transparent dans le domaine du visible alors qu'il ne l'est pas dans l'ultraviolet (s'il nous est impossible de bronzer derrière une vitre, c'est parce que celle-ci arrête la majorité des rayons dans cette gamme de longueurs d'onde). Dans cette étude, en première indication, un matériau sera dit *transparent* lorsqu'il nous sera possible d'y lire un texte au travers. Un matériau sera qualifié de *translucide* lorsqu'il sera seulement possible de le deviner. La diffusion de la lumière au sein du matériau sera dans ce cas plus importante et la transmission optique plus faible.

La transparence d'un matériau polycristallin peut être atténuée par le biais de défauts intrinsèques ou extrinsèques au matériau. Ces défauts sont à l'origine de phénomènes de diffusion, de réflexion et d'absorption responsables des pertes de transmission optique. La transmission optique correspond au rapport du flux transmis I par rapport au flux incident I_0 . Il s'agit alors d'une grandeur physique permettant de « quantifier » la transparence d'un matériau. Elle peut être déterminée par l'équation Eq. 1.1 :

$$I/I_0 = \frac{(1-r-s)^2 \exp(-\alpha x)}{1-r^2(1-s)^2 \exp(-2\alpha x)} \quad \text{Eq. 1.1}$$

r est la réflexion aux surfaces, s la diffusion en surface, α le coefficient d'absorption (cm^{-1}) et x l'épaisseur de l'échantillon (cm). Les contributions r et α peuvent être calculées à partir des équations Eq. 1.2 et Eq. 1.3 :

$$r = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad \text{Eq. 1.2} \quad \alpha = \mu + S_{in} + S_{op} \quad \text{Eq. 1.3}$$

n est l'indice du milieu, μ l'absorption propre aux transitions électroniques, S_{in} et S_{op} les contributions respectivement liées à la diffusion au niveau des hétérogénéités structurales (pores, phases secondaires) et aux anisotropies optiques (biréfringence).

Comme l'illustre la [figure 1.3](#), les principaux défauts responsables des pertes de transmission optique dans un échantillon polycristallin sont la rugosité de surface (bien qu'elle puisse être atténuée par le biais d'un polissage optique), la porosité résiduelle, les impuretés, les inclusions de seconde phase et les joints de grains.

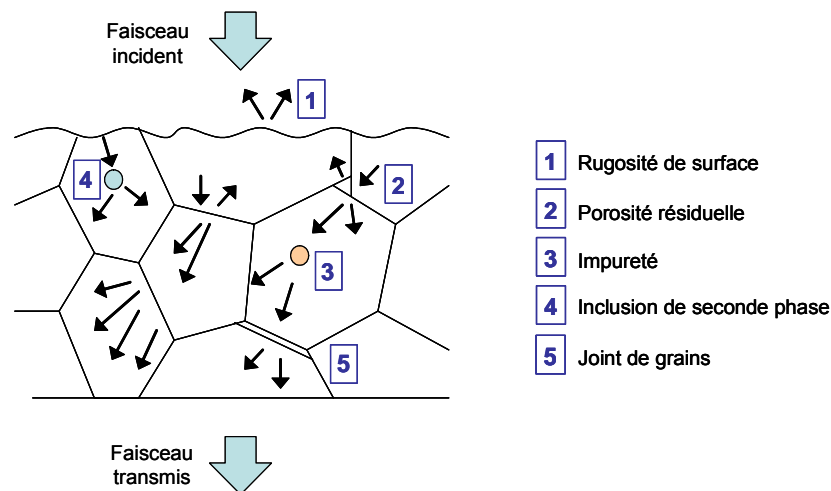


Figure 1.3 : défauts responsables des pertes de transmission optique au sein d'un échantillon polycristallin [1.01]

Des pores ou inclusions de seconde phase, dont la dimension est plusieurs fois inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident, minimisent les pertes optiques. En effet, selon *Rayleigh*, l'intensité diffusée est proportionnelle à d^6/λ^4 où d et λ sont respectivement le diamètre du centre de diffusion et la longueur d'onde du rayonnement. Enfin, la diffusion aux joints de grains est amoindrie en ayant recours à un matériau de symétrie cubique.

Néanmoins, l'obtention d'une céramique transparente exige une densité de défauts la plus faible possible et une densification très proche de 100%. Ces conditions peuvent être atteintes plus ou moins aisément en fonction des matériaux et des moyens mis en œuvre, comme l'illustre l'historique ci-dessous.

Historique des céramiques transparentes

Note : le lecteur pourra se reporter à la [figure 1.4](#) et au [tableau 1.1](#)

L'intérêt porté aux céramiques transparentes remonte aux **années 60**. En 1962, dans le but de fabriquer des fenêtres de très bonne transmission optique même à très haute température, *Coble* met au point la première céramique transparente, il s'agit d'alumine [1.02]. En 1966, *Carnell et al.* annoncent une première céramique transparente aux propriétés laser très encourageantes, du CaF_2 dopé au dysprosium [1.03]. En 1967, c'est une céramique transparente de Y_2O_3 qui est mise au point par *Lefever et al.* [1.04].

Les années 1960		Les premiers pas	
	1962	1 ^{ère} céramique transparente : Al_2O_3 → fenêtres résistant aux très hautes températures	[1.02]
	1966	1 ^{ère} céramique laser : $Dy:CaF_2$	[1.03]
	1967	1 ^{ère} céramique transparente d' Y_2O_3	[1.04]
Les années 1970		L'intérêt industriel pour Y_2O_3	
General Electric	1970	2 brevets Y_2O_3 → application potentielle dans le domaine des lasers	[1.05]
	1972		[1.06]
General Electric	1973	2 ^{ème} céramique laser : $Yttralox$ + 1 brevet	[1.09]
	1973		[1.10]
	1974		[1.11]
	1975		[1.12]
Hitachi	1973	2 brevets Y_2O_3	[1.07]
	1975		[1.08]
US Army	1973	3 brevets Y_2O_3 → lampes hautes températures ou fenêtres de lance-rockets	[1.16]
	1975		[1.17]
	1977		[1.18]
GTE Laboratories	1978	3 brevets Y_2O_3 → verres de lampes à sodium	[1.13]
	1979		[1.14]
	1979		[1.15]
		Et aussi... $PLZT$ translucide pour céramiques ferroélectriques transparentes [1.19], $MgAl_2O_4$ pour enveloppes de lampes [1.20], $Al_{23}O_{27}N_5$, Al_2O_3 , YAG ...	
Les années 1980		Essor de la chimie de synthèse de poudre	
General Electric	1985	4 brevets Y_2O_3 → scintillateurs $Y_2O_3-Gd_2O_3$ pour applications médicales → enveloppes de lampes en Y_2O_3 → enveloppes de lampes en $Y_{2-x}Sr_xO_{3-x/2}$	[1.25]
	1985		[1.26]
	1988		[1.27]
	1988		[1.28]
Phillips	1984	$YAG (Y_3Al_5O_{12})$	[1.21]
	1985		[1.22]
	1987		[1.24]
Raytheon	1988	Y_2O_3 → dômes de missiles Et aussi... $\beta-SiAlON$ [1.30], AlN [1.31], $Nd:Y_2O_3$ [1.32], PZT , $PLZT$, YAG , ZnO , MgO , Zn_2TiO_4 [1.33], ...	[1.29]
Les années 1990		Émergence des équipes japonaises et de nouveaux matériaux laser	
General Electric	1991	2 brevets Y_2O_3 → scintillateurs $Y_2O_3-Gd_2O_3$ pour applications médicales	[1.34]
	1992		[1.36]
	1992		[1.37]
	1996		[1.35]
Équipes japonaises	1995 → 2008	Ikesue [1.38 à 1.62], Yanagitani [1.63 à 1.92], Ikegami [1.93 à 1.110] → céramiques pour sources et amplificateurs laser (YAG , Y_2O_3) → nouvelles compositions ($Yb:Y_2O_3$, $Yb:Lu_2O_3$, $Yb:Sc_2O_3$...)	

Figure 1.4 : les céramiques transparentes d'hier à aujourd'hui [1.111]

Les **années 70** voient un engouement croissant de la part d'industriels comme *General Electric*, *Hitachi*... pour les céramiques transparentes, notamment pour les céramiques d'oxyde d'yttrium qu'ils envisagent d'utiliser comme enveloppes de lampes, dômes de missiles... Cette décennie confirme l'utilisation d'ajouts de frittage (MgO, ThO₂...) afin de limiter la croissance granulaire et/ou d'induire une phase liquide favorisant la diffusion des espèces et la résorption des pores lors de la densification [1.05-1.08]. Elle voit aussi surgir l'idée de synthétiser les poudres de départ par voie chimique afin de mieux en contrôler les caractéristiques morphologiques [1.09-1.15]. Deux voies sont envisagées : la première fait appel à des précurseurs de type sulfate, la seconde à des oxalates. La voie oxalate est utilisée par *Greskovich et al.* pour réaliser une céramique composée de 89% d'Y₂O₃, 10% de ThO₂ et 1% de Nd₂O₃. Elle est nommée *Yttralox* et apparaît dans la bibliographie comme la seconde céramique laser.

La synthèse de poudres par voie chimique se développe au cours des **années 80**. Pour élaborer une céramique de YAG totalement dense, *De With* a recours à une voie sulfate, une étape d'atomisation et à l'utilisation d'ajouts de frittage (SiO₂ ou MgO) [1.21-1.24]. *Greskovich* quant à lui, travaille sur l'élaboration de céramiques transparentes d'Y₂O₃ pour scintillateurs et enveloppes de lampes [1.25-1.28]. En 1988, il propose une voie oxalate améliorée incluant l'utilisation d'un dispersant basique, l'hydroxyde de tétraméthyl ammonium, devant permettre d'éviter l'agglomération des poudres. Il est éliminé lors des étapes de lavage.

Les **années 90** sont marquées par l'émergence d'équipes japonaises dans le domaine des céramiques transparentes pour sources et amplificateurs laser. En 1995 et 1996, l'équipe d'*Ikesue* réalise des céramiques laser de YAG et de Y₂O₃ dopées au néodyme [1.40-1.45]. Ces matériaux, élaborés par voie solide en ayant recours à des additifs de frittage (respectivement du silicate d'éthyle et HfO₂) ainsi qu'à un frittage sous vide, présentent d'excellentes propriétés laser. Dans le cas de l'oxyde d'yttrium, une ultime étape de HIP est cependant nécessaire. En 1998, l'équipe de *Yanagitani* obtient du YAG transparent par frittage sous vide, après avoir synthétisé la poudre par voie chimique [1.64-1.67]. Un procédé à l'urée est utilisé dans un premier temps, mais une alternative sera proposée par la suite pour des raisons de toxicité relative à la thermohydrolyse de l'urée : $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-}$.

Au cours des **années 2000**, alors que les travaux relatifs au YAG et à Y₂O₃ se poursuivent, les équipes japonaises recherchent de nouvelles compositions de céramiques transparentes. La bibliographie présente les premiers résultats de mesures optiques de sesquioxides de terres rares (notamment d'yttrium, de lutétium et de scandium) dopés au néodyme ou à l'ytterbium. Les équipes de *Yanagitani* et d'*Ikegami* travaillent notamment sur la synthèse par voie chimique de Y₂O₃ et Sc₂O₃ non dopés.

Au vu de cet historique, dans la recherche de matériaux transparents, trois grandes idées apparaissent de manière récurrente au niveau des procédés employés ([tableau 1.1](#)). La première idée consiste à augmenter l'aptitude au frittage des poudres de départ en optimisant leurs caractéristiques par le biais de synthèses par voie chimique. La seconde se base sur le recours à un ajout de frittage pouvant jouer le rôle d'inhibiteur de croissance granulaire ou pouvant induire une phase liquide favorisant la densification. La dernière idée consiste à pratiquer un frittage sous charge ou sous pression.

Tableau 1.1 : procédés utilisés pour l'élaboration de céramiques transparentes
Code couleur : traitements thermiques *sous vide*, *sous hydrogène*, *sous air* [1.111] →

	Synthèse de poudre par voie chimique	Ajout	Préfrittage	Frittage	Postfrittage	Réf.	
Années 60							
	Al ₂ O ₃	-	MgO	-	1900°C	-	[1.02]
	Dy:CaF ₂	-	-	-	900°C / 30min 200 MPa	-	[1.03]
	Y ₂ O ₃	-	LiF	-	950°C / 48h 80 MPa	-	[1.04]
Années 70							
	Y ₂ O ₃	-	ThO ₂ (2-15%)	-	2000-2200°C	1200°C	[1.05]
	Y ₂ O ₃	-	BeO (0,01-1%)	-	2150°C	1800-2250°C	[1.07]
	Y ₂ O ₃	-	-	-	1400°C / 1-2h 50 MPa	-	[1.16-1.18]
	Y ₂ O ₃	Oxalate Sulfate + broyage	-	-	2170°C	-	[1.09, 1.10]
	Nd:Y ₂ O ₃	Oxalate + broyage	ThO ₂ (10%)	-	2170°C / 58-125h	-	[1.09, 1.10]
	Y ₂ O ₃	Oxalate	La ₂ O ₃ (6-14%)	1100°C / 1h	2150°C / 3h	1500°C / 5h	[1.13-1.15]
	Y ₂ O ₃	Oxalate	Al ₂ O ₃ (0,01-5%)	1100°C / 1h	1700-1800°C + 2100°C / 15min-6h + 1920°C	1500°C / 5h	[1.13-1.15]
	Y ₂ O ₃	-	MgO (0,1-5%)	-	2100°C / 2h	-	[1.13-1.15]
Années 80							
	Y ₂ O ₃ - Gd ₂ O ₃	Oxalate + broyage	SrO < 2% molaire	-	1800-2100°C / 1-3h	1200°C / 32h	[1.25, 1.26]
	Y ₂ O ₃ - Gd ₂ O ₃	Oxalate + broyage	SrO ou CaO	-	1800-2100°C / 1-30h 200 MPa	900°C	[1.25, 1.26]
	YAG	Sulfate + atomisation	SiO ₂ ou MgO	-	1450°C / 8h + 1850°C / 4h	-	[1.21-1.24]
	Y ₂ O ₃	Oxalate améliorée	-	-	1625-2000°C	-	[1.27, 1.28]
	Y ₂ O ₃	Oxalate améliorée	SrO (0,15-1,2%)	-	1625-2000°C	-	[1.27, 1.28]
	Y ₂ O ₃	-	-	-	1400°C / 90min 200 MPa	1800°C / 1h + 1600°C / 1h	[1.29]
Années 90							
	Y ₂ O ₃ - Gd ₂ O ₃	Oxalate améliorée	-	-	1350-1600°C / 10h ou 1350-1700°C / 30min-2h, 150 MPa	1700-1950°C / 1-10h	[1.34, 1.35]
	Y ₂ O ₃ /Gd ₂ O ₃ /Lu ₂ O ₃	Oxalate améliorée	-	-	1700°C / 8h + 1910°C / 2h	-	[1.36, 1.37]
	Nd:YAG	Voie liquide puis voie solide	SiO ₂	-	1750°C / 1-50h	-	[1.40-1.43]
	Nd:Y ₂ O ₃	Voie liquide puis voie solide	ThO ₂ (2,6%)	-	1750°C / 1-50h	-	[1.44, 1.45]
Années 2000							
	Nd:YAG	Voie liquide + broyage	-	-	1700°C / 5-20h	-	
	... :Y ₂ O ₃	Voie solide + atomisation	-	-	1650°C / 3h	1700°C / 1h 196 MPa	
	Nd:Y ₂ O ₃	Voie liquide + broyage	-	-	-	oui	

Une céramique transparente de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ pour applications laser

Plusieurs matrices polycristallines ont d'ores et déjà été obtenues avec un état de transparence satisfaisant pour des applications optiques, notamment le grenat d'aluminium et d'yttrium dopé au néodyme (Nd:YAG) qui constitue actuellement une matrice de référence pour les lasers solides. Cependant, d'autres matrices et ions activateurs suscitent aujourd'hui l'intérêt des laseristes, en particulier les sesquioxydes de terres rares dopés à l'ytterbium qui présentent des propriétés laser très intéressantes pouvant être mises à profit au niveau des lasers de puissance. Cette dernière partie exposera les particularités de l'ion Yb^{3+} , puis celles des matrices hôtes de sesquioxydes de terres rares, ayant motivé le choix d'élaborer une céramique transparente de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ dans le cadre de cette thèse. Auparavant, une brève description du mode de fonctionnement d'un laser solide sera faite pour aider à la compréhension de cette partie.

Brève description du mode de fonctionnement d'un laser solide

Les lasers sont des sources de lumière qui se caractérisent par un très haut degré de monochromaticité, de directionnalité, de cohérence (spatiale et temporelle), ainsi que par une forte luminance. Le terme de *Laser* est l'acronyme anglais de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, soit « amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement ». Le phénomène d'émission stimulée a été découvert par *A. Einstein* en 1917. Il traduit le fait qu'un atome excité soumis au rayonnement d'un photon puisse émettre en se désexcitant un deuxième photon rigoureusement identique au photon incident. Ce processus permet l'amplification de faisceaux lumineux et fut utilisé pour la première fois en 1954 par *C. H. Townes* dans la construction d'un amplificateur micro-ondes, le *Maser*. Le premier laser fut réalisé en 1960 par *T. H. Maiman* au moyen d'un cristal de rubis.

Une source laser associe un amplificateur optique (également appelé *milieu actif*) basé sur l'effet laser à une cavité optique (figure 1.5). Le milieu actif peut être solide, liquide ou gazeux. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons aux lasers solides. La cavité optique, encore appelée *résonateur*, est généralement constituée de deux miroirs. L'un des deux est partiellement réfléchissant, ce qui permet d'extraire du système une partie de la lumière laser émise et amplifiée. Le milieu actif est illuminé par une source d'énergie extérieure appelée *énergie de pompage*.

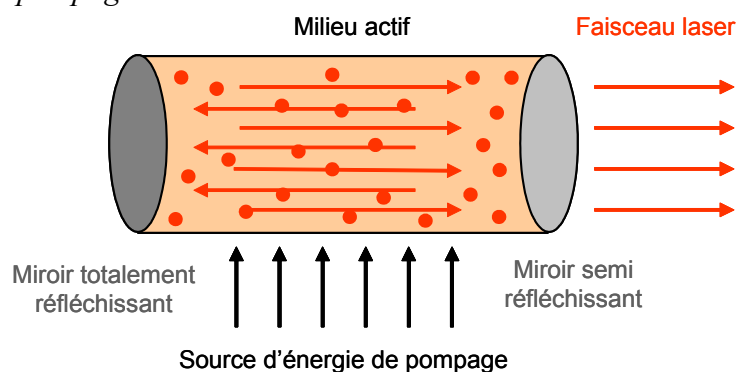


Figure 1.5 : principe de fonctionnement d'un laser

L'effet laser se base sur les principaux processus d'interactions entre la lumière et la matière, à savoir l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée (figure 1.6).

- Lorsqu'un atome est éclairé par un rayonnement électromagnétique, il peut passer d'un état n à un état $n' > n$, en prélevant l'énergie correspondante au rayonnement. Un photon incident d'énergie $h\nu$ égale à la différence d'énergie entre un niveau excité E_1 et l'état fondamental E_0 peut alors faire passer un atome du niveau d'énergie E_0 au niveau d'énergie E_1 . Ce phénomène est appelé l'absorption.
- Symétriquement, un atome dans l'état n' peut se désexciter vers le niveau n . En l'absence de rayonnement, lorsque l'atome excité du niveau d'énergie E_1 retombe à l'état fondamental E_0 , il émet un photon d'énergie $h\nu = E_1 - E_0$ dans une direction aléatoire. Il s'agit de l'émission spontanée.
- Lorsque l'atome dans l'état n' se désexcite vers le niveau n sous l'effet d'une onde électromagnétique incidente, celle-ci est alors amplifiée. Ce troisième phénomène, appelé émission stimulée, est à l'origine de l'effet laser. L'atome excité du niveau d'énergie E_1 retombe à l'état fondamental E_0 en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_1 - E_0$ en phase avec le photon stimulateur auquel il vient s'ajouter, formant un rayonnement cohérent et amplifié.

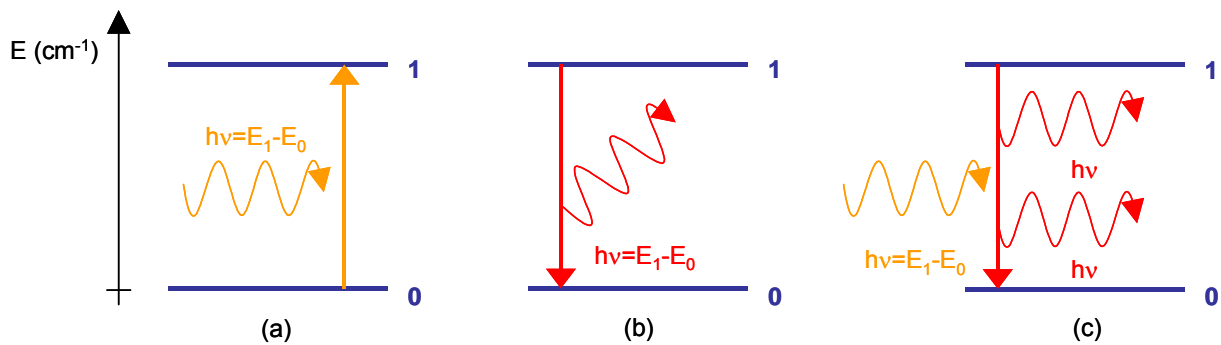


Figure 1.6 : principe des différents processus d'interactions lumière / matière [1.01] : phénomènes d'absorption (a), d'émission spontanée (b) et d'émission stimulée (c)

Pour avoir un effet d'amplification au travers d'un phénomène d'émission stimulée, deux conditions doivent être remplies :

- La première condition est que le phénomène d'émission au sein du milieu actif doit prévaloir sur celui d'absorption. Pour avoir un effet laser, la loi de Boltzmann selon laquelle, à l'équilibre thermique, les atomes peuplent majoritairement des niveaux de faible énergie, ne peut plus être satisfaite. En effet, les atomes doivent être maintenus dans un état excité. Ce phénomène, appelé inversion de population, peut être induit par un pompage optique rendu possible par l'absorption d'ondes électromagnétiques issues d'une source d'énergie extérieure (lampes flash, diodes laser).
- La seconde condition est l'existence d'au moins trois niveaux énergétiques. En effet, une inversion de population ne peut avoir lieu avec un schéma énergétique ne faisant intervenir que deux niveaux.

Les lasers solides sont généralement des systèmes à 3 ou 4 niveaux énergétiques (figure 1.7) :

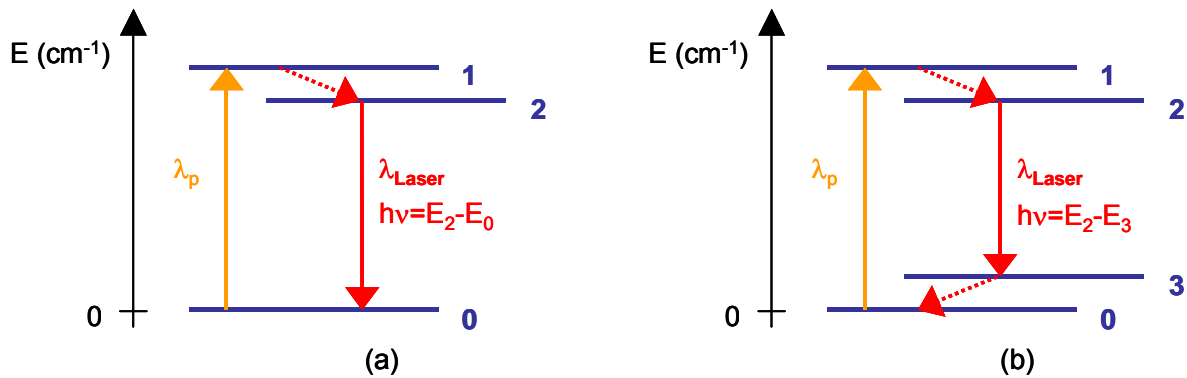


Figure 1.7 : principe des systèmes à 3 niveaux (a) et 4 niveaux (b) [1.01, 1.112]

- Dans un système à 3 niveaux, les atomes sont excités de l'état fondamental $n=0$ vers un niveau énergétique $n=1$ grâce au pompage optique (λ_p). Les atomes alors présents à $n=1$ se désexcitent de manière non radiative et extrêmement rapide vers le niveau $n=2$ qui peut les piéger suffisamment longtemps, de par sa durée de vie importante, pour obtenir une inversion de population entre les niveaux $n=0$ et $n=2$. A titre d'exemple, le laser à rubis $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ est un système à 3 niveaux.

Note : dans cette configuration à 3 niveaux pour laquelle la transition laser (λ_{Laser}) aboutit directement sur le niveau fondamental $n=1$, il est nécessaire de pomper au moins la moitié de la population de l'état fondamental pour avoir une inversion de population. Ceci impose une très forte énergie de pompage et bien souvent, un mode de fonctionnement pulsé

- Dans un système à 4 niveaux, les atomes sont excités du niveau fondamental $n=0$ vers le niveau $n=1$ par pompage optique. Les atomes alors présents à $n=1$ se désexcitent de manière non radiative et extrêmement rapide vers le niveau $n=2$ caractérisé par une durée de vie importante. Les atomes présents à $n=3$ se désexcitent de manière non radiative et extrêmement rapide vers l'état fondamental $n=0$. De ce fait, tous les atomes excités par la source extérieure se retrouvent sur les niveaux $n=2$ et le niveau $n=3$ est pratiquement vide, induisant une inversion de population entre les niveaux $n=3$ et $n=2$. A titre d'exemple, le grenat d'aluminium et d'yttrium dopé au néodyme $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ est un système à 4 niveaux.

Note : cette configuration donnant plus facilement lieu à une inversion de population, les systèmes lasers à 4 niveaux sont souvent préférés aux systèmes à 3 niveaux

Ainsi, qu'il s'agisse d'un système laser à 3 ou 4 niveaux, le pompage optique rend possible l'inversion de population au sein d'un milieu actif et par conséquent l'effet laser.

Les milieux actifs des lasers solides consistent en des matrices hôtes dopées avec des ions activateurs de type terre rare. Il s'agit maintenant de mettre en évidence la ou les combinaisons matrice hôte / ion activateur susceptibles de conduire aux meilleures propriétés laser.

Vers un laser solide de type $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$

- L'ion ytterbium Yb^{3+} en tant qu'ion activateur

L'ion ytterbium Yb^{3+} est un ion relativement stable qui se substitue facilement à des ions de charge et de taille comparables, dans un grand nombre de matrices cristallines iono-covalentes. Le champ cristallin auquel l'ion est soumis au sein de ces matrices est à l'origine d'un diagramme des niveaux d'énergie très simple (figure 1.8). Celui-ci n'est constitué que de deux multiplets, $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ correspondant respectivement à un état fondamental et à un état excité. Dans ce schéma énergétique, les états $n=0$ et $n=3$ sont des sous-niveaux Stark de l'état fondamental et les états $n=1$ et $n=2$ de l'état excité. Séparés de 10000 cm^{-1} environ, les deux multiplets donnent lieu à des transitions électroniques vers 1030 nm .

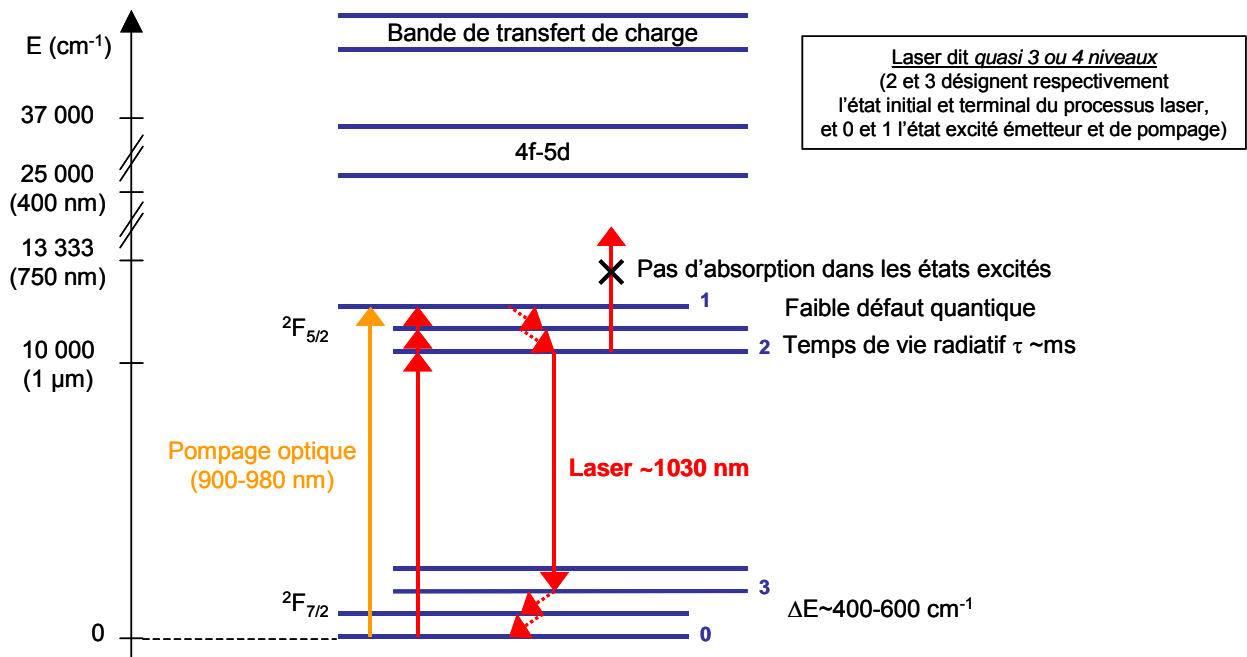


Figure 1.8 : schéma énergétique des matériaux laser à l'ytterbium (lasers dits « quasi 3 niveaux ») [1.01, 1.112]

Ce schéma énergétique spécifique à l'ion Yb^{3+} lui confère des propriétés spectroscopiques particulièrement intéressantes pour le développement des lasers de puissance, comme l'absence d'absorption dans les états excités (en effet, aucun niveau n'est accessible à des énergies raisonnables ($E > 25000\text{ cm}^{-1}$)) ainsi que l'absence de processus de transfert d'énergie par relaxation croisée qui limitent habituellement les performances des matériaux laser, notamment au néodyme. L'ion Yb^{3+} suscite également beaucoup d'intérêt pour son temps de vie radiatif τ quatre fois plus long et son *défaut quantique* deux fois plus faible que ceux de l'ion Nd^{3+} . Ces caractéristiques permettent un meilleur *stockage de l'énergie* et un rendement quantique des centres émetteurs plus élevé.

Notes : *défaut quantique* : décalage de Stokes entre les longueurs d'onde d'excitation et d'émission laser
meilleur stockage de l'énergie : limitation des pertes d'énergie non radiatives par dissipation de chaleur

Les propriétés propres à l'ion Yb^{3+} ainsi que les progrès faits au cours de ces dernières années dans le domaine des diodes laser ont conduit à la volonté progressive de substituer aux lasers au néodyme, émettant vers 1060 nm, des lasers à ytterbium [1.01, 1.112]. En effet, l'ion Yb^{3+} possède des raies d'absorption relativement larges autour de 940 et 980 nm, rendant désormais possible un pompage optique par diode laser de type InGaAs.

⇒ Pour ces nombreux avantages, nous nous intéresserons dans le cadre de notre étude à un dopage à l'ytterbium

Il s'agit maintenant d'identifier la matrice hôte susceptible de donner après dopage les meilleurs résultats en terme d'amplification laser. Le schéma énergétique quasi 3 niveaux induit par l'ion activateur Yb^{3+} implique de prendre en compte, dans le choix de la matrice, l'état d'éclatement des différents niveaux d'énergie. En effet, l'état d'éclatement des sous-niveaux Stark dépend de la matrice cristalline. Il est alors indispensable d'associer l'ytterbium à une matrice présentant un fort éclatement Stark afin de favoriser l'inversion de population, comme dans le cas d'un système laser à 4 niveaux. Les sesquioxydes de terres rares répondent à cet impératif. Ils se présentent comme d'excellents candidats en tant que matrices hôtes pour des applications laser de puissance, comme va le montrer la partie suivante.

- Vers Sc_2O_3 en tant que matrice hôte

Propriétés optiques et thermomécaniques recherchées au niveau de la matrice

Pour constituer un bon candidat comme matrice laser, un matériau doit posséder des propriétés optiques et thermomécaniques bien spécifiques [1.113]. En effet, outre l'existence d'une fenêtre de transparence optique (fenêtre devant comprendre la longueur d'onde d'émission laser), la matrice doit présenter une stabilité à la fois chimique, thermique et mécanique. Un faible coefficient de dilatation et une conductivité thermique élevée sont deux propriétés particulièrement recherchées. En effet, une trop grande capacité du matériau à se dilater dans un gradient de température peut induire des effets de lentille susceptibles de dégrader considérablement la qualité du faisceau laser. Quant à la conductivité thermique, elle doit être suffisamment élevée pour que la chaleur puisse être rapidement dissipée au sein du matériau et évacuée vers la surface. Parallèlement, dans l'élaboration d'un laser polycristallin, il est recommandé que la structure du matériau soit cubique. En effet, dans une matrice où les grains sont orientés de manière aléatoire, il convient d'avoir un indice de réfraction identique suivant l'ensemble des directions, ceci afin d'éviter tout phénomène de biréfringence. Les propriétés optiques et thermomécaniques du grenat d'aluminium et d'yttrium ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), constituant actuellement une matrice de référence dans le domaine des lasers solides, ainsi que des sesquioxydes cubiques de scandium, d'yttrium et de lutétium sont présentées dans le [tableau 1.3](#). Quelques données, comme la conductivité thermique des matériaux, sont variables suivant les auteurs. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce type de propriétés soit très sensible à la qualité des échantillons et notamment à leur teneur en impuretés. Néanmoins, l'ensemble de ces données montrent qu'en terme de stabilité chimique et de résistance aux sollicitations thermiques et mécaniques, les sesquioxydes de terres rares, particulièrement réfractaires, sont d'excellents candidats. Par ailleurs, leur énergie de phonons (autour de 400 cm^{-1}) est faible, ce qui favorise les transitions radiatives aux dépens des relaxations non radiatives responsables d'un échauffement du matériau dans le cas d'un dopage aux ions terres rares.

Propriétés spectroscopiques suite à un dopage à l'ion Yb^{3+}

Parallèlement aux propriétés optiques et thermomécaniques, la matrice hôte doit également présenter de bonnes propriétés spectroscopiques suite au dopage à l'ytterbium. Les données disponibles sur ce sujet restent rares et difficilement comparables du fait de conditions expérimentales variables. Afin d'évaluer les performances laser de différentes matrices dopées à l'ytterbium, deux approches ont alors été imaginées pour établir des figures de mérite à partir des performances laser attendues. Alors que la première approche cherche à comparer les matériaux dans leurs conditions optimales, la seconde vise plutôt à les évaluer en mode de fonctionnement, c'est-à-dire en cavité laser.

- Première approche : l'évaluation de *DeLoach et al.* [1.114]

DeLoach et al. ont cherché à comparer les potentialités de plusieurs milieux à gain dopés Yb^{3+} à partir de leur intensité minimale de pompe I_{min} (intensité requise pour donner lieu à une inversion de population) et de leur section efficace d'émission stimulée σ_e (figure 1.9). Ces deux paramètres sont donnés pour des longueurs d'ondes de pompage λ_p et d'émission λ optimisées pour chaque matériau. Dans cette approche, les meilleurs candidats sont caractérisés par un seuil relativement faible et une section efficace d'émission stimulée suffisamment grande pour permettre de limiter le nombre de passages du faisceau à travers le milieu amplificateur.

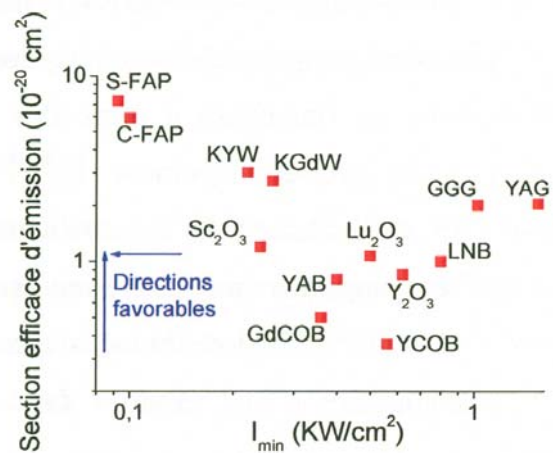


Figure 1.9 : figure de mérite proposée par *DeLoach et al.* (1993)

La figure de mérite proposée par *DeLoach et al.* place en assez bonne position les fluoroapatites (S-FAP et C-FAP), les tungstates (KYW et KGdW) ainsi que les sesquioxydes de terres rares (notamment Sc_2O_3).

- Seconde approche : le modèle de *Brenier et al.* [1.115-1.117]

L'évaluation de *Brenier et al.* repose sur un modèle permettant de prévoir les performances de ces mêmes milieux à gain dopés Yb^{3+} en cavité laser. Par rapport à l'évaluation de *DeLoach et al.*, cette évaluation théorique prend également en compte des paramètres expérimentaux liés au pompage par diode. Les matériaux sont comparés dans des conditions expérimentales similaires, en mode oscillateur et en mode amplificateur, respectivement à partir du rapport de la puissance laser maximale à la puissance de pompe (*output yield*) et du rendement différentiel (*gain petit signal*).

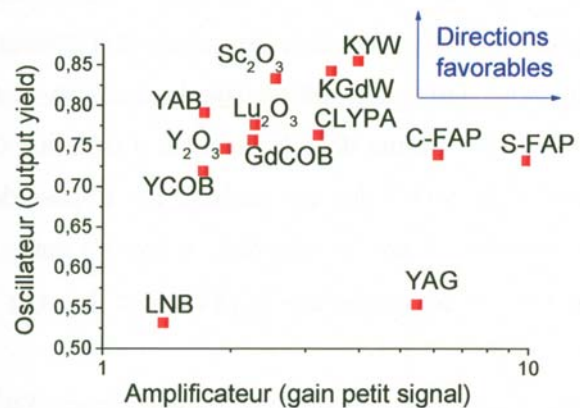


Figure 1.10 : figure de mérite proposée par *Brenier et al.* (2001)

En mode amplificateur, la figure de mérite de *Brenier et al.* rejoint celle de *DeLoach et al.* (figure 1.10). En mode oscillateur, les tungstates et les sesquioxydes de terres rares sont de meilleurs candidats que les fluoroapatites.

Au vu des performances lasers évaluées par ces deux approches, les sesquioxydes de terres rares apparaissent comme des matrices très prometteuses pour un dopage à l'ytterbium. A titre indicatif, les propriétés spectroscopiques de l'ion Yb^{3+} dans les matrices Sc_2O_3 , Y_2O_3 et Lu_2O_3 sont présentées dans le tableau 1.4 et comparées à celles dans la matrice de référence, le YAG. La conjugaison des bonnes propriétés laser et thermomécaniques des sesquioxydes de terres rares est favorable à leur utilisation dans le cadre d'applications laser, en particulier $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$. L'effet laser a été observé à 1041 nm dans un échantillon monocristallin de Sc_2O_3 dopé à 2,8% d' Yb^{3+} et pompé par diode à 975 nm. Le rendement est de 54% pour une puissance de seuil de 251 mW [1.117].

	Système cristallin	Paramètre de maille (Å)	Densité	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Z	Volume de maille (Å ³)	Energie de phonons (cm ⁻¹)
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Cubique Ia-3d	12,01	4,56	593,6	8	1729	700
Sc_2O_3	Cubique Ia3	9,85	3,86	137,9	16	955,4	420
Y_2O_3	Cubique Ia3	10,60	5,04	225,8	16	1191,6	380
Lu_2O_3	Cubique Ia3	10,37	9,48	397,9	16	1115,2	395

Tableau 1.2 : données cristallographiques relatives au YAG, à Sc_2O_3 , Y_2O_3 et Lu_2O_3 [1.112, 1.113]

	Tf (°C)	dn/dT (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Indice de réfraction @ 1µm	Fenêtre de transmission (µm)	Coefficient de dilatation (10 ⁻⁶ m.K ⁻¹)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Cp (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Module d'Young (GPa)	Dureté Mohs (Knoop)
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1970	8,9	1,823	0,24-6	7,5 [1.113] 6,7 [1.112]	13,0 [1.113] 10,7 [1.112]	374	280	8,5
Sc_2O_3	2430	-	1,86 [1.114] 1,965 [1.118]	0,22-?	6,4 [1.113] 9,0 [1.118]	16,5	-	200	7,0
Y_2O_3	2450	7,0	1,91 [1.113] 1,888 [1.118]	0,23-?	8,5	27,0 [1.113] 12,8 [1.112]	-	180	6,8
Lu_2O_3	2430	-	1,93 [1.113] 1,909 [1.118]	0,23-?	8,0	12,2	-	180	-

Tableau 1.3 : propriétés physiques du YAG, de Sc_2O_3 , Y_2O_3 et Lu_2O_3 [1.112, 1.113, 1.114, 1.118]

	Niveaux d'énergie ² F _{7/2}	Niveaux d'énergie ² F _{5/2}	Temps de vie radiatif (ms)	Section efficace d'émission stimulée (10 ⁻²⁰ cm ⁻²)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Section efficace d'absorption (10 ⁻²⁰ cm ⁻²)	Longueur d'onde d'absorption (nm)
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0 / 565 / 612 / 785	10327 / 10624 / 10902	0,951	2,1	1031	0,75	942
Sc_2O_3	0 / 578 / 649 / 1116	10260 / 10634 / 11195	0,80	1,3	1041	4,4	976
Y_2O_3	0 / 479 / 528 / 941	10243 / 10518 / 11027	0,85	0,92	1031	2,4	976,7
Lu_2O_3	0 / 505 / 560 / 981	10250 / 10537 / 11065	0,82	1,1	1032	3,0	976

Tableau 1.4 : propriétés spectroscopiques de l'ion Yb^{3+} dans des matrices de YAG, de Sc_2O_3 , Y_2O_3 et Lu_2O_3 [1.112, 1.118]

Note : dans un champ cristallin de symétrie cubique, les multiplets ²F_{7/2} et ²F_{5/2} éclatent respectivement en 3 et 2 sous-niveaux Stark

⇒ Au vu de ses caractéristiques optiques et thermomécaniques particulièrement encourageantes, nous avons choisi dans le cadre de cette thèse de travailler sur l'élaboration d'une céramique transparente d'oxyde de scandium dopé à l'ytterbium. Pour clore ce premier chapitre, quelques précisions seront apportées quant aux éléments scandium et ytterbium ainsi qu'à la structure de leurs oxydes associés. Elles justifieront notamment le fait que l'ion dopant Yb^{3+} puisse s'insérer dans la structure cristalline de la matrice Sc_2O_3 .

Généralités relatives aux éléments scandium, ytterbium et à leurs oxydes associés

- Configuration électronique des éléments ytterbium et scandium

Les *lanthanides* désignent la famille des 14 éléments dont le numéro atomique Z est compris entre 57 (le lanthane) et 71 (le lutétium). L'ytterbium en fait donc partie ($Z=70$). La configuration électronique des lanthanides peut s'écrire, en désignant par [Xe] celle du Xénon, $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^n$ avec n variant de 0 (pour le lanthane) à 14 (pour le lutétium). L'ensemble des lanthanides possède alors trois électrons sur les deux orbitales $6s$ et $5d$ de volumes relativement grands. Ces trois électrons sont particulièrement sollicités pour participer aux liaisons chimiques formées avec les atomes voisins. Ceci explique le fait que les lanthanides présentent préférentiellement le degré d'oxydation +3. L'ytterbium peut néanmoins exister sous certaines conditions au degré d'oxydation +2. L'ion Yb^{2+} , bien que moins stable qu' Yb^{3+} , a en effet pu être observé, avant recuit, dans certains matériaux ayant été traités thermiquement sous atmosphère neutre ou réductrice. L'atmosphère aura alors favorisé une réduction partielle de l'ion Yb^{3+} , s'accompagnant d'un changement de coloration du matériau. A moins d'une mention contraire, on entendra dans ce manuscrit par *ion ytterbium*, l'ion Yb^{3+} .

Du fait de ses propriétés physiques et chimiques voisines, le scandium est généralement associé, avec l'yttrium, au groupe des lanthanides sous la dénomination *terres rares*. La configuration électronique du scandium pouvant s'écrire $[\text{Ar}] 4s^2 3d^1$ avec [Ar] celle de l'argon, il présente comme la majorité des lanthanides le degré d'oxydation +3.

De par leur degré d'oxydation, la combinaison des éléments scandium et ytterbium avec l'oxygène conduit à la formation des sesquioxides Sc_2O_3 et Yb_2O_3 particulièrement stables thermiquement. La structure cristalline de ces oxydes est décrite dans le paragraphe suivant.

- Structure cristalline de Sc_2O_3 et Yb_2O_3

L'oxyde de scandium existe sous la forme cristallographique cubique C des sesquioxides de terres rares ([tableau 1.2](#)). Cette structure cubique, appelée *bixbyite*, appartient au groupe d'espace $\text{Ia}\bar{3}$ (T_h^7). Elle dérive de la structure fluorine CaF_2 (ici notée MO_2) pouvant être décrite par un réseau cubique simple formé par les anions, dans lequel la moitié des cubes unitaires est occupée par les cations ([figure 1.11](#)). Dans la structure cubique (ici notée M_2O_3), un quart des sites anioniques est vacant et les lacunes anioniques sont réparties suivant les directions $[111]$ ([figure 1.11](#)).

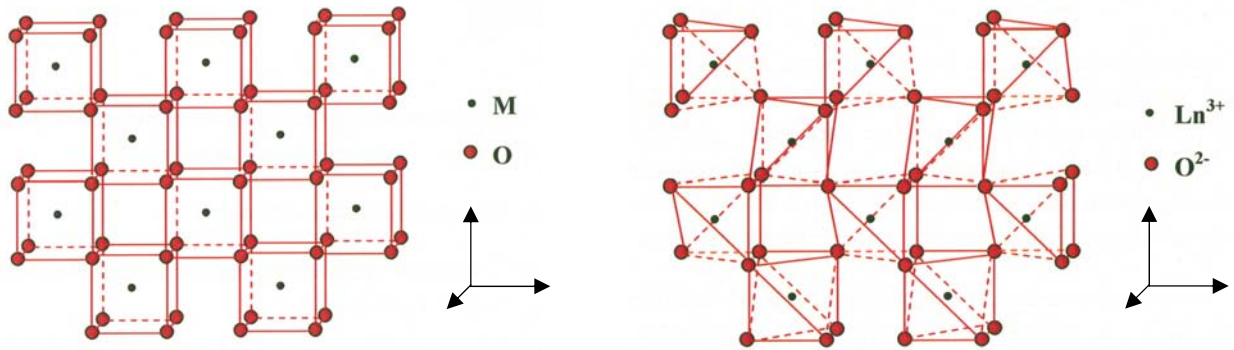


Figure 1.11 : représentation de la structure fluorine MO_2 (gauche) et de la structure cubique M_2O_3 (droite)

Il en résulte la présence de deux types de sites cationiques [1.119]. En effet :

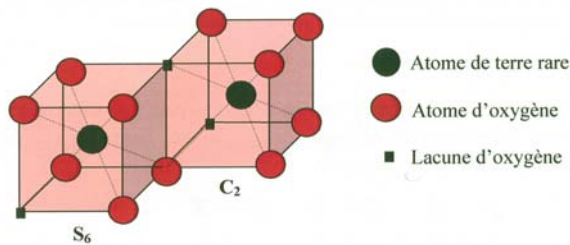


Figure 1.12 : représentation des deux sites de coordination des cations dans la structure cubique M_2O_3

- $\frac{1}{4}$ des cubes unitaires ont deux lacunes anioniques sur la grande diagonale, créant un site cationique S_6 présentant un centre d'inversion de symétrie,
- $\frac{3}{4}$ des cubes unitaires montrent deux lacunes anioniques sur une diagonale faciale créant un site cationique C_2 (figure 1.12).

Ainsi, les cations Sc^{3+} sont coordonnés à six atomes d'oxygène dans l'oxyde de scandium.

La maille élémentaire contient 16 unités formulaires de Sc_2O_3 ($Z=16$), soit 48 atomes d'oxygène et 32 atomes de scandium répartis sur 8 sites cationiques de type S_6 et 24 sites cationiques de type C_2 .

L'oxyde d'ytterbium existe sous la même forme cubique que Sc_2O_3 jusque $2300^\circ C$. Au-delà apparaît une forme hexagonale dont l'étroit domaine de stabilité s'étend jusqu'au point de fusion, vers $2430^\circ C$. Nous ne décrivons pas ici cette forme cristallographique compte tenu du fait que nous travaillerons, dans le cadre de notre étude, à des températures bien inférieures à son domaine d'existence.

- Solution solide entre Sc_2O_3 et Yb_2O_3

De coordinence 6 dans le système cubique de type C, l'ytterbium Yb^{3+} a un rayon ionique de $0,868 \text{ \AA}$. Bien qu'il soit légèrement plus gros que le scandium Sc^{3+} , dont le rayon ionique est de $0,745 \text{ \AA}$, l'ytterbium Yb^{3+} peut néanmoins se substituer à lui [1.112]. La solution solide entre les deux oxydes de structure cubique est possible sans limite de solubilité, ni risque d'apparition de phases secondaires [1.113].

Conclusion

Ce premier chapitre met en lumière les avantages et possibilités offertes par les céramiques transparentes à effet laser, notamment celles de sesquioxydes de terres rares. En effet, les sesquioxydes de terres rares, de structure cubique, se présentent comme des matrices très encourageantes compte tenu de leurs propriétés optiques, thermomécaniques ainsi que spectroscopiques suite à un dopage à l'ion Yb^{3+} . Ces matériaux suscitent un intérêt croissant depuis les années 2000. L'oxyde de scandium dopé ytterbium, encore peu étudié, semble particulièrement prometteur. C'est pourquoi ce travail de recherche amont porte sur l'élaboration de céramiques de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ dans le cadre d'une application potentielle en tant que matériau amplificateur au niveau de futurs lasers de puissance. Le chapitre suivant est consacré à la définition de leur procédé d'élaboration.

Chapitre 2

Définition du procédé d'élaboration

Introduction	29
Caractéristiques recherchées au niveau des poudres de Yb:Sc₂O₃	30
Caractéristiques morphologiques	30
- Granulométrie	30
- Distribution granulométrique	30
- Morphologie des particules	31
- Etat d'agglomération des particules	31
Pureté et homogénéité chimique	31
Préparation de poudres de Yb:Sc₂O₃ par voie céramique « traditionnelle » : mise en évidence des limites	33
Caractéristiques des poudres commerciales de Sc ₂ O ₃ et Yb ₂ O ₃	33
Mode opératoire	33
Caractéristiques des poudres de Yb:Sc ₂ O ₃ préparées	35
- Caractéristiques chimiques.....	35
- Caractéristiques structurales.....	35
- Caractéristiques morphologiques	36
Synthèses de poudres de Yb:Sc₂O₃ par voie chimique.....	38
Les méthodes physiques.....	38
Les méthodes chimiques	38
- Synthèse par combustion.....	39
- Synthèse par micelles inverses ou par microémulsion.....	39
- Synthèse hydrothermale	40
- La voie sol-gel.....	40
- La précipitation en milieu aqueux.....	41
Mise en forme et frittage de céramiques de Yb:Sc₂O₃.....	43
Mise en forme par pressage à sec.....	43
Frittage sous vide	44
Conclusion.....	45

Introduction

Ce deuxième chapitre a pour objet de présenter les différentes voies ayant été explorées pour définir un procédé conduisant à l'élaboration d'une céramique transparente de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$.

Le procédé d'élaboration d'un matériau céramique comporte généralement trois étapes :

- (i) la préparation des poudres céramiques*
- (ii) leur consolidation sous forme de compacts granulaires (étape de mise en forme)*
- (iii) leur densification par le biais d'un traitement thermique (étape de frittage)*

Pour l'élaboration d'une céramique transparente dopée, le choix de la matière première est déterminant. La poudre de départ doit répondre à certaines exigences et posséder des caractéristiques bien spécifiques. En effet, la taille, la morphologie et l'état d'agglomération des particules influent de manière importante sur la densité et la microstructure du matériau fritté. La pureté et l'homogénéité chimique de la poudre déterminent le degré de transparence et les propriétés laser de la céramique après frittage. La première partie de ce chapitre exposera de manière approfondie les caractéristiques recherchées au niveau des poudres. Nous verrons dans la deuxième partie qu'il est difficile de préparer par une voie céramique « traditionnelle » les poudres requises dans le cadre de notre application. La troisième partie fera état des possibilités offertes pour conférer aux poudres les propriétés recherchées : les synthèses par voie chimique.

Après la mise au point d'un protocole de préparation de poudres étant à la fois réactives, pures et homogènes, l'obtention d'une céramique transparente nécessite l'optimisation des conditions de mise en forme et de frittage. Ces deux étapes doivent en effet permettre l'élaboration d'un matériau parfaitement dense et exempt de défauts susceptibles d'induire une diffusion de la lumière. La dernière partie de ce chapitre exposera les raisons qui nous ont conduit à préférer le pressage à sec pour la mise en forme de compacts granulaires, ainsi que le frittage sous vide pour leur densification ultérieure.

Caractéristiques recherchées au niveau des poudres de Yb:Sc₂O₃

Cette première partie présente les caractéristiques recherchées au niveau des poudres de Yb:Sc₂O₃. Elle illustre d'abord la façon dont certaines caractéristiques morphologiques (comme la granulométrie, la morphologie et l'état d'agglomération des particules) peuvent fortement conditionner les étapes de mise en forme et de frittage. Elle évoquera ensuite la manière dont certaines propriétés chimiques (telles que la nature et la teneur en impuretés, ainsi que l'homogénéité chimique des poudres) peuvent favoriser l'obtention de bonnes propriétés optiques au niveau des matériaux frittés.

Caractéristiques morphologiques

- Granulométrie

La première caractéristique morphologique à considérer est la taille des particules. Dans le cadre de cette étude, nous chercherons à utiliser des poudres submicroniques afin de favoriser le frittage ultérieur. En effet, dans le cas d'un processus de densification gouverné par une diffusion à l'état solide (comme nous pouvions le supposer initialement au regard de la bibliographie et comme nous le confirmerons dans le chapitre 4 relatif au frittage de céramiques de Yb:Sc₂O₃), la cinétique de densification est proportionnelle à $1/r^n$, avec r le rayon des particules et n une constante fonction du type de mécanisme de frittage.

Note : dans ce modèle, $n=3$ dans le cas d'une diffusion limitante en volume et $n=4$ dans celui d'une diffusion limitante aux joints de grains

La cinétique de densification sera ainsi accrue dans le cas de poudres fines. *Saito et al.* ont pu le vérifier lors du frittage de céramiques d'oxyde d'yttrium [2.01]. Un compromis sera néanmoins à trouver au niveau de la taille des particules, la manipulation et la mise en forme de poudres ultrafines ($\varnothing_{\text{moyen}} < 10$ nm) par des méthodes de compaction conventionnelles comme le pressage à sec, pouvant être particulièrement délicates.

- Distribution granulométrique

Une distribution granulométrique relativement étroite limite le risque de frittages différentiels, c'est-à-dire le risque que plusieurs régions aient des cinétiques de densification différentes. En effet, des grains plus gros auront tendance à fritter moins vite et à engendrer des contraintes au sein de la matrice environnante. En revanche, une distribution centrée permet de gagner en densité relative, comme ont pu le montrer *Sordelet et al.* dans le cas du frittage de céramiques d'oxyde d'yttrium [2.02]. Néanmoins, une distribution granulométrique véritablement monodisperse pourra compliquer la mise en forme et être responsable de la présence de nombreux et larges pores au sein des matériaux crus [2.03, 2.04]. Il s'agit encore une fois de trouver le bon compromis.

- Morphologie des particules

Une morphologie de particules uniforme et équiaxe est généralement recherchée. En effet, une morphologie régulière conduit à des densités relatives plus élevées après mise en forme et favorise la préparation de matériaux crus denses et homogènes. Une morphologie équiaxe conduit usuellement à un retrait isotrope au cours du frittage.

- Etat d'agglomération des particules

La présence d'agglomérats ou d'agrégats au sein des poudres conduit le plus souvent à une compacité hétérogène des matériaux crus. Cette hétérogénéité peut induire un frittage différentiel, et de ce fait, le développement de larges pores et de fissures dans les matériaux frittés [2.05]. Il est donc nécessaire d'avoir le moins d'agglomérats possible. Une distinction est néanmoins à faire entre agglomérats *durs* et agglomérats *mous*. Dans le cas d'agglomérats *durs*, les particules sont physiquement ou chimiquement liées par des liaisons fortes (covalentes, ioniques ou iono-covalentes). Dans le cas d'agglomérats *mous*, elles sont liées entre elles par des forces de surface de type *Van der Waals*. La présence de ces agglomérats n'est pas préjudiciable s'ils se déforment facilement lors de l'étape de pressage.

Pureté et homogénéité chimique

La présence d'impuretés au sein des poudres peut engendrer, au cours du frittage, des ségrégations ou des réactions avec la matrice allant jusqu'à la formation de solutions solides ou de phases liquides. De tels phénomènes peuvent avoir une grande influence sur la densification des matériaux. Selon la nature et la teneur en impuretés, la densification peut être considérablement favorisée ou, au contraire, véritablement bloquée. Dans le cas de l'alumine, la présence de magnésie, même à l'état de traces, favorise le frittage en évitant la croissance exagérée des grains en fin de frittage. *Coble* a ainsi réussi à abaisser la température de frittage de l'alumine de 1900°C à 1700°C en ajoutant moins de 0,25% en masse de magnésie et *Peelan* à obtenir une céramique transparente avec seulement 100 ppm de MgO [2.06]. Dans le cas du grenat d'aluminium et d'yttrium, le recours à la silice sous forme de tétraéthylorthosilicate (*TEOS*) a permis à plusieurs reprises d'atteindre la transparence. *Sun et al.* ont mis en évidence le fait que la teneur en *TEOS* devait être comprise entre 0,05% et 3% en masse pour parfaire la densification. En effet, à moins de 0,05% et à plus de 3% en masse apparaissent respectivement de la porosité intragranulaire et une seconde phase aux joints de grains. Ces phénomènes peuvent bloquer le processus de densification et empêcher l'obtention de matériaux véritablement transparents [2.07]. Ces résultats illustrent bien le fait qu'il soit indispensable de travailler avec des poudres de très grande pureté, ceci afin de pouvoir contrôler précisément la teneur en un éventuel dopant ou ajout de frittage.

Du point de vue des propriétés laser, les impuretés (notamment de type terres rares) peuvent être particulièrement néfastes. En effet, elles sont souvent responsables de transferts d'énergie et de modifications de champ cristallin [2.08, 2.09]. De plus, les propriétés spectroscopiques d'un matériau peuvent être altérées si la répartition du dopant dans la matrice hôte n'est pas suffisamment homogène [2.10].

Au vu de l'ensemble de ces considérations et résultats, il semble indispensable de partir de poudres réactives, pures et homogènes (à la fois d'un point de vue morphologique et chimique) pour pouvoir élaborer une céramique transparente dopée.

Du fait de leurs propriétés spectroscopiques prometteuses, nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette étude, aux matrices d'oxyde de scandium modérément dopées à l'ytterbium. Nous avons plus particulièrement cherché à élaborer des céramiques de $\text{Yb}(1\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$. Le taux de dopage en ytterbium de 1% at. est défini comme le ratio atomique Yb/Sc dans la structure. Par suite de la non disponibilité de poudres commerciales d'oxyde de scandium dopées à l'ytterbium, il a été nécessaire de mettre au point un mode de préparation de poudres de $\text{Yb}(1\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$. Une première possibilité a été d'envisager une voie céramique « traditionnelle » en ayant recours à des oxydes de scandium et d'ytterbium commerciaux. Cette alternative fait l'objet de la partie suivante.

Préparation de poudres de Yb:Sc₂O₃ par voie céramique « traditionnelle » : mise en évidence des limites

Pour préparer des céramiques transparentes de Yb:Sc₂O₃, nous avons tout d'abord envisagé une voie céramique « traditionnelle », qui consiste à utiliser des poudres d'oxydes de scandium et d'ytterbium commerciaux, à les mélanger, les mettre en forme et enfin les fritter à haute température. L'objet du traitement thermique est non seulement de densifier la céramique, mais également de répartir le dopant dans la matrice par diffusion à l'état solide. Un tel procédé d'élaboration a déjà permis l'obtention de céramiques transparentes à effet laser, notamment de grenats d'aluminium et d'yttrium dopés jusqu'à 4,8% at. en néodyme [2.11-2.15]. Cette deuxième partie présente le mode opératoire employé au laboratoire par Longuet et al. [2.16] pour la préparation de poudres de Yb(1% at.):Sc₂O₃ par une voie céramique dite « traditionnelle ». Les caractéristiques physico-chimiques, structurales et microstructurales de ces poudres seront ensuite discutées.

Caractéristiques des poudres commerciales de Sc₂O₃ et Yb₂O₃

Des poudres commerciales d'oxyde de scandium Sc₂O₃ (CeracTM) et d'oxyde d'ytterbium Yb₂O₃ (Rhodia Terres Rares) ont été utilisées pour la préparation de poudres de Yb(1% at.):Sc₂O₃. Leurs caractéristiques physico-chimiques, structurales et morphologiques sont succinctement présentées dans les tableaux 2.1 et 2.2.

La pureté annoncée par les deux fournisseurs est de 99,99%. Des analyses chimiques élémentaires ont précisé cette information et ont mis en évidence la présence de plusieurs éléments à l'état de traces, notamment de type terres rares. L'analyse structurale effectuée par diffraction des rayons X a révélé la présence de la phase cubique Sc₂O₃ (fiche JCPDS n°005-0629) pour la première poudre et de la phase cubique Yb₂O₃ (fiche JCPDS 006-0371) pour la seconde. D'un point de vue morphologique, les deux oxydes sont caractérisés par une surface spécifique S_{BET} caractéristique de poudres submicroniques (19 m²/g pour Sc₂O₃ et 3 m²/g pour Yb₂O₃). Pourtant, les analyses par granulométrie laser témoignent de distributions granulométriques centrées sur quelques microns (d_{50} =6,81 μm pour Sc₂O₃ et d_{50} =3,12 μm pour Yb₂O₃). Ces distributions sont multimodales et laissent supposer la présence de fines particules. Une observation par microscopie électronique à balayage montre plus clairement que ces poudres commerciales sont constituées de fines particules élémentaires, fortement liées, arrangées en agglomérats ou agrégats microniques.

Mode opératoire

La première étape du procédé consiste à mélanger les poudres commerciales de Sc₂O₃ et Yb₂O₃ en milieu aqueux (figure 2.1). L'expérience prouve que l'homogénéisation d'un mélange de poudres est difficile [2.17], particulièrement dans le cas où l'un des deux constituants est minoritaire.

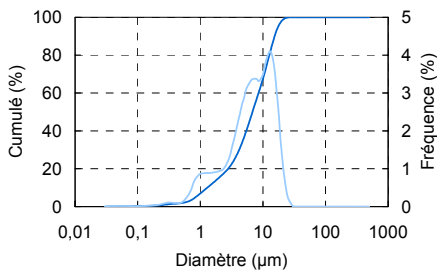
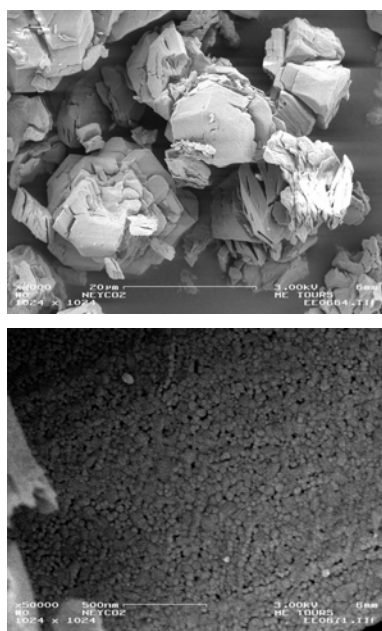
<p>* Pureté annoncée par le fournisseur : 99,99%</p> <p>* Impuretés détectées par analyse chimique élémentaire :</p> <p style="text-align: center;">$\Sigma_{imp} < 2000$ ppm Impuretés de type B, Na, Mg et quelques terres rares</p> <p>* Analyse de phases réalisée par diffraction des rayons X (λ_{Co}) :</p> <p style="text-align: center;">Sc_2O_3 cubique (JCPDS n°005-0629)</p>	<p>* Surface spécifique mesurée par la méthode BET (Brunauer Emmett Teller) :</p> <p style="text-align: center;">$S_{BET} = 19 \text{ m}^2/\text{g}$</p> <p>* Distribution granulométrique :</p>  <p style="text-align: center;">$d_{50} = 6,81 \text{ µm}$</p>	<p>* Observations par microscopie électronique à balayage :</p> 
--	---	---

Tableau 2.1 : caractéristiques physico-chimiques, structurales et morphologiques de la poudre commerciale de Sc_2O_3 fournie par CeracTM Incorporated

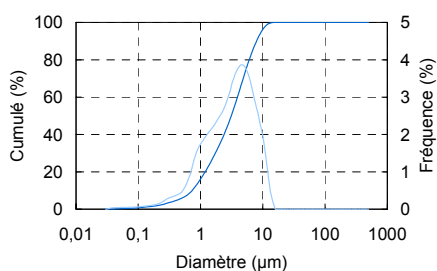
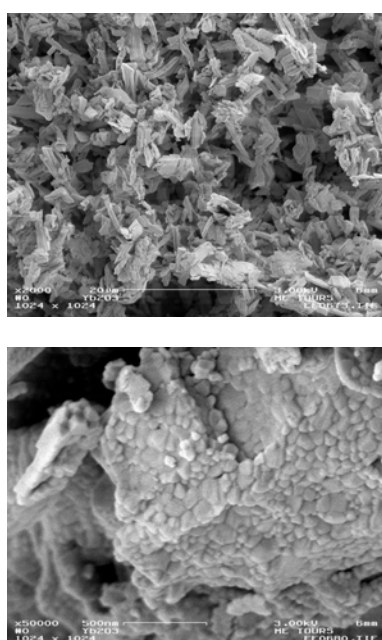
<p>* Pureté annoncée par le fournisseur : 99,99%</p> <p>* Impuretés détectées par analyse chimique élémentaire :</p> <p style="text-align: center;">$\Sigma_{imp} < 2000$ ppm Impuretés de type B, Na, Mg et quelques terres rares</p> <p>* Analyse de phases réalisée par diffraction des rayons X (λ_{Co}) :</p> <p style="text-align: center;">Yb_2O_3 cubique (JCPDS n°006-0371)</p>	<p>* Surface spécifique mesurée par la méthode BET (Brunauer Emmett Teller) :</p> <p style="text-align: center;">$S_{BET} = 3 \text{ m}^2/\text{g}$</p> <p>* Distribution granulométrique :</p>  <p style="text-align: center;">$d_{50} = 3,12 \text{ µm}$</p>	<p>* Observations par microscopie électronique à balayage :</p> 
--	--	---

Tableau 2.2 : caractéristiques physico-chimiques, structurales et morphologiques de la poudre commerciale de Yb_2O_3 fournie par Rhodia Terres Rares

La diminution de la granulométrie moyenne au cours d'une étape de broyage ou d'attrition peut alors favoriser l'obtention d'un mélange plus intime. De ce fait, la préparation a été soumise à une attrition durant 75 minutes à l'aide de billes de zircone yttrée de 8 mm de diamètre. Cette étape doit également permettre d'augmenter la réactivité du mélange de poudres en vue d'un frittage ultérieur. La préparation est enfin étuvée (60°C) et désagglomérée au pilon dans un mortier en agate.

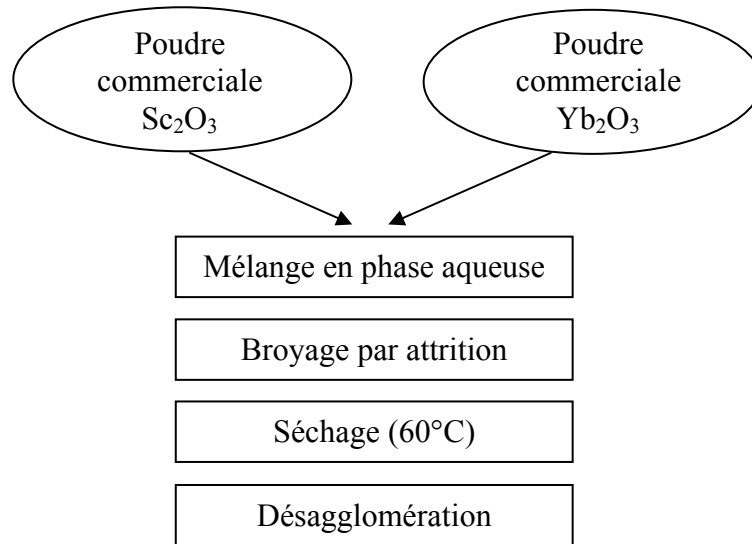


Figure 2.1 : mode opératoire employé pour la préparation de poudres de Yb:Sc₂O₃ par voie céramique traditionnelle

Caractéristiques des poudres de Yb:Sc₂O₃ préparées

- Caractéristiques chimiques

La composition chimique moyenne des poudres a été vérifiée par analyse chimique élémentaire (ICP). La teneur en ytterbium a été évaluée à 0,93% at. (avec une incertitude relative de 5%). L'analyse a également révélé la présence d'éléments supplémentaires par rapport aux oxydes initiaux, notamment de zirconium et d'yttrium (environ 300 ppm) issues de l'usure des billes de broyage.

- Caractéristiques structurales

L'analyse de phases réalisée par diffraction des rayons X a révélé la présence de Sc₂O₃ et de Yb₂O₃ cubiques (figure 2.2). Les poudres consistent en un mélange des deux oxydes. Pour pouvoir parler de *dopage*, une diffusion à l'état solide doit avoir eu lieu entre les oxydes. Il ne sera alors possible d'en faire mention qu'à l'issue d'un frittage ultérieur.

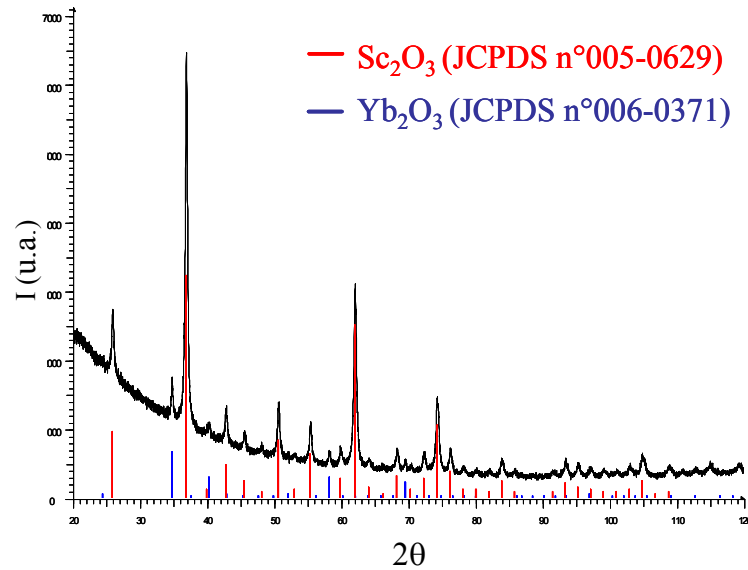


Figure 2.2 : diffractogramme d'une poudre de Yb(1% at.):Sc₂O₃ préparée par voie céramique traditionnelle

- Caractéristiques morphologiques

Des observations morphologiques effectuées par microscopie électronique à balayage révèlent un mélange de poudres relativement homogène à l'échelle du micron. La poudre attritée se présente sous la forme de particules élémentaires submicroniques agglomérées (figure 2.3). Des analyses granulométriques ont révélé la présence d'agglomérats microniques (diamètre moyen d_{50} de l'ordre de 1,5 μm). Par ailleurs, le mélange attrité est caractérisé par une surface spécifique S_{BET} de l'ordre de 38 m^2/g . Ce résultat mis en regard des surfaces spécifiques des poudres commerciales de Sc₂O₃ et Yb₂O₃ respectivement égales à 19 m^2/g et 3 m^2/g , illustre bien l'efficacité de l'étape d'attrition.

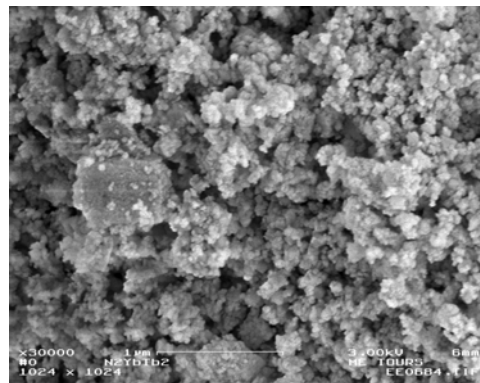


Figure 2.3 : cliché de microscopie électronique à balayage d'une poudre de Yb(1% at.):Sc₂O₃ préparée par voie céramique traditionnelle

A l'échelle nanométrique, l'homogénéité en taille et en morphologie des particules élémentaires agglomérées, est cependant à nuancer. En effet, l'observation de la poudre par microscopie électronique en transmission met en évidence une distribution granulométrique assez large ainsi qu'une morphologie irrégulière (figure 2.4). Certaines particules se distinguent par leur taille plus importante. Il s'agit des particules d'oxyde d'ytterbium, comme l'illustrent les cartographies des éléments Sc et Yb correspondant au cliché de microscopie électronique en transmission (figure 2.4). Ayant recours à deux oxydes caractérisés par des surfaces spécifiques initialement différentes et ne possédant probablement pas la même aptitude au broyage, il n'est pas surprenant qu'au cours d'une même attrition, l'un d'eux ne soit pas aussi finement broyé que l'autre.

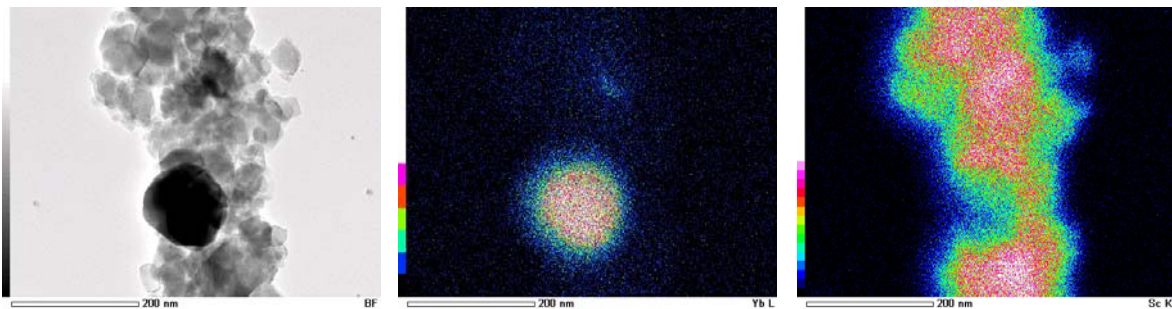


Figure 2.4 : image de microscopie électronique en transmission (champ clair) d'une poudre de Yb(1% at.):Sc₂O₃ préparée par voie céramique traditionnelle, et cartographies de répartition des éléments Yb et Sc correspondantes

Ces résultats montrent que des poudres de Yb:Sc₂O₃ préparées par une voie céramique dite « traditionnelle » présentent a priori quelques limites par rapport au cahier des charges établi dans la première partie de ce chapitre. Tout d'abord, le degré de pureté des poudres est amoindri du fait d'une pollution due à l'usure des billes de broyage au cours de l'étape d'attrition. Ensuite, bien que fines, les poudres ne présentent pas une distribution granulométrique homogène. Après attrition, les particules d'oxyde d'ytterbium restent plus grosses que celles d'oxyde de scandium. A ce stade, il paraît alors difficile de garantir une homogénéité suffisante à la fois d'un point de vue morphologique et chimique. Au cours de ce travail, nous envisageons donc de recourir à un mode de préparation de poudres permettant a priori de garantir une meilleure homogénéité, notamment en terme de répartition du dopant : les synthèses par voie chimique.

Synthèses de poudres de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$ par voie chimique

De nombreuses méthodes, aussi bien physiques que chimiques, ont été développées dans le but de préparer des poudres réactives d'oxydes de terres rares. Elles se présentent comme autant d'alternatives à la voie précédemment évoquée pour l'élaboration de poudres réactives, pures et homogènes de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$. Leurs principes accompagnés d'exemples, seront brièvement présentés dans cette partie. Après avoir discuté de la pertinence de ces techniques dans le cadre de notre application, nous présenterons la méthode de préparation de poudres finalement adoptée pour l'élaboration de nos matériaux.

Les méthodes physiques

Diverses méthodes ont été développées pour synthétiser des poudres ultrafines d'oxydes de terres rares, notamment pour la réalisation de luminophores nanocristallins où des méthodes physiques en phase gazeuse comme la technique d'évaporation-condensation dans un gaz inerte ou l'ablation laser, ont été explorées.

- Le procédé d'évaporation-condensation vise à créer dans une enceinte contenant un gaz inerte, une vapeur sursaturée en élément terre rare. Cette vapeur est refroidie par le fait des collisions avec les atomes du gaz inerte. Ceci conduit à une augmentation locale de la sursaturation entraînant germination et croissance d'agrégats. La taille des cristallites peut être contrôlée en faisant varier des paramètres tels que la température d'évaporation ou la pression partielle du gaz inerte.
- L'ablation laser consiste à raser une cible (l'oxyde de terre rare par exemple) en surface, en la chauffant localement à très haute température avec un faisceau laser.

Des poudres constituées de nanoparticules d'oxyde d'yttrium monoclinique de tailles moyennes voisines de 7 [2.18] et de 12 nm [2.19] ont ainsi été obtenues.

Ces techniques physiques nécessitent des équipements complexes et coûteux. Leurs rendements sont généralement faibles (de l'ordre de quelques milligrammes par heure). De plus, elles présentent l'inconvénient majeur de pouvoir induire des pollutions allant jusqu'à quelques pourcents atomiques. Nous préférons alors une technique de synthèse par voie chimique.

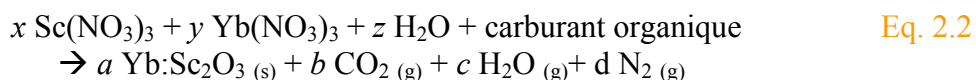
Les méthodes chimiques

De nombreuses techniques de synthèse par voie chimique ont été développées ces vingt dernières années pour élaborer des poudres nanométriques de grenat d'aluminium et d'yttrium (YAG) ou de sesquioxydes de terres rares (Y_2O_3 , Lu_2O_3 , plus rarement Sc_2O_3), dopées ou non, dans le but de réaliser des scintillateurs ou des céramiques transparentes. Parmi celles-ci, se distinguent la synthèse par combustion, par émulsion, hydrothermale, par voie sol-gel ainsi que la technique de précipitation.

- Synthèse par combustion

La synthèse par combustion fait appel à une réaction d'oxydo-réduction entre un nitrate de terre rare et un carburant organique comme l'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), la glycine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)... Cette réaction exothermique très vigoureuse entraîne une germination qui consomme la plus grande partie des réactifs et conduit à la formation de poudres homogènes, ultrafines, de grande pureté et particulièrement poreuses. La taille des particules dépend de la température de flamme et du rapport nitrate / carburant organique.

A titre d'exemple est présentée ci-dessous (Eq.2.2) la réaction globale qui serait impliquée dans le cas de l'élaboration d'une poudre de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$:



Les gaz produits par la réaction véhiculent la source de chaleur hors du système en empêchant la croissance des particules. Ils permettent d'obtenir des poudres avec une surface spécifique élevée, en créant des micro- et nanoporosités au sein du système.

Rapide et économique, cette technique est particulièrement utilisée dans la fabrication de nanopoudres telles que $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ [2.20-2.22], $\text{Eu}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ [2.23, 2.24] ou encore $\text{Tb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ [2.25, 2.26]. Elle a également permis l'élaboration de différentes matrices transparentes comme $\text{Eu}:\text{YAG}$ ou $\text{Eu}:\text{YSAG}$ [2.27-2.29]. L'inconvénient majeur de cette technique reste le risque d'explosion, dissuasif pour une exploitation à l'échelle industrielle.

- Synthèse par micelles inverses ou par microémulsion

La synthèse par micelles inverses ou par microémulsion est mise en œuvre grâce à des agents tensioactifs, molécules constituées à la fois d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe. La dissolution d'un tensioactif dans un solvant organique, en présence d'une faible quantité d'eau, conduit à la formation de micelles (figure 2.5). Ces micelles inverses, formées d'un cœur aqueux entouré d'une monocouche de tensioactifs, sont dispersées dans la phase organique. On parle également de microémulsions de type *w/o* (*water in oil*). Contenant à cœur les réactifs appropriés, elles sont utilisées comme autant de « microréacteurs » pour la synthèse de nanoparticules. Leur taille peut être ajustée en modulant le rapport eau / tensioactif.

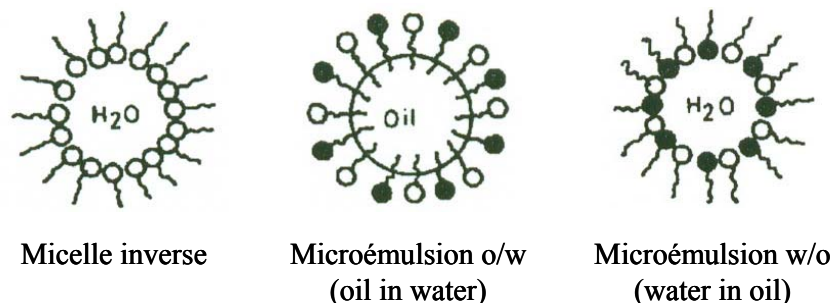


Figure 2.5 : schémas d'une micelle inverse, d'une microémulsion *w/o* (*water in oil*) et d'une microémulsion *o/w* (*oil in water*) [2.30]

Des nanoparticules luminescentes de $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (de taille comprise entre 20 à 60 nm) ont pu être préparées par le biais d'un système *ELM* (*Emulsion Liquid Membrane*). Ce procédé dérive directement de la technique de synthèse par microémulsion puisqu'il consiste en un système de type *w/o/w*. La formation des micelles est obtenue grâce à l'emploi de Span 83 (sorbitan sesquioleate) comme tensioactif. Un agent extracteur, du VA-10 (acide 2-méthyl-2-éthylheptanoïque), favorise le transfert des ions Y^{3+} et Eu^{3+} de la phase aqueuse extérieure, constituée de nitrates de terres rares et d'acétate de sodium, vers le cœur de micelle aqueux contenant l'acide oxalique. La précipitation qui en découle donne lieu à des précurseurs de type oxalates. Centrifugés, lavés et séchés, ils sont enfin calcinés de manière à éliminer les résidus d'organiques et à obtenir une poudre fine de $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ [2.30-2.33].

- Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale fait appel aux propriétés physiques et chimiques particulières de l'eau dans son domaine supercritique. Certaines de ses caractéristiques physico-chimiques peuvent être considérablement affectées sous de fortes pressions et températures. L'eau voit par exemple chuter de manière importante sa constante diélectrique ϵ . Dans des conditions normales de température et de pression, l'eau est polaire et sa constante diélectrique ϵ avoisine 80. En conditions supercritiques, ϵ peut diminuer jusqu'à des valeurs proches de 2. Les composés inorganiques, et notamment ioniques, ne sont alors plus solubles dans l'eau, alors que les molécules organiques le deviennent. Utilisant ce principe, des poudres fines de grande pureté, notamment d'alumine [2.34], ont pu être élaborées par synthèse hydrothermale. La taille et la morphologie des particules synthétisées peuvent être modifiées en ajustant pression et température. L'avantage de la synthèse hydrothermale est de permettre l'élaboration directe de poudres d'oxydes, contrairement à d'autres méthodes chimiques où la calcination du précurseur synthétisé est nécessaire. Néanmoins, ce mode de synthèse requiert des conditions expérimentales (température et pression) pouvant parfois être un frein à une application industrielle.

- La voie sol-gel

Le principe du procédé sol-gel consiste à gélifier une suspension stable que l'on appelle *sol*, par extraction d'un solvant à température modérée ($<100^\circ\text{C}$). Les réactifs de départ sont généralement des alcoxydes métalliques. Hydrolysés, ils peuvent conduire selon les conditions opératoires à des entités polymériques comme des macromolécules (milieu acide) ou à de fines particules de précipités de morphologie sphérique (milieu basique) (figure 2.6). La terminologie *synthèse sol-gel* est souvent attribuée de manière abusive à la formation de ces précipités, l'élaboration d'un gel n'étant pas nécessairement la finalité de la procédure expérimentale. La bibliographie peut alors mentionner l'élaboration de poudres par voie sol-gel alors qu'il s'agit simplement de poudres issues de la calcination d'un sol séché. Des poudres de YAG, de Sc_2O_3 et de Y_2O_3 dopées ou non par des ions luminescents ont été synthétisées par voie sol-gel [2.35-2.37]. Bien que cette technique permette l'élaboration de matériaux purs et homogènes, elle reste néanmoins souvent onéreuse et exige parfois l'utilisation de solvants toxiques.

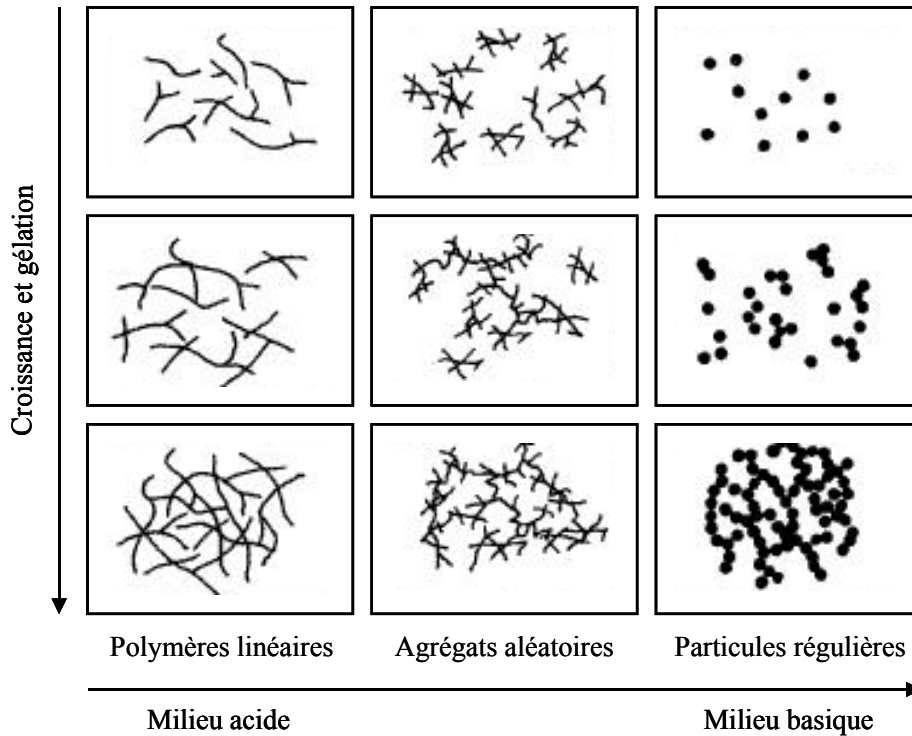


Figure 2.6 : possibilités du procédé sol-gel [2.38]

- La précipitation en milieu aqueux

La précipitation consiste à modifier progressivement les conditions physico-chimiques locales (pH, potentiel redox...) d'une solution de sels solubles de manière à former une phase solide. On recense plusieurs types de précipitation :

- La précipitation *directe* consiste en l'ajout d'un agent précipitant à une solution mère de sels métalliques solubles
- La précipitation *inverse* se base sur l'ajout d'une solution mère de sels métalliques solubles à une solution précipitante
- La précipitation *homogène* fait appel à la thermohydrolyse d'une base retard telle que l'urée $(NH_2)_2CO$ (Eq. 2.3) :



La précipitation se présente comme une technique particulièrement adaptée à l'élaboration de poudres réactives, pures et homogènes pouvant servir à la fabrication de céramiques transparentes à effet laser [2.39-2.48]. Laissant à l'expérimentateur le choix de nombreux paramètres tels que la nature des réactifs de départ, leur concentration, la température de synthèse... la technique de précipitation offre des possibilités considérables, notamment en ce qui concerne les caractéristiques morphologiques et physico-chimiques des précurseurs synthétisés.

Les réactifs de départ utilisés pour la préparation des solutions mères sont généralement des sels métalliques de type chlorure ou nitrate. Les agents précipitants sont le plus souvent l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), l'hydrogénocarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) ou l'hexaméthylène tétramine ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$). Au cours de la précipitation, des ions sulfates sont parfois utilisés pour limiter l'agglomération des poudres et augmenter leur aptitude au frittage [2.49]. A l'issue de la précipitation, les précurseurs synthétisés sont généralement des hydroxydes ou des carbonates, plus rarement des sulfates ou des oxalates. Il est alors nécessaire de leur faire subir un traitement thermique de manière à les décomposer en oxydes. Après calcination, les poudres dérivées de carbonates sont souvent moins agglomérées et présentent une meilleure aptitude au frittage [2.50].

Note : une procédure expérimentale de précipitation à l'urée a été utilisée par Yanagitani pour la synthèse de poudre de YAG en vue d'élaborer une céramique transparente. Etendue à d'autres oxydes de terres rares (Y_2O_3 , Lu_2O_3 , Sc_2O_3 ...) [2.51-2.55], elle a été brevetée en 1999 par la société Konoshima. Pour des raisons de toxicité induite par le recours à l'urée, un procédé alternatif a été proposé en 2002 [2.56]

Certaines méthodes de préparation par voie chimique ouvrent l'accès à l'obtention de poudres à la fois pures, réactives et homogènes. Contrairement à la voie « traditionnelle » de préparation de poudres qui peut induire des hétérogénéités locales de composition et des contaminations, une voie de synthèse chimique facilite l'obtention de poudres de grande pureté et l'incorporation homogène d'un dopant. A plusieurs reprises, ce type de synthèse a été envisagé pour élaborer des poudres pour scintillateurs ou céramiques transparentes, leurs caractéristiques (granulométrie, morphologie...) pouvant être ajustées en optimisant certains paramètres expérimentaux (nature et concentration des réactifs, température et pression, pH...).

Parmi les méthodes de synthèse répertoriées ci-dessus, la précipitation de sels inorganiques en milieu aqueux se présente probablement comme une voie relativement simple et peu onéreuse à mettre en œuvre. En effet, elle ne nécessite ni équipements lourds, ni réactifs organiques polluants ou toxiques. De plus, elle peut être exploitée à l'échelle industrielle. De ce fait, nous avons choisi de préparer des poudres de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ en ayant recours à la synthèse de précurseurs par précipitation directe ou inverse en milieu aqueux. Le chapitre 3 présentera les investigations menées dans le cadre de cette thèse, relatives à la coprécipitation des précurseurs puis à leur décomposition thermique, de manière à obtenir des poudres de $\text{Yb}(1\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ aux caractéristiques optimisées. Ces poudres seront ensuite mises en forme par pressage avant d'être densifiées au cours d'une étape de frittage.

Mise en forme et frittage de céramiques de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$

Cette dernière partie expose les raisons qui nous ont conduit à préférer le pressage à sec pour la mise en forme des compacts granulaires, ainsi que le frittage sous vide pour leur densification ultérieure.

Mise en forme par pressage à sec

Pour l'application visée, l'étape de mise en forme doit conduire à l'élaboration de matériaux ayant une densité en cru suffisante. En effet, plus la densité à l'issue de la mise en forme sera élevée, moins le retrait au cours du frittage sera important. Il en résultera une meilleure maîtrise et reproductibilité du procédé. Parallèlement, les matériaux mis en forme ne doivent présenter ni hétérogénéité ni défaut qui ne puissent être éliminés au cours du frittage.

L'obtention d'une densité en cru élevée et homogène au sein du matériau peut être favorisée par les caractéristiques de la poudre de départ (morphologie uniforme, faible état d'agglomération des particules...). Cependant, elle dépend aussi de la technique de mise en forme employée. Pour préparer des matériaux céramiques crus, il est possible de recourir à une mise en forme :

- Par voie sèche (pressage uniaxial, pressage isostatique à froid...)
- Par voie humide (coulage de barbotine en moule poreux, filtre pressage...)

Les techniques de mise en forme par voie humide conduisent généralement à des densités en cru plus élevées que celles par voie sèche. Néanmoins, l'ensemble de ces techniques requiert la mise au point d'une barbotine. Cette étape, généralement délicate, demande l'utilisation de dispersants et de liants, souvent organiques, qu'il faudra nécessairement éliminer avant frittage par pyrolyse au cours d'une étape de déliantage. Le recours à une mise en forme par voie humide induit alors l'optimisation de trois étapes supplémentaires par rapport à une technique par voie sèche, à savoir (i) la formulation de la barbotine (ii) le séchage puis (iii) le déliantage des pièces crues.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons préféré recourir à une technique de mise en forme par voie sèche, afin de pouvoir rapidement élaborer des matériaux crus de géométrie simple et d'étudier de manière plus approfondie leur frittage. La première partie du chapitre 4 présentera les investigations menées dans le but d'élaborer des matériaux crus de densité suffisante et homogène par pressage à sec.

Frittage sous vide

Comme nous l'avons illustré dans le chapitre 1, une condition nécessaire pour l'obtention d'une céramique transparente est que sa densité soit très proche de la densité théorique. Pour atteindre la densification totale des matériaux, il sera indispensable de recourir à des températures de frittage très élevées. En effet, le point de fusion du sesquioxyde de scandium étant supérieur à 2400°C, il sera difficile d'envisager un frittage conventionnel sans travailler initialement sur la réactivité des poudres ou utiliser un ajout de frittage. Ceci justifie l'attention particulière que nous avons portée sur le mode de préparation des poudres de départ. D'un point de vue pratique, seuls des fours fonctionnant sous vide ou sous atmosphère d'hydrogène humide permettent d'envisager un frittage conventionnel à des températures supérieures ou égales à 1800°C. Se pose alors la question de l'atmosphère de frittage la plus favorable à l'obtention de céramiques transparentes.

La nature de l'atmosphère conditionne l'évolution de la porosité en fin de frittage. En effet, lors de la fermeture de la porosité, des gaz de composition identique à celle de l'atmosphère de frittage sont emprisonnés au sein du matériau. La densification ne peut se poursuivre que si les gaz occlus sont solubles dans la matrice et peuvent diffuser jusqu'à la surface de l'échantillon. Dans le cas contraire, l'augmentation progressive de la pression au sein des pores finira par compenser la force motrice de frittage, empêchant ainsi d'atteindre la densification totale. Pour des céramiques de type oxyde, l'élimination complète de la porosité peut s'obtenir :

- Sous vide (peu ou pas de gaz occlus)
- Sous atmosphère d'oxygène (l'oxygène pouvant diffuser dans l'oxyde)
- Sous atmosphère d'hydrogène (l'hydrogène étant susceptible de migrer rapidement au sein du solide)

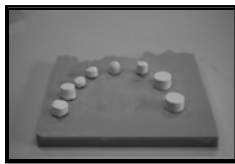
L'examen général des procédés ayant conduit à l'élaboration de céramiques transparentes ([tableau 1.1](#)) confirme l'influence favorable d'un frittage sous vide et sous atmosphère d'hydrogène.

Partant du postulat qu'un frittage sous vide pouvait conduire à des densités après frittage plus importantes, nous avons choisi de recourir à cette technique de frittage conventionnel pour la mise en œuvre des matériaux. La troisième partie du chapitre 4 exposera les principaux résultats relatifs au frittage sous vide de céramiques de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$.

Note : un frittage assisté pourrait également permettre de diminuer la température nécessaire à la densification totale. Cependant, les techniques de frittage sous charge (Hot Pressing) ou pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing) restant coûteuses et lourdes à mettre en œuvre, nous avons préféré l'alternative d'un frittage conventionnel

Conclusion

Le schéma ci-dessous résume les solutions retenues, ainsi que les paramètres importants à considérer, en vue de l'élaboration de céramiques transparentes de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$. Le chapitre 3 présentera les expérimentations menées dans le cadre de la préparation des poudres avant que celles relatives à la mise en forme et au frittage ne soient exposées dans le chapitre 4.



1

Synthèse de poudres de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$ par « chimie douce »

⇒ Synthèse de précurseurs par coprécipitation en milieu aqueux puis calcination des précurseurs

⇒ Paramètres importants : taille, morphologie, état d'agglomération des particules, répartition du dopant, degré de pureté

2

Mise en forme

⇒ Pressage à sec

⇒ Paramètres importants : densité en cru, homogénéité

3

Frittage de céramiques de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$

⇒ Frittage sous vide

⇒ Paramètres importants : densité après frittage, microstructure (taille de grains, porosité résiduelle, phase secondaire, répartition du dopant)

Chapitre 3

Elaboration de poudres de Yb:Sc₂O₃

Introduction	49
Synthèse de précurseurs par coprécipitation en voie aqueuse.....	50
Mode opératoire et conditions de synthèse	50
Caractérisations des précurseurs	52
- Caractérisations physico-chimiques.....	52
- Caractérisations structurales.....	54
- Caractérisations microstructurales	54
Caractéristiques des précurseurs	55
- Caractéristiques physico-chimiques.....	55
- Caractéristiques structurales.....	56
- Caractéristiques microstructurales	57
- Cas particulier du précurseur R3-RS-25C.....	62
Discussion	63
- Hydrolyse des cations Sc^{3+} et Yb^{3+} et formation de complexes hydroxylés.....	63
- Condensation des complexes hydroxylés à base de Sc^{3+} et Yb^{3+}	64
- Formation de sels basiques à base de Sc^{3+} et Yb^{3+} par complexation.....	66
Décomposition thermique des précurseurs.....	72
Analyses thermiques	72
Dégagements gazeux associés aux phénomènes thermiques	74
- Identification des dégagements gazeux par spectrométrie de masse	74
- Suivi et quantification des émissions en CO_2 et en H_2O par analyse $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	75
Evolution structurale des précurseurs en température.....	76
Discussion	77
Obtention de poudres de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$.....	78
Procédure de traitement thermique	78
Caractéristiques des poudres de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$	78
- Caractéristiques structurales et microstructurales	78
- Degré de pureté et homogénéité chimique des poudres.....	81
Conclusion.....	82

Introduction

Ce troisième chapitre est consacré à la présentation des principaux résultats expérimentaux relatifs à l'élaboration des poudres de Yb:Sc₂O₃.

Pour rappeler brièvement les objectifs de cette étape, nous cherchons à élaborer des poudres de Yb:Sc₂O₃ qui soient à la fois réactives, pures et homogènes. Une bonne réactivité des poudres est recherchée de manière à favoriser un frittage à des températures compatibles avec une application industrielle (inférieures ou égales à 1800°C). Quant à la pureté et l'homogénéité chimique des poudres, elles sont indispensables dans le cadre d'une application dans le domaine de l'optique, notamment laser. Dans ce but, nous avons choisi de préparer des poudres de Yb:Sc₂O₃ par décomposition thermique de précurseurs synthétisés par coprécipitation en voie aqueuse.

La première partie de ce chapitre présente le mode opératoire utilisé, ainsi que les caractéristiques des précipités obtenus selon les conditions de synthèse employées. La deuxième partie expose les résultats issus de l'étude de la décomposition thermique des différents précurseurs synthétisés. Cette étude a été menée dans le but de préciser la température de calcination la plus adaptée à l'obtention de poudres de Yb:Sc₂O₃. Des discussions sont respectivement proposées en fin de première et de deuxième partie, autour des mécanismes susceptibles d'être engagés dans le processus de précipitation et dans celui de décomposition thermique des précurseurs. La dernière partie illustre les caractéristiques des différentes poudres de Yb:Sc₂O₃ obtenues.

Synthèse de précurseurs par coprécipitation en voie aqueuse

Des précurseurs à base de scandium et d'ytterbium ont été préparés par coprécipitation en voie aqueuse. Cette partie présente le mode opératoire employé et les caractéristiques des précurseurs obtenus selon les conditions de synthèse utilisées. Les différents mécanismes susceptibles d'être engagés dans le processus de précipitation des précurseurs sont discutés par la suite.

Mode opératoire et conditions de synthèse

Au vu de la bibliographie, la coprécipitation en voie aqueuse apparaît comme une méthode de choix pour la synthèse de précurseurs destinés à l'élaboration de céramiques transparentes. En effet, de nombreux travaux ont été consacrés à la préparation de poudres de YAG [3.01-3.08], de Y_2O_3 [3.09-3.16] et de Sc_2O_3 [3.17-3.20] par décomposition thermique de précurseurs précipités ou coprécipités, en vue d'une application optique. Certains de ces travaux mentionnent l'obtention de matériaux translucides ou transparents [3.03, 3.07, 3.08, 3.12-3.16, 3.18, 3.20]. Une grande part des investigations porte sur la recherche des conditions de synthèse les plus favorables à l'obtention de poudres fines, pures et désagglomérées. Les principaux paramètres étudiés sont :

- La nature des réactifs :

Le choix des sels de terres rares et de l'agent précipitant utilisés pour la synthèse conditionne la nature des précurseurs. Des hydroxydes, des sulfates ou des carbonates peuvent être préparés à partir de sels de nitrates, de chlorures ou de sulfates, et d'agents précipitants comme l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), l'hydrogénocarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) ou encore l'hexaméthylène tétramine ($(CH_2)_6N_4$). Les hydroxydes, difficiles à laver, conduisent généralement à des poudres relativement agglomérées après séchage [3.03, 3.17]. Les sulfates nécessitent des températures de calcination élevées ($>1000^\circ C$) [3.20]. En revanche, les carbonates conduisent le plus souvent à des poudres pures, relativement peu agglomérées après traitement thermique [3.03, 3.04, 3.17].

Note : l'ajout de sulfate d'ammonium [3.07, 3.13-3.16] lors de la synthèse ainsi que le développement de techniques particulières de séchage [3.11] ont été envisagés pour limiter l'agglomération des précurseurs de type hydroxyde

- Le mode de précipitation :

La précipitation directe (*Normal Striking*) et la précipitation inverse (*Reverse Striking*) sont les deux modes de précipitation principalement employés [3.06, 3.10, 3.11, 3.13].

Note : pour rappel, la précipitation directe consiste à ajouter l'agent précipitant à la solution de sels de terres rares, et la précipitation inverse revient à effectuer le contraire (se reporter au chapitre 2, page 41)

- La température de synthèse :
Des synthèses à température inférieure, égale ou supérieure à la température ambiante ont été essayées [3.15-3.17].
- Le pH de précipitation :
Il peut être ajusté par une base (comme NaOH) ou en utilisant les réactifs de départ selon différents ratios molaires [3.11, 3.13].

Compte tenu de ces observations, nous avons choisi de synthétiser des carbonates et de rechercher les conditions optimales de synthèse en examinant l'influence du mode de précipitation, de la température de synthèse et du ratio molaire R sur les caractéristiques des précurseurs. Pour précipiter des carbonates, une solution mère à 0,1 M en Sc^{3+} et 0,01 M en Yb^{3+} (pH de l'ordre de 3) et une solution précipitante à 1,0 M (pH autour de 8,5) ont été préparées d'une part à partir de sels de nitrates de scandium et d'ytterbium, et d'autre part à partir d'hydrogénocarbonate d'ammonium (noté AHC). Des réactifs de grande pureté (99,9 à 99,999%) et de l'eau ultrapure (résistivité $\rho \# 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) ont été utilisés pour ces préparations.

Note : les matières premières $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99,999%), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99,999%) et NH_4HCO_3 (99,9%) ont respectivement été fournies par *Metall Rare Earth Limited*, *Strem Chemicals* et *VWR Prolabo*

Différentes synthèses ont été réalisées :

- Par précipitation directe (notée NS) et précipitation inverse (notée RS)
- A température ambiante (notée 25C) et à une température régulée à 40°C (notée 40C)
Note : au delà de 60°C, l'hydrogénocarbonate d'ammonium se décompose en libérant CO_2 et NH_3
- Avec un ratio molaire R ($R=\text{AHC}/\text{Sc}^{3+}$) égal à 3, 4 ou 5 (notées R3, R4 et R5)
Note : avec les réactifs utilisés, la réaction de précipitation est stoechiométrique pour R3

⇒ Par souci de clarté, une nomenclature rappelant le ratio molaire R (R3, R4 ou R5), le mode de précipitation (NS ou RS) et la température de synthèse (25C ou 40C) employés, sera adoptée. La nomenclature R3-NS-25C sera par exemple utilisée pour évoquer le précurseur synthétisé à température ambiante, en mode direct avec un ratio molaire R3.

Le mode opératoire et le montage expérimental employés pour la synthèse des précurseurs par coprécipitation sont présentés sur la [figure 3.1](#). Les synthèses sont réalisées sous agitation mécanique modérée (300 trs/min). L'agitation est poursuivie pendant trois heures de manière à homogénéiser la suspension. Le précurseur précipité est ensuite séparé par centrifugation. Il est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau déminéralisée afin d'éliminer tous les sous-produits de réaction (NH_4^+ , NO_3^- ...). Le précurseur est finalement séché dans une étuve (60°C).

Note : du matériel de laboratoire en nalgène ou en téflon a été utilisé dans la mesure du possible, de manière à éviter tout risque de contamination des produits synthétisés par lixiviation de la verrerie de laboratoire

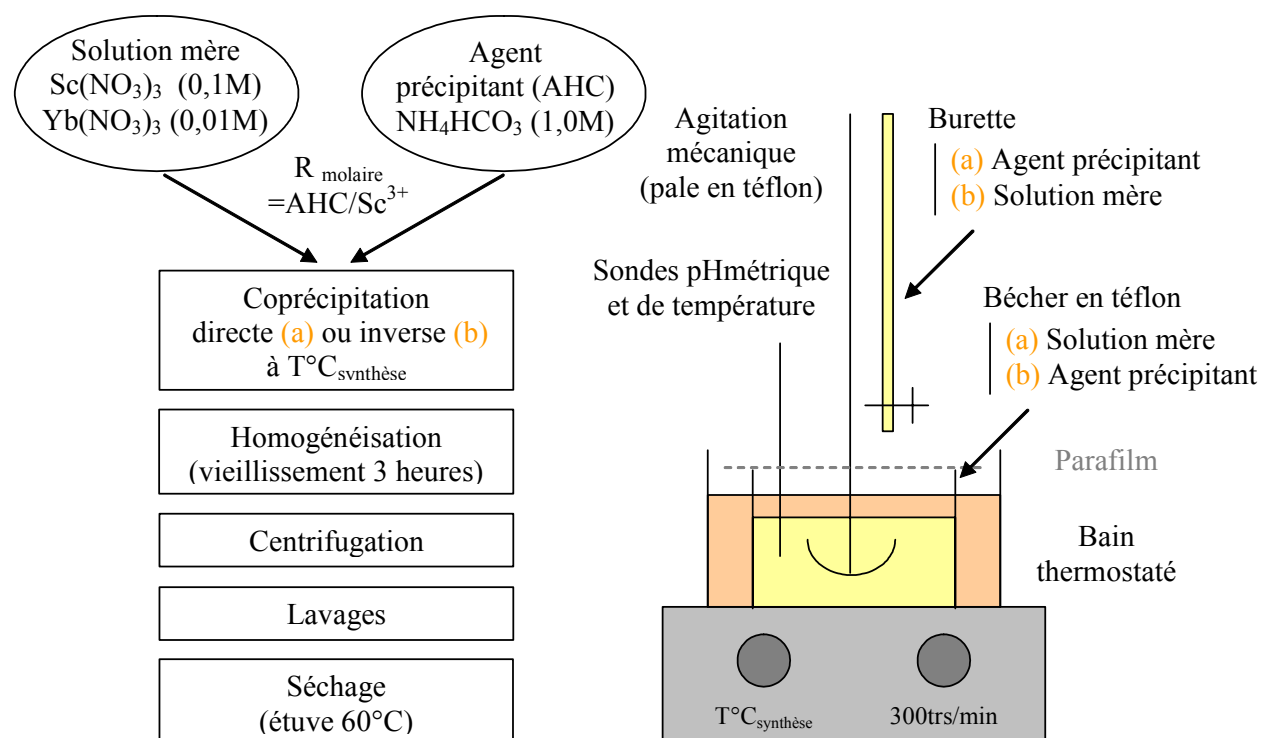


Figure 3.1 : mode opératoire et montage expérimental employés pour la synthèse des précurseurs par coprécipitation en voie aqueuse

Caractérisations des précurseurs

Des caractérisations physico-chimiques, structurales et microstructurales ont été menées de manière à observer l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des précurseurs.

- Caractérisations physico-chimiques

Analyses chimiques élémentaires

Des analyses chimiques élémentaires ont été réalisées afin de déterminer la composition chimique des précurseurs et évaluer leur degré de pureté :

- Le dosage des principaux éléments est réalisé par spectrométrie de masse et spectrométrie d'émission atomique à source plasma à couplage inductif (ICP-MS *Thermoelectron Serie X7* et ICP-AES *Horiba Jovin Yvon Modèle Activa*). Ces techniques d'analyse permettent la détection et le dosage simultanés de près de 70 éléments de la classification périodique. Si la limite de détection et la précision dépendent de la nature et de la concentration de l'élément dosé, les teneurs limites détectables sont généralement de l'ordre de quelques ppm (pour les éléments de numéro atomique $Z > 14$) à quelques dizaines de ppm (pour les éléments plus légers), avec une incertitude relative de 5%. Pour ce type d'analyse, 40 à 60 mg de poudre sont mis en solution dans 10 mL d'acide nitrique concentré, suite à un chauffage micro-ondes de 10 minutes à 150°C .

Note : une attention particulière a été portée à la préparation des échantillons de manière à assurer une bonne représentativité de l'échantillon analysé, une mise en solution complète, ainsi que l'absence de contamination ou de perte sous forme d'éléments volatils au cours de l'analyse

- Nous avons eu recours à des méthodes de combustion solide (analyses « gaz ») pour évaluer les teneurs en éléments hydrogène, oxygène, azote et carbone. Le principe de ces analyses est basé sur la combinaison des éléments C, H, O et N avec le gaz ou le creuset d'analyse, lors du chauffage de l'échantillon. Les éléments sont détectés sous forme de gaz de type H_2 , CO , CO_2 et N_2 et leurs teneurs sont évaluées avec une incertitude relative de 10%. Pour ce type d'analyse, la quantité d'échantillon doit être ajustée au type d'appareillage de manière à gagner en sensibilité. Elle est généralement de l'ordre de la dizaine de mg.
- Dans certains cas, la teneur en constituants mineurs ou à l'état de traces, comme l'élément silicium, a été confirmée par spectrométrie de fluorescence X (FX, *Bruker AXS S4 Pioneer*) et spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS, *VG 9000*) avec une incertitude relative de 5%. Pour les analyses par FX, les échantillons ne nécessitent pas de préparation particulière. Ils sont simplement placés sur un film support en polycarbonate. En revanche, ils nécessitent d'être pressés dans une matrice d'argent de très grande pureté pour les analyses par GDMS.

Note : le lecteur pourra se reporter à la bibliographie [3.21-3.26] pour plus de précision quant au principe des techniques ICP-MS, ICP-AES, FX, GDMS, ainsi qu'à l'annexe 1 pour celui des analyses « gaz » Carbone-Soufre, Oxygène-Azote et Hydrogène

Mesure de la densité apparente

La densité apparente des précurseurs est mesurée par pycnométrie à hélium (pycnomètre *Micromeritics Accupyc 1330*). Cette analyse permet la détermination de la densité et du volume réel d'un échantillon de masse connue, par mesure d'une variation de pression d'hélium dans un volume calibré. La densité apparente d_{pycno} des poudres est évaluée à partir de trois séries de dix mesures successives, avec une incertitude relative de 0,1%.

Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique des précurseurs est mesurée à l'aide d'un analyseur *Micromeritics ASAP 2010*. Elle est déterminée en employant la méthode dite *BET* (méthode de *Brunauer, Emmett et Teller*). Cette méthode est basée sur la mesure de la quantité d'azote nécessaire au recouvrement de la surface des poudres par une monocouche de molécules de N_2 . L'analyse consiste à mesurer, à une température donnée et dans un certain domaine de pression relative P/P_0 (P_0 est la pression de vapeur saturante et P la pression d'équilibre du gaz), le volume V d'azote adsorbé à la surface d'une poudre de masse connue. Le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption obtenu ($V=f(P/P_0)$) permet de déterminer la surface spécifique S_{BET} du matériau. Pour ces mesures, les échantillons sont préalablement dégazés à 150°C sous vide secondaire. La surface spécifique est évaluée à partir de 8 points de mesure du domaine linéaire d'adsorption, avec une incertitude relative de 5%.

En supposant les particules sphériques et de taille identique, un diamètre moyen de particule noté d_{BET} (en nm) peut être évalué à partir des valeurs de surface spécifique S_{BET} (en m^2/g) et de densité apparente d_{pycno} selon l'équation Eq. 3.1 :

$$d_{BET} = \frac{6 \times 10^3}{d_{pycno} \times S_{BET}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Analyses granulométriques

Des analyses par granulométrie laser sont réalisées sur des prélèvements de suspension à 1 et 3 heures d'homogénéisation, de manière à observer une éventuelle évolution granulométrique des précipités au cours de leur vieillissement en solution. La répartition granulométrique est estimée sur la plage 10 nm - 1000 μm , à l'aide d'un granulomètre laser *Cilas Alcatel HR 850*. Le principe de la mesure fait appel aux phénomènes de diffusion d'un rayonnement laser par les particules en suspension.

Note : le lecteur pourra se reporter à la bibliographie pour plus de précision quant au principe des mesures de surface spécifique par la méthode dite *BET*, de densité par pycnométrie à hélium et de distribution granulométrique par granulométrie laser [3.27]

- Caractérisations structurales

Une analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) est effectuée sur les précurseurs afin de préciser la nature des phases cristallisées en présence. L'acquisition des diffractogrammes est faite à température ambiante sur un diffractomètre *Siemens D5000* en configuration θ - 2θ , avec la radiation $CoK\alpha_{1,2}$. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés sur le domaine angulaire 10-110° avec un pas de 0,016° et un temps de comptage de 0,5 seconde par pas.

- Caractérisations microstructurales

La morphologie des précurseurs est étudiée par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un microscope équipé d'un canon à émission de champ (MEB-FEG) (*Zeiss DSM 982* équipé d'une colonne *Gemini*). Les observations sont conduites sur les échantillons après métallisation à l'or.

Caractéristiques des précurseurs

Les caractéristiques physico-chimiques, structurales et microstructurales de l'ensemble des précurseurs synthétisés sont présentées dans cette partie. La vision globale de ces résultats mettra en évidence l'influence des différents paramètres de synthèse sur les propriétés des précurseurs.

- Caractéristiques physico-chimiques

Les compositions chimiques des précurseurs, déterminées à partir des différentes analyses chimiques élémentaires, sont portées dans le [tableau 3.1](#). Elles sont mises en regard de la valeur de pH relevée à l'issue de la précipitation.

Précurseur	pH de fin de précipitation	Composition chimique (dopage à 1% at. en ytterbium)
R3-NS-25C	3,76	Sc (NH ₄) _{0,00} (CO ₃) _{0,62} (OH) _{1,76} · 1,10H ₂ O
R4-NS-25C	6,12	Sc (NH ₄) _{0,78} (CO ₃) _{1,75} (OH) _{0,28} · 1,41H ₂ O
R5-NS-25C	6,92	Sc (NH ₄) _{0,87} (CO ₃) _{1,85} (OH) _{0,17} · 1,48H ₂ O
R3-NS-40C	3,88	Sc (NH ₄) _{0,07} (CO ₃) _{0,61} (OH) _{1,85} · 0,67H ₂ O
R4-NS-40C	6,35	Sc (NH ₄) _{0,79} (CO ₃) _{1,74} (OH) _{0,31} · 1,20H ₂ O
R5-NS-40C	7,11	Sc (NH ₄) _{0,86} (CO ₃) _{1,87} (OH) _{0,15} · 1,26H ₂ O
R3-RS-25C	4,02	Sc (NH ₄) _{0,46} (CO ₃) _{1,31} (OH) _{0,83} · 1,23H ₂ O
R4-RS-25C	6,09	Sc (NH ₄) _{0,83} (CO ₃) _{1,75} (OH) _{0,33} · 1,16H ₂ O
R5-RS-25C	6,83	Sc (NH ₄) _{0,83} (CO ₃) _{1,79} (OH) _{0,25} · 1,30H ₂ O
R3-RS-40C	3,91	Sc (NH ₄) _{0,00} (CO ₃) _{0,62} (OH) _{1,79} · 0,93H ₂ O
R4-RS-40C	6,28	Sc (NH ₄) _{0,89} (CO ₃) _{1,87} (OH) _{0,15} · 1,16H ₂ O
R5-RS-40C	7,02	Sc (NH ₄) _{0,90} (CO ₃) _{1,91} (OH) _{0,08} · 1,19H ₂ O

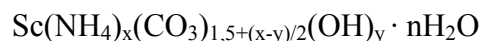
Tableau 3.1 : compositions chimiques des précurseurs précipités

Note 1 : un pH de précipitation de 3,5 a été déterminé par suivi pH-métrique

Note 2 : les caractéristiques particulières du précurseur **R3-RS-25C** feront l'objet d'une discussion ultérieure

Les données du [tableau 3.1](#) permettent de faire les observations suivantes :

- Les précipités, dopés à 1% at. en ytterbium, sont des carbonates de composition chimique générale :



avec x , y et n variant selon les conditions de synthèse

- La teneur en groupements (CO₃) augmente avec le ratio molaire tandis que celle en groupements (OH) diminue
- Les groupements (NH₄) sont absents des précurseurs R3

- Caractéristiques structurales

La **figure 3.2** illustre les résultats des analyses structurales. Elle ne présente que les diagrammes de diffraction des précurseurs synthétisés à 40°C, des diffractogrammes comparables ayant été enregistrés pour les précurseurs synthétisés à 25°C.

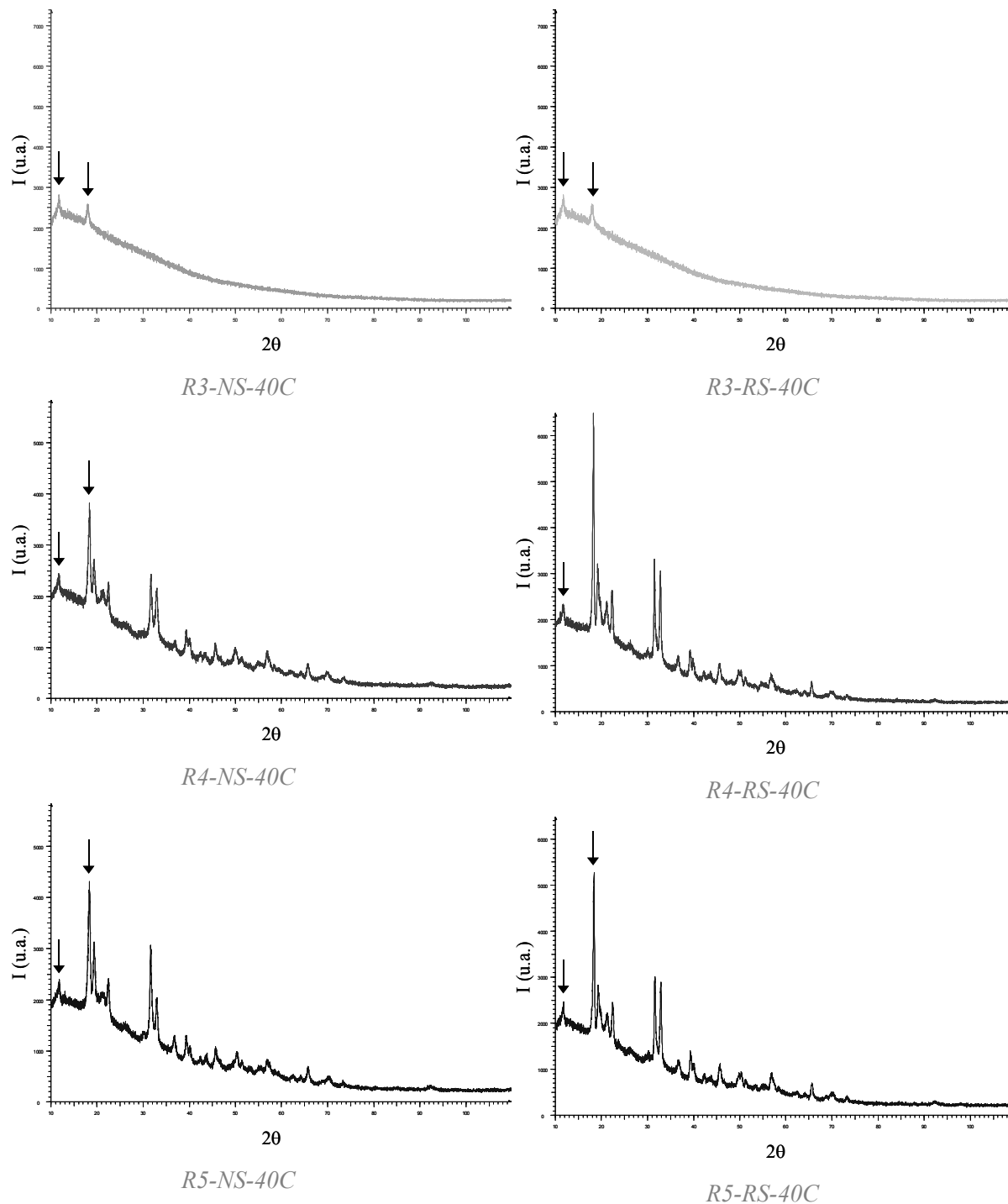


Figure 3.2 : diagrammes de diffraction des précurseurs synthétisés à 40°C

Note : sur la **figure 3.2**, les deux pics de diffraction indiqués par les flèches, situés respectivement à $11,6^\circ$ et $17,9^\circ$ (2θ) correspondent à un artefact du détecteur et ne proviennent pas des échantillons. Il en est de même pour le profil du fond continu, propre aux conditions d'analyse

Au vu de la [figure 3.2](#) :

- Les précurseurs R3 sont amorphes : aucune phase cristalline n'est détectée par diffraction des rayons X
- Les précurseurs R4 et R5 contiennent la ou les même phase(s) cristalline(s). Aucune fiche JCPDS ne permet d'indexer les diffractogrammes enregistrés. Cependant, les données issues de la bibliographie attestent que l'ensemble des pics de diffraction signe la présence d'un double carbonate cristallisé de type $\text{Sc}(\text{NH}_4)(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [312]

Note 1 : les différences de fond continu observées entre certains diffractogrammes des précurseurs R4 et R5 peuvent être expliquées par la présence d'une phase amorphe en des proportions variables selon les conditions de synthèse

Note 2 : dans le cas du précurseur R5-NS-40C, certaines raies de diffraction ne vérifient pas les rapports d'intensité observés sur les autres diffractogrammes. Cette observation peut traduire un désordre structural ou un phénomène d'orientation préférentielle des grains. Il n'est cependant pas possible de conclure à partir de ces seuls résultats

- Caractéristiques microstructurales

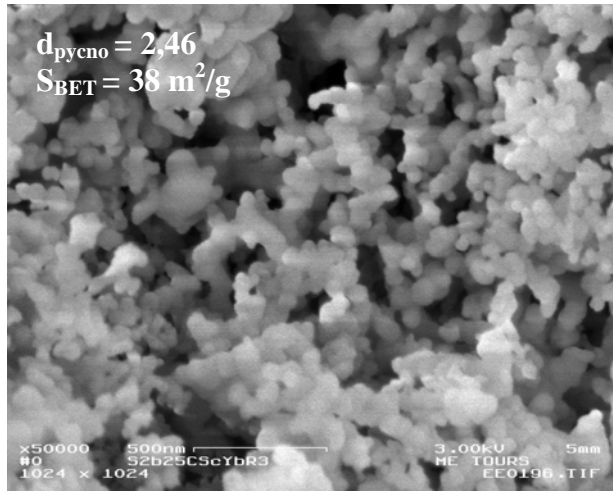
Les clichés de microscopie électronique à balayage présentés sur les [figures 3.3](#) et [3.4](#) témoignent de l'influence du ratio molaire et de la technique de précipitation sur la morphologie des précurseurs. Les valeurs de densité apparente d_{pycno} et de surface spécifique S_{BET} des précipités sont ajoutées aux micrographies de manière à compléter les informations microstructurales.

Observations relatives aux précurseurs R3

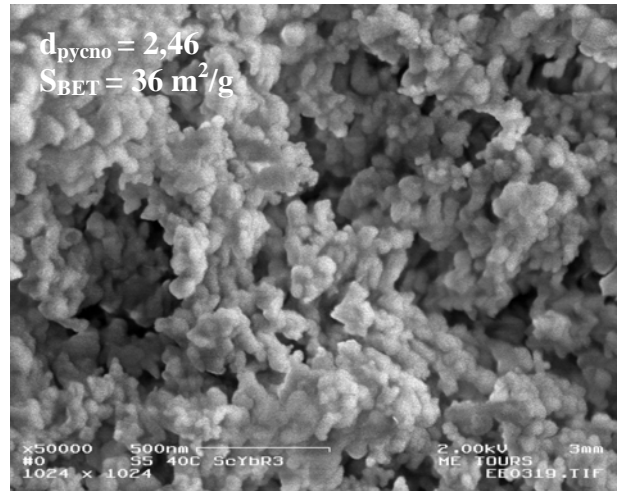
De manière générale, les précurseurs R3 sont constitués de particules relativement sphériques ([figures 3.3](#) et [3.4](#)). La taille moyenne des particules élémentaires, calculée selon l'[Eq. 3.1](#) à partir des valeurs de surface spécifique S_{BET} et de densité d_{pycno} mesurées, est représentative de particules dont la dimension caractéristique est de l'ordre de 65 nm en mode direct (NS) et de 25 nm en mode inverse (RS). Les clichés de microscopie indiquent une agglomération des particules fortement liées des précurseurs R3. Les analyses granulométriques réalisées sur les prélèvements de suspension après 1 et 3 heures d'homogénéisation, mettent en évidence l'agglomération des particules en objets microniques dès l'étape de synthèse ([figure 3.5](#)). Les distributions granulométriques sont très larges et s'étendent de 500 nm à 50 μm dès une heure de vieillissement.

Observations relatives aux précurseurs R4 et R5

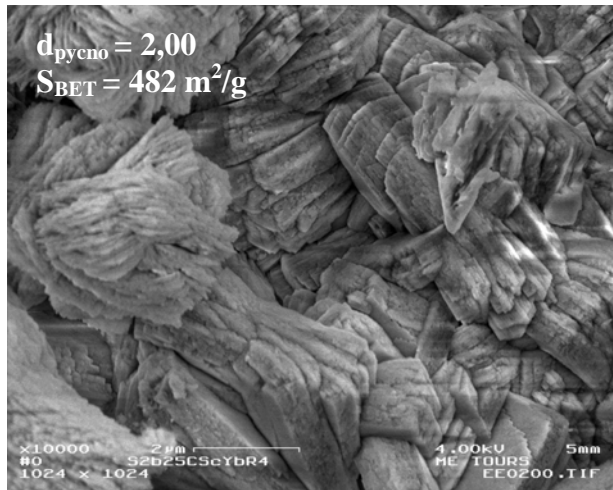
Les précurseurs R4 et R5 sont formés d'enchevêtrements de bâtonnets, de plaquettes ou de parallélépipèdes, dont les dimensions peuvent atteindre 1 à 2 μm ([figures 3.3](#) et [3.4](#)). L'estimation de la taille des particules élémentaires selon l'[Eq. 3.1](#) conduit cependant à une dimension caractéristique de 5 nm. Ces objets microniques sont donc constitués de particules extrêmement fines fortement liées. Comme pour les précurseurs R3, les analyses granulométriques des précurseurs R4 et R5 mettent en évidence la présence d'agglomérats microniques dès la première heure de vieillissement ([figure 3.6](#)). Les distributions granulométriques sont néanmoins plus resserrées que dans le cas des précurseurs R3. Les agglomérats font majoritairement 10 μm de diamètre moyen en mode direct (NS) et 30 μm en



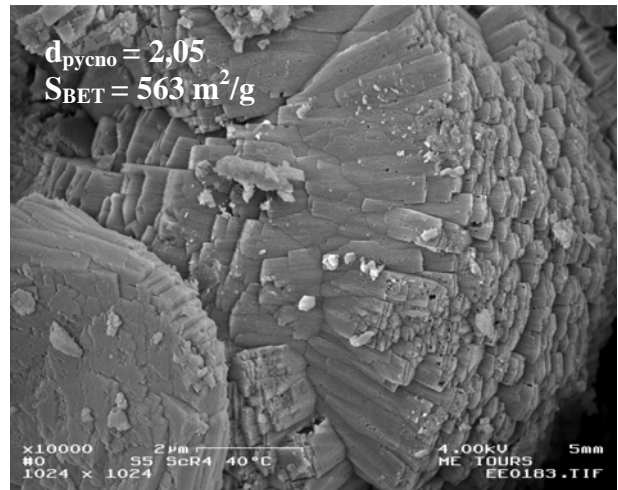
R3-NS-25C



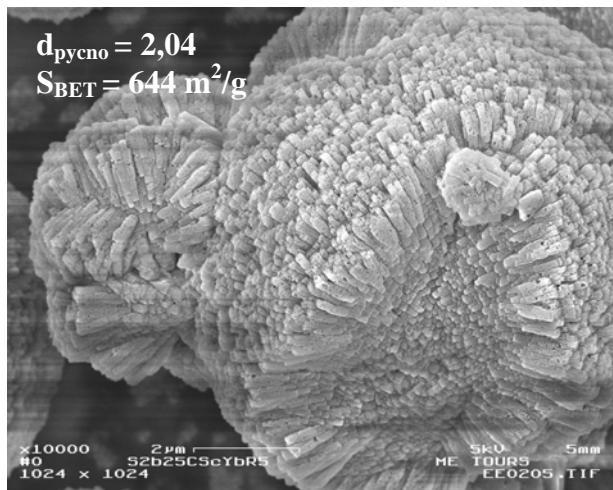
R3-NS-40C



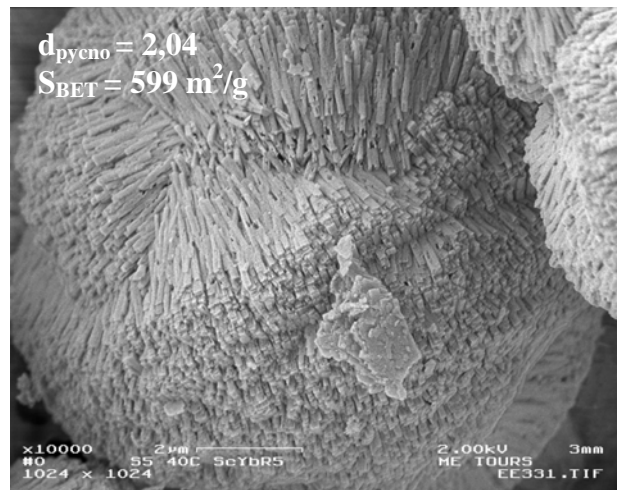
R4-NS-25C



R4-NS-40C

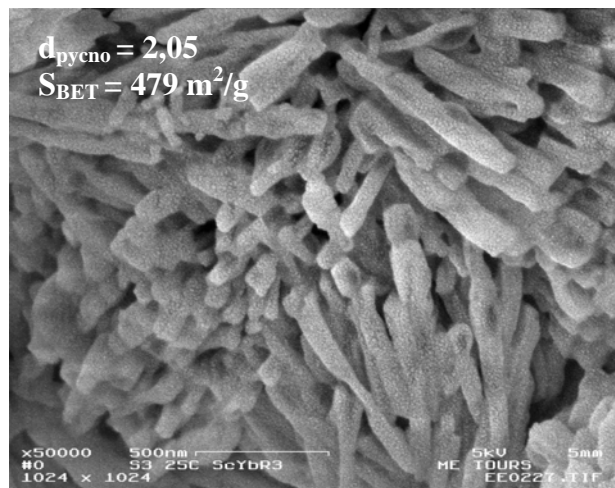


R5-NS-25C

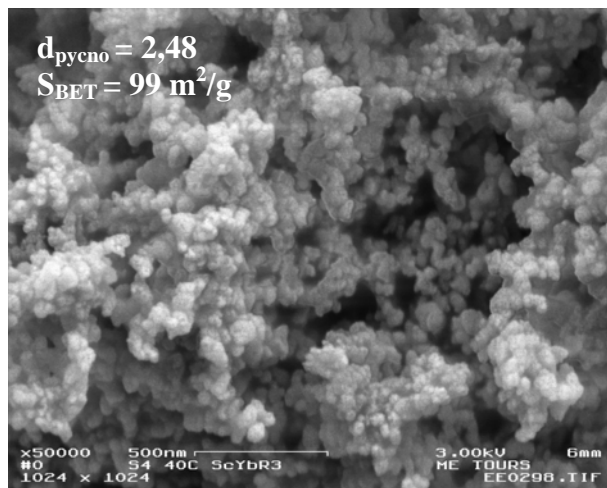


R5-NS-40C

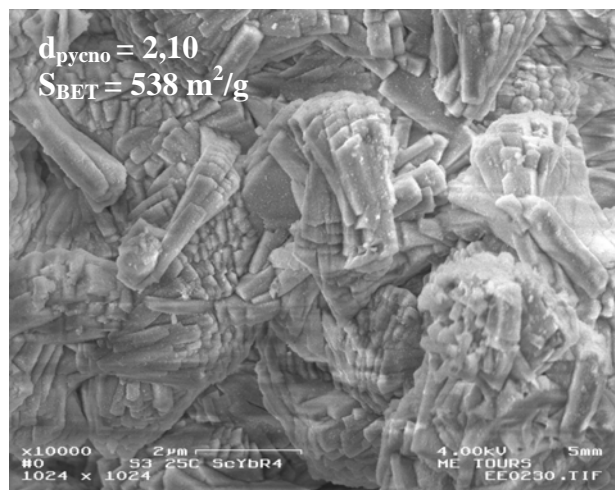
Figure 3.3 : clichés de microscopie électronique à balayage des précurseurs synthétisés par précipitation directe (NS)



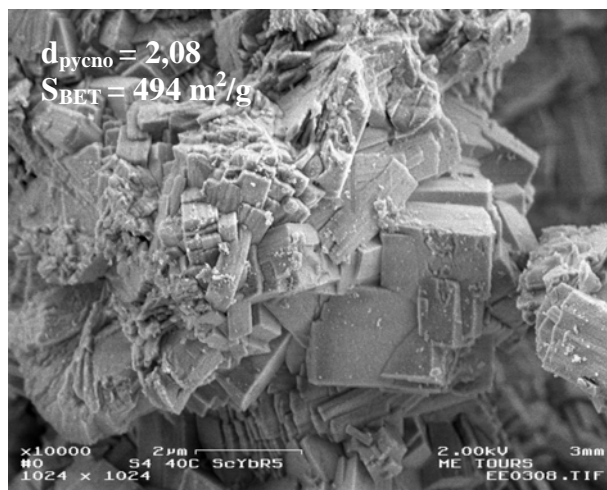
R3-RS-25C (cas particulier)



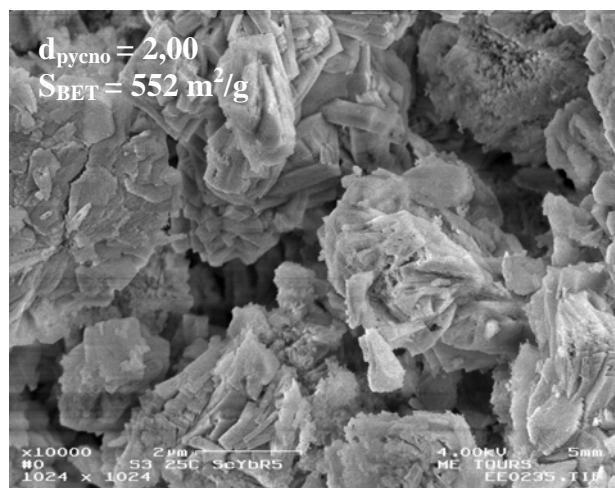
R3-RS-40C



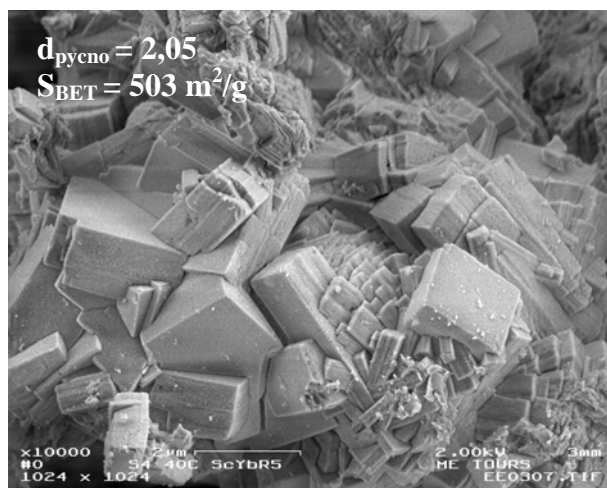
R4-RS-25C



R4-RS-40C



R5-RS-25C



R5-RS-40C

Figure 3.4 : clichés de microscopie électronique à balayage des précurseurs synthétisés par précipitation inverse (RS)

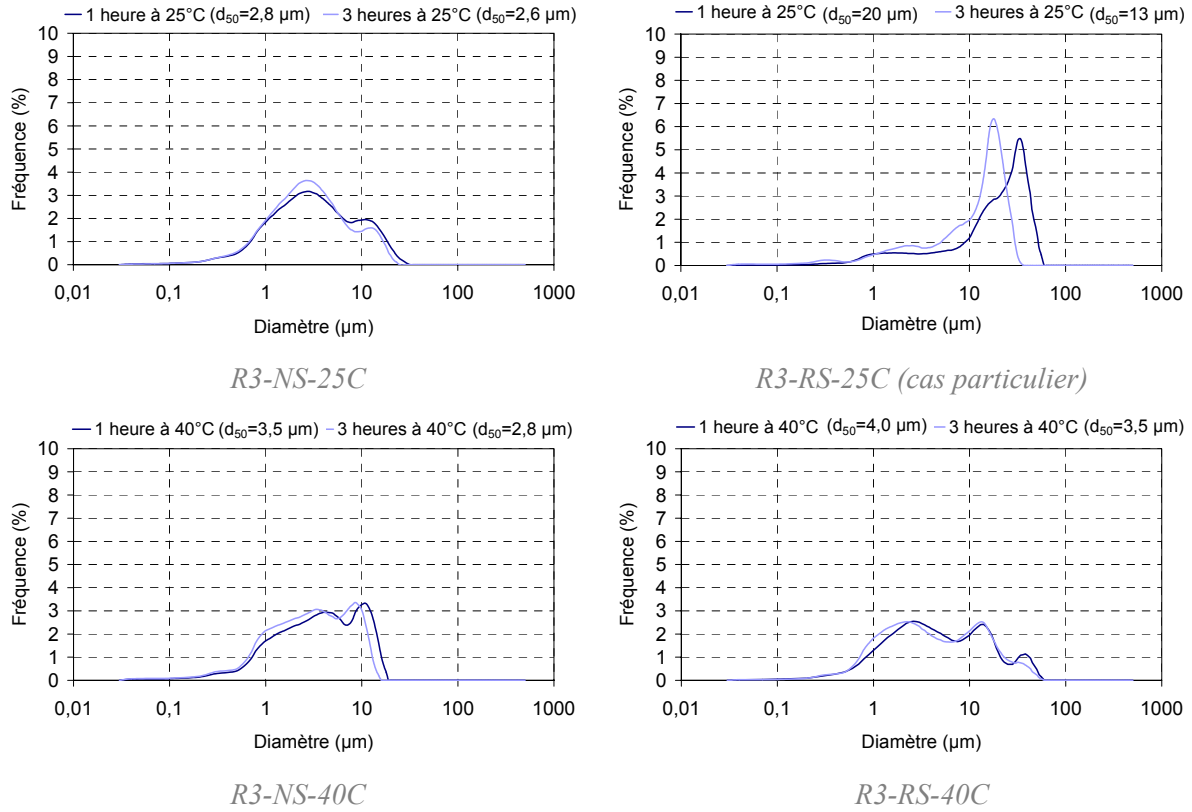


Figure 3.5 : distributions granulométriques des précurseurs R3

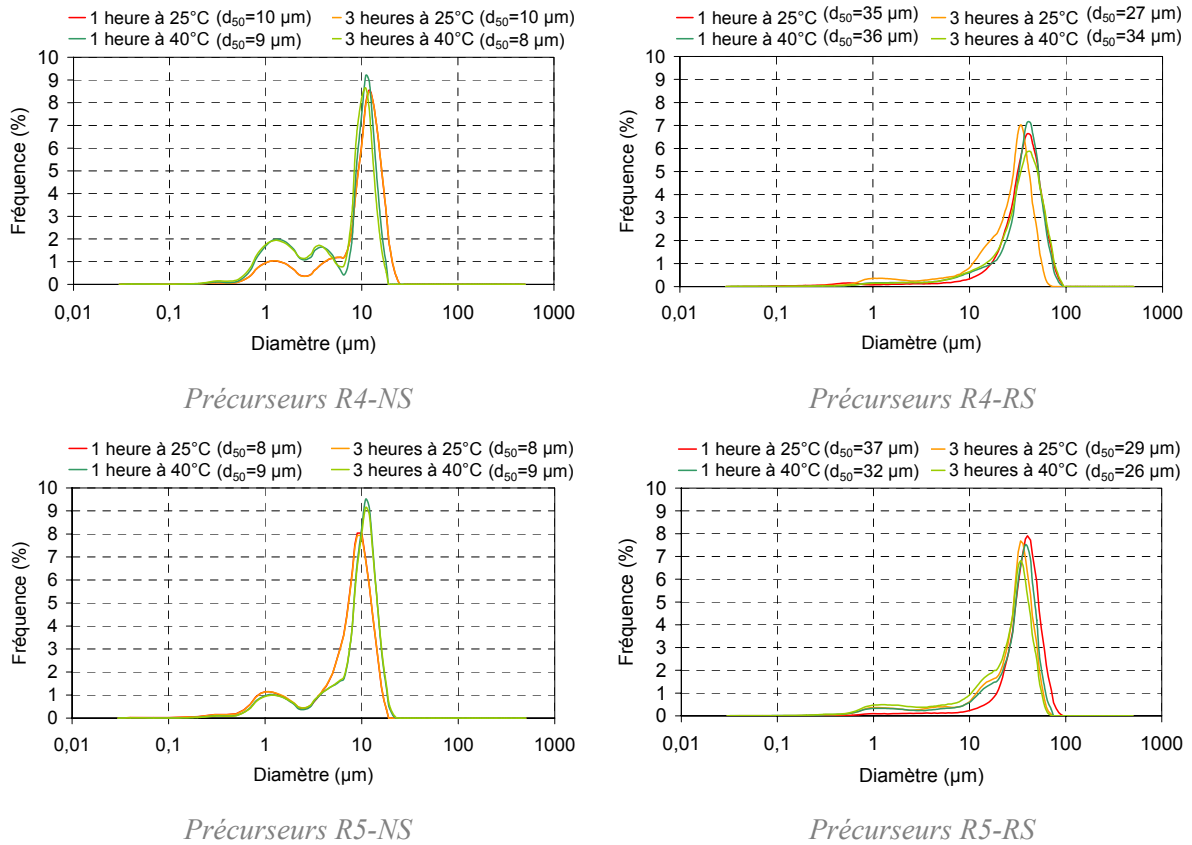


Figure 3.6 : distributions granulométriques des précurseurs R4 et R5

mode inverse (RS). L'observation des agglomérats par microscopie électronique à balayage révèle qu'ils consistent en un enchevêtrement des bâtonnets, des plaquettes,... relativement organisé en mode direct (arrangement de type « spirale ») et particulièrement désordonné en mode inverse (amas). La [figure 3.7](#) illustre ces deux types d'arrangement à partir des précurseurs R5-NS-40C et R5-RS-40C.

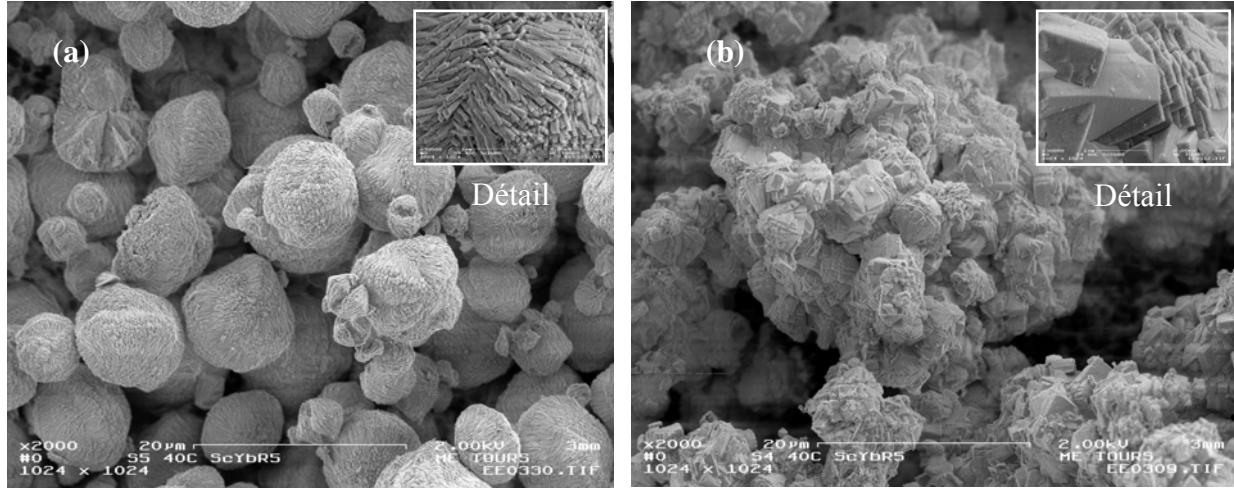


Figure 3.7 : observation par microscopie électronique à balayage de l'arrangement spécifique des particules en fonction de leur mode de précipitation :
 (a) arrangement « spirale » en mode direct (NS) illustré avec R5-NS-40C
 (b) formation d'amas en mode inverse (RS) illustrée avec R5-RS-40C

⇒ En résumé :

- Les précurseurs de ratio molaire R3, dopés à 1% at. en ytterbium, sont des carbonates amorphes de composition chimique $\text{Sc}(\text{CO}_3)_{(3-y)/2}(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ils sont constitués de particules élémentaires sphériques ayant tendance à s'agglomérer rapidement au cours de la synthèse. La surface spécifique des précurseurs R3 est de l'ordre de quelques dizaines de m^2/g et leur densité apparente avoisine 2,46.
- Les précurseurs de ratio molaire R4 et R5, dopés à 1% at. en ytterbium, sont des carbonates de composition chimique $\text{Sc}(\text{NH}_4)_x(\text{CO}_3)_{1,5+(x-y)/2}(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Les analyses par diffraction des rayons X attestent de la présence d'une phase cristalline de type $\text{Sc}(\text{NH}_4)(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dans les précurseurs. Le profil du fond continu laisse également supposer la présence d'une phase amorphe. Ce résultat semble indiquer le fait que les précipités R4 et R5 soient des mélanges entre un carbonate basique amorphe (de type R3) et un double carbonate parfaitement cristallisé de composition $\text{Sc}(\text{NH}_4)(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. D'un point de vue microstructural, les précurseurs R4 et R5 sont constitués d'objets macroscopiques de plusieurs dizaines de microns. Ces objets résultent d'une organisation multi-échelle des particules élémentaires, différente selon le mode de précipitation employé. Les objets sont relativement homogènes en taille et peuvent être assimilés à des spirales en mode direct (NS), alors qu'ils constituent des amas très irréguliers en mode inverse (RS). La surface spécifique des précurseurs R4 et R5 atteint plusieurs centaines de m^2/g et leur densité apparente avoisine 2,05.

- Cas particulier du précurseur R3-RS-25C

Les caractéristiques du précipité R3-RS-25C se distinguent véritablement de celles des autres précurseurs de ratio molaire R3 :

- Les analyses chimiques élémentaires indiquent la présence de groupements (NH₄) au niveau de sa composition chimique (tableau 3.1)
- Les caractérisations structurales mettent en évidence la présence de la phase cristallisée Sc(NH₄)(CO₃)₂ (figure 3.8) :

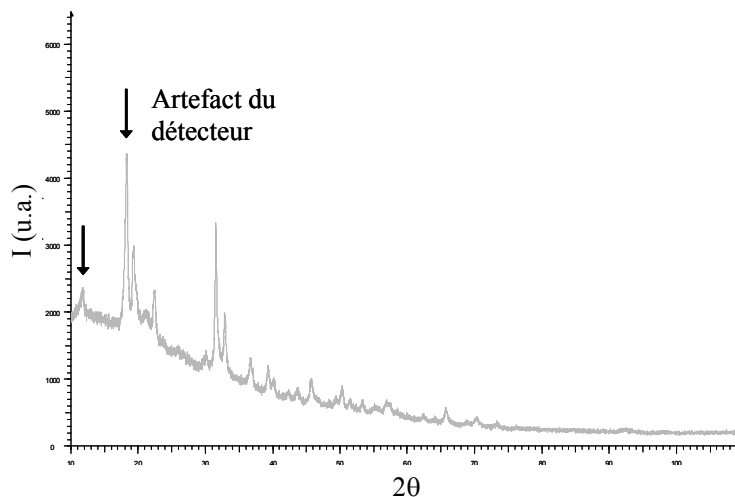


Figure 3.8 : diagramme de diffraction du précurseur R3-RS-25C

- Les observations microstructurales révèlent la présence de particules sous forme de bâtonnets de plusieurs centaines de nanomètres de long (figure 3.4)
- Sa surface spécifique atteint plusieurs centaines de m²/g (479 m²/g) et sa densité apparente est de 2,05 (figure 3.4)

Ainsi, les propriétés du précurseur R3-RS-25C présentent de nombreuses similitudes avec celles des précurseurs de ratio molaire R4 et R5. De plus, la valeur de pH relevée à l'issue de la synthèse du précurseur est légèrement supérieure à celle habituellement observée pour les précipités de ratio molaire R3 (tableau 3.1). Une composition R(3+ε) pourrait alors permettre d'expliquer à la fois cette distinction avec les autres précurseurs R3 et ces similitudes avec ceux de ratio molaire R4 et R5. Nous expliquons cette déviation par une erreur de manipulation ayant conduit à la préparation d'une solution précipitante plus concentrée au départ, ou par une mauvaise régulation de la température au cours de la synthèse.

L'étude de l'influence des conditions de synthèse sur les caractéristiques des précurseurs nous a permis de constater l'importante agglomération des précipités de ratio molaire R3, quels que soient le mode de précipitation et la température de synthèse. Cette observation nous a conduit à poursuivre notre étude uniquement avec les compositions R4-NS-40C, R5-NS-40C, R4-RS-40C et R5-RS-40C. La température de 40°C a été préférée à l'ambiante, de manière à garantir la reproductibilité des synthèses. La discussion qui suit est proposée de manière à mieux appréhender les mécanismes engagés dans le processus de précipitation.

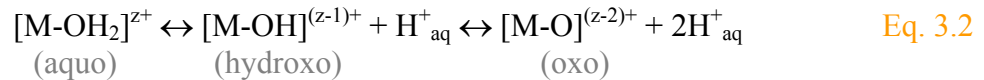
Discussion

Pour pouvoir expliquer les différences de caractéristiques observées selon les conditions de synthèse, nous avons tenté de comprendre les processus mis en jeu lors de la formation des précipités en solution. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur les mécanismes généraux proposés par *Jolivet* [3.28] pour expliquer la condensation et la précipitation des cations Sc³⁺ et Yb³⁺ en phase aqueuse.

De manière générale, la précipitation résulte d'un processus de polycondensation inorganique basé sur l'hydrolyse d'ions métalliques en solution, suivie d'une condensation des complexes hydroxylés formés [3.28] :

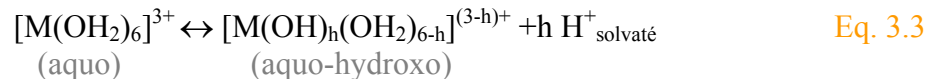
- Hydrolyse des cations Sc³⁺ et Yb³⁺ et formation de complexes hydroxylés

La dissolution de sels métalliques solubles conduit à la solvatation des cations métalliques. Le phénomène de solvatation (hydrolyse) associe les cations solvatés aux molécules d'eau par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène. Le nombre de molécules d'eau participant à la solvatation (soit la coordinence N) augmente avec le pouvoir polarisant des cations. Celui-ci est défini comme étant le rapport z/r^2 avec z la charge formelle et r le rayon du cation [3.28]. Les molécules d'eau coordonnées se comportant en acides plus forts que les molécules d'eau du solvant, elles peuvent se déprotoner selon les équilibres d'hydrolyse ci-dessous (Eq. 3.2) et conduire à la présence de différents ligands dans la sphère de coordination des cations. Ces ligands peuvent être de type aquo (-OH₂), hydroxo (-OH) ou oxo (-O) :



Ainsi, la coordinence des cations et la nature des ligands présents dans leur sphère de coordination dépendent étroitement des caractéristiques intrinsèques des cations (charge formelle, rayon ionique,...) et de l'acidité du milieu.

Un diagramme établi par *Jorgensen et al.* [3.29] indique la nature des ligands présents dans la sphère de coordination d'un cation selon sa charge formelle z et le pH du milieu. Les cations Sc³⁺ et Yb³⁺, de coordinence $N=6$ et de charge formelle $z=3$, se présentent sous la forme [M(OH₂)₆]³⁺. L'hydrolyse se traduit alors par l'équilibre Eq. 3.3 :



⇒ L'hydrolyse des cations Sc³⁺ et Yb³⁺ en solution conduit vraisemblablement à la formation de complexes hydroxylés de type aquo-hydroxo [M(OH)_h(OH₂)_{6-h}]^{(3-h)+}

Note : h correspond au taux d'hydrolyse des cations. $h < 3$ en milieu acide et $h=3$ en milieu neutre

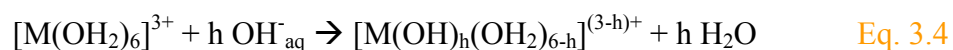
- Condensation des complexes hydroxylés à base de Sc³⁺ et Yb³⁺

Les complexes hydroxylés issus de l'hydrolyse des cations Sc³⁺ et Yb³⁺ peuvent ensuite se condenser selon un processus mettant en jeu trois étapes : l'initiation, la propagation et la terminaison.

(i) *L'initiation*

La condensation est initiée à partir du moment où un ligand hydroxo (-OH) est présent dans la sphère de coordination des cations.

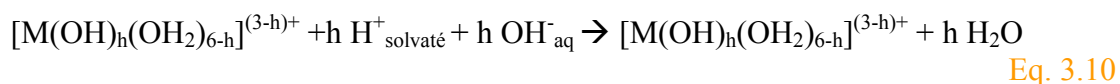
L'hydroxylation des éléments Sc³⁺ et Yb³⁺ débute par l'hydrolyse (Eq. 3.3) et se poursuit avec l'ajout de l'agent précipitant selon l'Eq. 3.4 :



En effet, la mise en solution de l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH₄HCO₃ (Eq. 3.5) conduit à l'apparition de l'espèce anionique OH⁻ selon l'Eq. 3.8 :



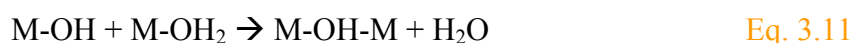
⇒ Le processus de condensation des composés hydroxylés est véritablement initié suite à la neutralisation des formes aquo [M(OH₂)₆]³⁺ par l'agent précipitant (Eq. 3.10) :



(ii) *La propagation*

La condensation des complexes hydroxylés se poursuit grâce à la formation de ponts oxygénés entre les différents cations.

La présence de ligands aquo (-OH₂) permet le développement du processus de condensation, en autorisant une réaction dite d'*olation* et la formation de ponts hydroxo dits *ols* (-OH-) par substitution nucléophile (Eq. 3.11) :



Note : différents types de ponts hydroxo (-OH-) peuvent être formés. Ils sont présentés sur la figure 3.9 à titre d'illustration

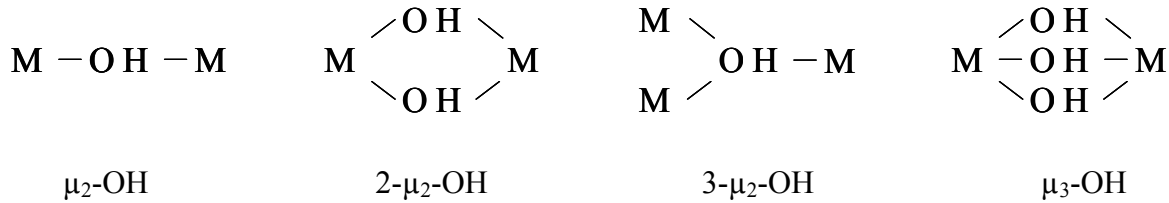


Figure 3.9 : différents types de ponts hydroxo pouvant être formés par olation [3.28]

Le simple pont $\mu_2\text{-OH}$ correspond à une liaison des polyèdres de coordination par un sommet, le double pont $2\text{-}\mu_2\text{-OH}$ à une liaison par une arête et le triple pont $3\text{-}\mu_2\text{-OH}$ à une liaison par une face (celui-ci est rarement observé). Le pont $\mu_3\text{-OH}$ relie quant à lui trois polyèdres par de simples ponts hydroxo

(iii) La terminaison

La condensation des complexes hydroxylés $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{\text{N}-h}]^{(z-h)+}$ est limitée. Elle aboutit soit à des polycations solubles si $h < z$, soit à un précipité solide si $h = z$:

- Le processus de condensation de complexes hydroxylés chargés (cas où $h < z$) s'arrête à un stade plus ou moins avancé, lorsque les conditions autorisant la réaction de substitution nucléophile ne sont plus satisfaites. Il laisse de manière discrète des polycations en solution.
- La condensation de complexes hydroxylés de charge nulle (cas où $h = z$) se poursuit en revanche jusqu'à la précipitation d'un solide. Celui-ci est généralement un hydroxyde $\text{M}(\text{OH})_z$ dans le cas d'éléments de charge formelle $z=2$, un oxyhydroxyde $\text{MO}_x(\text{OH})_{z-2x}$ pour des éléments de charge $z=3$, et un oxyde plus ou moins hydraté $\text{MO}_{z/2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pour des éléments de charge supérieure [3.30]. Il peut se présenter sous la forme d'un sel basique en présence de ligands complexants.

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la condensation des complexes hydroxylés à base de Sc^{3+} et Yb^{3+} conduit à l'obtention de précurseurs, dopés à 1% at. en ytterbium, de composition chimique générale $\text{Sc}(\text{NH}_4)_x(\text{CO}_3)_{1,5+(x-y)/2}(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Il ne s'agit pas là d'oxyhydroxydes comme pouvait le laisser supposer la présence d'éléments trivalents [3.30], mais de sels basiques.

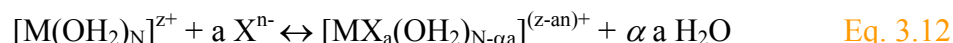
⇒ Les phénomènes d'hydrolyse et de condensation ont été analysés en considérant le rôle de ligands aquo et hydroxo dans la sphère de coordination des cations Sc^{3+} et Yb^{3+} . Cependant, les analyses chimiques des précurseurs ont révélé la présence de ligands de type CO_3^{2-} et NH_4^+ (tableau 3.1). Il convient alors de prendre en compte des phénomènes de complexation pour expliquer la formation des sels basiques de Sc^{3+} et Yb^{3+} .

- Formation de sels basiques à base de Sc^{3+} et Yb^{3+} par complexation

Une réaction de complexation peut considérablement modifier les processus d'hydrolyse et de condensation. Dans cette partie, nous cherchons à préciser les conditions de synthèse favorisant la complexation des cations Sc^{3+} et Yb^{3+} par les ligands CO_3^{2-} et NH_4^+ , et à mettre en évidence les conséquences de cette complexation sur les caractéristiques des sels basiques précipités.

Conditions de synthèse favorisant la complexation par CO_3^{2-}

De manière générale, la complexation d'un cation aquo par une espèce X^{n-} de mode de coordination α se traduit par l'Eq. 3.12 :



Lorsque plusieurs espèces X^{n-} sont en compétition, la stabilité du complexe $[\text{M}(\text{OH}_2)_N]^{z+}$ dépend du caractère donneur des ligands et des conditions acido-basiques de la solution.

Note : les anions sont à la fois des bases de *Lewis* et des bases de *Brönstedt* susceptibles de se protoner en perdant leur aptitude à se coordonner au cation

Au cours des synthèses, les ligands OH^- et CO_3^{2-} sont en compétition. Il est possible d'effectuer une analyse qualitative de la réaction de complexation en précisant les domaines acido-basiques à l'intérieur desquels les cations Sc^{3+} et Yb^{3+} sont susceptibles d'être complexés par l'un ou l'autre des ligands. Nous pouvons recourir aux équilibres faisant intervenir les différentes espèces issues de la mise en solution de l'agent précipitant (Eq. 3.6, Eq. 3.7, Eq. 3.8) et l'autoprotonation de l'eau (Eq. 3.9), pour établir le rapport de concentration $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{OH}^-_{\text{aq}}]$ en fonction du pH.

La concentration initiale en NH_4HCO_3 étant de 1,0 M, le bilan des espèces carbonatées en solution donne :

$$1 = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\text{soit } 1 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}]}{K_2} + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\text{avec } K_1 = \frac{[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \text{ et } K_2 = \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \text{ les constantes des équilibres Eq. 3.6 et Eq. 3.7}$$

En cherchant à donner l'expression de $[\text{CO}_3^{2-}]$ en fonction de $[\text{H}^+]$, nous avons :

$$1 = [\text{CO}_3^{2-}] \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 \right) \quad \text{puis} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}$$

La considération du terme de plus haut degré au dénominateur nous donne l'approximation suivante :

$$[CO_3^{2-}] \approx \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}$$

Finalement :

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[OH^-]} \approx \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 \times [OH^-]} \quad \text{soit} \quad \frac{[CO_3^{2-}]}{[OH^-]} \approx \frac{K_1 K_2}{K_e} \times \frac{1}{[H^+]}$$

avec $K_e = [H^+] \times [OH^-]$ la constante de l'équilibre [Eq. 3.9](#)

Comme par définition du pH, $[H^+] = 10^{-pH}$, l'expression précédente devient :

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[OH^-]} \approx \frac{K_1 K_2}{K_e} \times 10^{pH} \quad \text{soit} \quad \frac{[CO_3^{2-}]}{[OH^-]} \approx 2 \times 10^{-3+pH} \quad \text{Eq. 3.13}$$

⇒ Selon cette approche qualitative, l'espèce CO₃²⁻ deviendrait prédominante en solution par rapport à OH⁻ pour des valeurs de pH ≥ 4 ([Eq. 3.13](#)). De ce fait, le ligand CO₃²⁻ serait plus susceptible de complexer les cations Sc³⁺ et Yb³⁺ et de conduire à la formation de sels basiques lorsque le pH est élevé.

Note : cette hypothèse se confirme au regard de l'ensemble des résultats reportés dans le [tableau 3.1](#). En effet, quelles que soient les conditions de synthèse (technique de précipitation et température de synthèse), les précipités sont d'autant plus carbonatés que le pH de fin de précipitation est élevé (ratio molaire R élevé)

Conditions de synthèse favorisant la complexation par NH₄⁺

La mise en solution de l'hydrogénocarbonate d'ammonium s'accompagne de l'apparition de cations NH₄⁺ selon l'[Eq. 3.8](#). Jusqu'à un ratio molaire R=3, les espèces NH₄⁺ et NO₃⁻ (issues de la mise en solution des sels de terres rares) peuvent se regrouper sous la forme de paires d'ions (NH₄)⁺(NO₃)⁻ parallèlement à la réaction de précipitation. Ils constituent des sous-produits de réaction qu'il est possible d'éliminer au cours des lavages successifs. En revanche, pour des ratios molaires R>3, les cations NH₄⁺ se trouvent en excès dans la solution. Ils représentent alors une nouvelle espèce susceptible de complexer les cations Sc³⁺ et Yb³⁺ [[3.17](#)].

⇒ Les espèces NH₄⁺ se présentent comme des ligands potentiels lorsque R>3.

Note : cette hypothèse se confirme au regard de l'ensemble des compositions chimiques reportées dans le [tableau 3.1](#). En effet, quelles que soient les conditions de synthèse (technique de précipitation et température de synthèse), aucun groupement (NH₄) n'apparaît dans la composition des précurseurs R3, alors qu'ils s'incorporent à mesure que le ratio molaire (soit le pH) augmente. Les compositions chimiques des précurseurs semblent également indiquer que les espèces NH₄⁺ et CO₃²⁻ se complexent de façon couplée avec les cations Sc³⁺ et Yb³⁺, le rapport NH₄⁺/CO₃²⁻ étant identique pour l'ensemble des compositions R4 et R5

Influence du mode de précipitation sur les processus de condensation et de complexation

- En mode direct, l'agent précipitant est ajouté à la solution mère de terres rares. La suspension initialement acide (pH autour de 3) évolue progressivement vers des pH plus neutres (pH de 3,8 à 7,1) suivant le ratio molaire utilisé (tableau 3.1). La précipitation s'effectuant vers un pH de 3,5, la réaction de complexation n'interviendra qu'au terme du processus de condensation.
- En mode inverse, c'est la solution mère de terres rares qui est ajoutée à la solution précipitante. Dans ce cas, quel que soit le ratio molaire utilisé, le pH initial de la suspension avoisine 8,5. Dans ces conditions basiques, la complexation peut s'effectuer simultanément au processus de condensation.

La chronologie des processus de condensation et de complexation diffère probablement selon le mode de précipitation employé. Ceci peut considérablement modifier les caractéristiques structurales et microstructurales des sels basiques précipités. Nous aborderons ce point dans la partie suivante.

⇒ Des processus complexes pouvant mettre en jeu successivement (cas de la précipitation directe) ou simultanément (cas de la précipitation inverse) des réactions de condensation et de complexation, conduisent à la formation de précurseurs carbonatés de composition chimique $\text{Sc}(\text{NH}_4)_x(\text{CO}_3)_{1,5+(x-y)/2}(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, avec un taux de dopage de 1% at. en ytterbium. Les précurseurs tendent vers la composition chimique $\text{Sc}(\text{NH}_4)(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ à mesure que le pH augmente (ou que le ratio molaire R est élevé).

Conséquence de la complexation sur les caractéristiques microstructurales des précipités

Pour comprendre comment se forment et évoluent les précipités en fonction des conditions de synthèse, nous considérerons maintenant la cinétique des processus de condensation et de précipitation. De manière générale, la précipitation d'un solide fait intervenir quatre étapes cinétiques (figure 3.10) :

- (I) la génération des complexes hydroxylés de charge nulle $[\text{M}(\text{OH})_z(\text{OH}_2)_{N-z}]^0$
- (II) la naissance des germes par condensation des complexes hydroxylés (nucléation)
- (III) la croissance des germes jusqu'au stade de particules primaires
- (IV) le vieillissement des particules

Les étapes I et II ont une cinétique très importante. La réaction acido-basique qui génère les complexes hydroxylés de charge nulle (I) est généralement très rapide. Quant au processus de condensation (II), il est fortement accéléré à partir du moment où la concentration C des complexes hydroxylés dépasse le seuil critique C_{min} . La nucléation s'effectue jusqu'à ce que la concentration du précurseur revienne à nouveau au voisinage de C_{min} (figure 3.10, II). Elle peut donc se poursuivre au cours de l'étape de croissance des particules (III).

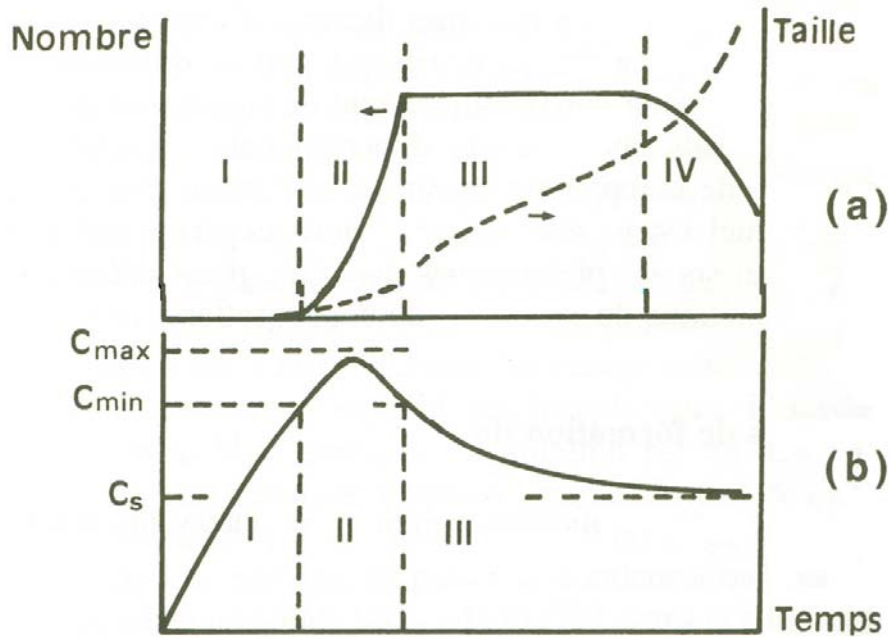


Figure 3.10 : évolution schématique du nombre et de la taille des particules formées en solution (a) ainsi que de la concentration C du précurseur (b) au cours des quatre étapes cinétiques du processus de précipitation [3.28, 3.31]

Note 1 : la vitesse de condensation est nulle à $C < C_{min}$ et devient infinie à $C \geq C_{max}$

Note 2 : C_s correspond à la concentration du précurseur à saturation de la solution

Les étapes de croissance (III) et de vieillissement (IV) mettent en oeuvre des processus physico-chimiques plus lents que les précédents. Ces processus permettent aux précipités de tendre ou d'accéder à un état de plus grande stabilité thermodynamique. Lors de l'étape III, les précurseurs qui continuent d'être générés, se condensent préférentiellement à la surface des germes existants. La nucléation de surface est favorisée par rapport à la nucléation primaire car son énergie d'activation est plus faible (en effet, seul le pourtour du germe contribue à la création de surface). Cette nucléation fait intervenir les mêmes processus de condensation que la germination et est responsable de la croissance des particules jusqu'à la saturation de la solution (C au voisinage de C_s) (figure 3.10, III). A l'issue de cette étape, le vieillissement des particules en suspension peut entraîner d'autres modifications structurales et microstructurales importantes (figure 3.10, IV). Les particules primaires peuvent continuer à croître (par des phénomènes de dissolution – recristallisation de la matière, nucléation de surface...). Elles peuvent également s'agréger de manière à minimiser l'énergie de surface (l'agrégation est favorisée par certaines conditions de pH, de force ionique...). Enfin, des modifications structurales telle qu'une cristallisation de particules amorphes ou une transformation allotropique peuvent également être observées.

La nucléation de surface, à l'origine de la croissance des germes, peut être influencée par différents phénomènes :

- La présence de ligands dans la sphère de coordination des cations peut favoriser une croissance anisotrope des particules primaires. La réactivité de certains groupes de surface peut être à l'origine d'une croissance préférentielle selon certains axes cristallographiques [3.28]. Dans le cas d'une croissance bidimensionnelle, des

« couches » successives sont créées à partir d'un seul germe de surface (figure 3.11). Des objets microniques aux allures de bâtonnets ou de plaquettes peuvent alors être formés.



Figure 3.11 : mécanisme de nucléation de surface avec croissance bidimensionnelle des germes [3.28]

Note : la zone hachurée représente la surface créée par la formation du germe

⇒ Un mécanisme de nucléation de surface avec croissance bidimensionnelle des germes peut expliquer la formation d'objets microniques sous forme de bâtonnets ou de plaquettes dans le cas des précurseurs de ratio molaire $R \geq 4$.

Note : les précurseurs de ratio molaire $R \geq 4$ sont caractérisés par la présence de nombreux ligands CO_3^{2-} et NH_4^+ dans la sphère de coordination des cations Sc^{3+} et Yb^{3+}

- Le taux de nucléation augmente généralement avec le degré de sursaturation de la solution [3.13]. En effet, selon la théorie classique de la nucléation, le taux de nucléation B peut s'écrire sous la forme :

$$B = K \times \exp\left(-\left(\frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3(kT)^3 \rho^2 N^2 \ln^2(S)}\right)\right) \quad \text{Eq. 3.14}$$

Dans l'Eq. 3.14, σ est l'énergie d'interface solide - liquide, M la masse molaire du solide, k la constante de Boltzmann, T la température absolue, ρ la densité du solide, N le nombre d'Avogadro et S le degré de sursaturation.

Le degré de sursaturation augmentant rapidement avec le pH [3.32], les processus de nucléation et de croissance sont favorisés lors de synthèse en milieu basique. L'augmentation de la cinétique de croissance cristalline peut alors atténuer considérablement les phénomènes de croissance préférentielle et conduire à la formation de particules plus équiaxes [3.13].

⇒ La sursaturation importante qui caractérise les synthèses réalisées en mode inverse, notamment dans des conditions de pH élevé, peut expliquer la formation d'objets plus équiaxes dans le cas des précurseurs RS, et notamment dans celui du précipité RS-R5-40C (objets parallélépipédiques observés sur la figure 3.4).

- La présence d'un défaut structural créé en début de croissance peut également venir perturber la nucléation de surface et être à l'origine d'un mécanisme de croissance dite *spirale* autour de ce défaut (figure 3.12).

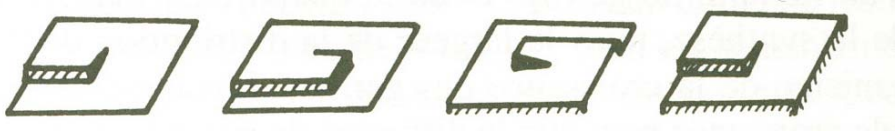


Figure 3.12 : mécanisme de croissance spirale autour d'un défaut [3.28]

⇒ Nous pouvons supposer que la présence de défauts structuraux soit à l'origine de l'arrangement en spirale observé dans le cas des précurseurs NS (figure 3.7). L'initiation de ces défauts pourrait être favorisée par les conditions initiales de synthèse.

Les mécanismes de formation et d'évolution des précipités en solution, proposés dans cette discussion, permettent de mieux comprendre l'origine des différences observées au niveau des caractéristiques (notamment microstructurales) des précurseurs, selon le mode de précipitation et le ratio molaire employés. Il a en effet pu être montré que la croissance des germes et l'arrangement des particules pouvaient étroitement dépendre de l'évolution des conditions de sursaturation au cours des différentes synthèses.

A la suite de cette discussion, nous proposons de reprendre la présentation des résultats expérimentaux obtenus lors de l'élaboration des poudres, en s'intéressant dans la partie suivante à la décomposition thermique des précurseurs.

Décomposition thermique des précurseurs

Cette deuxième partie présente les principaux résultats issus de l'étude de la décomposition en température des différents précurseurs synthétisés à 40°C. Cette étude a été menée afin de préciser la température de calcination nécessaire à l'obtention de poudres de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$. Des techniques comme l'analyse thermique différentielle, la thermogravimétrie, la spectrométrie de masse ou encore l'analyse par diffraction des rayons X en température, ont été utilisées afin de comprendre les mécanismes de décomposition intervenant lors du traitement thermique sous air de chaque précurseur. Bien que nous ayons décidé de poursuivre l'étude avec les compositions R4-NS-40C, R5-NS-40C, R4-RS-40C, R5-RS-40C, la décomposition thermique des précurseurs R3-NS-40C et R3-RS-40C a également été étudiée et sera présentée dans cette même partie.

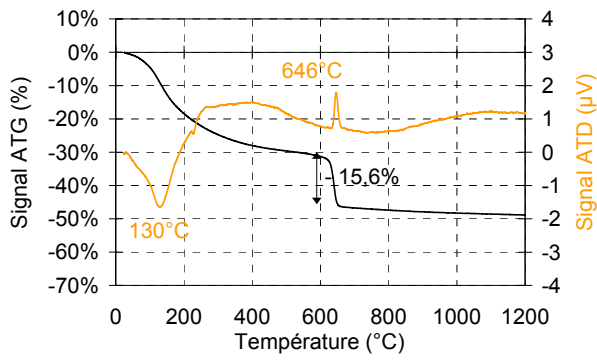
Analyses thermiques

Pour observer les différents phénomènes apparaissant au cours du traitement thermique des précurseurs, nous avons eu recours à l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et à la Thermogravimétrie (TG).

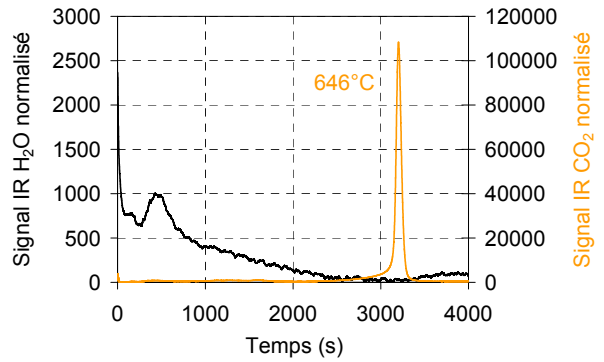
L'analyse thermique différentielle s'appuie sur la mesure de la chaleur pouvant être dégagée ou absorbée lors de transformations physico-chimiques (réactions chimiques, changement de phase...). Elle consiste à suivre au cours d'un chauffage, l'évolution de la différence de température ΔT entre un échantillon et un corps témoin inerte (c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié). Le thermogramme établi à l'issue de l'analyse met en évidence les différents phénomènes endothermiques (ΔT ou *signal ATD* en μV négatifs) et/ou exothermiques (ΔT ou *signal ATD* en μV positifs) intervenant au cours du traitement thermique de l'échantillon. L'analyse thermogravimétrique quant à elle, consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours de son chauffage. En l'effectuant simultanément à l'analyse thermique différentielle par le biais d'une thermobalance, il est possible de corréliser les pertes de masses observées aux différentes transformations subies par l'échantillon.

Des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques sont réalisées sur l'ensemble des précurseurs synthétisés à 40°C. Elles sont effectuées simultanément, sous air, grâce à un appareillage *Setaram TAG 2400*. Une dizaine de mg de poudre brute de synthèse est introduite dans un creuset d'analyse en alumine. La vitesse de chauffe est fixée à 10°C/min jusqu'à 1200°C. Seuls les phénomènes se produisant durant la montée en température sont enregistrés.

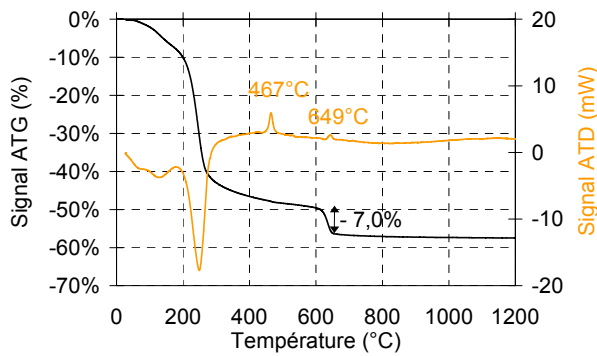
La [figure 3.13](#) illustre à partir des courbes ATD et ATG des compositions R3-NS-40C, R4-NS-40C et R5-NS-40C, les trois types de comportement en température observés :



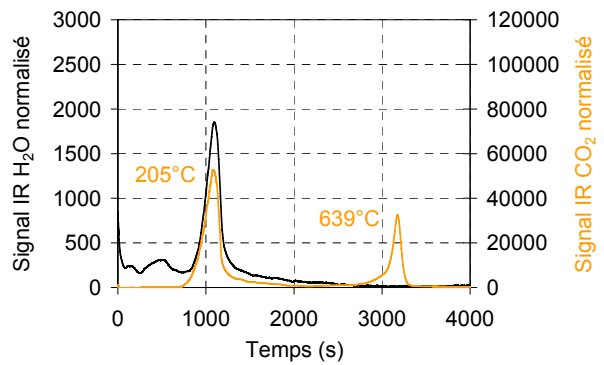
Précurseurs R3-NS et R3-RS
(illustration avec R3-NS-40C)



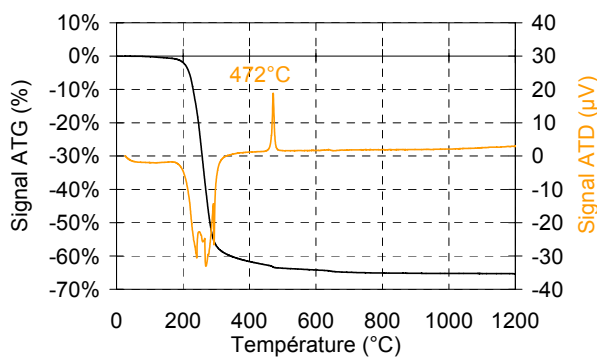
Précurseurs R3-NS et R3-RS
(illustration avec R3-NS-40C)



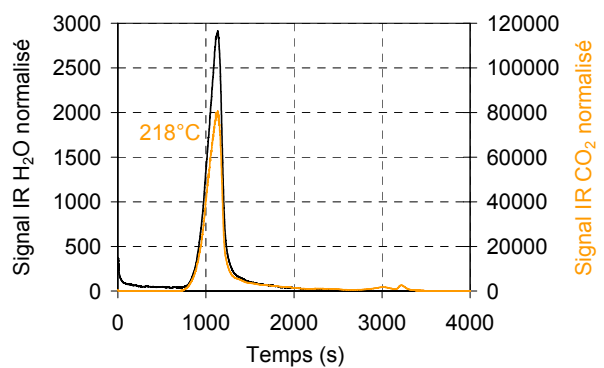
Précurseur R4-NS
(illustration avec R4-NS-40C)



Précurseur R4-NS
(illustration avec R4-NS-40C)



Précurseurs R4-RS, R5-NS et R5-RS
(illustration avec R5-NS-40C)



Précurseurs R4-RS, R5-NS, R5-RS
(illustration avec R5-NS-40C)

Figure 3.13 : courbes ATD et TG des précurseurs synthétisés à 40°C

Figure 3.14 : courbes de suivi $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ des précurseurs synthétisés à 40°C

- Décomposition thermique des précurseurs R3

Les précurseurs R3-NS-40C et R3-RS-40C se décomposent en deux étapes successives. Ils perdent d'abord progressivement environ 30% de leur masse au cours d'un phénomène endothermique évoluant jusque vers 600°C. Ensuite, une perte de masse supplémentaire d'environ 15% associée à un phénomène exothermique, est observée vers 650°C. A l'issue de ces deux étapes, les précurseurs R3 sont stables thermiquement.

Note : la perte de masse totale des précurseurs R3 avoisine 45%. Ce résultat est en adéquation avec les pertes de masse théoriques pouvant être calculées à partir des compositions chimiques R3-NS-40C et R3-RS-40C (tableau 3.1). Elles sont respectivement égales à 44,8% et 46,1%

- Décomposition thermique des précurseurs R4-RS, R5-NS et R5-RS

Les précurseurs R4-RS-40C, R5-NS-40C et R5-RS-40C subissent une importante dégradation au cours d'une série de phénomènes endothermiques entre 200°C et 350°C. La perte de masse associée est d'environ 58%. Un phénomène exothermique est ensuite observé vers 470°C. Les précurseurs n'évoluent alors plus que très lentement jusque vers 700°C.

Note : la perte de masse totale des précurseurs R4 et R5 est d'environ 65%. Ce résultat est en adéquation avec les pertes de masse théoriques pouvant être calculées à partir des compositions chimiques du tableau 3.1

- Décomposition thermique du précurseur R4-NS

La décomposition thermique du précurseur R4-NS-40C présente simultanément les caractéristiques des deux comportements en température précédents. En effet, des phénomènes endothermiques sont observés aux basses températures (vers 130°C et 250°C), puis deux phénomènes exothermiques apparaissent vers 470°C et 650°C. De plus, la perte de masse du précurseur R4-NS évolue en deux temps, de façon similaire aux précurseurs R3, avec une accélération du phénomène entre 200 et 350°C comme dans le cas des précurseurs R4 et R5.

Dégagements gazeux associés aux phénomènes thermiques

- Identification des dégagements gazeux par spectrométrie de masse

Afin d'identifier la nature des gaz émis lors de la décomposition thermique des précurseurs, des analyses par spectrométrie de masse ont été réalisées de manière couplée à celles par thermogravimétrie.

Le principe de la spectrométrie de masse repose sur l'identification des composés gazeux à partir de leur masse molaire. Cependant, lorsque deux espèces chimiques différentes en ont une identique, il reste possible de les identifier en suivant celles des sous-espèces créées lors du bombardement électronique ($M=12$ pour CO_2 par exemple).

Note : le lecteur pourra se reporter à la bibliographie pour plus de précision quant au principe de la spectrométrie de masse (MS) [3.25]

Les analyses par spectrométrie de masse sont réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (appareillage *Setaram TAG 2400*, rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, T_{max} de 1200°C). Un balayage d'air comprimé est effectué afin d'acheminer les gaz émis par les poudres pendant le traitement thermique vers un spectromètre de masse.

La composition chimique des précurseurs ([tableau 3.1](#)) laisse supposer une émission en ammoniac, en dioxyde de carbone et en eau au cours de leur traitement thermique. Le suivi spécifique des masses molaires caractéristiques de NH_3 (17 et 16), de CO_2 (44 et 12) et d' H_2O (18 et 17) a permis de confirmer cette hypothèse pour l'ensemble des précurseurs R3, R4 et R5. De manière générale, l'ammoniac NH_3 est détecté de manière continue au cours de l'étape principale de dégradation des précurseurs. La détection du dioxyde de carbone CO_2 et de l'eau H_2O n'ayant pu être effectuée de manière satisfaisante, nous avons eu recours à un autre type d'analyse (analyse dite $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$), pour pouvoir tenter de relier les dégagements gazeux aux différents phénomènes thermiques.

- Suivi et quantification des émissions en CO_2 et en H_2O par analyse $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Pour suivre et quantifier les émissions en CO_2 et en H_2O au cours des différents traitements thermiques, nous avons utilisé un analyseur $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ *LECO RC-612*. Son principe est détaillé dans l'[annexe 1](#). Le suivi des émissions gazeuses est assuré en continu au cours des décompositions thermiques grâce à des cellules infrarouges. La vitesse de chauffe est fixée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1100°C , de manière à avoir des conditions cinétiques identiques aux expérimentations précédentes.

La [figure 3.14](#) présente les courbes de suivi des émissions en CO_2 et en H_2O des précurseurs R3-NS-40C, R4-NS-40C et R5-NS-40C.

- Dans le cas du précurseur R3-NS, des émissions en H_2O sont détectées tout le long de l'étape principale de dégradation, à savoir de l'ambiante jusque vers 600°C . En revanche, les dégagements gazeux sous forme de CO_2 ne sont observés qu'à 646°C .
- Pour le précurseur R5-NS, des émissions en CO_2 et en H_2O sont détectées simultanément vers 218°C .
- Enfin, le comportement du précurseur R4-NS présente des similitudes avec les deux cas précédents :
 - (i) des dégagements gazeux de H_2O sont détectés de l'ambiante jusque vers 600°C
 - (ii) une émission plus intense en H_2O est associée à un départ en CO_2 vers 205°C
 - (iii) un second départ en CO_2 est observé vers 639°C

⇒ Au vu de ces résultats, tous les précurseurs sont décomposés au delà de 700°C . Afin de nous assurer qu'une calcination des précurseurs à une température $\geq 700^\circ\text{C}$ conduise à l'obtention de poudres de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$, nous avons mené une analyse structurale en température.

Evolution structurale des précurseurs en température

Afin de préciser l'évolution des phases cristallines au cours du traitement thermique, une analyse par diffraction des rayons X a été menée en température. L'acquisition des diffractogrammes est réalisée sur un diffractomètre *D8* muni d'une chambre *Anton Paar*, en configuration θ - θ et avec la radiation $\text{CuK}\alpha_1$. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés sur le domaine angulaire 10-80°, avec un pas de 0,016° et un temps de comptage de 0,5 seconde par pas. Les diffractogrammes sont acquis à température ambiante, puis tous les 100°C dans la gamme 300-1000°C. La rampe de montée en température est fixée à 0,1°C/s.

La [figure 3.15](#) présente l'évolution structurale en température du précurseur R4-NS-40C. Des évolutions similaires ont pu être observées dans le cas des précurseurs R5-NS-40C, R4-RS-40C et R5-RS-40C.

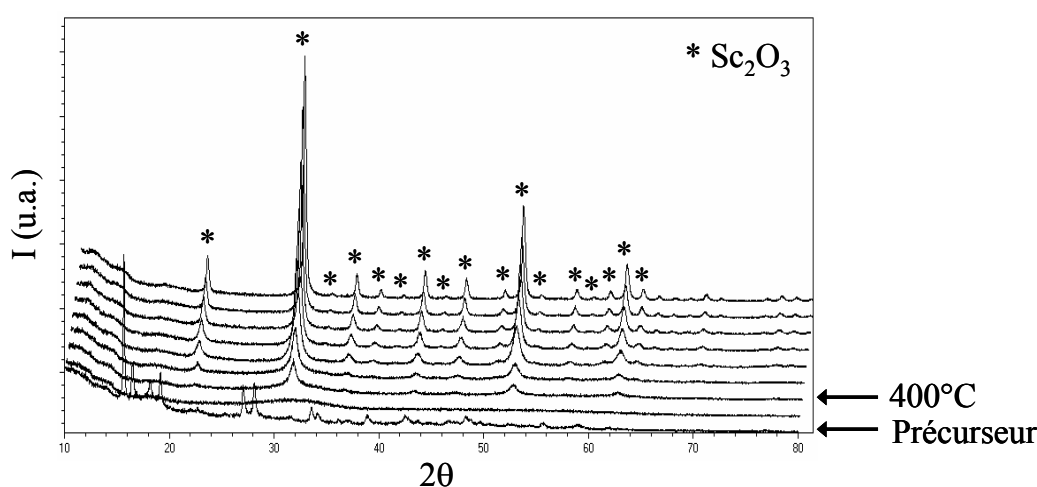


Figure 3.15 : évolution structurale en température d'un précurseur synthétisé à 40°C (illustration avec R4-NS-40C)

Les précurseurs R4-NS, R5-NS, R4-RS et R5-RS évoluent en oxyde de scandium à partir de 400°C (phase cubique Sc_2O_3 indexée avec la fiche JCPDS 005-0629). En tenant compte de la différence de cinétique existant entre l'analyse thermique différentielle et l'analyse structurale en température, il est désormais possible d'attribuer le phénomène exothermique observé vers 475°C (ATD) à la cristallisation en Sc_2O_3 .

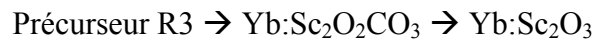
Les résultats obtenus par ATD, ATG, spectrométrie de masse et analyses CO_2 - H_2O , ont permis de distinguer trois comportements en température selon les conditions de synthèse des précurseurs, dont un comportement particulier, celui du précurseur R4-NS-40C qui est intermédiaire à ceux de R3-NS-40C et R5-NS-40C. L'étude structurale menée en température a permis de montrer que les précurseurs évoluaient en oxyde de scandium dès 400°C. Cependant, les analyses thermogravimétriques et CO_2 - H_2O révèlent la nécessité de calciner les précurseurs à une température d'au moins 700°C pour obtenir des poudres de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$.

La discussion qui suit a pour objectif de proposer un mécanisme de décomposition thermique pour les trois types de comportement en température observés.

Discussion

La considération de l'ensemble des résultats obtenus à l'issue des différentes analyses menées en température, permet de mieux cerner les étapes de la décomposition thermique de chaque précurseur :

- La décomposition thermique des précurseurs R3-NS et R3-RS s'effectue en deux temps. La première étape consiste en une déshydratation progressive de l'ambiante jusque vers 600°C. L'émission gazeuse en H₂O correspond à une perte de masse d'environ 30%. La seconde étape correspond à la cristallisation en oxyde. Observée vers 650°C, elle s'accompagne d'une perte de masse d'environ 15% pouvant être attribuée à la décarbonatation. Au vu de ces résultats, nous pouvons envisager la formation d'un composé intermédiaire de type oxycarbonate [3.33, 3.34]. En effet, la perte de masse théorique associée à la transformation de l'oxycarbonate Sc₂O₂CO₃ en oxyde Sc₂O₃ est de 15,8% dans le cas des précurseurs R3. La perte de masse constatée au cours des analyses thermogravimétriques est en adéquation avec ce résultat. Nous pouvons alors proposer le mécanisme de décomposition suivant :



- Les précurseurs R5-NS, R4-RS et R5-RS se déshydratent et se décarbonatent rapidement entre 200°C et 350°C. Les émissions couplées en NH₃, H₂O et CO₂ se traduisent par une perte de masse d'environ 58%. La succession de pics endothermiques dans cette gamme de température laisse cette fois-ci envisager la formation de plusieurs composés intermédiaires [3.35, 3.36]. Si tel est le cas, la rapidité du phénomène ne permet pas de les identifier par ATD/ATG. La cristallisation en oxyde est observée vers 475°C. La poursuite de l'évolution en masse (environ 7%) jusque vers 700°C, peut être attribuée à la fin de la décarbonatation. Compte tenu de ces résultats, il n'est pas possible de proposer un mécanisme de décomposition plus détaillé que celui ci-dessous :

Précurseurs R4-RS, R5-NS et R5-RS

→ succession rapide de plusieurs composés intermédiaires ? → Yb:Sc₂O₃

Note : la perte de masse théorique associée à la transformation de l'oxycarbonate Sc₂O₂CO₃ en oxyde Sc₂O₃ serait d'environ 10% dans le cas des précurseurs R5-NS, R4-RS et R5-RS. La perte de masse observée entre 350°C et 700°C étant d'environ 7%, il serait possible d'envisager l'oxycarbonate Sc₂O₂CO₃ comme le dernier intermédiaire avant l'oxyde

- Comme nous l'avons noté précédemment, le comportement en température du précurseur R4-NS est intermédiaire à celui de R3-NS et de R5-NS. Au vu des deux pics exothermiques observés à 467°C et à 639°C, le précurseur R4-NS se comporte comme un mélange de précurseurs R3-NS et R5-NS. Les proportions de ce mélange pourraient être estimées à partir du rapport des émissions en CO₂ détectées à 205°C et 639°C.

A la suite de cette discussion, nous proposons de reprendre la présentation des résultats expérimentaux obtenus lors de l'élaboration des poudres, en s'intéressant enfin aux caractéristiques des poudres Yb:Sc₂O₃ obtenues par décomposition thermique des précurseurs au-delà de 700°C.

Obtention de poudres de Yb:Sc₂O₃

La décomposition thermique des précurseurs synthétisés par coprécipitation conduit à l'obtention de poudres de Yb:Sc₂O₃ au-delà de 700°C. Afin d'observer l'effet de la température de calcination sur les propriétés des poudres, différents traitements thermiques ont été réalisés sous air sur les précurseurs R4-NS-40C, R5-NS-40C, R4-RS-40C et R5-RS-40C. Des investigations ont ensuite été menées afin d'évaluer la réactivité, la pureté et l'homogénéité chimique de chaque type de poudre. Leurs caractéristiques sont présentées dans cette dernière partie.

Procédure de traitement thermique

Les précurseurs R4-NS, R5-NS, R4-RS et R5-RS ont été calcinés dans des creusets en alumine, à 400°C, 700°C, 900°C ou 1100°C sous air pendant 2 heures. Les rampes de montée et de descente en température ont été fixées à 150°C/h.

Caractéristiques des poudres de Yb:Sc₂O₃

- Caractéristiques structurales et microstructurales

Une étude à la fois structurale et microstructurale a été effectuée par diffraction des rayons X sur les poudres calcinées, d'une part pour vérifier la seule présence de la phase cubique Sc₂O₃, et d'autre part pour évaluer la taille des cristallites par la méthode dite de *Williamson et Hall*.

La méthode de *Williamson et Hall* suppose que l'élargissement des raies de diffraction puisse provenir d'effets de taille et de distorsion de réseau (micro-déformations) [3.37]. Elle suppose que la largeur intégrale β des pics de diffraction corresponde à la somme des largeurs élémentaires induites par chacun de ces effets. Elle permet alors d'écrire β sous la forme :

$$\beta = \frac{\lambda}{L \times \cos \theta} + \eta \tan \theta \quad \text{Eq. 3.15}$$

λ est la longueur d'onde utilisée (en Å), L la taille apparente des cristallites (en nm), θ l'angle de diffraction (en °) et η le taux de micro-déformations. Les termes en $\cos \theta$ et $\tan \theta$ correspondent respectivement aux effets de taille et de distorsion de réseau. L'équation Eq. 3.15 peut également s'écrire :

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + \eta \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

On comprend alors bien que le tracé de l'évolution de $(\beta \cos \theta)/\lambda$ en fonction de $(\sin \theta)/\lambda$ donne accès à une droite dont l'ordonnée à l'origine est l'inverse de la taille apparente des cristallites L , et la pente le taux de microdéformations η . Ce tracé est connu sous le nom de *tracé de Williamson et Hall*.

L'acquisition des diffractogrammes est réalisée avec un temps de comptage de 6 secondes par pas, les autres conditions restant identiques à celles utilisées pour les précurseurs (le lecteur pourra se reporter à la page 54 de ce chapitre).

La [figure 3.16](#) illustre l'effet des calcinations sous air à 400°C, 700°C, 900°C et 1100°C sur les caractéristiques structurales des quatre compositions étudiées. Pour l'ensemble des précurseurs, la seule phase cristalline observée à partir de 400°C est la phase cubique Sc₂O₃ (fiche JCPDS 005-0629). La [figure 3.16](#) met également en évidence l'influence des traitements thermiques sur certaines propriétés microstructurales des poudres. En effet, les pics de diffraction deviennent d'autant plus fins que la température de calcination est élevée. Le tracé de *Williamson* et *Hall* pour les différentes températures de calcination, a permis d'attribuer la largeur intégrale β des pics de diffraction au seul effet de taille (l'effet des micro-déformations pouvant être négligé). L'affinement des pics traduit alors l'augmentation en taille des cristallites avec la température du traitement thermique. Des tailles apparentes de cristallites de 15-20 nm, 25-30 nm et 40-60 nm ont été estimées pour les différentes poudres respectivement calcinées à 700°C, 900°C et 1100°C.

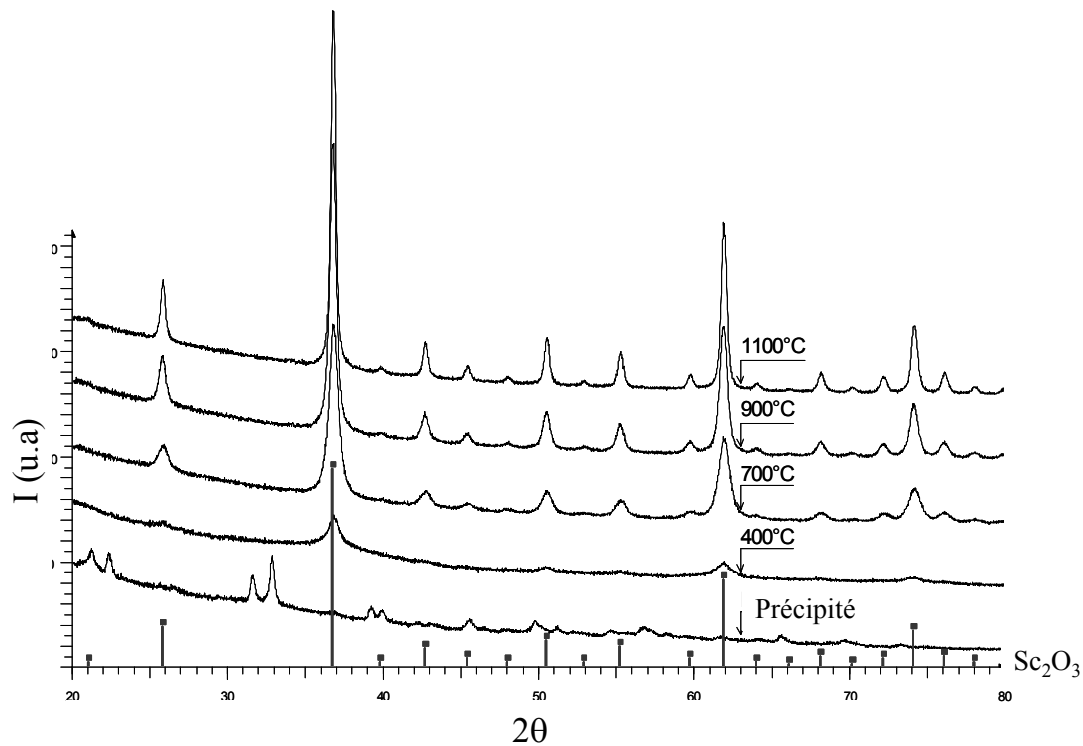


Figure 3.16 : diagrammes de diffraction d'un précurseur synthétisé à 40°C et des poudres calcinées à 400°C, 700°C, 900°C et 1100°C sous air pendant 2 heures (illustration avec R4-NS-40C)

Note : les valeurs de 15-20 nm, 25-30 nm et 40-60 nm sont en accord avec les tailles de particules observées par microscopie électronique à balayage ([figure 3.17](#)) et celles pouvant être estimées par la méthode *BET*. En effet, les surfaces spécifiques des poudres calcinées à 700°C, 900°C et 1100°C sont respectivement de 86 m²/g, 42 m²/g et 24 m²/g. Les tailles moyennes de particules correspondantes, estimées à partir de l'équation [Eq. 3.1](#) en utilisant 3,91 pour la densité théorique des poudres de Yb(1% at.):Sc₂O₃, sont alors approximativement de 18 nm, 37 nm et 64 nm selon la température de calcination

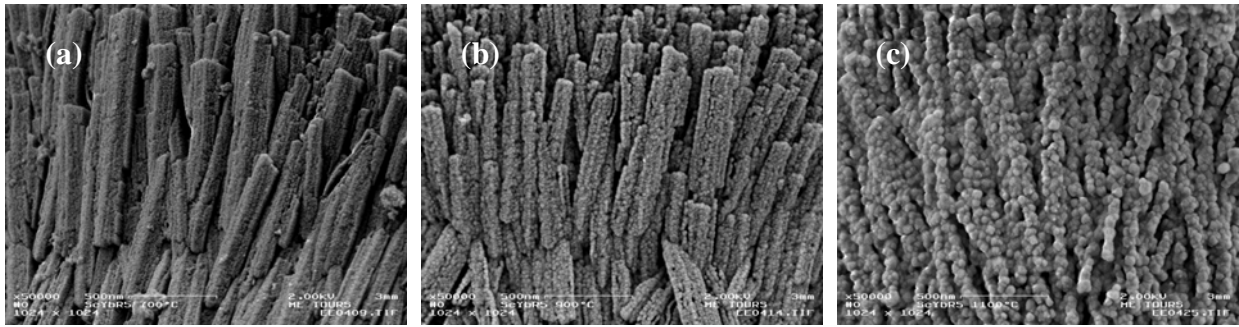


Figure 3.17 : clichés de microscopie électronique à balayage des poudres R4-NS-40C calcinées à 700°C (a), 900°C (b) et 1100°C (c) sous air pendant 2 heures

La morphologie des poudres calcinées a également été observée par microscopie électronique à balayage. Quelles que soient les conditions de synthèse et de traitement thermique, les poudres conservent l'apparence des précipités à l'issue de la calcination. En effet, elles sont constituées d'objets microniques sous forme de spirales ou d'amas, selon que le mode de précipitation employé soit direct (NS) ou inverse (RS). Ces observations révèlent la mise en œuvre d'une décomposition thermique topotactique des différents précurseurs. Les clichés des poudres issues du traitement thermique à 700°C des précipités R5-NS-40C et R5-RS-40C (figure 3.7) sont présentés sur la figure 3.18 afin d'illustrer ce phénomène.

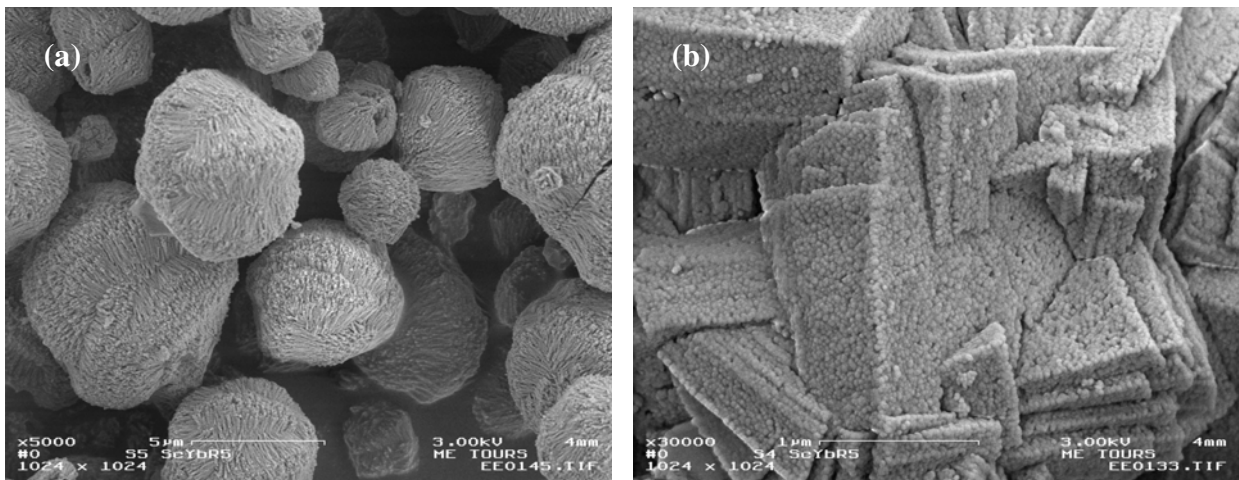


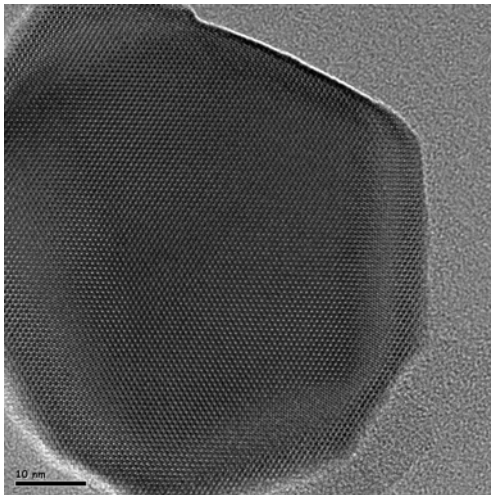
Figure 3.18 : clichés de microscopie électronique à balayage de poudres calcinées à 700°C (a) R5-NS-40C, (b) R5-RS-40C

Les analyses réalisées par diffraction des rayons X et les observations faites par microscopie électronique à balayage ont révélé qu'à l'issue du traitement thermique, les poudres de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$ se présentaient sous la forme d'objets microniques constitués de particules élémentaires. Celles-ci sont d'autant plus grosses que la température de calcination est élevée. La réactivité des poudres de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$ pouvant être amoindrie avec la température du traitement thermique, nous utiliserons préférentiellement par la suite, la température minimale nécessaire à la calcination des précurseurs, à savoir 700°C.

- Degré de pureté et homogénéité chimique des poudres

Des analyses chimiques élémentaires ont été réalisées par ICP-AES afin d'évaluer le degré de pureté des poudres et de vérifier la bonne incorporation du dopant Yb^{3+} . De manière générale, les poudres calcinées contiennent moins de 1300 ppm d'impuretés et le pourcentage atomique en ytterbium est de l'ordre de 0,98% at. (avec une incertitude relative de 5%).

Pour apprécier la répartition du dopant Yb^{3+} au sein des poudres, une étude par microscopie électronique en transmission (MET) a été menée. L'observation des poudres est faite sur un microscope en transmission équipé d'un canon à émission de champ (*JEOL 2100F*). Elle nécessite une préparation préalable qui consiste à disperser les échantillons pulvérulents dans de l'éthanol puis à les déposer sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone à trous. Des cartographies des éléments scandium et ytterbium, réalisées par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS) ont permis d'observer une meilleure homogénéité chimique en terme de répartition de dopant ytterbium dans les poudres préparées par coprécipitation directe par rapport à celles issues d'une coprécipitation inverse.



Note : la microscopie électronique à transmission haute résolution permet de visualiser l'organisation atomique d'un échantillon en donnant accès à la projection du potentiel créé par les atomes. Elle rend ainsi possible la mise en évidence de défauts structuraux tels que des dislocations. La micrographie présentée sur la [figure 3.19](#) révèle les colonnes atomiques observables dans une particule d'oxyde de scandium dopé à 1% at. en ytterbium. Aucune perturbation du réseau cristallin ne semble être engendrée par l'incorporation du dopant ytterbium en substitution du scandium.

Figure 3.19 : image haute résolution d'un échantillon de $\text{Yb}(1\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$

La répartition du dopant Yb^{3+} étant apparue plus homogène dans le cas d'une précipitation directe que dans celui d'une précipitation inverse, nous avons préféré poursuivre l'étude avec une poudre issue d'une précipitation directe (soit R4-NS-40C ou R5-NS-40C). Devant limiter le nombre de compositions à étudier pour pouvoir avancer dans l'étude de frittage, et ayant constaté à partir des analyses dilatométriques ([annexe 2](#)) ainsi qu'au cours des premiers essais de frittage, une plus grande aptitude au frittage de la composition R4-NS-40C calcinée à 700°C, nous avons fait le choix de poursuivre l'étude avec cette poudre.

Conclusion

Des poudres de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ ont été obtenues par décomposition thermique de carbonates synthétisés par coprécipitation en voie aqueuse. De nombreuses expérimentations et caractérisations ont été menées dans le but de trouver les conditions optimales de synthèse et de traitement thermique, permettant l'élaboration de poudres de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ réactives, pures et homogènes.

L'évolution des caractéristiques des précipités avec le mode de précipitation, la température de synthèse et le ratio molaire entre les réactifs de départ utilisés, a été étudiée. Il est apparu que le mode de précipitation (direct ou inverse) et le ratio molaire (défini comme étant le rapport « agent précipitant/ Sc^{3+} ») influençaient grandement les caractéristiques physico-chimiques, structurales et microstructurales des précipités. Le choix de ces paramètres détermine l'évolution du pH de la suspension au cours de la synthèse, et par conséquent celle de son degré de sursaturation. Selon les conditions de synthèse employées, les mécanismes engagés dans le processus de coprécipitation peuvent alors être véritablement différents (d'un point de vue thermodynamique et cinétique). Des précurseurs plus ou moins carbonatés, cristallisés, ou encore agglomérés, peuvent être obtenus.

Le comportement en température de ces différents précurseurs, a ensuite été étudié. La nature des phénomènes thermiques, ainsi que la température de transformation des précipités en oxyde, sont étroitement liées à leurs caractéristiques. Les poudres de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ obtenues par décomposition thermique, conservent la même morphologie que celle des précurseurs dont elles sont issues. Il s'agit de poudres fines arrangées sous forme d'objets microniques plus ou moins compacts, anguleux et homogènes en taille, selon les conditions de synthèse. Ces caractéristiques morphologiques conditionnent la réactivité des différentes poudres. A l'issue du traitement thermique, les poudres sont exemptes de résidus de synthèse (carbonates...) et apparaissent plus homogènes en terme de répartition de dopant Yb^{3+} lorsqu'elles sont préparées suite à une coprécipitation directe.

Enfin, la compréhension des mécanismes de précipitation et de décomposition thermique a permis d'optimiser les conditions de synthèse et de calcination des précurseurs. Des poudres de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ à la fois réactives, pures et homogènes, ont été obtenues par décomposition thermique à 700°C d'un carbonate synthétisé par coprécipitation directe à 40°C . Les sels de nitrates de scandium et d'ytterbium et l'hydrogénocarbonate d'ammonium employés initialement comme réactifs, ont été utilisés selon un ratio molaire $R=4$. Compte tenu de ses caractéristiques favorables, cette composition notée « R4-NS-40C » sera principalement utilisée pour la suite de l'étude, dans le cadre de la mise en forme de matériaux crus et le frittage de céramiques de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$.

Chapitre 4

Elaboration de céramiques de Yb:Sc₂O₃

Introduction	85
Mise en forme de matériaux crus.....	86
Le pressage uniaxial	86
- Principe	86
- Procédure de préparation des échantillons	86
Le pressage isostatique à froid (ou CIP pour “Cold Isostatic Pressing”).....	87
- Principe	87
- Procédure de préparation des échantillons	87
Caractérisations des matériaux crus	88
- Densité en cru.....	88
- Distribution en taille de pores	89
- Défauts microstructuraux caractéristiques des techniques de mise en forme employées.....	90
Rappel théorique relatif au frittage	92
Frittage en phase solide	92
Frittage en phase liquide	94
Approche expérimentale du frittage de céramiques de Yb:Sc₂O₃.....	96
Moyens et procédures de frittage	96
- Frittage sous vide	96
- Recuit sous air	97
Caractérisations des céramiques frittées	97
- Densité.....	97
- Caractérisation microstructurale	98
- Analyse de composition chimique par microsonde de Castaing.....	99
Analyses préliminaires à l’étude de frittage.....	99
- Choix de la poudre	99
- Préparation de l’étude de frittage	100
- Principaux résultats	102
Etude du frittage de céramiques de Yb(1% at.):Sc ₂ O ₃	104
- Caractéristiques de la poudre de Yb(1% at.):Sc ₂ O ₃ avec ajout.....	104
- Influence de la durée du palier et de l’ajout sur les caractéristiques des céramiques.....	105
Etude du frittage de céramiques de Yb(5% at.):Sc ₂ O ₃ et Yb(10% at.):Sc ₂ O ₃	109
- Influence de la teneur en Yb sur les caractéristiques structurales des échantillons	109
- Influence de la teneur en Yb, de la durée du palier et de l’ajout sur les caractéristiques des céramiques	110
Vers l’obtention de céramiques transparentes.....	115
Conclusion.....	116

Introduction

Ce dernier chapitre est consacré à la présentation des principaux résultats expérimentaux obtenus lors de l'optimisation des deux étapes qui succèdent à celle de la préparation de la poudre dans le procédé d'élaboration, à savoir la mise en forme et le frittage des céramiques.

Pour rappeler très brièvement nos objectifs à l'issue de ces deux étapes, nous cherchons à élaborer un matériau cru suffisamment dense et homogène pour favoriser le frittage ultérieur, et permettre l'obtention d'une céramique frittée de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ parfaitement dense et exempte de défauts susceptibles d'induire une diffusion de la lumière.

La première partie de ce chapitre présente les procédures de pressage à sec ainsi que la démarche employée pour optimiser l'étape de mise en forme. La deuxième partie fait l'objet d'un bref rappel sur la théorie du frittage. Elle a pour but de faciliter la discussion des résultats expérimentaux exposés dans la partie suivante, consacrée à l'optimisation des conditions de frittage des matériaux. Dans cette dernière partie, l'étude de l'influence de différents paramètres de frittage (comme la température, la durée du palier, le recours à un ajout...) sur la densité et la microstructure des céramiques apportera des éléments de compréhension quant aux mécanismes mis en jeu lors de leur frittage.

Mise en forme de matériaux crus

Pour la mise en forme des matériaux crus, nous avons eu recours soit au pressage uniaxial, soit au pressage isostatique à froid. Leur principe ainsi que la procédure employée pour la préparation des échantillons crus seront présentés dans un premier temps. La démarche adoptée en vue de l'élaboration par pressage à sec de céramiques crues suffisamment denses et homogènes sera ensuite exposée. Pour établir les conditions optimales de mise en forme (pression appliquée, technique de pressage...), les principales caractéristiques des échantillons crus, à savoir leur densité, leur distribution en taille de porosité résiduelle, ainsi que leur homogénéité microstructurale après pressage, seront étudiées.

Le pressage uniaxial

- Principe

Le pressage uniaxial permet d'appliquer une pression sur un moule constitué de deux pistons et d'une matrice en acier trempé. La pression est exercée dans une seule direction (pressage dit à *action simple*) ou dans deux directions opposées (pressage dit à *double action*). La perte de transmission de la pression peut être réduite de moitié dans le cas d'un pressage à double action. Le principe du pressage uniaxial est schématisé sur la [figure 4.1](#). Ce type de dispositif permet l'élaboration de pièces de complexité variable, généralement de quelques millimètres d'épaisseur.

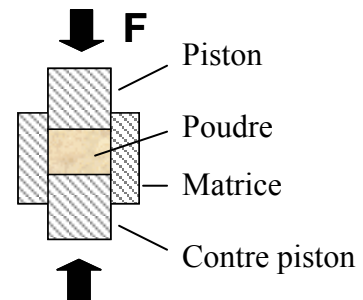


Figure 4.1 : principe du pressage uniaxial

- Procédure de préparation des échantillons

Pour l'élaboration d'une pastille de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$ par pressage uniaxial, environ 400 mg de poudre sont utilisés. La poudre, désagglomérée au pilon et au mortier après calcination, est placée dans un moule de 8 mm de diamètre. Elle est ensuite compactée par le biais d'un pressage à action simple. La pression appliquée est réglée entre 100 et 150 MPa selon les essais réalisés.

Lors de la compaction, une déformation de type élastique est imposée au matériau. L'énergie élastique emmagasinée est relâchée lors de l'éjection du compact hors de la matrice. Ce phénomène, dit de *retour élastique* ou de *rebond*, peut entraîner un léger accroissement dimensionnel de la pastille. S'il est trop important, il peut également être à l'origine de défauts tels que des fissures dans l'échantillon. C'est pourquoi nous avons choisi :

- (i) d'effectuer un cycle de pressage en deux temps, de manière à libérer une partie des contraintes à une pression intermédiaire d'environ 75 MPa

- (ii) de lubrifier dans certains cas les parois de la matrice, afin de diminuer les forces nécessaires à l'éjection de la pastille hors du moule. Une graisse non organique et non siliconée (graisse alimentaire) a été utilisée pour éviter tout risque de pollution de l'échantillon en carbone ou en silicium

Après compaction, une pression est appliquée sur le moule retourné de manière à récupérer l'échantillon pressé, après avoir expulsé le contre piston hors de la matrice. L'épaisseur de la pastille mise en forme varie de 4 à 5 mm selon la pression appliquée lors de la compaction.

Le pressage isostatique à froid (ou CIP pour "Cold Isostatic Pressing")

- Principe

Le pressage isostatique à froid consiste à appliquer une pression uniforme sur un moule plastique contenant la poudre à presser. Le moule, placé dans une enceinte haute pression, est comprimé par l'intermédiaire d'un liquide (de l'huile). Le principe du pressage isostatique à froid est schématisé sur la [figure 4.2](#). Ce type de pressage permet la réalisation d'objets de formes complexes et/ou de grandes tailles, ainsi que de pièces crues de densité uniforme.

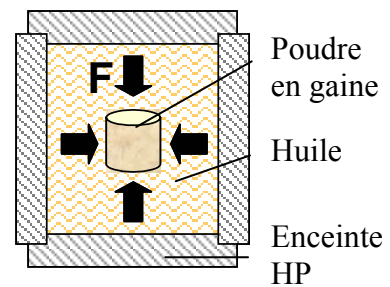


Figure 4.2 : principe du pressage isostatique à froid

- Procédure de préparation des échantillons

Pour préparer un échantillon de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$ par pressage isostatique à froid, environ 500 mg de poudre sont utilisés. La poudre, désagglomérée au pilon et au mortier après calcination, est placée dans une gaine en latex de 6 mm de diamètre intérieur ([figure 4.3](#)). Une pinoche en métal permet de fermer hermétiquement le moule. L'échantillon pulvérulent est placé sous vide primaire avant pressage, de manière à éviter l'apparition de défauts pouvant être engendrés par expansion d'air résiduel occlus. Plusieurs gaines, fixées dans l'enceinte de la presse isostatique, peuvent être comprimées simultanément sous une pression de 150 MPa. Après pressage, les gaines sont découpées pour récupérer les échantillons. Leurs dimensions varient selon la nature des poudres pressées (de 4 à 5 mm de diamètre et 2 à 2,5 cm en longueur). Pouvant être déformés suite au pressage isostatique à froid, il sera nécessaire de les usiner à sec pour certains essais nécessitant une géométrie précise ([figure 4.4](#)).

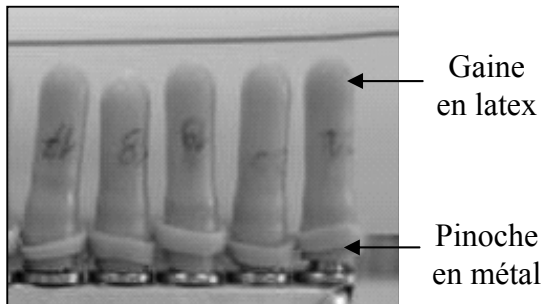


Figure 4.3 : échantillons en gaine après pressage CIP

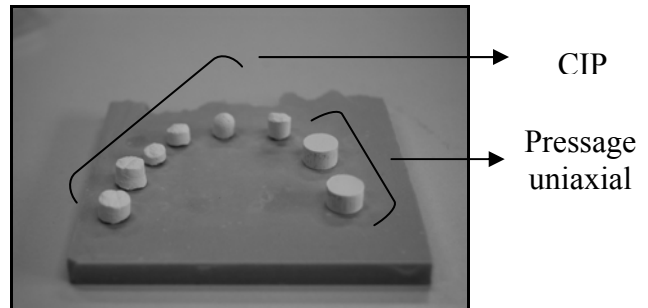


Figure 4.4 : échantillons crus mis en forme par pressage uniaxial et CIP

Caractérisations des matériaux crus

Dans le but d'établir les conditions optimales de mise en forme des échantillons par pressage à sec, nous avons cherché à apprécier leurs principales caractéristiques en cru, à savoir leur densité, leur distribution en taille de porosité résiduelle, ainsi que leur homogénéité microstructurale.

- Densité en cru

Pour limiter la fraction de pores à éliminer lors du frittage, nous avons cherché à élaborer des échantillons présentant une densité en cru suffisamment élevée. Pour ce faire, nous avons réalisé des essais de mise en forme par pressage uniaxial, en ayant recours à différentes pressions ou encore en effectuant plusieurs compressions successives. Les poudres de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$ (qu'elles soient issues d'une calcination à 700°C, 900°C ou 1100°C) peuvent être mises en forme relativement aisément dans la gamme de pression 100 à 150 MPa. A l'issue du pressage, les pastilles ont une tenue mécanique suffisante pour pouvoir être manipulées.

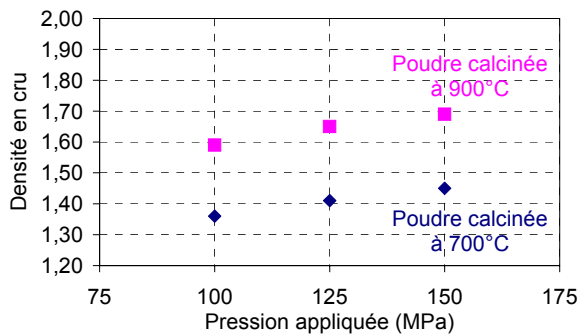


Figure 4.5 (a) : évolution de la densité en cru avec la pression appliquée

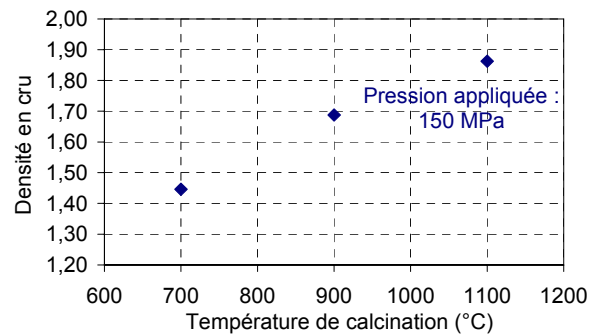


Figure 4.5 (b) : évolution de la densité en cru avec la température de calcination

Note 1 : les densités en cru présentées sur les figures 4.5 (a), (b) et 4.6, correspondent aux densités géométriques des pastilles. L'incertitude relative à ce type de mesure est de 1%

Note 2 : les densités relatives sont calculées en utilisant une densité théorique de 3,91 pour $\text{Yb}(1\% \text{ at.})\text{Sc}_2\text{O}_3$. La méthode ayant permis d'estimer cette densité théorique est présentée un peu plus loin dans ce chapitre (page 98)

La figure 4.5 (a) montre l'augmentation de la densité en cru avec la pression appliquée. Des densités de 1,45 et 1,69 (soient des densités relatives de 37% et 43%) sont obtenues en pressant respectivement des poudres de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$ calcinées à 700°C et 900°C sous 150 MPa. Les échantillons ayant tendance à se fissurer ou à se délaminer sous l'effet d'une pression plus importante, la pression optimale a été établie à 150 MPa.

La figure 4.5 (b) illustre l'augmentation de la densité des échantillons crus pressés avec la température de calcination de la poudre. A pression identique, les densités en cru varient de 1,45 pour la poudre calcinée à 700°C (soit 37% de densité relative), à 1,86 pour celle traitée à 1100°C (soit 48%). Bien que la densité en cru de la poudre calcinée à 700°C soit moins élevée, sa réactivité reste une caractéristique avantageuse pour le frittage. Des analyses dilatométriques ayant validé la meilleure aptitude au frittage de cette poudre par rapport à celles traitées à 900°C et 1100°C (annexe 2), les travaux menés par la suite ont porté sur la poudre de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$ calcinée à 700°C.

Ne pouvant envisager d'appliquer une pression supérieure à 150 MPa pour la mise en forme des matériaux, nous avons tenté d'augmenter la densité relative en effectuant successivement plusieurs cycles de pressage uniaxial. Les pastilles pressées une première fois sous 150 MPa sont broyées au mortier de manière à récupérer la poudre, puis pressées une seconde fois... Comme l'illustre la [figure 4.6](#) avec une poudre calcinée à 700°C, trois cycles de pressage permettent d'augmenter la densité en cru de 1,45 (soit 37%) à 1,54 (soit 39%).

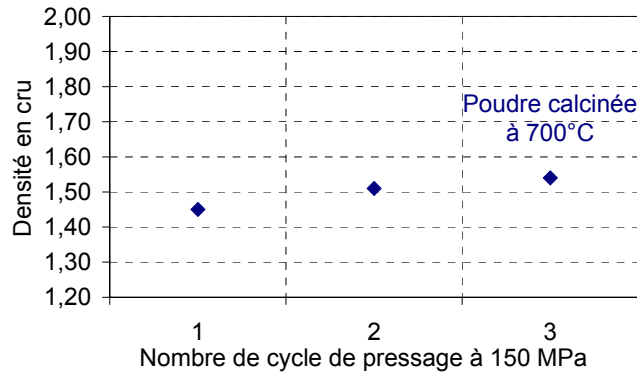


Figure 4.6 : évolution de la densité en cru avec le nombre de cycle de pressage

Cette procédure restant longue et fastidieuse pour une augmentation relativement faible de la densité relative avec le nombre de cycle de pressage, nous avons alors envisagé le pressage isostatique à froid sous 150 MPa. Du fait de la géométrie non cylindrique des échantillons après pressage isostatique à froid, leur densité est plus délicate à mesurer. Il est néanmoins possible de l'évaluer grâce à la porosimétrie par intrusion de mercure, avec une incertitude relative estimée à 0,8%. L'influence du mode de pressage sur la variation de la densité en cru et la distribution en taille de pores des échantillons crus fait l'objet de la partie suivante.

- Distribution en taille de pores

La porosimétrie par intrusion de mercure est une technique de caractérisation destructive permettant d'accéder à la distribution en taille de pores d'un échantillon. Son principe repose sur les propriétés de non réactivité et de non mouillabilité du mercure qui ne peut s'écouler à travers l'ouverture d'un pore sans l'application d'une pression [4.01]. L'analyse consiste à injecter progressivement du mercure dans un pénétromètre contenant l'échantillon à caractériser, et à mesurer le volume introduit en fonction de la pression P d'intrusion de mercure. A partir de ces données et en utilisant l'équation [Eq. 4.1](#), il est alors possible de déterminer la fraction de volume V occupée par les différentes familles de pores : macro-porosité (pore de rayon spécifique supérieur à 0,6 μm), meso-porosité (entre 0,1 et 0,6 μm) et micro-porosité (inférieure à 0,1 μm). En effet, cette équation indique la pression P permettant l'intrusion de mercure au travers de pores de rayon d'ouverture r :

$$P = \frac{2 \times \gamma \times \cos \theta}{r} \quad \text{Eq. 4.1}$$

γ est la tension superficielle du mercure (0,486 N/m à 25°C) et θ l'angle de contact entre le mercure et la paroi de pore (supposé égal à 130°).

Les analyses de porosimétrie par intrusion de mercure sont réalisées sur un appareillage *Micromeritics Poresizer* permettant d'accéder à des pores dont le rayon est compris entre 0,008 μm et 250 μm . L'échantillon est placé dans la cellule en verre du pénétromètre avant d'être dégazé jusqu'à un vide de 3 μm Hg (soit 4.10^{-3} MPa). En remplissant de mercure la cellule d'injection, le vide est amené à une pression initiale de $8,6.10^{-3}$ MPa. Ce vide est progressivement cassé avant d'effectuer des mesures à différentes pressions d'intrusion, jusqu'à 400 MPa.

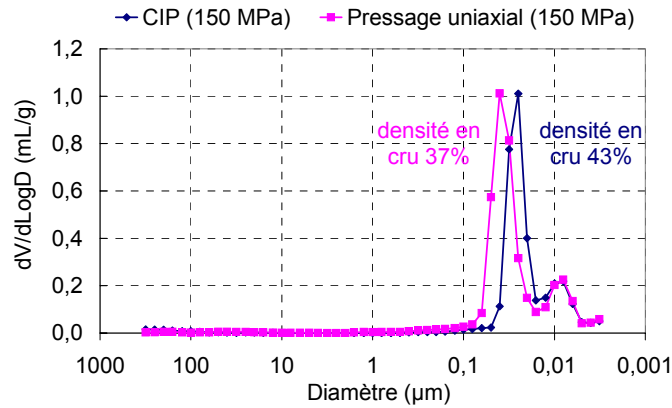


Figure 4.7 : distributions en taille de pores d'échantillons mis en forme par pressage uniaxial ou pressage isostatique à froid sous 150 MPa

La figure 4.7 représente l'évolution de la distribution en taille de pores des échantillons mis en forme par les deux techniques de pressage. Pour une pression équivalente de 150 MPa, l'échantillon élaboré par pressage isostatique à froid est plus dense (densité relative de 43%) que celui préparé par pressage uniaxial (densité relative de 37%). De plus, sa distribution en taille de pores est plus fine et plus resserrée. La taille des pores est comprise entre 0,01 μm et 0,05 μm alors que dans le cas d'un pressage uniaxial, le diamètre des pores varie de 0,01 μm à 0,10 μm .

Note : sur la figure 4.7, les porosités inférieures à 0,01 μm sont issues de la compression des échantillons au cours de l'analyse entre 150 MPa et 400 MPa. En effet, les analyses sont réalisées jusqu'à une pression d'intrusion de mercure de 400 MPa alors que les échantillons sont préparés sous une pression de 150 MPa

- Défauts microstructuraux caractéristiques des techniques de mise en forme employées

Certains défauts de mise en forme, tels que des fissures ou des hétérogénéités microstructurales, peuvent être observés en examinant la surface polie d'échantillons frittés par microscopie optique ou microscopie électronique à balayage (MEB). La procédure de préparation des échantillons et les moyens d'observation sont présentés un peu plus loin dans ce chapitre, dans un paragraphe consacré à la caractérisation microstructurale des matériaux frittés (page 98). La figure 4.8 illustre les différents défauts ayant pu être rencontrés suite à l'élaboration des matériaux par pressage à sec.

- Cas des matériaux mis en forme par pressage uniaxial

Les défauts des matériaux mis en forme par pressage uniaxial sont essentiellement des fissures partant de la périphérie. Elles peuvent être considérablement limitées en adaptant le cycle de pressage lors de l'éjection du comprimé hors de la matrice de pressage (voir « procédure de préparation des échantillons » page 86). Une « couronne » pouvant atteindre plusieurs centaines de microns de large, constituée de grains 5 à 10 fois plus gros que ceux du cœur de la pastille, est généralement associée à la présence de ces nombreuses fissures (figure 4.8 (a)).

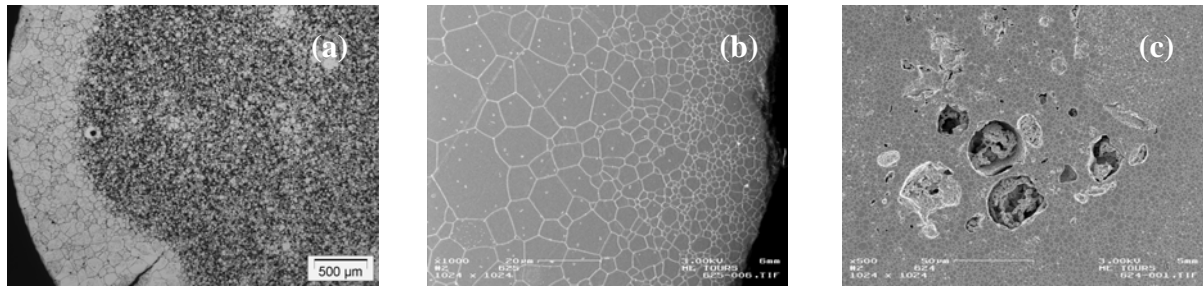


Figure 4.8 : surfaces d'échantillons frittés, polis et attaqués thermiquement

- (a) cliché de microscopie optique d'un échantillon mis en forme par pressage uniaxial
- (b) cliché MEB de la périphérie d'un échantillon mis en forme par CIP
- (c) cliché MEB du cœur d'un échantillon mis en forme par CIP

- Cas des matériaux mis en forme par pressage isostatique à froid

Un défaut caractéristique des matériaux mis en forme par pressage isostatique à froid consiste en une microstructure systématiquement plus fine en périphérie qu'au cœur de l'échantillon. La zone concernée est cependant beaucoup plus petite ($< 50 \mu\text{m}$) que dans le cas du pressage uniaxial (figure 4.8 (b)). Par ailleurs, de larges cavités constituées de pores et de grains non densifiés peuvent également être observées dans certains cas au cœur des échantillons. Elles peuvent provenir d'un blocage mécanique des grains lors du pressage ou d'une expansion d'air résiduel occlus lors du traitement thermique (figure 4.8 (c)).

Enfin, le pressage uniaxial et le pressage isostatique à froid conduisent à l'élaboration de matériaux crus de densité comprise entre 37% et 43% sous 150 MPa. Le pressage uniaxial, permettant l'élaboration d'échantillons à faces parallèles, sera employé pour la mise en forme des matériaux qui serviront aux analyses dilatométriques préliminaires à l'étude de frittage. Le pressage isostatique à froid semblant conduire à des matériaux crus de plus grande homogénéité microstructurale, nous y aurons recours pour la préparation des échantillons destinés aux études de frittage.

Rappel théorique relatif au frittage

Pour assurer la consolidation et la densification de pièces céramiques crues, un traitement thermique à haute température est nécessaire. Au terme de cette étape majeure du procédé d'élaboration, appelée « frittage », les céramiques de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$ se doivent d'être parfaitement denses et exemptes de défauts, pour que leur utilisation puisse être envisagée dans le cadre d'une application optique. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, porosités et phases secondaires sont autant de centres de diffusion de la lumière, rédhibitoires pour l'obtention d'une céramique transparente. La présence de pores contribue aussi à la diminution de propriétés importantes telles que la résistance mécanique et la conductivité thermique. Les propriétés fonctionnelles des céramiques étant conditionnées par leur microstructure, il est nécessaire de comprendre l'évolution de celle-ci au cours de l'étape de frittage de manière à pouvoir les optimiser. C'est l'objectif de cette partie de l'étude.

Avant de présenter les résultats relatifs à l'étude de frittage de céramiques de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$, nous rappelons brièvement dans cette partie, les principaux types et mécanismes de frittage existants. Cette revue théorique préalable a pour but de faciliter la discussion des résultats expérimentaux exposés par la suite.

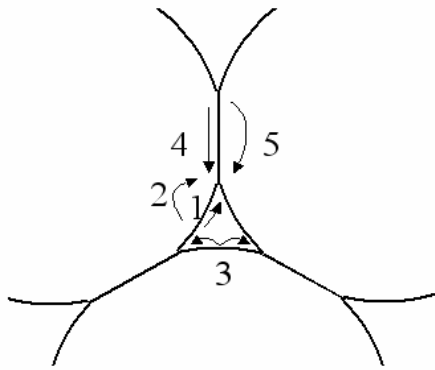
Le phénomène de frittage conduit, grâce à des phénomènes de diffusion, à la consolidation et à la densification d'un compact granulaire sous l'effet d'un traitement thermique. Au cours de ce processus, les mécanismes engagés tendent à diminuer l'enthalpie libre du système. Cette diminution se traduit essentiellement par une réduction de l'énergie de surface (surface libre des particules puis surface des pores). De ce fait, le frittage résulte d'abord en la formation de zones de raccordement (appelées *ponts* ou *cous*) entre les particules, puis en la disparition progressive de la porosité résiduelle. Il existe deux principaux types de frittage : le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide. Leurs principales caractéristiques sont présentées ci-dessous.

Frittage en phase solide

Au cours de ce type de frittage, tous les constituants restent en phase solide. Trois stades se distinguent au cours d'un frittage dit *en phase solide* [4.02-4.03] :

(i) Stade initial

Ce stade correspond au développement rapide de ponts de matière entre particules en contact. Différents mécanismes, pouvant être modélisés à partir de particules tangentes, sphériques et de taille identique, permettent d'expliquer la formation des cous (figure 4.9). Ils font état d'un transport de matière de la surface des grains ou des joints de grains, vers les ponts. La diffusion de la matière peut se faire en surface, en volume, en phase vapeur ou encore aux joints de grains.

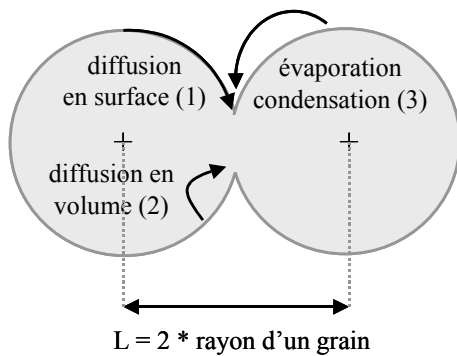


1. diffusion en surface à partir de la surface
2. diffusion en volume à partir de la surface
3. transport en phase vapeur depuis la surface
4. diffusion par les joints de grains depuis les joints de grains
5. diffusion en volume depuis les joints de grains

Figure 4.9 : différents mécanismes de frittage en phase solide

Suivant la source de matière (surface des grains ou joint de grains), le processus de frittage induira ou non une densification du matériau.

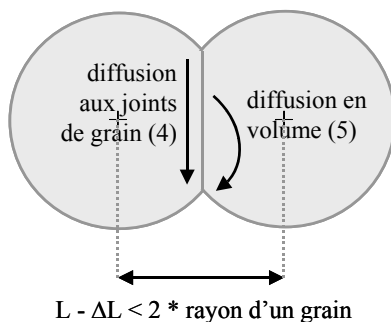
- Dans le cas d'un transport de matière au départ de la surface des grains, le matériau se consolide sans se densifier. Aucun retrait n'est observé.



En effet, dans le cas d'un mécanisme de frittage faisant appel à une diffusion en surface (mécanisme 1) ou en volume (mécanisme 2), le transport de la matière s'effectue de la surface des particules vers le pont, sans que les centres des grains ne se rapprochent.

Il en est de même lorsque la matière s'évapore à la surface des grains pour se recondenser ensuite au niveau des ponts (mécanisme 3).

- Dans le cas d'une diffusion de matière au départ des joints de grains, la consolidation sera accompagnée d'une densification du matériau. Un retrait (ΔL) et une élimination progressive de la porosité pourront être observés.



En effet, dans le cas de mécanismes de frittage mettant en œuvre un transport de matière des joints de grains vers le pont, par diffusion au sein même du joint (mécanisme 4) ou en volume (mécanisme 5), les centres des grains peuvent se rapprocher, conduisant ainsi à une densification du matériau.

(ii) Stade intermédiaire

La formation des ponts au cours du stade initial de frittage laisse entre les grains des cavités résiduelles. Les mécanismes non densifiants de diffusion superficielle ou d'évaporation condensation pourront entraîner une modification de la morphologie de ces porosités au cours du temps, mais ne conduiront pas à la diminution de leur volume. A contrario, les mécanismes densifiants de diffusion aux joints de grains ou en volume, pourront faire évoluer cette porosité ouverte en porosité fermée au cours du stade intermédiaire, et l'éliminer complètement lors du stade final de frittage. A l'issue du stade initial de frittage, les grains prennent la forme de polyèdres et la porosité évolue en canaux poreux le long des arêtes des grains. Au cours du stade intermédiaire, la densification intervient par réduction de la section des canaux poreux. La porosité reste continue et ouverte jusqu'à ce que les pores, devenus instables, se rétrécissent localement et finissent par s'isoler. La fermeture de la porosité qui en résulte, met fin au stade intermédiaire de frittage. La densité est alors généralement de l'ordre de 90 à 95% de la densité théorique.

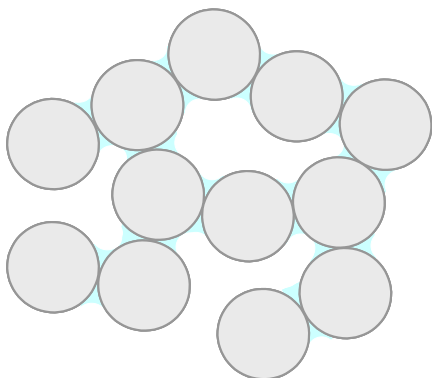
(iii) Stade final

Au cours du dernier stade de frittage, les pores isolés, assimilables à des sphères, continuent de rétrécir jusqu'à disparaître plus ou moins complètement. Les processus de densification sont semblables à ceux se produisant lors du stade intermédiaire. En revanche, la microstructure peut évoluer avec des phénomènes plus ou moins marqués de croissance granulaire.

Frittage en phase liquide

Au cours d'un frittage dit *en phase liquide* [4.02, 4.04], au moins l'un des constituants est en phase solide et un autre en phase liquide. L'apparition de la phase liquide au cours du traitement thermique est généralement provoquée par l'ajout d'un ajout de frittage dans le but de former un eutectique à bas point de fusion entre les différents constituants. Le liquide formé peut perdurer tout au long du frittage et se solidifier lors du refroidissement sous la forme d'une phase intergranulaire, ou disparaître totalement. On distingue habituellement trois étapes lors d'un frittage en phase liquide :

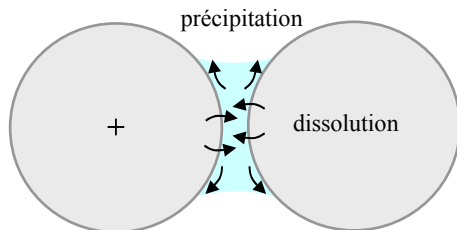
(i) Réarrangement des grains



La première étape consiste en un réarrangement des grains lié à l'apparition de la phase liquide. En effet, l'empilement granulaire évolue du fait du mouillage des grains par le liquide néoformé. L'étalement du liquide à la surface des grains conduit à un glissement des particules et à la formation de ménisques entre les grains. Les forces capillaires générées incitent les grains à se rapprocher jusqu'à ce que l'empilement granulaire adopte la configuration la plus compacte possible (voir schéma ci-contre).

(ii) Dissolution – précipitation

A l'issue du réarrangement granulaire, les particules en contact sont séparées par un mince film de liquide. Un phénomène de dissolution - précipitation tend alors à faire disparaître la courbure des interfaces solide - liquide.



Il consiste d'abord en une dissolution des grains à l'interface solide - liquide, puis en une diffusion des espèces dissoutes au sein du liquide avant leur précipitation de part et d'autre du ménisque.

En permettant un transport de matière rapide et le rapprochement des centres des grains, ce phénomène favorise le processus de densification.

(iii) Grossissement des grains (phénomène de coalescence)

Le frittage en phase liquide s'accompagne généralement d'une coalescence des grains par mûrissement d'Ostwald. Un grossissement granulaire peut alors être engendré par dissolution complète des petits grains et précipitation de la matière au niveau des plus gros.

Lorsque la phase liquide est amenée à disparaître au cours du frittage par dissolution complète dans la phase solide ou par vaporisation, la densification se poursuit en étant régie par les mêmes mécanismes que dans le cas d'un frittage en phase solide. En fin de densification, la microstructure peut évoluer de façon similaire et faire intervenir un grossissement granulaire.

Note : pour des grains de taille différente, le mécanisme de coalescence des grains par mûrissement d'Ostwald consiste en un grossissement granulaire à distance, par l'intermédiaire d'une phase liquide ou gazeuse, entraînant la disparition des petits grains au profit des plus gros

Approche expérimentale du frittage de céramiques de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$

Pour étudier le frittage de céramiques de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$, une approche empirique basée sur des essais et des observations effectués dans des conditions bien définies et contrôlées sera menée. Une approche plus théorique, ayant pour but la compréhension complète du processus de frittage par le biais d'une modélisation des différents mécanismes élémentaires impliqués, pourrait constituer à elle seule une étude ultérieure compte tenu du nombre d'essais complémentaires qui seraient nécessaires. L'objectif de cette thèse restant la proposition et la validation d'un procédé en vue de l'élaboration de céramiques transparentes, la partie suivante présente une approche qualitative du comportement au frittage de céramiques d'oxyde de scandium dopé ytterbium.

Cette partie expose les principaux résultats relatifs à l'étude de frittage de céramiques de $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$. Les moyens et procédures utilisés pour le frittage sous vide et la caractérisation des matériaux frittés seront d'abord présentés. La démarche employée pour élaborer des céramiques denses de $\text{Yb}(1\% \text{ at.}):Sc_2\text{O}_3$ sera ensuite exposée. L'étude de frittage sera enfin élargie aux céramiques dopées à 5% at. et 10% at. en ytterbium, pour tenter de comprendre l'influence du dopant sur les mécanismes de frittage.

Moyens et procédures de frittage

- Frittage sous vide

Le four principalement utilisé dans le cadre de ce travail est un four de frittage sous vide (figure 4.10). Il permet d'effectuer des traitements thermiques sous vide secondaire (10^{-6} mbar soit 10^{-4} Pa) jusqu'à une température de 2000°C .

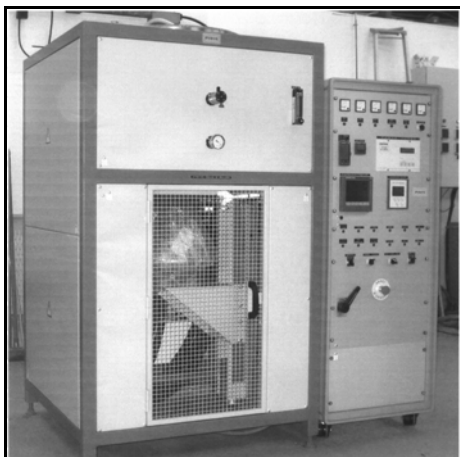


Figure 4.10 : four de frittage sous vide

Une enceinte en acier inoxydable contient l'élément chauffant (résistance en tungstène grillagé) et l'isolation thermique (écrans W/Mo) du four. Cette enceinte est montée sur un bâti en position haute, impliquant un chargement et un déchargement des pièces céramiques par le bas du four. La température dans l'enceinte est mesurée par un thermocouple de type W/Rh et est régulée, tout comme l'atmosphère, au moyen d'un programmeur régulateur. Le refroidissement des parois du four est assuré par une circulation d'eau. Le volume utile de l'enceinte est celui d'un cylindre de 200 mm de diamètre et 200 mm de haut.

- Recuit sous air

A l'issue d'un traitement thermique sous vide, les échantillons de Yb:Sc₂O₃ ont un aspect grisâtre plus ou moins prononcé selon les conditions de frittage. Partant du postulat que ce changement de couleur puisse s'expliquer par un écart à la stœchiométrie résultant du traitement thermique sous vide (soit une atmosphère réductrice), des recuits sous atmosphère oxydante ont été effectués. La disparition de la teinte après un recuit sous air à 1500°C nous conforte dans l'idée que les échantillons de Yb:Sc₂O₃ deviennent déficitaires en oxygène au cours d'un frittage sous vide à haute température. De ce fait, afin de rétablir leur stœchiométrie, les céramiques de Yb:Sc₂O₃ subiront à l'issue du frittage sous vide un recuit sous air à 1500°C pendant 2 heures. Ce traitement est réalisé dans un four de frittage à éléments chauffants en MoSi₂.

Caractérisations des céramiques frittées

Dans le but d'établir les conditions optimales de frittage des échantillons, nous avons cherché à apprécier leurs principales caractéristiques après traitement thermique, à savoir leur densité, leur microstructure ainsi que leur homogénéité chimique.

Préalablement, une analyse structurale par diffraction des rayons X est effectuée sur les céramiques frittées afin de vérifier que la seule phase cristalline détectée soit de type Sc₂O₃ cubique (fiche JCPDS 005-0629). L'acquisition des diffractogrammes est réalisée à température ambiante sur un diffractomètre *Siemens D5000* en configuration θ - 2θ , avec la longueur d'onde CoK $\alpha_{1,2}$. L'enregistrement des diagrammes de diffraction est effectué sur le domaine angulaire 10°-110° avec un pas de 0,016° et un temps de comptage de 0,5 seconde par pas.

- Densité

La densité d des échantillons frittés est déterminée au moyen d'une balance hydrostatique (utilisation du principe d'*Archimède*). Cette méthode de mesure permet d'accéder aux taux de porosité totale Pt , ouverte Po et fermée Pf d'un matériau, à partir de la mesure de sa masse sèche M_S , sa masse humide M_H et de la poussée hydrostatique P_A , et des équations Eq. 4.2 à Eq. 4.5 :

$$d = \frac{M_S}{(M_H - P_A)} \times d_{eau} \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$Pt(\%) = \left(1 - \frac{\left(\frac{M_S}{M_H - P_A} \right) \times d_{eau}}{d_{th}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 4.3}$$

$$Po(\%) = \left(\frac{M_H - M_S}{M_H - P_A} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 4.4}$$

$$Pf(\%) = \left(\frac{\left(M_S \times \left(1 - \frac{d_{eau}}{d_{th}} \right) \right) - P_A}{M_H - P_A} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 4.5}$$

d_{eau} est la densité de l'eau (soit 0,998 à température ambiante) et d_{th} la densité théorique du matériau.

Les densités relatives mentionnées dans la suite de ce chapitre correspondent au rapport de la densité hydrostatique d sur la densité théorique du matériau d_{th} . La masse volumique théorique ρ_{th} du matériau étant égale au rapport de la somme des masses des atomes constitutifs de la maille cristalline sur le volume de celle-ci, il est possible de déterminer ρ_{th} (et par conséquent d_{th}) à partir d'une évaluation précise des paramètres de maille. L'estimation du paramètre de maille est faite par affinement structural à partir de diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur un domaine angulaire 20-130° avec un pas de 0,016° et un temps de comptage de 6 secondes par pas. La maille élémentaire d'une céramique de $Yb_xSc_{2-x}O_3$ contenant 16 unités formulaires, la masse volumique théorique ρ_{th} du matériau peut alors être calculée à partir de l'équation Eq. 4.6 :

$$\rho_{th} = \left(\frac{16 \times (xM_{Yb} + (2-x)M_{Sc} + 3M_O)}{N_a} \right) \times \left(\frac{1}{a^3 \times 10^{-24}} \right) \quad \text{Eq. 4.6}$$

M_{Yb} , M_{Sc} et M_O sont les masses molaires respectives de l'ytterbium, du scandium et de l'oxygène (en $g \cdot mol^{-1}$), N_a le nombre d'Avogadro (en mol^{-1}) et a le paramètre de la maille cubique mesuré par affinement structural (en Å). Ce calcul suppose l'absence de non stoechiométrie au sein du matériau. L'incertitude sur la densité relative est de 1%.

- Caractérisation microstructurale

La microstructure des matériaux est étudiée par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un microscope équipé d'un canon à émission de champ (MEB-FEG) (*Zeiss DSM 982* équipé d'une colonne *Gemini*). Les observations sont conduites sur surfaces polies métallisées au platine.

Pour révéler les joints de grains, la surface des échantillons est gravée thermiquement après polissage. Le principe du gravage thermique repose sur le fait que lorsqu'un solide polycristallin est traité thermiquement en présence d'une phase vapeur ou liquide en équilibre thermodynamique avec lui, des sillons apparaissent aux lignes d'émergence des joints de grains par des mécanismes diffusionnels de transport de matière (diffusion superficielle, en volume ou par évaporation - condensation). Le gravage thermique des céramiques est généralement réalisé sous une atmosphère identique à celle utilisée lors de leur élaboration. Les attaques thermiques sous vide des échantillons conduisent à une contamination superficielle en tungstène particulièrement dommageable pour l'étude microstructurale (figure 4.11 (a)). Celle-ci peut s'expliquer par une vaporisation puis une condensation partielle des éléments chauffants du four sous vide. Les attaques sous air permettant une meilleure observation de la microstructure des céramiques (figure 4.11 (b)), la révélation des joints de grains sera finalement réalisée sous air, en ayant recours à un traitement thermique de 30 minutes à 1550°C pour l'ensemble des échantillons. La rampe de montée et de descente en température est de 300°C/min.

La taille moyenne des grains est estimée à partir des clichés de microscopie électronique à balayage en ayant recours à la méthode classique des intercepts.

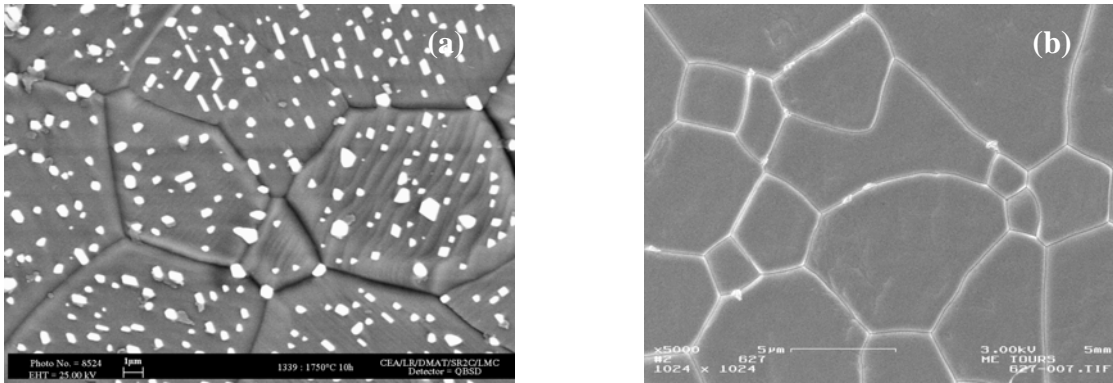


Figure 4.11 : révélation thermique sous vide (a) et sous air (b), des joints de grains d'une céramique de $\text{Yb}(1\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ frittée sous vide à 1750°C pendant 10 heures

- Analyse de composition chimique par microsonde de Castaing

Nous avons eu recours à une microsonde de Castaing équipée de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (*Cameca SX50* avec WDS) pour évaluer l'homogénéité chimique des céramiques frittées, en réalisant des analyses élémentaires quantitatives et en établissant des cartographies de répartition des différents éléments les constituant. Le principe de la microsonde de Castaing repose sur l'exploitation des signaux émis par un point particulier d'un échantillon soumis au bombardement d'une sonde électronique focalisée. Le diamètre de la sonde peut être réduit jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. L'interaction des électrons avec les atomes présents dans le volume irradié de quelques μm^3 , entraîne des réactions locales et des émissions caractéristiques du matériau, en particulier l'émission X, qui permettent de déterminer la nature et la composition de la zone étudiée. Les spectromètres WDS permettent l'identification et la mesure de l'intensité des raies du spectre X. Pour ce type d'analyse, les matériaux massifs doivent être parfaitement plans. Ils sont donc préalablement enrobés dans une résine époxy avant d'être polis jusqu'à une granulométrie inférieure au micron. Une fine couche de carbone est déposée à la surface des échantillons de manière à évacuer les charges électriques apportées par le faisceau d'électrons.

Analyses préliminaires à l'étude de frittage

Les premiers essais ont été réalisés de manière à valider les investigations menées au cours de l'étape de synthèse de poudre, puis à préparer l'étude de frittage en ciblant les paramètres sur lesquels il faudra se concentrer pour atteindre l'objectif d'une céramique transparente de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$.

- Choix de la poudre

L'étude du comportement en température (par dilatométrie) de l'ensemble des poudres présentées dans le chapitre 3, a permis de confirmer la meilleure aptitude au frittage de la composition R4-NS-40C calcinée à 700°C . Par souci de clarté, seuls les résultats relatifs au frittage de cette poudre seront exposés dans ce chapitre.

Note : le lecteur pourra se reporter à l'annexe 2 pour plus de précision quant à l'aptitude au frittage des différentes poudres synthétisées

- Préparation de l'étude de frittage

Dans une approche expérimentale du frittage, un grand nombre d'essais sont nécessaires à la mise en place d'un protocole conduisant à l'élaboration d'un matériau fritté présentant les caractéristiques souhaitées. Pour limiter la quantité d'essais à réaliser, il convient alors d'appréhender l'influence de différents paramètres de frittage comme (i) l'atmosphère, (ii) la température, (iii) la durée du palier ou encore (iv) un éventuel ajout.

Une étude préalable, basée sur des analyses dilatométriques sous air et des essais de frittage sous vide, a eu pour objectif de définir les conditions de frittage nécessaires à l'obtention d'une céramique de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ dense et homogène. Sauf mention contraire, des échantillons de 8 mm de diamètre et d'environ 4 mm d'épaisseur mis en forme par pressage uniaxial sous une pression de 150 MPa, ont été utilisés.

- Les analyses dilatométriques ont consisté en la mesure de la variation de longueur des échantillons au cours d'un chauffage à vitesse constante. Elles sont effectuées sous air jusqu'à une température de 1700°C à l'aide d'un dilatomètre vertical (*Setaram modèle TMA*). Un palier de 2 heures et des rampes de montée et de descente en température de 5°C/min, sont utilisés. Les mesures de dilatation et de retrait sont corrigées par celle d'un blanc.
- Les essais de frittage ont principalement eu pour objet de cerner l'influence de la température et de la durée du palier de frittage, mais également celle d'un ajout de silice, sur la densité et la microstructure des matériaux frittés. Ils sont réalisés sous un vide de 10^{-6} mbar (soit 10^{-4} Pa). Les rampes de montée et de descente en température sont fixées à 100°C/h. Pendant le traitement thermique, les échantillons sont posés sur une sole en zircone.

Au cours de cette étude préliminaire, deux raisons ont motivé notre intérêt pour un ajout de frittage à base de silicium :

- (i) La première raison est relative aux travaux issus de la bibliographie. Un examen général de la littérature montre que l'utilisation de tétraéthylorthosilicate (*TEOS*) facilite l'obtention de céramiques transparentes par voie céramique traditionnelle. En effet, en certaines proportions, le recours à cet ajout de frittage à base de silicium favorise la densification de céramiques de YAG en induisant un frittage en phase liquide [4.05-4.08].

L'examen du diagramme de phase entre l'oxyde de scandium Sc_2O_3 et la silice SiO_2 (figure 4.12) laisse présager un phénomène similaire dans le cas de céramiques à matrice Sc_2O_3 . En effet, il met en évidence l'existence d'eutectiques et la possibilité d'apparition de phases liquides dès 1700°C. De ce fait, si la poudre d'oxyde de scandium contient de la silice, un frittage au-delà de cette température pourra conduire à la formation d'une phase liquide susceptible de modifier la cinétique de frittage et les propriétés du matériau fritté (se reporter au paragraphe relatif au frittage en phase liquide, page 94). Il faudra néanmoins être attentif au fait que la silice puisse donner lieu, au cours du refroidissement, à des phases secondaires comme Sc_2SiO_5 et $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

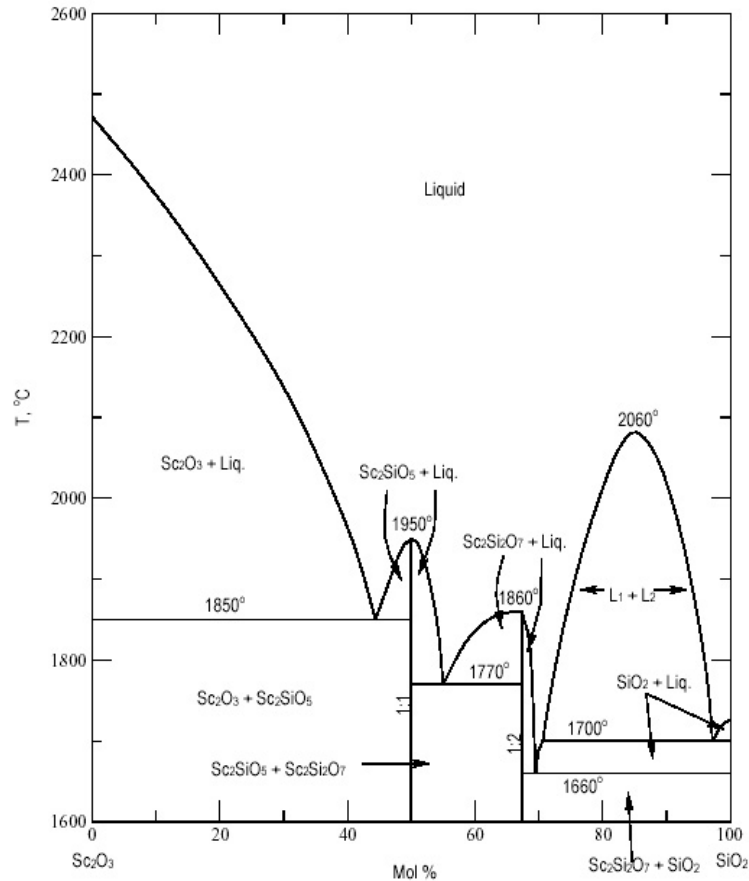


Figure 4.12 : diagramme de phases $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Note : par suite du dopage des poudres d'oxyde de scandium, le diagramme binaire est utilisé en première approximation

- (ii) La seconde raison fait suite à certaines observations que nous avons pu faire lors de la mise au point du protocole d'élaboration de poudres, puis celui de frittage. La non reproductibilité de nos premiers essais de frittage nous a conduit à mener des analyses chimiques élémentaires sur les poudres, les matériaux crus et les céramiques frittées, afin d'en déterminer l'origine. Il a finalement été établi que les échantillons conduisant aux densités relatives les plus élevées étaient pollués en silicium.

Ainsi, des considérations théoriques et pratiques s'accordent sur le rôle bénéfique potentiel de la silice. Il nous a donc paru important d'étudier l'effet de SiO_2 comme ajout de frittage. Après résolution du problème de contamination, des essais ont été menés en introduisant 1000 ppm de Si sous forme de *Ludox* (suspension de silice colloïdale SiO_2 d'environ 40 nm de diamètre) au cours de la synthèse (pendant l'étape d'homogénéisation), de manière à ce que les particules de silice soient réparties le plus uniformément possible au sein des poudres. L'influence de l'ajout sur les caractéristiques structurales et microstructurales de la poudre sera présentée ultérieurement.

- Principaux résultats

Les résultats des premiers essais de frittage montrant l'influence des conditions de frittage sur la densité et la microstructure des échantillons, sont présentés dans le [tableau 4.1](#) :

Mise en forme (150 MPa)	Température de frittage (°C)	Durée du palier (heures)	Ajout de frittage	Densité	Distribution en taille de grains / Taille moyenne de grains (μm)
Pressage uniaxial	1750	2	-	3,85	5 à 30 / 13
	1800	2	-	3,86	5 à plus de 100 / 60
	1750	5	-	3,83	5 à plus de 100 / 48

Tableau 4.1 : essais préliminaires de frittage : influence des conditions de frittage

Ces résultats révèlent la possibilité d'atteindre des densités de 3,85 dès 1750°C et 2 heures de palier (soient des densités relatives de l'ordre de 98,5%). Néanmoins, ils montrent également l'apparition d'une croissance exagérée des grains pour des températures de frittage plus élevées (1800°C) et des durées de palier plus longues (5 heures). De ce fait, la température de frittage de référence a été fixée à 1750°C.

La suite de l'étude a montré que ces premiers échantillons étaient pollués en silicium. Après avoir supprimé la contamination, nous avons voulu vérifier, par le biais d'analyses dilatométriques, l'influence favorable du silicium sur le comportement au frittage des matériaux. Les courbes de retrait d'échantillons contenant ou non 1000 ppm de Si (Yb(1% at.) avec ajout et sans ajout) sont présentées sur la [figure 4.13](#).

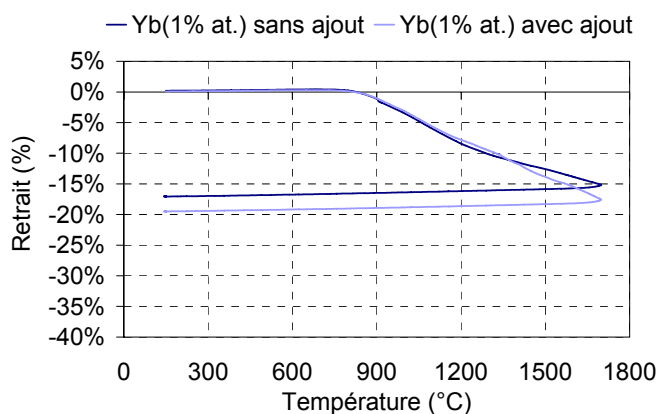


Figure 4.13 : influence de l'ajout de 1000 ppm de Si sur le comportement au frittage d'échantillons dopés à 1% at. en ytterbium

La présence de silice augmente la cinétique de densification dès 1400°C ([figure 4.13](#)). A l'issue du traitement thermique à 1700°C sans palier, l'échantillon avec ajout présente un retrait plus important (près de 20%) que celui sans ajout. Sa densité est de 3,32 (soit 84,9% de densité relative) alors que celle de l'échantillon sans ajout n'est que de 3,13 (soit 80,1%). La présence de 1000 ppm de Si favorisant la densification des matériaux, son influence sur la microstructure des échantillons sera présentée ultérieurement au cours de l'étude de frittage.

Enfin, un dernier point concerne l'influence de la technique de mise en forme sur la densité et la microstructure des échantillons après frittage. Le [tableau 4.2](#) regroupe les données relatives à deux échantillons avec ajout, frittés à 1750°C pendant 10 heures. Le premier a été mis en forme par pressage uniaxial, et le second par pressage isostatique à froid, sous une pression de 150 MPa (se reporter aux protocoles présentés dans la partie « mise en forme d'échantillons crus » [pages 86 et 87](#)).

Mise en forme (150 MPa)	Température de frittage (°C)	Durée du palier (heures)	Ajout de frittage	Densité	Distribution en taille de grains / Taille moyenne de grains (μm)
Pressage uniaxial	1750	10	1000 ppm de Si	3,83	3 à 30 / 8
Pressage isostatique à froid	1750	10	1000 ppm de Si	3,85	2 à 20 / 6

Tableau 4.2 : essais préliminaires de frittage : influence des conditions de mise en forme

Ces résultats montrent la possibilité d'atteindre une densité élevée avec une microstructure homogène, après mise en forme par pressage isostatique à froid. L'échantillon mis en forme par CIP semble caractérisé par une distribution en taille de grains, après frittage, plus resserrée que dans le cas d'un pressage uniaxial. De ce fait, dans la suite de l'étude, les échantillons seront préférentiellement mis en forme par pressage isostatique à froid.

En conclusion, ces essais préalables auront permis :

- *De vérifier la bonne aptitude au frittage de la poudre de départ, le précurseur de composition R4-NS-40C calciné à 700°C,*
- *De statuer sur la méthode de mise en forme susceptible de conduire aux microstructures les plus homogènes après frittage : le pressage isostatique à froid,*
- *De cibler les paramètres de frittage dont il faudra observer plus particulièrement l'influence sur les caractéristiques des matériaux au cours de l'étude de frittage, à savoir la durée du palier et un ajout tel que la silice. Pour l'étude de frittage, la température de référence a été fixée à 1750°C.*

Etude du frittage de céramiques de Yb(1% at.):Sc₂O₃

Cette partie expose les principaux résultats obtenus lors de l'étude du frittage de céramiques de Yb(1% at.):Sc₂O₃. Cette étude a été menée de manière à cerner plus particulièrement l'influence de la durée du palier et d'un ajout de frittage (1000 ppm de Si introduits sous forme de silice colloïdale, le *Ludox*), sur la densité et la microstructure des matériaux. Compte tenu des observations faites lors des analyses préliminaires, les échantillons ont été mis en forme par pressage isostatique à froid sous une pression de 150 MPa avant d'être frittés sous un vide de 10⁻⁶ mbar (10⁻⁴ Pa) à une température de 1750°C. Les rampes de montée et descente en température ont été fixées à 100°C/h.

Avant de présenter les résultats relatifs aux matériaux frittés, il nous a semblé important de préciser les modifications induites au niveau de la poudre par le recours au *Ludox*.

- Caractéristiques de la poudre de Yb(1% at.):Sc₂O₃ avec ajout

Des analyses par spectrométrie de décharge lumineuse (GDMS) ont permis de s'assurer de la présence des 1000 ppm de Si dans la poudre. La teneur en silicium est évaluée à 1020 ppm (incertitude relative de 5%).

Pour en savoir plus quant à la manière dont s'incorpore le *Ludox* et la forme sous laquelle se présente ensuite la silice au sein de la poudre, une étude locale par microscopie électronique en transmission a été menée. Les informations d'ordre morphologique sont apportées par une analyse en mode image, tandis que celles d'aspect structural sont obtenues en mode diffraction.

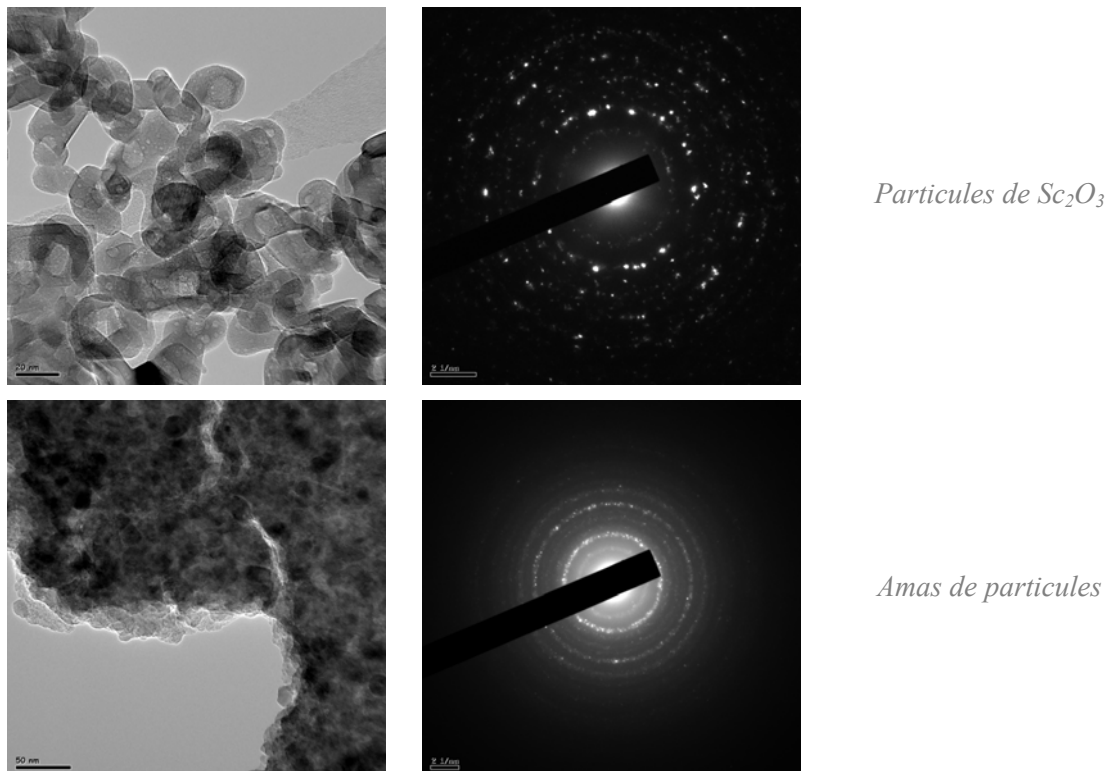


Figure 4.14 : clichés de microscopie électronique en transmission et figures de diffraction caractéristiques de la poudre avec ajout

Il a pu être vérifié que la poudre contenant l'ajout était constituée de particules cristallisées d'oxyde de scandium de taille et de morphologie similaires à celle de la poudre sans ajout. Comme l'illustrent les clichés de microscopie électronique en transmission et de diffraction présentés sur la [figure 4.14](#), des amas de 0,5 à 1 μm de diamètre sont néanmoins visibles par endroit dans la poudre avec ajout. La figure de diffraction caractéristique de ces zones montre des anneaux diffus, qui suggèrent la présence d'une phase amorphe.

Une analyse par spectrométrie X à sélection d'énergie (EDS) permet de détecter la présence de silicium dans ces amas ([figure 4.15](#)). La complémentarité des cartographies des éléments Sc et Si montre l'intimité du mélange de particules de silice et d'oxyde de scandium.

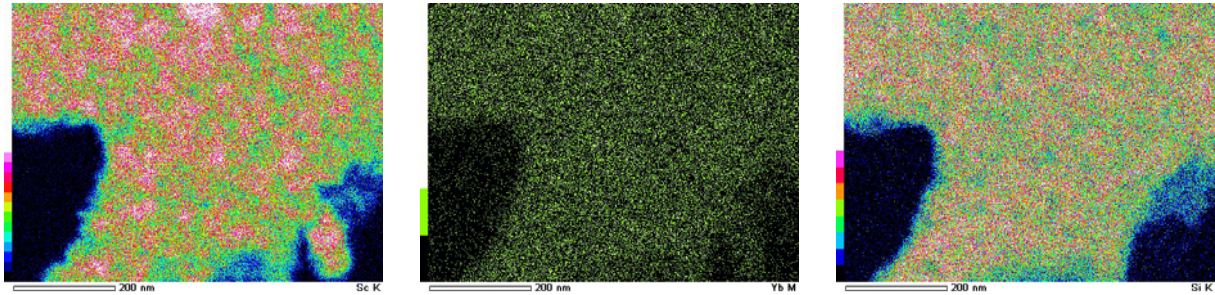


Figure 4.15 : cartographies des éléments Sc, Yb et Si effectuées par analyse EDS sur un amas de particules observé dans la poudre avec ajout

⇒ **En conclusion**, l'incorporation de 1000 ppm de Si sous forme de *Ludox* ne modifie pas les caractéristiques générales de la poudre (phase, taille, morphologie de particules...). Elle conduit en revanche à la formation de quelques amas submicroniques, constitués de particules de silice amorphe et de particules d'oxyde de scandium cristallisé, relativement bien dispersés au sein de la poudre. La répartition du silicium dans ces amas semble homogène.

- Influence de la durée du palier et de l'ajout sur les caractéristiques des céramiques

Les [figures 4.16](#) et [4.17](#) présentent l'évolution de la densité, de la taille moyenne ainsi que la distribution en taille de grains des céramiques frittées avec ou sans ajout, avec la durée du palier :

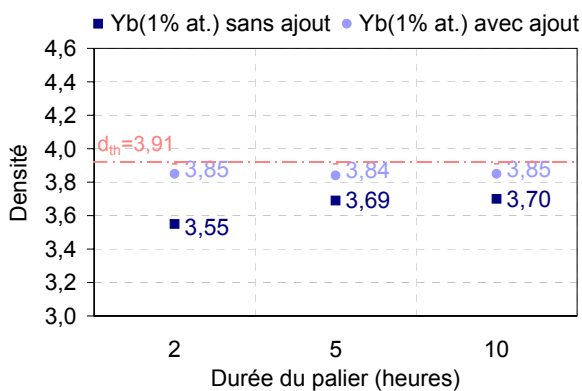


Figure 4.16 : évolution de la densité des céramiques frittées avec ou sans ajout, avec la durée du palier

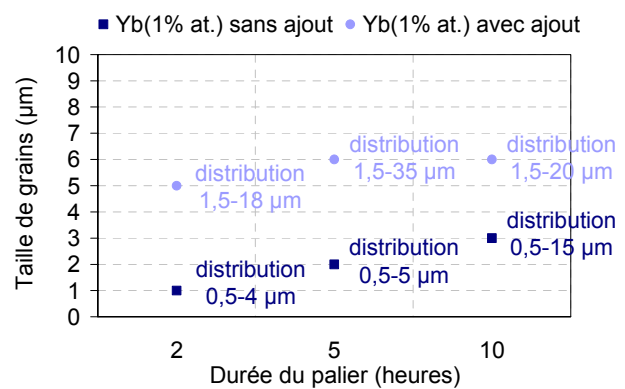
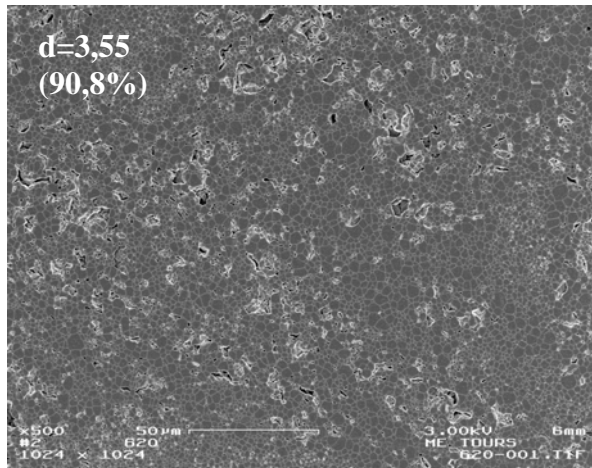
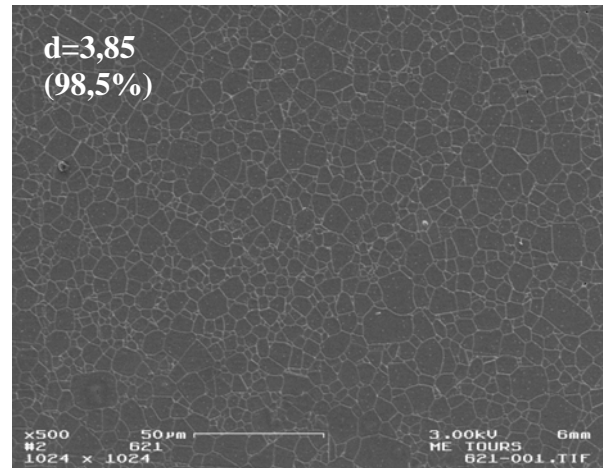


Figure 4.17 : évolution de la taille moyenne et de la distribution en taille de grains des céramiques frittées avec ou sans ajout, avec la durée du palier

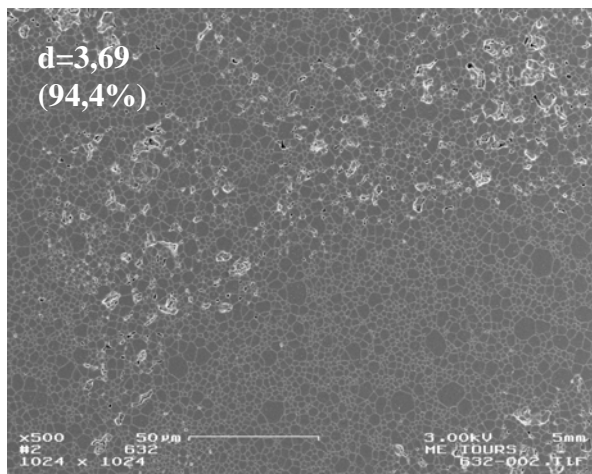
La figure 4.18 montre l'influence de la durée du palier et de l'ajout de silicium sur la microstructure (taille des grains, densité) des céramiques frittées.



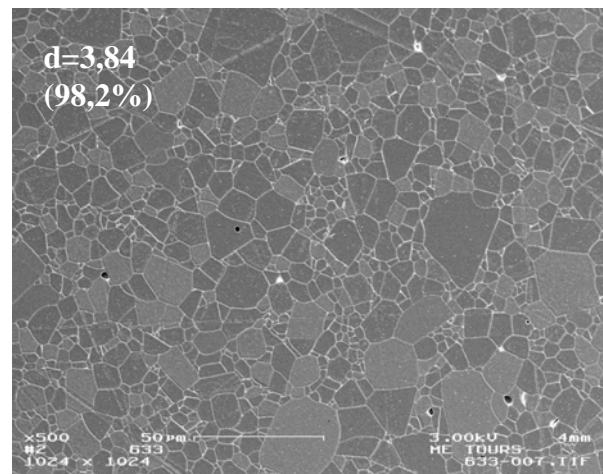
1750°C pendant 2 heures sans ajout



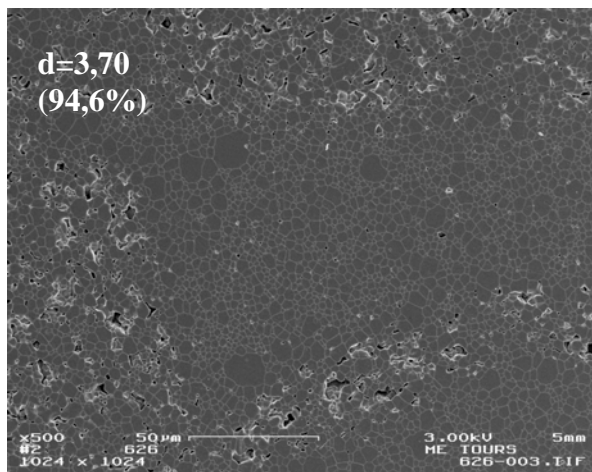
1750°C pendant 2 heures avec ajout



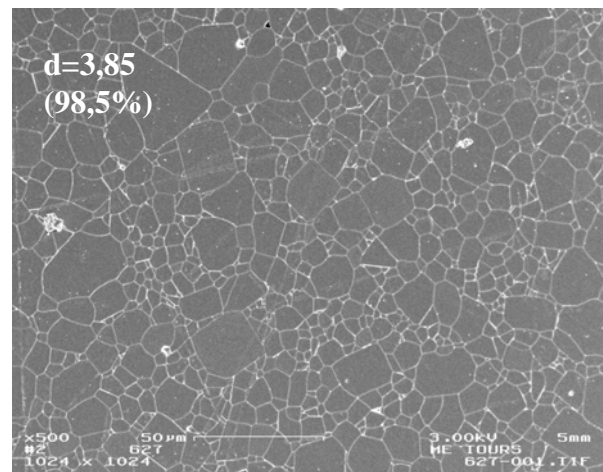
1750°C pendant 5 heures sans ajout



1750°C pendant 5 heures avec ajout



1750°C pendant 10 heures sans ajout



1750°C pendant 10 heures avec ajout

Figure 4.18 : clichés de microscopie électronique à balayage d'échantillons de $\text{Yb}(1\% \text{ at.}) : \text{Sc}_2\text{O}_3$ polis puis attaqués thermiquement

- Résultats relatifs aux céramiques frittées à 1750°C sans ajout

La densité des matériaux augmente avec la durée du palier de frittage. En effet, la densité passe de 3,55 (soit 90,8% de densité relative) à 3,69 (soit 94,4%) entre 2 heures et 5 heures de palier. La tendance ne semble cependant pas se poursuivre au delà de 5 heures. La densité relative avoisine toujours 94,5% après 10 heures de frittage (figure 4.16).

Note : les densités relatives sont calculées en utilisant une densité théorique de 3,91. Celle-ci a été estimée suite à l'évaluation du paramètre de maille par affinement structural ($a=9,848\text{\AA}$) selon la méthode présentée page 98

L'augmentation de la durée du palier entraîne également une croissance des grains. Si la taille moyenne des grains reste de l'ordre du micron, leur distribution en taille, relativement resserrée pour des traitements thermiques de faible durée augmente notablement pour des paliers supérieurs à 5 heures (figures 4.17 et 4.18). L'analyse de la microstructure des différents matériaux révèle la présence d'une porosité intergranulaire importante, en accord avec les densités relatives annoncées un peu plus haut. Les pores, répartis de manière homogène au sein du matériau fritté pendant 2 heures, évoluent progressivement pour se concentrer en des zones poreuses piégées au milieu de zones denses. Ces zones denses, constituées de plus gros grains, forment un réseau interconnecté dans l'ensemble des échantillons frittés pendant 5 et 10 heures (figure 4.18).

⇒ Un réseau rigide de zones denses semble limiter le processus de densification dès 5 heures de palier en plaçant les zones poreuses résiduelles dans un état de contrainte s'opposant aux mécanismes de frittage. Il ne semble donc pas possible d'atteindre des densités relatives supérieures à 95% pour les céramiques de $\text{Yb}(1\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ sans avoir recours à un ajout de frittage.

- Résultats relatifs aux céramiques frittées à 1750°C avec ajout

La densité des céramiques est considérablement augmentée par la présence de l'ajout. Après 2 heures de palier, elle atteint une valeur de 3,85 (soit 98,5% de densité relative). Une telle densité n'a jamais pu être obtenue dans le cas d'un frittage sans ajout. Elle ne semble cependant pas évoluer avec la durée du palier (figure 4.16). De manière générale, le recours à l'ajout est à l'origine d'une taille moyenne et d'une distribution en taille de grains plus importantes (figure 4.17). L'examen de la microstructure des différents échantillons frittés avec ajout confirme les densités relatives précisées plus haut, en ne révélant la présence que de quelques porosités intergranulaires. Elles rendent également compte de la croissance exagérée des grains, notamment à partir de 5 heures de palier (figure 4.18).

Des analyses chimiques locales ont été effectuées par microsonde de Castaing afin d'évaluer l'homogénéité chimique d'un échantillon de $\text{Yb}(1\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ fritté avec ajout sous vide à 1750°C. Des cartographies X des éléments Sc, Yb, O et Si, ainsi que des analyses locales quantitatives ont été réalisées (figure 4.19). Au vu des cartographies X, aucune phase secondaire n'est présente dans l'échantillon. Par ailleurs, aucune trace de silicium n'est décelée, ce qui laisse envisager une vaporisation de la silice pendant le frittage. Le taux de dopage en ytterbium de l'échantillon a été estimé à partir de 30 points de mesure répartis de manière aléatoire à la surface de l'échantillon poli. Il est de 0,97% at. en ytterbium. La très faible dispersion relevée au niveau de l'élément Yb sur l'ensemble de ces mesures (2,4%) assure de l'homogénéité chimique du matériau.

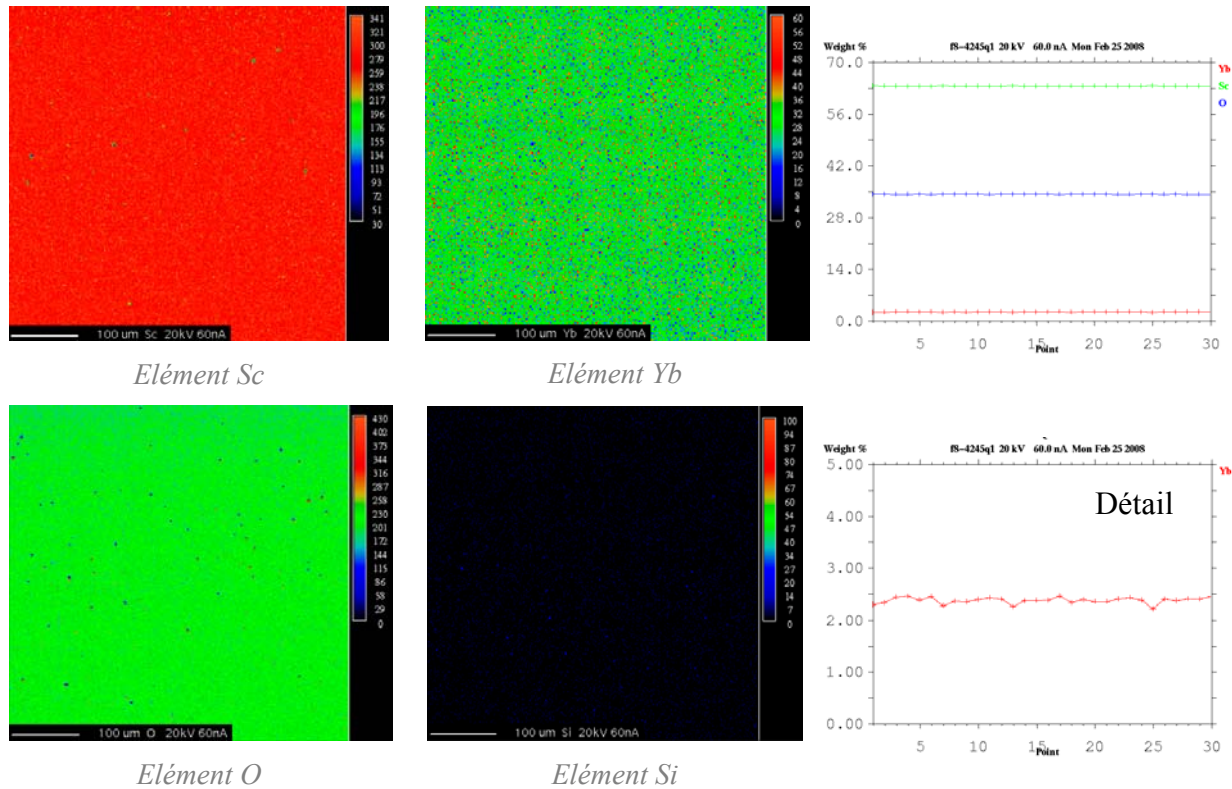


Figure 4.19 : évaluation de l'homogénéité chimique d'un échantillon de Yb(1% at.):Sc₂O₃ par microsonde de Castaing (échantillon fritté avec ajout sous vide à 1750°C pendant 10 heures) : cartographies X des éléments Sc, Yb, O et Si (gauche), analyse locale des teneurs en Sc, Yb et O sur 30 points de mesure répartis de manière aléatoire à la surface de l'échantillon poli (droite)

En conclusion :

La cinétique de frittage des céramiques est grandement accélérée par la présence de silice. Une densité relative de l'ordre de 98,5% est atteinte dès 2 heures de palier. L'augmentation de la durée du palier ne permet cependant pas de s'approcher plus de la densité théorique. Dès 5 heures de palier, le grossissement exagéré des grains semble bloquer le processus de frittage. L'augmentation des longueurs de diffusion rend probablement plus difficile l'élimination de la porosité résiduelle. L'absence de silicium dans les échantillons frittés avec ajout laisse supposer une vaporisation progressive de la silice au cours du frittage. Les céramiques de Yb(1% at.):Sc₂O₃ frittées avec ajout sont homogènes du point de vue de leur composition chimique.

Etude du frittage de céramiques de $\text{Yb}(5\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ et $\text{Yb}(10\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$

Cette partie présente les résultats obtenus lors de l'étude du frittage de céramiques de Sc_2O_3 dopées à 5% at. et 10% at. en ytterbium. Ce travail a été mené de manière à observer l'influence éventuelle de la teneur en ytterbium sur la densité et la microstructure des matériaux frittés. Pour se placer dans des conditions identiques à l'étude précédente, les échantillons sont mis en forme par pressage isostatique à froid sous une pression de 150 MPa, avant d'être frittés sous un vide de 10^{-6} mbar (10^{-4} Pa) à une température de 1750°C. Les rampes de montée et descente en température sont toujours fixées à 100°C/h. L'évolution des caractéristiques des échantillons avec la durée du palier et d'un ajout de frittage (1000 ppm de Si introduits sous forme de *Ludox*), sera observée de la même manière que précédemment.

Avant de présenter les résultats relatifs aux matériaux frittés, nous précisons les modifications structurales induites par l'augmentation de la teneur en ytterbium.

- Influence de la teneur en Yb sur les caractéristiques structurales des échantillons

Préalablement, des analyses chimiques élémentaires par spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma inductif (ICP-AES) ont permis de vérifier la teneur en dopant des poudres de $\text{Yb}(1\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$, $\text{Yb}(5\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ et $\text{Yb}(10\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$. Le pourcentage atomique en ytterbium a respectivement été évalué à 0,98% at., 4,94% at. et 10,06% at. (avec une incertitude relative de 5%).

Pour estimer les densités théoriques des matériaux dopés à 5% at. et 10% at. en ytterbium, une étude par diffraction des rayons X a été menée sur les poudres et les céramiques frittées. L'affinement structural (réalisé selon la même procédure que dans le cas des matériaux dopés à 1% at. en ytterbium) a permis d'évaluer le paramètre de maille et d'estimer la densité théorique.

L'évolution du paramètre de maille a et de la densité théorique d_{th} avec le taux de dopage en ytterbium est présentée sur la **figure 4.20** :

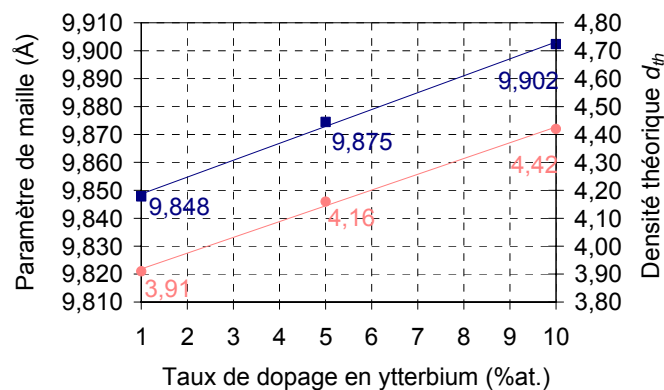


Figure 4.20 : évolution du paramètre de maille et de la densité théorique avec le taux de dopage en ytterbium

Le paramètre de maille a augmente de façon linéaire avec le taux de dopage en ytterbium. Il a pu être vérifié que :

$$a = a_{\text{Sc}_2\text{O}_3} \times \%at.\text{Sc}_2\text{O}_3 + a_{\text{Yb}_2\text{O}_3} \times \%at.\text{Yb}_2\text{O}_3$$

avec $a_{Sc_2O_3}$ et $a_{Yb_2O_3}$ les paramètres respectifs de la maille de l'oxyde de scandium et de l'oxyde d'ytterbium ($a_{Sc_2O_3}=9,845\text{Å}$ et $a_{Yb_2O_3}=10,422\text{Å}$) [4.09-4.10]. La vérification de cette loi de comportement (plus connue sous le nom de *loi de Vegard*) confirme la formation d'une solution solide entre les oxydes de scandium et d'ytterbium. En effet, la formation d'une solution solide de type $A_{1-x}B_x$ se traduit par l'évolution linéaire du paramètre de maille entre les paramètres respectifs des composés A et B.

- Influence de la teneur en Yb, de la durée du palier et de l'ajout sur les caractéristiques des céramiques

La figure 4.21 présente l'évolution de la densité de céramiques dopées à 5% at. et 10% at. en ytterbium frittées avec ou sans ajout, avec la durée du palier :

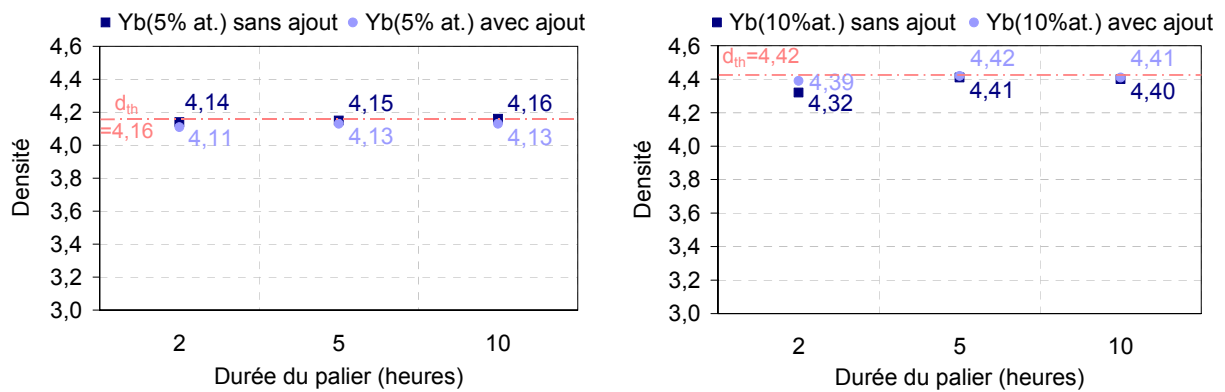


Figure 4.21 : évolution de la densité des céramiques de Yb(5% at.):Sc₂O₃ (a) et de Yb(10% at.):Sc₂O₃ (b) frittées avec ou sans ajout, avec la durée du palier

- Résultats relatifs aux céramiques de Yb(5% at.):Sc₂O₃

Dès 2 heures de palier, la densité des matériaux sans ajout atteint la valeur de 4,14 (soit 99,5% de densité relative). La densité évolue ensuite lentement jusqu'à 4,16 (soit 100%) pour 10 heures de palier. Les densités relatives des matériaux contenant de la silice restent toujours légèrement inférieures. N'étant que de 4,11 (soit 98,8%) pour 2 heures de palier, la densité ne dépassera pas 4,13 (soit 99,3%) après 5 heures. Il reste néanmoins difficile de statuer sur l'influence de la silice à partir de densités relatives aussi élevées et compte tenu de l'incertitude sur la mesure.

Note : les densités relatives des matériaux de Yb(5% at.):Sc₂O₃ sont calculées en utilisant une densité théorique de 4,16 (figure 4.20)

- Résultats relatifs aux céramiques de Yb(10% at.):Sc₂O₃

Pour les céramiques dopées à 10% at. en ytterbium, l'évolution de la densité avec la durée du palier et la présence de silice est comparable à celle observée dans le cas des matériaux dopés à 1% at. en ytterbium. La densité des matériaux sans ajout augmente de 4,32 (soit 97,7% de densité relative) à 4,41 (soit 99,8%) entre 2 heures et 5 heures de palier. Quant à la présence de silice, elle semble une nouvelle fois accélérer la cinétique de frittage en permettant

d'atteindre des densités de 4,39 (soit 99,3%) dès 2 heures de palier. Au delà de 5 heures, elle est de l'ordre de 4,42 (soit 100%).

Note : les densités relatives des matériaux de $\text{Yb}(10\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ sont calculées en utilisant une densité théorique de 4,42 (figure 4.20)

⇒ Les teneurs de 5% at. et 10% at. en ytterbium permettent l'obtention de matériaux respectivement denses à 99,5% et 97,7% dès 2 heures de palier à 1750°C, sans avoir recours à la silice comme ajout de frittage, alors que les céramiques équivalentes de $\text{Yb}(1\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ ne dépassaient pas 91% en densité relative. L'augmentation de la teneur en ytterbium semble donc favoriser considérablement la densification. Concernant l'influence de la silice sur le comportement au frittage des céramiques, elle ne semble favorable que dans le cas des matériaux dopés à 10% at. en ytterbium. Comme pour les matériaux dopés à 1% at. en ytterbium, elle accélère la cinétique de densification et favorise le frittage jusqu'à 5 heures de palier. En revanche, il semble que la présence de l'ajout dans les céramiques de $\text{Yb}(5\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ ralentisse quelque peu le processus de frittage.

Des analyses dilatométriques réalisées sous air jusqu'à 1700°C tendent à confirmer ces observations. La figure 4.22 présente les courbes de retrait d'échantillons avec ou sans ajout, dopés à 5% at. et 10% en ytterbium.

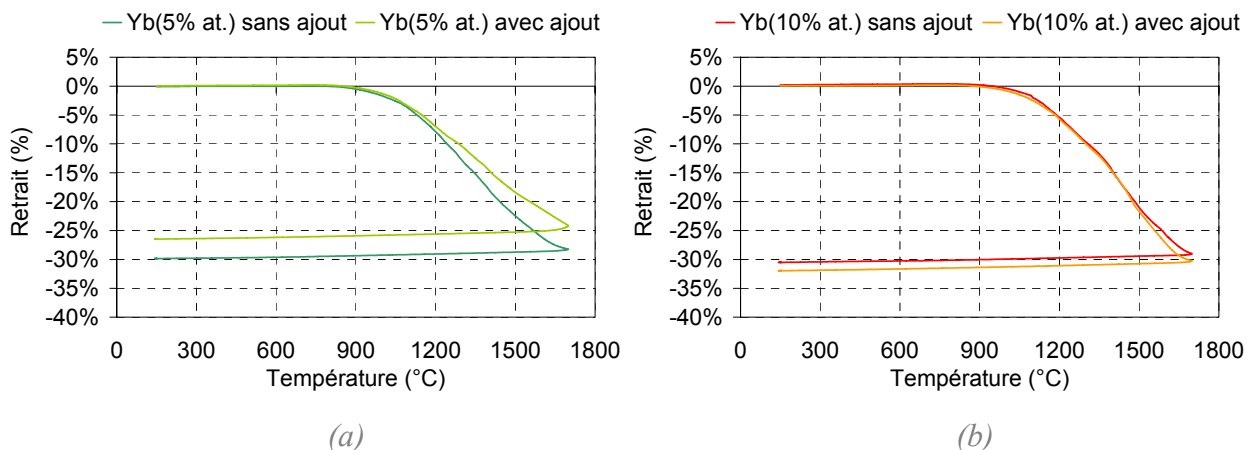


Figure 4.22 : influence de l'ajout sur le comportement au frittage d'échantillons dopés à 5% at. (a) et 10% at. en ytterbium (b)

A l'issue du traitement thermique à 1700°C sans palier, les échantillons sans ajout, dopés à 5% at. et 10% at. en ytterbium, présentent un retrait deux fois plus important (de l'ordre de 30%) que dans le cas d'un dopage à 1% at. en ytterbium (de l'ordre de 17% sur la figure 4.13). L'augmentation de la teneur en ytterbium favorise bien la densification des matériaux. En ce qui concerne l'influence de la silice, les analyses dilatométriques mettent en évidence un ralentissement du processus de frittage dès 1200°C dans le cas des échantillons dopés à 5% at. en ytterbium (figure 4.22 (a)). A 1700°C, la densité de l'échantillon avec ajout n'est que de 3,99 (soit 95,9% de densité relative), alors qu'elle était de 4,06 (soit 97,6%) pour celui sans ajout. En revanche, comme dans le cas des matériaux dopés à 1% at. en ytterbium, la présence de silice augmente la cinétique de densification des échantillons dopés à 10% at. en ytterbium à partir de 1400°C (figure 4.22 (b)). A 1700°C, la densité relative de l'échantillon

avec ajout est légèrement supérieure à celle sans ajout (4,39 soit 99,3% de densité relative alors qu'elle était de 4,37 soit 98,9% pour celui sans ajout).

L'influence de la teneur en ytterbium (1% at., 5% at. et 10% at.) sur la taille moyenne et la distribution en taille des grains de céramiques frittées avec et sans ajout à 1750°C, est présentée sur la [figure 4.23](#).

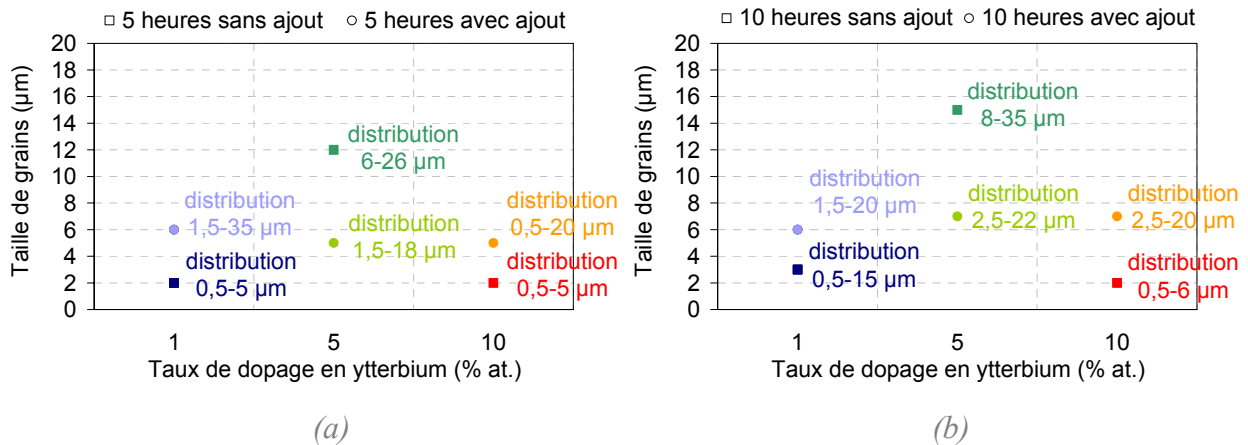
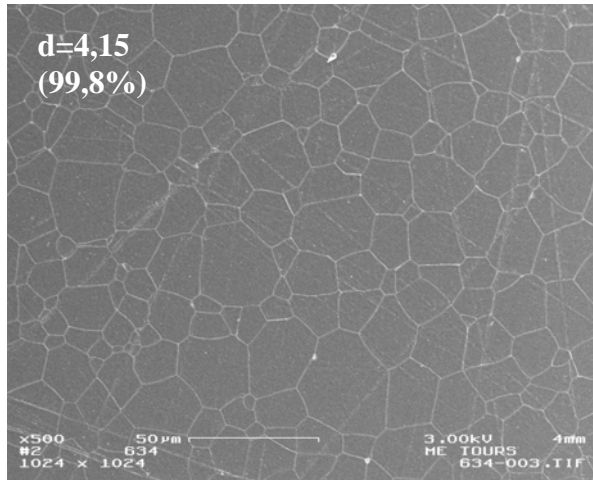


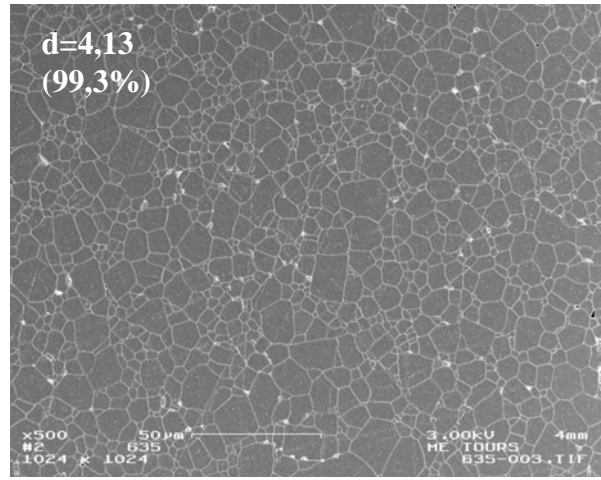
Figure 4.23 : évolution de la taille moyenne et de la distribution en taille de grains avec la teneur en ytterbium, dans le cas de céramiques frittées, avec et sans ajout, à 1750°C pendant 5 heures (a) et 10 heures (b)

Note : les résultats relatifs aux céramiques de Yb(5% at.):Sc₂O₃ frittées sans ajout, présentés sur la [figure 4.23](#), se distinguent singulièrement des autres. Leurs tailles moyennes et distributions en taille de grains sont anormalement élevées. Par ailleurs, ces deux céramiques présentent une couleur sombre inhabituelle à l'issue du traitement thermique. Les deux matériaux ont été élaborés à partir d'un même lot de poudre. Des essais ultérieurs, mettant en œuvre un lot de poudre différent, ont conduit de manière reproductible à des céramiques ne présentant plus cette coloration particulière. Ces observations laissent supposer une contamination du lot ayant spécifiquement servi à l'élaboration des deux céramiques de Yb(5% at.):Sc₂O₃ frittées sans ajout, dont nous présentons ici les caractéristiques. Au jour d'aujourd'hui, l'hypothèse de la contamination n'a pu être vérifiée et la caractérisation microstructurale des nouveaux échantillons n'a pu encore être réalisée

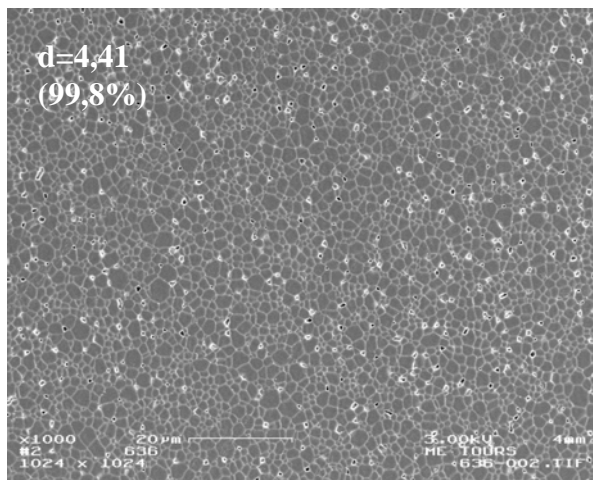
Si l'augmentation du taux de dopage en ytterbium favorise la densification des céramiques de Yb:Sc₂O₃, elle influe aussi considérablement sur leur microstructure ([figure 4.23](#)). Les matériaux conservent une microstructure fine et homogène lorsque le taux de dopage est élevé. Après 10 heures de palier, la distribution en taille de grains d'une céramique de Yb(10% at.):Sc₂O₃ frittée sans ajout, reste très resserrée (0,5 à 6 µm). En revanche, le recours à l'ajout semble systématiquement induire une croissance importante des grains. Ce phénomène avait déjà été observé dans le cas des matériaux dopés à 1% at. en ytterbium. La [figure 4.24](#) présente les clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons frittés sous vide à 1750°C pendant 5 heures. Des microstructures similaires ont été observées après 10 heures de palier. L'analyse de ces clichés confirme les densités relatives annoncées précédemment et apporte un complément d'information quant à la porosité résiduelle des matériaux. Les quelques pores résiduels sont intergranulaires et ont une taille de l'ordre de 500 nm.



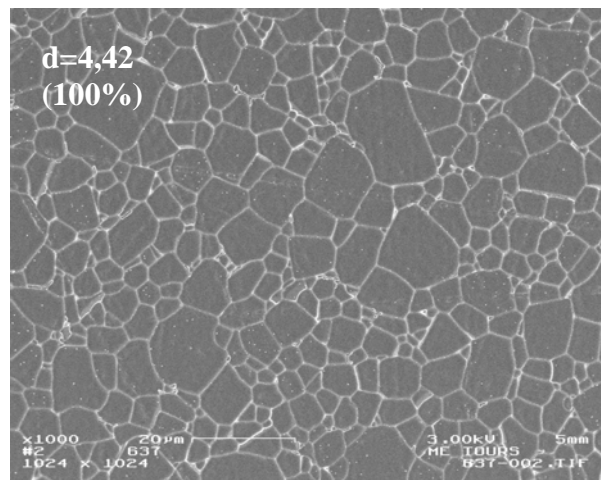
$\text{Yb}(5\% \text{ at.}): \text{Sc}_2\text{O}_3$ sans ajout (1750°C -5h)



$\text{Yb}(5\% \text{ at.}): \text{Sc}_2\text{O}_3$ avec ajout (1750°C -5h)



$\text{Yb}(10\% \text{ at.}): \text{Sc}_2\text{O}_3$ sans ajout (1750°C -5h)



$\text{Yb}(10\% \text{ at.}): \text{Sc}_2\text{O}_3$ avec ajout (1750°C -5h)

Figure 4.24 : clichés de microscopie électronique à balayage d'échantillons de $\text{Yb}(5\% \text{ at.}): \text{Sc}_2\text{O}_3$ et $\text{Yb}(10\% \text{ at.}): \text{Sc}_2\text{O}_3$ frittés, avec ou sans ajout, sous vide à 1750°C pendant 5 heures

Note 1: le cliché de l'échantillon $\text{Yb}(5\% \text{ at.}): \text{Sc}_2\text{O}_3$ fritté sans ajout à 1750°C pendant 5 heures est présenté sur la **figure 4.24** en complément de la note précédente

Note 2 : l'observation sur la **figure 4.24**, de la porosité résiduelle du matériau $\text{Yb}(10\% \text{ at.}): \text{Sc}_2\text{O}_3$ fritté sans ajout, est délicate compte tenu du nombre important de « trous » laissés par les grains déchaussés au cours du polissage. Néanmoins, la forme arrondie des pores permet de les différencier des « trous » anguleux issus des grains arrachés

En ce qui concerne la composition chimique des matériaux dopés à 5% at. et 10% at. en ytterbium, aucune phase secondaire n'a été mise en évidence par diffraction des rayons X (dans la limite de détection de l'analyse). Des analyses chimiques locales ont été effectuées par microsonde de Castaing sur des échantillons de $\text{Yb}(5\% \text{ at.}): \text{Sc}_2\text{O}_3$ et $\text{Yb}(10\% \text{ at.}): \text{Sc}_2\text{O}_3$ frittés sans ajout à 1750°C pendant 5 heures. Elles ont permis d'estimer le taux de dopage des échantillons respectivement à 4,91% at. et 10,21% at. en ytterbium. Comme dans le cas de l'échantillon dopé à 1% at. (**figure 4.19**), la dispersion relevée au niveau de l'élément Yb est très faible (respectivement 0,9% et 1,2% pour les échantillons dopés à 5% at. et 10% at. en ytterbium) (**figure 4.25**). Au vu de ces résultats, il semble que le dopant Yb^{3+} se répartisse de manière homogène dans la matrice d'oxyde de scandium.

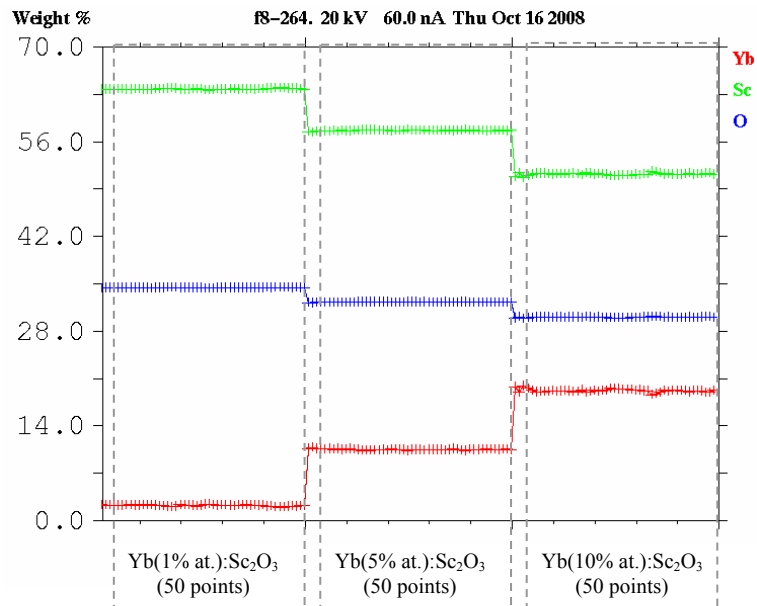


Figure 4.25 : évaluation de l'homogénéité chimique d'échantillons de Sc₂O₃ dopés à 1% at., 5% at. et 10% at. en ytterbium, par microsonde de Castaing : analyse locale des teneurs en Sc, Yb et O sur 50 points de mesure répartis de manière aléatoire à la surface des échantillons polis

En conclusion :

L'augmentation de la teneur en ytterbium conduit à l'obtention de céramiques homogènes et denses à plus de 99% sans avoir recours à un ajout de frittage. Leur microstructure est d'autant plus fine que la teneur en dopant est élevée. Le recours à l'ajout induit le plus souvent un grossissement granulaire important et ne semble pas véritablement favoriser le frittage des matériaux dopés à plus de 5% at. en ytterbium.

Vers l'obtention de céramiques transparentes

A l'issue d'un frittage à 1750°C , des céramiques de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ homogènes et denses à plus de 99% ont été obtenues. Si ces céramiques apparaissent translucides, il n'est cependant pas possible de les qualifier de *transparentes* au sens où elles permettraient la lecture d'un texte au travers (nous nous sommes basés sur ce critère en première indication, des contraintes de temps ne nous ayant pas permis d'effectuer de caractérisations optiques). Pour tenter d'achever la densification des matériaux et atteindre la transparence, un traitement post-frittage a été envisagé : le pressage isostatique à chaud.

De façon générale, le pressage isostatique à chaud (HIP pour Hot Isostatic Pressing) consiste à appliquer une température et une pression de manière uniforme, sur une gaine contenant de la poudre non compactée ou sur un compact cru voire déjà densifié (dans le cas d'un matériau densifié, la terminologie de *post-hipping* est généralement employée). La poudre en gaine ou le compact est placé dans une enceinte haute pression avant d'être comprimé par l'intermédiaire d'un gaz. Dans le cas d'un matériau fritté, l'élimination de la porosité résiduelle ne peut se faire que si celle-ci consiste en de la porosité fermée. Nos céramiques de Sc_2O_3 dopées entre 1% at. et 10% at. en ytterbium se trouvant dans cette configuration, une première série d'essais de pressage isostatique à chaud a été réalisée sur certaines d'entre elles. Ces matériaux, mis en forme par pressage uniaxial sous une pression de 150 MPa, ont d'abord été frittés avec ajout sous vide à 1750°C pendant 10 heures. Le pressage isostatique à chaud a ensuite été réalisé à 1700°C sous 180 MPa pendant 10 heures (vitesse de montée et de descente en température et en pression, fixée à $20^\circ\text{C}/\text{min}$). Les échantillons ont enfin été recuits sous air pour éliminer le dépôt de carbone issu du traitement en environnement graphite ainsi que pour recouvrir la stoechiométrie en oxygène. De manière générale, la densité relative des matériaux est augmentée à l'issue du pressage isostatique à chaud. Certains échantillons montrent déjà un début de transparence après polissage de l'une de leur face. A titre d'illustration, une photographie d'une céramique de $\text{Yb}(10\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ ayant subi un traitement HIP après frittage, est présentée sur la [figure 4.26](#).

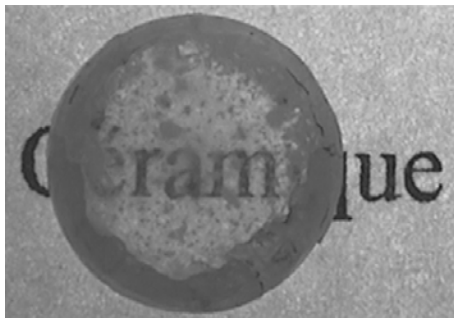


Figure 4.26 : photographie d'une céramique de $\text{Yb}(10\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ ayant subi un pressage isostatique à chaud à l'issue du frittage

Note : cet échantillon n'a pu être poli que sur une face

Note : des observations par microscopie optique ont permis de relever la présence de fissures dans la zone périphérique de l'échantillon présenté sur la [figure 4.26](#). Ces fissures peuvent expliquer l'aspect opaque observé

⇒ Ainsi, les premiers essais de pressage isostatique à chaud réalisés sur les céramiques de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ élaborées selon le procédé proposé dans le cadre de cette thèse, sont encourageants et engagent une perspective prometteuse.

Conclusion

Des céramiques translucides de Sc_2O_3 dopées modérément à l'ytterbium ont été élaborées à partir de poudres synthétisées par voie chimique (technique de coprécipitation). Ces poudres ont été mises en forme par pressage à sec, avant d'être frittées sous vide à 1750°C . Les différents essais de pressage et de frittage ont été réalisés dans le but d'établir les conditions optimales de mise en œuvre de céramiques transparentes.

En ce qui concerne l'étape de mise en forme, l'influence de la préparation des poudres et des conditions de pressage à sec (technique de pressage, pression appliquée...) sur les caractéristiques des matériaux crus, a été étudiée. Il apparaît que la mise en forme des poudres synthétisées par voie chimique peut être délicate. En effet, le pressage à sec des poudres fines ne permet pas l'obtention de matériaux denses à plus de 40% environ sous 150 MPa. De plus, certains défauts de mise en œuvre, tels que des fissures ou des hétérogénéités microstructurales, inhérentes à l'utilisation des techniques de pressage à sec, sont parfois inévitables. Ces défauts sont difficiles à « guérir » au cours d'un frittage ultérieur. Néanmoins, le recours au pressage isostatique à froid permet d'élaborer des matériaux aux propriétés satisfaisantes.

Les conditions optimales de frittage de matériaux modérément dopés à l'ytterbium, ont été recherchées. L'évolution de la densité et de la microstructure avec la température, la durée du palier ou encore un ajout de frittage, a été observée. La réactivité des poudres synthétisées par voie chimique, rend possible le frittage de céramiques de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ vers 1750°C . Néanmoins, une faible teneur en dopant Yb^{3+} rend plus difficile la densification des matériaux. Seul le recours à un ajout de frittage de type SiO_2 a permis l'obtention de céramiques de $\text{Yb}(1\% \text{at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ denses à 98,5%. En revanche, aucun ajout n'a été nécessaire pour préparer des céramiques dopées à 5% at. et 10% at. en ytterbium, à plus de 99% de la densité théorique. Ces céramiques, translucides à transparentes, présentent une microstructure homogène (figure 4.27).

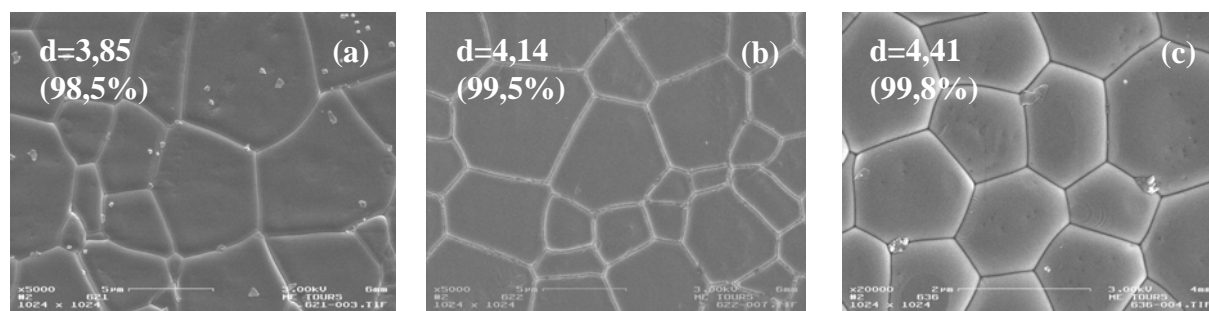


Figure 4.27 : clichés de microscopie électronique à balayage des céramiques translucides de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ obtenues par frittage sous vide à 1750°C :

- (a) $\text{Yb}(1\% \text{at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ frittée avec ajout pendant 2 heures
- (b) $\text{Yb}(5\% \text{at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ frittée sans ajout pendant 2 heures
- (c) $\text{Yb}(10\% \text{at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ frittée sans ajout pendant 5 heures

Conclusion générale

Au cours de ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de céramiques transparentes d'oxyde de scandium modérément dopé à l'ytterbium (Yb:Sc₂O₃) en vue d'une application potentielle dans des lasers de puissance de future génération. Cette thèse s'est attachée à proposer un procédé d'élaboration robuste, industrialisable, permettant dans un premier temps l'obtention de telles céramiques à l'échelle du laboratoire.

Nous avons tout d'abord cherché à préparer des poudres de Yb:Sc₂O₃ qui soient à la fois réactives, pures et homogènes. La réactivité des poudres est recherchée de manière à permettre le frittage de l'oxyde de scandium particulièrement réfractaire (sa température de fusion étant de 2430°C) à des températures acceptables d'un point de vue industriel ($\leq 1800^\circ\text{C}$). La pureté et l'homogénéité chimique des poudres sont quant à elles indispensables dans la perspective d'une application dans le domaine de l'optique laser. Une voie céramique « traditionnelle » de préparation de poudres, basée sur le mélange d'oxydes de scandium et d'ytterbium à l'état solide, peut conduire à des contaminations et à des gradients de répartition de dopant. De ce fait, nous avons préféré envisager un mode de synthèse par voie chimique (chimie douce) pour faciliter l'obtention de poudres de grande pureté et l'incorporation homogène du dopant Yb³⁺. Parmi les nombreuses méthodes de synthèse existantes, la précipitation de sels inorganiques en milieu aqueux est apparue comme une voie relativement simple et peu onéreuse à mettre en œuvre. Elle ne nécessite ni équipements lourds, ni réactifs organiques polluants ou toxiques, et peut être exploitée à l'échelle industrielle. C'est pourquoi nous avons choisi de préparer des poudres de Yb:Sc₂O₃ par décomposition thermique de précurseurs synthétisés par coprécipitation en phase aqueuse. L'influence du mode de précipitation (direct ou inverse), de la température de synthèse et du ratio molaire entre réactifs de départ, sur les caractéristiques des précurseurs et les conditions de décomposition et de transformation sous forme oxyde, a été étudiée. La compréhension des mécanismes de précipitation et de décomposition thermique a permis

d'optimiser les conditions de synthèse et de traitement thermique. Des poudres de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ exemptes de tout résidu de synthèse, homogènes du point de vue de leur composition chimique, et présentant une très bonne aptitude au frittage, ont été obtenues par décomposition thermique à 700°C d'un carbonate synthétisé par coprécipitation directe, à une température régulée à 40°C .

La seconde partie des travaux de thèse a consisté à mettre au point la mise en forme et le frittage de ces poudres, en vue de l'élaboration de céramiques parfaitement denses, homogènes et exemptes de défauts susceptibles d'induire une diffusion de la lumière. Les matériaux ont d'abord été mis en forme par pressage à sec (pressage isostatique à froid), puis frittés sous vide de manière à favoriser l'élimination totale de la porosité lors du dernier stade de frittage. L'évolution de la densité et de la microstructure des matériaux avec les conditions de frittage (température, durée de palier, recours à un ajout de frittage) a été observée. De manière générale, la réactivité des poudres synthétisées par voie chimique rend possible le frittage de céramiques de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ à 1750°C . La densification est cependant plus ou moins aboutie selon la teneur en dopant des matériaux. En effet, il a été observé qu'une très faible teneur en dopant Yb^{3+} (1% at.) rendait difficile le frittage des matériaux. Le recours à un ajout de frittage (1000 ppm de Si introduits sous forme de silice colloïdale) a néanmoins permis l'obtention de céramiques de $\text{Yb}(1\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ denses à 98,5% et exemptes de phases secondaires. En revanche, l'élaboration de céramiques de Sc_2O_3 dopées à 5% at. ou 10% at., denses à plus de 99%, n'a nécessité aucun ajout. Ces céramiques sont translucides à transparentes et présentent une microstructure homogène.



Micrographies de céramiques de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ obtenues par frittage sous vide à 1750°C :

- (a) $\text{Yb}(1\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ frittée avec ajout pendant 2 heures
- (b) $\text{Yb}(5\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ frittée sans ajout pendant 2 heures
- (c) $\text{Yb}(10\% \text{ at.}):\text{Sc}_2\text{O}_3$ frittée sans ajout pendant 5 heures

Pour parfaire la densification des céramiques de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$, deux pistes peuvent être envisagées. La première concerne spécifiquement les matériaux dopés à 1% at. en ytterbium. Les résultats encourageants relatifs à l'utilisation d'un ajout de frittage sont à poursuivre. Une optimisation de la teneur en silicium pourrait permettre d'améliorer la densification de ces céramiques. La seconde piste est générale à l'ensemble des matériaux et consiste à recourir au pressage isostatique à chaud (HIP) pour tenter d'achever la densification des matériaux frittés et atteindre la transparence recherchée. Les premiers essais réalisés sur des échantillons dopés à 1% at., 5% at. et 10% at. en ytterbium laissent présager de résultats prometteurs. Cette étude aura finalement conduit à l'élaboration de céramiques de $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ transparentes et homogènes. Une étude ultérieure pourra permettre d'évaluer les propriétés optiques et laser de ces matériaux, notamment en fonction de la teneur en dopant ytterbium.

Ressources bibliographiques

Chapitre 1

- [1.01] J. Mouzon, Ph. D. Thesis, "Synthesis of ytterbium-doped yttrium oxide nanoparticles and transparent ceramics", Lulea University of Technology (2006)
- [1.02] R. L. Coble, U.S. Patent 3.026.210 (1962)
- [1.03] E. Carnell, S. E. Hatch and W. F. Parson, *Mater. Sci. Res.*, **3**, 165 (1966)
- [1.04] R. A. Lefever and J. Matsko, *Mater. Res. Bull.*, **2**, 865 (1967)
- [1.05] R. C. Anderson, U.S. Patent 3.545.987 (1970)
- [1.06] R. C. Anderson, U.S. Patent 3.640.887 (1972)
- [1.07] A. Muta, Y. Tsukuda, U.S. Patent 3.764.643 (1973)
- [1.08] G. Toda, I. Matsuyama, U.S. Patent 3.873.643 (1975)
- [1.09] C. Greskovich and K. N. Woods, *Ceram. Bull.*, **52**, 473 (1973)
- [1.10] C. Greskovich and J. P. Chernoch, *J. Appl. Phys.*, **44**, 4599 (1973)
- [1.11] C. Greskovich and J. P. Chernoch, *J. Appl. Phys.*, **45**, 4495 (1974)
- [1.12] C. Greskovich, W. L. Roth, U.S. Patent 3.897.358 (1975)
- [1.13] W. H. Rhodes, U.S. Patent 4.115.134 (1978)
- [1.14] W. H. Rhodes, U.S. Patent 4.174.973 (1979)
- [1.15] W. H. Rhodes, U.S. Patent 4.166.831 (1979)
- [1.16] S. K. Dutta, G. A. Gazza, U.S. Patent 3.878.280 (1975)
- [1.17] S. K. Dutta, G. A. Gazza, U.S. Patent 3.767.745 (1973)
- [1.18] S. K. Dutta, G. A. Gazza, U.S. Patent 4.029.755 (1977)
- [1.19] G. H. Heartling and C. E. Land, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 1 (1971)
- [1.20] R. J. Bratton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 283 (1974)
- [1.21] G. De With and H. J. A. Van Dijk, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1669 (1984)
- [1.22] C. A. Mulder and G. De With, *Solid State Ionics*, **16**, 81 (1985)
- [1.23] G. De With and J. E. P. Parren, *Solid State Ionics*, **16**, 87 (1985)
- [1.24] G. De With, Phillips, *J. Res.*, **42**, 119 (1987)
- [1.25] D. A. Cusano, C. D. Greskovich, U.S. Patent 4.518.545 (1985)
- [1.26] C. D. Greskovich, D. A. Cusano, U.S. Patent 4.518.546 (1985)
- [1.27] C. D. Greskovich, D. A. Cusano, U.S. Patent 4.518.546 (1988)
- [1.28] C. D. Greskovich, C. R. O'Clair, U.S. Patent 4.769.353 (1988)
- [1.29] T. Harnett, N. H. M. Greenberg, U.S. Patent 4.761.390 (1988)
- [1.30] M. Mitomo, Y. Moriyoshi, T. Sakai, Y. Sakai, T. Ohsaka and M. Kobayashi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 25 (1982)
- [1.31] N. Kuramoto and H. Taniguchi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 471 (1984)
- [1.32] B. I. Bogdanov, BG 42577 (1988)
- [1.33] H. Yamamura, S. Kuramoto, H. Haneda, A. Watanabe and S. Shirasakai, *Yogyo Kyokai Shi*, **94**, 470 (1986)
- [1.34] C. D. Greskovich, W. P. Minnear, U.S. Patent 5.013.696 (1991)
- [1.35] C. D. Greskovich, W. P. Minnear, U.S. Patent 5.484.750 (1996)
- [1.36] S. L. Dole, V. Subramaniam, U.S. Patent 5.116.559 (1992)
- [1.37] S. L. Dole, V. Subramaniam, U.S. Patent 5.116.560 (1992)
- [1.38] A. Ikesue, JP Patent 5330912 (1993)
- [1.39] A. Ikesue, JP Patent 5330913 (1993)
- [1.40] A. Ikesue and K. Kamata, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**, 1155 (1995)
- [1.41] A. Ikesue, I. Furusato and K. Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 225 (1995)

-
- [1.42] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata and K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1033 (1995)
- [1.43] A. Ikesue, K. Kamata and K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2545 (1995)
- [1.44] A. Ikesue, K. Kamata and K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 359 (1996)
- [1.45] A. Ikesue, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1921 (1996)
- [1.46] A. Ikesue, K. Yoshida, T. Yamamoto and I. Yamaga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1517 (1997)
- [1.47] A. Ikesue and K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2194 (1998)
- [1.48] A. Ikesue and K. Yoshida, *J. Mater. Sci.*, **34**, 1189 (1999)
- [1.49] I. Shoji, S. Kurimura, Y. Sato, T. Taira, A. Ikesue and K. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 939 (2000)
- [1.50] V. Lupei, A. Lupei, N. Pavel, T. Taira, I. Shoji and A. Ikesue, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 590 (2000)
- [1.51] A. Ikesue, T. Taira, Y. Sato and K. Yoshida, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **108**, 428 (2000)
- [1.52] V. Lupei, A. Lupei, S. Georgescu, T. Taira, Y. Sato and A. Ikesue, *Phys. Rev. B*, **64**, 92102 (2001)
- [1.53] V. Lupei, A. Lupei, S. Georgescu, B. Diaconescu, T. Taira, Y. Sato, S. Kurimura and A. Ikesue, *J. Opt. Soc. Am. B*, **19**, 360 (2002)
- [1.54] A. Ikesue, *Opt. Mater.*, **19**, 183 (2002)
- [1.55] A. Ikesue, Meeting Am. Ceram. Soc., Mai 2003, Nashville
- [1.56] A. Lupei, V. Lupei, T. Taira, Y. Sato, A. Ikesue and C. Gheorghe, *J. Lumin.*, **102-103**, 72 (2003)
- [1.57] V. Lupei, A. Lupei and A. Ikesue, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, n°111118 (2005)
- [1.58] A. Ikesue and Y. L. Aung, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1936 (2006)
- [1.59] A. Ikesue, Y. L. Aung, T. Yoda, S. Nakayama and T. Kamimura, *Opt. Mater.*, **29**, 1289 (2007)
- [1.60] V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe and A. Ikesue, *J. Lumin.*, **128**, 901 (2008)
- [1.61] V. Lupei, A. Lupei and A. Ikesue, *Opt. Mater.*, **30**, 1781 (2008)
- [1.62] V. Lupei, A. Lupei, G. Boulon, A. Jouini and A. Ikesue, *J. Alloy. Comp.*, **451**, 179 (2008)
- [1.63] M. Sekita, H. Haneda, S. Shirasaki and T. Yanagitani, *J. Appl. Phys.*, **69**, 3709 (1991)
- [1.64] M. Sekita and H. Haneda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1977 (1999)
- [1.65] Y. Takakimi, I. Akifumi, JP Patent 11157933
- [1.66] T. Yanagitani, H. Yagi, H10-101333
- [1.67] T. Yanagitani, H. Yagi, H10-101411
- [1.68] J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, A. A. Kaminskii, H. Yagi and T. Yanagitani, *Appl. Phys. B*, **71**, 469 (2000)
- [1.69] J. Lu, J. Song, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani and A. Kudryashov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1048 (2000)
- [1.70] J. Lu, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3707 (2000)
- [1.71] J. Lu, T. Murai, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Misiwa, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. A. Kaminskii and A. Kudryashov, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3586 (2001)
- [1.72] J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L552 (2001)
- [1.73] J. Lu, M. Prabhu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. Kudryashov and A. A. Kaminskii, *Laser Phys.*, **11**, 1053 (2001)

- [1.74] J. Lu, J. Lu, T. Murai, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L1277 (2001)
- [1.75] J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akiyama and A. A. Kaminskii, *J. Alloy. Comp.*, **341**, 220 (2002)
- [1.76] J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4324 (2002)
- [1.77] J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akiyama and A. A. Kaminskii, *J. Alloy. Comp.*, **341**, 220 (2002)
- [1.78] J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 – Lett.*, **41**, L1373 (2002)
- [1.79] J. Lu, J. Lu, ASSP Jan 2003, San Antonio
- [1.80] K. Takaichi, J. Lu, Conference on Laser and Electro Optics CLEO'03 (2003)
- [1.81] J. Kong, J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Ueda, D. Y. Tang, D. Y. Shen, H. Yagi, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2556 (2003)
- [1.82] J. Lu, J. F. Bisson, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1101 (2003)
- [1.83] K. Takaichi, H. Yagi, J. Lu, J. F. Bisson, A. Shirakawa, K. Ueda, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 317 (2004)
- [1.84] A. Shirakawa, K. Takaichi, H. Yagi, M. Tanisho, J. F. Bisson, J. Lu, K. Ueda, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Laser Phys.*, **14**, 1375 (2004)
- [1.85] K. Takaichi, H. Yagi, A. Shirakawa, K. Ueda, S. Hosokawa, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Phys. Status Solidi A*, **202**, R1 (2005)
- [1.86] A. A. Kaminskii, S. N. Bagaev and K. Ueda, *Laser Phys. Lett.*, **2**, 30 (2005)
- [1.87] J. Kong, D. Y. Tang, B. Zhao, J. Lu, K. Ueda, H. Yagi and T. Yanagitani, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, n°161116 (2005)
- [1.88] M. Tokurakawa, K. Takaichi, A. Shirakawa, K. Ueda, H. Yagi, S. Hosokawa, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Optic Express*, **14**, 12832 (2006)
- [1.89] M. Tokurakawa, K. Takaichi, A. Shirakawa, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, n°071101 (2007)
- [1.90] J. Kong, D. Y. Tang, C. C. Chan, J. Lu, K. Ueda, H. Yagi and T. Yanagitani, *Optic. Lett.*, **32**, 247 (2007)
- [1.91] K. Takaichi, H. Yagi, P. Becker, A. Shirakawa, K. Ueda, L. Bohaty, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Laser Phys. Lett.*, **4**, 507 (2007)
- [1.92] M. Tokurakawa, A. Shirakawa, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Optic. Lett.*, **32**, 3382 (2007)
- [1.93] N. Saito, S. Matsuda, HEI9-315865
- [1.94] N. Saito, S. Matsuda, JP Patent 9315865 (1997)
- [1.95] N. Saito, S. Matsuda and T. Ikegami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2023 (1998)
- [1.96] T. Ikegami, T. Mori, Y. Yajima, S. Takenouchi, T. Misawa and Y. Moriyoshi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107**, 297 (1999)
- [1.97] N. Saito, S. Matsuda, HEI9-315865
- [1.98] N. Saito, S. Matsuda, JP Patent 11029323 (1999)
- [1.99] N. Saito, T. Ikegami, JP Patent 11278832 (1999)
- [1.100] N. Saito, T. Ikegami, JP Patent 11278935 (1999)
- [1.101] N. Saito, T. Ikegami, JP Patent 11278934 (1999)
- [1.102] N. Saito, T. Ikegami, JP Patent 11278933 (1999)
- [1.103] T. Ikegami, N. Saito, JP Patent 11189412 (1999)
- [1.104] T. Ikegami, N. Saito, JP Patent 10273364 (1998)
- [1.105] N. Saito, T. Ikegami, JP Patent 11278935 (1999)
- [1.106] T. Ikegami, J. G. Li and T. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1725 (2002)

- [1.107] J. G. Li, T. Ikegami and T. Mori, *J. Mater. Res.*, **18**, 1816 (2003)
- [1.108] J. G. Li, T. Ikegami, T. Mori and Y. Yajima, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1493 (2004)
- [1.109] J. G. Li, T. Ikegami, T. Mori and Y. Yajima, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1008 (2005)
- [1.110] J. G. Li, T. Ikegami and T. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 817 (2005)
- [1.111] A. Dupont, Thèse de Doctorat, « Nouveaux matériaux pour sources ou amplificateurs laser : les céramiques transparentes », Université Bordeaux 1 (2004)
- [1.112] R. Gaume, Thèse de Doctorat, « Relations structure-propriétés dans les lasers solides de puissance à l'ytterbium. Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux et de cristaux composites soudés par diffusion », Université Pierre et Marie Curie – Paris VI (2002)
- [1.113] L. Laversenne, Thèse de Doctorat, « Nouvelle méthode de chimie combinatoire pour l'optimisation des propriétés spectroscopiques des ions terres rares laser Yb^{3+} , Er^{3+} et Ho^{3+} dans des fibres monocristallines de sesquioxides réfractaires M_2O_3 (M=Y, Sc, Lu, Gd) », Université Claude Bernard-Lyon 1 (2002)
- [1.114] L. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway and W. F. Krupke, *IEEE J. Quant. Electron.*, **29**, 1179 (1993)
- [1.115] A. Brenier and G. Boulon, *Europhys. Lett.*, **55**, 647 (2001)
- [1.116] A. Brenier and G. Boulon, *J. Alloy. Comp.*, **323-324**, 210 (2001)
- [1.117] K. Petermann, G. Huber, L. Fornasiero, S. Kuch, E. Mix, V. Peters and S. A. Basun, *J. Lumin.*, **87-89**, 973 (2000)
- [1.118] E. Mix, Ph. D. Thesis, Hamburg University (1999)
- [1.119] L. Pauling and M. D. Shappell, *Z. Krist.*, **75**, 128 (1930)

Chapitre 2

- [2.01] N. Saito, S. Matsuda and T. Ikegami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2023 (1998)
- [2.02] D. J. Sordelet and M. Akinc, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1148 (1988)
- [2.03] I. Aksay, in *Ceramic Transactions Vol. I: Ceramic Powder Science II, B* (G. L. Messing, E. R. Fuller, Jr., and H. Hausner, eds.) American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 673 (1987)
- [2.04] I. Aksay, in *Advances in Ceramics Vol.9: Forming of Ceramics* (J. A. Mangels and G. L. Messing, eds.) American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 94 (1983)
- [2.05] F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 83 (1984)
- [2.06] J. G. J. Peelan, *Mater. Sci. Res.*, **10**, 443 (1975)
- [2.07] X. Sun, L. Wen, Z. Xiu, D. Huo, X. Li and C. T. Tsai, *J. Rare Earth*, **23**, 288 (2005)
- [2.08] A. Brenier, G. Boulon, C. Pedrini and C. Madej, *J. Appl. Phys.*, **71**, 6062 (1992)
- [2.09] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne and G. Boulon, *Opt. Mater.*, **24**, 103 (2003)
- [2.10] V. Lupei, A. Lupei, C. Tiseanu, S. Georgescu, C. Stoicescu and P. M. Nanau, *Phys. Rev. B*, **51**, 8 (1995)
- [2.11] A. Ikesue, I. Furusato and K. Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 225 (1995)
- [2.12] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata and K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1033 (1995)
- [2.13] A. Ikesue, K. Kamata and K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2545 (1995)
- [2.14] A. Ikesue and K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2194 (1998)
- [2.15] A. Ikesue, *Opt. Mater.*, **19**, 183 (2002)
- [2.16] A. C. Bravo, L. Longuet, D. Autissier, J. F. Baumard, P. Vissié and J. L. Longuet, *Opt. Mater.*, xxx, xxx (2008) doi :10.1016/j.optmat.2008.05.04

- [2.17] R. Hogg, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 206 (1981)
- [2.18] G. Skandan, H. Hahn and J. C. Parker, *Scripta Metall.Mater.*, **25**, 2389 (1991)
- [2.19] W. Chang, F. Codansey and H. Hahn, *Nanostruct. Mater.*, **2**, 29 (1993)
- [2.20] M. Kottaisamy, D. Jeyakumar, R. Jagannathan and M. M. Rao, *Mater. Res. Bull.*, **31**, 1013 (1996)
- [2.21] L. E. Shea, J. McKittrick, O. A. Lopez and E. Sluzky, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 3257 (1996)
- [2.22] T. Ye, Z. Guiwen, Z. Weiping and X. Shangda, *Mater. Res. Bull.*, **32**, 501 (1997)
- [2.23] M. Xu, W. Zhang, N. Dong, Y. Jiang, Y. Tao and M. Yin, *J. Solid State Chem.*, **178**, 477 (2005)
- [2.24] M. Daldosso, J. Sokolnicki, L. Kepinski, J. Legendziewicz, A. Speghini and M. Bettinelli, *J. Lumin.*, **122-123**, 858 (2007)
- [2.25] E. Zych, *Opt. Mater.*, **16**, 445 (2001)
- [2.26] E. Zych, P. J. Deren, W. Strek, A. Meijerink, W. Mielcarek and K. Domagala, *J. Alloy. Comp.*, **323-324**, 8 (2001)
- [2.27] T. Feng, J. Shi and D. Jiang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1590 (2006)
- [2.28] W. J. Kim, J. Y. Park, S. J. Oh, Y. S. Kim, G. W. Hong and I. H. Kuk, *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 411 (1999)
- [2.29] S. Roy, W. Sigmund and F. Aldinger, *J. Mater. Res.*, **14**, 1524 (1999)
- [2.30] S. G. Dixit, A. R. Mahadeshwar and S. K. Haram, *Colloid Surface A*, **133**, 69 (1998)
- [2.31] T. Hirai, T. Hirano and I. Komasaawa, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2306 (2000)
- [2.32] T. Hirai, T. Orikoshi and I. Komasaawa, *Chem. Mater.*, **14**, 3576 (2002)
- [2.33] T. Hirai, Y. Asada and I. Komasaawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **276**, 339 (2004)
- [2.34] P. K. Sharma, M. H. Jilavi, R. Nab and H. Schmidt, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 823 (1998)
- [2.35] R. Manalert and M. N. Rahaman, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3453 (1996)
- [2.36] D. Grosso and P. A. Sermon, *J. Mater. Chem.*, **10**, 359 (2000)
- [2.37] R. Subramanian, P. Shankar, S. Kavithaa, S. S. Ramakrishnan, P. C. Angelo and H. Venkataraman, *Mater. Lett.*, **48**, 342 (2001)
- [2.38] J. M. Hausonne, J. L. Barton, *Céramiques et Verres, Traité des Matériaux n°16*, Presses polytechniques et universitaires romandes (2005)
- [2.39] X. Li, Q. Li, J. Wang, S. Yang and H. Liu, *Opt. Mater.*, **29**, 528 (2007)
- [2.40] J. Mouzon, P. Nordell, A. Thomas and M. Oden, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1991 (2007)
- [2.41] J. G. Li, T. Ikegami, T. Mori and Y. Yajima, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1493 (2003)
- [2.42] H. Wang, L. Gao and K. Niihara, *Mater. Sci. Eng. A*, **288**, 1 (2000)
- [2.43] J. G. Li, T. Ikegami and J. H. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 961 (2000)
- [2.44] X. Li, Q. Li, J. Wang, S. Yang and H. Liu, *Opt. Mater.*, **29**, 528 (2007)
- [2.45] J. Su, Q. L. Zhang, C. J. Gu, D. L. Sun, Z. B. Wang, H. L. Qiu, A. H. Wang and S. T. Yin, *Mater. Res. Bull.*, **40**, 1279 (2005)
- [2.46] N. Saito, S. Matsuda and T. Ikegami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2023 (1998)
- [2.47] T. Ikegami, J. G. Li and T. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1725 (2002)
- [2.48] L. Wen, X. Sun, Q. Lu, G. Xu and X. Hu, *Opt. Mater.*, **29**, 239 (2006)
- [2.49] T. Ikegami, J. G. Li and T. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1725 (2002)
- [2.50] N. Saito, S. Matsuda and T. Ikegami, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2023 (1998)
- [2.51] J. Lu, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3707 (2000)
- [2.52] J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4324 (2002)
- [2.53] J. Kong, D. Y. Tang, High Power Lasers and Applications II, October 2002 - SPIE

-
- [2.54] A. Shirakawa, K. Takaichi, H. Yagi, J. Bisson, J. Lu, M. Musha, K. Ueda, T. Yanagitani, T. Petrov and A. A. Kaminskii, *Optic. Express*, **11**, 2911 (2003)
 - [2.55] K. Takaichi, J. Lu, Lasers and Electro Optics CLEO'04 (2004)
 - [2.56] J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akiyama and A. A. Kaminskii, *J. Alloy. Comp.*, **341**, 220 (2002)
 - [2.57] R. Bazzi, Thèse de Doctorat, « Nanoparticules luminescentes d'oxydes de terres rares, Synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxides d'yttrium et de gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd) », Université Claude Bernard - Lyon 1 (2004)

Chapitre 3

- [3.01] J. Su, Q. L. Zhang, C. J. Gu, D. L. Sun, Z. B. Wang, H. L. Qiu, A. H. Wang and S. T. Yin, *Mater. Res. Bull.*, **40**, 1279 (2005)
- [3.02] H. Wang, L. Gao and K. Niihara, *Mater. Sci. Eng.*, **A288**, 1 (2000)
- [3.03] J. G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee, T. Mori and Y. Yajima, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 2395 (2000)
- [3.04] J. G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee and T. Mori, *J. Mater. Res.*, **15**, 1514 (2000)
- [3.05] J. G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee and T. Mori, *J. Mater. Res.*, **15**, 2375 (2000)
- [3.06] P. Apte, H. Burke and H. Pickup, *J. Mater. Res.*, Vol. **7**, No. 3 (1992)
- [3.07] J. G. Li, T. Ikegami and J. H. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 961 (2000)
- [3.08] X. Li, Q. Li, J. Wang, S. Yang and H. Liu, *Optic. Mater.*, **29**, 528 (2007)
- [3.09] J. Mouzon, P. Nordell, A. Thomas and M. Oden, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1991 (2007)
- [3.10] M. D. Rasmussen, M. Akinc and O. Hunter Jr., *Ceram. Int.*, **11**, 51 (1985)
- [3.11] M. D. Rasmussen, G. W. Jordan, M. Akinc, O. Hunter and M. F. Berard, *Ceram. Int.*, **9**, 59 (1983)
- [3.12] N. Saito, S. Matsuda and T. Ikegami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2023 (1998)
- [3.13] L. Wen, X. Sun, Q. Lu, G. Xu and X. Hu, *Optic. Mater.*, **29**, 239 (2006)
- [3.14] L. Wen, X. Sun, Z. Xiu, S. Chen and C. T. Tsai, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 2681 (2004)
- [3.15] T. Ikegami, T. Mori, Y. Yajima, S. Takenouchi, T. Misawa and Y. Moriyoshi, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **107**, 297 (1999)
- [3.16] T. Ikegami, J. G. Li and T. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1725 (2002)
- [3.17] J. G. Li, T. Ikegami, T. Mori and Y. Yajima, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1493 (2003)
- [3.18] J. G. Li, T. Ikegami and T. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 817 (2005)
- [3.19] J. G. Li, T. Ikegami, T. Mori and Y. Yajima, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1008 (2004)
- [3.20] J. G. Li and T. Ikegami, *J. Mater. Res.*, Vol. **18**, No. 8 (2003)
- [3.21] A. Lamotte, *Techniques de l'Ingénieur*, P-3860
- [3.22] R. Meilland, *Techniques de l'Ingénieur*, P-2755
- [3.23] R. Meilland, *Techniques de l'Ingénieur*, P-2756
- [3.24] G. Bouchoux, M. Sablier, *Techniques de l'Ingénieur*, P-2645
- [3.25] J. Despujols, *Techniques de l'Ingénieur*, P-2695
- [3.26] F. Chartier, M. Tabarant, *Techniques de l'Ingénieur*, P-2649
- [3.27] J. L. Chermant, *Caractérisation des poudres et des céramiques*, Forceram, Hermès (1992)
- [3.28] J. P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, Savoir actuels, InterEditions / CNRS Editions (1994)

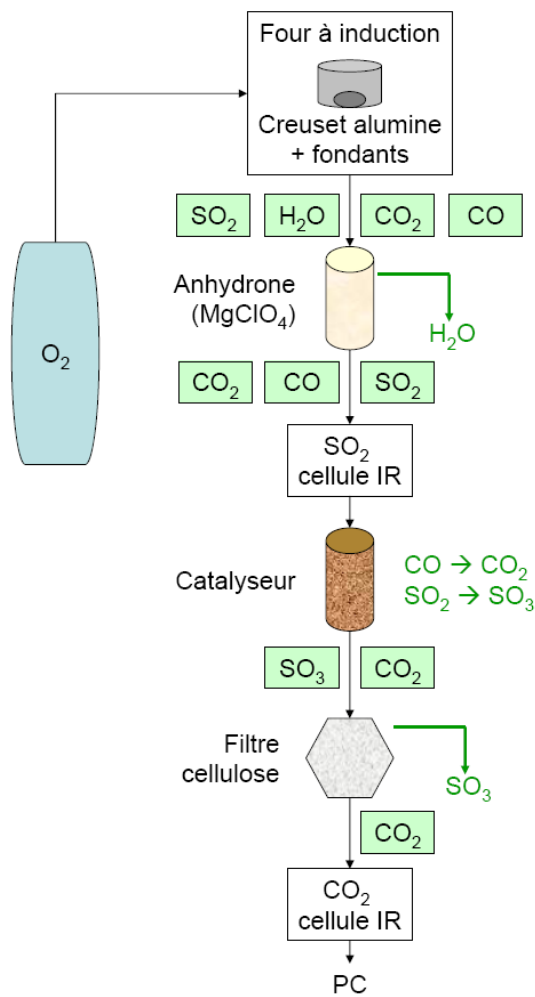
- [3.29] W. L. Jorgensen, L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York (1973)
- [3.30] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford (1991)
- [3.31] V. K. La Mer and R. H. Dinegar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 4847 (1950)
- [3.32] J. A. Voigt, Ph. D. dissertation, Iowa State University (1986)
- [3.33] I. Molycorp., *Lanthanide Lanthology – Part I, A-L* (1993)
- [3.34] V. A. Sharov and G. V. Bezdenezhnykh, *Russ. Chem. Rev.*, **50**, 630 (1981)
- [3.35] M. Akinc, D. J. Sordelet and M. Munson, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 211 (1988)
- [3.36] R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, Hermès Lavoisier (2002)

Chapitre 4

- [4.01] J. L. Chermant, *Caractérisation des poudres et des céramiques*, Forceram, Hermès (1992)
- [4.02] D. Bernache-Assolant, *Chimie-Physique du frittage*, Forceram, Hermès (1993)
- [4.03] D. Bernache-Assolant, J. P. Bonnet, *Techniques de l'Ingénieur*, AF-6620
- [4.04] D. Bernache-Assolant, J. P. Bonnet, *Techniques de l'Ingénieur*, AF-6621
- [4.05] A. Ikesue, I. Furusato and K. Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 225 (1995)
- [4.06] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata and K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1033 (1995)
- [4.07] A. Ikesue and K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2194 (1998)
- [4.08] A. Ikesue, *Opt. Mater.*, **19**, 183 (2002)
- [4.09] Fiche JCPDS 005-0629
- [4.10] Fiche JCPDS 006-0371

Annexe A

Principe des analyseurs « gaz »

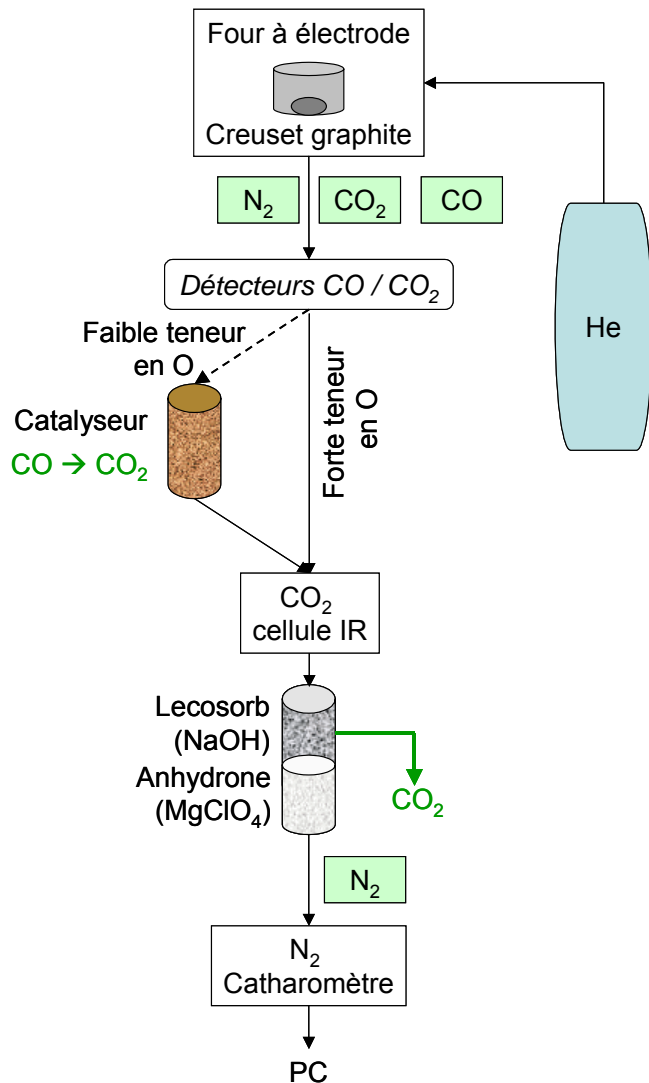
Gamme de détection :

4 ppm pour C à 3,5%

4 ppm de S à 0,4%

Principe de l'analyseur Carbone-Soufre (LECO CS 200)

L'analyse consiste à faire subir à un échantillon placé dans un creuset en alumine, un traitement thermique à 1800°C sous courant d'oxygène. Lors du chauffage, l'excès d'O₂ provoque la combustion des éléments hydrogène, soufre et carbone, sous forme de H₂O, SO₂, CO et CO₂. Le courant d'oxygène entraîne d'abord ces composés au travers d'un piège de perchlorate de magnésium (MgClO₄) pour retenir H₂O, puis sur une cellule infrarouge sensible à SO₂ afin de quantifier la teneur en soufre de l'échantillon. Le passage des gaz au sein d'un catalyseur de gel de silice platinisé à 350°C, permet la transformation de CO en CO₂ et de SO₂ en SO₃. La circulation des gaz au travers d'un filtre cellulose permet la rétention de SO₃. Les composés gazeux atteignent enfin une cellule infrarouge sensible à CO₂, rendant possible la détermination de la teneur en carbone de l'échantillon. Ainsi, les teneurs en éléments soufre et carbone peuvent être dosées au cours de la même analyse.



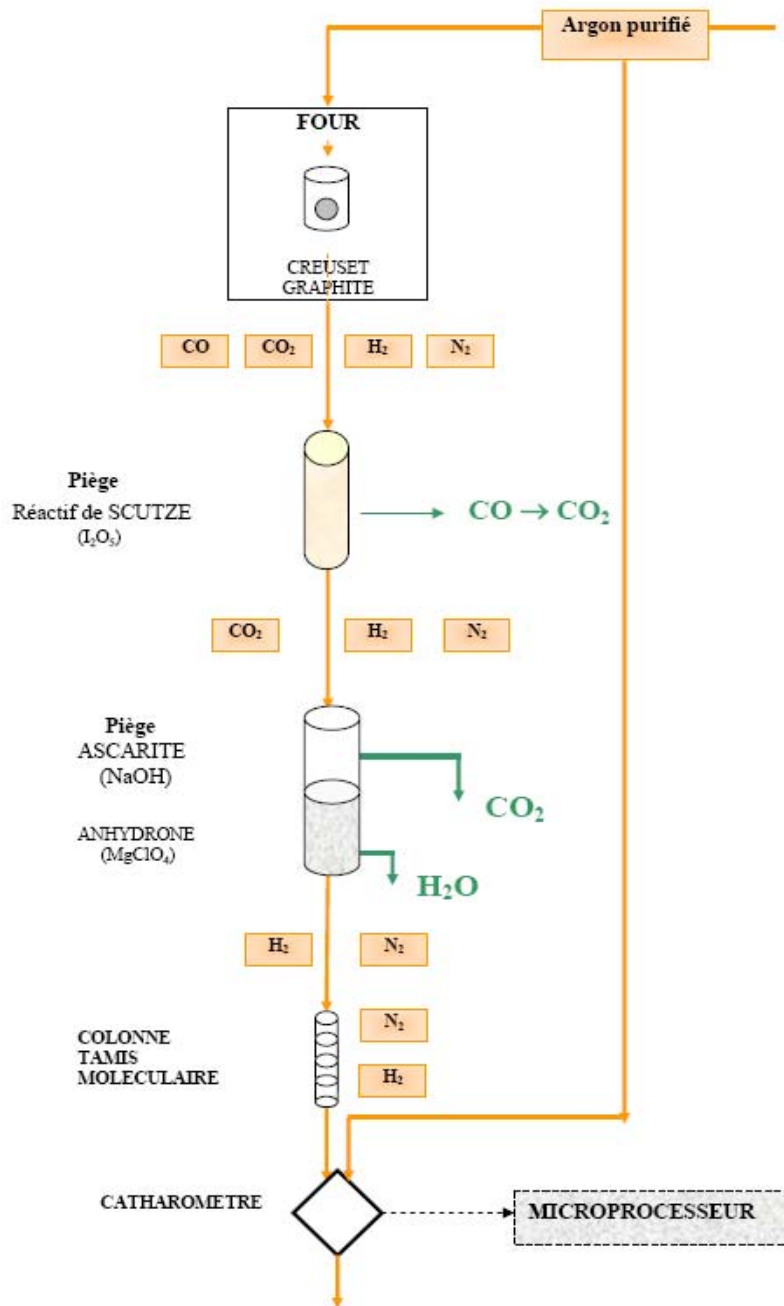
Gamme de détection :

0,5 ppm de O à 5%

0,05 ppm de N à 3%

Principe de l'analyseur Oxygène-Azote (LECO TC 600)

L'analyse consiste à faire subir à un échantillon placé dans un creuset en graphite un traitement thermique à $1500^{\circ}C$ sous courant d'hélium. Lors du chauffage, l'oxygène de l'échantillon se combine avec le carbone du creuset en graphite pour former du CO et du CO_2 . Le courant d'hélium entraîne les composés gazeux vers deux cellules infrarouges en vue de leur quantification. Pour de faibles teneurs en oxygène, le CO est transformé en CO_2 par le biais d'un catalyseur à base de CuO chauffé à $400^{\circ}C$, et une troisième cellule infrarouge contribue à la quantification du CO_2 . Le courant d'hélium conduit ensuite les composés gazeux au travers d'un piège d'hydroxyde de soude ($NaOH$) et de perchlorate de magnésium ($MgClO_4$), de manière à retenir H_2O et CO_2 . L'azote est alors détecté par un catharomètre et sa teneur est quantifiée par mesure de la conductivité thermique du mélange gazeux final. Ainsi, il est possible de déterminer au cours de la même analyse, la teneur en oxygène (déduite à partir des mesures de CO et CO_2) et celle en azote d'un échantillon.

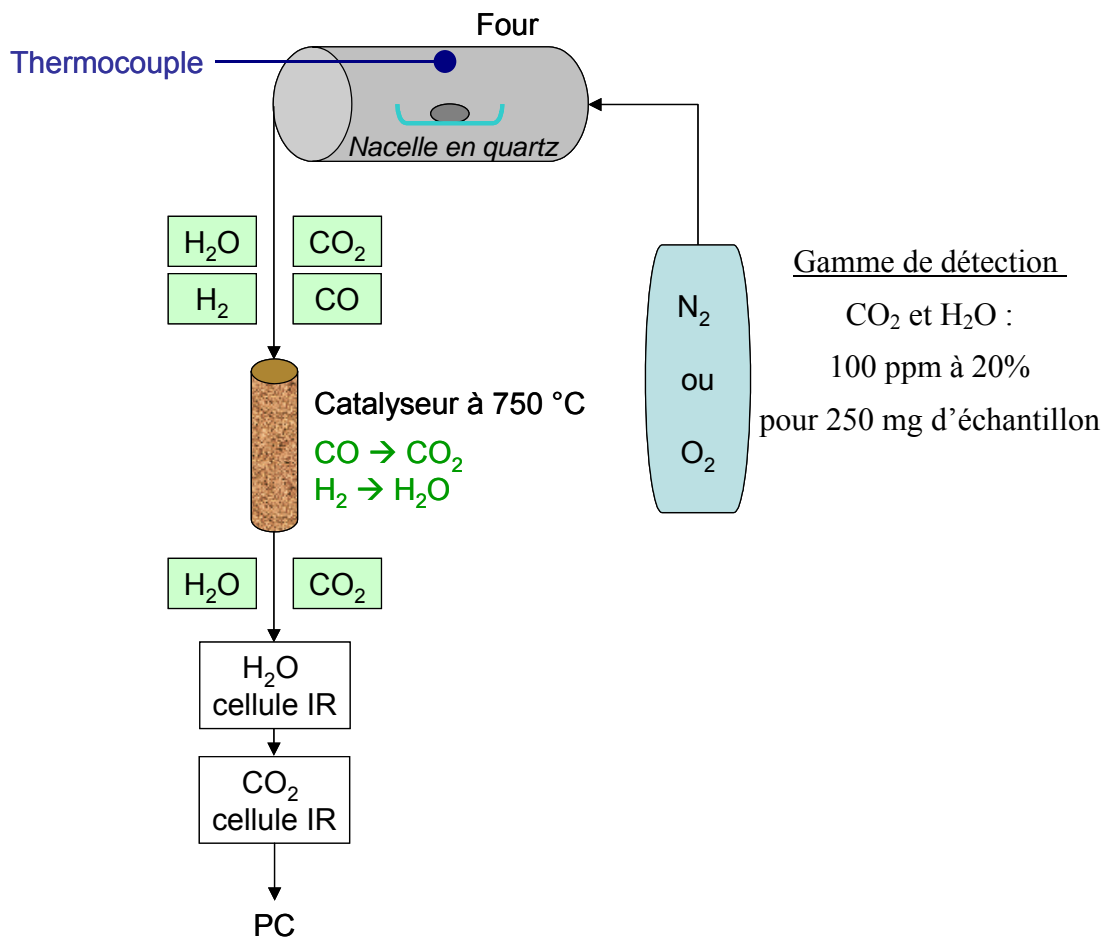


Gamme de détection :

0,1 à 250 ppm de H

Principe de l'analyseur Hydrogène (Horiba-Jovin Yvon EMGA 621W)

L'analyse consiste à faire subir à un échantillon placé dans un creuset en graphite, un traitement thermique à 1400°C sous courant d'argon. Lors du chauffage, du CO, CO₂, H₂ et N₂ peuvent se former. Le courant d'argon entraîne les composés gazeux au travers d'un piège d'hydroxyde de soude (NaOH) et de perchlorate de magnésium (MgClO₄), de manière à retenir H₂O et CO₂. Le CO est préalablement transformé en CO₂ par le biais d'un catalyseur en I₂O₃ (réactif de Scutze). Le courant d'argon conduit ensuite les gaz vers une colonne à tamis moléculaire permettant de séparer l'hydrogène de l'azote. L'hydrogène est enfin détecté par un catharomètre et sa teneur massique dans l'échantillon est quantifiée par mesure de la conductivité thermique du mélange gazeux final.



Principe de l'analyseur Carbone-Eau (LECO RC-612)

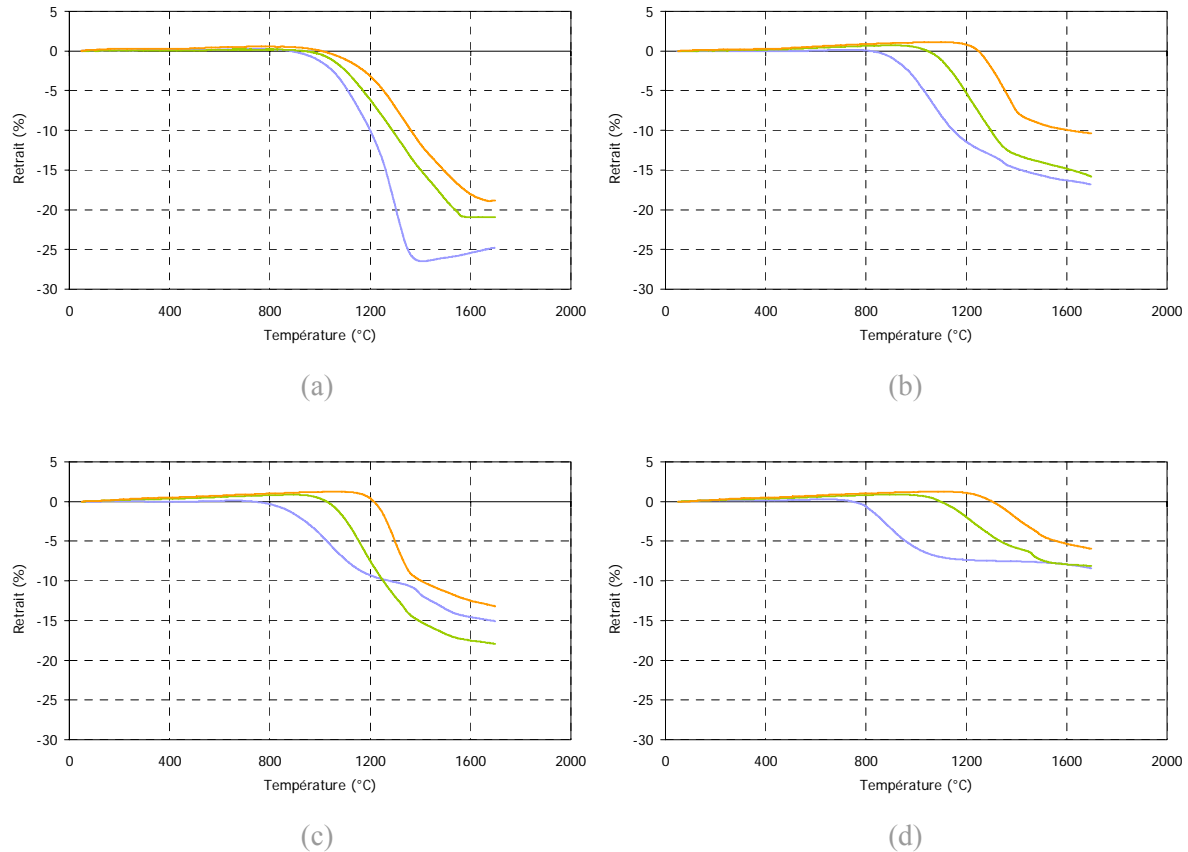
L'analyse consiste à faire subir à un échantillon placé sur une nacelle en quartz, un traitement thermique pouvant aller jusqu'à 1100°C sous atmosphère inerte (balayage de N₂) ou oxydante (balayage d'O₂). Lors du chauffage, du CO, CO₂, H₂ et H₂O peuvent se former. Le courant d'azote ou d'oxygène entraîne les composés gazeux au travers d'un catalyseur chauffé à 750°C, permettant d'assurer l'oxydation totale des gaz de combustion. La détection des gaz est assurée par des cellules infrarouges spécifiques au CO₂ et à H₂O.

Note : lors de l'analyse spécifique de nos carbonates, l'échantillon est brûlé sous O₂, avec un catalyseur chauffé à 120°C, de manière à pouvoir détecter l'eau physisorbée et les carbonates

Annexe B

Aptitude au frittage des poudres
synthétisées par coprécipitation

L'aptitude au frittage des poudres de $\text{Yb}(1\% \text{ at.}) : \text{Sc}_2\text{O}_3$ issues des synthèses R4-NS-40C, R5-NS-40C, R4-RS-40C et R5-RS-40C, a été évaluée par le biais d'analyses dilatométriques. Elles sont réalisées sous air jusqu'à 1700°C avec une rampe de montée de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Les résultats relatifs aux poudres calcinées sous air à 700°C , 900°C et 1100°C pendant deux heures, sont présentés ci-dessous.



Courbes de retrait des poudres R4-NS-40C (a), R5-NS-40C (b), R4-RS-40C (c) et R5-RS-40C (d), calcinées sous air à 700°C , 900°C et 1100°C pendant 2 heures

Note : les analyses dilatométriques sont réalisées sur des compacts granulaires de 8 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur, mis en forme par pressage uniaxial sous 150 MPa

Ces résultats illustrent la plus grande aptitude au frittage de la composition R4-NS-40C calcinée à 700°C . En effet, le retrait linéaire est le plus important, ce qui implique une densification plus importante. De plus, la majeure partie du retrait est obtenue avant 1700°C .

Annexe C

Valorisation des compétences de docteurs :
le Nouveau Chapitre de la Thèse

*« Le programme **Valorisation des compétences des docteurs, un Nouveau Chapitre de la Thèse** permet aux doctorants de prendre conscience des compétences transversales qu'ils ont acquises durant leur thèse. En effet, la thèse est une expérience professionnelle durant laquelle les doctorants sont amenés à développer des connaissances notamment dans la communication, le management, la conduite de projet et la gestion du temps. Bien que ces qualités soient directement liées à l'approche personnelle de chaque doctorant face à sa thèse, elles ne sont pas toujours très simples à isoler, décrire ou mettre en avant. C'est pourquoi le programme de valorisation de la thèse a pour objectif d'aider les doctorants à réaliser un bilan des compétences développées au cours de thèse avec le soutien d'un mentor, dont le rôle est d'aider les participants à prendre conscience des atouts qu'ils ont développés.*

Ce programme a été imaginé en 2000 par différentes écoles doctorales en partenariat avec l'ABG (Association Bernard Grégory). Depuis 2002, il est conduit par le ministère chargé de l'enseignement supérieur et de la recherche avec le soutien du CNRS, du CEA et de différentes collectivités territoriales.

Concrètement, chaque doctorant est invité à rédiger un rapport d'une dizaine de pages dont le contenu général est défini par l'ABG. Il contient notamment une description non scientifique et non académique de la thèse et de ses enjeux généraux, suivie d'une présentation de l'environnement de travail, de la gestion du projet, d'une analyse financière du coût de la thèse et d'une identification illustrée des compétences acquises dans chacun des différents domaines. »



Association Bernard Gregory

www.abg.asso.fr



*Valorisation des compétences des docteurs
«Un nouveau chapitre de la thèse ®»*

Anne-Cécile Bravo

Ecole doctorale n° 258 : Science, Technologie, Santé

Université ou organisme de rattachement : Université de Limoges

Nom du "mentor" : Jacques Christen, Directeur d'AVRUL (Agence pour la Valorisation de la Recherche Universitaire du Limousin), Ester Technopole, Limoges

Elaboration d'une céramique transparente pour application laser

Date de présentation orale du « NCT » : 7 novembre 2008

Sujet académique de la thèse : « Elaboration d'une céramique transparente d'oxyde de scandium dopé ytterbium pour application laser »

Nom du directeur de thèse : Jean-François Baumard, Directeur Scientifique Adjoint, CNRS, Département Chimie

Date de soutenance de la thèse : 12 décembre 2008

Cadre général, enjeux et présentation du projet de recherche

Cadre général et enjeux du projet de recherche

- Avant propos sur le programme « Simulation »

Depuis l'arrêt des essais nucléaires et la signature du Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires (TICE) en septembre 1996, la simulation numérique est devenue le moyen de garantir la sûreté et la fiabilité des armes de dissuasion françaises. C'est dans ce cadre que la Direction des Applications Militaires (DAM) du CEA a lancé en 1996 le programme baptisé « Simulation » visant à reproduire par le calcul, le fonctionnement d'une arme nucléaire. Les simulations numériques basées sur l'utilisation de nouveaux modèles prédictifs seront effectuées par un puissant ordinateur nommé « Tera ». Des tests partiels seront menés avec les deux grandes installations expérimentales du programme, un instrument de radiographie à rayons X, « Airix », et le plus grand laser de puissance au monde, le « Laser MegaJoule », situés respectivement près de Reims et de Bordeaux. Le Laser MegaJoule sera capable de reproduire dans des micro quantités de matière, le processus physique de la fusion impliqué dans le fonctionnement d'une charge thermonucléaire.

- Le Laser MégaJoule (LMJ) et la Ligne d'Intégration Laser (LIL)

Le principe du Laser MegaJoule repose sur l'amplification progressive, le transport et la focalisation de 240 faisceaux laser sur une micro cible de matière à laquelle il pourra délivrer une puissance de 1,8 mégajoules en quelques nanosecondes. L'amplification des faisceaux laser se fera au travers de plaques amplificatrices constituées de verres spécifiques. Les choix technologiques retenus pour le Laser MegaJoule ont été validés grâce à une installation prototype, la Ligne d'Intégration Laser.

- Vers de nouveaux matériaux pour l'amplification laser

C'est pour augmenter les performances des futurs lasers de puissance que le CEA a lancé un programme de recherche sur des matériaux susceptibles de remplacer les verres amplificateurs laser actuels. Une alternative réside dans les matériaux céramiques qui allient les qualités principales des deux familles de matériaux pouvant être utilisées aujourd'hui en tant qu'amplificateurs laser, à savoir les verres et les monocristaux. Ces qualités sont les suivantes :

- Une facilité d'élaboration,
- Un coût raisonnable,
- La possibilité de réaliser des pièces de taille importante,
- Une conductivité thermique et une flexibilité en terme de composition élevées

C'est donc dans le cadre d'une étude prospective portant sur l'élaboration de céramiques transparentes à effet laser que s'inscrit ma thèse.

Présentation de la thèse et du laboratoire

- Objectif de la thèse

Mes travaux de thèse ont porté sur l'*élaboration d'une céramique transparente pour application laser*. Il s'agissait d'une étude de démonstration de faisabilité, visant à proposer un procédé d'élaboration d'une céramique transparente d'oxyde de scandium dopé ytterbium. Ce projet de thèse a consisté à définir, mettre en place et optimiser à l'échelle du laboratoire, chaque étape d'un procédé d'élaboration permettant l'obtention d'un matériau céramique transparent présentant des propriétés laser.

- Le laboratoire d'accueil

Bien qu'il s'agisse d'une collaboration avec le laboratoire Science des Procédés Céramiques et des Traitements de Surface (SPCTS) de Limoges, l'intégralité de la thèse s'est déroulée au sein du Laboratoire Céramiques et Composants Avancés (LCCA) du Centre d'Etudes du CEA Le Ripault. Les activités de ce laboratoire sont multiples et variées : élaboration de matériaux pour piles à combustibles, d'aérogels pour cible laser,... Elles font majoritairement l'objet de projets à court et moyen termes en partenariat avec la région et l'industrie. Cependant, depuis 2003, une thématique « céramique laser » regroupe des études indépendantes et amont, en vue d'applications potentielles au niveau des futurs lasers de puissance. La volonté du laboratoire de développer l'activité a conduit à la mise en service en 2005 d'un local lui étant spécifiquement dédié.

- Situation au regard de la concurrence

L'intérêt porté aux céramiques transparentes pour application laser s'est considérablement accru depuis quelques années, comme peut l'illustrer l'augmentation régulière de la littérature sur le sujet. Les équipes de recherche sont majoritairement chinoises et japonaises. Elles possèdent une avance non négligeable du fait de la priorité accordée par les pays asiatiques à cette thématique et de l'importance du parc d'installations adaptées à l'élaboration de tels matériaux en Chine et au Japon. En France, les laboratoires travaillant dans le domaine des céramiques transparentes sont bien moins nombreux. De ce fait, il était important pour le laboratoire LCCA de poursuivre le développement de l'activité « céramique laser » et d'innover en étudiant l'élaboration de nouveaux matériaux à effet laser comme dans le cadre de cette thèse.

Raisons qui ont motivé mon intérêt pour cette thèse

Attirée depuis longtemps par les sciences et techniques industrielles, c'est tout naturellement que j'ai cherché à intégrer une école d'ingénieur. Suite à deux années de classes préparatoires au lycée Kléber de Strasbourg, j'ai choisi l'Ecole Nationale Supérieure de Céramiques Industrielles (ENSCI) de Limoges. La formation qui m'y a été prodiguée a conforté mon souhait de travailler dans le domaine des matériaux et procédés, et particulièrement dans le secteur industriel. Mes différents stages en entreprise, qu'il s'agisse de petites et moyennes entreprises ou de grands groupes industriels, français ou internationaux, m'ont progressivement amenée à préférer les services de Recherche et Développement. En effet, je trouve particulièrement stimulante la nécessité d'être constamment réactif et inventif pour mettre en place des moyens répondant aux exigences d'un client ou à une problématique

industrielle donnée. Mon intérêt pour la Recherche et Développement s'est confirmé au cours de ma troisième année de cycle ingénieur, année durant laquelle j'ai effectué parallèlement le Master Recherche 2 (anciennement DEA) « Procédés et Matériaux Céramiques » proposé par l'Université de Limoges. J'ai souhaité poursuivre par une thèse à finalité fortement appliquée. L'idée de pouvoir conduire un projet dans sa globalité, au sein d'une structure permettant d'être confrontée aux contraintes inhérentes au monde industriel (comme l'hygiène et la sécurité, les démarches contrôle/qualité, la gestion et le management de projet...), m'attirait particulièrement. C'est donc avec beaucoup d'enthousiasme que j'ai candidaté à la thèse que proposait Monsieur Jean-François Baumard, alors professeur à l'ENSCI et directeur du laboratoire Science des Procédés Céramiques et des Traitements de Surface (SPCTS) de Limoges. J'ai ainsi eu la possibilité de travailler au sein du Laboratoire Céramiques et Composants Avancés du CEA Le Ripault, en étant encadrée par Denis Autissier et Laurence Longuet.

* * * * *

Déroulement, gestion et coût du projet

Conduite du projet

- Préparation du projet

L'étude prospective relative à l'*élaboration d'une céramique transparente pour application laser* a été initiée par les spécialistes en optique laser du CEA Cesta. A la recherche de compétences scientifiques et techniques dans le domaine des matériaux et procédés céramiques, ils ont fait appel au laboratoire LCCA du CEA Le Ripault et à Monsieur Jean-François Baumard pour encadrer la thèse.

- Contribution à la définition et à la programmation de la thèse

Si le choix du matériau (l'oxyde de scandium dopé ytterbium) était fait lors du lancement du projet par les équipes du CEA Cesta, celui du procédé d'élaboration de la céramique restait entièrement à définir. Une des finalités de mon étude bibliographique était de proposer à mes encadrants et partenaires un procédé robuste, industrialisable, permettant l'élaboration de pièces céramiques de grandes dimensions, comme l'exige une application pour de futurs lasers de puissance. En regard de considérations uniquement « procédé », mon analyse bibliographique a également permis de révéler un certain nombre de propriétés « matériau » que la céramique finale se devait de présenter pour être à la fois transparente et à effet laser. C'est de cette façon qu'ont été définis les points clés des différentes étapes du procédé d'élaboration choisi.

<u>Etape 1</u>	<u>Etape 2</u>	<u>Etape 3</u>
Synthèse de poudres → Objectif : poudres pures, réactives, homogènes	Mise en forme des poudres sous forme de compacts → Objectif : compacts denses et homogènes	Frittage des compacts en vue de l'obtention de matériaux transparents → Objectif : matériaux homogènes et transparents

Exemples de points clés à valider à chaque étape du procédé d'élaboration proposé

- Moyens humains et financiers alloués au projet

L'intégralité de la thèse a été financée par le CEA dans le cadre du programme « Simulation ». Chaque année, des fiches prévisionnelles sont établies par le laboratoire et font état des besoins humains et financiers nécessaires au développement ou à la poursuite d'une étude. Après considération de celles-ci et en fonction des priorités accordées aux différents sujets du programme, le chargé de projet alloue les moyens humains et financiers à chaque étude. Les chiffres relatifs à ces différents moyens ne peuvent être exposés ici.

- Conduite et cadrage du projet

Suite à l'analyse bibliographique, des points clés ont été précisés à chaque étape du procédé d'élaboration (cf. schéma précédent). Leur validation a constitué nos objectifs intermédiaires. Les moyens mis en œuvre pour les atteindre et les résultats obtenus ont été discutés avec mes encadrants au cours de réunions semestrielles, en présence de nos partenaires, de manière à réorienter les investigations si nécessaire. Des comptes rendus réguliers ont fait état de la progression de la thèse auprès de ma hiérarchie. Des présentations ont permis d'exposer l'avancée des travaux à différents auditoires (Journée « Programme Simulation », Journées « Jeunes Scientifiques », congrès nationaux et internationaux, ...).

Bien qu'étant seule à développer le procédé d'élaboration choisi dans le cadre de la thèse, j'ai quotidiennement travaillé au sein de l'équipe « céramique laser » et partagé les moyens d'expérimentations et de caractérisations avec l'ensemble des membres du laboratoire. J'ai pu effectuer la majeure partie des investigations au sein du laboratoire LCCA. Néanmoins, d'autres expérimentations ont nécessité les moyens et l'expertise de laboratoires associés, notamment le Laboratoire Microstructure et Comportement (LMC) et le Laboratoire d'Expertise Physico-Chimique (LECP) du CEA Le Ripault, ainsi que ceux d'entités externes comme la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF2) de Toulouse ou le Laboratoire Physique des Matériaux (LPM) de Poitiers. La plupart du temps, il m'a été possible de travailler directement avec les expérimentateurs. Cette étroite collaboration a favorisé l'avancée du projet et les échanges.

- Avenir du projet

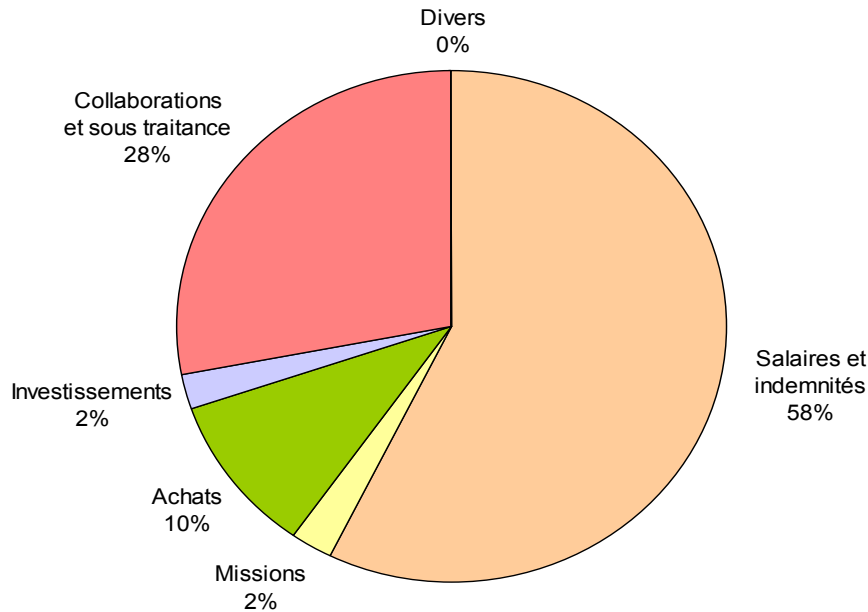
Cette étude de faisabilité n'engageant que les trois ans de la thèse, les éventuels risques encourus par rapport au projet global, étaient de ce fait limités. Dans la perspective où l'objectif de la thèse serait atteint à l'issue du contrat (en novembre 2008), le laboratoire pourrait envisager la mise en place à long terme d'une collaboration avec un industriel français et d'un programme ANR (Agence Nationale de la Recherche). Des aspects contractuels seraient alors à considérer.

Evaluation du coût consolidé du projet

Le coût global du projet est estimé approximativement à 275 000 euros. Le tableau suivant détaille les différentes dépenses réalisées pendant la thèse. Les frais de personnel, incluant salaires et indemnités d'encadrement, représente la majeure partie des dépenses (*Salaires et indemnités*, 58%, cf. graphique). Le complément est principalement relatif aux commandes de matériels (*Achats*, 10%) et aux demandes de prestations internes et externes nécessaires à la bonne avancée du projet (*Collaborations et sous traitance*, 28%).

Nature des dépenses	2005	2006	2007	2008	Total
Salaires et Indemnités					
* Doctorante	4910€	32529€	33196€	29095€	99730€
* Directeur de thèse CNRS	1000€	6000€	6000€	5000€	18000€
* Encadrant CEA (50h/an)	933€	5597€	5597€	4664€	16791€
* Ingénieur CEA	1099€	6592€	6592€	5493€	19776€
* Technicien CEA	439€	2634€			3073€
* Stagiaire ingénieur 6 mois			5872€		5872€
Missions					
* Frais de déplacements	49€	1333€	1966€	360€	3708€
* Congrès nationaux			300€	100€	400€
* Congrès internationaux			630€	250€	880€
* Formations scientifiques		1340€			1340€
Achats					
* Consommables laboratoires		8873€			8873€
* Matières premières		19134€			19134€
Investissements sur équipements					
* Mise en forme			206€	206€	412€
* Frittage			2613€	2613€	5226€
Collaborations et sous traitance					
Prestations internes :					
* Laboratoire LMC (CEA)		14658€	10538€	10538€	35733€
* Laboratoire LECP (CEA)		14658€	5269€	5269€	25195€
Prestations externes :					
* Plateforme PNF2 (Toulouse)			1000€		1000€
* Laboratoire LPM (Poitiers)				4800€	4800€
* Société Setaram			10300€		10300€
Divers					
* Adhésion société savante			27€	27€	54€
TOTAL	274 425€				

Coût global de la thèse



Répartition des dépenses liées au projet

- Les montants associés aux salariés et stagiaires du CEA ont été établis à partir du temps alloué à chacun sur ce projet (cf. tableau). Ils constituent des coûts complets, englobant de ce fait la totalité des charges directes et indirectes. Les charges directes correspondent aux charges patronales. Les charges indirectes comprennent les consommations d'eau, d'électricité, de chauffage, l'entretien des locaux, l'amortissement des équipements...
- Les coûts relatifs aux achats de consommables de laboratoire et de matières premières intègrent l'ensemble des frais de traitement, de livraison... Ils correspondent aux prix nets d'achat hors taxes auxquels ont été ajoutées les charges directes et indirectes.
- Au niveau des équipements, l'acquisition de deux matrices de pressage en octobre 2007 (montant initial de 1235€ HT) et d'un four sous vide (montant initial de 156 770€ HT) mis en service en mars 2007 ont été nécessaires à l'avancée du projet. Il s'agit d'équipements qui perdureront au sein du laboratoire à l'issue de la thèse. Leur durée de vie peut raisonnablement être estimée à 5 ans. Pour le calcul du coût global de la thèse, les montants associés à ces deux équipements tiennent compte de leur utilisation *prorata temporis*.
- Les chiffres indiqués sous la rubrique « Collaborations et sous traitance » correspondent aux coûts des prestations internes et externes. Les prestations internes tiennent compte du temps nécessaire à chaque analyse.

* * * * *

Compétences, savoir-faire et qualités professionnelles

Pour illustrer les compétences, savoir-faire et qualités professionnelles que j'ai été amené à développer et/ou utiliser au cours de ma thèse, je me baserai sur les principales difficultés que j'ai pu rencontrer et qui ont été particulièrement formatrices.

1^{ère} difficulté : la découverte d'un environnement

Lors des premières semaines, il a fallu s'adapter rapidement à un nouvel environnement : sujet d'étude, équipe, parc d'installations, mode de fonctionnement de l'entreprise, ...

- La découverte du sujet d'étude

Bien que certaines investigations relatives aux céramiques transparentes aient débuté en 2003, la thèse avait pour objectif d'étudier un nouveau matériau et d'utiliser une voie d'élaboration de poudres céramiques (voie chimique) originale pour le laboratoire sur ce sujet. Il s'agissait alors dans un premier temps de me familiariser avec les domaines des céramiques laser, de la spectroscopie laser, ainsi qu'avec le matériau (l'oxyde de scandium dopé ytterbium), le procédé d'élaboration (notamment la synthèse de poudre par voie chimique) et certaines techniques permettant la caractérisation physicochimique, structurale et microstructurale des matériaux (diffraction des rayons X, microscopies électroniques, ...). Pour ce faire, il m'a été nécessaire d'effectuer une revue bibliographique approfondie. Il m'a fallu ensuite acquérir le savoir-faire et les compétences scientifiques et techniques en identifiant les experts et en prenant contact auprès d'eux, ainsi qu'en cherchant et en participant à des formations professionnelles adaptées.

→ Compétences développées et mises à profit : capacités d'adaptation, d'analyse, de synthèse, esprit d'initiative, compétence en communication

- La découverte d'un centre d'étude

Outre la familiarisation avec les équipes, les locaux et les nombreux moyens mis à disposition au sein des différents laboratoires du centre, il m'a fallu m'adapter rapidement au mode de fonctionnement de l'entreprise. Cela a pu se traduire par le respect des consignes de sécurité (horaires de présence autorisée en laboratoire, mise en place des barrières de protection...) ou encore par l'application et/ou la mise en place de procédures qualité (cahier de laboratoire, mode opératoire, dispositif de contrôle des produits et des expérimentations...)

→ Compétences développées et mises à profit : capacité d'adaptation aux contraintes qualité/sécurité, rigueur, optimisation du temps de travail, autonomie

2^{ème} difficulté : la gestion de projet

Le bon déroulement de la thèse a demandé le développement et la mise en pratique d'un certain nombre de compétences et savoir-faire :

- Savoir définir les besoins et identifier les moyens

Initialement et à chaque étape déterminante de la thèse, il m'a été indispensable de définir les besoins du projet et d'identifier les moyens matériels et humains permettant d'y répondre. Ces différents moyens n'étant pas nécessairement à ma disposition au moment voulu, cela a pu se traduire par :

- la mise en place d'outils en interne (manipulation spécifique à la synthèse de poudre par voie chimique au sein de notre laboratoire, demande de formation et d'accès en tant qu'analyste à un moyen de caractérisation externe au laboratoire LMC, ...)
- la recherche de fournisseurs pour les matières premières et consommables, ainsi que celle de prestataires industriels ou universitaires pour la réalisation d'expérimentations nécessitant une installation ou des conditions particulières (demande de devis, établissements de contrats, demande d'achats, commandes, ...)
- la demande d'un stagiaire ingénieur à qui j'ai souhaité confier l'approfondissement d'une partie de l'étude (montage et suivi du dossier de demande de stagiaire, encadrement du stage, ...)

→ Compétences développées et mises à profit : initiative, autonomie, créativité, réactivité, communication, négociation, aptitude à déléguer et encadrer

- Savoir planifier les actions

Au cours de la thèse, il m'a souvent été nécessaire de mener plusieurs actions en parallèle : veille bibliographique, expérimentations, réunions d'avancements, formations professionnelles, présentations de travaux lors de journées spécifiques ou de congrès, rédaction d'articles scientifiques, encadrements d'étudiants à la faculté des sciences... L'établissement et le respect d'un plan de travail m'ont été indispensables. La mise en place d'un calendrier m'a demandé de prévoir des événements à court et moyen termes, ainsi que d'anticiper des délais incontournables. Pour exemple, l'arrivée du stagiaire ingénieur a été préparée 12 mois à l'avance. Il s'agit de la durée nécessaire au montage et à l'accord du dossier, à la diffusion du sujet de stage auprès des écoles d'ingénieur, à la sélection d'un candidat puis à l'enquête d'habilitation « Secret Défense » de ce dernier (l'enquête représente à elle seule 6 mois). Le fait de devoir mener simultanément plusieurs actions m'a aussi demandé de gérer les priorités et de prendre suffisamment de recul pour accorder à chacune d'entre elles le juste temps nécessaire pour l'accomplir. Lorsqu'il s'agissait de mener parallèlement différentes expérimentations, la prise de recul m'a permis de pouvoir corrélérer les résultats plus rapidement et de gagner en réactivité.

→ Compétences développées et mises à profit : organisation, anticipation, rigueur, assurance, force de persuasion, prise de recul, réactivité

- Savoir gérer les difficultés

Au cours du projet, j'ai été amené à faire face à un certain nombre de difficultés et d'imprévus (incidents techniques, retards, pannes, ...). A titre d'illustrations, voici les difficultés majeures que j'ai rencontrées au cours de ma thèse et la façon dont je les ai gérées pour mener à bien le projet :

Les difficultés d'ordre technique

La première partie de la thèse a consisté à élaborer des poudres céramiques par chimie douce. L'intérêt de ce mode de préparation était, entre autres choses, de pouvoir s'affranchir des pollutions généralement inévitables dans le cas d'un procédé céramique traditionnel. Or, les premières analyses ont révélé une importante pollution de nos échantillons en silicium. Elle n'était pas systématique. Chaque étape du procédé d'élaboration a été minutieusement étudiée afin d'identifier la source de pollution : vérification du degré de pureté des matières premières, évaluation des risques de pollution liée à chaque élément du dispositif expérimental... Alors que tout était mis en œuvre pour borner le procédé et progresser dans l'étude, 18 mois ont été nécessaires pour pouvoir véritablement s'affranchir de cette pollution. L'installation délivrant l'eau déminéralisée nécessaire à la préparation des réactifs, restait le dernier élément à risque. Ne pouvant lui attribuer de façon certaine la cause de la pollution, nous avons poursuivi nos investigations avec de l'eau déminéralisée provenant d'un autre laboratoire et avons pu observer une amélioration certaine des résultats. Cette difficulté ne devant pas entraver la progression du projet, des expérimentations relatives aux étapes suivantes dans le procédé d'élaboration (mise en forme et frittage) ont été menées en parallèle, de manière à gagner du temps.

Une autre difficulté est venue contrarier la poursuite du projet. Elle est relative au four de frittage spécifiquement commandé dans le cadre de la thèse. Pour des raisons administratives et techniques, 14 mois se sont écoulés entre son arrivée et sa mise en service, induisant un retard important dans les investigations relatives au frittage de nos matériaux. Ensuite, un défaut de conception du four n'a pas permis de le rendre fonctionnel plus de 12 mois. Une solution provisoire a tout de même été trouvée. Néanmoins, sachant qu'elle ne permettrait pas de réaliser l'ensemble des essais souhaités, il m'a été nécessaire de faire les choix les plus judicieux pour faire progresser le projet.

→ Compétences développées et mises à profit : rigueur, adaptabilité, persévérance, jugement critique, réactivité

Les retards en terme de délais

Une difficulté d'un autre ordre a été de tenir les délais en terme de caractérisation de mes matériaux. Elle s'explique principalement par le fait qu'une grande partie des moyens de caractérisation dont j'ai eu besoin au cours de ma thèse soit située dans deux laboratoires spécifiquement dédiés à la caractérisation de matériaux (LECP et LMC). Ces moyens doivent être partagés entre de nombreuses études du centre à caractère plus ou moins prioritaire. Une étroite collaboration avec le personnel de ces deux laboratoires m'a permis d'anticiper au mieux les délais relatifs à chacune des caractérisations qui m'ont été nécessaires. Si certains délais pouvaient s'avérer être trop importants, la bonne interaction avec les membres des laboratoires m'a permis de trouver rapidement une solution (par exemple par le biais de sous-traitance).

→ Compétences développées et mises à profit : communication, réactivité, anticipation, organisation, optimisation du temps de travail

- Savoir manager

Au cours de la thèse, il m'a fallu recourir à certaines compétences en management. En effet, il m'a fallu cerner les objectifs, fixer un cahier des charges, définir les besoins et identifier les moyens permettant de le remplir dans un temps imparti, mettre en place les outils et collaborations nécessaires, conduire régulièrement des réunions d'avancement de projet, savoir gérer les difficultés, ... Le soin accordé aux relations humaines a été primordial. Le climat de confiance, la communication et l'interaction permanente instaurés entre les différents acteurs du projet, ont grandement contribué à sa réussite. Cette expérience me conforte dans l'idée qu'un bon management de projet implique de savoir gérer les relations humaines et travailler en équipe.

Parallèlement à mon travail de thèse, j'ai eu la possibilité de diriger des séances de travaux pratiques à la Faculté des Sciences de Tours, ainsi que d'encadrer un stagiaire ingénieur. L'arrivée de celui-ci a été préparée plusieurs mois à l'avance (commande des matières premières et consommables qu'il était susceptible d'utiliser, discussion et planification des caractérisations qu'il serait amené à effectuer avec les collaborateurs, ...). Ces deux expériences m'ont montré l'importance de la pédagogie et d'un bon relationnel pour pouvoir amener les élèves au bout de leur réflexion et apprentissage. Il m'a été nécessaire de savoir les guider, les motiver, les soutenir dans leurs efforts, tout en leur inculquant rigueur et autonomie.

→ Compétences développées et mises à profit : capacité d'analyse, d'organisation, de conduite de réunion, de gestion des risques, de gestion des relations humaines, anticipation, écoute, communication, pédagogie

- Savoir communiquer

Savoir communiquer, intégrer et diffuser de l'information m'a été indispensable tout le long du projet de thèse. Quotidiennement, il m'a fallu échanger et interagir avec les différents collaborateurs et interlocuteurs. Une bonne communication a grandement contribué à la convivialité du travail en équipe. Le fait d'exprimer précisément ses besoins, lors de prestations internes et externes par exemple, nous a permis d'éviter confusions et contre temps. L'expérience de la thèse m'a aussi amené à préparer et à conduire des réunions, ainsi qu'à en rendre compte au travers de rapports synthétiques. Systématiquement, il m'a fallu communiquer de façon claire, précise et surtout adaptée à l'auditoire. En effet, le discours ne peut être le même dans le cadre de réunions d'avancement de projet où l'ensemble des participants parle le même langage, et celui de manifestations comme la *Journée de la Science* où il est indispensable de savoir vulgariser des résultats scientifiques. Même au sein de la communauté scientifique, il est nécessaire d'utiliser un vocabulaire plutôt généraliste ou spécialiste, en fonction de l'auditoire d'un congrès ou du type de revue scientifique à laquelle nous souhaitons soumettre un article. Par ailleurs, la communication de résultats scientifiques au cours de congrès internationaux ou au travers d'articles exige la maîtrise de l'anglais et un bon esprit de synthèse. Celui ci est particulièrement sollicité lors de la présentation de travaux sous forme de poster.

Les nombreux échanges et contacts que j'ai pu avoir au cours de ma thèse, qu'ils aient été établis lors de réunions de travail, de collaborations avec des partenaires industriels ou universitaires, de formations professionnelles ou de congrès, m'ont permis de créer un véritable réseau personnel et professionnel qui pourra m'être utile par la suite dans le cadre de mon activité professionnelle.

→ Compétences développées et mises à profit : capacité d'écoute, d'observation, d'adaptation à l'auditoire, de gestion des relations humaines ; compétences linguistiques, rédactionnelles, esprit de synthèse

* * * * *

Conclusions, résultats et impacts de la thèse

Résultats et impact de la thèse pour l'équipe et le laboratoire

Etant tenue à discrétion quant aux perspectives à court terme du projet, il m'est néanmoins possible de noter la contribution de cette thèse quant à l'affirmation du Laboratoire Céramiques et Composants Avancés dans le domaine des céramiques transparentes et à effet laser. L'étude prospective dont il s'agissait a permis de montrer la faisabilité du procédé envisagé dans *l'élaboration d'une céramique transparente d'oxyde de scandium dopé ytterbium pour application laser*. Les travaux réalisés au cours de la thèse ont fait l'objet de plusieurs publications dans des revues scientifiques et de communications nationales et internationales, notamment dans des congrès de spécialistes. Ces travaux ont été distingués à deux reprises lors des Journées Annuelles du Groupe Français de la Céramique (Cherbourg 2007 et Tarbes 2008). Parallèlement, la thèse a permis d'initier des collaborations (avec la Plateforme Nationale de Frittage Flash PNF2 à Toulouse et le Laboratoire Physique des Matériaux LPM de Poitiers, pour essayer de nouvelles techniques de frittage de nos matériaux) et de tisser un réseau professionnel dans le domaine des céramiques transparentes, pouvant être particulièrement utile à l'avenir pour le laboratoire et pour moi-même.

Impact de la thèse sur mon projet professionnel

Ce projet de thèse relatif à *l'élaboration d'une céramique transparente pour application laser* aura constitué pour moi une expérience professionnelle majeure. Tout d'abord, ce sujet de thèse aura véritablement répondu à mes attentes initiales en terme d'expertises scientifique et technique. Ce sujet à finalité appliquée m'aura permis de consolider mes compétences dans le domaine des matériaux et procédés céramiques ainsi que de m'ouvrir à d'autres spécialités, comme l'optique laser et la caractérisation particulière de certains matériaux. Parallèlement, cette expérience professionnelle au CEA Le Ripault m'aura donné la possibilité de gérer un projet dans son intégralité et surtout, dans un contexte industriel particulier. Comme cela a été illustré un peu plus haut, j'en retire certaines compétences en conduite de projet (gestion du temps, d'un budget, des risques, des difficultés, des relations humaines...) faisant appel à un ensemble d'aptitudes et de savoir-faire aussi bien personnels que professionnels, comme la

capacité d'adaptation, d'analyse, de synthèse, d'organisation, de communication, d'encadrement...

Ces différentes compétences, savoir-faire et qualités professionnels auront eu un impact à la fois sur mon projet professionnel et sur une activité personnelle :

- En ce qui concerne mon projet professionnel, ces trois années de formation par la recherche auront conforté mon souhait d'intégrer un service de Recherche et Développement, dans le secteur public ou privé, en tant que responsable d'étude ou de projet. Je souhaiterais vivement poursuivre dans le domaine des céramiques industrielles, et plus particulièrement dans celui des céramiques techniques (notamment dans le cadre d'applications biomédicales ou nucléaires,...). Néanmoins, de par mes différentes expériences en développement de matériau et procédé, il me serait également possible de transférer et de mettre à profit mes compétences aussi bien scientifiques, techniques et en gestion de projet dans tout autre domaine d'activité faisant appel à l'élaboration de matériaux pulvérulents ou frittés ou à la caractérisation de ce type de matériaux.
- Concernant le second impact précédemment évoqué, certaines activités que j'ai pu mener au cours de la thèse m'ont conduit à m'intéresser et à participer à titre personnel, dans le cadre d'une association nationale de jeunes malades, à un projet européen durant l'été 2007. S'agissant d'une rencontre visant à rendre compte des différentes activités menées au sein de chaque association nationale et permettant d'être force de proposition pour de nouveaux projets européens, j'ai pu y mettre à profit certaines de mes compétences et aptitudes professionnelles, comme communiquer en anglais dans une spécialité tout à fait différente de celles de la thèse.

Conclusion

La participation à l'exercice « Valorisation des Compétences, un nouveau chapitre de la thèse » m'aura permis de considérer ma thèse comme une véritable expérience professionnelle de gestion de projet. Au travers de ce bilan, il m'aura été possible d'apprécier les différentes qualités personnelles et aptitudes professionnelles que j'ai pu acquérir parallèlement à mes compétences scientifiques et techniques. Cette réflexion m'aura permis de me conforter dans mon projet professionnel à moyen terme et de me préparer à la recherche d'emploi ainsi qu'à ma future insertion professionnelle.

« Elaboration d'une céramique transparente de Yb:Sc₂O₃ pour applications laser »

Résumé :

Depuis plusieurs années, l'un des principaux axes de recherche dans le domaine des matériaux pour applications laser concerne les céramiques transparentes. Elles se présentent en effet comme une alternative intéressante aux monocristaux généralement employés, qui sont coûteux et souvent difficiles à élaborer. Pour que son utilisation puisse être envisagée dans le domaine de l'optique, une céramique se doit d'être parfaitement dense et exempte de défauts. La pureté et l'homogénéité chimique des poudres de départ, ainsi que les conditions de mise en forme et de frittage, apparaissent alors comme des paramètres clés dans leur procédé d'élaboration. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de céramiques transparentes de Yb:Sc₂O₃. Les poudres de départ ont été préparées par décomposition thermique de précurseurs synthétisés par coprécipitation. Différentes conditions de synthèse (mode de précipitation, température, ratio molaire entre réactifs, température de calcination) ont été essayées. Leur influence sur les caractéristiques des précipités et des poudres calcinées, a été étudiée. L'optimisation des paramètres a conduit à la préparation de poudres de Yb:Sc₂O₃ réactives, pures et homogènes. Ces poudres ont ensuite été mises en forme par pressage à sec, avant d'être frittées sous vide. L'influence des conditions de frittage (température, durée de palier, ajout de type SiO₂, teneur en dopant Yb³⁺) sur la densité, la microstructure et l'homogénéité chimique des matériaux élaborés, a été observée. Des céramiques translucides de Yb:Sc₂O₃, ne présentant ni porosité apparente ni phase secondaire, ont été obtenues suite à un frittage sous vide à 1750°C.

Mots-clés : céramique transparente, synthèse de poudre par voie chimique, Yb:Sc₂O₃

* * * * *

“Elaboration of Yb-doped Sc₂O₃ transparent ceramics for laser applications”

Abstract:

Transparent polycrystalline ceramics turn out to be very promising materials for laser applications. Indeed, they present several advantages in comparison to single crystals, such as easier fabrication of large size and complex shape pieces. To get high performance laser transparent ceramics, fully dense and defects-free materials must be elaborated. The high quality of the starting powders, as well as the shaping and the sintering conditions of the materials, appear consequently as key points of the process. In this work, we have investigated the elaboration of Yb-doped Sc₂O₃ transparent ceramics. The starting powders were prepared by thermal decomposition of carbonate precursors synthesized by coprecipitation. Various synthesis conditions (precipitation technique, synthesis temperature, molar ratio of the reactants, calcination temperature) were tested. Their influence on the characteristics of the precipitates and of the calcined powders was investigated. The optimisation of the synthesis conditions have lead to the preparation of reactive, pure and homogeneous Yb:Sc₂O₃ powders. These powders were shaped into compacts by uniaxial or cold isostatic pressing, before being sintered under vacuum. The influence of the sintering conditions (temperature, dwell time, addition of SiO₂ as a sintering aid, Yb³⁺ content) on the density, the microstructure and the chemical homogeneity of the materials, was studied. Some Yb-doped Sc₂O₃ translucent ceramics, with no apparent porosity and no secondary phase, have been obtained after vacuum sintering at 1750°C.

Keywords: transparent ceramics, powder chemical synthesis, Yb-doped Sc₂O₃