

## Sommaire

Remerciements .....	4
Sommaire .....	8
Introduction générale.....	12
<b>Chapitre I :.....</b>	<b>16</b>
<b>Généralités sur les lasers de puissance : Problématiques et limites technologiques .....</b>	<b>16</b>
I.1. Principe de fonctionnement laser .....	19
I.1.1. Interactions rayonnement-matière.....	19
I.1.2. Cavity laser et conditions d'inversion de population .....	20
I.1.3. Laser trois et quatre niveaux .....	22
I.1.4. Mise en œuvre du principe et évolution des systèmes laser .....	24
I.2. Problématiques du fonctionnement en hautes puissances et cadences de répétition .....	27
I.2.1. Le défaut quantique, inévitable source de chaleur .....	27
I.2.2. Caractéristiques idéales du milieu amplificateur et conditions d'usage requises en laser de puissance .....	29
I.3. Adéquation d'amplificateurs solides en céramique en réponse aux problématiques posées par les lasers de haute puissance moyenne .....	31
I.3.1. Différents types de systèmes lasers : Avantages, inconvénients et applicabilité à haute puissance.....	31
I.3.1.1. Lasers à colorants.....	31
I.3.1.2. Lasers à gaz.....	32
I.3.1.3. Lasers solides .....	33
I.3.2. Lasers solides : Variétés de nature du milieu amplificateur .....	34
I.3.2.1. Les monocristaux .....	35
I.3.2.2. Les verres .....	38
I.3.2.3. Les céramiques transparentes.....	42
I.3.2.4. Bilan comparatif : la fatalité d'un compromis sur le trio propriétés optiques, mécaniques et coûts ? .....	50
I.4. Positionnement du fluorure de calcium en tant que milieu amplificateur pour lasers de haute puissance moyenne .....	51
I.4.1. Compromis entre largeur de bande d'émission et conductivité thermique, un inextricable dilemme ? .....	52
I.4.2. Facteurs de mérites et résistance à l'endommagement sous flux laser .....	56
I.4.3. Autres facteurs de comparaison importants .....	58
I.5. L' $\text{Yb}^{3+}$ en tant qu'ion actif en lasers de puissance, et propriétés spectroscopiques spécifiques dans la matrice $\text{CaF}_2$ .....	60

I.5.1. Diagramme énergétique de l'ion $\text{Yb}^{3+}$ : Avantages et inconvénients d'un fonctionnement laser de type "quasi-trois niveaux" .....	60
I.5.2. Organisation dans la structure $\text{CaF}_2$ : Origine de la largeur de bande d'émission..	65
Chapitre I : .....	70
Conclusion.....	70
Chapitre I – Références .....	71
<b>Chapitre II : .....</b>	<b>76</b>
<b>Elaboration et optimisation des caractéristiques des nano-poudres précurseurs aux céramiques <math>\text{CaF}_2\text{:Yb}</math> .....</b>	<b>76</b>
II.1. Rappel sur les caractéristiques et paramètres attendus de poudres destinées au frittage de céramiques parfaitement denses .....	79
II.1.1. Vers une poudre monodisperse, ou une polydispersité contrôlée ?.....	82
II.1.2. Contrôle de l'aggrégation .....	84
II.1.3. Etat de surface des particules et impératifs de pureté.....	85
II.1.4. Résumé des caractéristiques attendues des poudres $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ , précurseurs à l'obtention de céramiques transparentes .....	88
II.2. Méthode d'élaboration de nano-poudres de $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ .....	90
II.2.1. Sélection d'une méthode de synthèse .....	90
II.2.2. Protocole de synthèse usuel .....	91
II.3. Caractéristiques physico-chimiques des nano-poudres $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ .....	97
II.3.1. « Etat des lieux » sur les nano-poudres $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ issues de coprécipitation : Rappels et discussions sur les imperfections identifiées des poudres précurseurs.....	97
II.3.2. Granulométrie .....	100
II.3.2.1. Dispersion en taille et morphologie des particules primaires .....	100
II.3.2.2. Influence du taux de dopage .....	102
II.3.3. Caractérisation de l'état de surface.....	103
II.3.3.1. Evolution de la nature des espèces adsorbées de la synthèse au lavage des poudres .....	103
II.3.3.2. Influence du recuit sur l'adsorption, et discussion sur l'impact des nitrates résiduels.....	105
II.3.3.3. Oxydation de surface, et influence de recuits sous atmosphère fluorante....	108
II.3.4. Etat d'aggrégation des particules.....	116
II.3.4.1. Facteurs déterminants de l'aggrégation .....	116
II.3.4.2. Distribution de taille des agrégats en poudre sèche.....	118
II.3.4.3. Disparités entre poudre sèche et dispersée dans l'eau .....	123
II.3.4.4. Estimation de la force de cohésion des agrégats formés au séchage .....	126
Chapitre II : .....	129
Conclusion.....	129

Chapitre II – Références.....	130
<b>Chapitre III :.....</b>	<b>132</b>
<b>Optimisation et intérêt comparé de mises en forme à sec et humides : Conséquences sur la densité et la microstructure post-frittage.....</b>	<b>132</b>
III.1. Mise en forme par voie sèche.....	136
III.1.1. Principe et avantages d'une mise en forme par pressage isostatique .....	137
III.1.2. Caractéristiques du corps à cru.....	138
III.1.3. Comportement et densification du corps à cru au traitement thermique.....	143
III.1.3.1. Effet de la température de frittage sur la microstructure, la densité et la nature des porosités résiduelles .....	143
III.1.3.2. Influence de l'atmosphère de frittage sur la densité et la teneur en phases parasites des céramiques .....	146
III.1.4. Limites de la densification par frittage naturel.....	149
III.1.5. Réduction des porosités résiduelles par frittage sous contrainte .....	150
III.1.5.1. Méthode.....	150
III.1.5.2. Influence sur la microstructure et la porosité .....	152
III.1.6. Caractérisation des défauts subsistants .....	152
III.1.7. Examen critique du procédé de mise en forme et de frittage .....	155
III.2. Mise en forme par voie humide : Coulage de barbotines.....	157
III.2.1. Principe et état de l'art dans le secteur des céramiques optiques .....	157
III.2.2. Stabilité des suspensions nanoparticulaires de $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ .....	160
III.2.2.1. Rappels théoriques sur la stabilisation de suspensions colloïdales .....	160
III.2.2.2. Potentiel de surface et stabilisation de particules $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ .....	160
III.2.3. Préparation de suspensions de poudres sèches, et mise en forme d'un corps à cru .....	162
III.2.3.1. Mise en suspension de poudres sèches .....	162
III.2.3.2. Mise en forme et séchage du corps à cru .....	164
III.2.4. Densification par frittage naturel.....	167
III.2.5. Adaptation de la méthode aux contraintes de nanoparticules de $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ .....	168
III.2.5.1. Usage de poudres sans transition par l'état sec .....	168
III.2.5.2. Méthode et conditions de coulage .....	170
III.2.5.3. Conditions de séchage et impact sur la formation des fractures.....	172
III.2.5.4. Comportement du corps à cru au traitement thermique.....	173
III.2.6. Caractérisation des défauts subsistants .....	176
III.2.7. Etude sur la faisabilité de systèmes complexes par coulage de dispersions .....	177
III.2.8. Examen critique du procédé de mise en forme .....	182
III.3. Mise en forme par voie humide : Centrifugation de dispersions .....	185

III.3.1. Principe de mise en forme et comparaison à l'état de l'art .....	185
III.3.2. Caractéristiques du corps à cru et comportement au traitement thermique .....	186
III.3.3. Caractérisation des défauts résiduels.....	190
III.3.4. Examen critique du procédé de mise en forme .....	192
Chapitre III : .....	194
Conclusion.....	194
Chapitre III – Références .....	195
<b>Chapitre IV : .....</b>	<b>197</b>
<b>Propriétés optiques et laser des céramiques <math>\text{CaF}_2\text{:Yb}</math> .....</b>	<b>197</b>
IV.1. Spectroscopie d'absorption.....	200
IV.1.1. Céramiques mises en forme par pressage isostatique à sec .....	205
IV.1.1.1. Homogénéité des céramiques $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ en fonction du taux de dopage .....	205
IV.1.1.2. Evolution de la qualité optique en fonction du taux de dopage .....	208
IV.1.1.3. Reproductibilité à dopage constant .....	210
IV.1.2. Céramiques mises en forme par voie humide .....	211
IV.1.2.1. Cas des céramiques mises en forme par coulage .....	211
IV.1.2.2. Cas des céramiques mises en forme par centrifugation .....	214
IV.1.3. Récapitulatif et comparaison des propriétés optiques de céramiques $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ selon leur mode de production .....	216
IV.2. Essais en cavité laser.....	217
IV.2.1. Paramètres et schéma de fonctionnement de la cavité .....	217
IV.2.2. Résultats sur des céramiques mises en forme par voie sèche .....	219
IV.2.3. Résultats sur des céramiques mises en forme par coulage de dispersions.....	221
IV.2.4. Résultats sur des céramiques mises en forme par centrifugation.....	223
IV.2.4.1. Résultats laser .....	223
IV.2.4.2. Domaine d'accordabilité de céramiques $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ .....	226
IV.2.4.3. Gestion thermique dans les céramiques $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ .....	227
Chapitre IV : .....	231
Conclusion.....	231
Chapitre IV – Références .....	232
Conclusion générale .....	234
Annexes .....	238
Résumé .....	257
Abstract .....	257



## **Introduction générale**

---

La consommation annuelle mondiale en énergie, entraînée par une démographie mondiale en forte hausse, des modes de vies plus énergivores, mais surtout par la rapide industrialisation des pays émergents (BRICS\*,...etc.), a plus que doublé entre 1970 et 2000. (La consommation électrique mondiale a elle été multipliée par 3 entre 1973 et 2010)

Loin de s'atténuer, l'IEA (Agence Internationale de l'Energie) estime que cette tendance, s'amplifiera dans les décennies à venir, et prévoit un nouveau doublement des besoins énergétiques d'ici 2050, tirés par de nouvelles vagues d'industrialisations, par l'élévation globale du niveau de vie dans les pays émergents (développement automobile, électronique,...etc.) et malgré les efforts déployés pour l'optimisation des rendements tant des systèmes de production, que des appareils consommateurs.

Si de tels besoins en énergie tendent à démontrer un dynamisme industriel et économique croissant, à l'échelle mondiale, une évolution aussi rapide laisse néanmoins planer des appréhensions notables quant à la capacité à répondre à la demande à long terme.

Historiquement, les hausses en consommation d'énergie, qui ont coïncidé principalement avec les grandes révolutions industrielles, ont toujours dû, mais surtout pu, s'appuyer sur l'usage de combustibles fossiles (charbon, gaz, pétrole...etc.), pour répondre de manière réactive et sans défauts d'approvisionnement, aux besoins. La flexibilité de telles sources d'énergies, la relative profusion des ressources disponibles, et surtout leur coût réduit faisant jusqu'alors des ressources fossiles une solution idéale face aux brusques fluctuations de la demande en énergie.

Néanmoins, le rapide accroissement des besoins énergétiques globaux, et donc en ressources énergétiques fossiles, a mené à la création d'importantes tensions, tant économiques que stratégiques sur celles-ci. Au rythme actuel de la consommation, et en l'état des réserves extractibles connues, on estime probable un tarissement des ressources en pétrole dans une centaine d'années, et en charbon dans les 200 années à venir. La raréfaction progressive de ces ressources s'accompagne, de plus, d'instabilités géopolitiques (conflits, quasi-monopoles régionaux...), qui pèsent aujourd'hui de manière importante sur les coûts et leur fluctuation, et rendent une complète dépendance énergétique des Etats dépourvus de ces ressources, stratégiquement périlleuse.

A un autre niveau, sur un plan écologique, une prise de conscience des opinions publiques sur l'impact des gaz à effet de serre sur le réchauffement climatique a entraîné une volonté de réduction drastique des émissions. Les années passées ont donc marqué un virage vers la diversification des dispositifs de productions d'énergie en faveur de procédés plus écologiques, et renouvelables : éolien, photovoltaïque, géothermie, turbines marémotrices...etc.

Pourtant, s'ils ont, a priori, un impact moindre sur l'environnement, ces procédés souffrent néanmoins d'un inconvénient majeur : la forte dépendance de leur rendement vis-à-vis de paramètres environnementaux (vents, marée, ensoleillement...etc.) en fait des sources d'énergie peu modulables et au potentiel très inégal, puisque assujettie aux contraintes géographiques et climatiques des régions où elles sont déployées. En l'absence de systèmes de stockage d'énergie efficaces (et de masse), ces modes de productions sont donc condamnés à demeurer des systèmes de fourniture "d'appoint", pour des couvertures localisées voire embarquées. N'offrant pas la flexibilité nécessaire face à des modes de consommation

inconstants (disparités jour/nuit, hiver/été,...etc. parfois peu corrélés aux pics de productions), ces modes de production ne permettent donc qu'une limitation très relative de la dépendance vis-à-vis des ressources fossiles.

Pour répondre aux contraintes d'une production d'énergie modulable, dont les matières premières demeureraient largement disponibles, tout en garantissant un impact écologique faible, plusieurs voies sont envisagées. Parmi celles-ci comptent les piles à combustibles, avec quelques exemples de "centrales" *Solid oxide fuel cells*, dont les puissances développées restent actuellement faibles, mais qui présentent l'avantage d'efficacités élevées (~60%), ainsi que les méthodes tirant parti des énergies de liaisons intranucléaires :

La fission de noyaux lourds (essentiellement  $^{235}\text{U}$  et  $^{239}\text{Pu}$ ), qui est maîtrisée pour la production d'énergie depuis les années 50 en France, représente aujourd'hui près de 75% de la production électrique française. Le procédé présente les avantages de fournir de hautes densités d'énergie (~200MeV par désintégration d'atome de  $^{235}\text{U}$ ) et de n'induire aucun dégagement de gaz à effet de serre durant le processus. Il souffre toutefois d'inconvénients non négligeables : une répartition des ressources fissiles inégale, à l'image d'autres ressources fossiles, doublée de la nécessité d'une gestion des cycles de vie, parfois complexes, des combustibles et produits de combustions radioactifs. De plus, le mécanisme de production reposant sur un phénomène de réaction en chaîne, qui dépend à la fois de l'enrichissement et d'une masse critique du combustible, une réaction mal contrôlée peut rapidement aboutir à un emballement désastreux, la réaction de fission étant aisément capable de s'auto-entretenir.

Le processus inverse est également à considérer : La fusion de noyaux légers, tels que l'hydrogène (en particulier ses isotopes deutérium et tritium) ou l'hélium, semblable à celle que l'on observe au cœur des étoiles, est également un processus exothermique sur lequel pourrait reposer une production d'énergie pérenne. L'abondance des matières premières (33 mg de deutérium par litre d'eau de mer), leur large répartition à travers le globe, couplée aux fortes densités d'énergie dégagées par le processus de fusion, pourraient permettre d'envisager une production à large échelle et durable. Au contraire de la fission, le produit de fusion, l'hélium, ne possède aucun isotope radioactif à temps de vie élevé (la plus longue période revenant à  $^8\text{He}$  avec ~0.119 s), le procédé combinant donc les avantages de ne produire ni gaz à effet de serre, ni déchets radioactifs au retraitement ou confinement délicat.

Pourtant si la fusion s'annonce comme une source d'énergie idéale pour le futur, celle-ci reste à ce jour indomptée. Les motifs expliquant les difficultés à maîtriser ce dernier procédé résident essentiellement dans l'énergie d'activation considérable nécessaire à l'initiation de la fusion de deux noyaux atomiques. Pour ce faire, l'énergie cinétique apportée doit permettre à un noyau de tritium ( $^3\text{H}$ ), et un noyau de deutérium ( $^2\text{H}$ ) d'outrepasser les répulsions coulombiennes, fusionnant en un atome d'hélium ( $^4\text{He}$ ), libérant dans le même temps un neutron, et une importante quantité d'énergie exploitable (~3.5MeV).

Si elles sont contraignantes pour l'initiation du processus, les exigences de confinement de l'énergie nécessaires à l'activation et l'entretien du phénomène de fusion préviennent en revanche toute possibilité d'emballement de la réaction. Les volumes de matières fusibles sur lesquels ces conditions sont accessibles étant faibles, et la réaction incapable d'engendrer des dégagements énergétiques suffisamment confinés pour s'auto-entretenir.

A l'heure actuelle, seules des réactions de fissions volontairement incontrôlées ont permis de provoquer des phénomènes de fusion, à l'instar de celles provoquées dans les bombes à hydrogène. Pour recréer les conditions nécessaires à l'établissement des réactions de fusion, et à leur confinement, deux types d'installations sont actuellement considérées comme prometteuses :

Les premières, de types *Tokamak*, utilisent le confinement magnétique d'un plasma dilué de deutérium/tritium, échauffé par effet joule et/ou micro-ondes et maintenu aux temps longs. Cette voie est par exemple celle qui a été retenue pour le projet ITER, implanté à Cadarache.

La seconde option, dite de fusion par confinement inertiel, consiste à porter une bille de matière fusible à haute température, avec pour vecteur de transmission de l'énergie des lasers de haute puissance, impactant la cible à des fréquences élevées. Le plasma créé lors des impulsions laser est alors confiné par la pression radiative exercée par ces derniers. Cette voie est celle qui est explorée au Laser Mégajoule. Pour atteindre les conditions de températures adéquates, la fréquence de tir des lasers utilisés pour générer l'échauffement de la matière doit être élevée, de l'ordre de quelques dizaines de hertz, or les milieux amplificateurs des lasers de puissance actuellement utilisés, qui sont principalement des verres, souffrent de problèmes de gestion thermique. En effet, ces derniers supportent mal les brusques variations de températures et demandent des périodes de refroidissement qui restent incompatibles avec les prérequis en termes de cadences de tirs (Les plaques amplificatrices en verre de phosphates dopé au néodyme utilisées au Laser MégaJoule permettent actuellement de 2 à 3 tirs par jour, loin des 10Hz qui seraient nécessaires à initier la fusion). Pour dépasser ces limites techniques, le remplacement des matériaux utilisés par des matériaux cristallins, aux propriétés thermiques plus avantageuses, serait une solution. Toutefois, les monocristaux sont complexes à obtenir dans des dimensions conséquentes, longs à produire et surtout chers, pour des propriétés mécaniques limitées qui les rendent économiquement peu avantageux. Une alternative intéressante, qui permettrait d'allier les propriétés thermiques des monocristaux et les faibles coûts de production des verres, tend aujourd'hui à se développer rapidement : les céramiques optiques. Ces dernières étant des matériaux cristallins, elles profitent des avantages des monocristaux tout en permettant une flexibilité de mise en forme comparable à celle des verres. De plus, un intérêt majeur des céramiques réside dans leurs propriétés mécaniques, qui sont nettement améliorées par rapport à leurs pendants monocristallins, ce qui permettrait de disposer de matériaux à la fois robustes, peu coûteux, et aux propriétés thermiques et optiques comparables aux matériaux amplificateurs déjà utilisés.

Dans le cadre de ce travail, l'enjeu sera donc de développer une méthode de synthèse pour des céramiques optiques de fluorure de calcium dopées ytterbium, qui dispose d'atouts indéniables pour des applications hautes puissances, dont la qualité soit suffisante pour permettre une amplification laser avec des rendements comparables à ceux des solutions actuelles, en particulier des monocristaux.

---

# **Chapitre I :**

## **Généralités sur les lasers de puissance : Problématiques et limites technologiques**

## Chapitre I :

# Généralités sur les lasers de puissance : Problématiques et limites technologiques

I.1. Principe de fonctionnement laser .....	19
I.1.1. Interactions rayonnement-matière .....	19
I.1.2. Cavity laser et conditions d'inversion de population .....	20
I.1.3. Laser trois et quatre niveaux .....	22
I.1.4. Mise en œuvre du principe et évolution des systèmes laser .....	24
I.2. Problématiques du fonctionnement en hautes puissances et cadences de répétition.....	27
I.2.1. Le défaut quantique, inévitable source de chaleur .....	27
I.2.2. Caractéristiques idéales du milieu amplificateur et conditions d'usage requises en laser de puissance .....	29
I.3. Adéquation d'amplificateurs solides en céramique en réponse aux problématiques posées par les lasers de haute puissance moyenne .....	31
I.3.1. Différents types de systèmes lasers : Avantages, inconvénients et applicabilité à haute puissance .....	31
I.3.1.1. Lasers à colorants .....	31
I.3.1.2. Lasers à gaz .....	32
I.3.1.3. Lasers solides .....	33
I.3.2. Lasers solides : Variétés de nature du milieu amplificateur .....	34
I.3.2.1. Les monocristaux .....	35
I.3.2.2. Les verres .....	38
I.3.2.3. Les céramiques transparentes .....	42
I.3.2.4. Bilan comparatif : la fatalité d'un compromis sur le trio propriétés optiques, mécaniques, et coûts ? .....	50
I.4. Positionnement du fluorure de calcium en tant que milieu amplificateur pour lasers de haute puissance moyenne .....	51
I.4.1. Compromis entre largeur de bande d'émission et conductivité thermique, un inextricable dilemme ? .....	52
I.4.2. Facteurs de mérites et résistance à l'endommagement sous flux laser .....	56
I.4.3. Autres facteurs de comparaison importants .....	58
I.5. L' $\text{Yb}^{3+}$ en tant qu'ion actif en lasers de puissance, et propriétés spectroscopiques spécifiques dans la matrice $\text{CaF}_2$ .....	60
I.5.1. Diagramme énergétique de l'ion $\text{Yb}^{3+}$ : Avantages et inconvénients d'un fonctionnement laser de type "quasi-trois niveaux" .....	60
I.5.2. Organisation dans la structure $\text{CaF}_2$ : Origine de la largeur de bande d'émission .....	65
Chapitre I : .....	70
Conclusion .....	70
Chapitre I – Références .....	71

## Chapitre I :

### Généralités sur les lasers de puissance : Problématiques et limites technologiques



---

Ce chapitre introductif poursuivra un double but : dans une première partie, il s'agira d'exposer les modalités du fonctionnement d'un laser, et les contraintes que celles-ci font peser sur les milieux amplificateurs. Nous montrerons que le fonctionnement à haute puissance moyenne, en exaltant des problèmes de déperditions d'énergies rencontrés par tout laser, pose des contraintes fortes sur les milieux amplificateurs. Les caractéristiques idéales qui leur seraient requises pour un fonctionnement à haute puissance et cadence seront ciblées : conductivités thermiques, propriétés mécaniques et thermomécaniques, propriétés optiques...etc.

Dans une seconde partie, et à l'appui de ces considérations, les différents types de systèmes laser actuellement disponibles et théoriquement capables d'opérer dans le domaine spectral visé (NIR) seront comparés. Les déficiences et avantages de chacun seront identifiés et nous mèneront à exclure les options les moins fiables, ou les moins adaptées aux problématiques de haute puissance moyenne. Les mérites des amplificateurs solides nous pousseront alors à les étudier plus attentivement, leur variété permettant de répondre à un large éventail de sollicitations. Un rapide état des lieux des matériaux actuellement employés, et envisageables, sera dressé en pointant les limitations optiques, techniques, ou encore économiques de chacun, ainsi que leurs perspectives d'adaptations.

Cette comparaison sera l'occasion de mettre en évidence les bénéfices des céramiques optiques sur les concurrents directs déjà bien en place, que sont les monocristaux, et les verres, et plus spécifiquement des céramiques de fluorure de calcium dopée à l'ytterbium, vis-à-vis d'autres matériaux optiques déjà largement répandus (YAG, CALGO, sesquioxydes, verres dopés...etc.), dont la production est certes maîtrisée, mais qui présentent des déficiences soit en terme technique : trop grande fragilité, inadéquation aux problèmes de gestion thermique, soit en termes de propriétés optiques : largeurs de bandes d'émissions trop étroites, interdisant aussi bien l'accordabilité des opérations laser que l'accession à des impulsions ultra-brèves.

---



## I.1. Principe de fonctionnement laser

### I.1.1. Interactions rayonnement-matière

Les LASERs, acronyme anglais pour *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, sont des systèmes optiques permettant l'amplification cohérente, spatialement et temporellement, de rayonnements du spectre électromagnétique (le plus classiquement IR, visible, voire plus récemment UV). Leur principe de fonctionnement fait intervenir trois phénomènes d'interaction rayonnement-matière, schématisés en figure 1 pour un ensemble d'atomes (molécules, ou excitons),  $N_{\text{tot}}$ , à deux niveaux d'énergie.

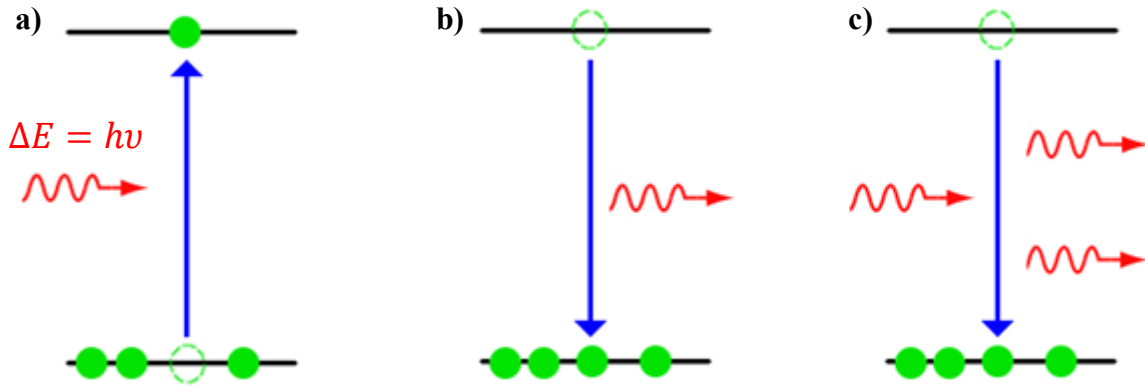


Figure 1 : Phénomènes d'interactions matière-rayonnement : a) Absorption, b) Emission spontanée, c) Emission stimulée

L'**absorption** d'un photon d'énergie  $h\nu$ , par un atome donné, possédant deux niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$ , tels que  $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ , induit la transition de cet atome du niveau fondamental  $E_1$ , vers le niveau excité  $E_2$  (Fig.1a). On peut alors décrire la variation temporelle du nombre d'atomes dans l'état fondamental :

$$\frac{dN_1}{dt} = -\gamma_{12}N_1\rho(\nu) = -\frac{dN_2}{dt} \quad \text{Equation I-1}$$

où  $N_1$  représente le nombre d'atomes dans l'état fondamental,  $E_1$  et  $N_2$  le nombre d'atomes dans l'état excité  $E_2$ , avec  $N_{\text{tot}} = N_1 + N_2$ ,  $\gamma_{12}$  la probabilité d'absorption d'Einstein et  $\rho(\nu)$  la densité du flux de photons d'énergie  $h\nu$  incidents.

Un atome ainsi excité vers le niveau  $E_2$  n'a alors qu'un temps de vie limité au sein de celui-ci et tend, au terme d'une période  $\tau$  donnée, à se désexciter radiativement vers le niveau  $E_1$ , par **émission spontanée** d'un photon d'énergie  $h\nu$  (Fig.1b). Sur un ensemble d'atomes, l'émission spontanée ne présente pas de direction privilégiée et les photons émis sont de phase aléatoire. La variation temporelle du nombre d'atomes dans l'état excité induite par émission spontanée est alors décrite par l'équation I-2 :

$$\frac{dN_2}{dt} = -\alpha_{21}N_2 = -\frac{dN_1}{dt} \quad \text{Equation I-2}$$

où  $\alpha_{21} = \frac{1}{\tau}$  correspond à la probabilité d'émission spontanée d'Einstein.



Le phénomène d'émission spontanée est donc le pendant intuitif de l'absorption. Il s'accompagne néanmoins d'un second phénomène d'émission, qui est à la base du principe d'amplification laser. Il s'agit de l'**émission stimulée**. Dans ce cas, la désexcitation radiative d'un atome excité au niveau  $E_2$  vers le niveau  $E_1$  est induite par un photon incident d'énergie  $\Delta E$  (Fig.1c). La variation temporelle du nombre d'atomes dans l'état excité induite par émission stimulée est décrite par l'équation I-3 :

$$\frac{dN_2}{dt} = -\gamma_{21}N_2\rho(\nu) = -\frac{dN_1}{dt} \quad \text{Equation I-3}$$

où  $\gamma_{21}$  correspond à la probabilité d'émission stimulée d'Einstein (avec  $\gamma_{21}=\gamma_{12}$ ).

Le photon incident reste in affecté au cours du processus et les deux photons incident et induit sont indiscernables en phase, en fréquence et en polarité. Ce mode d'émission se démarque de l'émission spontanée, le photon issu de la désexcitation n'étant pas émis de manière isotrope, mais selon une direction identique à celle du photon incident. On obtient ainsi une amplification cohérente de la lumière, qui ouvre la voie au principe laser.

Dans un système réel, ces trois phénomènes sont concurrents. Les variations de populations sont donc à considérer conjointement, de telle sorte qu'un ensemble d'atomes soumis à ces trois phénomènes est décrit par les équations I-4 et I-5 :

$$\frac{dN_2}{dt} = \underbrace{\gamma_{12}N_1\rho(\nu)}_{\text{Absorption}} - \underbrace{\gamma_{21}N_2\rho(\nu)}_{\text{Emission stimulée}} - \underbrace{\alpha_{21}N_2}_{\text{Emission spontanée}} \quad \text{Equation I-4}$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} \quad \text{Equation I-5}$$

Pour obtenir l'amplification d'un rayonnement, le phénomène d'émission stimulée doit prendre le pas aussi bien sur l'absorption, que sur l'émission spontanée. Pour ce faire, il est nécessaire de défavoriser le phénomène d'absorption, par dépeuplement du niveau  $E_1$ . L'émission spontanée étant, elle, indépendante de l'intensité du flux de photon incident, elle devient d'autant plus négligeable que l'on soumet le milieu à une densité de rayonnement  $\rho(\nu)$  intense.

Ces conditions peuvent être réunies au sein de cavités résonnantes de Fabry-Pérot.

### 1.1.2. Cavité laser et conditions d'inversion de population

Une cavité laser est fondamentalement constituée de trois composants : Un milieu amplificateur, qui regroupe les atomes (molécules, ou excitons) optiquement actifs, une source d'énergie externe, appelée communément la pompe, qui peut être optique ou électrique, et un jeu de miroirs et de coupleurs optiques permettant le confinement, total ou partiel, du rayonnement dans la cavité (Fig. 2).

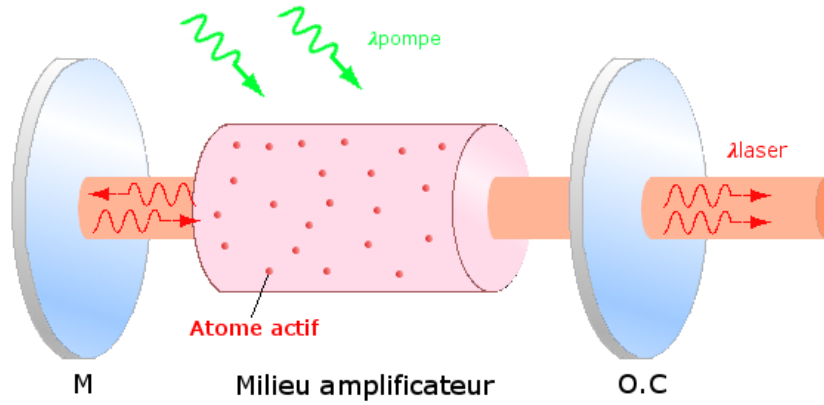


Figure 2 : Schéma d'une cavité laser linéaire simple, pompée transversalement. (M : miroir R=100%; O.C : miroir semi-transparent R<100%)

En considérant le bilan énergétique du rayonnement dans une telle cavité, sur un système à deux niveaux, et en estimant négligeable le phénomène d'émission spontanée devant l'émission stimulée et l'absorption, le flux de rayonnement engagé dans une cavité laser étant très intense ( $\rho(\nu)$  élevé), on peut alors exprimer l'évolution de l'énergie du rayonnement dans la cavité par l'équation I-6 :

$$dE = \underbrace{h\nu \gamma_{12}\rho(\nu)N_2}_{\text{Energie amplifiée par rayonnement stimulé}} - \underbrace{h\nu \gamma_{12}\rho(\nu)N_1}_{\text{Energie absorbée par le milieu amplificateur}} = h\nu \gamma_{12}\rho(\nu)(N_2 - N_1) \quad \text{Equation I-6}$$

Pour obtenir une amplification du rayonnement ( $dE > 0$ ), la condition d'une inversion de population des niveaux  $E_1$  et  $E_2$  doit être remplie, c'est-à-dire  $N_2 > N_1$ . A l'état stable, la statistique de Boltzmann, prévoit pourtant une décroissance exponentielle du peuplement des niveaux vis-à-vis de leur écart en énergie (Equation I-7), qui se traduit par un sous-peuplement du niveau  $E_2$  (Fig.3a).

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{\Delta E}{k_b T}} \quad \text{Equation I-7}$$

où  $g_1$  et  $g_2$  sont les multiplicités respectives des niveaux d'énergies  $E_1$  et  $E_2$ , et  $k_b$  la constante de Boltzmann.

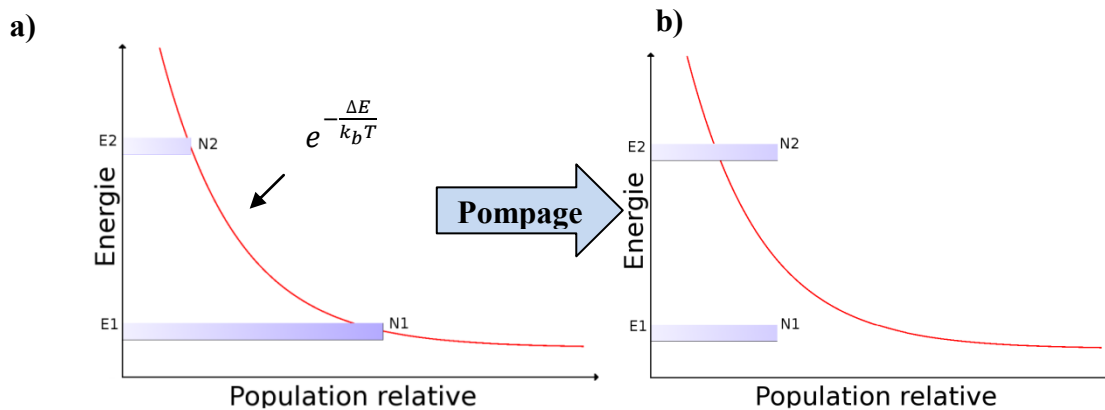


Figure 3 : Répartition de la population entre niveaux d'énergies prévue par la loi de Boltzmann a) à l'état stationnaire, b) sous flux de pompe.

La pompe a alors pour but de déstabiliser le système pour le contraindre à une inversion de population, en forçant les transitions initiales  $E_1 \rightarrow E_2$ .

La statistique de Boltzmann montre néanmoins une limite au dépeuplement du niveau  $E_1$  en faveur de  $E_2$ , sur un système à deux niveaux. Lorsque la température tend vers l'infini dans l'équation I-7, ce qui revient à un apport infini d'énergie thermique au milieu amplificateur, et en considérant les niveaux  $E_1$  et  $E_2$  non-dégénérés ( $g_1=g_2=1$ ), on obtient alors un rapport maximum du peuplement du niveau  $E_2$  tel que  $N_2=N_1$  (Fig. 3b). Une inversion de population est donc impossible sur un système à deux niveaux et ce quel que soit l'apport énergétique de la pompe, la cavité permettant l'amplification tant que  $N_1 < N_2$ , puis fonctionnant à énergie constante ( $dE/dt=0$ ), dès l'égénération des populations de  $E_1$  et  $E_2$ .

Pour permettre une inversion de population, il va donc être nécessaire de considérer des systèmes à plus de deux niveaux, avec des possibilités de relaxations intermédiaires.

### I.1.3. Laser trois et quatre niveaux

Parmi les systèmes laser les plus répandus, deux cas sont à distinguer : celui des lasers à trois et quatre niveaux.

- Cas d'un laser trois niveaux :

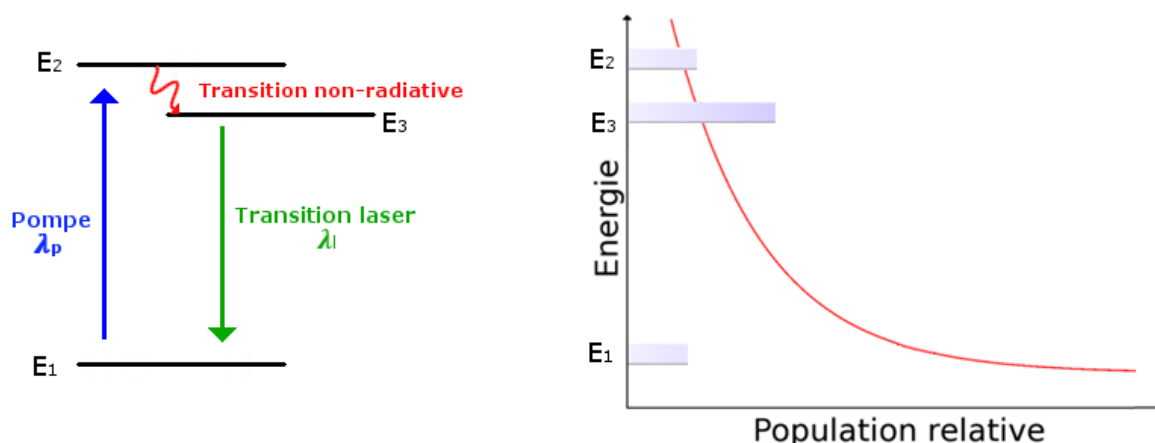


Figure 4 : Schéma de fonctionnement d'un système laser 3 niveaux

Dans le cas d'un laser à trois niveaux, le pompage permet la transition de l'état fondamental  $E_1$ , vers l'état excité  $E_2$ . Le niveau d'énergie  $E_3$  doit alors être assez proche en énergie du niveau excité  $E_2$  pour permettre aux atomes d'effectuer rapidement une désexcitation non-radiative vers  $E_3$ , par émission de phonons (Fig. 4). Ce processus a l'avantage, si la désexcitation est suffisamment rapide, de permettre un dépeuplement continu du niveau  $E_2$ , évitant la saturation de la transition  $E_1 \rightarrow E_2$  observée pour les systèmes à deux niveaux. Les temps de vie dans l'état métastable oscillent généralement autour de la nanoseconde.

Le temps de vie des atomes dans l'état  $E_3$  doit alors être suffisamment long, pour permettre une inversion de population entre le niveau  $E_3$  et  $E_1$ . La cavité donne alors lieu à l'amplification d'un rayonnement de photons d'énergie  $\Delta E = E_3 - E_1 = h\nu$ .

Il est important de noter que ce type de laser souffre néanmoins d'un inconvénient notable : le niveau terminal de la transition laser se confond au niveau fondamental. Celui-ci étant naturellement peuplé et l'activité du laser impliquant son repeuplement direct, il s'avère généralement complexe à vider. En conséquence, le fonctionnement de systèmes à trois

niveaux suppose l'utilisation de pompes efficaces et implique des puissances seuil élevées pour autoriser une inversion de population.

De manière générale, les lasers trois niveaux sont le plus souvent employés pour des fonctionnements impulsionnels, une inversion de population étant délicate à maintenir sur des activités en continu, en particulier à puissance élevée, pour des raisons d'ordre thermique sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

- Cas d'un laser quatre niveaux :

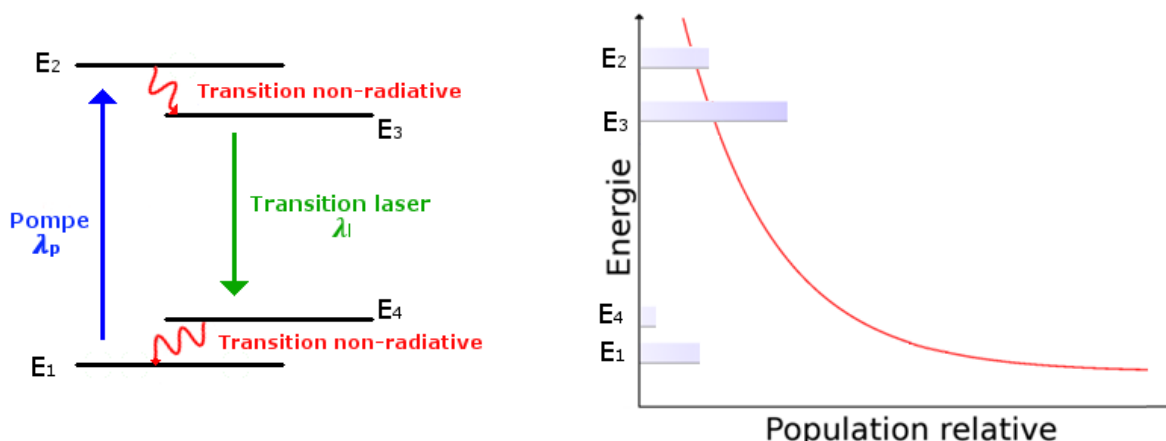


Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'un système laser 4 niveaux

Dans le cas d'un laser à quatre niveaux, comme dans le cas du laser à trois niveaux, l'état excité  $E_2$  est alimenté par la pompe depuis l'état fondamental  $E_1$  et il s'ensuit une rapide thermalisation sur l'état  $E_3$ . En revanche, et à la différence d'un laser trois niveaux, la transition laser d'un système quatre niveaux ne fait pas intervenir le niveau fondamental, mais un niveau  $E_4$ , suffisamment éloigné en énergie du niveau  $E_1$  pour être faiblement peuplé thermiquement, tout en étant assez proche pour permettre une rapide désexcitation non-radiative  $E_4 \rightsquigarrow E_1$  (Fig. 5).

Dans ce modèle, les deux niveaux impliqués par la transition laser sont indépendants de la transition induite par la pompe, chacun des niveaux étant alimenté ( $E_3$ ), ou vidé ( $E_4$ ) uniquement par désexcitations non-radiatives, idéalement rapides. Le principe d'un laser à quatre niveaux impose alors peu de restrictions sur les conditions d'inversion de population entre  $E_3$  et  $E_4$ , ce dernier étant naturellement peu ou non peuplé, la seule condition à remplir reste que la probabilité de désexcitation non-radiative  $E_4 \rightsquigarrow E_1$  soit supérieure à la probabilité d'émission spontanée  $E_3 \rightarrow E_4$  des atomes portés dans l'état émetteur  $E_3$ . Au contraire du principe d'un laser trois niveaux, le laser quatre niveaux n'est donc soumis à aucune restriction sur la puissance de la pompe, autorisant généralement des seuils d'obtention de l'effet laser sensiblement amoindris par rapport à un laser trois niveaux.

En revanche, les lasers quatre niveaux reposant sur deux relaxations non radiatives, qui sont des pertes d'énergies ne contribuant pas à l'augmentation de celle du rayonnement en cavité, contre une seule dans le cas des lasers trois niveaux, leur rendement quantique (c'est-à-dire  $\frac{E_{\text{transition laser}}}{E_{\text{pompe}}}$ ) sont donc de manière générale inférieurs à ceux de lasers trois niveaux.

Nous reviendrons plus en détails sur les conséquences et problèmes liés aux pertes par désexcitations non-radiatives, en particulier dans le cas de laser de haute puissance moyenne, dans le cadre de la partie 2.1.

### I.1.4. Mise en œuvre du principe et évolution des systèmes laser

Si les prémisses théoriques du principe du laser ont été posées dès 1917 par Albert Einstein, qui a décrit, au travers des équations I-1, I-2 et I-3<sup>[1]</sup> les phénomènes d'interactions matière-rayonnement, pas moins de 37 ans ont néanmoins été nécessaires pour que la première application pratique de l'émission stimulée voit le jour. Dès lors, l'amplification maser, puis laser, a rapidement subi un essor important dans le monde académique autant qu'industriel, initiant une concurrence qui a permis une évolution fulgurante de l'efficacité des lasers et de leurs champs d'applications en l'espace de moins de 50 ans :

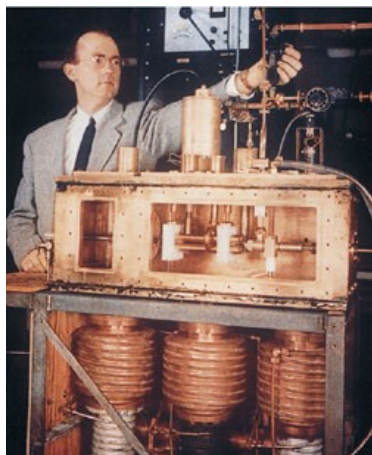


Figure 6 : Photographie de Charles Townes devant le premier dispositif MASER à l'ammoniac

En 1954, Charles Townes (Fig. 6), crée le premier dispositif d'amplification de micro-ondes<sup>[2,3]</sup>. Townes introduit une inversion de population dans une cavité résonnante, grâce à un montage permettant la ségrégation des molécules excitées dans un flux d'ammoniac, pour obtenir l'amplification d'un rayonnement à  $\lambda=1,2$  cm, et donne pour nom au dispositif MASER, acronyme pour *Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*.

Poursuivant son travail, aidé d'Arthur Schawlow, il met au point quatre ans plus tard, le principe de réalisation d'un laser infrarouge<sup>[4]</sup>. C'est toutefois Théodore Maiman, qui en 1960, produira le premier LASER, amplifiant un rayonnement visible à 694 nm, à partir d'un monocristal amplificateur en  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , pompé par une lampe flash<sup>[5]</sup> (Fig. 7). Celui-ci devancera de quelques mois, Peter Sorokin, qui à son tour obtiendra la même année une oscillation laser à  $2,5 \mu\text{m}$  à partir d'un monocristal de  $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$ <sup>[6]</sup>.

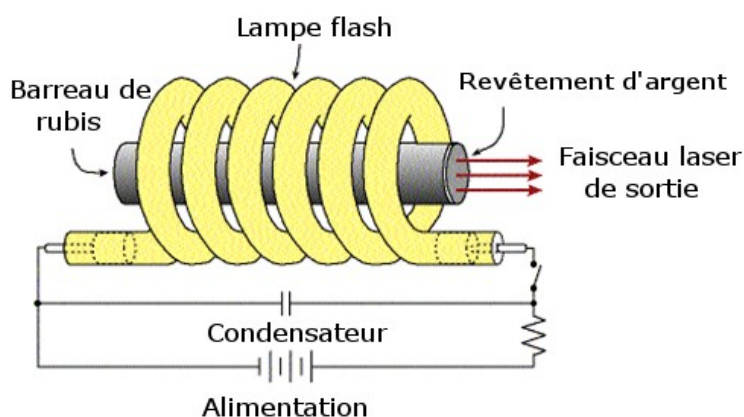


Figure 7 : Schéma de fonctionnement du premier système laser de Maiman

Parallèlement, la même année, Ali Javan met au point le premier laser ayant pour milieu amplificateur un mélange gazeux, et qui est toujours largement utilisé aujourd'hui : le laser hélium/néon<sup>[7,8]</sup>. Et il ne faudra que peu de temps pour voir apparaître le premier laser à amplificateur vitreux, dopé au néodyme, réalisé par Snitzer en 1961<sup>[9]</sup>, lequel mettra alors rapidement au point un procédé de réalisation de fibres optiques, permettant au premier laser fibré de voir le jour<sup>[10]</sup>.

Entre 1961 et 1962, de nombreuses compagnies américaines (IBM, General Telephone&Electronics Corp...etc.) avancent également sur le développement des premiers lasers à semi-conducteurs<sup>[11]</sup>, aujourd'hui largement répandus jusque dans les systèmes optiques les plus communs, pour leur compacité et leur facilité d'interfaçage aux circuits

électroniques, leur source de pompe étant électrique. En parallèle, en 1961, Maurice Bernard et Georges Duraffourg développent la théorie liée à ces lasers semi-conducteurs<sup>[12]</sup>.

Il faudra attendre 1964, soit moins de 10 ans après Townes, pour découvrir le premier laser à amplificateur en céramique, qui sera développé par Hatch à partir d'une céramique formée par pressage à chaud sur un monocristal de  $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ <sup>[13]</sup>. Les pertes internes du matériau permettront l'obtention d'un effet laser dans l'infrarouge moyen ( $\lambda_{\text{laser}}=2,36 \mu\text{m}$ ), néanmoins elles restent élevées au regard des résultats obtenus sur les monocristaux de même composition<sup>[13]</sup>, affectant la puissance seuil de pompe nécessaire à l'obtention de l'inversion de population<sup>[14]</sup>.

Par la suite les lasers se sont rapidement déclinés sous différentes formes : l'année 1964 vit la création du premier laser  $\text{CO}_2$ , promis à un essor important dans le monde industriel, puis en 1966 le développement du premier laser à colorant<sup>[15]</sup>, à amplificateur liquide, par Sorokin. Suivront les lasers à excimères, en 1970 et à électrons libre, en 1977.

L'évolution des lasers solides fut quant à elle marquée, en 1964, par le premier laser à base de  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  (grenat d'yttrium et d'aluminium), conçu par J. Geusic pour Bell Labs<sup>[16]</sup>. Celui-ci marquera un tournant important pour les lasers solide. Les lampes flash au krypton ou à l'argon, seuls systèmes de pompe optique de puissance élevée alors disponibles et dont les maxima d'émissions se situent entre 800 et 850 nm, se combinent efficacement au spectre d'absorption du néodyme  $\text{Nd}^{3+}$ , dont la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$  nécessite l'absorption de photons de  $\lambda=808 \text{ nm}$ . Leur usage combiné permet alors une optimisation de l'absorption de l'énergie de pompe (cf. Fig. 8), induisant des déperditions énergétiques moindres comparées à la plupart des systèmes reposant sur d'autres ions actifs.

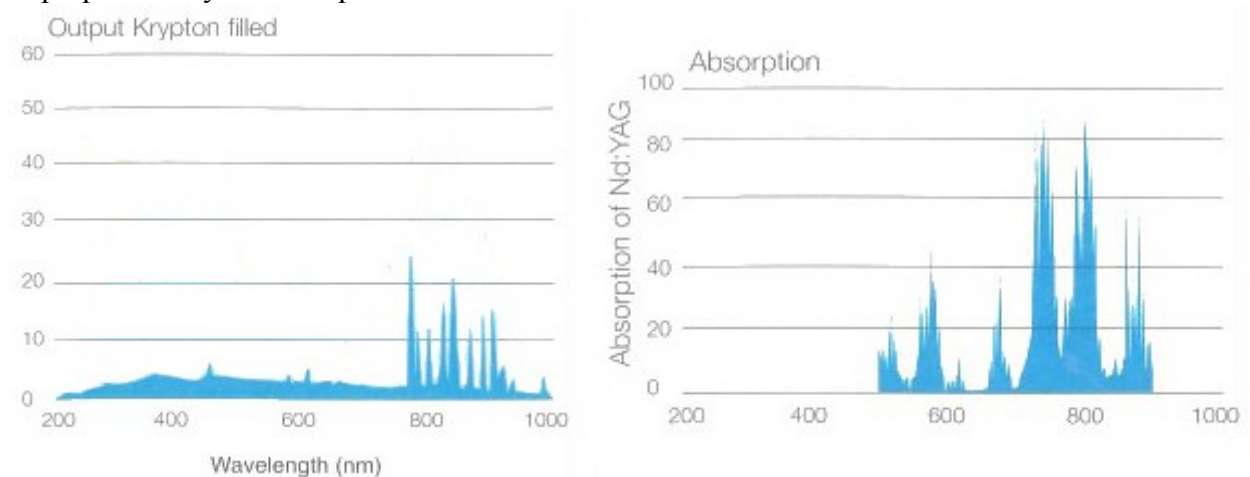


Figure 8 : Spectre d'émission d'une lampe flash krypton et spectre d'absorption entre 500nm et 900nm d'un cristal 1% at. Nd:YAG (Données Heraeus)<sup>[17]</sup>

Ces considérations mèneront dans les années qui suivirent, à favoriser l'usage du  $\text{Nd}^{3+}$  dans la majorité des lasers solides visant des applications dans le proche infrarouge, en travaillant sur la transition  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  du néodyme, autour de  $1,064 \mu\text{m}$ , reposant sur un système laser de type 4-niveaux. C'est en majeure partie la raison qui poussera au milieu des années 60 à écarter le fluorure de calcium, au préalable largement utilisé comme matrice hôte d'ions actifs (cf. Hatch, Sorokin, Keyes et autres...). Les résultats décevants obtenus par dopage au néodyme de la matrice  $\text{CaF}_2$ , pour des raisons qui seront exposées plus en détail dans la partie I.5., pousseront la communauté scientifique à s'en désintéresser au profit de matrices oxydes aux rendements plus attractifs ( $\text{YAG}$ , sesquioxides,  $\text{YVO}_4$ ...etc.). Il subira pourtant, au début des années 90, un vif regain d'intérêt motivé par la découverte des raisons justifiant ses piètres résultats par dopage  $\text{Nd}^{3+}$ , doublée de l'apparition sur le marché de



sources de pompage optique plus efficaces que les lampes flash, et surtout permettant un pompage plus sélectif autour de 980 nm (par diodes laser InAsGa), qui permettront aux systèmes laser d'évoluer vers des ions actifs alternatifs ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ).

La rapide diversification des lasers, et des domaines spectraux accessibles, a très vite permis d'envisager des champs d'applications variés, avec des prérequis en terme de puissance, qualité de faisceau, et pureté spectrale tout aussi variés. Leurs applications civiles s'étalent aujourd'hui des lecteurs optiques et autres imprimantes, ne nécessitant que de faibles puissances et des qualités de faisceau limitées pouvant être aisément assurés par des diodes lasers, jusqu'aux applications industrielles en traitements de surface (découpes, laser peening, micro-usinage, gravures UV...), mettant en jeu des puissances pouvant aller jusqu'à quelques GW, en passant par les télécommunications et les applications médicales (Fig. 9).

Quelques applications militaires "basses" et moyennes puissances ont également à noter : systèmes de guidage de missiles, systèmes de détection laser LiDARs...etc.

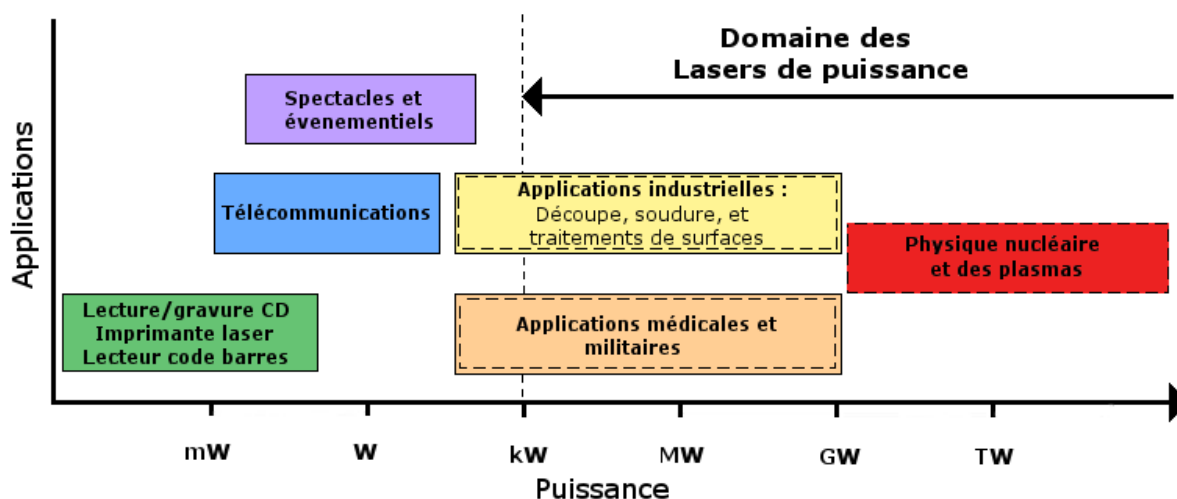


Figure 9 : Secteurs d'applications des lasers en fonctions des puissances requises. Les applications en trait plein correspondent à des usages en modes continus, celles en pointillés en modes impulsions.

Au-delà de puissances de quelques GW, les secteurs d'applications se réduisent rapidement aux domaines militaires et scientifiques, ou aux grands projets (inter-) gouvernementaux, où les lasers sont usuellement employés en tant que vecteur de transmission de l'énergie : physique des plasmas et des particules, support de simulations nucléaires...etc.

Dans ces domaines, les besoins en énergie toujours croissants visant à activer des processus physiques aux contraintes énergétiques considérables, à l'image de celles rencontrées pour l'activation du processus de fusion, exigent des systèmes laser une constante montée en puissance, sur des impulsions de plus en plus brèves, et des cadences de tirs de plus en plus élevées<sup>[18]</sup>. On notera par exemple les chaînes laser des programmes militaires français "Simulation", au *Laser MégaJoule*, et son pendant américain au *National Ignition Facility*, utilisant tous deux des technologies reposant sur une combinaison de lasers à amplificateurs en verres de phosphates dopés au néodyme, capables de développer des puissances crêtes allant jusqu'à plusieurs centaines de TW<sup>[18]</sup>.

Ce tour d'horizon nous permet de prendre conscience de la métamorphose subie par le domaine des lasers en l'espace de 60 ans. Les contraintes, amenées par la multitude de leurs champs d'application a logiquement entraîné leur évolution, toujours d'actualité, vers des

domaines de plus en plus pointus, et nécessitant la conciliation de puissances plus élevées, d'impulsions plus courtes, et de modulabilité spectrales plus larges, bien loin des caractéristiques initiales du maser de Townes, ou encore du laser  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  de Maiman.

## I.2. Problématiques du fonctionnement en hautes puissances et cadences de répétition

### I.2.1. Le défaut quantique, inévitable source de chaleur

Comme nous l'avons observé dans les parties I.2. et I.3, un laser doit impérativement se baser sur une configuration à trois niveaux d'énergie, a minima. Cela implique pour la plupart des lasers, que la longueur d'onde de pompe,  $\lambda_p$ , soit inférieure à celle de la transition laser,  $\lambda_l$ , à l'exception notable de lasers à up-conversion, dont le niveau de transition laser est plus haut en énergie que le niveau pompé.

Nous définirons ici la fraction de charge thermique,  $\eta_t$ , comme le rapport entre la puissance thermique,  $P_t$ , dissipée dans le matériau amplificateur sous forme de chaleur, et la puissance de pompe absorbée,  $P_p$ , tel que :

$$\eta_t = \frac{P_t}{P_p} = \frac{E_t}{E_p} \quad \text{Equation I-8}$$

où  $E_t$  et  $E_p$  sont respectivement l'énergie thermique dissipée dans l'amplificateur et l'énergie apportée par la pompe, avec  $E_p = \frac{hc}{\lambda_p}$ .

Si l'on considère un rendement laser  $\eta_l$  idéal, sans quelconque pertes dues à des phénomènes parasites de fluorescence ou de désexcitation non-radiative : c'est-à-dire dont l'ensemble des atomes excités par la pompe se désexcitent de manière radiative pour donner lieu à une transition par émission stimulée ( $\eta_l = 1$ ), (éventuellement suivie d'une autre désexcitation non-radiative pour les lasers 4-niveaux), la chaleur dissipée pour chaque transition induite par un photon de pompe peut alors s'exprimer :

$$E_t = hc \left( \frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda_l} \right) \quad \text{Equation I-9}$$

L'énergie dissipée durant le processus correspond naturellement à l'énergie des phonons émis durant la (ou les) relaxation(s) non-radiative(s) des atomes excités par la pompe.

Des équations I-8 et I-9, on aboutit alors à l'expression de  $\eta_t$  :

$$\eta_t = 1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_l} = 1 - \frac{E_l}{E_p} \quad \text{Equation I-10}$$

L'écart relatif d'énergie entre les photons de pompe et les photons laser est qualifié de *défaut quantique*, qui dans le cas d'un "laser idéal" est égal à la fraction de charge thermique. Le rendement d'un laser, fut-il idéal, est donc intrinsèquement limité par le rapport entre la longueur d'onde de la pompe et la longueur d'onde de la transition laser.

Il est important de noter que, même s'il peut paraître faible au regard de l'énergie de pompe initiale, ce défaut quantique peut rapidement mener à une accumulation de chaleur au sein du matériau amplificateur, puisque l'absorption de la pompe est généralement continue



durant l'activité laser. La puissance thermiquement dissipée étant directement proportionnelle à celle apportée au milieu amplificateur (cf. Equation I-8), la gestion de la chaleur devient d'autant plus critique dans le cadre de laser de hautes puissances, qui engagent des puissances de pompes considérables et donc des puissances thermiques dissipées qui le deviennent également. La montée en puissance des lasers se trouve donc confrontée à une limite d'ordre purement technique : les milieux amplificateurs, à quelques exceptions près, supportent mal les variations de chaleur et de température. Celles-ci pouvant mener à des problèmes d'ordre mécanique : chocs thermiques, endommagements/ruptures mécaniques (Fig.10), ou à des effets thermiques dommageables : effets de lentille thermiques, limitation de l'efficacité, voire extinction du phénomène laser par repeuplement thermique de niveaux indésirables, sur des durées d'usages prolongées...

Ces considérations techniques poussent généralement à adjoindre aux lasers fonctionnant à hautes puissances, des systèmes de refroidissement performants pour permettre une extraction de la chaleur au fil du fonctionnement.

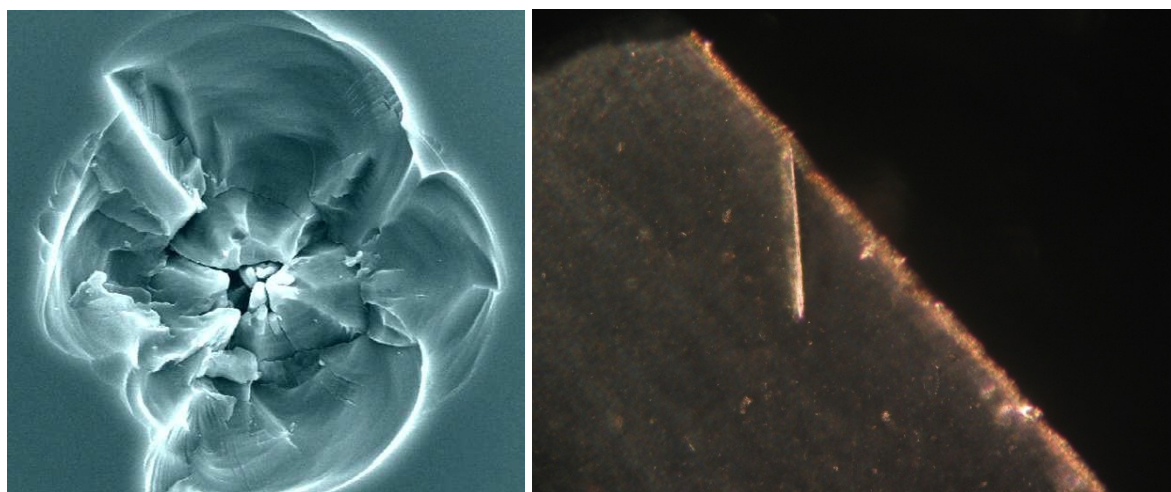


Fig.10 : A gauche : Dommages induits sur un monocristal de silice par impact d'un flux laser à 351nm,  $20\text{J.cm}^{-2}$ , 20ns ; A droite : Fracture d'une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5%at.) insuffisamment refroidie sous flux de pompe intense

Malgré tout, à puissances élevées et en fonctionnements impulsionnels à hautes fréquences, ces systèmes sont généralement insuffisants pour parfaitement éviter des cycles de chocs thermiques et le nombre de milieux amplificateurs capables de résister à ces contraintes de fonctionnement est actuellement relativement restreint. Néanmoins, plusieurs axes d'optimisation de la gestion thermique existent pour perfectionner les systèmes actuels.

Le premier concerne les systèmes de pompage : l'architecture du pompage, et du refroidissement, peut jouer un rôle primordial dans la répartition de la chaleur dégagée, et donc de son extraction. De même, la corrélation du spectre d'émission de la pompe et d'absorption de l'atome actif est un point critique : En prenant l'exemple du LMJ et du NIF, où les systèmes de pompe reposent sur l'usage de lampes flash, à émission à large spectre, les émissions de pompes ne sont pas parfaitement adaptées aux absorptions des éléments actifs. Une partie de l'énergie de pompe est alors perdue dans des absorptions parasites, potentielles sources de chaleurs inutiles à l'amplification. L'apparition de nouvelles sources, en particulier de certaines diodes laser, permettent une excitation plus sélective et une meilleure concordance entre émission de pompe et absorption utile.

Le second axe d'optimisation concerne les amplificateurs eux-mêmes : Tous les milieux ne sont pas équivalents vis-à-vis des problématiques de gestion de la chaleur, un choix réfléchi du matériau amplificateur peut donc permettre une réduction des risques de rupture ou d'endommagement évoqués plus haut.

Dans les parties suivantes, nous décrirons dans un premier temps, les caractéristiques idéalement attendues d'un matériau amplificateur en laser de haute puissance, puis les comparerons en partie I.3. à celles qu'il est, en pratique, réaliste d'attendre des systèmes actuellement disponibles ou envisageables. Pour la rendre plus complète, cette comparaison ne devra cependant pas se borner aux seules propriétés optiques et techniques des matériaux, mais inclura également des paramètres économiques et industriels, de coûts, mise à l'échelle industrielle...etc.

### **1.2.2. Caractéristiques idéales du milieu amplificateur et conditions d'usage requises en laser de puissance**

Pour réduire les contraintes thermiques subies par le milieu amplificateur, l'option la plus évidente reste la diminution du défaut quantique (cf. Equation I-8).

Idéalement, les lasers à trois niveaux sont donc à privilégier aux quatre niveaux, dont le fonctionnement, reposant sur de multiples relaxations non-radiatives, induit des défauts quantiques plus élevés. Pour un laser trois niveaux, un compromis doit néanmoins être trouvé sur la différence en énergie des niveaux  $E_2$  et  $E_3$  ( $\Delta E = E_2 - E_3$ ) : Des écarts d'énergie  $\Delta E$  trop élevés sont assurément défavorables, diminuant les probabilités de relaxations non-radiatives et induisant des défauts quantiques, et donc des chaleurs dégagées importantes. La volonté de réduction du défaut quantique pousserait donc à s'orienter vers des amplificateurs à  $\Delta E$  toujours plus faibles, pourtant de telles conditions présentent l'inconvénient de permettre un repeuplement thermique plus aisé du niveau  $E_2$ , et des effets thermiques plus facilement restrictifs en opération (cf. Loi de Boltzmann, Eq. I-7).

Le repeuplement thermique peut toutefois, théoriquement, être jugulé par un refroidissement efficace, si tant est que le milieu amplificateur possède une conductivité thermique suffisante. La propagation, et le libre parcours moyen des phonons au travers du réseau du milieu, lorsqu'on peut parler de réseau et donc de phonons toutefois (les verres et les gaz en étant exempts), devient alors un paramètre déterminant dans la prévention des effets thermiques et de l'élévation de température du matériau en usage, permettant aussi bien la répartition de la chaleur au sein du matériau, que son extraction efficace par les méthodes de refroidissement mises en œuvre. Néanmoins l'absorption des faisceaux de pompes pouvant parfois être fortement localisées dans le matériau, typiquement sur quelques microns lors de pompage par laser, les dégagements de chaleurs et élévations de températures qui en résultent peuvent l'être également, entraînant localement des gradients de températures importants.

Ces variations de températures sous flux de pompe, ont été étudiées par U. Farrukh<sup>[19]</sup>, sur un amplificateur solide cylindrique de YAG, pompé optiquement. Celui-ci a montré que le profil spatial de température dans le milieu peut être décrit par résolution de l'équation suivante<sup>[19,20]</sup> :

$$\rho c_m \frac{dT(x,y,z,t)}{dt} - \kappa \nabla^2 T(x,y,z,t) = Q_d(x,y,z,t) \quad \text{Equation I-11}$$

avec  $\rho(T)$  la masse volumique du matériau,  $c_m$  sa capacité thermique massique,  $\kappa$  sa conductivité thermique,  $Q_d$  la puissance dissipée par unité de volume, et  $T$  la température en kelvins.

Soit en régime stationnaire :

$$\nabla^2 T(x,y,z) = - \frac{Q_d(x,y,z)}{\kappa} \quad \text{Equation I-12}$$

Deux leviers d'optimisation de l'homogénéité spatiale de la température dans le milieu, permettant de limiter les chocs thermique et d'améliorer l'extraction de la chaleur, se démarquent dans ces équations :

- **L'architecture de la cavité** : La forme du faisceau de pompe, et la répartition de son absorption par le milieu amplificateur (agissant localement sur  $Q_d(x,y,z)$ ). Intuitivement plus celle-ci est étendue, moins les gradients thermiques sont forts.
- **Les paramètres amplificateur** : la diminution de la densité en ions ou molécules actives (adaptation des taux de dopage) peut permettre une répartition plus favorable de l'absorption  $Q_d$  et donc de la chaleur générée. Mais surtout, le choix d'amplificateurs de haute conductivité thermique  $\kappa$  est le paramètre le plus critique. Cela motive d'autant plus le refroidissement continu des amplificateurs pour lasers de puissance que leur conductivité thermique est généralement dépendante de la température, et dans le cas le plus répandu largement accrue aux températures cryogéniques.

S'ils peuvent être au mieux limités, par l'ajustement de ces paramètres, les gradients de température sont néanmoins difficilement contournables. Il est donc primordial que les matériaux amplificateurs disposent, en plus de bonnes propriétés thermiques, d'une résistance à l'endommagement suffisante pour supporter de brusques variations thermiques. Des facteurs thermomécaniques, voire thermo-optiques, sont donc également à prendre en compte.

En premier lieu, le coefficient linéaire de dilatation thermique  $\alpha_l$ , ainsi que sa dépendance en température, jouent un rôle important dans les problèmes de fracturation, l'inhomogénéité de température entraînant logiquement celle de l'expansion du matériau amplificateur, les gradients de température mènent à des contraintes locales propices à l'initiation de fractures. Le coefficient de dilatation agit alors comme principal levier des contraintes mécaniques thermiquement induites : Plus il sera faible, plus les contraintes exercées par la dilatation des zones "chaudes" seront réduites et moins les fracturations seront probables. Il est cependant contrebalancé par un second paramètre : la ténacité,  $K$ , du matériau, qui correspond à la quantité d'énergie nécessaire à la propagation des fractures au sein du milieu, caractérisant donc sa résistance à la fracturation. Plus celle-ci est élevée plus la progression des fractures dans le matériau nécessite un apport d'énergie conséquent, et doit donc logiquement être la plus importante possible.

Enfin, dans une moindre mesure, l'évolution de l'indice de réfraction du milieu vis-à-vis de la température peut également s'avérer être une source de problème. Une variation  $dn/dT$  positive est susceptible d'entraîner la focalisation du faisceau de pompe dans le milieu par effet de lentille thermique, localisant fortement les phénomènes d'absorption, et donc la génération de chaleur, ayant pour effet de favoriser l'apparition d'endommagements thermiquement induits (propagation ou création de défauts). Il est donc préférable d'opter pour des milieux non-focalisants, ou à faibles variation d'indice.

Résumé des caractéristiques, hors propriétés optiques, souhaitables :

- Amplification de type 3 niveaux préférable
- Défaut quantique ( $\Delta E$ ) faible
- Conductivité thermique élevée ( $\kappa$ )
- Variation d'indice non-focalisant :  $dn/dT \leq 0$
- **Pour un solide** : Faible coefficient de dilatation thermique ( $\alpha_l$ )
- **Pour un solide** : Ténacité élevée ( $K$ )

Ces propriétés doivent, évidemment, se combiner aux caractéristiques optiques souhaitées du système laser : fenêtres de transparence, temps d'impulsions, largeur du spectre d'émission...etc.

Dans le cas d'applications pour le proche infrarouge, de nombreuses solutions sont envisageables : Lasers à gaz, à colorants, ou solides. Bien choisis, ces types de lasers peuvent potentiellement permettre des opérations dans ces domaines de longueurs d'onde. Pourtant les contraintes de la haute puissance, vont rapidement nous mener à exclure une majorité des éventualités, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

### **I.3. Adéquation d'amplificateurs solides en céramique en réponse aux problématiques posées par les lasers de haute puissance moyenne**

Pour mieux comprendre les raisons qui nous poussent, à envisager des amplificateurs solides et plus spécifiquement de type céramique en réponse aux problèmes que posent les applications à haute puissance et haute fréquence de répétition laser, nous allons devoir nous intéresser de plus près aux caractéristiques des systèmes préexistants pour en comprendre, aussi bien les avantages, qui ont motivé leur usage jusqu'alors, que leur déficiences qui poussent aujourd'hui à s'orienter vers des alternatives. Dans un premier temps, nous décrirons les trois grandes classes de lasers : liquide, gaz et solide dans leur généralité, et sans s'attacher aux caractéristiques de compositions spécifiques. Puis, dans une seconde partie, nous entrerons plus en détails sur les natures possibles des amplificateurs solides, qui se démarquent de leurs concurrents, gaz ou liquides. Il s'agira alors de montrer les fortes disparités, en particulier techniques et économiques entre les différents types de matériaux éligibles à l'amplification laser.

#### **I.3.1. Différents types de systèmes lasers : Avantages, inconvénients et applicabilité à haute puissance**

##### **I.3.1.1. Lasers à colorants**

Dans ce type de lasers, l'amplification est assurée par des molécules organiques, le plus souvent sous forme dissoutes ou naturellement liquides, et sont communément appelés par abus de langage, "lasers à liquides". Il est à noter néanmoins que les molécules actives peuvent parfois être incluses dans des matrices solides organiques<sup>[21-22]</sup>, ou même hybrides<sup>[23]</sup> cependant ce cas de figure se présente plus rarement. Ils présentent l'avantage de couvrir la quasi-totalité du spectre électromagnétique, le panel de molécules actives éligibles étant relativement fourni (coumarine, fluorescéine, rhodamine...etc.), et chacun de leurs dérivés, indénombrables, permettant une modulation des niveaux d'énergie engagés dans la transition laser (qui varient de plus en fonction des solvants dans lesquels ils sont utilisés). Les diversités de conformations et d'interactions rencontrées dans les mélanges organiques leur confèrent également une large accordabilité (Fig.11), ainsi qu'un potentiel en génération d'impulsions brèves d'ores et déjà éprouvé, jusqu'à quelques dizaines de femtosecondes<sup>[24,43]</sup>.

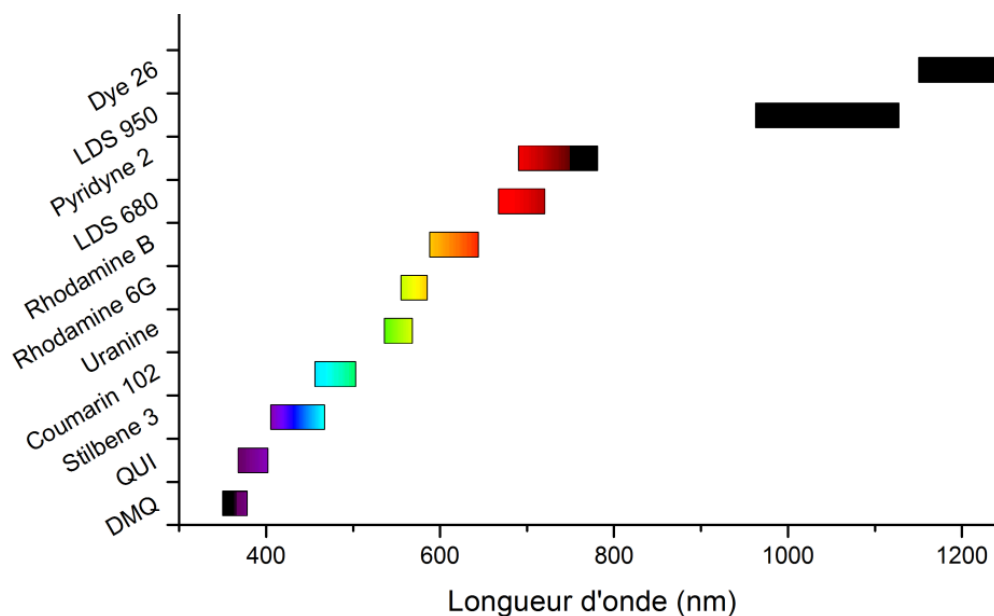


Figure 11 : Spectre d'émission couvert par quelques colorants organiques (à partir des données [25])

Pourtant, les lasers à colorants restent confinés à des applications basses ou moyennes puissances, en raison de limitations inhérentes à l'usage d'espèces organiques, souvent fragiles et sujettes aux altérations. Les molécules actives, ou même le solvant dans lequel elles sont dissoutes, peuvent être soumises à des dégradations d'ordre chimique : instabilités des molécules à long terme, photo-dégradation, altération par interaction solvant-soluté ; ou bien d'ordre thermique : dégradation sous la chaleur induite par le flux de pompe<sup>[26-28]</sup>, vaporisation du solvant...etc. Le mélange solvant-colorant est généralement renouvelé, en flux continu, d'un réservoir vers la cavité laser, ou plus simplement mis en convection pour limiter les problèmes d'instabilité sous flux laser. Malgré ces mesures, les colorants ont néanmoins des durées de vie relativement réduites, et sont à considérer comme des consommables, à renouveler régulièrement. Les lasers à colorants nécessitent donc des maintenances régulières sinon continues. En outre, la question de la toxicité des solvants utilisés reste également problématique (méthanol, éthylène glycol...).

Malgré des propriétés optiques qui sont indiscutablement avantageuses, en particulier en termes d'accordabilité et de largeur temporelle d'impulsion, la trop grande fragilité des molécules assurant l'amplification dans les lasers à colorant les excluent d'office d'un usage en laser de puissance, où les contraintes thermiques induiraient fatalement une rapide photo/thermo-dégradation.

### 1.3.1.2. Lasers à gaz

Les lasers à gaz reposent sur une amplification par un gaz ou un mélange de gaz confinés dans un tube, généralement en quartz lorsque la nature chimique du gaz ne s'y oppose pas, et pompé par décharges électriques (Excitation par collisions et transfert d'énergie cinétique).

Les lasers à gaz se sont aujourd'hui largement répandus dans l'industrie et couvrent des longueurs d'onde encore peu accessibles aux autres lasers (exemple du laser CO<sub>2</sub> à 10,6  $\mu$ m). Ils sont aujourd'hui capables de développer des puissances importantes. En particulier, les lasers CO<sub>2</sub> comptent parmi les plus puissants pour des opérations laser en continu, avec des rendements énergétiques de pompe de l'ordre de 30%<sup>[29]</sup>, ce qui en fait un outil de choix pour les applications industrielles en découpe/gravure. Celui-ci fait néanmoins figure d'exception



parmi les lasers à gaz, la plupart d'entre eux ayant des rendements plutôt limités (jusqu'à quelques %). On pourra toutefois également noter l'efficacité remarquable du laser chimique  $H_2/F_2$  capable de délivrer des puissances de l'ordre du MW en continu, mais réservé à des usages très ciblés, généralement militaires (MIRACL, Nautilus...), du fait de la dangerosité et des contraintes techniques posées par l'usage des gaz impliqués (nécessité d'un flux continu des gaz à fort débit, et problème de toxicité des produits).

Les lasers à gaz couvrent la grande majorité du spectre électromagnétique (UV, visible, NIR, MIR) mais de manière très ponctuelle : Les bandes d'émission des lasers à gaz sont généralement très étroites, ce qui en fait des sources assez peu accordables, et pose une limite à la brièveté d'impulsion accessible, à quelques centaines de nanosecondes dans les meilleurs des cas<sup>[30]</sup>. De plus le mode d'excitation par décharge électrique est relativement contraignant et limite généralement les cadences de pompage et donc de répétition, aux capacités des systèmes d'électrodes<sup>[31]</sup>. Ces deux points sont les plus sérieux handicaps des lasers à gaz vis-à-vis d'applications requérant à la fois hautes cadences et hautes puissances crêtes.

Un autre inconvénient de taille est également à prendre en compte : Les gaz étant des milieux dilués, la densité en molécules actives du milieu amplificateur est nettement inférieure à celle que l'on peut rencontrer dans un solide dopé, ou dans une solution de colorants (de l'ordre de 10 à 100 fois inférieure selon le matériau, le dopage pris en référence<sup>[32]</sup>, et la pression du gaz). Le volume nécessaire à l'amplification, à gain égal, y est donc largement plus élevé, et il en résulte en un encombrement important des lasers à gaz dont les tubes de confinement peuvent typiquement mesurer plus d'un mètre.

Pour pallier partiellement à ce défaut, le gaz confiné peut être pressurisé. Toutefois, cette "solution" pose le problème du confinement de gaz parfois dangereux, a fortiori sous pression (HF, CO,  $CO_2$ , excimères...), et contraint à des refroidissements peu intenses, généralement à l'eau, pour ne pas risquer la liquéfaction du gaz confiné, un compromis étant alors à trouver sur le(s) diagramme(s) de phase du/des gaz utilisés, pour éviter les transitions de phases en opération.

S'ils pourraient répondre aux prérequis en terme de puissance du confinement inertiel, notamment les lasers  $CO_2$  qui ont prouvé leur aptitude à la haute puissance, les lasers à gaz restent donc assez peu modulables. Les lasers solides, d'usage et d'entretien moins contraignants, leur sont donc généralement préférés.

### I.3.1.3. Lasers solides

Deux classes de lasers solides sont à distinguer :

Les diodes lasers sont des semi-conducteurs à jonction p-n, dans lesquels les paires électrons-trous jouent le rôle d'amplificateur. La séparation de charge (pompage) est ici assurée par un courant électrique, et les recombinaisons sont la source d'amplification du rayonnement, la longueur d'onde laser étant conditionnée par l'écart d'énergie entre les bandes de valence et de conduction.

Les diodes laser ont généralement un rendement électrique-optique élevé (~50-60%), et sont les systèmes laser les plus compacts et les moins onéreux existants. Elles ont donc logiquement connu un essor important devenant rapidement le type de laser le plus commercialisé, aussi bien dans des domaines domestiques: lecteurs optiques, imprimantes, pointeurs laser...etc, qu'industriels : soudures, traitements thermiques, pompage optique...etc. Elles sont par ailleurs capables de fonctionner aussi bien à basse qu'à haute puissance.

En contrepartie, leur défaut majeur réside dans leur qualité de faisceau relativement limitée et souvent largement divergent. Pour des applications exigeant des qualités optiques supérieures, les diodes lasers sont condamnées à servir d'intermédiaire, puisqu'elles font en revanche des systèmes de pompe optique efficaces : du fait de leur rendements électriques-optiques élevés, et d'un spectre d'émission plus réduit que les lampes flash, en meilleure adéquation avec l'absorption de certains ions actifs (en particulier  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ...)

La seconde catégorie de lasers solides est basée sur des matériaux isolants dopés. Nous nous limiterons ici aux matrices inorganiques, les matrices solides polymères, évoquées précédemment pour les lasers à colorants, souffrant à peu de chose près des mêmes inconvénients que les molécules actives et solvants de ceux-ci (vieillesse prématuré, altérations...). L'amplification est ici assurée par les ions dopants inclus dans une matrice optiquement inactive aux longueurs d'onde d'excitation et de transition laser de l'ion actif. Les taux de dopage, dépendants de la solubilité de l'ion dopant dans la matrice, peuvent être plus ou moins élevés, oscillants communément entre 0,1% et 5%.at., permettant d'atteindre des densités en ions actifs assez importantes pour disposer d'amplificateurs très compacts. A la différence des lasers à gaz et liquides, qui nécessitent un entretien régulier (changement des solvants, remplissage des cavités, entretien du confinement), les lasers solides sont aisés d'utilisation et peu astreignants en termes de maintenance.

Leurs propriétés optiques sont largement variables, et fonctions du choix du couple matrice/dopant. La matrice peut influencer notablement sur les propriétés optiques de l'ion dopant : longueurs d'ondes d'absorption, longueurs d'ondes de transition laser, largeurs d'émission, temps de vie des niveaux excités, sont par exemple des paramètres significativement affectés par celle-ci. Cet aspect des lasers solides permet une modulation des paramètres optiques suffisante pour s'adapter aux prérequis de nombreux champs d'applications.

Les lasers solides présentent donc des avantages certains sur leurs concurrents les plus sérieux, les lasers à gaz : compacité, peu de contraintes de mise en activité, pas d'entretien, longévité accrue, puissances moyennes d'ores et déjà supérieures et en constante évolution... Ils tendent au fur et à mesure à supplanter les lasers à gaz dans de nombreux domaines : Citons pour exemple, le remplacement progressif des lasers He/Ne par les diodes laser, et des lasers argon par des lasers solides doublés en fréquences bien plus compacts et efficaces.

**Remarque :** Ces constatations ont motivées le choix quasi-unanime de l'amplification par solides dopés pour les grands projets de fusion par confinement inertiel (LMJ, NIF, LLE Oméga, HiPER... etc.), à l'exception notable du projet américain NIKE, qui s'articule sur des lasers à excimères au fluorure de krypton.

### 1.3.2. Lasers solides : Variétés de nature du milieu amplificateur

Les avantages pratiques apportés par les lasers solides étant éclaircis, il reste néanmoins nécessaire de se pencher plus en détail sur les natures possibles de ces "solides amplificateurs", car ceux-ci peuvent se révéler d'une diversité inattendue. Nous avons déjà, au cours de la partie précédente, fait une différenciation entre diode laser et matériaux isolants dopés. Une nouvelle distinction va devoir être faite, au sein de ce dernier groupe.

Le monde des lasers solides a successivement été dominé par deux types de matériaux optiques : d'abord les monocristaux, puis les verres. Aujourd'hui, à force de perfectionnement, une troisième variété de matériau tend à s'adjoindre à ceux-ci : Il s'agit des

céramiques optiques. Si les premières tentatives d'introduction de ce type de matériaux en 1960 par Hatch ne donnèrent que de timides résultats, et durent attendre plus de 20 années pour trouver un écho, leurs qualités optiques tendent aujourd'hui de plus en plus à se hisser au niveau de celles de leurs concurrents. Les céramiques possèdent de surcroît des atouts indéniables susceptibles d'apporter une réponse aux problèmes actuellement rencontrés par les lasers de puissance.

Pour comprendre les motifs dont découlent cette évolution et l'intérêt croissant pour les céramiques optiques, nous allons nous intéresser de plus près aux caractéristiques et modes de production de chacun de ces trois types de matériaux.

### 1.3.2.1. Les monocristaux

Les monocristaux sont des matériaux cristallins, c'est-à-dire dans lesquels les atomes sont ordonnés selon un motif de symétrie plus ou moins élevée et se répétant périodiquement par translation selon trois directions de l'espace non colinéaires, sur l'ensemble de la masse du matériau. La maille conventionnelle (Fig. 13), contient un ou plusieurs motifs et a des axes parallèles aux directions de symétrie du réseau, celle-ci étant donc la plus adaptée pour rendre compte de la symétrie de la structure cristalline.

Les monocristaux sont donc des solides fortement orientés, et donc intrinsèquement anisotropes.

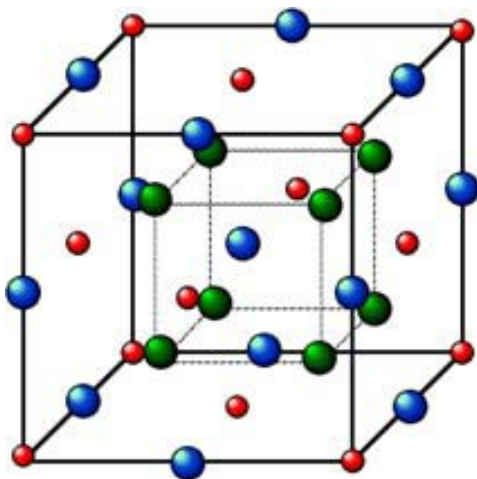


Figure 13 : Exemple de maille élémentaire (fluorure de calcium)



Figure 14 : Monocristaux naturels de gypse dans la mine de Naïca (Mexique)

Naturellement, ils se forment par des phénomènes de sursaturation, découlant eux-mêmes de variations des conditions extérieures : évaporation progressive d'un solvant, (Cas des cristaux de gypse de la mine de Naïca (Fig.14)), variation de pression, ou de température. Ces processus dépendant d'évolutions géologiques lentes, la croissance de ces cristaux s'étale généralement sur des périodes longues et les cristaux produits sont d'une haute qualité cristalline. Synthétiquement, plusieurs méthodes permettent de les obtenir dans des temps plus limités. Les plus répandues sont les méthodes de croissance Czochralski, Bridgman, et hydrothermales. La méthode de croissance est généralement sélectionnée sur la base des propriétés de congruence du mélange de réactifs servants à produire le cristal, ou sur la qualité cristalline des cristaux produits, dans le cas d'apparition de défauts liés à la méthode de croissance.



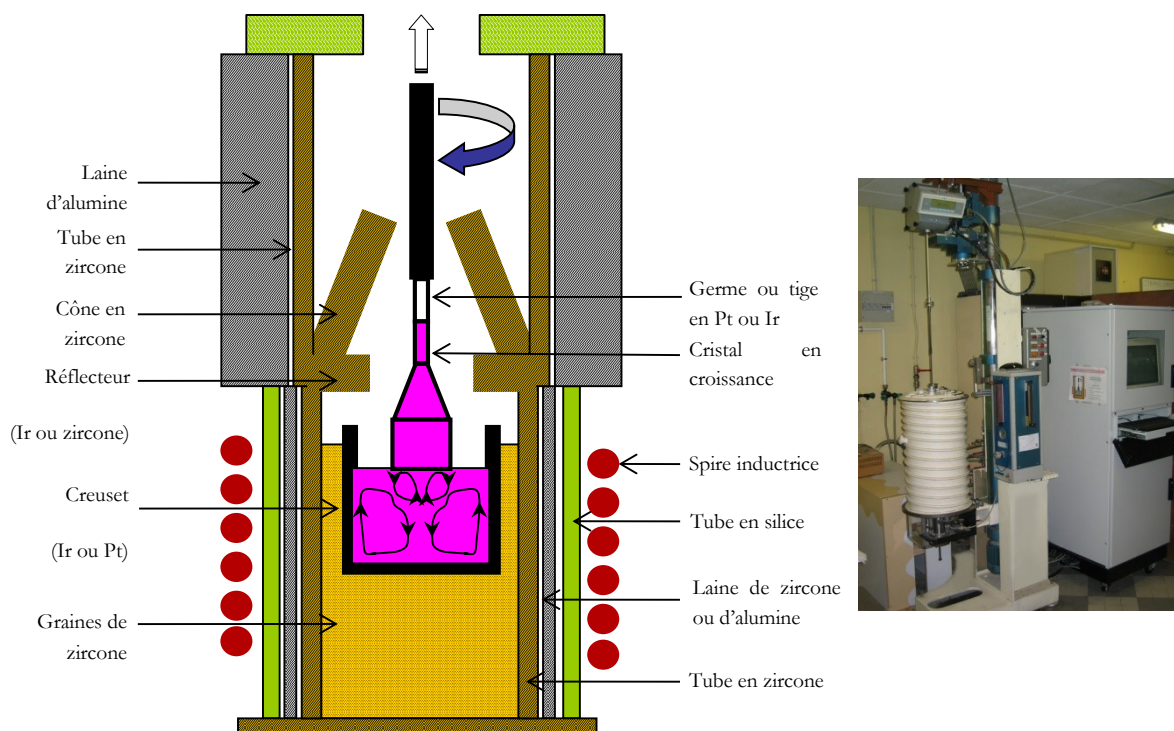


Figure 15 : Schéma technique et photo d'un four Czochralski de laboratoire

La méthode Czochralski (Fig.15), reste cependant la plus commune : elle consiste à porter un germe, c'est-à-dire un monocristal de petite taille et d'orientation cristalline déterminée et de la composition souhaitée, à affleurement d'un bain en fusion de cette même composition. Le germe, en rotation, est alors tiré à vitesse contrôlée, entraînant par capillarité une partie du liquide qui, refroidissant lentement, vient progressivement faire croître le cristal.

La taille des cristaux obtenus par cette voie est limitée par celles des creusets et des infrastructures disponibles et les temps de tirage sont relativement longs : un cristal ne croît au mieux que de quelques millimètres par jour.

La méthode est par ailleurs contraignante et coûteuse : les hautes températures de fusion de certains composés requièrent des fours puissants, parfois sous atmosphères contrôlées, et contraignent à l'utilisation de creusets en métaux précieux, en platine ou en iridium, qui s'avèrent souvent également des sources d'impuretés (iridium, platine, mais également parfois fer et métaux de transitions).

La perte de matière, non négligeable, durant le processus a deux origines : la croissance du cristal ne pouvant se poursuivre que tant que le cristal est au contact du bain, lorsque le cristal remonte et que le niveau du bain diminue, le reliquat resté dans le creuset est perdu. Le bain inutilisé peut néanmoins parfois être recyclé pour un tirage ultérieur, à la condition que les constituants ne soient pas volatils ou se volatilisent de manière homogène, ce qui en pratique est rarement le cas. De plus, la qualité moindre des cristaux aux abords du germe (tête de cristal), et en queue de tirage poussent habituellement à se débarrasser d'une portion du cristal, pour n'en garder que la partie centrale, le corps, la plus homogène.

Si la qualité cristalline et optique des cristaux produits est globalement bonne, ils ne sont pour autant pas exempts de défauts, qu'ils soient structuraux : macles, stries de tirage (Fig.16b)..., ou de composition : Il est commun que le dopage des cristaux présente un gradient longitudinal (Fig.16a). Ce phénomène s'explique par une affinité préférentielle du

dopant pour la phase liquide, ou solide, qui se traduit par une variation progressive de composition du bain et surtout de sa teneur en dopant, et donc de celle du cristal au cours du tirage.

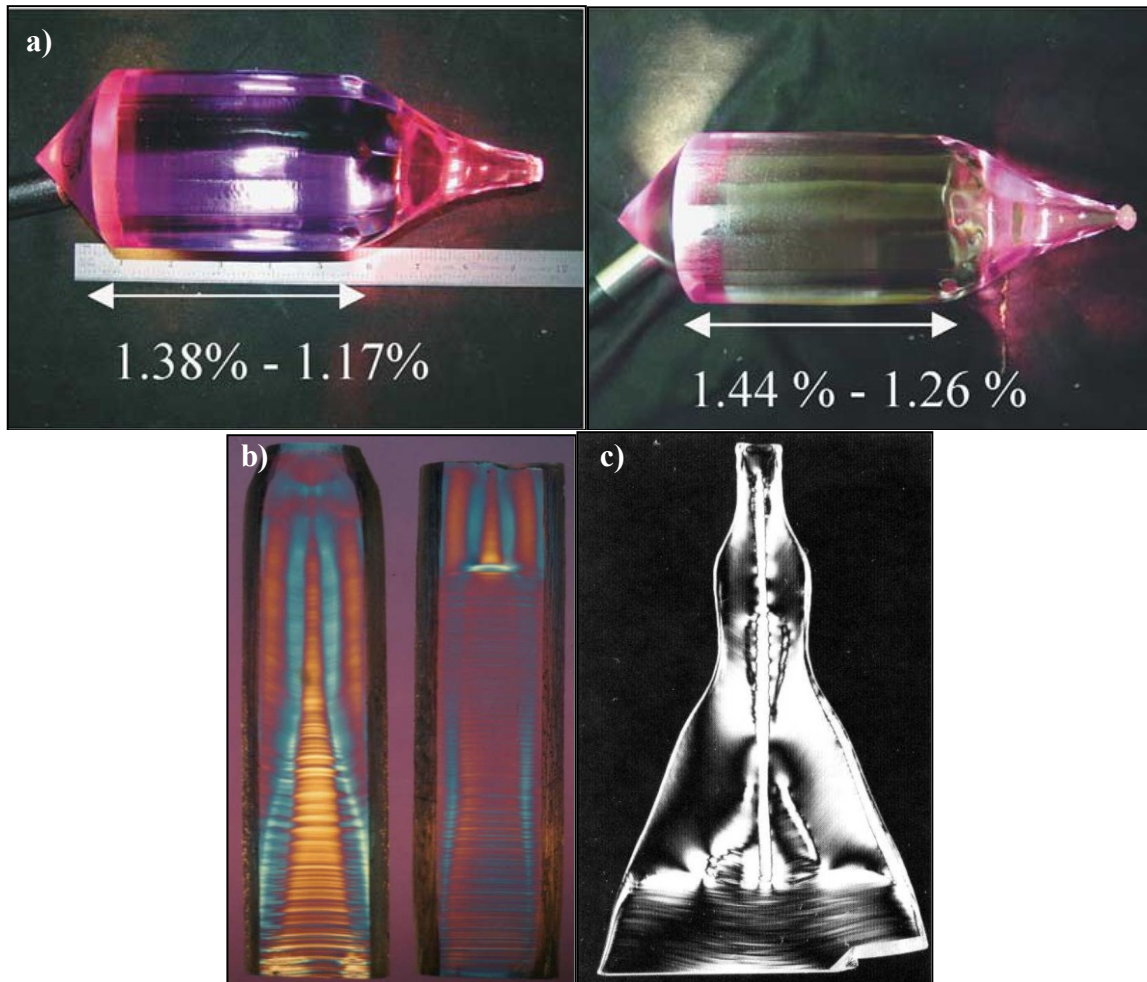


Figure 16 : Illustration des défauts les plus fréquents dans les monocristaux synthétiques : a) Gradients de dopage longitudinaux dans des cristaux de Nd:YAG, à gauche à 1,38%at. à droite à 1,44%at<sup>[35]</sup>, b) Stries de tirages dans un cristal de Gd<sub>2.957</sub>Sc<sub>1.905</sub>Ga<sub>3.138</sub>O<sub>12</sub><sup>[33]</sup> c) Croissance à section mal contrôlée et défaut de cœur dans un cristal de Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub><sup>[34]</sup>

Les écarts à la composition ciblée sont usuellement définis par le coefficient de ségrégation, qui indique la répartition, en concentration, du dopant entre la fraction solide à l'abord du germe initial ( $C_{s0}$ ), et la fraction liquide ( $C_l$ ), qui correspond à sa teneur dans le bain fondu de départ :

$$k = \frac{C_{s0}}{C_l} \quad \text{Equation I-13}$$

Le taux de dopage à une distance  $l$  de l'origine du cristal peut alors être définie par :

$$\frac{C(l)}{C(0)} = (1 - g(l))^{k-1} \quad \text{Equation I-14}$$

où  $C(l)$  est la concentration en dopant dans le cristal à une distance  $l$  de l'origine, et  $C(0)=C_{s0}$  la concentration en dopant à l'origine du cristal (à l'abord du germe)

Celui-ci varie aussi bien avec la nature du dopant que sa concentration initiale dans le bain fondu. La tendance à la ségrégation s'intensifie généralement lorsque la concentration

initiale du bain en dopant augmente, il est donc complexe de contrebalancer ces écarts à la composition par ajustement de la proportion en dopant dans le mélange initial (cf. Table 1). Les taux de dopage accessibles aux monocristaux sont donc limités d'une part par la solubilité des dopants dans le matériau hôte, mais également par leur taux d'incorporation durant le tirage, conséquence des propriétés thermodynamiques de l'équilibre liquide/solide du matériau.

Matériau	Dopant	% at. initial dans le bain	k	Référence
CaF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	1%at.	0,99- <b>1,01</b>	[36]
		2%at	<b>1,03-1,04</b>	[36]
	Yb <sup>3+</sup>	0,7%at.	0,98	[37]
		1,6%at.	1,00	[37]
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (YAG)	Nd <sup>3+</sup>	3,75 %at.	<b>0,187</b>	[38]
		5,52 %at.	<b>0,184</b>	[38]
	Yb <sup>3+</sup>	3 %at.	0.95	[47]
		15 %at.	<b>1.09</b>	[48]
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (GGG)	Nd <sup>3+</sup>	1,1 %at.	0,52 - 0.535	[44,45]
	Yb <sup>3+</sup>	5 %at.	<b>1,14</b>	[46]
YVO <sub>4</sub>	Nd <sup>3+</sup>	1 %at.	0,64	[56]
		3 %at.	0,63	[56]
		5 %at.	0,63	[56]

Tableau 1 : Coefficients de ségrégations de quelques couples matériau/terre rare d'intérêt pour des activités optiques dans le domaine proche infrarouge

La maîtrise des procédés de croissance cristalline au début des années 60<sup>[39]</sup>, alors que les premiers lasers opérationnels voyaient le jour, a permis très rapidement un développement des dispositifs lasers à amplificateurs monocristallins.

La nature cristalline de ce type d'amplificateurs leur confère des propriétés de conductivité thermique qui, lorsque la matrice dopée est bien choisie, sont d'un intérêt non négligeable face aux problématiques de gestion de la chaleur en laser de haute puissance moyenne : de manière générale la conductivité des cristaux peut varier d'un matériau à l'autre entre 2 et 20 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 300 Kelvins.

Toutefois, la difficulté à produire des pièces homogènes de grande dimension, ainsi que le temps et les coûts inhérents à leur tirage sont aujourd'hui devenus un handicap majeur vis-à-vis d'autres matériaux dont l'obtention est plus aisée et dont les qualités optiques sont comparables. Ils sont donc aujourd'hui délaissés, les verres laser leur étant généralement préférés, et restent aujourd'hui confinés à des secteurs à haute valeur ajoutée, à l'image des monocristaux de silicium pour l'électronique, ou aux applications nécessitant des matériaux cristallisés non cubiques, tel que les cristaux de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP) pour doublage de fréquence, par exemple, pour lesquels les verres sont inopérants et les céramiques optiques très peu compétitives.

### I.3.2.2. Les verres

Les verres sont des matériaux amorphes, c'est-à-dire sans ordre à longue distance. A l'instar des monocristaux, la formation d'un verre passe par la fusion des matériaux de base, mais à la différence de ceux-ci le refroidissement est ici effectué de manière brutale, par trempe. La brusque diminution de température entraîne une réduction de la mobilité des

atomes, qui deviennent alors incapables de se réorganiser en réseau cristallin, restants figés dans la configuration désordonnée de l'état liquide.

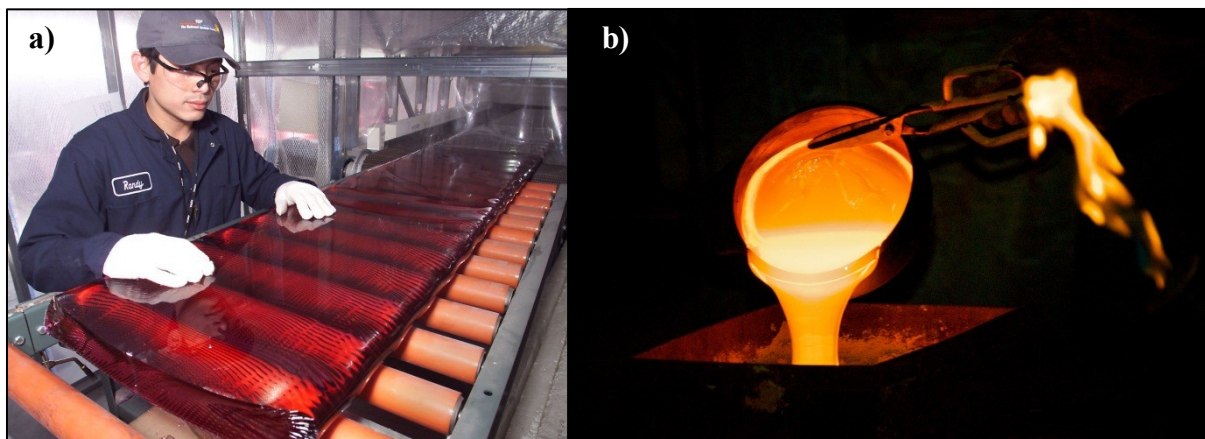


Figure 17 : a) Sortie de ligne de production par fusion continue de verres phosphates dopés au néodyme (Hoya),  
b) Coulage et trempe d'un verre dans un moule à partir d'un bain liquide visqueux

Au contraire du tirage de monocristaux, la méthode de production des verres est caractérisée par une large flexibilité : Elle permet la production de pièces de grandes dimensions (Fig.17a), et le verre peut être coulé selon la forme désirée soit par moulage soit par soufflage, la mise en forme étant réalisée à partir d'une matière à l'état liquide, plus ou moins visqueuse (Fig.17b). Les coûts engendrés par la production de verres sont minimes et la mise à l'échelle industrielle aisée : Temps de mise en forme réduit, possibilité de production à la chaîne, fusion en continue, moulage aisé dans des matériaux peu onéreux...etc.

La qualité optique des verres obtenus par ces voies est à la hauteur de celle des monocristaux, tout en évitant les inconvénients de la cohabitation liquide/solide rencontrés par ces derniers lors de leur élaboration. Les effets macroscopiques de ségrégation sont absents dans les verres, puisqu'ils le sont dans le liquide trempé. Les taux de dopages accessibles aux verres sont généralement plus larges que ceux des monocristaux, jusqu'à une dizaine de pourcents pour des applications laser<sup>[40]</sup>, et leur incorporation est plus aisée, puisque le procédé n'implique pas d'équilibre liquide-solide. Le dopage est dans ce cas possible jusqu'à un seuil de dévitrification à partir duquel le verre tend à manifester des signes de cristallisation d'une phase contenant le dopant.

Ce seuil est cependant dans les fait rarement atteint, étant habituellement précédé par des effets de “*clustering*”, c'est-à-dire de rapprochement spatial préférentiel, plutôt qu'une répartition homogène, des ions dopants. Le clustering induit une inhibition des propriétés de luminescence des ions dopants (appelé extinction par la concentration, ou *concentration quenching*) en favorisant des effets indésirables de transferts d'énergie, souvent par relaxation croisée, ou up-conversion, qui impactent significativement les propriétés de luminescence de certaines terres rares, telle que le néodyme<sup>[41]</sup>. Cette situation engendre, dans le cadre d'une applications laser, une déperdition de l'énergie de pompe : une fraction des atomes excités vers le niveau laser pouvant se désexciter sur les ions excités voisins, menant chacun des deux à des niveaux d'énergie non-productifs pour l'amplification laser, et diminuant par la même occasion le temps de vie moyen au niveau de haute énergie de la transition laser.

Les seuils de dopage pour lesquels les effets d'extinction sont perceptibles dépendent assez largement de la composition du verre retenu comme hôte<sup>[40,42]</sup>. Le tableau 2 regroupe les



gammes typiques de concentration en  $\text{Nd}^{3+}$  aboutissant à la réduction de 50% du temps de vie du niveau laser  $^4F_{3/2}$ , pour les verres les plus communs.

Verre hôte	Concentration à l'extinction ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )
Silicates	3,9 – 6,0
Phosphates	3,9 – 8,6
Fluorophosphates	3,0 – 4,0
Fluorozirconates	4,2

Tableau 2 : Valeurs indicatives des concentrations en  $\text{Nd}^{3+}$  entraînant une diminution de moitié du temps de vie  $^4F_{3/2}$  dans différents types de verres optiques<sup>[42,40]</sup>

L'atout optique principal des verres réside dans l'élargissement inhomogène des bandes d'émission généralement très étendu, celui-ci étant induit par la diversité des environnements d'insertion disponibles aux ions dopants dans le verre, qui chacun ont un impact différent sur la structure énergétique de ces ions. A l'instar des lasers à colorants, cette caractéristique en fait de bons candidats aux sources lasers accordables ou femtosecondes.

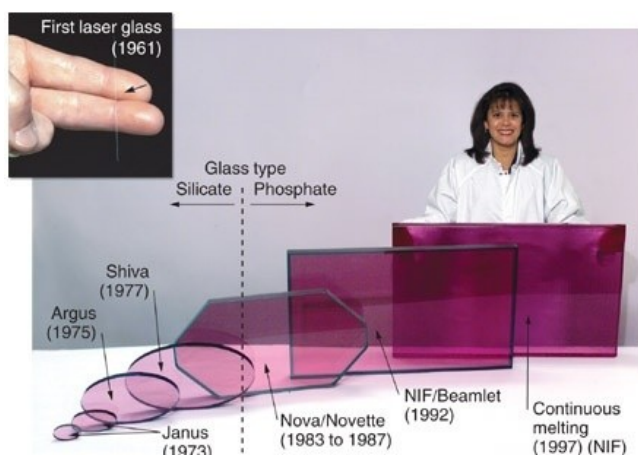


Figure 18 : Dimensions et compositions des verres dopés néodyme utilisés dans la succession de grands projets de fusion par confinement inertiels américains

Aujourd'hui, et depuis déjà plusieurs années, les verres dopés au néodyme ont largement pris l'ascendant sur les monocristaux dans la plupart des applications laser (non conquises par les diodes laser toutefois), y compris en lasers de haute puissance moyenne avec des verres à base de phosphates. On notera les exemples du *Laser MégaJoule*, du *National Ignition Facility*, et avant eux de la plupart des grands projets de fusion nucléaire américain (Fig.18), depuis *Nova*, reposant tous sur des amplificateurs en verres de phosphates dopés  $\text{Nd}^{3+}$ . Les projets précédents utilisaient également des verres silicatés, remplacés en raison des seuils de

dopage avant extinction plus élevés et des meilleures performances des verres de phosphate dopés au néodyme.

**Remarque :** La méthode de coulée, par fusion continue des plaques amplificatrices utilisées au LMJ et au NIF permet la production, par les sociétés Schott et Hoya, de près de 2500 plaques par an, de dimensions 808 mm x 458 mm x 45 mm, et dédiées à ces deux installations. Les plaques ainsi produites présentent des qualités supérieures : en moyenne moins de 5 inclusions (susceptibles d'endommager le matériau sous le flux laser), et des variations d'indice de réfraction inférieures à  $10^{-6}$  sur l'ensemble de leur surface.<sup>[49]</sup>

Les propriétés laser des verres ont donc permis, jusqu'à présent, de répondre aux sollicitations même les plus exigeantes, telles celles des grands projets. Pourtant l'évolution nécessaire vers des fréquences et des puissances de tirs encore plus élevées tendent aujourd'hui à montrer leurs limites et à restreindre les possibilités techniques ainsi que

l'avancée des investigations scientifiques des grands projets. La nature amorphe des verres a en effet une contrepartie inopportune : en l'absence de réseau cristallin organisé, l'absence de phonons induit une conductivité thermique très réduite, par rapport à celles de matériaux cristallins. Celles-ci ne dépassent que rarement 0,8 à 0,9 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Le tableau 3 établit la comparaison entre les conductivités thermiques de verres silicates et phosphates, commercialement les plus répandus pour des applications laser, et de celle d'un matériau référence parmi les matériaux optiques cristallins, le YAG, pur et dopé.

Matériau	Conductivité thermique à 298 K (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) <sup>[50,51]</sup>
Verre silicates	0,92– 1.19
Verre phosphates	0,49-0,57
YAG non dopé	15
YAG:Nd <sup>3+</sup> 2%at.	9

Tableau 3 : Conductivité thermiques des principaux verres laser, comparée à un matériau cristallisé de référence, le YAG. (En rouge : verre de phosphate d'aluminium Schott LG-770, en bleu : verre de phosphate de potassium, barium, aluminium Schott LG-750, en vert : verre silicate passif Schott IOG-10, en violet : verre silicate passif Schott LG-680)

Comme cela a été montré en partie I.2.1, les opérations lasers à hautes puissances sont des sources de chaleur importantes. Les verres n'étant pas capables de l'évacuer efficacement, son accumulation se traduit inévitablement par une rapide élévation de température du verre, préjudiciable aussi bien à la stabilité dans le temps des opérations laser, qu'à la tenue thermomécanique du matériau.

A titre d'exemple, chaque tir du *Laser MégaJoule* est suivi de 4 heures de refroidissement pour les verres amplificateurs<sup>[49]</sup>. Ces caractéristiques limitent naturellement la fréquence de répétition des tirs laser et donc les puissances moyennes délivrées. Les verres constituent donc aujourd'hui l'un des freins techniques principaux à la montée en cadence des tirs des chaînes laser.

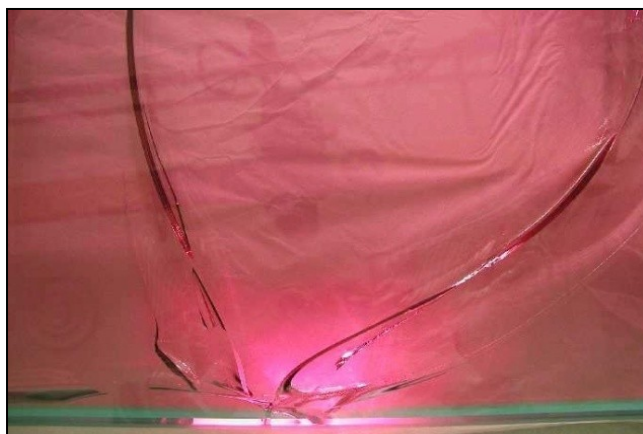


Figure 19 : Rupture d'un verre phosphate dopé au néodyme, après un choc thermique au nettoyage

Il faut ajouter que ces problèmes de gestion thermique se “combinent” défavorablement à des propriétés mécaniques et thermomécaniques qui laissent à désirer : les verres sont des matériaux à rupture fragile et à très faibles ténacités. Ils sont donc très exposés aux problèmes de chocs thermiques et à la fracturation (Fig.19),

leur seul avantage thermomécanique résidant dans leur faible expansion thermique.

Les verres profitent donc essentiellement de leur facilité de mise en forme, qui permet leur production à l'échelle industrielle à bas coûts, en faisant une option économiquement plus viable que les monocristaux et de caractéristiques optiques compatibles avec des usages en hautes puissances moyennes. Pourtant, ils n'en restent pas moins restreints par des propriétés thermiques trop limitées pour supporter à long terme et sans altérations, les cadences de tirs lasers attendues des prochaines générations de laser de forte puissance

moyenne, dont des objectifs en terme de cadence de répétition sont fixés à une dizaine de hertz.

### I.3.2.3. Les céramiques transparentes

Les céramiques sont des solides polycristallins. Elles sont constituées d'un assemblage de monocristaux de taille variable (allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs centaines de microns) et généralement orientés aléatoirement au sein du matériau, qu'on appelle des grains.

Au contraire des verres et des monocristaux, elles ne sont pas obtenues au travers d'un procédé de fusion. La constitution d'une céramique passe par la densification de poudres compactées, du matériau souhaité, voire parfois des réactifs permettant de l'obtenir, par diffusion atomique activée thermiquement. Ce procédé est appelé le *frittage* (Fig.20). Les poudres ne subissant pas de transition vers la phase liquide et les grains de celle-ci n'étant, à quelques exceptions près<sup>[52-54]</sup>, pas orientés durant la mise en forme, ils conservent tout au long du processus leur orientation cristalline aléatoire, qui explique le caractère polycristallin, à caractéristiques isotropes, de l'édifice final.

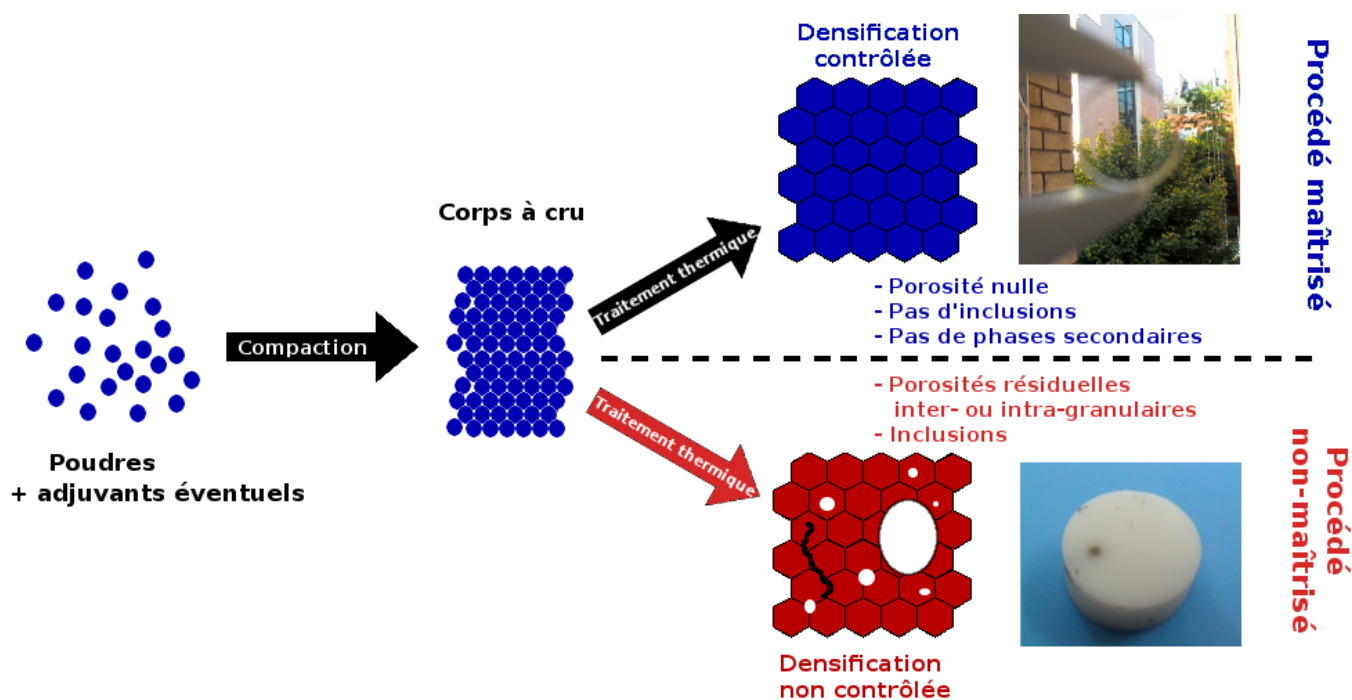


Figure 20 : Part invariable d'un procédé de mise en forme et de densification d'une céramique

Description du procédé céramique :

A la différence d'un verre dont la mise en forme se fait à chaud, celle d'une céramique est réalisée à température ambiante sur une poudre ou un mélange de poudres initiales. On discerne généralement deux voies permettant la compaction des poudres en un agglomérat dense qu'on appelle le *corps à cru* :

- La mise en forme à sec, consiste simplement en un pressage uniaxial ou isostatique des poudres initiales selon la forme définitive désirée. La cohésion du corps à cru ainsi obtenu est assurée uniquement par les attractions électrostatiques entre particules et éventuellement par l'action d'adjuvants polymères appelés des *liants*, qui en se fixant sur la surface de multiples particules assurent le maintien du corps à cru jusqu'au

frittage. Lors des premiers stades du frittage, les premiers phénomènes de diffusion atomique intergranulaire, conjoints à la dégradation/volatilisation des liants, souvent sous atmosphère oxydante, permettent l'établissement de liaisons covalentes ou ioniques qui prennent le relais pour assurer la cohésion de l'édifice.

- Les mises en forme par voies humides ont pour point commun l'utilisation des poudres dispersées dans un solvant quelconque et stabilisées par l'ajout d'adjuvants, souvent multiples (modificateurs de pH, tensioactifs, plastifiants...etc.). Les dispersions ainsi préparées, sont appelées des barbotines et contiennent généralement de hautes teneurs en solide. A partir de cette barbotine, plusieurs méthodes de mise en forme peuvent alors être envisageables : La première est le *slip-casting*, ou coulage de barbotine. Il consiste à l'image de la mise en forme d'un verre, à couler la barbotine plus ou moins visqueuse, dans un moule poreux, généralement en gypse, qui va donner au corps à cru sa forme définitive par extraction du solvant au travers du moule. Cette méthode, relativement simple à mettre en œuvre, ne nécessite que peu de matériel (seulement un moule), et est aujourd'hui la plus communément utilisée, en particulier pour les pièces de faibles volumes. Nous aurons toutefois l'occasion de revenir plus en détail sur cette méthode ultérieurement. Alternativement, la barbotine peut également être coulée sur une surface plane en mouvement et séchée progressivement, par vaporisation thermique, sans usage d'un moule poreux. Ce procédé, connu sous le nom de *tape-casting* (ou coulage en bande, Fig. 21a), permet l'obtention de films de dimensions contrôlables et homogènes. Il est aujourd'hui largement utilisé dans l'industrie, du fait notamment de son intérêt pour la confection de céramiques composites multicouches et pour le coating, des dépôts successifs couches sur couches pouvant aisément être réalisés et la méthode se prêtant particulièrement bien à une mise à l'échelle industrielle (Fig21b), à l'image de la fusion continue pour les verres. Néanmoins ce procédé requiert des investissements initiaux nettement plus importants que le slip-casting, et reste le plus souvent confiné aux applications industrielles.

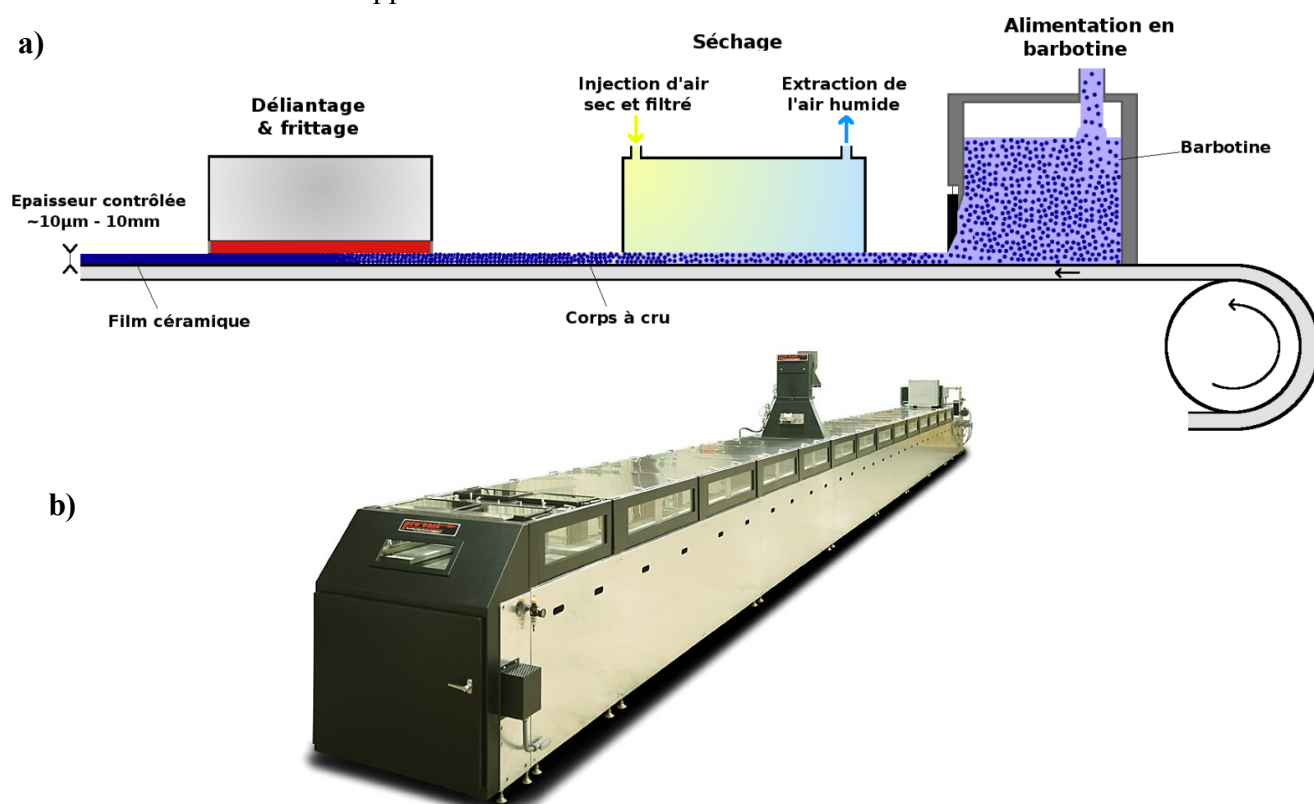


Figure 21 : a) Principe de mise en forme par tape-casting, b) Unité de tape-casting de format industriel



La formation d'un cru est une étape capitale du procédé céramique puisque la qualité de l'organisation et de la compaction des particules durant cette étape conditionne en grande partie le comportement de densification du matériau vis-à-vis du traitement thermique. Nous serons toutefois amenés à revenir de manière plus exhaustive sur le rôle joué par la mise en forme, et les conditions de mise en forme sur le comportement au traitement thermique ultérieurement.

Néanmoins, quel que soit la méthode de compaction initiale employée, le corps à cru obtenu au terme de celle-ci est alors caractérisé par une densité relative,  $d$ , limitée par les espaces inter-particulaires. Le traitement thermique permet alors d'activer les processus de diffusions nécessaires à la résorption de ces porosités.

$$d = \frac{\rho_{app}}{\rho_{théo}} \quad \text{Equation I-15}$$

où  $d$  est la densité de la céramique,  $\rho_{app}$  sa densité apparente, et  $\rho_{théo}$  la densité théorique du matériau

Les températures nécessaires à l'activation de ces processus de diffusions atomiques ne nécessitent généralement pas d'atteindre la température de fusion ( $T_f$ ) du matériau, ce qui permet usuellement l'élaboration de céramiques denses (de l'ordre de 95 à 100% de densité relative) à des températures qu'on estime généralement de l'ordre de 70% de la  $T_f$  <sup>[55]</sup>. La densification repose toutefois sur des phénomènes de réduction de surface et les températures de frittage sont donc largement sensibles à la distribution en taille, et l'état de surface de la poudre de départ. Néanmoins, ceci fait de la voie céramique une méthode de choix pour l'élaboration de composés dont les températures de fusion rendent l'obtention par croissance Czochralski complexe et extrêmement onéreuse, à l'image des sesquioxydes dopés dont les températures de fusion dépassent 2000 °C.

Tout en bénéficiant d'une aisance de mise en forme comparable à celle des verres, les céramiques restent des matériaux cristallins. Elles partagent donc une partie des caractéristiques des monocristaux et, en particulier, des conductivités thermiques sensiblement plus élevées que celles de matériaux amorphes. Si l'on pourrait, a priori, attendre une action néfaste des joints de grains sur la propagation des phonons, Y. H. Ueda a montré par une étude et une comparaison des conductivités thermiques de céramiques et de monocristaux de Nd:YAG que les deux types de matériaux ne présentaient pas de différences significatives de conductivités et donc que les joints de grains ne représentaient pas nécessairement une source de diffusion des phonons <sup>[56]</sup> à la condition qu'ils ne présentent pas d'amorphisation ou de fortes différences de dopage intragranulaire/joint de grains.

L'homogénéité du dopage dans une pièce en céramique est entièrement conditionnée par celle de la poudre initiale : lors du frittage, le grossissement des grains dépasse rarement quelques dizaines de microns. Les transports de matières lors de l'élaboration sont donc limités et des ségrégations macroscopiques, telles que celles observées dans les monocristaux, impossibles.

Le procédé de mise en forme des céramiques, qu'il soit à sec ou humide, offre en outre une possibilité inédite de modulation volontaire du taux dopage par la production de céramiques à gradient de dopage contrôlé, ou à géométries complexes <sup>[57]</sup> : juxtaposition de zones dopées/non-dopées, ou de dopants différents (Fig. 22).

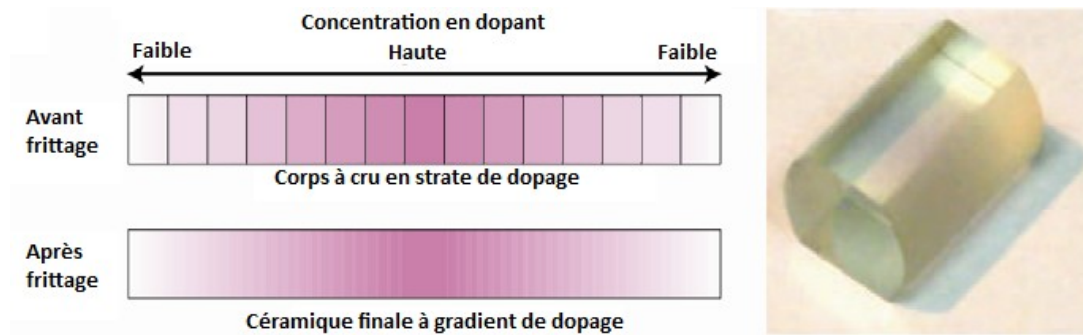


Figure 22 : Répartition du dopant avant et après frittage dans une céramique Nd:YAG à gradient de dopage (Adapté de [58])

Il est alors possible de tirer parti de pièces dopées de manière inhomogène pour restreindre le dopage aux axes optiques, seuls à avoir un intérêt à être dopés (économie sur des matériaux dopants de plus en plus dispendieux, telles que les terres rares), ou encore, moduler spatialement et à souhait l'absorption de la pompe pour réduire les gradients thermiques au sein du matériau<sup>[58]</sup> (Fig 23). Ceci ouvre également la voie à des géométries de refroidissement plus complexes et efficaces que sur des pièces dopées de manière homogène, la plupart des matériaux présentant des variations de conductivité thermique lorsqu'ils sont dopés.

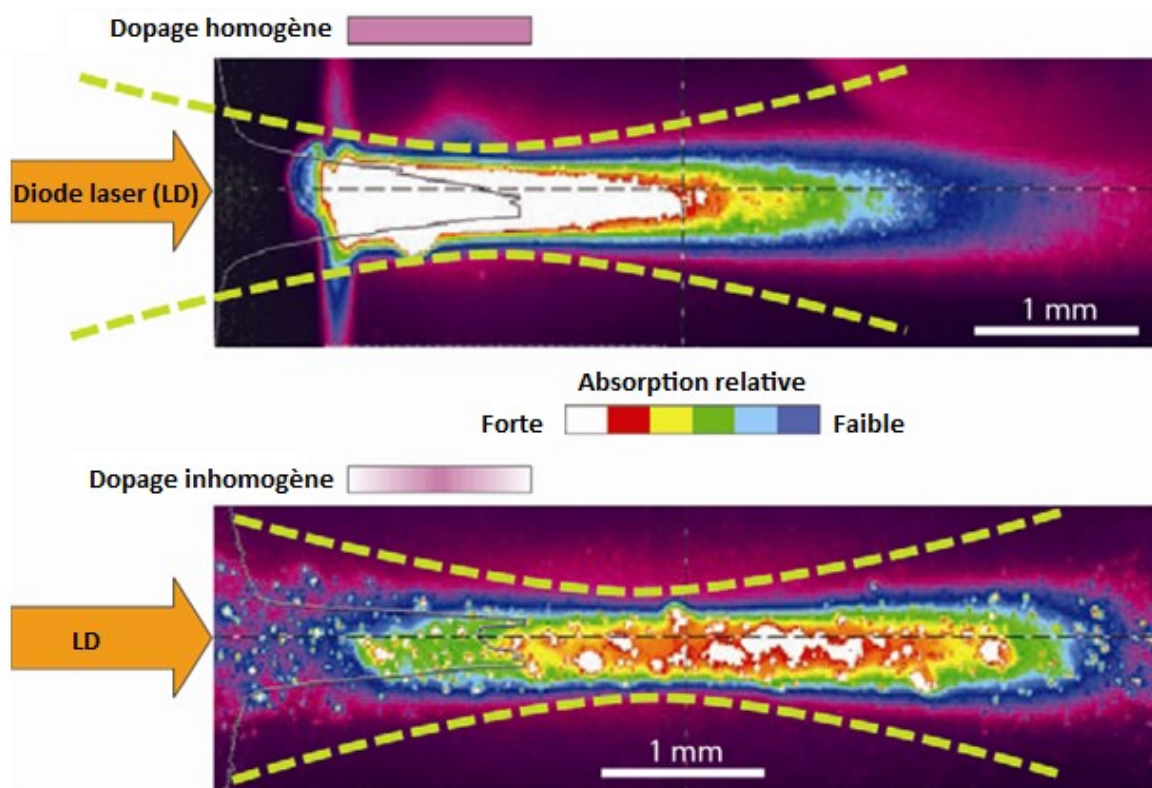


Figure 23 : Comparaison des profils d'absorption au sein de céramiques Nd:YAG dopées de manière homogène et à gradient de dopage (Tirée de [58])

Si le procédé céramique est clairement concurrentiel, voire supérieur, en terme de facilité et possibilités techniques de mise en forme vis-à-vis des monocristaux et même des verres, c'est surtout sur le plan des caractéristiques mécaniques, thermomécaniques et de la résistance à l'endommagement que leur avantage sur les deux précédents matériaux est le plus marquant.

En particulier, les céramiques bénéficient d'une résistance naturelle à la fracture, celles-ci étant, en l'absence de défauts intragranulaires, contraintes à s'y propager sinueusement, le long des *joints de grains*, c'est-à-dire sur les surfaces de jonction entre deux grains monocristallins (Fig. 24) et non sur les plans de clivage comme dans les monocristaux.

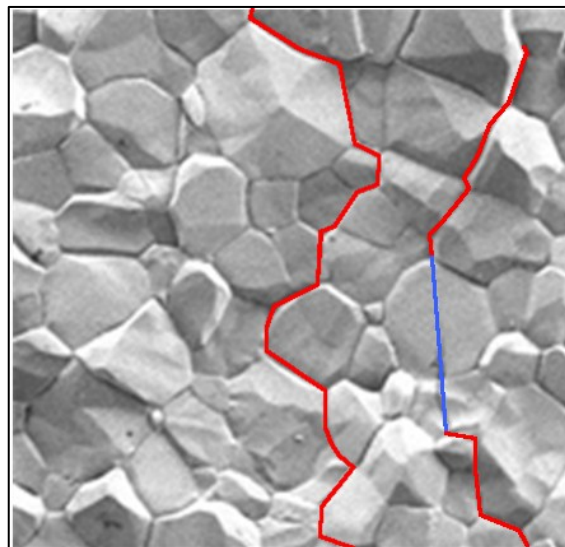


Figure 24 : Schéma de propagation de fracture dans une céramique dense: dans le cas idéal, en rouge, dans le cas de fractures transgranulaire via des défauts en bleu

La ténacité d'une céramique s'en trouve nettement améliorée en comparaison de celle d'un monocristal à composition identique, et ce d'autant plus que les grains sont petits, et donc que la surface de joints de grains est importante.

**Remarque :** Dans les faits, même les céramiques les mieux densifiées comportent généralement quelques défauts résiduels : pores, inclusions...etc., qui peuvent favoriser des fractures trans-granulaires ne contribuant pas à une amélioration des propriétés mécaniques. Leurs caractéristiques mécaniques sont donc étroitement liées à la qualité générale de la céramique : aussi bien à la densité relative de la céramique, qu'à son procédé de fabrication qui influe sur la taille, la forme des grains, et la quantité d'inclusions. Le gain est également largement variable d'un matériau à l'autre, et particulièrement complexe à estimer pour des matériaux anisotropes (ex.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Si les ténacités observées sur les céramiques, y compris de piètre densité, sont rarement plus faibles que celles des monocristaux correspondants, il est donc délicat de donner des ordres de grandeur, ceux-ci pouvant significativement varier d'une céramique à l'autre. Il conviendrait donc de ne juger de la comparaison monocristal/céramique qu'au cas par cas. Néanmoins, de manière générale, les comparaisons trouvées dans la littérature, montrent que la ténacité peut être accrue d'un facteur 1 à 4<sup>[59,60]</sup>.

Grâce à cette particularité, les céramiques dites techniques se sont aujourd'hui imposées dans la plupart des secteurs qui requièrent des matériaux des résistances mécaniques (ou thermomécaniques) supérieures : en automobile avec les freins à disques, les suspensions, et des moteurs céramiques envisagés, en sécurité avec les gilets pare-balles, ou bien encore en astronautique pour les boucliers thermiques de navettes spatiales<sup>[61-62]</sup>...etc.

Les applications des céramiques en optique, après Hatch en 1964, ont pourtant été très limitées jusqu'aux années 90. Jusqu'à récemment le choix des matériaux dans les montages optiques même les plus exigeants, se basaient plus ou moins exclusivement sur la considération de propriétés optiques et pécuniaires et très marginalement sur des considérations techniques et mécaniques, les contraintes de fonctionnement ne nécessitant pas expressément des amplificateurs des tenues thermomécaniques exceptionnelles. Cependant,

les contraintes apportées par les conditions de travail projetées pour les prochaines générations de matériaux optiques de pointe, s'apparentent beaucoup à celles d'applications plus classiques des céramiques techniques, et font alors presque de la transposition des procédés céramiques à l'optique une transition logique.

Pourtant les procédés de production de céramiques optiques ne sont, à l'heure actuelle, pas tous tout à fait mûres, en comparaison de ceux de verres ou de monocristaux. L'obtention de la transparence pour une céramique, présuppose la réunion d'un certain nombre de critères complexes à concilier :

En tout premier lieu, la transparence pose une condition forte sur la densité de la céramique et la porosité résiduelle qu'elle présente. Celle-ci se doit d'être quasiment inexistante dans une céramique optique. Dans le cas contraire, l'écart d'indice optique à l'interface matériau/gaz (ou vide selon l'atmosphère de frittage et le type de porosité) contenu dans les pores constitue une première source de diffusion optique.



Figure 25 : Porosité large et présentant un granulation de surface, observée sur une photographie MEB-FEG en fracture d'une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Er}$  (5% at.)

Les porosités résiduelles n'étant pas de géométries contrôlées, elles peuvent également présenter des profils "accidentés", les rugosités contribuant alors à leur tour à la diffusion. Ikesue a étudié l'influence de la porosité sur les pertes optiques sur des céramiques de Nd:YAG et montré que le volume des porosités résiduelles d'une céramique laser ne doit pas excéder ~150 ppm du volume pour atteindre les qualités optiques et laser (à 1 µm) des monocristaux synthétisés par croissance Czochralski<sup>[63]</sup>.

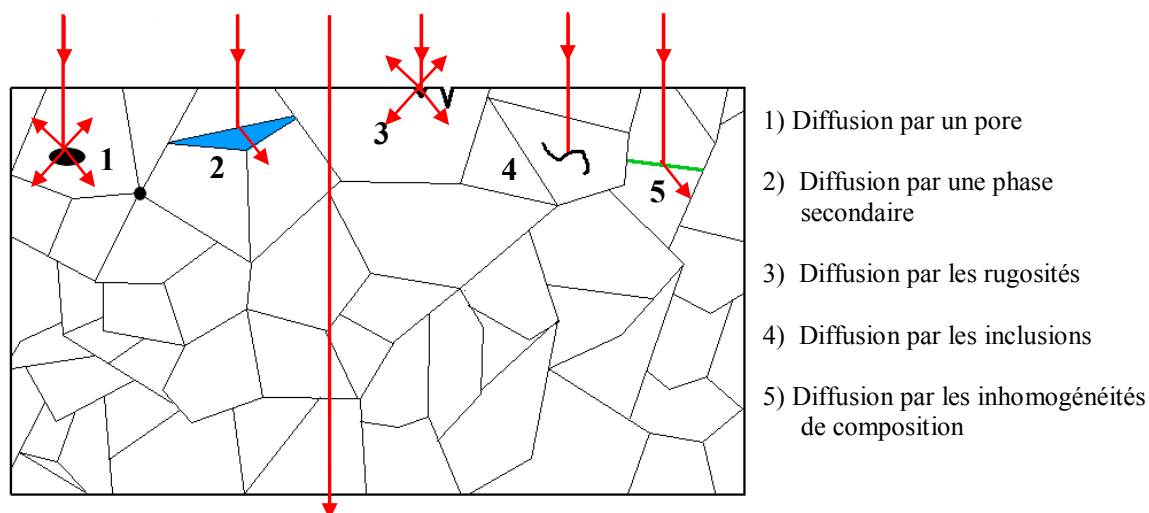


Figure 26 : Origines des pertes optiques dans une céramique optique isotrope

Pour les mêmes motifs de saut d'indice optique, il est, dans la mesure du possible, nécessaire d'éviter la constitution de phases secondaires d'indices de réfraction différents. Ce point admet pourtant quelques exceptions : lorsqu'il est complexe d'obtenir des céramiques parfaitement denses par seul traitement thermique, ou que les températures de frittages sont trop élevées et entraînent des phénomènes non-densifiants, certains procédés introduisent volontairement des phases secondaires d'indice optique proche, pour faciliter la résorption des porosités résiduelles, soit par formation d'un eutectique liquide au frittage, soit par création de défauts facilitant la diffusion atomique. C'est par exemple le cas de nombreux procédés de synthèse de céramiques Nd:YAG, qui adjoignent aux poudres initiales une proportion de 0,03 à 0,5% massique de  $\text{SiO}_2$ , souvent distribué en milieu aqueux sous forme d'un précurseur *tétra-éthoxysilane*<sup>[63-66]</sup>. Cette méthode permet de limiter la porosité, qui reste la principale source de diffusion de la lumière dans les céramiques mais présente des contreparties : outre l'apparition d'une source de diffusion à l'interface matériau-phase secondaire, la modification du régime et de la cinétique de diffusion tend à entraîner, à température donnée, des grossissements de grains plus important qu'en l'absence d'ajout de frittage<sup>[65,67]</sup> et parfois l'inclusion des porosités résiduelles intragranulaires<sup>[65]</sup>. Ces procédés restent donc confinés aux matériaux pour lesquels la densification totale ne peut être obtenue par seul traitement thermique.

Des inhomogénéités locales de compositions, généralement dues à des ségrégations du dopant vers les joints de grains, peuvent également entraîner des écarts d'indice de réfraction. Celui-ci varie alors selon une loi de mélange, dite de Gladstone-Dale<sup>[68]</sup> proportionnellement au taux d'impuretés. Cette source de diffusion est néanmoins généralement négligeable devant les deux précédentes<sup>[69]</sup>.

Au même titre que pour les verres, la méthode de mise en forme peut entraîner des pollutions : poussières et particules contenues dans la poudre de départ se retrouvent fatalement dans la pièce finale sous forme de défauts : porosité si les impuretés organiques sont oxydées au cours du frittage ou inclusions carbonées si la pièce est frittée sous atmosphère inerte. Ceux-ci, propices à l'initiation des fractures sous flux laser peuvent néanmoins être limités par une mise en forme sous atmosphère ou air filtré.



Enfin, la nature des céramiques pose des limites à leur applicabilité dans le domaine de l'optique : leur structure étant basée sur un assemblage de grains d'orientations aléatoires, il est complexe d'obtenir des céramiques transparentes sur des composés non cubiques, des problèmes d'anisotropie d'indice de réfraction entre chaque grain (Diffusion de Rayleigh-Ghans-Debye<sup>[70]</sup>) venant s'adjoindre à toutes les sources de diffusion précédemment discutées. Quelques tentatives plus ou moins fructueuses<sup>[52,53]</sup> (Fig. 27), ont vu le jour grâce à des méthodes de mise en forme permettant l'orientation des grains avant frittage, mais elles nécessitent des champs magnétiques intenses (de l'ordre d'une dizaine de Tesla pour un matériau paramagnétique, cf.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), pour des résultats limités et dépendants largement de l'anisotropie magnétique du matériau. Ces procédés sont généralement viables pour des applications en fenêtres passives mais plus rarement en amplification laser. On notera toutefois quelques applications laser réussies parmi lesquelles les céramiques fluoroapatites  $\text{Yb}:\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (SFAP) réalisées par l'équipe de T. Taira<sup>[52]</sup>

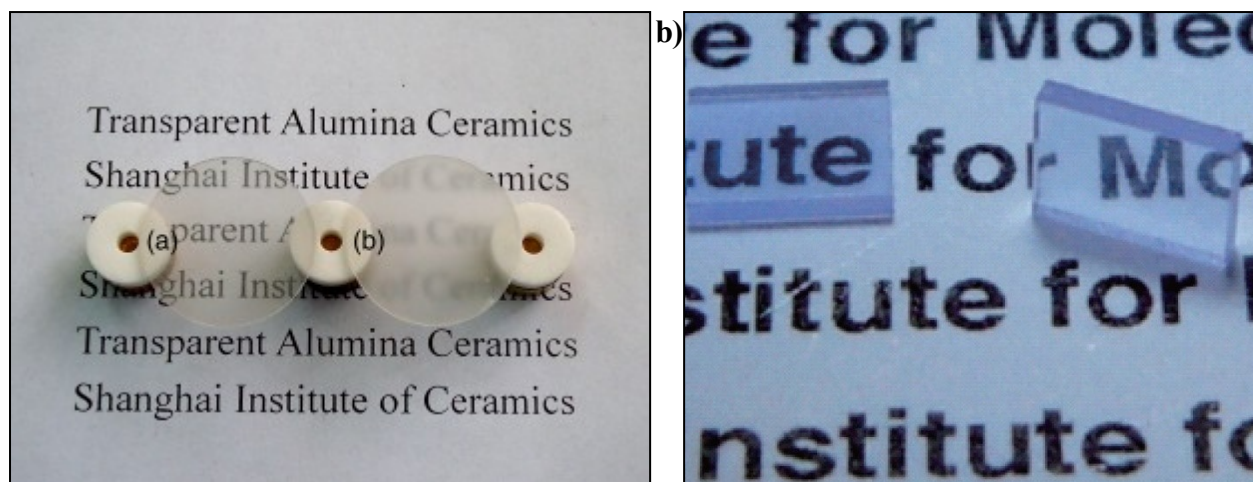


Figure 27 : a) Céramiques  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , à gauche avec mise en forme sous un champ magnétique de 12T, à droite sans champ magnétique<sup>[53]</sup>, b) Céramiques Nd:FAP 2%at. (0,5 mm d'épaisseur)<sup>[52]</sup>

Les céramiques transparentes suscitent donc un intérêt important avec un profil technique parfaitement corrélé aux nouveaux besoins de la très haute puissance moyenne, ou à défaut, moins déficient que ses deux concurrents. Néanmoins, leur obtention requiert une parfaite maîtrise et compréhension du processus de frittage, qui diffère pour chaque matériau, et matière première, pour répondre à l'ensemble des critères de qualité qui conditionne leur transparence.

La maîtrise des procédés de frittage de céramiques transparente est à l'heure actuelle très inégale selon les matériaux considérés. Les céramiques de YAG, qui depuis les années 90 ont fait l'objet d'un vif intérêt, et des investissements importants<sup>[57,58,60,63-65,67,89]</sup> sont aujourd'hui à un stade de maturation avancé, au point d'être d'ores et déjà commercialisées, par l'entreprise japonaise Konoshima et française CILAS. Les performances laser démontrées par ces céramiques, à la porosité quasiment nulle, sont à la hauteur, voire supérieures, à celles obtenues par des monocristaux de composition similaire. Elles ont donc permis de valider la viabilité des céramiques optiques en tant qu'amplificateurs lasers et d'extrapoler le potentiel de céramiques optiques de compositions autres ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ...). Elles font toutefois, à ce jour, figure d'exception, peu d'alternatives au YAG étant disponibles, faute d'une qualité suffisante pour le format commercial.



### I.3.2.4. Bilan comparatif : la fatalité d'un compromis sur le trio propriétés optiques, mécaniques, et couts ?

Le tableau 4, offre une synthèse de la comparaison qualitative sur les trois types de matériaux en lice pour les applications hautes puissances, les critères de comparaison retenus étant ceux établis en partie I.2.2, ainsi que des considérations sur la viabilité et la valeur ajoutée de leur méthode de production.


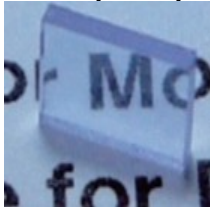
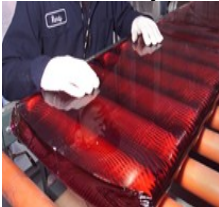
Désordre ↑		→		
Type de matériau amplificateur		Monocristaux dopés	Céramiques dopés	Verres dopés
				
Conductivité thermique	Paramètres techniques	selon matrice : <b>Excellente</b> à <b>médiocre</b>	selon matrice : <b>Excellente</b> à <b>médiocre</b>	<b>Médiocre</b>
Ténacité		<b>Moyenne</b>	<b>Excellente</b>	<b>Médiocre</b>
Dilatation thermique		<b>Moyenne</b>	<b>Moyenne</b>	<b>Faible</b>
Coûts de production	Paramètres industriels	<b>Elevés</b>	<b>Faibles</b>	<b>Faibles</b>
Flexibilité du procédé de production		<b>Limitée</b>	<b>Haute</b>	<b>Haute</b>
Taux de dopages accessibles (terres rares)	Paramètres optiques	<b>Moyen</b>	<b>Hauts</b>	<b>Moyen à Hauts</b>
Maturation des procédés / Qualité optique		<b>Maitrisé</b>	<b>Variable</b>	<b>Maitrisé</b>

Tableau 4 : Etat des lieux des caractéristiques optiques, techniques et économiques des matériaux optiques

Sur la base de ces comparaisons il est aisé de comprendre l'apport des céramiques au domaine de l'optique : leur capacité à regrouper les avantages techniques des monocristaux (résistance mécanique, conductivité thermique...), et les qualités industrielles et optiques des verres (forts dopages, mise en forme, couts...), permet de n'avoir à faire aucun compromis entre propriétés optiques et mécaniques, sans pour autant impliquer des couts de production élevés.

En revanche, s'il est qualitativement aisé de hiérarchiser ces types matériaux, leurs caractéristiques aussi bien thermiques que mécanique peuvent être fortement reliées aux compositions utilisées. En particulier les matériaux cristallisés peuvent présenter des disparités importantes selon le matériau considéré, prenons pour exemple, la conductivité

thermique à 300K, entre le fluorure de lithium et le fluorure de magnésium, qui varie pratiquement du simple au double ( $\text{LiF} : \kappa=4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\text{MgF}_2 : \kappa=21 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )<sup>[72,73]</sup>.

Il convient donc de choisir avec le plus grand soin les compositions, y compris de céramiques, pour les applications laser, celles-ci ayant un impact décisif sur les conditions de travail du matériau laser final (en termes de cadences de tirs, de limitation des énergies de pompes, etc. ...).

Ajoutons par ailleurs, que tous les matériaux cristallins ne sont pas égaux face au dopage. Au contraire des verres où les ions dopants sont répartis de manière aléatoire dans une structure sans ordre, ceux-ci doivent, dans des matériaux cristallisés, s'inclure dans une structure ordonnée qu'ils perturbent, que ce soit de par la différence de rayon/masse entre ion substituant et substitué et/ou les défauts induits par l'éventuelle compensation de charge qu'ils entraînent. Ces modifications du réseau peuvent impliquer des changements importants dans les propriétés macroscopiques des matériaux, et affectent chaque couple hôte/dopant différemment. Le choix d'un matériau sera donc idéalement à considérer conjointement à son dopant et ses effets sur les caractéristiques de la matrice, et inversement : des effets de la matrice sur les propriétés optiques du dopant.

Dans la présente étude, notre choix s'est orienté vers des céramiques en fluorure de calcium, dopées par l'ion ytterbium  $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ . Dans la partie suivante, nous détaillerons les raisons qui nous poussent à considérer le fluorure de calcium comme un choix viable en tant que matériau laser pour la haute puissance moyenne, et nous ferons un rapide état des lieux de ses caractéristiques comparées aux matériaux concurrents.

#### **I.4. Positionnement du fluorure de calcium en tant que milieu amplificateur pour lasers de haute puissance moyenne**

Jusqu'à maintenant, nous nous sommes bornés à une comparaison sur les types de lasers disponibles et à déterminer qualitativement les plus prometteurs pour des activités laser à haute puissance moyenne, sans prendre en compte les caractéristiques spécifiques à chaque composé chimique qui y est utilisé. Pourtant, indépendamment du type de matériau, monocristal ou céramique, nous venons de voir que la composition (et le dopage sur lequel nous reviendrons ultérieurement) au travers des propriétés spécifiques à chaque matériau, peut également largement influencer sur les capacités de fonctionnement et les limites d'un laser.

Pour un laser de forte puissance moyenne, un matériau hôte idéal se devrait d'allier des caractéristiques optiques comme techniques irréprochables. Pourtant, un tour d'horizon des matériaux optiques, montre qu'aucun matériau ne répond idéalement au profil souhaité et que ces deux paramètres semblent difficilement conciliables. Il est généralement nécessaire de faire des compromis et de cibler les priorités liées à l'application.

Par nécessité, le choix d'un couple matériau/dopant est en premier lieu contraint par les domaines spectraux envisagés pour l'application cible. Une première sélection peut ainsi être effectuée à partir de la largeur de bande interdite du matériau hôte, qui va délimiter les domaines d'activités optiques/laser accessibles. Les matériaux à bandes interdites larges étant évidemment à privilégier puisqu'ils permettent une utilisation plus variée : en terme d'ions dopants, de combinaisons de dopants (up-conversion) ou bien d'usage combiné avec d'autres matériaux altérant la longueur d'onde (cristaux non-linéaires), qui impose une transparence du matériau à toutes les longueurs d'onde de travail dans la cavité laser ou la chaîne optique.

### I.4.1. Compromis entre largeur de bande d'émission et conductivité thermique, un inextricable dilemme ?

Dans l'optique d'un accès aux impulsions ultra-brèves, qui conditionnent l'accès à des puissances crêtes élevées, la largeur de la bande d'émission de l'ion dopant dans le matériau hôte est un critère de choix primordial. En effet, les largeurs temporelles d'une impulsion, et de la plage d'énergie des photons qui la composent sont des variables conjuguées, ce qui impose, si l'on souhaite générer des impulsions ultra-courtes, un étalement en énergie des photons émis lors de l'impulsion (Fig.28), suivant la relation I-13:

$$\Delta t \Delta E \geq K \quad \text{Equation I-15}$$

Où  $\Delta t$  est la largeur temporelle de l'impulsion laser,  $\Delta E$  la plage d'énergie des photons émis, et  $K$  une constante dépendante de la forme spatiale de l'impulsion.

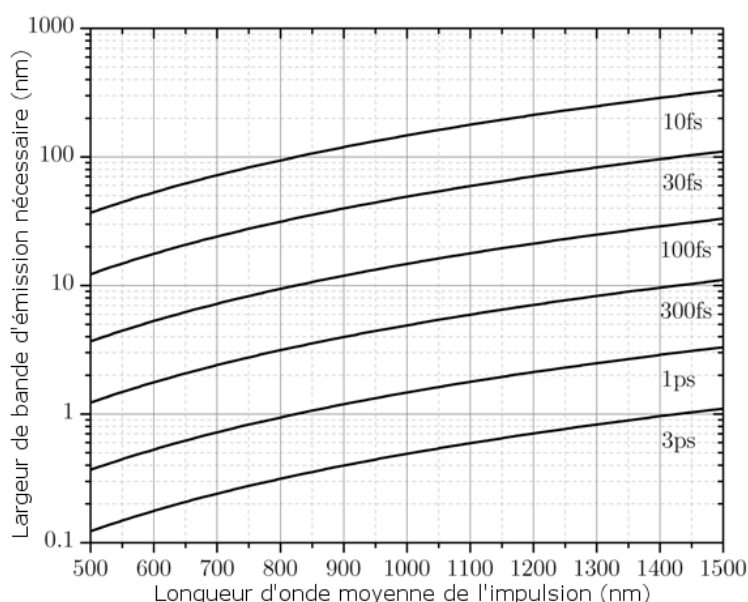


Figure 28 : Représentation de la largeur de la base d'émission nécessaire à la génération d'impulsions pico- et femtosecondes, en fonction de la longueur d'onde centrale de l'impulsion, et pour une impulsion à répartition de longueurs d'ondes de type gaussienne.<sup>[71]</sup>

L'augmentation de gamme des puissances crêtes contraint donc à s'orienter vers des matériaux présentant des élargissements importants (qu'ils soient inhomogènes ou homogènes). Pourtant, la seule possibilité physique d'un matériau à générer des impulsions courtes est insuffisante pour valider son aptitude à un usage en laser de haute puissance moyenne, à l'image des verres optiques. L'optimisation des puissances moyennes délivrées impose également un accroissement des cadences de tirs, le matériau doit donc de toute évidence concilier cette propriété avec une conductivité thermique élevée, afin d'être en mesure d'extraire rapidement la chaleur produite entre chaque impulsion et raccourcir le laps de temps entre celles-ci.

Pourtant, lorsqu'on considère les caractéristiques des matériaux optiques les plus répandus, ces deux propriétés paraissent largement antinomiques (Fig.29) :

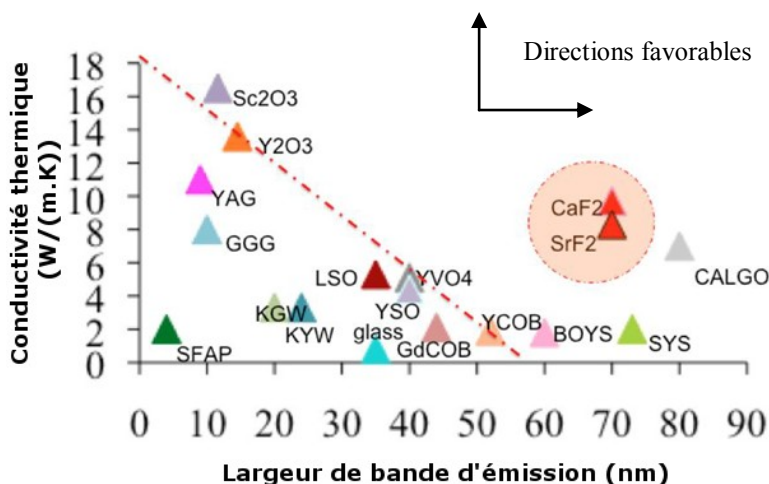


Figure 29 : Représentation des principaux matériaux optiques en fonction de leur conductivité thermique et de leur largeur d'émission par dopage  $\text{Yb}^{3+}$  [66]

Les matériaux possédant une forte conductivité thermique, typiquement au-dessus de  $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , tels que le YAG ou les sesquioxydes  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , pourraient vraisemblablement supporter des cadences de tirs et des puissances de pompe extrêmement élevées au vu de leur conductivité thermique. Pourtant, ils tendent à présenter des bandes d'émission relativement resserrées (9 nm pour un YAG:Yb) et évoluant généralement peu en fonction du taux de dopage. Les puissances crêtes de lasers basés sur ces matériaux sont alors physiquement limitées par leur durée d'impulsions étendue en contrepartie d'une meilleure gestion thermique, et d'une exigence en refroidissement moindre.

Au contraire, des matériaux comme  $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  (BOYS), et  $\text{SrY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  (SYS), ont des largeurs d'émission considérables, s'approchant de celles de certains colorants, mais des conductivités thermiques trop faibles pour soutenir des cadences de tirs élevées. Les problèmes de ces matériaux s'apparentent finalement beaucoup à ceux rencontrés par les verres : ils sont en théorie capables d'impulsions courtes, puissantes et répétées, mais techniquement incapables de supporter sans endommagement et/ou effets thermiques les puissances de pompe qui seraient nécessaires à les générer.

Plusieurs composés font toutefois figure d'exception au profil commun des matériaux optiques : parmi eux, les fluorures  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ , et l'oxyde  $\text{CaGdAlO}_4$  (CALGO), dopés par l'ytterbium, sont particulièrement intéressants puisqu'ils présentent des bandes d'émission larges, s'étalant sur plus de 70 nm, tout en conservant des propriétés de conductivité thermique qui si elles sont légèrement moindres que celle du YAG ou des sesquioxydes restent relativement élevées ( $>6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

Tous trois ont par ailleurs démontré sous forme monocristalline une aptitude remarquable dans la génération d'impulsions ultracourtes<sup>[74-76]</sup>, à quelques dizaines à centaines de femtosecondes (Tableau 5).

Composition	SrF <sub>2</sub> <sup>[66,95]</sup>	CaF <sub>2</sub> <sup>[66,76,95]</sup>	CALGO <sup>[66,75]</sup>	YAG <sup>[66,74]</sup>
Système cristallin	Cubique	Cubique	<b>Quadratique</b>	Cubique
Groupe d'espace	Fm $\bar{3}$ m	Fm $\bar{3}$ m	I4/mmm	Fm $\bar{3}$ m
Largeur d'émission (dopage de référence : Yb <sup>3+</sup> )	70 nm	70 nm	80 nm	9 nm
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	8,3	<b>9,7</b>	6,9	<b>11,7</b>
Durée d'impulsions reportée (fs)	143	99	<b>47</b>	<b>380</b>

Tableau 5 : Caractéristiques cristallographiques, optiques, et thermiques de matériaux optiques remarquables

Les limitations relatives au caractère polycristallin désorienté des céramiques amènent toutefois à écarter l'option du CALGO sous forme céramique, sa structure cristalline tétragonale entraînant une anisotropie d'indice, source de diffusion optique intergranulaire trop importante pour des applications optiques aussi exigeantes. En revanche, les profils des composés CaF<sub>2</sub> et SrF<sub>2</sub> se prêtent mieux au procédé céramique puisqu'ils cristallisent dans un système cristallin cubique et ne présentent pas de transition de phases par dopage par des terres-rares.

En contrepartie d'une émission large, le dopage de CaF<sub>2</sub>, ou SrF<sub>2</sub>, par terres rares trivalentes, contraint la structure à un désordre important, de par des masses et des rayons ioniques dissemblables d'une part (exemple avec l'ytterbium :  $R_{Yb^{3+}}=98$  pm, comparé à  $R_{Ca^{2+}}=112$  pm en coordinence 8<sup>[99]</sup>), mais surtout de par la différence de charge entre l'ion dopant et l'ion substitué qui impose une compensation de charge menant à l'inclusion de fluors interstitiels au sein de la structure cristalline.

Ce mode de compensation de charge, s'il est à l'origine des propriétés optiques hors du commun de CaF<sub>2</sub>, et de ses isotypes, comme nous le verrons en partie I.5.2, a également un revers plus immédiat : Ces défauts constituent une importante source de diffusion des phonons par le réseau et ont pour conséquence une diminution sensible de la conductivité thermique du CaF<sub>2</sub> dopé. Ces effets ont été illustrés par G. Slack sur un CaF<sub>2</sub> non dopé, mais présentant des impuretés diverses (Al<sup>3+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, traces)<sup>[28]</sup>, puis plus récemment, par P.A. Popov et V. Cardinali<sup>[62,77]</sup> sur CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup> dopé jusqu'à quelques pourcents (Fig.30). Ces résultats seraient par ailleurs, selon Popov, généralisables à une large majorité des terres rares, et se manifestent dès les bas taux de dopage (>0.5% at.)<sup>[77]</sup>.

A température ambiante, et à bas taux de dopage (<5% at.), la diminution reste néanmoins limitée (~4 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour Yb:CaF<sub>2</sub> 3% at. 300K), et la conductivité thermique du fluorure de calcium dopé, toujours nettement supérieure à celle de tout autre matériau à bande d'émission large. En effet, les conductivités à 300 Kelvins des deux seuls matériaux à posséder des domaines d'émissions de largeurs comparables à CaF<sub>2</sub>:Yb (hors CALGO), à savoir BOYS et SYS, ne dépassent pas 2 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

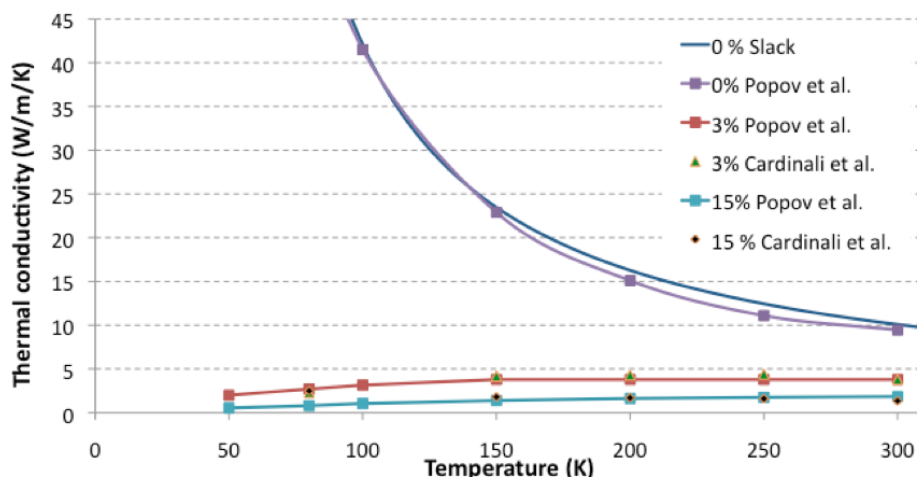


Figure 30 : Evolution de la conductivité thermique de fluorure de calcium dopés et non dopés en fonction de la température<sup>[66]</sup>

De plus, dans la littérature, la plupart des auteurs tendent à montrer, contre toute attente, une stagnation de la conductivité thermique du fluorure de calcium dopé à basse température, à la différence du  $\text{CaF}_2$  pur qui lui se conforme à un comportement plus classique, avec une nette augmentation de sa conductivité thermique aux températures cryogéniques expliquée par une limitation des diffusions phonon-phonon.

Il est toutefois intéressant de noter, dans un cas de figure tel que celui-ci, où le dopage influe notablement sur les caractéristiques de conductivité thermique, que l'intérêt d'amplificateur à dopage hétérogène est d'autant plus renforcé qu'il permet de mettre à profit les meilleures propriétés thermiques de la phase non dopée, par des architectures de refroidissement permettant une meilleure évacuation de la chaleur (Fig.31). Le procédé céramique qui autorise ce type de dopages complexes permet alors de pallier partiellement aux désagréments induits par le dopage.

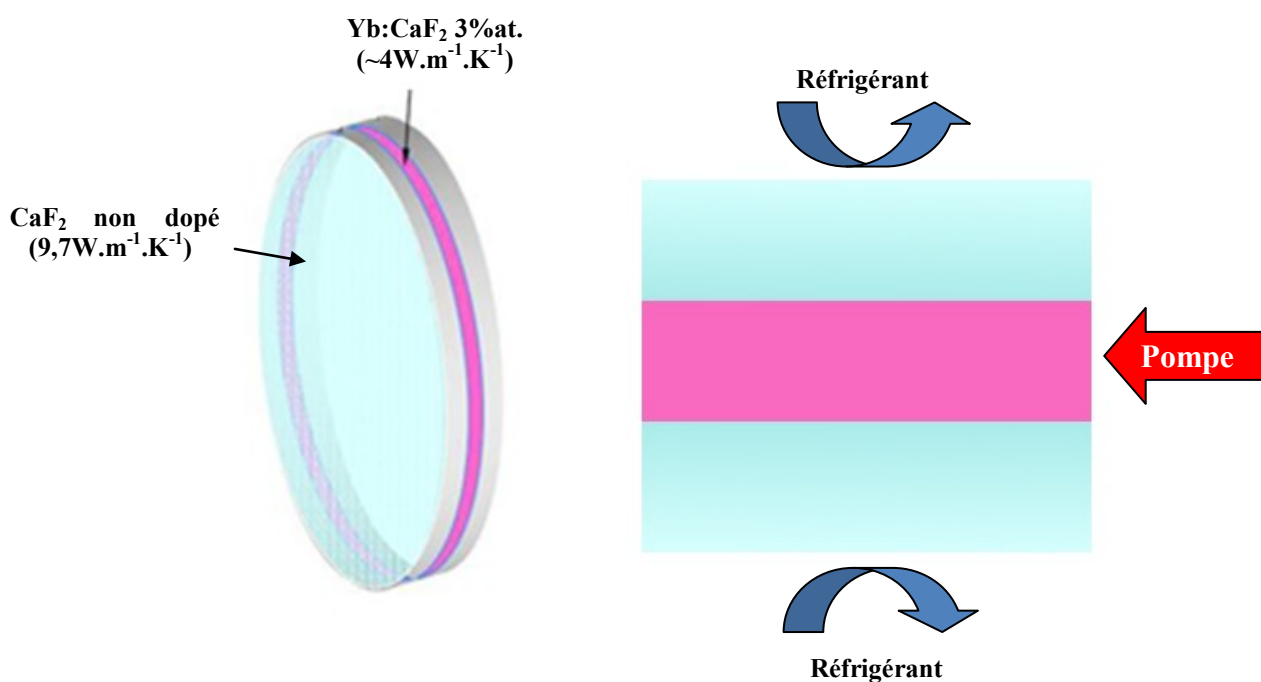


Figure 31 : Exemple de configuration de refroidissement applicable à une céramique à dopage composite permettant une optimisation de la gestion thermique.



### 1.4.2. Facteurs de mérites et résistance à l'endommagement sous flux laser

Si la combinaison d'une conductivité thermique élevée aux propriétés optiques permettant des impulsions courtes est le paramètre qui influe le plus ostensiblement sur la compatibilité du matériau vis-à-vis de cadences de tirs laser élevées et à haute puissance, nous avons vu qu'il n'était toutefois pas le seul à prendre en considération.

Dans la littérature, de nombreuses figures de mérite pour les matériaux amplificateurs visant des applications de puissance ont été définies<sup>[62,71,78]</sup>. Parmi celles-ci, le paramètre de choc thermique  $R_T$  a pour but d'échelonner les matériaux optiques en fonction de leur résistance à la fracture par contraintes thermiquement induites :

$$R_T = \frac{\sigma_f \kappa (1-\nu)}{E \alpha} \quad \text{Equation I-16}$$

Où  $\sigma_f$  correspond à la contrainte maximale à fracture du matériau,  $\kappa$  sa conductivité thermique,  $\nu$  son coefficient de Poisson,  $E$  son module d'Young, et  $\alpha$  son coefficient de dilatation thermique.

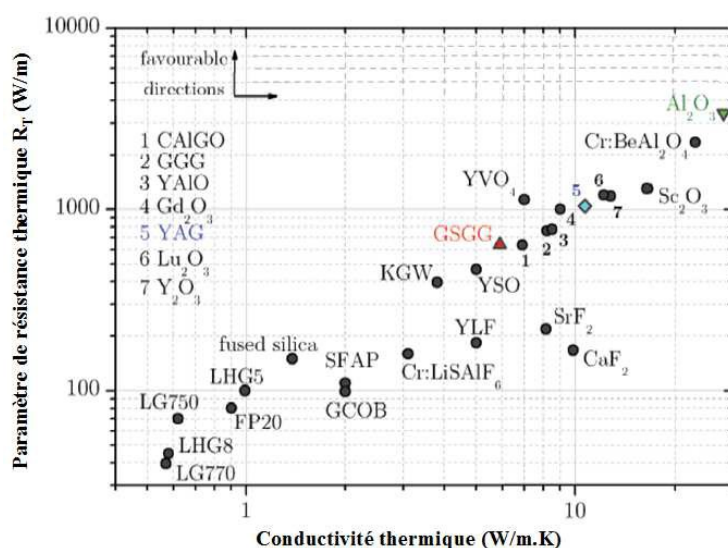


Figure 32 : Tracé du paramètre de choc thermique  $R_T$  de matériaux optiques sous forme monocristalline en fonction de leur conductivité thermique

Albach<sup>[71]</sup> a proposé un tracé du paramètre de choc thermique de nombreux matériaux optiques en fonction de leur conductivité thermique (Fig.32). Compte tenu de son coefficient de dilatation élevé et malgré une bonne conductivité thermique, cette comparaison fait ressortir le fluorure de calcium parmi les matériaux cristallins les plus sensibles à la fracturation induite par contrainte thermique.

Il convient néanmoins de faire une remarque sur ce critère d'échelonnement : cette comparaison prend en considération les contraintes maximales à fractures évaluées sur des matériaux monocristallins. Or, comme nous l'avons vu précédemment, dans un matériau polycristallin tel qu'une céramique, les propriétés mécaniques sont exaltées.

En particulier, les joints de grains de celles-ci participent à un rehaussement de la contrainte critique à rupture par rapport aux matériaux monocristallins, suivant la loi de Hall-Petch (Eq. I-17) :

$$\sigma_f = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{a}} \quad \text{Equation I-17}$$

Où  $\sigma_f$  est la contrainte critique à rupture du matériau polycristallin,  $\sigma_0$  la contrainte critique de fracture du matériau monocristallin parfait,  $k$  la constante de Hall-Petch dépendante du matériau, et  $a$  la taille moyenne des cristallites composant la céramique.

Cette loi empirique prévoit un net accroissement de la contrainte à rupture, dont résulterait un impact sensible sur le paramètre de choc thermique. Celui-ci reste toutefois difficilement estimable de manière formelle pour un matériau donné, puisque le renforcement est étroitement lié à la taille des cristallites composants la céramique, et donc à son procédé de fabrication<sup>[60]</sup>. D'autre part, les céramiques présentant souvent des défauts résiduels (pores, fissures, inclusions...etc.) cette loi est généralement mise en défaut, surestimant légèrement l'amélioration des propriétés. Néanmoins grâce au renforcement par les joints de grains, une céramique offre la possibilité à un matériau théoriquement plus "fragile" que d'autres vis-à-vis de contraintes thermiquement induites, tel que le fluorure calcium, de combler sa "déficience" par un contrôle du grossissement des grains durant le procédé.

Nous verrons par la suite que les fluorures, et en particulier  $\text{CaF}_2$ , de par des températures de frittage peu élevées permet, sous certaines contraintes de procédé, l'obtention de céramiques à grains de faible taille au regard de celles de nombreux oxydes, et en particulier des céramiques YAG ou de sesquioxydes, qui présentent les désavantages de réunir de hauts points fusion et donc des températures de frittage qui le sont tout autant, et la nécessité de temps de traitement longs de l'ordre de plusieurs dizaines d'heures qui ne permettent que rarement de descendre en dessous de grains micrométriques.

Une seconde figure de mérite d'intérêt,  $R_f$ , est établie par O. Casagrande<sup>[78]</sup>, et regroupe les paramètres de résistance au flux de pompe :

$$R_f = \frac{\kappa}{\eta_Q |dn/dT|} \quad \text{Equation I-18}$$

Avec  $\eta_Q$  le défaut quantique, et  $dn/dT$  le coefficient thermo-optique.

Matériau	$\eta_Q$ [69,83,84,85]	$\kappa$ <sup>[81,66]</sup> (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$dn/dT$ <sup>[79,80,82]</sup> (.10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	$R_f$ (.10 <sup>6</sup> )
<b>SFAP</b>	14,1 %	2,0	-10,0	1,42
<b>YAG</b>	8,65 %	10,7	9,1	13,59
<b>CaF<sub>2</sub></b>	6,89 %	9,7	-10,6	<b>13,28</b>
<b>CALGO</b>	4 %	6,9	13	13,26
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,24 %	13,6	8,5	<b>23,19</b>
<b>Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,96 %	12,5	8,6	<b>19,38</b>
<b>Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,6 %	16,5	9,6	<b>17,9</b>
<b>GGG</b>	7 %	7,05	17,6	5,7
<b>YVO<sub>4</sub></b>	3,5 %	5,23	8,5	17,57

Tableau 6 : Propriétés optiques et thermiques de matériaux optiques et figure de mérite  $R_f$

Le tableau 6 regroupe les caractéristiques de quelques matériaux optiques ainsi que le facteur de mérite,  $R_f$ , calculé sur la base d'un défaut quantique prenant pour référence une transition de pompe entre les niveaux  $^2F_{5/2}$  ( $J=1$ ) et  $^2F_{7/2}$  ( $J'=2$ ) et une transition laser entre  $^2F_{7/2}$  ( $J'=1$ ) et  $^2F_{5/2}$  ( $J=3$ ) de l'ytterbium dans chaque matrice (voir diagramme énergétique de l'ytterbium, fig. 35). Le fluorure de calcium apparaît comme un matériau intéressant pour la tenue au flux laser avec une figure de mérite proche de celle du YAG, matériau actuellement le plus répandu pour les applications de puissance. Tous deux restent néanmoins bien en retrait des sesquioxydes, qui se distinguent à nouveau, essentiellement par des conductivités thermiques extrêmement élevées.

Il est possible de retrouver plusieurs autres figures de mérites dans la littérature, néanmoins les paramètres qu'ils font intervenir restent souvent les mêmes. On notera d'ailleurs le point commun de ces facteurs de mérite qui font pratiquement tous intervenir la conductivité thermique, marquant son importance cruciale dans les applications de puissance.

La dilatation thermique est également un paramètre souvent repris puisqu'elle constitue la principale cause d'apparition des contraintes thermomécaniques. Ce dernier paramètre constitue d'ailleurs le principal handicap du fluorure de calcium vis-à-vis et de ses concurrents, et explique son caractère relativement fragile.

Il est néanmoins également intéressant de relever qu'aucune de ces figures de mérite ne fait intervenir, ou même ne pose de condition, sur les largeurs d'émissions ou les plages d'accordabilité laser accessibles aux matrices qu'elle se proposent de juger et donnent donc un classement plus révélateur sur les capacités des sources laser en haute puissance continue qu'en haute puissance et haute cadence, domaine dans lequel le fluorure de calcium n'a pas réellement de concurrent autre que le CALGO.

#### I.4.3. Autres facteurs de comparaison importants

Des paramètres de "convenance", plus détachés des restrictions posées par les opérations lasers en elles-mêmes peuvent finalement être pris en considérations tels que la largeur de la bande de transparence qui conditionne les domaines d'applications envisageables, les dopants utilisables, la solubilité de l'ion dopant choisi dans la matrice, qui impacte les volumes d'amplifications nécessaires, ou encore la stabilité du matériau vis à vis de son environnement hors conditions d'opération (résistance à l'humidité, à l'altération chimique ou de surface...etc.).

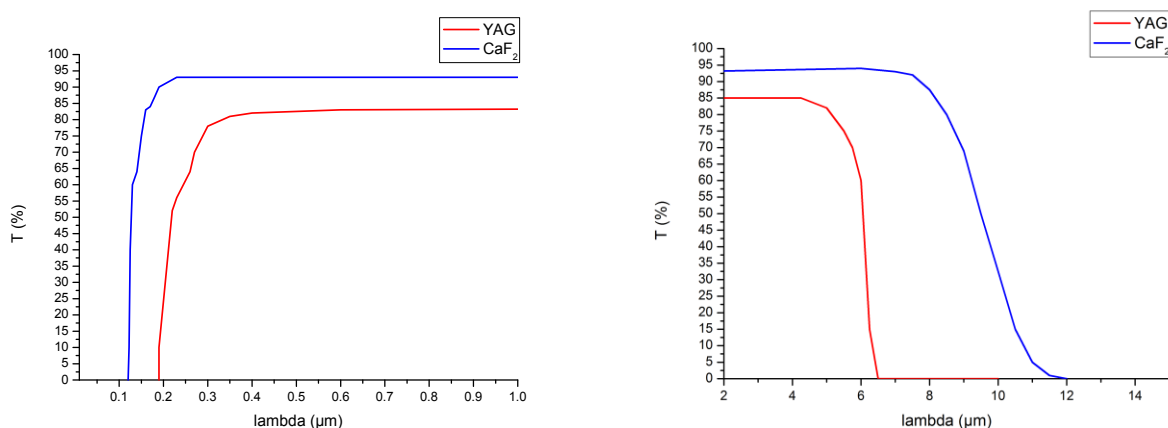


Figure 33 : Courbe de transmission du fluorure de calcium comparée à celle du YAG. (Pertes de Fresnel incluses)

L'un des intérêts les plus marquants du fluorure de calcium réside dans sa fenêtre de transparence large, qui s'étend de l'ultraviolet (VUV), avec une longueur d'onde de coupure autour de 130 nm, jusqu'au moyen infrarouge autour de 9 à 10  $\mu\text{m}$ , variable selon les dimensions de l'échantillon. Celle-ci est plus large que les gammes de transparence présentées par la plupart des oxydes optiques, cristaux ou verres, les plus couramment utilisés, en particulier dans la gamme UV-VUV, inférieur à 200 nm, où ces derniers sont généralement totalement opaques. Ces caractéristiques font du fluorure de calcium un matériau de choix pour des applications telles que la micro-lithographie (VUV), en électronique de pointe, ou encore les systèmes de détection infrarouges (MIR).

On notera par ailleurs que le faible indice de réfraction du fluorure de calcium ( $n_{\text{CaF}_2}=1,429$  à 1  $\mu\text{m}$ ) permet de faibles pertes optiques par réflexion, de l'ordre de 6% à 1  $\mu\text{m}$ , comparées notamment à celle d'un YAG, à 16%. Son évolution thermique négative, au contraire de celle de nombreux oxydes, permet en outre d'envisager, par combinaison de  $\text{CaF}_2$  avec des matériaux oxydes optiquement inactifs, des systèmes permettant une compensation des effets de focalisation, facteurs cruciaux d'endommagement par localisation de l'énergie, en particulier pour les lasers de puissance, où les densités d'énergie engagées durant les opérations normales sont déjà proches des seuils d'endommagement des matériaux utilisés.

D'autre part, D. Karimov a étudié la stabilité des solutions solides de fluorure de terres rares ( $\text{RF}_3$ ), et de quelques autres éléments trivalents ( $\text{Sc}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$ ), dans le fluorure de calcium et reporte une solubilité élevée de ces derniers avant démixtion<sup>[86]</sup>. On constate, globalement,

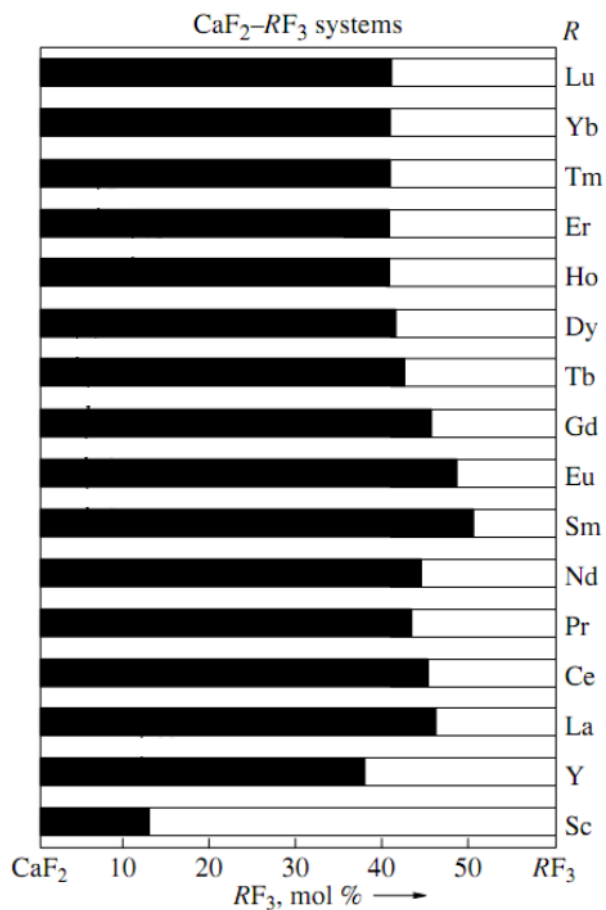


Figure 33 : Gamme d'homogénéité de la solution solide  $\text{CaF}_2\text{-RF}_3$  en fonction de la terre rare (R) considérée<sup>[86]</sup>

que l'ensemble des terres rares peuvent s'inclure dans la structure  $\text{CaF}_2$  à hauteur d'environ 40%at., avec de légères variations selon l'ion considéré, avant apparition de phases secondaires, et ce, sans changement de structure cristalline. Cette solubilité élevée est particulièrement intéressante, notamment pour des applications de type couche mince qui font aujourd'hui l'objet d'un engouement important, puisque permettant des systèmes compacts, et dans lesquels l'amplification est réalisée sur des volumes très réduits, requérant donc des matériaux très fortement dopés. Le fluorure de calcium possède en ce domaine un avantage net sur ses concurrents oxydes, et en particulier vis-à-vis du YAG, dans lequel la solubilité des terres rares est limitée, à une dizaine de %at.<sup>[87,89]</sup> et ce même sous forme céramique qui admet généralement des dopages sensiblement supérieurs, par un effet de ségrégation des ions dopants au niveau des joints de grains. (pour exemple A. Ikesue a montré une solubilité du  $\text{Nd}^{3+}$  dans une céramique YAG 12 fois supérieure à celle dans un monocristal<sup>[57]</sup>)

Les énergies de phonons dans le réseau de  $\text{CaF}_2$  sont faibles, à  $\sim 495 \text{ cm}^{-1}$ , comparativement notamment à celle du YAG ( $700 \text{ cm}^{-1}$ ). Il profite donc d'une probabilité de transitions non-radiatives indésirables moindre, au profit de la transition laser.

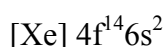
Chimiquement, le fluorure de calcium est relativement stable. C'est un composé insoluble ( $\text{pK}_s=10$ ), peu sensible aux attaques acides, et non hygroscopique ce qui le prévient de la plupart des sources d'endommagements chimique, dépolissage ou altération. Il n'en reste pas moins un matériau relativement mou (dureté de 4 sur l'échelle de Mohs), et donc sensible au dépolissage mécanique, par rayure.

## I.5. $\text{Yb}^{3+}$ en tant qu'ion actif en lasers de puissance, et propriétés spectroscopiques spécifiques dans la matrice $\text{CaF}_2$

Les qualités tant optiques que thermiques du fluorure de calcium étant éclaircies, nous allons maintenant nous intéresser de plus près aux raisons du choix de l'ytterbium (III) comme ion dopant. Par nature, celui-ci dispose d'atouts non négligeables faces aux défis posés par les opérations lasers haute puissance et hautes fréquences, mais également de propriétés beaucoup plus spécifiques lorsqu'il est combiné à la matrice  $\text{CaF}_2$ . Il s'agira donc dans cette partie tout d'abord de décrire les caractéristiques inhérentes à l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , et plus précisément à expliciter les raisons qui poussent de plus en plus à le préférer à l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ , auparavant le plus répandu, dans le cadre d'applications hautes puissances. Dans un deuxième temps nous nous intéresserons à l'organisation de l'ytterbium dans la solution solide  $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$ , qui est à l'origine de ses caractéristiques optiques particulières, et exclusives pour un matériau cristallin cubique.

### I.5.1. Diagramme énergétique de l'ion $\text{Yb}^{3+}$ : Avantages et inconvénients d'un fonctionnement laser de type “quasi-trois niveaux”

L'ytterbium est un lanthanide (famille des terres rares), de nombre atomique  $Z=70$ . Sa structure électronique se décompose de la manière suivante :



Sous son état d'oxydation III, deux électrons 6s, et un électron 4f sont “extraits” laissant la couche 4f incomplète.

Terme fondamental de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  :  $^2\text{F}$



Il en résulte un moment de spin total  $S = \pm 1/2$ , et un moment orbital total fondamental  $L = 3$ . Le couplage spin-orbite de Russel-Saunders,  $J = L + S$ , nous permet alors d'établir la structure énergétique de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , qui repose, en l'absence de champ électrostatique, sur seulement deux niveaux d'énergies :  $^2\text{F}_{7/2}$  et  $^2\text{F}_{5/2}$ , par ordre d'énergie croissante selon la règle de Hund.

Ces niveaux ne sont pourtant pas ceux directement impliqués dans la transition laser de systèmes reposant sur un ion actif  $\text{Yb}^{3+}$ , car, comme nous l'avons vu précédemment, la génération d'un effet laser ne peut se baser sur deux états d'énergie. En effet, ces niveaux subissent un éclatement énergétique supplémentaire. L'effet de champ cristallin induit une levée de dégénérescence des niveaux  $^2\text{F}_{7/2}$  et  $^2\text{F}_{5/2}$  en sous-niveaux, dits sous-niveaux Stark. Le

nombre de sous-niveaux non-dégénérés est dépendant du spin total  $S$ , et respectivement égal à  $2J+1$ , ou  $J+1/2$ , selon que celui-ci soit un entier ou non. Il peut évidemment également dépendre de la symétrie du site occupé par l'ion, et du champ cristallin, qui peut ne résulter qu'en une levée de dégénérescence que partielle, telle que celle observée pour l'ytterbium, à basse concentration, en site octaédrique (Oh) dans  $\text{CaF}_2$  par A. Lybérís<sup>[69]</sup>.

Lorsque la levée de dégénérescence des niveaux  $^2F_{7/2}$  et  $^2F_{5/2}$  est complète, ceux-ci éclatent donc respectivement en quatre et trois sous-niveaux Stark, pour donner le diagramme énergétique représenté en figure 35. Le peuplement thermique relatif de ces sous-niveaux peut alors être estimé, par la loi statistique de Boltzmann (Equation I-7), sur la base des énergies de transitions entre sous-niveaux  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ . (La référence des énergies de transitions entre sous-niveaux Stark de l' $\text{Yb}^{3+}$ , pour calculer les populations relatives de chaque niveau dans la figure 35 est prise pour une céramique  $\text{Yb:YAG}$ , et ont été établies par T. Taira<sup>[84]</sup>) :

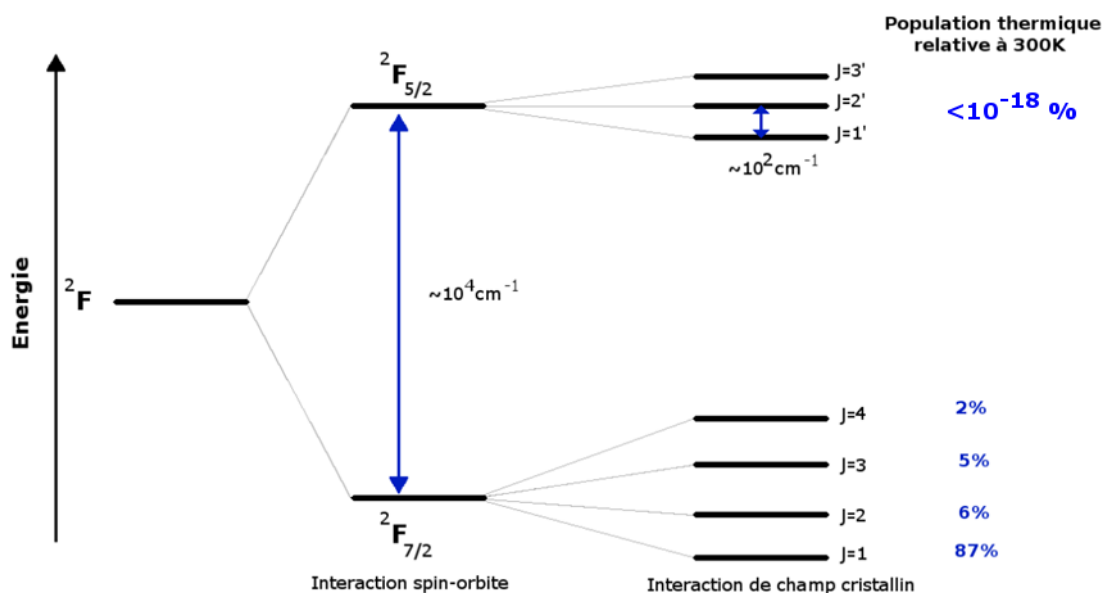


Figure 35 : Eclatement énergétique de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , et population relative des sous niveaux Stark évaluée à 300K. (énergies de transitions prises en référence pour le calcul de population relatives sont celle de l' $\text{Yb}^{3+}$  dans le  $\text{YAG}$ <sup>[84]</sup>)

Dans le cas des lasers ytterbium (avec pour ion actif  $\text{Yb}^{3+}$ ) la transition laser se produit donc entre sous-niveaux des niveaux  $^2F_{5/2}$  et  $^2F_{7/2}$ , et les relaxations non-radiatives intermédiaires entre les sous-niveaux Stark d'un même niveau. Ce système ne répond formellement ni au fonctionnement trois niveaux, ni quatre niveaux, précédemment exposés et est souvent défini comme laser "quasi-trois niveaux".

La structure énergétique de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est relativement simple, et peu fournie en états d'énergie, en comparaison de celle de la plupart des autres terres rares (cf. diagramme de Dieke, fig. 37). Cette caractéristique présente des avantages et des inconvénients pour l'application laser : en premier lieu l'usage de l'ytterbium comme ion actif suppose celui d'une source d'excitation sélective. A la différence de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ , dont la répartition des niveaux énergétique, très fournie, se prête parfaitement à des excitations à large spectre, de type lampe flash, et avec de bons rendements, l'ytterbium ne permet pas d'envisager ce type de pompage, ou alors avec des rendements médiocres.



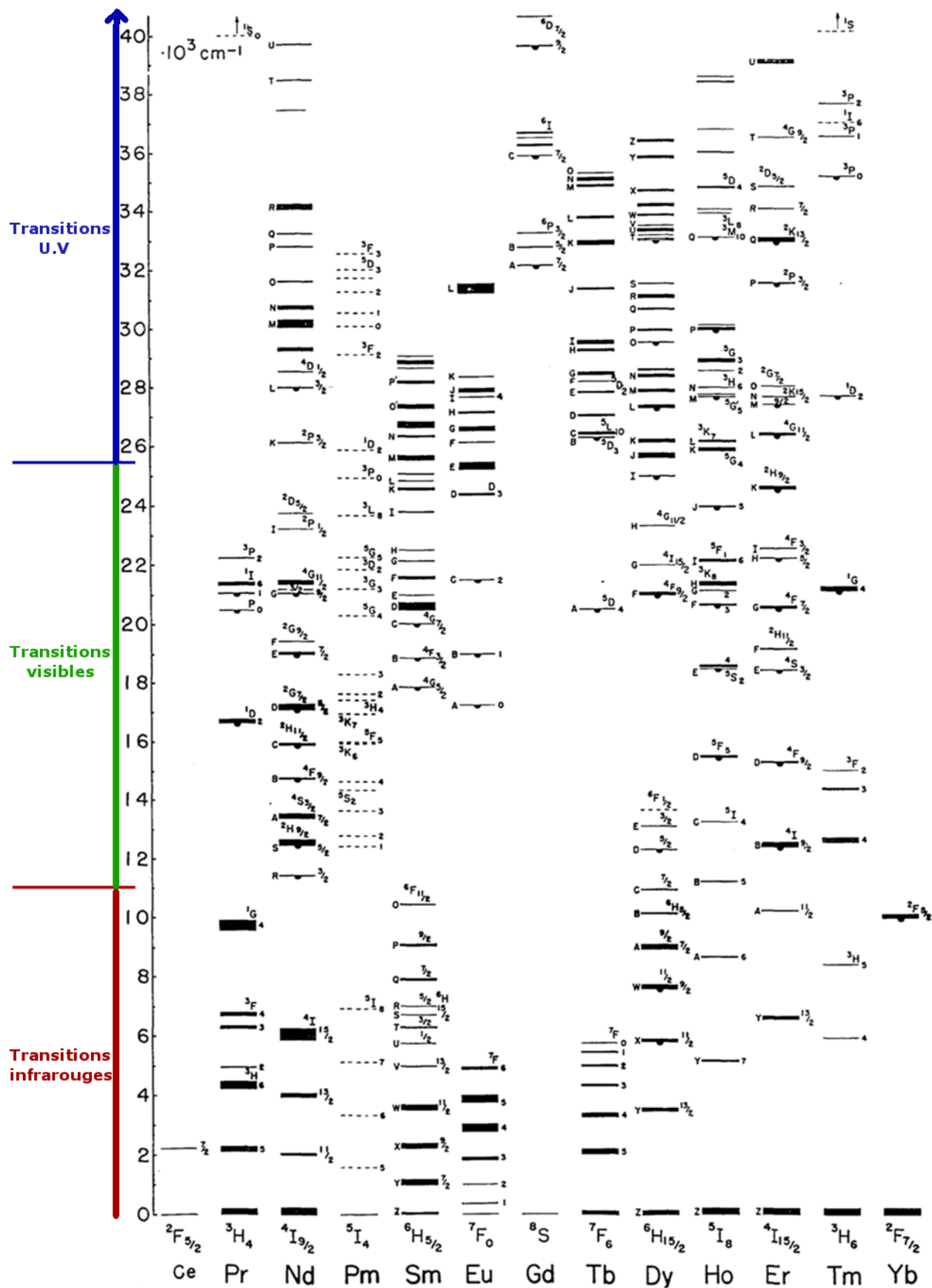


Figure 37 : Diagramme énergétique de la série lanthanide (Diagramme de Dieke)

Néanmoins la récente apparition des diodes laser InAsGa, a changé la donne : leur capacité d'émission autour de 975 nm, correspondant à la transition des sous-niveaux fondamentaux  $j=1$  et  $J=1'$  de  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ , autour de 980 nm. D'autre part, les puissances élevées qu'elles sont capables de développer permettent aujourd'hui de disposer d'une méthode de pompage efficace pour l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , et en font un candidat de choix pour ce type de pompage, par ailleurs de plus en plus répandu

La structure électronique simple de l' $\text{Yb}^{3+}$  présente l'avantage d'éviter la majorité des effets parasites d'échanges énergétiques dopant-dopant, de type relaxation croisée, et up-conversion auxquels sont sujettes d'autres terres rares, et en particulier l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  (fig. 36). Ces processus tendent usuellement à limiter le temps de vie de l'état excité de la transition laser, impliquant des déperditions d'énergie de pompe et complexifiant le maintien de l'inversion de population. Ces phénomènes étant inexistant dans la spectroscopie de l' $\text{Yb}^{3+}$ , en l'absence de niveaux d'énergies autres que  $^2F_{7/2}$  et  $^2F_{5/2}$ , celui-ci présente dans la majorité des matrices des temps de vie de l'état excité élevés.

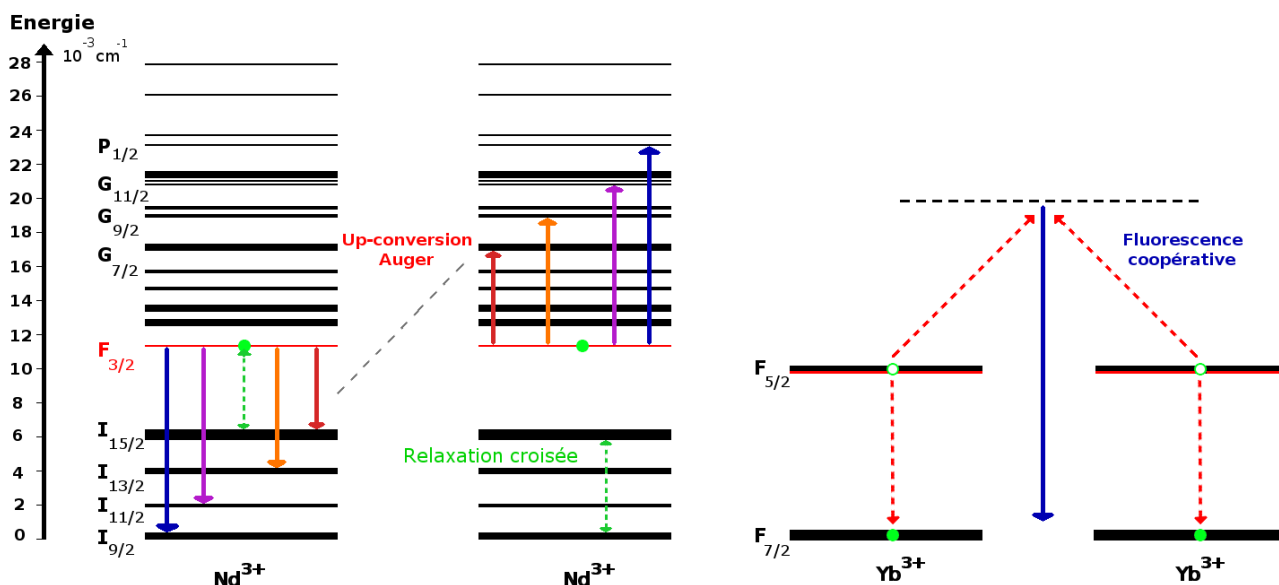


Figure 36 : Phénomènes parasites d'up-conversions et relaxation croisées à partir du niveau laser (en rouge) intervenant dans la spectroscopie de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ , comparé à l'ion  $\text{Yb}^{3+}$

Le fonctionnement en mode quasi-trois niveaux de l'ytterbium présente pour des applications de puissance un intérêt évident : La couche 4f des lanthanides, spatialement peu étendue<sup>[88]</sup>, est nettement moins affectée par les effets de champs cristallins que ne le sont les couches d des ions de transition. L'éclatement énergétique des sous-niveaux Stark qu'ils occasionnent est donc relativement faible, comparativement aux ions de transition, généralement de l'ordre de  $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$  pour les terres rares, ce qui limite d'autant plus les pertes de chaleur occasionnées par relaxations non-radiatives par rapport à des schémas classiques de laser 3 ou 4 niveaux. Ceci explique en partie que l'ytterbium soit, parmi les lanthanides, l'ion possédant le plus faible défaut quantique à environ  $\sim 10\%$ , contre  $\sim 30\%$  pour l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ <sup>[88]</sup>, avec de légères variations selon la matrice hôte, les niveaux impliqués dans la transition laser, et la longueur d'onde de pompe (cf. tableau 6). L'efficacité quantique de lasers  $\text{Yb}^{3+}$  est donc supérieure à celle de lasers  $\text{Nd}^{3+}$ , ce qui explique la transition progressive vers un dopage  $\text{Yb}^{3+}$  en application de puissance y compris des matrices traditionnellement plus connues pour leur propriétés en dopage  $\text{Nd}^{3+}$ , tel que le YAG.

En contrepartie, l'ytterbium possède des sections efficaces d'absorption et d'émission plus réduites que celles du néodyme, contrebalançant partiellement ses temps de vie sensiblement plus élevés.

Les caractéristiques qui constituent les avantages d'un système quasi-trois niveaux sont également à l'origine de ses défauts. Dans la partie I.1.3., nous avons vu que l'écart en énergie entre le niveau pompé et le niveau excité de la transition laser, ainsi que du niveau fondamental et terminal de la transition laser, devaient trouver un équilibre entre 2 phénomènes : la perte de chaleur d'une part, et le repeuplement thermique des niveaux dans lesquels les atomes ne sont pas voués à subsister durablement, et qui croît d'autant plus que ceux-ci sont proches en énergie, d'autre part. Dans le cas de l'ytterbium, l'écart d'énergie entre les sous-niveaux Stark étant faible, les niveaux d'énergie finaux de la transition laser, à température ambiante, sont peuplés de manière non négligeable : pour le terme  $^2F_{7/2}$ , les sous-niveaux  $J=2$ ,  $J=3$ , et  $J=4$ , niveaux terminaux potentiels de la transition laser, concentrent respectivement environ 6%, 5% et 2% de la population du niveau à température ambiante, peu favorable à une inversion de population. Il en va de même pour le terme  $^2F_{5/2}$ .

Les lasers ytterbium partagent et exacerbent donc la plupart des défauts d'un système trois niveaux, mais ceux-ci peuvent toutefois être contrecarrés de la même manière que pour ces derniers par un abaissement de la température de fonctionnement.

Le tableau 7, qui regroupe les propriétés optiques et laser de diverses matrices, dopées  $Nd^{3+}$ , comparé à celles dopées  $Yb^{3+}$ , illustre les caractéristiques discutées.

	$\lambda_{abs}$ (nm)	Section efficace d'absorption ( $\cdot 10^{-20} cm^2$ )	$\lambda_{laser}$ (nm)	Section efficace d'émission ( $\cdot 10^{-20} cm^2$ )	Temps de vie état excité ( $\mu s$ )	Défaut quantique (%)	Références
<b>Nd:YAG</b>	808	<b>7,9</b>	1064	<b>26,3</b>	225	24	[93]
<b>Yb:YAG</b>	942	0,83	1029	1,89	<b>940</b>	<b>8,4</b>	[87,94]
<b>Yb:CaF<sub>2</sub></b>	<b>980</b>	<b>0,54</b>	<b>1049</b>	<b>0,17</b>	<b>2400</b>	<b>6,57</b>	<b>[94]</b>
<b>Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	806	1,53	1078	<b>5,22</b>	340	25,2	[95]
<b>Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	977	2,4	1036	0,92	<b>850</b>	<b>5,7</b>	[87]
<b>Nd:YVO<sub>4</sub></b>	808	<b>27,0</b>	1064	<b>141</b>	84,1	24	[93,96]
<b>Yb:YVO<sub>4</sub></b>	985	3,3	1050	0,7	<b>310</b>	<b>6,2</b>	[87]
<b>Nd:GGG</b>	808	<b>4,35</b>	1063	<b>15,4</b>	200	24	[93]
<b>Yb:GGG</b>	971	0,66	1025	2,0	<b>800</b>	<b>5,2</b>	[97]
<b>Nd:SFAP</b>	805	<b>22,6</b>	1058	<b>54</b>	298	24,0	[93]
<b>Yb:SFAP</b>	899	8,6	1047	7,3	<b>1260</b>	<b>14,1</b>	[98]

Tableau 7 : Propriétés spectroscopiques de quelques amplificateurs lasers dopés  $Yb^{3+}$  comparés à celles dopées  $Nd^{3+}$  (référence de temps de vie et défauts quantiques pour un dopage à 1%at.)

### I.5.2. Organisation dans la structure $\text{CaF}_2$ : Origine de la largeur de bande d'émission

Les caractéristiques spectroscopiques de l'ytterbium ayant été traitées, il va être nécessaire de s'intéresser plus en détail à son organisation au sein du fluorure de calcium, pour comprendre l'origine des propriétés atypiques présentées par ce couple matrice/dopant. Celui-ci présente en effet des propriétés spectroscopiques qui se démarquent de celles de la plupart des matériaux dopés ytterbium : temps de vie de l'état excité sensiblement plus longs, largeurs d'émissions et d'absorption nettement plus étendues...etc. et qui peuvent difficilement être expliquées par les caractéristiques optiques des seuls ions  $\text{Yb}^{3+}$  isolés.

Plus largement et au-delà de l'ytterbium, c'est d'ailleurs l'ensemble des terres rares qui présentent des comportements optiques hors-normes dans le fluorure de calcium. L'exemple le plus marquant est probablement celui du néodyme  $\text{Nd}^{3+}$ . Alors que celui-ci a été largement plébiscité parmi les lasers à base de matrices oxyde (YAG, YVO, FAP...etc.) pour ses rendements laser remarquables et à taux de dopages relativement modérés (<5% at.), le fluorure de calcium dopé au néodyme a pour sa part rapidement été mis au rebut, en raison d'une extinction de fluorescence, et d'un effondrement des temps de vies, par *concentration quenching*, sensibles dès des taux de dopage très faibles, de l'ordre de 0,2% at.<sup>[90]</sup>, interdisant toute inversion de population et possibilité d'effet laser. Ce phénomène d'extinction résultant de mécanismes de transferts d'énergie entre paires d'ions dopants il est donc transposable à la totalité des terres rares permettant des relaxations coopératives ( $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ <sup>[91]</sup>) et n'affecte pas l'ytterbium, pour les raisons précédemment exposées.

Si les phénomènes d'extinction par la concentration sont bien connus dans les verres, comme dans les matériaux cristallisés, leur apparition à des taux de dopage aussi réduit que ceux constatés dans  $\text{CaF}_2$  est plutôt marginale. L'étude de la structure fluorine dopée par terres rares, notamment par résonance électronique paramagnétique (RPE) a pourtant permis d'élucider leur origine.

La structure fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) cristallise dans un système cubique, de groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , avec une maille élémentaire représentée en figure 37.

Les atomes de calcium, sont en coordination 8 de fluor. Ils occupent les positions (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2) et (1/2,1/2,0) de la structure cubique mode de réseau faces centrées, de paramètre de maille  $a=5,46\text{\AA}$ .

Les anions  $\text{F}^-$ , en coordination 4, occupent les positions (1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,1/4), (3/4,1/4,1/4), (1/4,1/4,3/4), (3/4,3/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4) et (3/4,3/4,3/4) et sont donc au centre de tétraèdres de calcium.

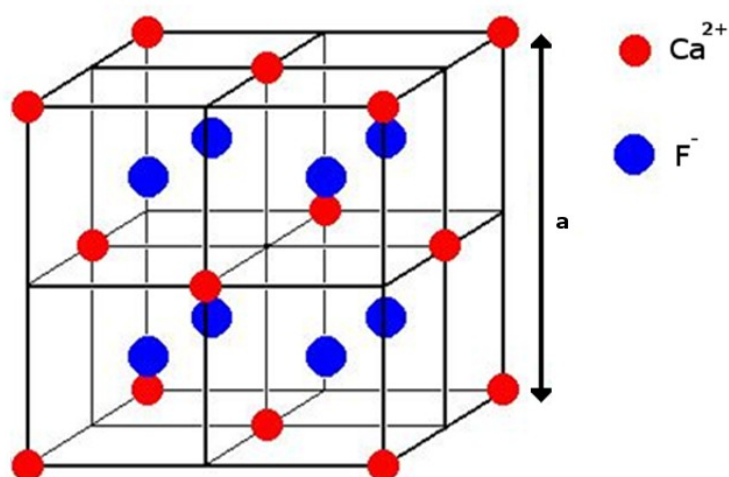


Figure 37 : Maille conventionnelle du fluorure de calcium non dopé

Lors d'un dopage par terre-rare trivalente (TR), un ion  $\text{TR}^{3+}$  se substitue sur un site cationique  $\text{Ca}^{2+}$  induisant la nécessité d'une compensation de charge. Celle-ci est assurée par

l'insertion d'un ion fluorure  $F^-$  dans un site interstitiel libre (milieu des arêtes et centre de la maille).

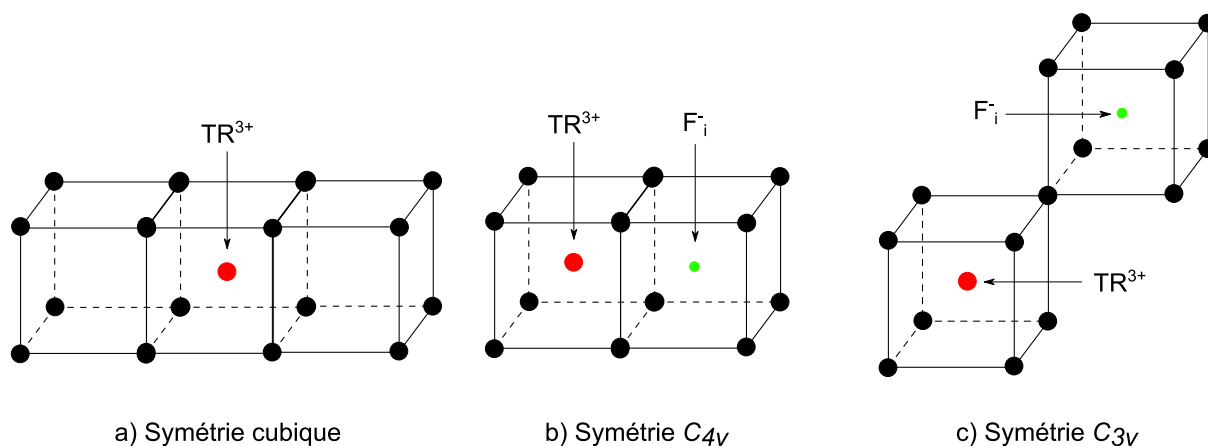


Figure 38 : Symétries d'insertion possibles pour un ion  $TR^{3+}$  isolé et son contre ion  $F^-$  dans la structure  $CaF_2$

Si l'on considère l'insertion d'un ion  $TR^{3+}$  unique, ou isolé, qu'on appellera par la suite un monomère, trois symétries (ou environnements de dopage), différant par l'échelle de distance à laquelle la compensation de charge est réalisée, sont à distinguer : dans le premier cas, le fluorure interstitiel s'insère aux abords directs du site de substitution de l'ytterbium, en première sphère de coordination (Symétrie  $C_{4v}$ ), la seconde option voit celui-ci s'insérer en seconde sphère anionique selon une symétrie  $C_{3v}$ . Enfin, dans le cas où la compensation s'effectue sur une distance supérieure, la symétrie locale reste inaltérée, donc cubique ( $O_h$ ). La présence de ces trois configurations au sein de  $CaF_2$  dopé a pu être mise en évidence, et identifiée au travers de spectroscopies optiques basses températures ( $\sim 20K$ ) notamment par A. Lybérís<sup>[69]</sup>, chacun des environnements correspondant à une modulation de champ cristallin, et donc du comportement spectroscopique de la terre rare.

Néanmoins les études spectroscopiques, menées sur les fluorures de calcium dopés par des terres rares ont montré que l'absorption caractéristique de ces centres n'était observée que pour des dopages faibles ( $<1\%$ at.) et donc dans le cas d'ions largement isolés. Au-delà de ces domaines de dopage, des simulations théoriques appuyées par mesures RPE ont permis de montrer et valider la formation de clusters plus ou moins complexes d'ytterbium au sein de la structure. Catlow, qui a beaucoup étudié le système  $CaF_2-TRF_3$  au cours des années 80, y a décelé trois types d'organisation de l'ytterbium : en dimères, tétramères ou hexamères. Catlow a également montré que le système évoluait spontanément vers la formation de ces clusters, ceux-ci apportant une stabilisation énergétique par diminution des énergies réticulaires. En effet, la formation d'un dimère entraîne une diminution d'énergie de formation ( $-0,212eV$  par ion) par rapport à une double insertion d'ion  $Yb^{3+}$  isolé, celle d'un tétramère une diminution de  $0,124eV/ion$  par rapport à la formation de 2 dimères, et enfin celle d'un hexamère à partir de 3 dimères une réduction de  $0,319eV/ion$ <sup>[92]</sup>. Par ces études, Catlow a montré que l'organisation la plus stable des ions terres-rares trivalents, non seulement dans le fluorure de calcium, mais également dans ses isotypes  $SrF_2$  et  $BaF_2$  est la forme hexamérique  $TR_6F_{37}$ .

La stabilisation apportée par la formation de ces clusters permet alors de comprendre l'évolution des propriétés spectroscopiques des terres rares dans le fluorure de calcium :

- A basse concentration, inférieure à 0,1 % at., la forte dilution de l'ytterbium ne permet pas la formation des clusters et les propriétés spectroscopiques de l'ion ytterbium isolé, dans les trois modulations de symétries possibles, prédominent.
- Au-delà, entre 0,1% at. et 1% at. les premiers clusters sont formés, et les absorptions et émissions caractéristiques des sites isolés comme celles des clusters sont décelables et cohabitent. Enfin au-dessus de 1% at. seules subsistent les caractéristiques optiques des clusters.

Leur existence explique par ailleurs l'effondrement des temps de vies des états excités de la plupart des terres-rares dans la matrice  $\text{CaF}_2$ : Le rapprochement spatial des ions dopants qu'impliquent la formation des clusters, exacerbe dès les taux de dopages les plus modestes les phénomènes de transferts d'énergie préalablement décrits. La formation des clusters dans le cas de dopages par terres-rares permettant des transferts d'énergies revêt alors peu d'intérêt et devient même dommageable aux propriétés optiques et laser de l'ion dopant. En revanche, elle est intéressante dans le cadre d'un dopage par l'ytterbium, celui-ci n'étant pas sujet, à ces transferts d'énergies (tout au moins de manière dommageable, des transferts  $^2\text{F}_{7/2}$ ,  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ ,  $^2\text{F}_{7/2}$  étant toujours possibles).

Les propriétés spectroscopiques de ces clusters ont été largement étudiées, dans le cadre de dopages par l'ytterbium de monocristaux de  $\text{CaF}_2$  et il est aujourd'hui largement admis que la majorité des propriétés optiques remarquables de l'ytterbium au sein de la structure cristalline du fluorure de calcium prennent leur source dans la formation de ces clusters : en particulier, l'élargissement significatif des bandes d'absorption et d'émission, à mettre en comparaison avec les sites de dopages isolés, aux absorptions et émissions discrètes et localisées (Fig.39), confère au fluorure de calcium dopé ytterbium la largeur de bande d'émission qui fait défaut à la plupart des autres matériaux cristallins à dopage équivalent. A. Lybérís<sup>[69]</sup>, a par ailleurs mené des mesures spectroscopiques à basse température (20K) sur des céramiques  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  dans le but de s'assurer de la possibilité de transposer les propriétés optiques remarquables observées sur les monocristaux à ces dernières et montré des propriétés équivalentes en terme de temps de vie et domaines d'absorption/fluorescence, à dopage équivalent.



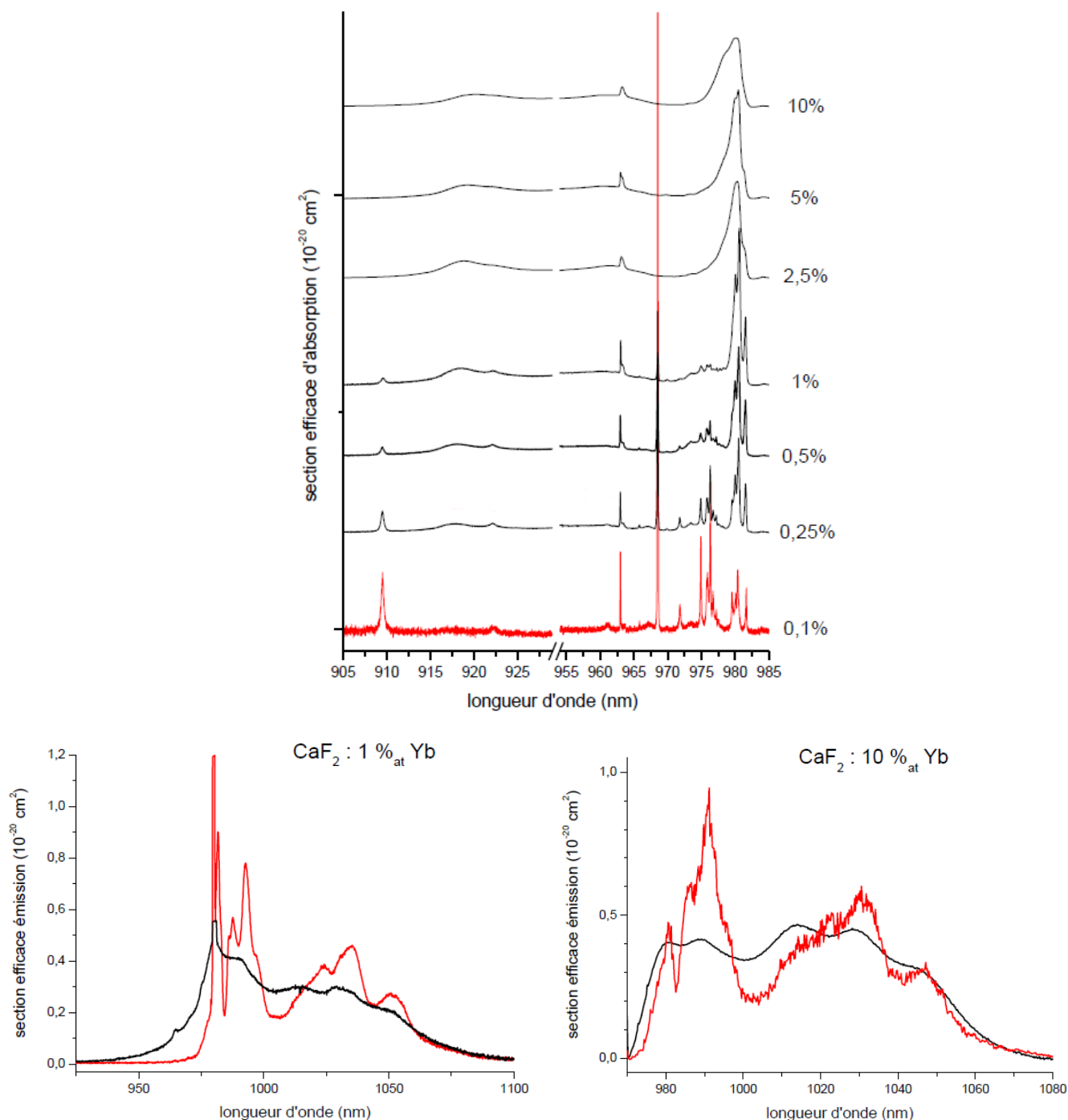


Fig. 39 : Sections efficaces d'absorption et d'émission (en rouge à 20K, en noir à 300K) de céramiques  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  dopées<sup>[69]</sup>

Il est d'autre part intéressant de noter qu'il est possible d'inhiber ou annuler les propriétés spectroscopiques de ces clusters, au profit de celle des sites isolés, par un co-dopage d'ion trivalent optiquement inactif, le plus souvent l'yttrium  $\text{Y}^{3+}$  ou le lanthane  $\text{La}^{3+}$ . Pour exemple, J. L. Doualan a montré que l'introduction d'yttrium, dans des monocristaux de  $\text{CaF}_2$  dopés  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  permettait de limiter significativement les phénomènes d'extinction de luminescence aux taux de dopages auxquels ils sont habituellement observés, et l'explique par une substitution des ions optiquement inactifs au sein des clusters<sup>[91]</sup>. Cette

possibilité de modulation des propriétés spectroscopiques ouvre la voie à l'usage d'ions aux spectroscopies plus complexes tel que le néodyme, dans le fluorure de calcium, au prix d'un co-dopage, et des désagréments qu'il peut impliquer (dégradation des propriétés thermiques essentiellement). Cela pourrait également permettre d'envisager, dans le cas du dopage par l'ytterbium, de conserver la luminescence de sites "isolés" à des taux de dopages auxquels ils sont habituellement absents, tirant ainsi parti des temps de vie de l'état excité, plus élevés dans ces derniers que dans les clusters ( les temps de vie de l'état excité des symétries Oh,  $C_{3v}$  et  $C_{4v}$ , et des clusters étant respectivement de 10,5 ; 8; 2,1 et 2,4 ms).

## Chapitre I :

### Conclusion

---

Dans ce chapitre, nous avons pu situer les problématiques posées par la combinaison d'opérations laser de haute puissance avec de hautes cadences de répétition. Les enjeux d'une gestion thermique adaptée, par le milieu amplificateur, deviennent aujourd'hui une contrainte cruciale et limitante pour la majorité des systèmes lasers haute puissance/fréquence récents ou prévus dans le futur. Les répercussions de conditions d'usage mettant en jeu plusieurs PW, et des cadences de tirs de l'ordre de plusieurs dizaines de Hz, sur les matériaux amplificateurs forcent aujourd'hui à développer des solutions plus adaptées : capables d'une résistance thermo-mécanique hors norme pour des matériaux optiques, sans compromis sur les propriétés optiques, et idéalement bon marché. Les céramiques optiques, qui ont aujourd'hui fait la preuve de leur qualité tant optiques que mécaniques, avec pour figure de proue les céramiques Nd:YAG, semblent aujourd'hui combiner toutes les caractéristiques requises pour se substituer aux matériaux actuellement en place et dont les déficiences sont devenues trop nombreuses. Néanmoins, si les céramiques Nd:YAG ont atteint des qualités comparables à celles des matériaux en place, les propriétés intrinsèques de ce matériau restent peu adaptées au cahier des charges d'application combinant haute puissance et haute cadence d'opération. L'usage du néodyme, un ion à fort défaut quantique, proche de 25%, se prête peu à une optimisation énergétique et thermique du milieu amplificateur, tandis que la matrice YAG ne permettant que des largeurs d'émission par trop limitée, exclue un fonctionnement impulsionnel sous la centaine de femtosecondes. Une alternative se dégage néanmoins avec la réémergence du fluorure de calcium, qui a démontré par dopage à l'ytterbium,  $\text{Yb}^{3+}$ , et sous forme monocristalline des propriétés attrayantes, et compatibles avec les applications cibles : capacité de génération d'impulsions de l'ordre des femtosecondes, et à haute puissance (~TW) tirant profit d'un seuil d'endommagement par flux énergétique élevé, et des largeurs d'émission permettant de larges plages d'accordabilités.

Tout le défi réside aujourd'hui dans la transposition de ces résultats à des pièces de format céramique. Pourtant, si les procédures de mise en forme et de densification des céramiques oxydes tels que le YAG sont bien établies et ont pu s'appuyer sur des savoir-faire antérieurs riches, les propriétés chimiques particulières des fluorures interdisent une transposition simple et directe de ces dernières au fluorure de calcium dopé.

---

## Chapitre I – Références

- [1] A. Einstein, “Strahlungs-emission und -absorption nach der Quantentheorie”, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **18**, p318–323, 1916
- [2] J. P. Gordon, H. J. Zeiger, C. H. Townes, “Molecular Microwave Oscillator and New Hyperfine Structure in the Microwave Spectrum of NH<sub>3</sub>”, *Phys. Rev.*, **95**, p282, 1954
- [3] J. P. Gordon, H. J. Zeiger, C. H. Townes, “The Maser—New Type of Microwave Amplifier, Frequency Standard, and Spectrometer”, *Phys. Rev.*, **99**, p1264, 1955
- [4] A. L. Schawlow, C. H. Townes, “Infrared and Optical Masers”, *Phys. Rev.*, **112**, p1940, 1958
- [5] T. H. Maiman, “Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby”, *Phys. Rev. Lett.*, **4**, p564, 1960
- [6] P. P. Sorokin, M. J. Stevenson, “Stimulated Infrared Emission from Trivalent Uranium”, *Phys. Rev. Lett.*, **5**, p557-559, 1960
- [7] A. Javan, “Possibility of Production of Negative Temperature in Gas Discharges”, *Phys. Rev. Lett.*, **3**, p87, 1959
- [8] A. Javan, W. R. Bennett, Jr., D. R. Herriott, “Population Inversion and Continuous Optical Maser Oscillation in a Gas Discharge Containing a He-Ne Mixture”, *Phys. Rev. Lett.*, **6**, p106, 1961
- [9] E. Snitzer, “Optical MASER Action of Nd<sup>3+</sup> in a barium crown glass”, *Phys. Rev. Lett.*, **7**, p444-446, 1961.
- [10] C. J. Koester, E. Snitzer, “Amplification in a Fiber Laser”, *Applied Optics*, **3**, p1082-1086, 1964.
- [11] J. L. Bromberg, “The laser in America, 1950-197”, Cambridge MA, The MIT Press, p145, 1991
- [12] M. Bernard, G. Duraffourg, “Possibilités de lasers à semi-conducteurs”, *J. Phys. Radium*, **22**, p836-837, 1961
- [13] S. E. Hatch, W. F. Parsons, R. J. Weagley, “Hot-pressed polycrystalline CaF<sub>2</sub>:Dy<sup>2+</sup> laser”, *Appl. Phys. Lett.*, **5**, p153-154, 1964
- [14] E. M. Zolotov, A. M. Prokhorov, G. P. Shipulo, “Luminescence and Generation in CaF<sub>2</sub>:Dy<sup>2+</sup> Crystals Excited with a Ruby Laser”, *J. Exptl. Theoret. Phys.*, **22**, p720-723, 1966
- [15] P. P. Sorokin, J. R. Lankard, “Stimulated emission observed from an organic dye, chloro-aluminum phthalocyanine”, *IBM J. Res. Dev.*, **10**, p162, 1966
- [16] J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. G. van Uitert, “Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets”, *Appl. Phys. Lett.*, **4**, p182, 1964
- [17] DatasheetsHeraeus : [http://www.heraeus-noblelight.com/en/divisions/arcflashlamps/affurtherinformation/af\\_flashlampemissionspectra/af\\_flashlampemissionspectra\\_1.aspx](http://www.heraeus-noblelight.com/en/divisions/arcflashlamps/affurtherinformation/af_flashlampemissionspectra/af_flashlampemissionspectra_1.aspx), Consulté dernièrement le 30/03/2014.
- [18] <http://www.cea.fr/defense/dossiers-defense/les-lasers-au-cea/l-interaction-laser-matiere>, Consulté dernièrement le 21/04/2014
- [19] U. O. Farrukh, M. Buoncristiani, C. E. Byvik, "An Analysis of the Temperature Distribution in Finite Solid-state Laser Rods", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **24**, p2253-2263, 1988
- [20] S. Chénais, Thèse de doctorat présentée à l'Université Paris-Sud XI, "Nouveaux matériaux laser dopés à l'ytterbium: performances en pompage par diode et étude des effets thermiques.", Soutenue le 20 Décembre 2002.
- [21] A. Costela, I. Garcia-Moreno, J. M. Figuera, F. Amat-Guerri, R. Sastre, “Solid-state dye lasers based on polymers incorporating covalently bonded modified rhodamine 6G”, *App. Phys. Lett.*, **68**, p593-595, 1996
- [22] A. Maslyukov, S. Sokolov, M. Kaivola, K. Nyholm, S. Popov, “Solid-state dye laser with modified poly(methyl methacrylate)-doped active elements.”, *App. Opt.*, **34**, p1516-1518, 1995
- [23] G. Valverde-Aguilar, “Photostability of laser dyes incorporated in formamide SiO<sub>2</sub> ORMOSILs”, *Opt. Mater.*, **28**, p1209-1215, 2006
- [24] M. M. Murmane, R. W. Falcone, "High-power femtosecond dye-laser system", *JOSA B*, **5**, p1573-1575, 1988
- [25] Datasheets PhotonicsSolutions, disponibles sur <http://www.photonicsolutions.co.uk/Exciton dyes.asp>. Consulté dernièrement le 21/04/2014
- [26] G. Jones II, W. R. Bergmark, “Photodegradation of Coumarin Laser Dye: an unexpected singlet self-quenching mechanism”, *J. Photochem.*, **26**, p179-184, 1984
- [27] Guilford Jones, Oksana Klueva, Satish Kumar, Dennis Pacheco, " Photochemical and Lasing Properties of Pyrromethene Dyes", Solid State Lasers X, SPIE 4267, 2001.
- [28] G. A. Slack, “Thermal conductivity of CaF<sub>2</sub>, MnF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>, and ZnF<sub>2</sub> crystals”, *Phys. Rev.*, **122**, p1451-1464, 1961
- [29] C. C. Davis, “Lasers and Electro-optics: Fundamentals and Engineering”, Cambridge MA, Cambridge University Press, p253-260, 2014

- [30] S. Y. Tochitsky, D. J. Haberberger, C. Joshi, "Development of picosecond CO<sub>2</sub> laser driver for an MeV ion source", Proceedings of 2011 Particle Accelerator Conference, New York, NY, USA
- [31] V. Y. Baranov, S. A. Kazakov, D. D. Malyuta, V. S. Mezhevov, A. P. Napartovich, V. G. Nisiev, M. Yu. Orlov, A. Starodubtsev, A. N. Starostin, "Average power limitations in high-repetition-rate pulsed gas lasers at 10.6 and 16", *App. Opt.*, **19**, p930-936, 1980
- [32] I. V. Pogorelsky, "Gas Lasers for Strong-Field Applications", *11<sup>th</sup> Advanced Accelerator Concepts Workshop*, Stony Brook, New-York, 2004
- [33] V. J. Fratello, C. D. Bundle, A. J. Valentino, "Growth of congruently melting gadolinium scandium gallium garnet", *J. Crystal Growth*, **80**, p26-32, 1987
- [34] C. D. Brandle, "Czochralski growth of oxides", *J. Crystal Growth*, **264**, p593-604, 2004
- [35] E. Kanchanavaleerat, D. Cochet-Muchy, M. Kokta, J. Stone-Sundberg, P. Sarkies, J. Sarkies, J. Sarkies, "Crystal growth of high doped Nd:YAG", *Opt. Mater.*, **26**, p337-341, 2004
- [36] M. Munteanu, M. Stef, O. Bunoiu, I. Nicoara, "Effective segregation coefficient of Er<sup>3+</sup> ions in ErF<sub>3</sub>-doped CaF<sub>2</sub> crystals", *Phys. Scr.*, **81**, 2010
- [37] I. Nicoara, N. Pecingina-Garjoaba, O. Bunoiu, "Concentration distribution of Yb<sup>2+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions in YbF<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> crystals", *J. Crystal Growth*, **310**, p1476-1481, 2008
- [38] R. R. Monchamp, "The distribution coefficient of neodymium and lutetium in Czochralski grown Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>", *J. Crystal Growth*, **11**, p310-312, 1971
- [39] J. Czochralski, "Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **92**, p219-221, 1918
- [40] F. Träger, "Springer Handbook of Lasers and Optics", Springer, p 297-300, 2011
- [41] J. S. Stroud, "Concentration quenching of Nd<sup>3+</sup> fluorescence", *Applied Optics*, **7**, p751-757, 1968
- [42] W. J. Miniscalco, "Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses", M. J. F. Digonnet, CRC Press, p30-100, 1993
- [43] S. Dinev, G. G. Paulus, W. Nicklich, H. Walther, "Dispersion-free amplifications of femtosecond dye-laser pulses", *Optics Lett.*, **17**, p1298-1300, 1992
- [44] K. N. He, Z. Y. Wei, D. H. Li, Q. Wang, Z. G. Zhang, H. H. Jiang, S. T. Yin, Q. L. Zhang, "Diode pumped Nd:GGG Laser at 937nm under direct pumping", *Laser Physics*, **21**, p1745-1749, 2011
- [45] Q. Zhang, S. T. Yin, D.L. Sun, S. M. Wan, "Segregation during crystal growth from melt and absorption cross section determination by optical absorption method", *Sci. China Ser. G – Phys. Mech. Astron.*, **51**, p481-491, 2008
- [46] S. Chénais, F. Druon, F. balembois, P. Georges, A. Brenier, G. Boulon, "Diode-pumped Yb:GGG laser : comparison with Yb:YAG", *Opt. Mater.*, **22**, p99-106, 2003
- [47] T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda, "Fiber Crystal Growth from the Melt", Springer, Berlin, p 141-143, 2004
- [48] X. Zeng, G. Zhao, X. Xu, H. Li, J. Xu, Z. Zhao, X. He, H. Pang, M. Y. Jie, C. Yan, "Comparison of spectroscopic parameters of 15at% Yb:YAlO<sub>3</sub> and 15at% Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>", *J. Crystal Growth*, **274**, p106-112, 2005
- [49] Communication orale CEA – Philippe Cormont, "Tenue au flux des composants optique – Matériaux, surfacage, nettoyage", le 3 juillet 2013, Disponible sur : [http://www.rop.cnrs.fr/IMG/pdf/7\\_Fabrication\\_optiques\\_et\\_endommagement\\_CORMONT.pdf](http://www.rop.cnrs.fr/IMG/pdf/7_Fabrication_optiques_et_endommagement_CORMONT.pdf), Consulté dernièrement le 22/04/2014
- [50] Datasheets Schott, disponibles sur : [http://www.us.schott.com/advanced\\_optics/english/products/optical-materials/optical-glass/active-and-passive-laser-glasses/index.html](http://www.us.schott.com/advanced_optics/english/products/optical-materials/optical-glass/active-and-passive-laser-glasses/index.html)
- [51] P. Aubry, Thèse de doctorat présentée à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, "Elaboration de céramiques transparentes fluorées activées à l'ytterbium pour application laser", Soutenue le 27 février 2009.
- [52] J. Akiyama, Y. Sato, T. Taira, "Laser Demonstration of Diode-Pumped Nd<sup>3+</sup>-Doped Fluorapatite Anisotropic Ceramics", *Applied Physics Express*, **4**, 022703-1-022703-3, 2011
- [53] X. Mao, S. Wang, S. Shimai, J. Guo, "Transparent polycrystalline alumina ceramics with orientated optical axes", *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, p3431-3433, 2008
- [54] H. Yi, X. Mao, G. Zhou, S. Chen, X. Zou, S. Wang, S. Shimai, "Crystal plane evolution of grain oriented alumina ceramics with high transparency", *Ceramics International*, **38**, p5557-5561, 2012
- [55] C. Janot, B. Ilschner, "Traité des matériaux Volume 19 : Matériaux émergents", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, p316, 2001
- [56] X. Meng, L. Zhu, H. Zhang, C. Wang, Y.T. Chow, M. Lu, "J. Crystal Growth", **200**, p199-203, 1999
- [57] A. Ikesue, Y. L. Aung, "Synthesis and performance of advanced ceramic lasers", *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, p1936-1944, 2006
- [58] A. Ikesue, Y. L. Aung, "Ceramic laser materials", *Nature Photonics*, **2**, p721-727, 2008
- [59] R. W. Rice, "Mechanical Properties of Ceramics and Composites: Grain And Particle Effects", Material Engineering, CRC Press, p75-79, 2000

- [60] J. Sanghera, W. Kim, G. Villalobos, B. Shaw, C. Baker, J. Frantz, B. Sadowski, I. Aggarwal, "Ceramic laser materials", *Materials*, **5**, p258-277, 2012
- [61] D. E. Glass, "Ceramic Matrix Composite (CMC) Thermal Protection System (TPS) and Hot Structures for Hypersonic Vehicles", 15<sup>th</sup> AIAA Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. Disponible sur : <http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20080017096.pdf>
- [62] V. Cardinali, Thèse de doctorat présentée à l'Ecole Polytechnique, "Materiaux lasers dopes à l'ion ytterbium : Performances lasers en pompage par diodes lasers et étude des propriétés thermo-optiques à des températures cryogéniques", Soutenue le 10 Mai 2011
- [63] A. Ikesue, K. Yoshida, "Scattering in Polycrystalline Nd:YAG Lasers", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, p2194-2196, 1998
- [64] A. Maître, C. Sallé, R. Boulesteix, J. F. Baumard, Y. Rabinovitch, "Effect of silica on the reactive sintering of polycrystalline Nd:YAG ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, p406-413, 2008
- [65] A. J. Stevenson, X. Li, M. A. Martinez, J. M. Anderson, D. L. Suchy, E. R. Kupp, E. C. Dickey, K. Mueller, G. Messing, "Effect of SiO<sub>2</sub> on the densification and microstructure development in Nd:YAG transparent ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, p1380-1387, 2011
- [66] F. Druon, S. Ricaud, D. N. Papadopoulos, A. Pellegrina, P. Camy, J. L. Doualan, R. Moncorgé, A. Courjaud, E. Mottay, P. Georges, "On Yb:CaF<sub>2</sub> and Yb:SrF<sub>2</sub>: review of spectroscopic and thermal properties and their impact on femtosecond and high power laser performance", *Opt. Mater. Express*, **1**, p489-502, 2011
- [67] S. Kochawattana, A. J. Stevenson, S. Lee, M. Ramirez, V. Gopalan, J. Dumm, V. K. Castillo, G. J. Quarles, G. Messing, "Sintering and grain growth in SiO<sub>2</sub> doped Nd:YAG", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, p1527-1534, 2008
- [68] J. H. Gladstone, T. P. Dale, "Researches on the refraction dispersion and sensitiveness of liquid", *Philos. T. Roy. Soc.*, **153**, p317-343, 1863
- [69] A. Lybérès, Thèse de doctorat présentée à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, "Etude du frittage et des propriétés spectroscopiques de céramiques transparentes de CaF<sub>2</sub>:Yb pour lasers de puissance", Soutenue le 5 Décembre 2011.
- [70] C. Pecharrmán, G. Mata-Osoro, L. A. Díaz, R. Torrecillas, J. S.Moya, "On the transparency of nanostructured alumina: Rayleigh-Gans model for anisotropic spheres.", *Optics Express*, **17**, 2009
- [71] D. Albach, Thèse de doctorat présentée à l'Ecole Polytechnique, "Amplified Spontaneous Emission and Thermal Management on a High Average-Power Diode-Pumped Solid-State Laser The Lucia Laser System", Soutenue le 28 avril 2010.
- [72] Datasheet Crystran LiF, Disponible sur : <http://www.crystran.co.uk/optical-materials/lithium-fluoride-lif>, Consulté dernièrement le 27/04/2014
- [73] Datasheet Crystran MgF<sub>2</sub>, Disponible sur : <http://www.crystran.co.uk/optical-materials/magnesium-fluoride-mgf2>, Consulté dernièrement le 27/04/2014
- [74] X. Délen, Y. Zaouter, I. Martial, N. Aubry, J. Didierjean, C. Hönniger, E. Mottay, F. Balembois, P. Georges, "Yb:YAG single crystal fiber power amplifier for femtosecond sources", *Optics Letters*, **38**, p109-111, 2013
- [75] Y. Zaouter, J. Didierjean, F. Balembois, G. L. Leclin, F. Druon, P. Georges, "47-fs diode-pumped Yb<sup>3+</sup>:CaGdAlO<sub>4</sub> laser", *Optics Letters*, **31**, p119-121, 2006
- [76] M. Siebold, M. Hornung, R. Boedefeld, S. Podleska, S. Klingebiel, C. Wandt, F. Krausz, S. Karsch, R. Uecker, A. Jochmann, J. Hein, M. C. Kaluza, "Terawatt diode-pumped Yb:CaF<sub>2</sub> laser", *Optics Letters*, **33**, p2770-2772, 2008
- [77] P. A. Popov, P. P. Fedorov, S. V. Kuznetsov, V. A. Konyushkin, V. V. Osiko, T. T. Basiev, "Thermal Conductivity of Single Crystals of Ca<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> Solid Solutions", *Doklady Physics*, **53**, p198-200, 2008
- [78] O. Casagrande, Thèse de doctorat présentée à l'Ecole Polytechnique, "Etude théorique et expérimentale de l'architecture d'un laser à solide monocristallin ou céramique dopé ytterbium pour la génération d'impulsions de grande énergie à haute cadence", Soutenue le 9 Mars 2007
- [79] Datasheet Crystran CaF<sub>2</sub>, Disponible sur : <http://www.crystran.co.uk/optical-materials/calcium-fluoride-caf2>, Consulté dernièrement le 27/04/2014
- [80] Datasheet Crystran YAG, Disponible sur : <http://www.crystran.co.uk/optical-materials/yttrium-aluminium-garnet-yag>, Consulté dernièrement le 27/04/2014
- [81] V. Peters, A. Bolz, K. Petermann, G. Huber, "Growth of high-melting sesquioxides by the heat exchanger method", *J. Crystal Growth*, **237-239**, p879-883, 2002
- [82] I. Snetkov, D. E. Silin, O. V. Palashov, E. A. Khazanov, H. Yagi, T. Yanagitani, H. Yoneda, A. Shirakawa, K. Ueda, A. Kaminskii, "Study of the thermo optical constant of Yb doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic materials", *Optics Express*, **21**, 2013
- [83] T. Fukuda, V. I. Chani, "Shaped Crystals: Growth by Micro-Pulling-Down Technique", Springer, p199, 2007
- [84] T. Taira, W. M. Tulloch, R. L. Byer, "Modeling of quasi-three-level lasers and operation of cw Yb:YAG lasers", *Applied Optics*, **36**, p1867-1874, 1997



- [85] A. Kaminska, M. G. Brik, G. Boulon, M. Karbowski, A. Suchocki, "Spectroscopy of gadolinium gallium garnet crystals doped with  $\text{Yb}^{3+}$  revisited", *J. Phys. : Condens. Matter.*, **22**, p1-7, 2010
- [86] D. Karimov, E. A. Krivandina, Z. I. Zhmurova, B. P. Sobolev, V. A. Bezhanov, S. P. Chernov, G. M. Sapochkin, "Investigation of Multicomponent Fluoride Optical Materials in the UV Spectral Region: I. Single Crystals of  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) Solid Solutions", *Crystallography Reports*, **51**, p1009-1015, 2006.
- [87] T. Südmeyer, C. Kränkel, C.R.E. Baer, O.H. Heckl, C.J. Saraceno, M. Golling, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, U. Keller, "High-power ultrafast thin disk laser oscillators and their potential for sub-100-femtosecond pulse generation", *Appl. Phys. B*, **97**, p281-295, 2009
- [88] G. Boulon, "Luminescence cristalline appliqué aux sources lasers", Ed. Technique Ingénieur, p276-11 – 276-14
- [89] I. Shoji, T. Taira, A. Ikesue, "Thermally-induced-birefringence effects of highly  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ceramic lasers", *Opt. Mater.*, **29**, p1271-1276, 2007
- [90] S. A. Payne, J. A. Caird, L. L. Chase, L. K. Smith, N. D. Nielsen, W. F. Krupke, "Spectroscopy and gain measurements of  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{SrF}_2$  and other fluorite-structure hosts", *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, p726-740, 1991
- [91] J. L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, E. Daran, M. Couchaud, B. Ferrand, "Latest developments of bulk crystals and thin films of rare-earth doped  $\text{CaF}_2$  for laser applications", *J. Fluor. Chem.*, **128**, p459-464, 2007
- [92] P. J. Bendall, C. R. A. Catlow, J. Corish, P. W. M. Jacobs, "Defect aggregation in anion excess fluorites: II. Clusters containing more than two impurity atoms", *J. Solid State Chem.*, **51**, p159-169, 1984
- [93] T. Taira, "Ceramic YAG lasers", *C. R. Physique*, **8**, p138-152, 2007
- [94] M. Siebold, S. Bock, U. Schramm, B. Xu, J. L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, "Yb:CaF<sub>2</sub>—a new old laser crystal", *Appl. Phys. B*, **97**, p327-338, 2009
- [95] S. Lu, Q. Yang, H. Zhang, Y. Wang, D. Huang, Q. Wang, Z. Wei, "Spectroscopic Characteristics and Laser Performance of  $\text{Nd}:\text{Y}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_3$  Transparent Ceramics", *Journal of quantum electronics*, **49**, p293-300, 2013
- [96] C. Bermudez, A. V. Kir'yanov, V. J. Pinto-Robledo, M. J. Damzen, "The Influence of Thermally Induced Effects on Operation of a Compact Diode-Side-Pumped  $\text{Nd}:\text{YVO}_4$  Laser", *Laser Physics*, **13**, p255-263, 2003
- [97] S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, A. Brenier, G. Boulon, "Diode-pumped Yb:GGG laser: comparison with Yb:YAG", *Optical Materials*, **22**, p99-106, 2003
- [98] R. Gaumé, Thèse de doctorat présentée à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, "Relations structures-propriétés dans les laser solides de puissance à l'ytterbium. Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux et de cristaux composites soudés par diffusion.", Soutenue le 15 novembre 2002.
- [99] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst.*, **A32**, p751-767, 1976

---

## **Chapitre II :**

**Elaboration et optimisation des caractéristiques  
des nano-poudres précurseurs aux céramiques  
CaF<sub>2</sub>:Yb**

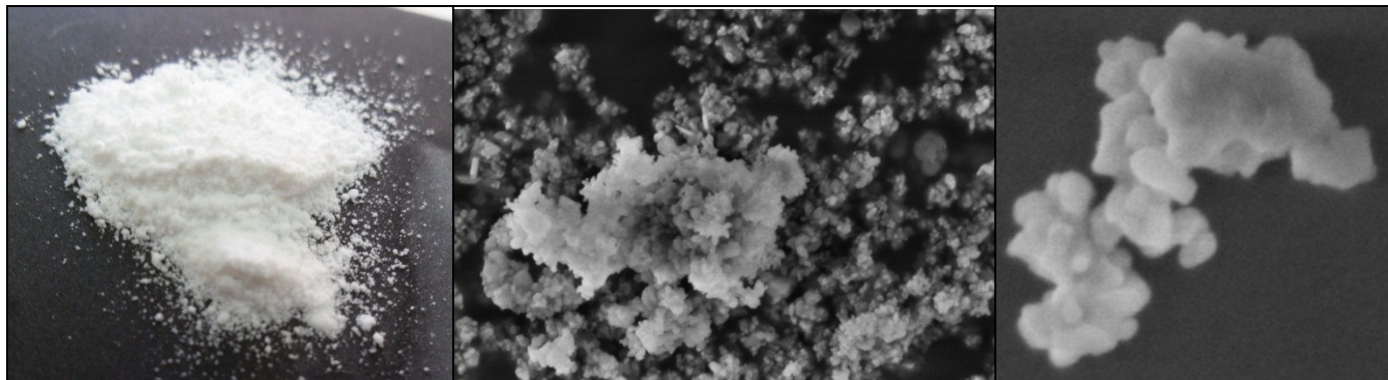
## Chapitre II :

### Elaboration et optimisation des caractéristiques des nano-poudres précurseurs aux céramiques $\text{CaF}_2:\text{Yb}$

II.1. Rappel sur les caractéristiques et paramètres attendus de poudres destinées au frittage de céramiques parfaitement denses.....	79
II.1.1. Vers une poudre monodisperse, ou une polydispersité contrôlée ?.....	82
II.1.2. Contrôle de l'agrégation.....	84
II.1.3. Etat de surface des particules et impératifs de pureté.....	85
II.1.4. Résumé des caractéristiques attendues des poudres $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ , précurseurs à l'obtention de céramiques transparentes.....	88
II.2. Méthode d'élaboration de nano-poudres de $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ .....	90
II.2.1. Sélection d'une méthode de synthèse.....	90
II.2.2. Protocole de synthèse usuel.....	91
II.3. Caractéristiques physico-chimiques des nano-poudres $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ .....	97
II.3.1. « Etat des lieux » sur les nano-poudres $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ issues de coprécipitation : Rappels et discussions sur les imperfections identifiées des poudres précurseurs.....	97
II.3.2. Granulométrie.....	100
II.3.2.1. Dispersion en taille et morphologie des particules primaires.....	100
II.3.2.2. Influence du taux de dopage.....	102
II.3.3. Caractérisation de l'état de surface.....	103
II.3.3.1. Evolution de la nature des espèces adsorbées de la synthèse au lavage des poudres.....	103
II.3.3.2. Influence du recuit sur l'adsorption, et discussion sur l'impact des nitrates résiduels.....	105
II.3.3.3. Oxydation de surface, et influence de recuits sous atmosphère fluorante.....	108
II.3.4. Etat d'agrégation des particules.....	116
II.3.4.1. Facteurs déterminants de l'agrégation.....	116
II.3.4.2. Distribution de taille des agrégats en poudre sèche.....	118
II.3.4.3. Disparités entre poudre sèche et dispersée dans l'eau.....	123
II.3.4.4. Estimation de la force de cohésion des agrégats formés au séchage.....	126
Chapitre II :.....	129
Conclusion.....	129
Chapitre II – Références.....	130

## Chapitre II :

### Elaboration et optimisation des caractéristiques des nano-poudres précurseurs aux céramiques



En tant que matière première incontournable de tout procédé céramique, la poudre y joue un rôle crucial, conditionnant en majeure partie la qualité à attendre des céramiques qu'elles permettent de produire. Pourtant, il n'est pas rare que les études portant sur les céramiques aussi bien techniques qu'optiques (voire des deux comme dans le cas présent) se bornent, à tort, à une "simple" optimisation des conditions de frittage au détriment de celle, généralement plus fastidieuse et complexe, des poudres initiales. L'optimisation de ces dernières, requiert la prise en compte de nombreux paramètres souvent interdépendants : tailles moyennes, distribution en taille, pureté et stabilité chimique, aggrégation...etc.. Ajoutons que ces paramètres sont à considérer à la lumière d'un procédé pris dans son ensemble : la diversité des approches de mise en forme et de densification des céramiques pouvant requérir des poudres de départ des caractéristiques largement variables.

Dans ce chapitre, nous commencerons par détailler la stratégie retenue dans le cadre de ce projet, et qui semble la plus compatible avec les objectifs de densification parfaite d'une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ . Celle-ci devrait, dans un cas idéal, s'articuler sur la production et l'usage d'une poudre nanométrique, chimiquement pure, fortement monodisperse et non agrégée. Pourtant, nous verrons également que si les méthodes de chimie douce rendent aujourd'hui aisée la production de nanoparticules dopées, y compris de  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ , les impératifs de pureté, vis à vis de leur utilisation ultérieure (cf. frittage), ainsi que les propriétés physiques particulières des nano-fluorures, vont rapidement prohiber l'usage d'agents de stabilisation (fonctionnalisation de surface, dispersants...etc.). De fait les phénomènes d'aggrégations, indissociables de la haute réactivité caractéristique des nano-poudres, vont devenir difficilement contrôlables, et se révéler handicapants pour la suite du procédé. Néanmoins, la caractérisation de l'évolution de l'aggrégation au cours du processus de synthèse, va permettre d'envisager une issue certes peu commune pour un procédé céramique, mais néanmoins exploitable : la stabilité des dispersions de nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  dans l'eau autorise, à la condition d'éviter tout passage par une phase sèche, une limitation des phénomènes d'aggrégation.

Toutefois, si l'usage de poudres humides dans toutes les étapes du procédé de synthèse et de mise en forme permet de tirer de meilleures caractéristiques de celles-ci, la méthode reste peu commode en vue d'un usage dans le cadre d'un procédé céramique et en marge des usages classiques. Dans un dernier temps nous nous attacherons donc à nous assurer de la possibilité (ou non...) d'un retour aux distributions idéales, ou à défaut applicables, à partir de poudres à l'état sec.

## II.1. Rappel sur les caractéristiques et paramètres attendus de poudres destinées au frittage de céramiques parfaitement denses

Pour bien comprendre les propriétés requises de poudres destinées au frittage d'une céramique, il est nécessaire de se pencher sur les mécanismes qui en régissent la densification. Le procédé céramique, tel qu'il a été décrit dans le chapitre précédent, repose principalement sur un phénomène : La réduction de l'énergie libre de surface des particules primaires par diffusion atomique et coalescence de ces dernières. Il devient alors aisé de comprendre que plus la surface des poudres initiales est élevée, et par extension leur taille faible, plus la réduction de celle-ci permet un apport énergétique conséquent, dont profitent les mécanismes de densification. Empiriquement, la vitesse de densification (soit l'évolution temporelle de la masse volumique  $\dot{\rho} = \frac{d\rho}{dt}$ ) est souvent corrélée à l'équation II-1 :

$$\frac{1}{\rho} \dot{\rho} = \frac{K(T)}{d^m} \quad \text{Equation II-1}$$

où  $\rho$  est la densité relative de la céramique au temps  $t$ ,  $K(T)$  une constante à température donnée,  $d$  la taille moyenne des grains, et  $m$  un exposant dépendant du mécanisme de diffusion limitant la densification.

Cette influence de la surface spécifique des poudres sur les profils de densification des corps à cru qu'elles permettent de produire se retrouve donc logiquement sur le comportement des poudres de fluorures de calcium, comme reporté en figure 40 : un corps à cru issu de poudres micrométriques ( $\text{CaF}_2$ , Sigma Aldrich, pureté 99%, Poudre A) de surface spécifique limitée ( $S_{\text{BET}} = 0,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et donc de réactivité faible, présente un seuil d'activation thermique des processus de diffusion, nécessaires au frittage, relativement élevé, ceux-ci ne débutant significativement qu'autour de  $900^\circ\text{C}$  (soit 69% de la température de fusion  $T_f$  en kelvins). Au-delà de cette température, la densification se fait de manière linéaire et lente, attestant de leur faible réactivité. On notera par ailleurs que le processus de densification reste toujours inachevé à  $1350^\circ\text{C}$  en dépit de la proximité du point de fusion du matériau ( $T_f = 1418^\circ\text{C}$ ). Au contraire, le profil de densification d'un corps à cru B composé de particules nanométriques, de surface spécifique notablement plus élevée ( $S_{\text{BET}} = 17,52 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et obtenues par une méthode de synthèse sur laquelle nous reviendrons ultérieurement (partie II.2.2.), diffère radicalement de celui issu de la poudre A, enregistrant une rapide densification sur une gamme de température resserrée, entre  $500$  et  $700^\circ\text{C}$ , soit rapporté en kelvins moins de 57% de la température de fusion du matériau, nettement inférieure à celle nécessaire au frittage de particules micrométriques. Le corps à cru B atteint alors un palier de densification au-delà de  $700^\circ\text{C}$  (qui n'est pas observé dans le cas du corps à cru A) signant la fin des mécanismes de densification productifs.

Ces constatations, à peu près communes à tous les matériaux, poussent généralement à s'orienter vers des poudres les plus fines possibles puisque celles-ci ont l'avantage de permettre, à l'image du comportement observé pour le fluorure de calcium, non seulement une réduction des températures de frittage nécessaires, mais également une amélioration de la cinétique de densification (réduction des délais). En outre, l'obtention de microstructures de taille modérées (typiquement sub-micrométriques), qui conditionnent un accroissement optimal de la résistance (thermo)-mécanique, précédemment discuté au chapitre I, n'est évidemment possible qu'en se basant sur des poudres initiales de taille réduite, généralement de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres.



**Remarque :** Il reste toutefois important de noter que la taille initiale des particules qui composent le corps à cru ne conditionne en revanche pas formellement la densité finale des céramiques qu'elles permettent de synthétiser. Il est donc en pratique tout aussi possible d'atteindre une densification parfaite en partant de poudres micrométriques<sup>[103-105]</sup> qu'en partant de poudres nanométriques<sup>[100-102]</sup> et ce, en modulant les conditions de mise en forme et de frittage : traitement à températures plus élevées et/ou des temps de frittages plus longs, voire dans le cas de frittages assistés par une pression extérieure (qu'on nommera par la suite frittage sous charge), des conditions de pression plus exigeantes.

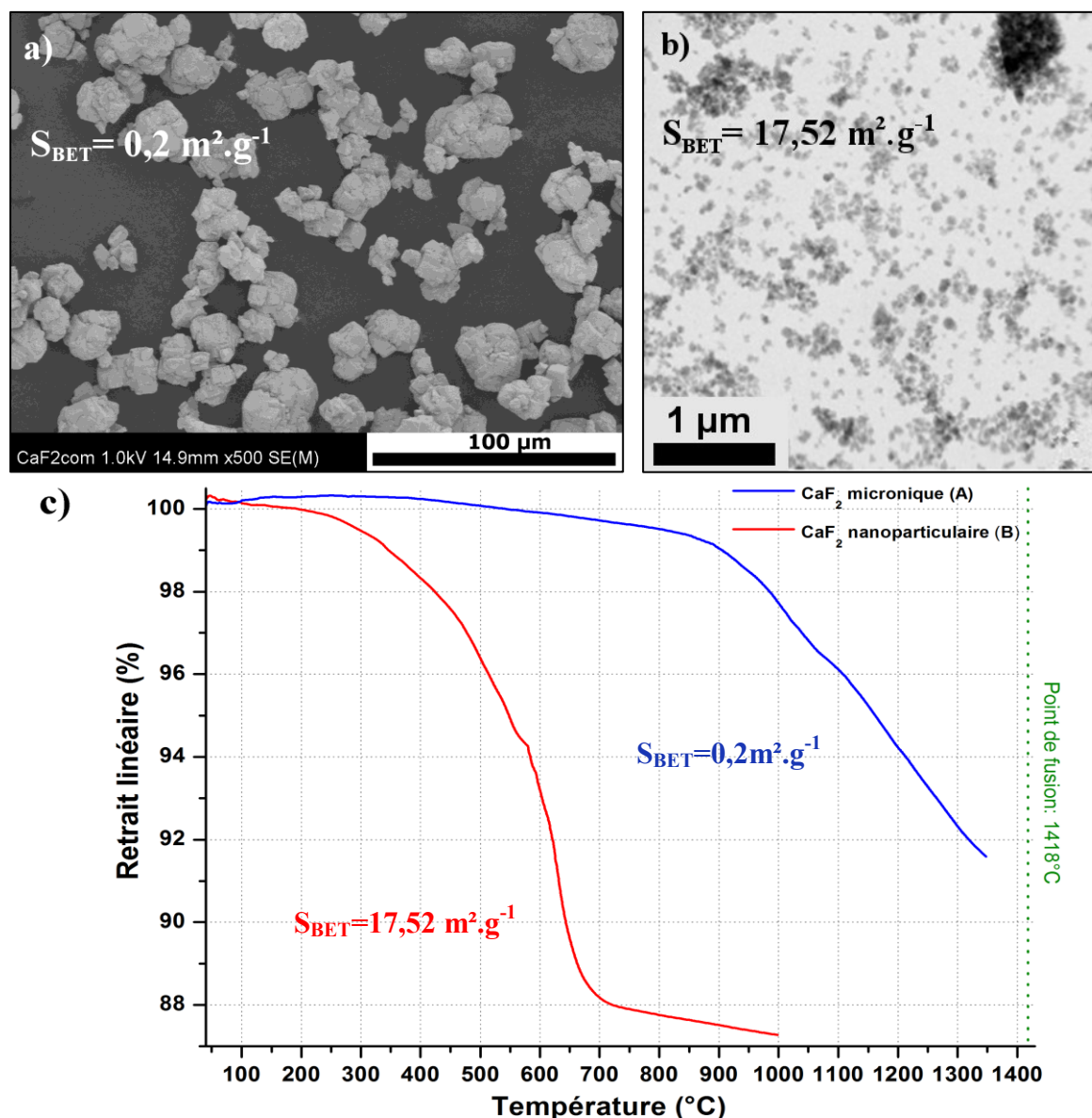


Figure 40 : a) Cliché MEB et surface spécifique mesurée par méthode BET de poudres  $\text{CaF}_2$  micrométriques, b) Cliché MET et surface spécifique mesurée par méthode BET de poudres  $\text{CaF}_2$  nanométrique, c) Comparaison des comportements dilatométriques de corps à cru composés de particules de  $\text{CaF}_2$  nanométriques (en rouge), et micrométrique (en bleu)

Il est alors important de faire une distinction entre cinétique et température optimale de densification d'une part, qui sont en majeure partie conditionnées par la **taille des particules**

**dans la poudre** de départ, et la densité de la céramique finale d'autre part, qui résulte elle en grande partie de la **qualité** des poudres de départ, ainsi que de l'ajustement des paramètres du procédé de frittage (temps/température de frittage, pressions appliquées...etc.).

Ainsi, si les conclusions que l'on peut tirer de l'équation II-1 (mais également de la plupart des observations empiriques) mènent à indiquer un intérêt pratique à la réduction de taille de particules, les effets bénéfiques de celle-ci ont pourtant leurs limites. A l'échelle nanométrique, les propriétés physico-chimiques particulières des poudres et leur réactivité exacerbée tendent à entraîner des phénomènes parasites qui peuvent mener à l'apparition de défauts habituellement absents à des échelles plus élevées : apparition de phases secondaires, d'une réactivité accrue vis-à-vis de l'environnement (eau, air...etc.), mais surtout de phénomènes d'agrégaions d'autant plus difficilement gérables que la taille des poudres est réduite. Ces derniers sont particulièrement dommageables dans la perspective d'applications céramiques, la réactivité des poudres étant impactée par l'agrégaion (~ qui peut globalement être vue comme une stabilisation de surface spontanée)<sup>[106]</sup>. Une agrégaion non-contrôlée des poudres induit inévitablement des effets de frittages différentiels lors du traitement thermiques (c'est-à-dire une réponse au traitement thermique variable au sein même de la céramiques) qui contribuent à l'inhomogénéité de la céramique obtenue au terme du procédé.

Dans la pratique, il n'est donc pas rare que les procédés céramiques se limitent à l'usage de poudres sub-micrométriques, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour éviter la gestion complexe d'une trop grande réactivité des poudres de départ<sup>[104]</sup>. Dans le cas contraire, la forte réactivité des poudres contraint généralement à l'usage d'additifs : agents de dispersions, plastifiants, et/ou des liants, pour en assurer, soit une dispersion optimale<sup>[107]</sup>, soit une agrégaion parfaitement contrôlée<sup>[102,108,109]</sup>. Cette dernière méthode a d'ailleurs aujourd'hui largement trouvé son application dans l'industrie céramique, au travers de procédés dits de granulations, permettant l'agrégaion de particules de faibles tailles sous forme de granulats monodisperses, et malléables, généralement de l'ordre de plusieurs dizaines à centaines de microns, et de morphologies sphériques, dont la gestion industrielle est plus aisée que celle de poudres nanométriques<sup>[104,102]</sup> (cf. Fig.41).

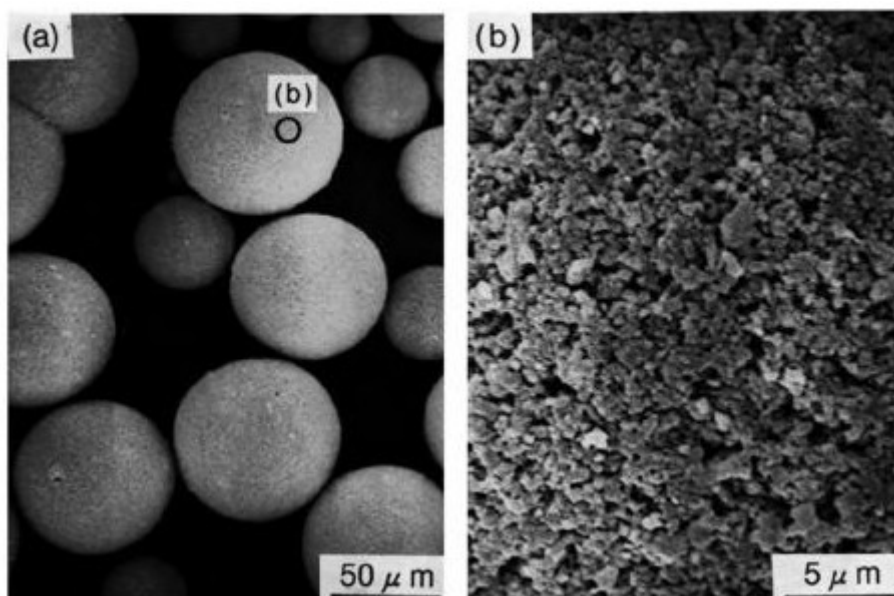


Figure 41 : Granulats monodisperses (~50µm) constitués de poudres de YAG:Nd (1,1% at.) de taille sub-micrométriques obtenus par atomisation (liant utilisé non spécifié)<sup>[109]</sup>

Ces additifs, généralement de nature organique (polymères), ne sont en revanche utiles que lors de la phase de mise en forme et doivent pouvoir être éliminés préalablement à l'étape de densification du corps à cru, durant une phase de traitement thermique sous atmosphère oxydante que l'on nomme communément un déliantage, pour éviter l'inclusion de défauts (porosités, ou inclusions carbonées, selon l'atmosphère de frittage) dans la céramique finale. Leur usage peut alors occasionnellement s'avérer peu commode, restreint voire prohibé, pour des raisons diverses : incompatibilité chimique avec le matériau, possibilité de contamination par des résidus de dégradation du fait des cycles de dégradation généralement complexes des polymères, instabilité chimique du matériau fritté sous traitement thermique en atmosphère oxydante, ou encore températures de frittage incompatibles avec une dégradation complète de l'adjuvant, ...etc.

De manière générale, il est donc d'usage d'adopter un compromis entre la réactivité nécessaire à une densification efficace de la céramique (c'est-à-dire dans des conditions de températures et de temps acceptables et nécessitant le moins de contraintes techniques possible), les phénomènes parasites que celle-ci est susceptible d'entraîner (essentiellement agrégation et altérations chimiques), et les possibilités techniques ( $\approx$  procédé) et chimiques ( $\approx$  adjuvants) tolérées par le matériau pour juguler ces derniers.

Dans l'optique de la production de céramiques transparentes, plusieurs approches sont envisageables dont certaines ont déjà fait preuves de leur viabilité, essentiellement dans le domaine des céramiques  $\text{YAG:Nd}$  : Citons pour exemples l'usage de poudres sub-micrométriques monodisperses obtenues par réaction solide préalable<sup>[110]</sup>, ou de mélange de poudres précurseurs micrométriques suivi d'un frittage réactif<sup>[104]</sup>, ou encore de poudres nanométriques de haute réactivité, traitées pour limiter les phénomènes d'agrégation<sup>[100]</sup>. Ces approches, si elles ont toutes démontré leur efficacité pour le YAG, ne sont pour autant pas simplement transposables à tout autre matériau, à plus forte raison fluoré, dont les propriétés chimiques se démarquent significativement de celles des oxydes.

Dans les pages qui suivent, il va donc s'agir d'établir et détailler une stratégie cohérente non seulement avec les objectifs de la densification et de la transparence d'une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ , mais en tenant également compte de la nature et des propriétés physico-chimiques spécifiques des poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}^{3+}$ , ainsi évidemment que des possibilités pratiques de production.

### II.1.1. Vers une poudre monodisperse, ou une polydispersité contrôlée ?

La compaction des poudres initiales constitue la première étape de densification d'une céramique et conditionne le retrait ( $\approx$  changement d'échelle) qui sera subi par le corps à cru lors du frittage. Plus élevée est la densité de départ du cru, moins la densification repose sur le traitement thermique, qui constitue l'étape la plus périlleuse de la synthèse d'une céramique, puisque responsable du grossissement des grains (qui limite dans le même temps les caractéristiques mécaniques) et de la potentielle inclusion de porosités intra-granulaires irréversibles. Il est donc intéressant de se pencher au préalable sur une optimisation de la densité du corps à cru, accessible aux compactions des poudres de base.

Celle-ci se joue en majeure partie, sinon sur la méthode de compaction, surtout sur la distribution granulométrique, et sur la morphologie des particules des poudres de départ. La plupart des méthodes de compaction des poudres en corps à cru excluant toute orientation préalable des particules, il est dans la mesure du possible préférable d'opter pour des poudres initiales constituées de particules de **morphologie sphérique**, les morphologies anisotropes menant, en l'absence de texturation, à des densités de corps à cru faibles, des inhomogénéités

de densité dans le corps à cru, voire à des anisotropie du retrait lors du frittage<sup>[109,111]</sup>. Nous considérerons donc par la suite le cas de particules sphériques et non agrégées.

Dans ce cas idéal, l'optimisation de la densité accessible lors de la formation du corps à cru peut alors poser la question de l'intérêt d'une polydispersité en taille des particules initiales. En effet, l'empilement de sphères dures de diamètres homogènes ne permet, au mieux, que d'accéder à des densités relatives de l'ordre de 74 % de la densité théorique du matériau (empilements de type cubique à faces centrées ou hexagonal compact) tandis qu'une approche multimodale en autorisant des modes d'empilement plus complexes<sup>[112,113]</sup> permet, en théorie, d'accéder à des densités de crus nettement plus élevées, si tant est que le rapport de diamètre entre chaque mode soit bien choisi et parfaitement contrôlé. Il est par exemple théoriquement possible d'atteindre des densités relatives de l'ordre de 80% pour une distribution bimodale optimisée, cf. Fig. 42.

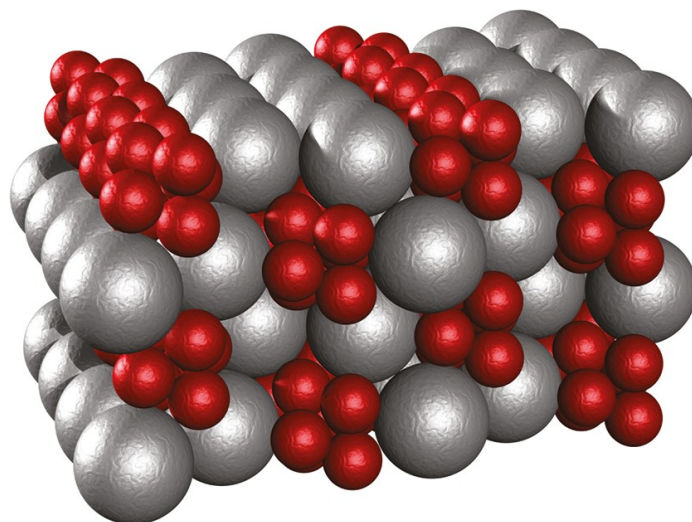


Figure 42 : Exemple d'une compaction de sphères de répartition de taille bimodale, présentant une densité générale supérieure à une compaction de sphères homogènes. (Rapport de taille : 0,5147 ; densité : 76%) [113]

Néanmoins la gestion de poudres multimodales peut s'avérer techniquement problématique, voire hasardeuse. Tirer parti d'un mélange bimodal suppose en premier lieu de disposer des méthodes de production permettant l'obtention de particules aux différentes tailles souhaitées, sans qu'aucun de ces modes de production n'aboutisse à des particules de dopage ou de composition disparates. D'autre part, une distribution multimodale n'est efficace que dans le cas où les modes sont distribués de manière homogène dans le cru, ce qui requière donc un fastidieux mélange des poudres initiales, souvent en milieu liquide, et en présence de dispersants pour assurer l'absence d'agréats.

De par ces contraintes, l'usage de distributions multimodales est souvent réservé à des poudres micrométriques ( $< 1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), dont le "manque de réactivité" relatif oblige à une parfaite optimisation des conditions pré-frittage (c'est-à-dire une optimisation parfaite de la densité du cru).

Pour s'épargner une gestion complexe de poudres multimodales qui peut de plus s'avérer à double tranchant, une multimodalité non-contrôlée pouvant aussi bien aboutir à une réduction des densités de cru, il est parfois plus indiqué de sacrifier un potentiel gain en densité du corps à cru au profit d'une meilleure réactivité : Ainsi, l'usage de distribution multimodales au niveau nanométrique est beaucoup plus rare (ce qui s'explique également par la plus grande complexité de l'obtention de particules de taille et agrégation parfaitement

contrôlées à ces échelles). Dans le cadre de ce projet, sur la base et dans la continuité des travaux réalisés par P. Aubry<sup>[114]</sup>, c'est une approche privilégiant l'optimisation de la réactivité des poudres de base a été suivie. Il ressort par ailleurs des études menées par P. Aubry sur diverses voies de synthèse, que la production de nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  monodisperses, et au dopage homogène est relativement aisée par des méthodes de chimie douce (coprécipitation, micelles inverses, hydrothermales...etc.). A l'inverse, peu de méthodes permettent actuellement l'obtention de particules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  de taille micrométriques ou de l'ordre de la centaine de nanomètres et les caractéristiques des poudres qui en sont issues sont généralement peu satisfaisantes : dopages inhomogènes, monodispersités discutables, résidus de réactifs (cf. mécanosynthèse<sup>[114,115]</sup>). La possibilité de l'usage de poudres à répartition multimodale, avec pour objectif une optimisation des densités du cru est dès lors difficilement envisageable pour des céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ .

**Remarque :**

On notera que les phases ultérieures du procédé céramique, et en particulier les procédés de compaction (formation du cru) envisagés, peuvent elles-aussi influencer ou poser des contraintes sur les tailles de particules initiales nécessaires, ou tout au moins préférables. De manière générale, dans la littérature, les méthodes de mise en forme à sec reposent plus souvent sur des nano-poudres que les méthodes de mise en forme humide. Ces dernières contraignant généralement à l'utilisation de dispersions fortement chargées en solide, la réduction de taille des particules entraîne logiquement l'augmentation du volume de solvant nécessaire au mouillage de leur surface, tendant à réduire drastiquement le rapport de volume  $R = \frac{V_{\text{matériau}}}{V_{\text{solvant}}}$  permettant d'obtenir des suspensions à viscosités compatibles avec un coulage. Ce type de mise en forme requiert donc généralement un compromis sur le couple taille de particule/rapport de volumes accessibles (= viscosités accessibles). Dans le cas de céramiques fluorées, et plus spécifiquement ici, du fluorure de calcium, pour des raisons sur lesquelles nous reviendrons en détail ultérieurement, les méthodes de mise en forme se cantonnent usuellement à des pressages à sec, peu d'équipes s'étant risquées aux voies humides (à l'exception notable de l'entreprise Nikon, sur des céramiques  $\text{CaF}_2$  non-dopées, reporté par P. Aubry<sup>[114]</sup>). Dans ces conditions, l'orientation vers une poudre nanométrique se justifie alors pour compenser, par une meilleure réactivité des poudres initiales, les déficiences d'un mode de compaction par pressage à sec généralement moins efficace que les méthodes humides.

### II.1.2. Contrôle de l'agrégation

Si la réduction de taille de particules joue un rôle primordial dans le processus de frittage, en permettant un net accroissement du rapport surface/volume, la réactivité qu'elle engendre peut aussi avoir des conséquences inopportunes. En particulier, les nanoparticules tendent généralement à réduire leurs énergies de surface par aggrégation. Deux types d'aggrégats seront alors à distinguer :

Les agrégats dits mous, qui sont des édifices maintenus par les seules interactions faibles (Forces de van der Waals) et les agrégats durs dont la cohésion provient de la formation de liaisons covalentes (ou ionique selon les matériaux) entre les atomes de surface des particules primaires. La formation d'aggrégats de faible cohésion reste assez peu dommageable, les liaisons inter-particulaires étant assez lâches pour permettre leur



déformation par l'action de forces minimales, telles que celles engagées lors de la compaction. L'impact de ces agrégats sur la qualité finale du corps à cru reste donc assez limité.

Les agrégats durs peuvent en revanche être plus problématiques, pour peu qu'ils ne soient pas denses et de morphologie et taille contrôlées. Les énergies nécessaires à la rupture des liaisons covalentes par lesquelles ces agrégats sont maintenus ne permettent classiquement pas leur destruction à l'occasion de la compaction. Ils conservent donc leurs formes souvent irrégulières, et leur densité jusque dans le corps à cru, dans lequel ils se traduisent par des défauts ponctuels d'organisation ou de compaction (zones de faibles compacités, cavités anormalement larges...). Ces défauts ne sont que difficilement résorbables par le seul traitement thermique et subsistent généralement jusque dans la céramique frittée<sup>[140]</sup> (Fig. 43), contribuant à son inhomogénéité et à celle de ses caractéristiques, optiques comme mécaniques.

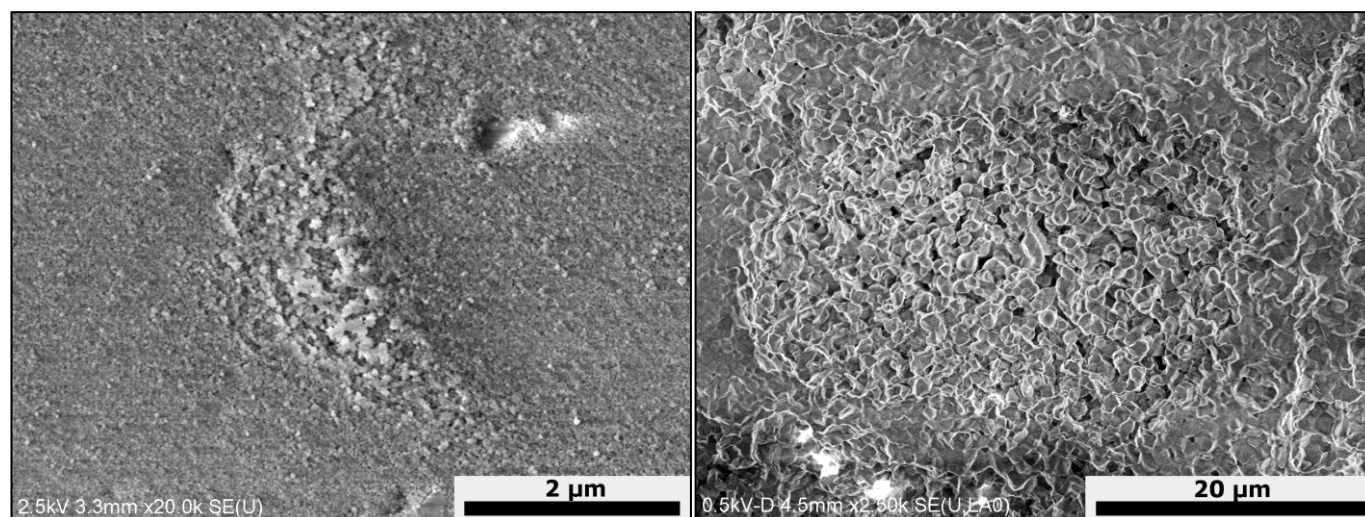


Figure 43 : Défauts de densification inhérents à l'agrégation des poudres primaires dans une céramique de  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ . Les zones concernées présentent une porosité importante, sur plusieurs microns, et une microstructure proche de celles typiquement observées en première étape de frittage : de petites particules jointes par des ponts de matière, témoignant d'une densité initiale faible.

Si les agrégats mous se forment de manière spontanée, les agrégats durs résultent eux généralement de la "consolidation" d'agrégats mous, sous l'effet d'un apport énergétique extérieur, qu'il provienne de chocs cinétiques entre les particules dans un milieu liquide (résultant des mouvements Brownien, généralement dans le milieu de synthèse), ou plus simplement de l'action de la température ambiante ou de traitements thermiques ultérieurs (séchages, recuits...etc.), qui permettent l'établissement des liaisons covalentes leur conférant une force de cohésion élevée.

L'apparition des agrégats durs est donc étroitement liée au mode de synthèse, au traitement préalable des poudres, voire à leur mode de stockage. Pour éviter les désagréments qu'ils sont susceptibles d'entraîner, nous devons donc apporter une attention particulière à ne pas réunir de conditions susceptibles de permettre leur formation ou à trouver les moyens de les éliminer a posteriori (par broyage par exemple).

### II.1.3. Etat de surface des particules et impératifs de pureté

En dernier lieu, il est important que l'état de surface initial des particules n'interfère pas avec le processus de frittage au travers de phénomènes parasites, tels que des dégazages



conjointes aux processus de densification, ou des pollutions provenant de la dégradation d'espèces adsorbées en surface des particules primaires.

En effet, le dégazage des espèces adsorbées en surface des particules primaires, s'il est corrélé à la densification, est propice à la formation de porosités à fortes pressions internes, qui enrayent les mécanismes de densification : à mesure que la densification progresse, la diminution du volume poreux tend rapidement à mener à l'apparition d'un réseau fermé de porosités, puis à des pores isolés, n'ayant pas d'accès à l'atmosphère extérieure. Dans le cas où les pores viennent à piéger des gaz (ce qui est systématiquement le cas lors de frittages sous atmosphère, et aggravé dans le cas de dégazages conjoints à la densification), ces derniers exercent alors une pression qui s'oppose à la résorption des porosités par les mécanismes de diffusions classiques. La réduction en taille des pores ne peut alors se poursuivre que jusqu'à l'égalisation des forces motrices de la densification et de celles exercées par les gaz piégés (Fig. 44).

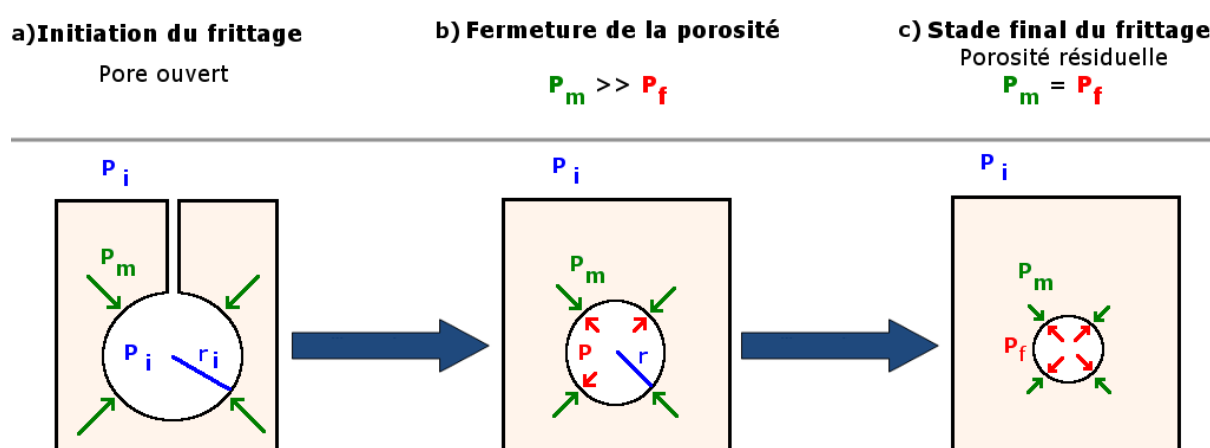


Figure 44 : Evolution schématique d'un pore au cours d'un frittage sous atmosphère (ou en cas de dégazages). a) Stade initial du frittage : réseau de porosités ouvertes, la rétraction des pores est pilotée uniquement par les forces motrices de la densification, b) Porosités isolées : augmentation de la pression interne, avec la diminution du volume poreux, c) Egalisation des pressions motrices et de la pression interne : porosité irréductible.

Ce phénomène a en particulier été étudié par S. J. Kang et K. J. Yoon avec l'hypothèse de gaz parfaits, lors de frittages à pression atmosphérique<sup>[116]</sup> ou sous charge<sup>[117]</sup>. Ces derniers ont montré qu'il avait pour effet une réduction de la densité relative finale accessible par frittage, d'autant plus marquée que les tailles de pores initiales sont importantes. L'impact de ce phénomène devrait donc, en toute logique, rester relativement marginal dans le cas de porosités initiales de tailles sub-micrométriques telles que celles obtenues par compaction de nano-poudres<sup>[116]</sup> (pour une compaction idéale tout au moins ! Les défauts de compaction dus aux agrégats, qui sont généralement plus étendus ( $>\mu\text{m}$ ), répondant à un comportement analogue à celui des porosités lors du frittage, leur impact est en revanche potentiellement non négligeable).

Pour autant, nous avons vu, au cours du chapitre I, que la porosité, même en faible proportion, dans une céramique optique pouvait se révéler dommageable pour ses propriétés (une proportion de porosité supérieure à 150 ppm en volume suffisant à altérer les capacités d'émission laser), ce facteur, même s'il n'impacte que faiblement les densités finales, peut donc faire la différence entre une céramique translucide et transparente, et sérieusement dégrader les propriétés optiques obtenues, comme nous serons en mesure de le constater ultérieurement. Pour éviter d'exacerber ce phénomène, il serait donc idéal de disposer de poudres initiales soit préalablement dégazées, soit présentant des températures de désorption totalement distinctes de celles nécessaires à l'initiation du processus de frittage.

D'autre part, le procédé d'obtention des poudres devra garantir leur isolement de toute source d'impuretés ayant pour origine l'environnement de travail, tout particulièrement les sources de pollution carbonées (poussières, vapeurs de gaz à base de carbone : éthanol, acétone...etc.) qui tendent à compromettre toute possibilité de traitements thermiques sous vide ultérieur. En effet, il a été fréquemment observé que les poudres de  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  traitées en solvants organiques, conservées en milieux non filtrés (poussières), ou encore laissées à proximité de solvants organiques durant la phase de séchage, présentaient des traces de pollution par le carbone au terme des phases de recuits sous vides subséquents, et ce y compris à basse températures ( $< 400\text{ }^\circ\text{C}$ ). Les poudres en résultant tendent alors à présenter une coloration brunâtre, qui disparaît lors de recuit sous air à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (par oxydation du carbone par l'oxygène). Elles sont en revanche impropres à l'utilisation dans le cadre d'un frittage (quelle que soit l'atmosphère de frittage : vide ou air), car menant à des céramiques largement polluées, et donc inutilisables pour des applications optiques (cf. Fig 45).

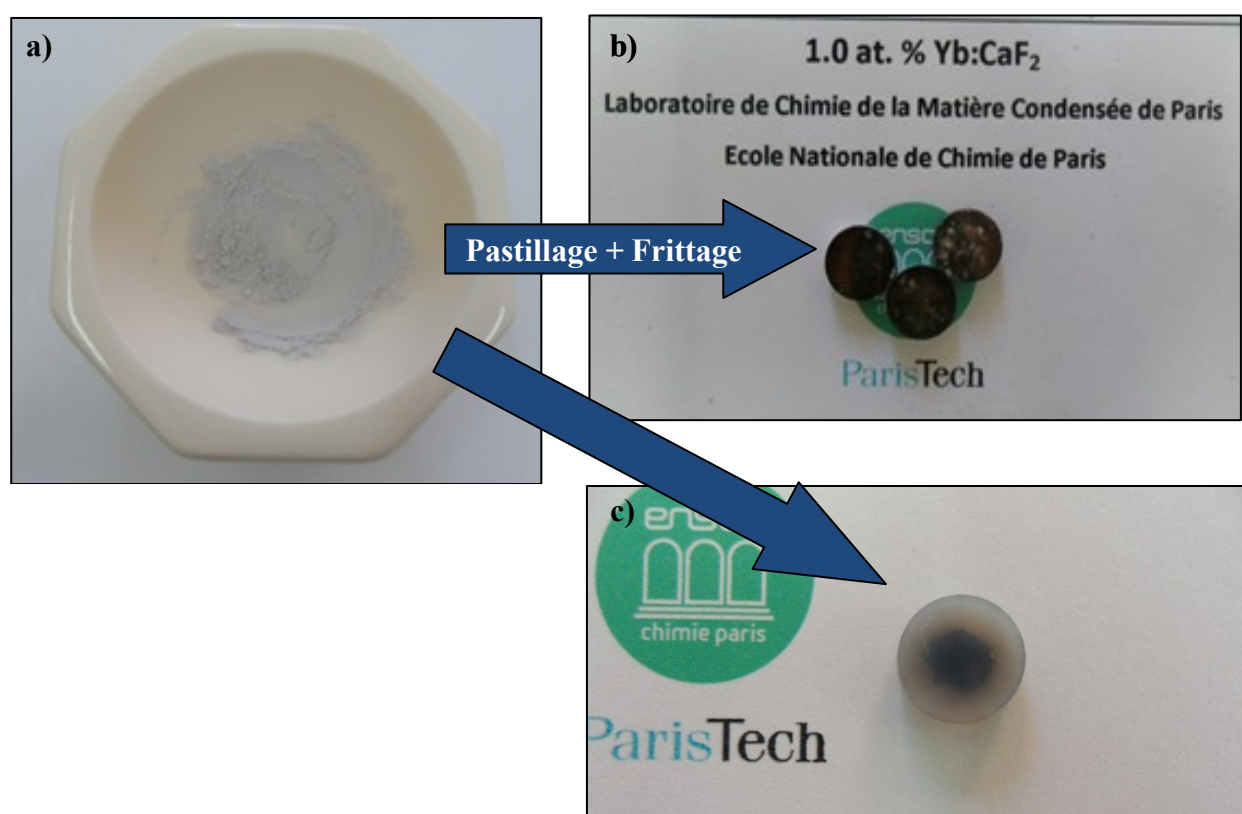


Figure 45 : a) Aspect brunâtre typique de poudres de  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (1% at.) polluées par des résidus carbonés, suite à un recuit sous vide ( $350\text{ }^\circ\text{C}$ , 4h), b) Céramiques issues du frittage sous vide des poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (1% at.) polluées, c) Céramiques issues du frittage sous air de poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) contenant 0,1%wt de polyéthylène glycol

Ce problème, s'il peut paraître anecdotique dans le cas de céramiques optiques oxydes, dont les poudres de bases peuvent aisément être débarrassées de ce types d'impuretés par des recuits intermédiaires sous atmosphère oxydante, et ce sans affecter la nature chimique de la poudre, est pourtant d'une gestion plus complexe dans celui du fluorure de calcium dopé.

En se référant aux travaux antérieurs<sup>[114,118]</sup> et la littérature, on constate rapidement que la plupart des procédés céramiques appliqués au fluorure de calcium<sup>[101,105,118]</sup> (dopé ou non), et à ses isotopes<sup>[119]</sup>, excluent tout traitement thermique sous air (qu'il soit question d'un recuit préalable ou du frittage en lui-même), laissant peu de moyens d'éliminer les pollutions de ce type. Ce choix quasi-unanime, qui reste toutefois discutable (et sera discuté ultérieurement),

trouve son explication dans la propension de certains fluorures à subir un phénomène de pyrohydrolyse de surface plus ou moins marqué (phénomène auquel le fluorure de calcium ne fait pas exception <sup>[120]</sup>). Ce phénomène, déjà bien connu dans le domaine de la croissance de monocristaux de  $\text{CaF}_2$ , <sup>[121-123]</sup> et plus généralement dans celui de la chimie des matériaux fluorés (avec pour exemple l'oxydation spontanée à l'air de certains fluorures de terres-rares en oxyfluorure <sup>[121,124]</sup> :  $\text{LaOF}$ ,  $\text{YbOF}$ ,  $\text{ErOF}$  ...etc. stables), entraîne une oxydation des surfaces libres de  $\text{CaF}_2$  en présence de vapeurs d'eau, et sous l'effet de "hautes températures", suivant la réaction suivante :



Ces phases de calcium oxydées sont alors persistantes jusque dans la céramique finale, où elles se concentrent souvent au niveau des joints de grains <sup>[118]</sup>, et sont supposées responsables de pertes optiques conséquentes du fait de l'écart notable d'indice optique entre les deux phases ( $n_{\text{CaF}_2}=1,434$  et  $n_{\text{CaO}}=1,871$ ). A. Lybérís, dans le cadre de sa thèse, avait estimé ces pertes comme les secondes sources de diffusions prépondérantes, derrière les porosités résiduelles et loin devant celles engendrées par la ségrégation de l'ion dopant aux joints de grains.

Pourtant, plusieurs arguments peuvent être opposés à l'idée d'un impact aussi marqué de l'oxydation partielle des particules primaires sur les propriétés optiques finale des céramiques, en particulier une répartition très ponctuelle des phases oxydées dans les céramiques finales. Par ailleurs, jusqu'à ce jour aucune étude menée sur des céramiques  $\text{CaF}_2$  ne s'est réellement proposé d'étayer l'impact négatif d'un potentiel frittage sous air (atmosphérique, donc humide) sur les propriétés optiques, et la qualité (ou plus exactement la pureté chimique, les deux étant ici liés) des céramiques obtenues. L'impact de ces altérations chimiques sur les propriétés optiques des céramiques reste donc largement présupposé, et leur répartition et ampleur exacte reste mal connue.

Toutefois, pour ne pas exclure la réelle nécessité de traitements thermiques exclusivement sous vide (dans la continuité des travaux précédents <sup>[114,118]</sup>), nous nous sommes efforcés d'opter pour une méthode de synthèse permettant l'obtention de nanoparticules, tout en limitant les apports en espèces carbonées, susceptibles d'engendrer les problèmes de pollution évoqués plus haut.

#### II.1.4. Résumé des caractéristiques attendues des poudres $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ , précurseurs à l'obtention de céramiques transparentes

Les caractéristiques idéalement requises des poudres de bases, pour une application dans un domaine exigeant tel que les céramiques transparentes  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ , sont donc nombreuses, et la capacité (ou non !) à les réunir va, comme dans tout domaine des céramiques, immanquablement avoir une influence forte sur les résultats obtenus à l'issue du frittage. Néanmoins, si une stratégie et des **conditions idéales** sont relativement aisées à dresser, il convient également de les confronter aux possibilités techniques de synthèses chimiques, à la lumière desquelles l'ensemble de ces paramètres ne seront potentiellement pas tous parfaitement conciliables.

Caractéristiques recherchées	Avantages	Inconvénients / défis présentés
<b>Morphologie sphérique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Particules à caractéristiques isotropes</li> <li>✓ Pas d'orientation préalable à la formation du corps à cru</li> <li>✓ Retrait isotrope du cru au frittage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Aucun</li> </ul>
<b>Dimensions nanométriques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Réactivité exacerbée : Températures et temps de frittages réduits</li> <li>✓ Condition indispensable à l'obtention de microstructures fines (&lt;1µm)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Marges de manœuvre faibles en termes de gamme de températures pour d'éventuels traitements thermiques intermédiaires</li> <li>✗ Forte tendance à l'agrégation spontanée</li> </ul>
<b>Poudres faiblement agrégées</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Limite les défauts de compaction</li> <li>✓ Homogénéité du corps à cru accrue</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Peu de leviers de contrôle en l'absence de dispersants</li> <li>✗ Difficultés de concilier l'échelle nanométrique et absence d'agrégats</li> </ul>
<b>Poudres fortement monodisperses</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Gestion aisée : Epargne les phases de mélanges inhérentes à l'usage de poudres polydisperses</li> <li>• Monodispersité parfaite du mode ↔ Optimisation des densités de cru</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Densité théorique des compactions résultantes plus faibles que pour des mélanges polydisperses</li> </ul>
<b>Procédé permettant une pureté chimique élevée</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absence de pollution</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Peu de données quant aux tolérances chimiques du matériau CaF<sub>2</sub> à l'échelle nanométrique :</li> <li>• Quelle sensibilité réelle à l'oxydation ?</li> <li>• Origine de cette oxydation (synthèse en milieu humide dommageable ? frittage sous air seul responsable ?)</li> <li>• Tolérance et combinaison avec des dispersants organiques / et des phases de déliantages sous air ?</li> </ul>

Tableau 8 : Récapitulatif des propriétés souhaitées pour les poudres de base

## II.2. Méthode d'élaboration de nano-poudres de $\text{CaF}_2\text{:Yb}$

### II.2.1. Sélection d'une méthode de synthèse

Afin d'obtenir des poudres de  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ , plusieurs voies sont initialement envisageables : synthèse par voie solide, par voies liquides ou encore par voie sol-gel. Pourtant, pour répondre au maximum des prérequis listés plus haut, la voie liquide nous apparaît comme la plus prometteuse :

La synthèse par réaction solide de  $\text{CaF}_2$  dopé par l'ytterbium est rendue complexe par la stabilité limitée du fluorure d'ytterbium vis à vis de la pyrohydrolyse. La réaction nécessite par ailleurs l'action de températures élevées ( $>1200\text{ }^\circ\text{C}$ ), incompatibles avec l'obtention de particules nanométriques sans broyages ultérieurs. Cette méthode a donc rapidement été exclue car ne répondant pas à la majorité des critères souhaités. Une seconde méthode de synthèse par voie solide a été reportée dans le cadre de la thèse de P. Aubry, comme permettant d'obtenir des particules de taille nanométriques par mécanosynthèse, sans nécessiter de traitements thermiques<sup>[114]</sup>. Néanmoins, les caractéristiques des poudres obtenues par cette voie restent peu satisfaisantes : large dispersion en taille des particules, réaction imparfaite (résidus de réactifs dans les poudres), dopages inhomogènes, contaminations par les billes en zircons utilisées lors de la synthèse...etc. Cette voie a donc été également écartée.

Les méthodes sol-gel, qui quant à elles seraient a priori en mesure de répondre en partie aux prérequis (tailles nanométriques accessibles, possibilité de contrôle des morphologies, ...etc.) sont également écartées, en raison de la nature des réactifs utilisés : des trifluoroacétates ou des alcoxydes, dont l'hydrolyse, nécessaire au déroulement de la synthèse laisse souvent des traces de groupements organiques dans les poudres synthétisées, qui doivent être dégradés par un recuit oxydant a posteriori ou dégazés.

Nous privilégierions donc des méthodes de synthèse par voie liquide, les seules permettant l'obtention de nanoparticules de tailles relativement homogènes. Des études relativement exhaustives ont été menées par P. Aubry, principalement sur deux méthodes : la coprécipitation en milieu exclusivement aqueux, et par voie de micelles inverses (émulsion aqueuse dans un solvant majoritaire organique). Ces études ont clairement démontré la supériorité de la méthode par micelles inverses en termes de taille et de monodispersité des nanoparticules obtenues. Néanmoins, cette méthode de synthèse souffre de nombreux inconvénients, à commencer, à nouveau, par l'usage, ici prépondérant, de solvant et autres tensioactifs organiques inévitablement retrouvés à l'état de traces dans les poudres obtenues (problème analogue aux méthodes sol-gel). Un second désagrément à prendre en compte réside dans les rendements très limités inhérents à cette méthode de synthèse (une synthèse efficace passant nécessairement par l'usage d'émulsions très diluées, de sorte à limiter le murissement des gouttelettes aqueuses qui "délimitent" le volume maximal des particules synthétisées). Cette méthode est donc également exclue, la différence en terme de taille de particules vis-à-vis d'une méthode de coprécipitation classique (en moyenne  $\sim 26\text{ nm}$  pour une synthèse par coprécipitation, contre  $\sim 18\text{ nm}$  pour une synthèse par micelle inverse), ne justifiant pas la mise en place d'un système de synthèse aussi complexe, restrictif et potentiellement polluant pour les poudres produites.

La méthode de synthèse, par coprécipitation, retenue dans le cadre de ce travail s'appuiera donc largement sur les travaux précédemment effectués par P. Aubry.

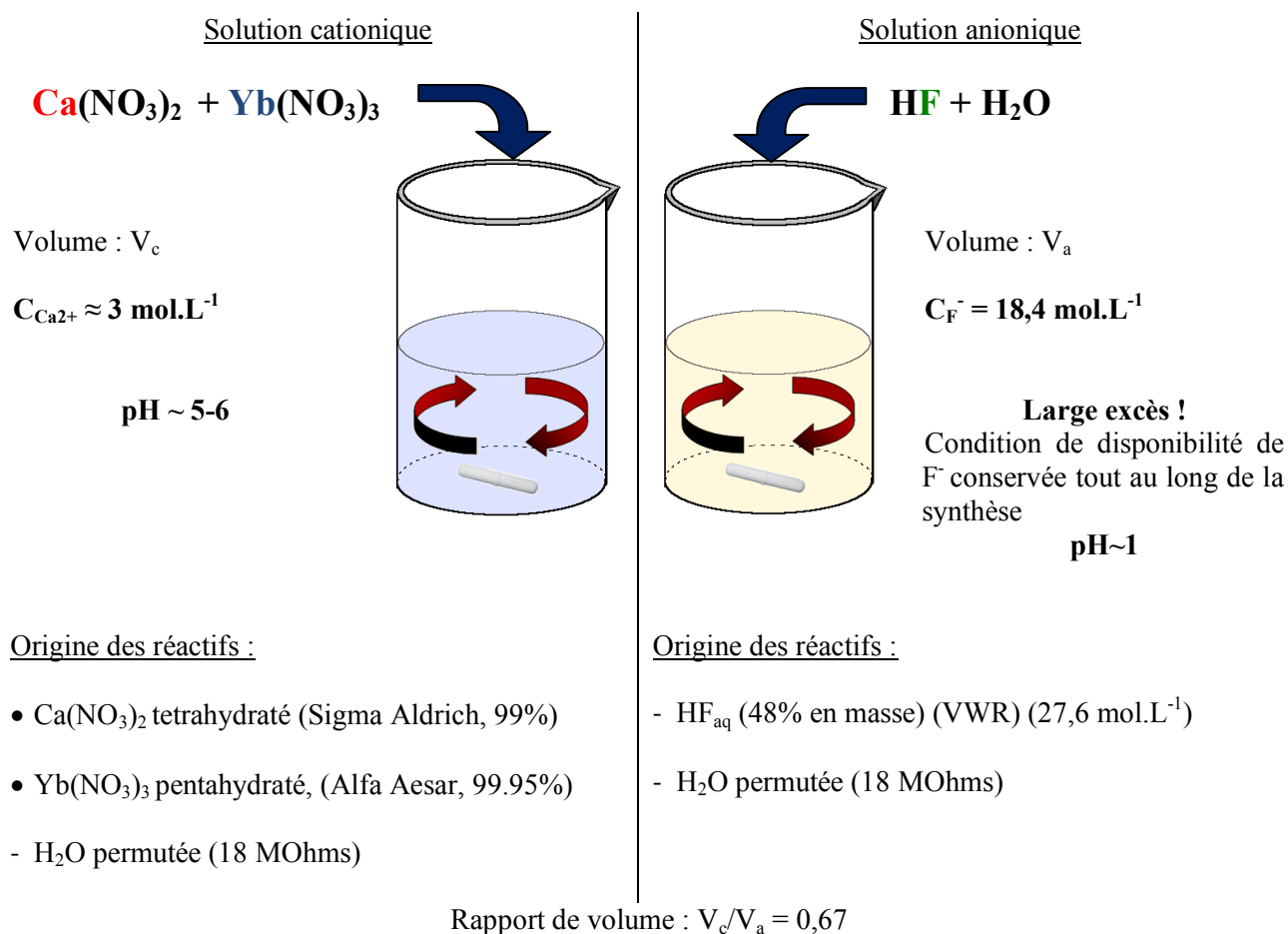
**Remarque :**

A noter que d'autres voies de synthèse ont tout de même été explorées, en parallèle pour les besoins d'une procédure de dépôt de brevet sur l'ensemble du procédé. En particulier des méthodes de synthèse en milieu liquide telles que des synthèses par micelles inverses, suivant un procédé analogue à celui décrit par P. Aubry<sup>[114,115]</sup>, ou hydrothermales ont été étudiées. Ces dernières, à procédé de compaction et de frittage équivalents, ont toutes menées à des résultats mitigés comparées aux poudres issues d'une synthèse par coprécipitation (soit par pollution des poudres par le milieu de réaction dans le cas des synthèses en micelles inverses, soit par manque de réactivité des poudres et des densités des céramiques frittées trop limitées dans le cas des poudres issues de synthèses hydrothermales).

## II.2.2. Protocole de synthèse usuel

### - Préparation des réactifs :

Une solution contenant les cations nécessaires à la réaction est préparée par dissolution, à température ambiante, de sels de nitrates de calcium tétrahydratés, et de nitrates d'ytterbium pentahydratés, dans les proportions molaires désirées, et dans un volume d'eau permutée ( $\rho = 18,2 \text{ MOhms}$ ) déterminé. En parallèle, une solution de acide fluorhydrique concentrée ( $\text{C}_{\text{F}^-} = 18,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ), est préparée, à partir d'acide fluorhydrique commercial (48%w) et d'eau permutée ( $\rho = 18,2 \text{ MOhms}$ ). Cette solution servira de milieu fluorant réactionnel.

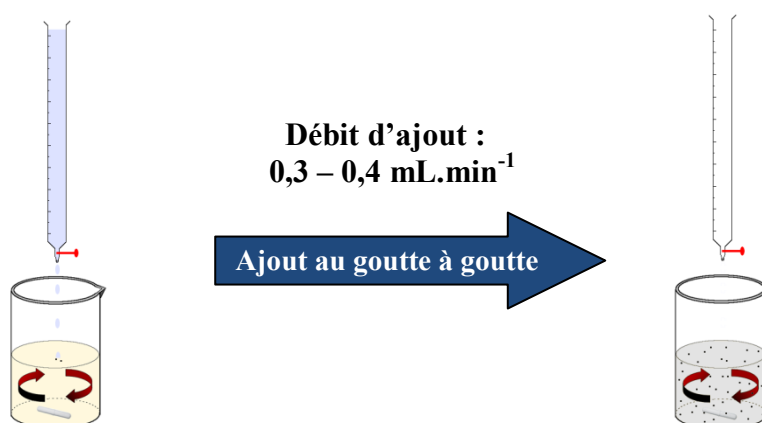
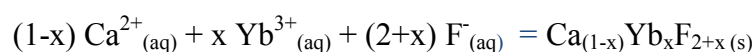




• **Réaction de coprécipitation :**

Après dissolution complète des sels de nitrates, la solution cationique est prélevée, puis filtrée au travers d'un filtre en cellulose (porosité  $0,45\ \mu\text{m}$ ) pour éviter l'introduction de polluants (poussières ou sels insolubles) éventuellement présents dans les réactifs de départ, et enfin, introduite dans une burette en verre borosilicaté. De sorte à optimiser l'homogénéité en taille des nanoparticules obtenues, la solution cationique est alors lentement ajoutée à la solution anionique (addition au goutte à goutte au rythme de  $0,3$  à  $0,4\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), laissée sous agitation, et à température ambiante.

La réaction de coprécipitation suit alors le schéma de réaction suivant, avec la formation d'acide nitrique comme sous-produit :



Pour s'assurer d'une homogénéité optimale des nanoparticules produites, et en plus d'un ajout lent, la concentration en fluorure d'hydrogène dans la solution anionique est volontairement choisie en fort excès, de sorte que les conditions de disponibilité des ions  $\text{F}^-$ , et le pH du milieu réactionnel soient peu affectés au cours de la synthèse. De cette manière, en tout moment de la coprécipitation, le milieu réactionnel est fortement concentré en ions  $\text{F}^-$ , et de manière négligeable en ions  $\text{Ca}^{2+}$  ces derniers réagissant immédiatement lors de l'ajout.

- **Purification des poudres synthétisées :**

Au terme de la précipitation, le mélange est transféré dans des tubes de centrifugation (Nalgène® Oak Ridge, Téflon), puis centrifugé durant 20 minutes à  $13000\ \text{trs}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $4\ ^\circ\text{C}$ . Les nanoparticules sédimentant durant le processus, le surnageant, contenant l'eau, et les résidus de réaction solubles ( $\text{HF}$  non réagi, et  $(\text{H}^+, \text{NO}_3^-)$ ), peuvent alors aisément être éliminés. A ce stade, les nanoparticules se présentent comme une sorte de "gel", humide, apparaissant vaguement translucide, en raison de l'indice optique de l'eau, relativement "proche" de celui des nanoparticules ( $n_{\text{CaF}_2} = 1,43$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,33$ ) (Fig. 46a)

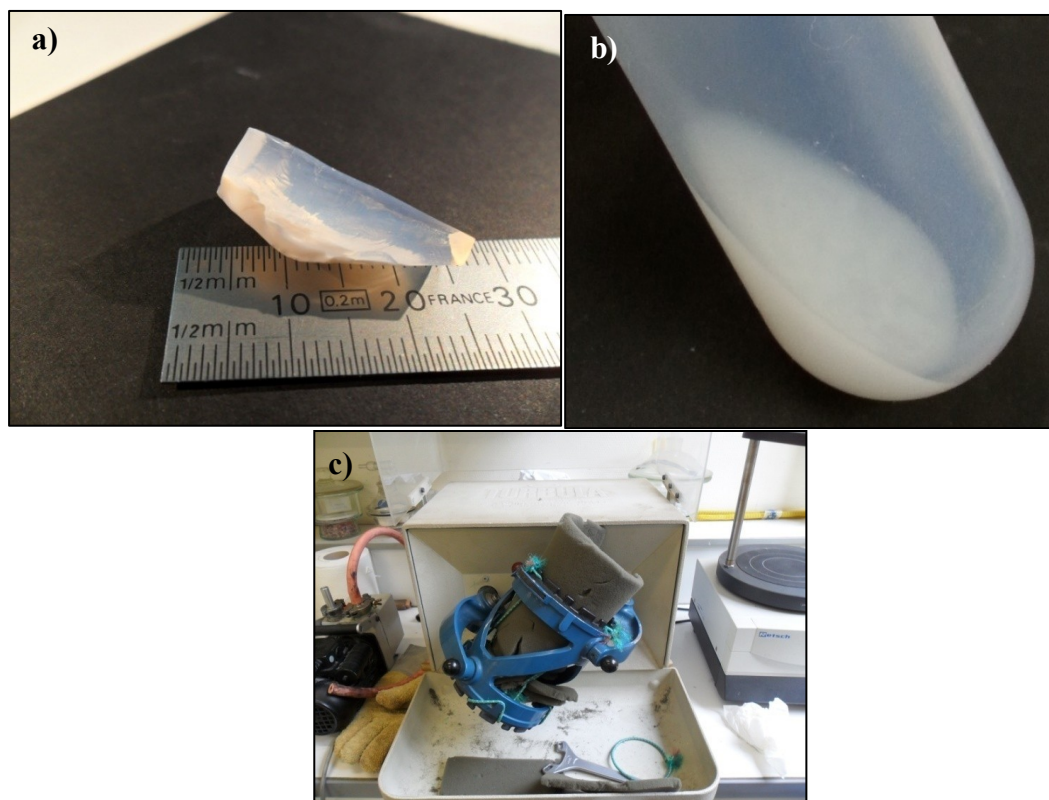


Figure 46 : a) Gel obtenu au terme de la centrifugation (partiellement séché, puis décollé du tube, exceptionnellement à l'occasion de la photographie, ici au 4<sup>ème</sup> lavage), b) Gel en condition de synthèse avant re-dispersion, c) Mélangeur utilisé lors de la re-dispersion

Cette constatation indique néanmoins que le gel contient toujours une part non négligeable du milieu de réaction et il est en effet possible de constater une perte allant jusqu'à 60% de la masse totale du gel après un séchage à 100 °C durant 24h.

Pour assurer une élimination des nitrates et du HF résiduels aussi complète que possible, le gel est lavé avec 20 mL d'eau permutée (pH~5-6) à l'aide d'un turbula (Fig. 46b et 46c), jusqu'à sa complète re-dispersion, à nouveau centrifugé durant 30 minutes à 13000  $\text{trs.min}^{-1}$ , puis le surnageant éliminé. Le cycle de lavage est alors répété de 3 à 5 fois.

#### **Remarque :**

Au fil des lavages, l'aspect du gel après l'étape de centrifugation tend à évoluer de manière remarquable : plus les poudres sont lavées plus le gel humide tend à devenir plus transparent (Fig. 46). P. Aubry avait émis l'hypothèse que les nitrates résiduels soient responsables de la formation d'agrégats mous, qui permettraient d'expliquer cet effet<sup>[114]</sup>. En effet, après plusieurs lavages, deux zones, assez clairement définies, se démarquent dans le gel après centrifugation, avec en surface des zones transparentes (composées des plus petites particules, le principe de la centrifugation étant séparatif en terme de taille), et en fond de tube une zone, dont l'ampleur tend à diminuer au fil des lavages, totalement opaque ou vaguement translucide, à l'image de l'ensemble du gel avant lavage (cf. Fig 46a). Cette zone se compose des particules les plus volumineuses et des agrégats (manifestement majoritairement mous puisque détruits au fil des lavages  $\Leftrightarrow$  Liaison électrostatique par les ions nitrates). Ce constat semble donc aller dans le sens de l'hypothèse initialement formulée par P. Aubry, de la formation d'agrégats mous, en conséquence de la présence de nitrates résiduels.

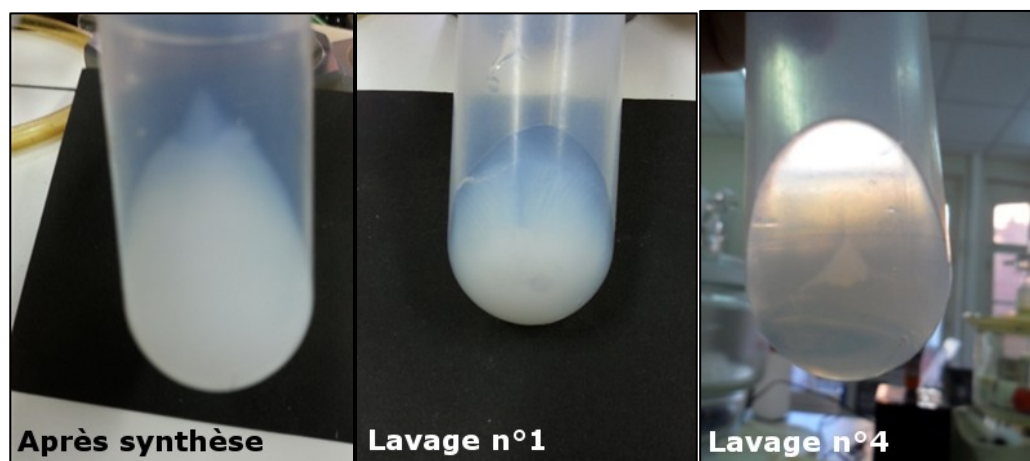


Figure 47 : Evolution de l'aspect du gel après centrifugation en fonction du nombre de lavages

Toutefois, malgré la multiplication du nombre de cycles de lavages, il n'a jamais été possible d'éradiquer totalement la zone opaque observée, montrant soit une limite à l'efficacité des lavages sur l'élimination des nitrates, soit la présence d'agréats de cohésion supérieure, voire, plus simplement, une inhomogénéité de taille des particules synthétisées.

Néanmoins, il est donc d'ores et déjà possible, sur la base de ces simples observations, de douter de la possibilité d'accéder à des poudres parfaitement exemptes d'agréats par ce mode de synthèse.

#### - Conditionnement des nano-poudres, en vue de leur utilisation :

Dans le cadre de cette thèse, si l'étape de coprécipitation, et de lavage restent, à quelques modifications près, proches de celles précédemment reportées, successivement par P. Aubry, puis A. Lybérès<sup>[118]</sup>, le conditionnement et le stockage des nano-poudres (NPs), en attente de leur utilisation, vont en revanche différer des deux travaux précédents. Ces derniers, s'étant placés dans l'optique d'un usage ultérieur des poudres exclusivement pour des mises en forme à sec (pour les raisons précédemment explicitées, de sensibilité supposée à l'oxydation, et d'une littérature largement dirigée vers des procédés de mise en forme à sec), ils ont logiquement pris le parti d'étudier ces dernières uniquement sous leur forme sèche.

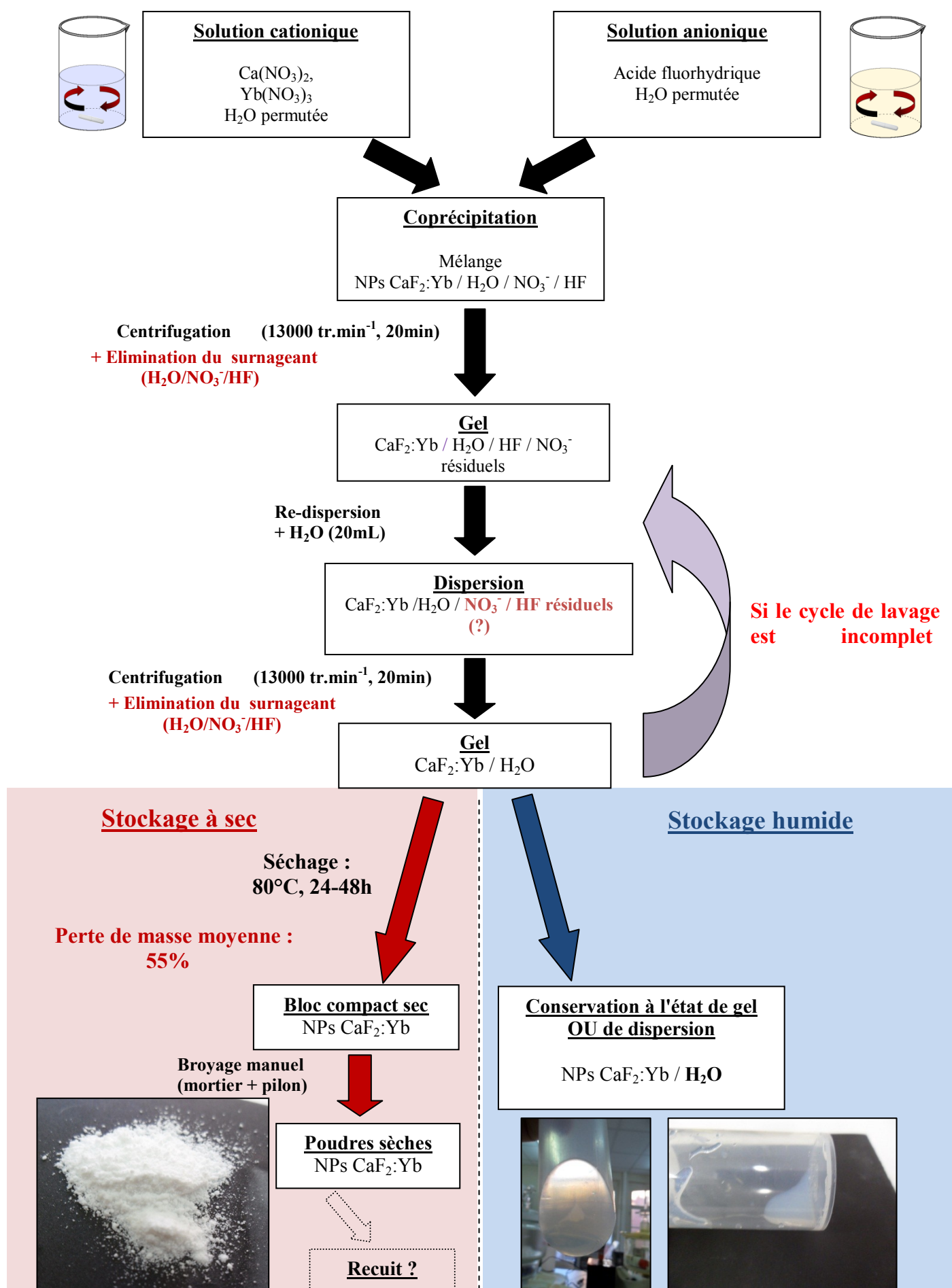
Dans le cadre de ce travail, compte tenu de l'absence de toute littérature reportant l'impact négatif de l'usage de nano-poudres de  $\text{CaF}_2$ , dopé ou non, pour des mises en forme humides, nous avons choisi de considérer la possibilité d'un changement de direction complet de la procédure de mise en forme, et de frittage, par rapport aux travaux précédemment menés. Dans la suite de ce manuscrit, il sera donc important de faire une distinction entre deux méthodes de stockage, ou de conditionnement des poudres :

La première, dans la continuité des travaux antérieurs, passera, au terme du cycle de lavage, par une phase de séchage, **en étuve sous vide**, typiquement à 80 °C durant une période de 24 à 48h, pour éliminer l'eau présente dans le gel. Au terme du séchage, un bloc compact, solide (manipulable à la main, ne se brisant pas sans l'apport d'une force substantielle), et totalement opaque est obtenu. Ce dernier est alors broyé à l'aide d'un mortier et d'un pilon (broyage manuel exclusivement, de préférence vigoureux cf. chapitre III.1.), pour obtenir les nano-poudres à l'état divisé. Les poudres sont alors stockées en l'état, à l'air ambiant, en attente d'éventuels traitements ultérieurs, ou de leur mise en forme pour le frittage. La pesée des poudres résultantes a par ailleurs permis d'établir le rendement moyen d'une synthèse à 84% des attentes théoriques (pertes aux lavages incluses).

Dans la deuxième méthode de stockage étudiée, les nano-poudres sont conservées dans un environnement exclusivement humide, soit à l'état de "gel" (tel qu'obtenu au terme d'une centrifugation après élimination du surnageant), avec des teneurs en eau "faibles" (~55 à 60% en masse, mais pas de comportement fluide), soit sous la forme de dispersions avec des volumes d'eau plus ou moins conséquents. Dans un premier temps, cette méthode de conservation n'aura pour finalité qu'une étude des caractéristiques des poudres immédiatement après synthèse (et en particulier en termes d'aggrégation et de taille des particules), celles-ci n'ayant pas à subir de séchage intermédiaire (contre un séchage à 80 °C pour la méthode de conservation à sec), la condition des poudres ne sera pas ou peu altérée entre la synthèse et l'observation, ce qui nous permettra de juger d'un éventuel impact de l'étape de séchage sur l'état d'aggrégation et la morphologie des poudres.

En deuxième approche, et si les caractéristiques des poudres s'y prêtent, il nous sera alors possible d'envisager l'option, relativement inédite dans le cadre de céramiques optiques de fluorures, d'un usage direct des poudres par des méthodes de mises en forme humides/liquides, déjà largement utilisées pour la mise en forme des céramiques optiques oxydes (et même plus généralement pour l'ensemble des céramiques quelle que soit leur application cible).

De cette manière, nous serons en mesure d'étudier les caractéristiques de poudres de  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  dans chacun des deux milieux ( $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  /air et  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ /eau), d'établir les avantages et inconvénients respectifs de ces deux environnements vis-à-vis du matériau, et de déterminer le plus apte à répondre aux contraintes posées par l'application au domaine des céramiques transparentes.



## II.3. Caractéristiques physico-chimiques des nano-poudres $\text{CaF}_2\text{:Yb}$

### II.3.1. « Etat des lieux » sur les nano-poudres $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ issues de coprécipitation : Rappels et discussions sur les imperfections identifiées des poudres précurseurs

Si les critères définis au cours de la partie II.1.4. sont des objectifs idéaux pour les poudres précurseurs, il apparaît évident (ne serait-ce qu’au travers des observations/remarques faites sur l’étape de synthèse) que les caractéristiques réelles des poudres synthétisées ne sauraient répondre tout à fait formellement à ces critères. Aussi, pour donner à la suite du procédé céramique une orientation cohérente avec les objectifs de transparence tout en tenant compte des propriétés réelles des poudres, il va être nécessaire d’en connaître les caractéristiques précises (et plus particulièrement leurs défauts, que la suite du procédé devra, si possible, permettre de résorber sous peine de limiter la qualité de la céramique finale).

Les travaux antérieurs de P. Aubry et A. Lybérès, qui reposaient sur une méthode de synthèse globalement analogue, ayant déjà étudiés, plus ou moins exhaustivement, les caractéristiques des nano-poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  obtenues par coprécipitation, il est utile de faire un état des lieux des connaissances établies, mais également, et surtout, des zones d’ombres restantes, susceptibles d’avoir un impact sur le bon déroulement du procédé céramique.

Le tableau 9, propose la confrontation des caractéristiques idéalement attendues (cf. partie II.1.4.), aux constatations reportées (en l’état des deux précédents travaux<sup>[114,118]</sup>).

A la lumière de cette comparaison, on peut dresser un constat nuancé : A l’exception de la taille et la dispersité en taille qui sont cohérentes avec les attentes initiales, de poudres nanométriques à faible dispersion (avec une moyenne de 26 nm et un étalement de la distribution en taille de moins de 50 nm), aucun des autres critères ne semblent parfaitement remplis.

Des observations, essentiellement menée par microscopie en transmission (MET), ont permis d’établir que la morphologie des particules obtenues n’est pas tout à fait sphérique, mais plutôt irrégulière, toutefois leur forme reste globalement arrondie, et aucune anisotropie fortement dommageable pour l’étape de compaction ultérieure n’a été relevée (pas de morphologie en plaquette, ou encore cubique comme on aurait pu l’attendre, cf. Fig40). Les raisons d’une telle irrégularité de morphologie restent à l’heure actuelle mal cernées, mais semblent inhérentes à la méthode de synthèse (indépendant des réactifs de base aussi bien cationiques : sels de nitrates, de chlorures, acétates, que de la source de fluor :  $\text{HF}^{[114]}$ ,  $\text{NaF}$ ). Les constatations suivantes sont en revanche plus néfastes pour une application céramique : l’observation des poudres par MET permet également de déceler au sein des poudres la formation d’agrégats, dont les tailles varient de quelques centaines de nanomètres à plusieurs microns. En revanche, la nature de l’agrégation (cohésion : liaisons chimiques ? liaison faibles ?) reste difficilement identifiable par des méthodes de microscopie, et celle-ci reste donc méconnue, à l’instar de leur impact sur le processus de frittage et sur les défauts résiduels des céramiques finales (qui sont évidemment très liés à la nature de l’agrégation). Il a toutefois été noté, par A. Lybérès, une légère amélioration de la qualité des céramiques issues de poudres préalablement broyées par un “moulin à bille” (*ball-milling*), qui semblerait indiquer l’existence d’agrégats durs. Ce dernier attribue également l’origine de ces agrégats (ou plutôt de leurs effets dans la céramique finale : des cavités de l’ordre de plusieurs microns), à une étape de recuit menée entre 200 °C et 400 °C, nécessaire à la purification des poudres (élimination des résidus de réactions), et sur lequel nous reviendrons sous peu.



Caractéristiques recherchées	Vérifiée ?	Observations / Critiques
<b>Morphologie sphérique</b> (particules primaires, hors agrégats)	✗	- <b>Microscopie en transmission (MET)</b> Irrégularités de surface, mais pas de fortes anisotropies ou de réelles directions de croissance privilégiées. Morphologies arrondies
<b>Dimensions nanométriques</b> (particules primaires, hors agrégats)	✓	- <b>Microscopie en transmission :</b> Particules allant de 10 nm à 70 nm. <b>Taille moyenne 26 nm</b> - <b>Diffraction des rayons X :</b> Tailles de cristallites estimées par la méthode de Scherrer en bonne corrélation avec les observations en microscopie ⇔ nanoparticules monocristallines
<b>Poudres faiblement agrégées</b>	✗	- <b>Microscopie en transmission :</b> Des agrégats allant de quelques centaines de nanomètres à quelques microns sont observés. ⇒ Les observations MET ne permettent <b>pas de quantification de la proportion de poudres agrégées</b> (agrégation majoritaire ou plus ponctuelle ?), <b>ni de la force cohésion des agrégats observés</b> (agrégats mous ? ou durs ?) ⇒ Problème d'agrégation clairement identifié, mais <b>impact sur le processus de densification méconnu</b> . ⇒ Méthode d'observation MET limitée : N'exclue pas la possibilité d'agrégats plus volumineux (extinction de transmission par effet de volume ⇔ généralement attribué à des défauts de préparation des grilles de MET et ignorés)
<b>Poudres fortement monodisperses</b> (particules primaires)	✓	- <b>Microscopie en transmission :</b> Etalement de la distribution de taille limitée (< 50 nm) Ecart statistique sur les tailles de particules faible : ~ <b>12 nm</b>
<b>Pureté chimique élevée</b>	✗	- <b>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :</b> Présence de groupements $\text{NO}_3^-$ et $\text{OH}^-$ résiduels confirmée - <b>Analyse dispersive en énergie (EDX) à l'échelle nanométrique :</b> Signes d'une oxydation importante en surface des nanoparticules. ⇒ Quelle origine pour la pollution oxygénée ? ⇒ Impact sur la transparence estimé significatif <sup>[118]</sup> , mais quel impact réel ?

Tableau 9 : Comparaisons des caractéristiques attendues et observées (en l'état des thèses [114] et [118]) sur les poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  servant de matériau de base au procédé céramique.

Néanmoins, l'origine des agrégats présents dans les poudres n'ayant pas été clairement identifiée, nous explorerons également, dans ce travail, l'hypothèse que ces agrégats soient formés, soit dès l'étape de synthèse, soit au niveau de l'étape de séchage consécutive à l'étape de synthèse (auquel cas ceux-ci resteraient absents de poudres conservées à l'état de gel/suspension), et non uniquement créés lors du recuit.

D'autre part, la proportion de poudres primaires ayant subie une agrégation reste à ce jour non étudiée.

Enfin, concernant la pureté des poudres en fin de synthèse, des études par spectroscopie infrarouge (*FTIR*) ont révélé la présence résiduelle de nitrates adsorbés en surface des poudres, et ce malgré 4 lavages successifs. Cette observation a donc logiquement poussé P. Aubry à introduire dans le procédé une étape de recuit sous vide à basse température, pour favoriser un dégazage des nitrates adsorbés, préalablement au frittage. Toutefois, ce traitement reste peu judicieux, la combinaison d'un traitement thermique et d'agrégats mous étant extrêmement propice à la formation des agrégats durs. La question de la nécessité absolue du dégazage des nitrates avant usage des poudres reste donc ouverte, l'obtention de poudres totalement exemptes de nitrates de surfaces conduisant fatalement à une diminution de la qualité des poudres en termes d'agrégation. Durant les travaux précédents, il a été d'usage d'adopter un compromis entre ces deux paramètres, en limitant les températures du recuit au minimum nécessaire pour dégazer les nitrates sans entraîner d'agrégation trop prononcée, pourtant la détermination de cette température idéale reste complexe : Si les travaux de P. Aubry tendent à indiquer l'usage de recuits sous vide autour de 400 °C, d'une durée de 4 heures, pour une élimination seulement partielle des nitrates (détection significative au *FTIR*), A. Lybérès, se basant sur les températures de dégradation du nitrate de calcium, estime pour sa part qu'une température de 200 °C sous vide, sur la même durée serait suffisante. Toutefois, ce dernier reporte également des problèmes de fracturation au frittage plus présents lors de l'usage de poudres recuites à basses températures, sur lesquels nous auront l'occasion de revenir plus tard, mais qui pourraient être attribuables à des dégazages durant la phase de densification.

Si les températures de traitement divergent légèrement, il est en revanche intéressant de noter que tous deux s'accordent sur l'impérative nécessité d'un dégazage préalable (même s'il est seulement partiel), en dépit d'un potentiel impact négatif sur l'agrégation.

Cependant, l'adsorption de nitrates par les poudres de base n'est pas la seule source de pollution observée. En effet, des études menées sur la composition chimique des poudres (post-recuit), par analyse dispersive en énergie de rayons X (Sonde EDX couplée à un HR-TEM), ont montré la présence en surface des nanoparticules, d'une "coque" amorphe présentant un fort niveau d'oxydation et indépendante de la teneur en ytterbium des poudres. Compte tenu d'un procédé n'incluant qu'un séchage sous air à basse température (80 °C), et un recuit sous vide, et de la nature amorphe de la coque, A. Lybérès attribue l'origine de cette pollution oxygénée à l'étape de synthèse, en phase aqueuse, déjà reportée dans la littérature<sup>[121]</sup> et juge son impact potentiel sur la transparence des céramiques finales élevé, faisant donc de son élimination un enjeu majeur.

Dans le cadre de ce manuscrit, compte tenu des travaux, déjà très fournis, produits au cours des thèses précédentes, mais qui ont menés à des changements successifs dans le protocole de synthèse, nous avons choisi de nous orienter vers une "remise à plat" de l'étude des caractéristiques de base des nano-poudres synthétisées, avec pour objectif de porter un regard plus critique sur les hypothèses précédemment émises. Dans le reste de ce chapitre, nous nous proposerons donc d'étudier les nano-poudres servant de base à nos céramiques

sous des angles ou des méthodes d'analyses nouvelles, pour tirer le meilleur parti de leurs propriétés lors des étapes formant le procédé céramique à proprement parler (compaction et frittage), et éventuellement, si les possibilités techniques/chimiques s'y prêtent, à mettre en place des méthodes de traitement visant à pallier aux déficiences formellement identifiées des nano-poudres et préjudiciables pour leur application ultérieure (avec en particulier des mesures de contrôle de l'aggrégation et de l'oxydation, points jusqu'alors jugés les plus limitant pour la qualité des céramiques produites).

Pour résumer, les axes d'études, qui seront développés dans ce travail sont les suivants :

- **La détermination de la répartition de taille et des morphologies dans les poudres synthétisées**
  - Méthodes de caractérisations : Microscopies électroniques, Diffraction des rayons X.
- **L'identification des contaminations résiduelles, de leur impact pratique sur un procédé de frittage, et la mise en œuvre de moyens de lutte contre leurs sources**
  - Méthodes de caractérisations : Spectroscopie infrarouge (FTIR), Microscopie électronique en transmission (TEM-HR)
  - Restrictions : Eviter le grossissement de grain et/ou la formation d'aggrégats. (Traitements thermiques hautes températures exclus)
- **La caractérisation et l'optimisation de l'état d'aggrégation des nano-poudres, selon le milieu**
  - Méthodes de caractérisations : Microscopie électronique en balayage (SEM-FEG), Diffusion dynamique de la lumière, Mesures de potentiel zeta.

## II.3.2. Granulométrie

### II.3.2.1. Dispersion en taille et morphologie des particules primaires

Compte tenu de l'importance de la taille, et de la distribution de taille, des particules primaires sur les propriétés du corps à cru et son comportement vis-à-vis du frittage, nous nous sommes dans un premier temps intéressés à la caractérisation de ces paramètres :

Au terme de la synthèse, la diffraction des rayons X permet d'accéder aisément à une estimation de la taille des cristallites, à partir de l'élargissement des pics de diffraction, inversement proportionnel à la taille de cristallites, suivant la relation de Scherrer<sup>[125]</sup> :

$$d = \frac{K \lambda}{\sqrt{(\Delta 2\theta^2 - \Delta i^2)} \cos \theta} \quad \text{Equation II-3}$$

Où  $d$  représente la taille moyenne des cristallites en nm,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement X en nm,  $\theta$  l'angle de Bragg du pic de diffraction en radians,  $\Delta 2\theta$  l'élargissement à mi-hauteur du pic de diffraction en radians,  $\Delta i$  l'élargissement instrumental (diffractomètre, géométrie...etc.), et  $K$  un facteur correctif dépendant de la méthode de mesure de l'élargissement, et de la morphologie des cristallites (pour un élargissement pris à mi-hauteur du pic de diffraction, et des particules sphériques, la constante  $K$  prend une valeur d'environ 0,94).

Cette méthode appliquée à des poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.), obtenues par coprécipitation, permet d'estimer une taille moyenne des cristallites autour de 20 nm (Référence prise sur le pic de diffraction du plan (111) de  $\text{CaF}_2$ ). Pour confirmation, les poudres ont également été observées par microscopie électronique en transmission (en post-recuit, néanmoins, d'où un écart de taille). La figure 49a présente l'aspect typique de poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.), après recuit à 350 °C, ainsi que la distribution en taille des particules primaires (agrégats exclus) s'y rapportant, en figure 49b.

Les particules observées sont monocristallines et la moyenne statistique en taille des poudres primaires se situe à 25 nm, avec néanmoins un écart-type relativement significatif, de  $\pm 8\text{nm}$ .

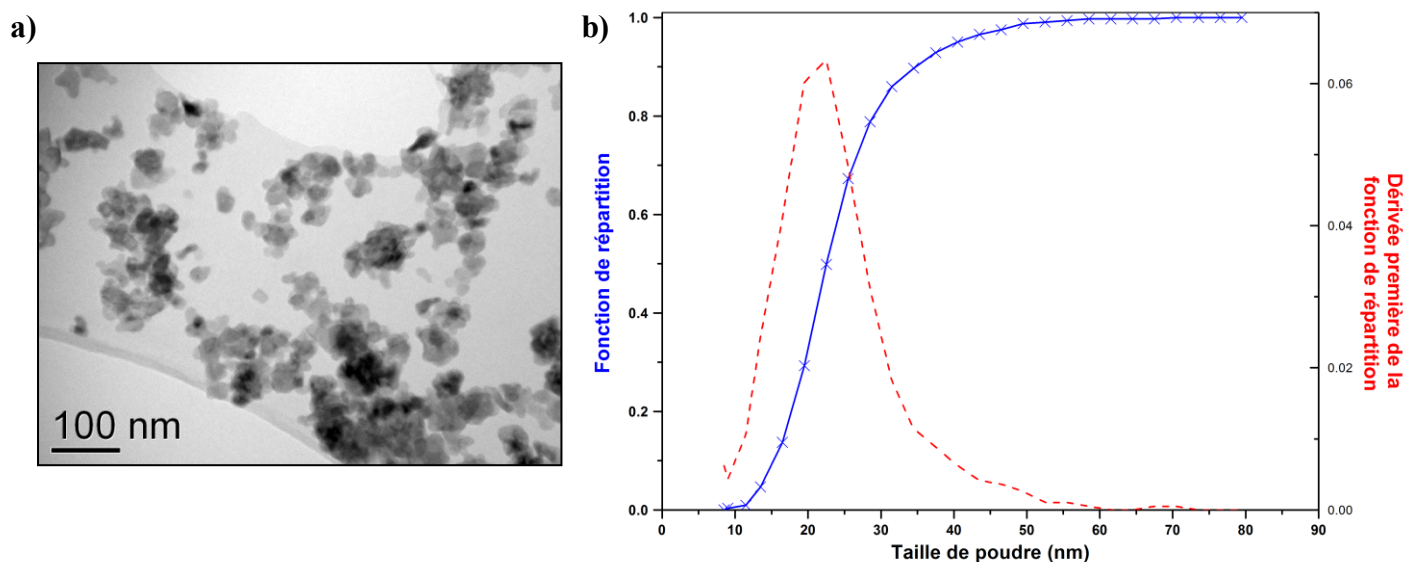


Figure 49 : a) Clichés de microscopie en transmission à haute résolution, et b) distribution en taille de poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) (Post-recuit, 350 °C, 4h)

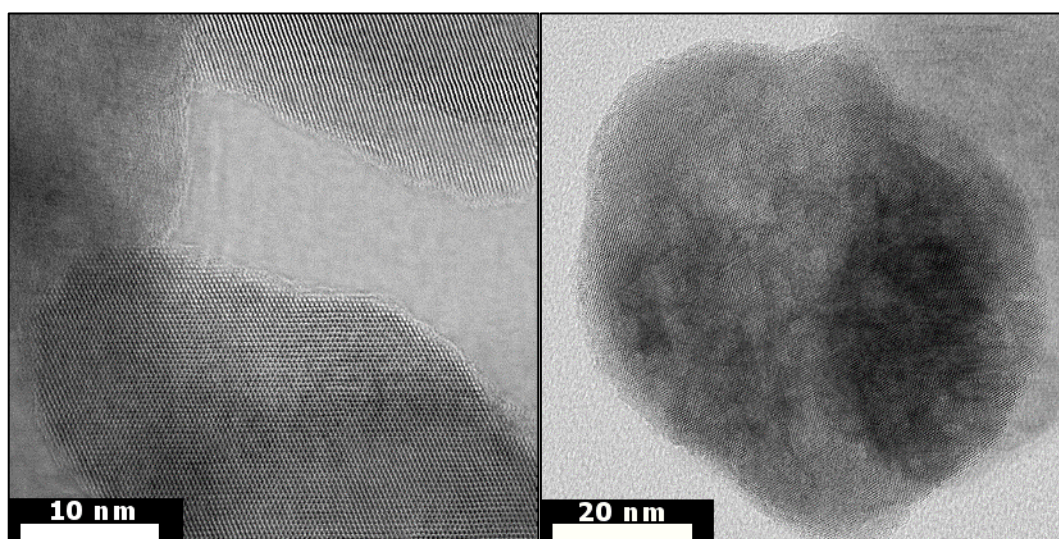


Figure 50 : Les nanoparticules de  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) coprécipitées présentent une orientation cristalline homogène sur toute leur masse (particules monocristallines)

Comme précédemment reporté par P. Aubry, de nombreux agrégats sont observés, mais présentent ici des dimensions relativement modérées ( $< 1\text{ }\mu\text{m}$ ). La morphologie irrégulière non seulement des poudres primaires, mais également des agrégats, est retrouvée et confirmée par des observations en microscopie à balayage (SEM-FEG) (Fig. 51). Ces observations

permettent par ailleurs d’avoir une idée plus claire sur la nature de ces agrégats qu'à partir d’observations MET : il ressort des clichés MEB que les particules primaires formant les agrégats sont largement imbriquées, et non juxtaposées comme elles le seraient dans le cas d’interactions faibles. Il est donc vraisemblable que ces agrégats soient maintenus en cohésion par des liaisons covalentes ou ioniques fortes.

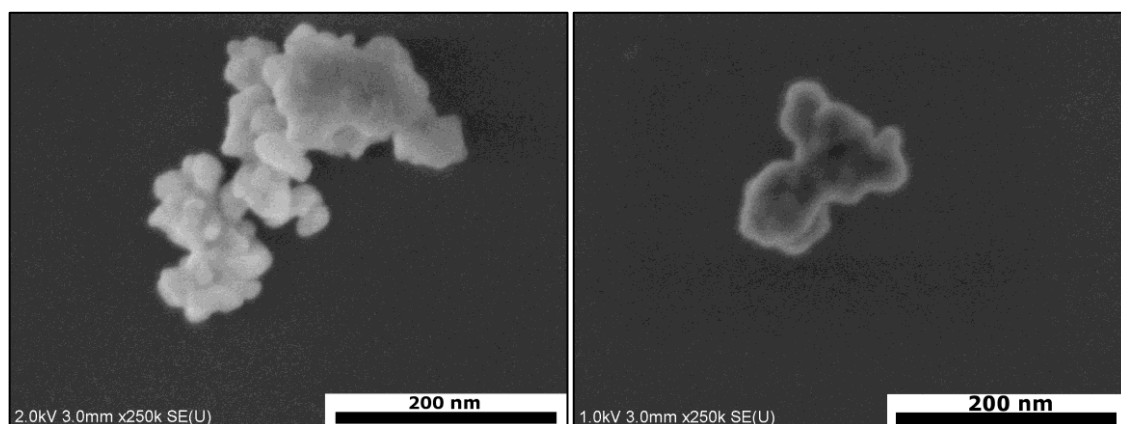


Figure 51 : Clichés de microscopie électronique en balayage (SEM-FEG) de poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) (après recuit, 350 °C, 4h)

### II.3.2.2. Influence du taux de dopage

Si le caractère nanométrique, les morphologies irrégulières, et l’agrégation des poudres primaires sont vérifiés pour l’ensemble des poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  coprécipitée, il a toutefois été observé une variation notable de la taille moyenne de particules en fonction du taux de substitution des sites de  $\text{Ca}^{2+}$  (Fig.52).

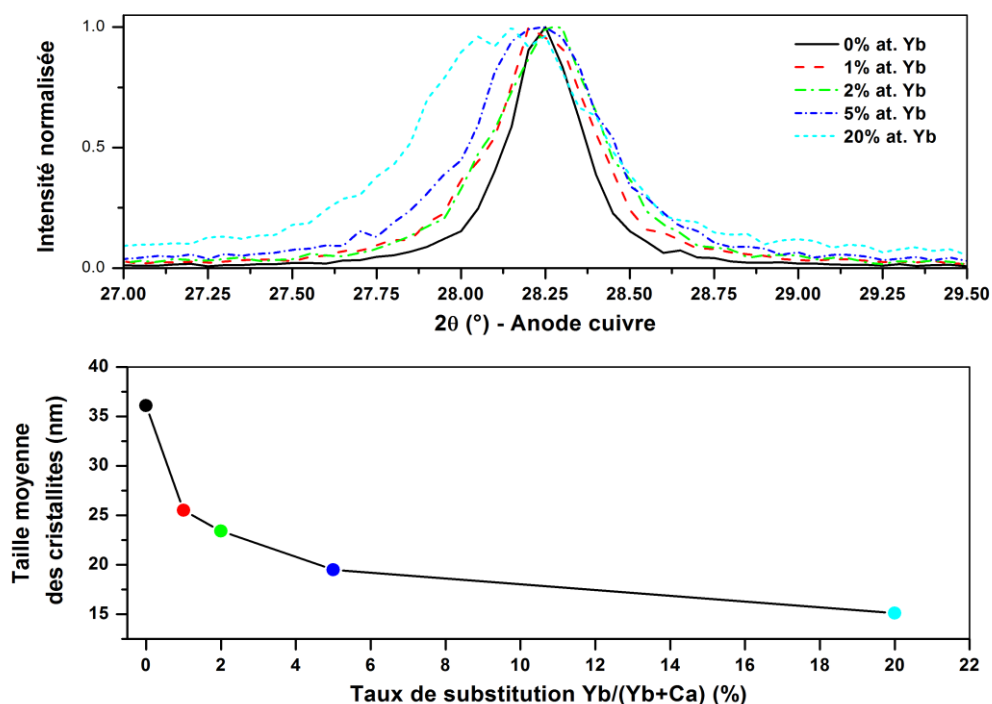


Figure 52 : a) Diffractogramme et élargissement du pic de diffraction de (111) de poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (non recuites) en fonction du taux de substitution, b) Taille moyenne des cristallites estimée par la méthode de Scherrer en fonction du taux de substitution des sites  $\text{Ca}^{2+}$



En effet, si la méthode de synthèse par coprécipitation aboutit à des particules non-dopées de l'ordre de 36 nm, la seule adjonction d'un pourcent d'ytterbium permet, à procédé de synthèse équivalent, une réduction de la taille moyenne des particules obtenues de près de 11 nm (~30% de réduction en taille pour 1% de substitution). Au-delà, la réduction en taille se poursuit linéairement, jusqu'à 20%, avec toutefois une variation moins marquée entre poudres dopées. L'origine de cette diminution de taille semble résider dans la propension des terres-rares à favoriser la nucléation lors de la synthèse, aboutissant à des germes plus nombreux dont la croissance est donc plus rapidement limitée par le manque de réactif disponible, qu'en l'absence d'ytterbium<sup>[126]</sup>.

Cet écart dans les dimensions des particules sera à prendre en considération dans la suite du procédé, comme une potentielle source d'inhomogénéité dans les résultats obtenus à différents taux de dopage. Il sera donc vraisemblablement nécessaire d'adapter le procédé de traitement (températures/temps) en fonction du taux de substitution, pour éviter des résultats variables. Toutefois, il est intéressant de noter que si la variation de taille entre particules dopées est notable (> 5 nm pour des particules dopées à 5% et 20%), celle-ci semble pourtant avoir des répercussions assez limitées sur les surfaces spécifiques des poudres obtenues (cf. fig. 53) :

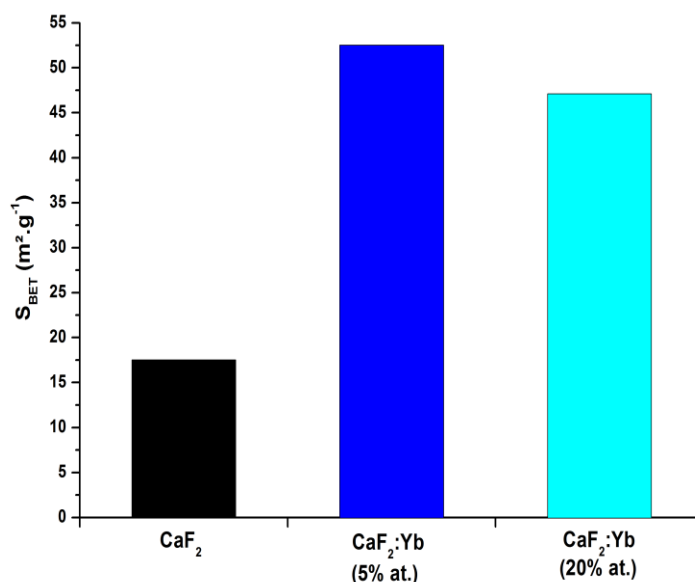


Figure 53 : Comparaison des surfaces spécifiques de poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  coprécipitées en fonction de leur taux de substitution

On obtient ainsi une surface spécifique de  $52 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  pour des nano-poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.), contre  $47 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  pour des nano-poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (20% at.), dont les particules sont pourtant estimées plus petites. On peut donc envisager une contribution des contraintes internes dues au dopage par l'ytterbium à l'élargissement des pics de diffractions, susceptible de fausser les estimations par l'équation de Scherrer. Il serait donc vraisemblablement plus judicieux à l'avenir de corriger les résultats par la méthode Williamson-Hall, pour une estimation plus précise. On notera néanmoins que les nano-poudres non-dopées présentent elles une surface spécifique nettement plus faible avec seulement  $17 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

Une différence de comportement au traitement thermique est donc à attendre entre poudres non dopées et dopées, avec en particulier de possibles anisotropies de retrait, qui seront susceptibles de poser problème pour des applications visant des céramiques à dopages hétérogènes (gradients de dopages, ou jonctions dopé/non-dopé).

### II.3.3. Caractérisation de l'état de surface

#### II.3.3.1. Evolution de la nature des espèces adsorbées de la synthèse au lavage des poudres

Compte tenu de la méthode de synthèse retenue pour ce travail, et de la nature des réactifs utilisés, il est raisonnable d'envisager, en premier lieu, que ces derniers soient



résiduellement présents dans les poudres synthétisées, et dans un second temps leur possible impact négatif sur la suite du procédé, au travers de phénomènes précédemment relatés. Les températures de frittage de nano-poudres étant généralement relativement basses (et encore plus spécifiquement dans le cas de  $\text{CaF}_2$  dopés par des terres rares), l'étape de recuit usuellement réalisée pour se débarrasser des résidus de synthèse adsorbés est une solution handicapante, en particulier à la lumière des observations faites sur les poudres dans la partie précédente (agrégats durs observés au MEB après recuit), et qui n'est, de plus, pas applicable pour un stockage des poudres sous forme humide (dispersion/gel). Aussi, pour tenter d'éviter tout traitement des poudres ultérieur à la synthèse, tout en réduisant au maximum la quantité de nitrates présents en surface des poudres nous nous sommes tout d'abord orientés vers la possibilité d'une suppression de l'étape de recuit au profit d'une multiplication du nombre de lavages à l'eau. Une partie de la poudre a donc été prélevée entre chaque lavage, séchée ( $100^\circ\text{C}$ ), puis broyée et pastillée dans une matrice de KBr (bromure de potassium), en vue d'analyses par spectroscopie infrarouge (FTIR), de sorte à suivre l'évolution des espèces adsorbées au fil des lavages. Les spectres d'absorption pour chaque cycle de lavage sont reportés en figure 54.

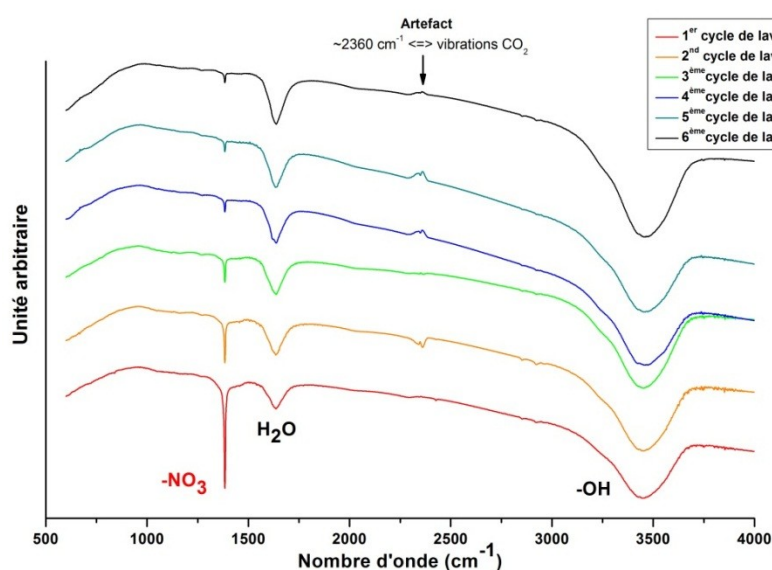


Figure 54 : Evolution de l'intensité de l'absorption infrarouge par les espèces adsorbées en surface de nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) en fonction du nombre de cycles de lavage

Les résultats obtenus mettent en évidence la présence, attendue étant donné le procédé de synthèse, de groupements nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) au terme de la synthèse, caractérisée par un pic d'absorption fin à  $1385\text{ cm}^{-1}$  (mode d'élongation des liaisons  $\text{NO}_3^-$  <sup>[114,127,128]</sup>). Au fur et à mesure des 4 premiers cycles de lavage l'intensité de la bande d'absorption tend à diminuer rapidement, et avec elle la quantité de nitrates adsorbés. Pourtant les lavages ultérieurs se révèlent d'une efficacité moindre, sinon nulle. Malgré nos attentes, une purification parfaite des poudres semble donc exclue par la seule multiplication du nombre de cycles de lavages. Il est intéressant remarquer l'évolution, en parallèle de celle des nitrates, de la large bande d'absorption autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du mode d'élongation des groupements  $\text{OH}^-$  ayant formés des liaisons hydrogènes avec la surface des particules <sup>[120,129]</sup>, qui à mesure que les nitrates sont désorbés tend à gagner en intensité. Les lavages semblent donc résulter en une substitution des espèces adsorbées, les groupements nitrates  $\text{NO}_3^-$  étant progressivement remplacés par des hydroxydes  $\text{OH}^-$  dans la double couche électrochimique des particules.

La large bande d'absorption observée à  $1635\text{ cm}^{-1}$ , relative à un mode de déformation des molécules d'eau, n'apporte en revanche aucune information, celle-ci étant

vraisemblablement influencée par le caractère hygroscopique du KBr, utilisé en tant que matrice lors des mesures. De même, les variations observées autour de  $2360\text{ cm}^{-1}$  sont indépendantes des échantillons puisque liées aux modes de vibration du  $\text{CO}_2$  ambiant (les mesures étant réalisées dans l'air).

Sur la base de ces considérations, la majorité des poudres, céramiques, et résultats qui sont produits dans cette thèse se sont appuyés sur des synthèses comprenant 4 cycles de lavages.

### II.3.3.2. Influence du recuit sur l'adsorption, et discussion sur l'impact des nitrates résiduels

Si la réduction des quantités de nitrates présents en surface des nano-poudres initiales sous les seuils de détection du FTIR reste impossible sans recuit subséquent à la synthèse, leur impact sur le déroulement ultérieur du procédé céramique n'est pour autant pas réellement démontré.

De sorte à pouvoir l'évaluer, et en prenant un peu d'avance sur la description d'un procédé céramique retenu dans le cadre de cette thèse, des poudres, séchées après synthèse à  $80^\circ\text{C}$ , sont recuites sous vide durant 4h à diverses températures (Non recuite,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ ), et l'évolution du grossissement des grains en fonction des conditions de recuits suivies par diffraction des rayons X. Les résultats sont présentés en figure 55. Ces poudres sont ensuite compactées, puis frittées, selon un procédé dont la description précise ne sera faite qu'au chapitre suivant. On précisera toutefois que chacune des poudres est soumise, à l'exception de la température de recuit, à des conditions rigoureusement similaires (pression/temps de compaction, température/temps de frittage, et même matériel utilisé), et que la méthode de compaction utilisée se base sur un procédé de mise en forme purement à sec. (cf. chapitre III-1.)

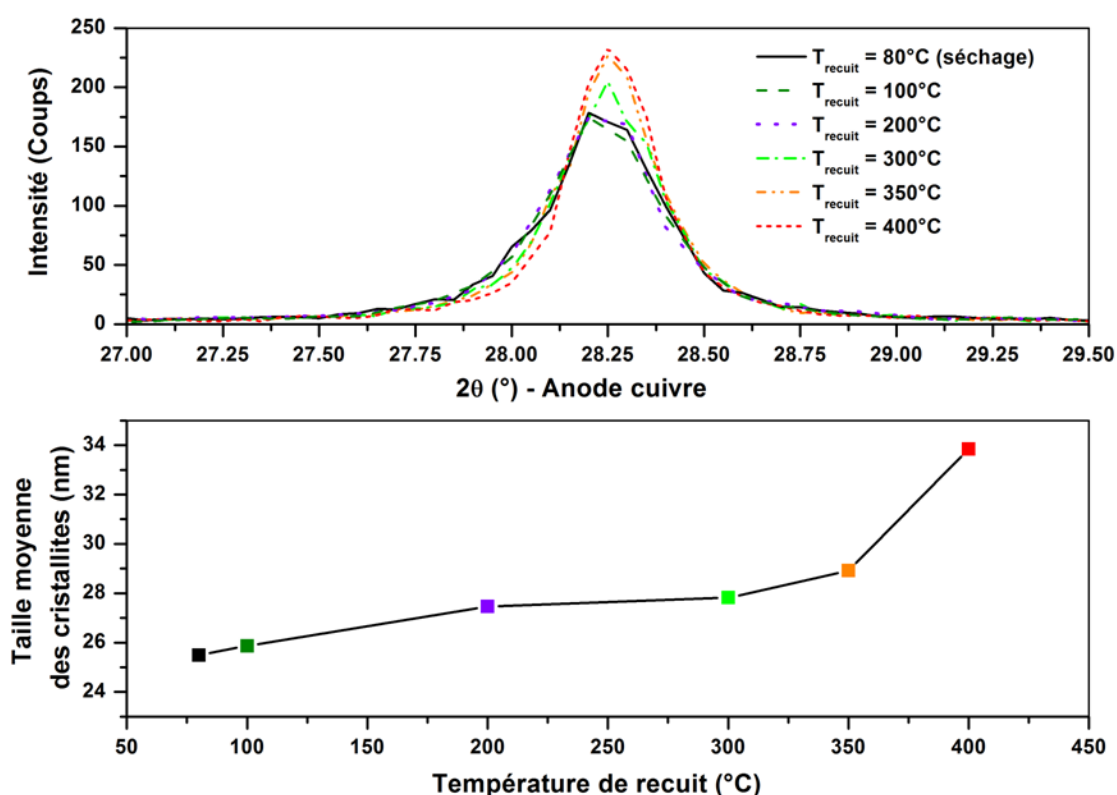


Figure 55 : Diffractogramme et élargissement du pic de diffraction de (111) de poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (1%) en fonction des températures de recuits (sur une période de 4 heures, et sous vide)

L'aspect visuel des céramiques obtenues au terme du cycle de frittage, pour chaque température de recuit est présenté en figure 56, à l'exception de celles issues de poudres non recuites, et recuites à 100 °C, dont la quantité importante de fractures, apparues au cours du processus de frittage, n'a pas permis la récupération d'un échantillon exploitable (fragments). Plus largement, on note d'ailleurs que c'est l'ensemble des céramiques produites à base de poudres recuites à basses températures, typiquement en dessous de 200 °C, qui tendent à présenter ce type de fracturation au cours du processus de frittage, tandis que les poudres recuites à plus hautes températures produisent des céramiques intactes.

Conditions de recuit	Caractéristiques des poudres et de la céramique résultante	Aspect des céramiques résultantes
Recuit 200 °C 4h, vide primaire	Taille de cristallite initiale :  <b>27,5 nm</b>  <b>Céramique opaque et sérieux endommagements !</b>	<b>1.0 at. % Yb:CaF<sub>2</sub></b> Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris Ecole Nationale de Chimie de Paris  ParisTech
Recuit 300 °C 4h, vide primaire	Taille de cristallite initiale :  <b>27,8 nm</b>  <b>Céramique d'aspect coeur (opaque) / coquille (transparente)</b>  <b>Densité inhomogène : Traces manifestes de dégazages</b>	<b>1.0 at. % Yb:CaF<sub>2</sub></b> Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris Ecole Nationale de Chimie de Paris  ParisTech
Recuit 350 °C (4h, vide primaire)	Taille de cristallite initiale :  <b>28,9 nm</b>  <b>Céramique transparente, homogène et sans d'endommagement</b>	<b>1.0 at. % Yb:CaF<sub>2</sub></b> Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris Ecole Nationale de Chimie de Paris  ParisTech
Recuit 400 °C (4h, vide primaire)	Taille de cristallite initiale :  <b>33,8 nm</b>  <b>Céramique translucide, homogène et sans d'endommagement</b>	<b>1.0 at. % Yb:CaF<sub>2</sub></b> Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris Ecole Nationale de Chimie de Paris  ParisTech

Figure 56 : Aspect et défauts observés sur des céramiques provenant de poudres recuites à diverses températures avant mise en forme du corps à cru

**Remarque :**

Les fractures nettes et droites, observées sur les céramiques issues des poudres recuites à 300°C et 350°C ont été créées a posteriori du frittage par un choc thermique lors d'une erreur de manipulation au polissage (refroidissement prématuré et trop brutal après un enrobage dans une résine thermoplastique).

Le profil de la céramique issue de poudre recuite à 300 °C est particulièrement intéressant, puisque celle-ci présente un aspect cœur-coquille : la surface externe de la céramique, est transparente, tandis que le cœur est totalement opaque, signe d'une porosité résiduelle plus présente. La possibilité d'une inhomogénéité des températures au sein de la céramique durant le traitement thermique a de prime abord été envisagée. Toutefois, les poudres recuites à 350 °C et 400 °C, pour un traitement thermique de frittage équivalent, ont produit des céramiques parfaitement homogènes. L'hypothèse d'un dégazage lors du frittage est donc la seule source plausible pour expliquer cette configuration. La coque, transparente, ayant accès à l'environnement extérieur (en l'occurrence, le frittage est effectué sous vide) les gaz désorbés sont aisément extraits y compris durant la densification, tandis que les poudres situées dans le coeur, dès la transition vers un système de porosités fermées, piègent les gaz désorbés dans ces dernières empêchant leur résorption durant le processus.

Les céramiques issues de recuits à plus hautes températures (350 °C ou 400°C) ne présentent elles aucun endommagement au cours du procédé, et sont homogènes. En revanche, si les poudres recuites à 350°C mènent à des céramiques transparentes, celles recuites à 400°C n'engendrent que des céramiques translucides. Toutefois cette différence peut s'expliquer devant l'important grossissement subi par les nanoparticules lors du recuit à cette température, ( $d_{400^\circ\text{C}} = 34 \text{ nm}$  contre  $d_{350^\circ\text{C}} = 29 \text{ nm}$ ) qui peut engendrer des différences de comportement lors du frittage.

Nos premières observations semblent donc laisser penser qu'une étape de recuit, à des températures supérieures à 300 °C, est un passage obligé pour se débarrasser des espèces adsorbées, avec lesquelles les objectifs de transparence ne sont manifestement pas conciliable. En partant de ce constat, les poudres stockées à sec et utilisées dans ce travail sont, sauf précision contraire, des poudres recuites à 350 °C, sous vide primaire ( $\sim 10^{-3} \text{ MPa}$ ) durant 4h, de sorte à adopter le meilleur compromis possible entre le dégazage et le grossissement des particules, qui impacte leur réactivité ultérieure.

Toutefois, si les tentatives d'utilisation des poudres préalablement séchées, et non, ou insuffisamment, recuites dans l'objectif d'obtenir des céramiques transparentes, se sont **invariablement** heurtées à des problèmes de ruptures et de densités trop limitées, des observations plus récentes viennent nuancer le rôle joué par les nitrates sur ces conséquences. En effet, nous verrons, au chapitre suivant, que les poudres stockées en milieu humide sont tout à fait aptes à conduire à des céramiques parfaitement denses, et ce sans recuit intermédiaire, avec donc une présence initiale des nitrates dans le corps à cru, non négligeable.

L'impact de la présence de nitrates adsorbés demeure donc malgré tout mal cerné, les deux méthodes de stockage poussant à des conclusions divergentes. Toutefois, si la présence des nitrates dans la voie de stockage humide ne semble pas provoquer d'endommagements lors de la phase de frittage ultérieur, il est fort probable que ces derniers ne soient pas à l'origine des effets observés pour la poudre sèche et recuite (qui, au demeurant, en contient moins). L'hypothèse actuellement envisagée s'oriente donc plutôt vers une possible

adsorption d'espèces environnantes post-séchage, relarguées lors du frittage. Toutefois à ce jour aucune espèce adsorbée, autre que les nitrates, ou l'eau dont les températures de désorption sont trop basses pour être corrélée à ces effets indésirables, n'a pu être détectée (par des méthodes d'analyse telles que le FTIR, ou l'analyse chimique dispersive en énergie des rayons X)

### II.3.3.3. Oxydation de surface, et influence de recuits sous atmosphère fluorante

La seconde préoccupation importante quant à la pureté des poudres initiales réside dans leur état d'oxydation. Compte tenu des propriétés chimiques du fluorure de calcium dans un environnement aqueux<sup>[120]</sup>, tel que celui employé dans le cadre de la synthèse, on ne peut que difficilement envisager la production de particules parfaitement exemptes d'oxygène. Ainsi lors de son travail de thèse A. Lybérès a logiquement pu mettre en évidence la présence d'une couche oxydée, et amorphe, en surface des particules (Fig. 57).

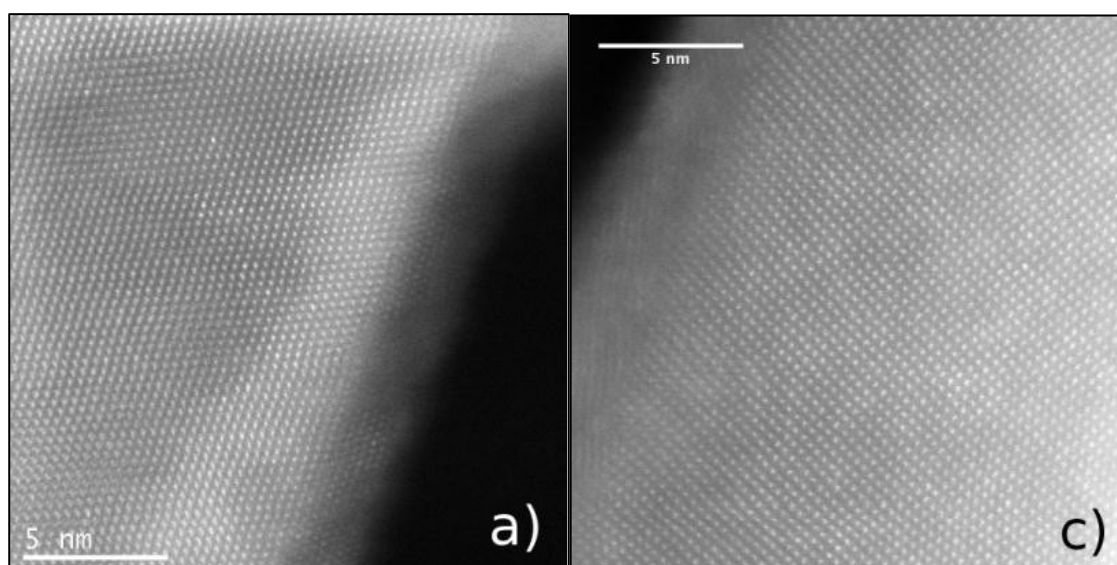
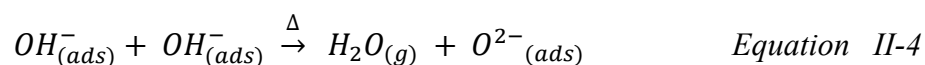


Figure 57 : Coque oxydée amorphe, en surface de nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5%at.) telles que reportées par A. Lybérès (tiré de [118])

Les analyses FTIR précédemment menées fournissent par ailleurs une forte indication sur l'origine probable de cette oxydation, l'élimination des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) de la double couche électrochimique au fur et à mesure des lavages devant être compensée pour conserver son électroneutralité, il existe vraisemblablement une compétition entre les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{F}^-$  dans leur substitution<sup>[120,130]</sup>. Toutefois les teneurs en ions  $\text{F}^-$  dans les solutions de lavage ( $\text{H}_2\text{O}$  permutée, pH~6) étant faibles (pas d'apport en fluorure), par rapport à celle en ions hydroxydes, ces derniers sont dès lors favorisés, et il est donc logique d'observer une augmentation de l'intensité du pic d'absorption inhérent à  $\text{OH}^-$ . Lors du séchage (ou du recuit), ces derniers sont alors partiellement éliminés (par recombinaison des ions hydroxydes adsorbés, sous forme d'eau), laissant toutefois en surface une pollution oxygénée<sup>[119,120]</sup> (pyrolyse de l'hydroxyde de surface) :





L'apparition de cette pollution oxygénée à la surface des nano-poudres est donc totalement corrélée à la méthode de synthèse par voie aqueuse, ainsi, évidemment, qu'aux propriétés du fluorure de calcium dont la surface, globalement positivement chargée (pour des  $\text{pH} < 9-11$  selon les sources<sup>[120,131,132]</sup>) tend à adsorber les espèces mises en cause (successivement  $\text{NO}_3^-$ , puis  $\text{OH}^-$ ), au dépend des ions fluorures.

Néanmoins la nature relativement confinée de cette pollution et sa répartition, majoritairement en surface, se prêtent a priori à un traitement "correctif" sous atmosphère fluorante. Ce type de traitements a par ailleurs fait l'objet de quelques rapports dans la littérature, avec des effets bénéfiques sur les propriétés optiques des fluorures, reportés par N.I. Sorokin<sup>[119]</sup>, y compris par traitement direct d'un matériau massif. Notre démarche dans l'optique de lutter contre cette contamination s'est donc orientée vers la substitution de la phase de recuit classiquement réalisée sous vide primaire ( $10^{-3}$  MPa), par un recuit sous atmosphère de difluor ( $\text{F}_2$ ) à pression atmosphérique.

Le choix de l'agent fluorant, s'est porté sur le difluor, essentiellement sur la base de ses propriétés thermodynamiques avantageuses : Celui-ci présente en effet l'une des plus faibles enthalpies de dissociation parmi les fluorures,  $\Delta H_{f298K} = 156,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  <sup>[133]</sup> (cf. tableau 10), qui combinée au potentiel standard d'oxydoréduction élevé du couple  $\text{F}_2/\text{F}^-$  ( $E^0 = 2,87\text{V}$  à 298K) permettent d'attendre un pouvoir oxydant (ou plutôt ici fluorant...) optimal.

Espèce chimique	Formule semi-développée	$\Delta H_{f298K} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
Difluorure de dioxygène	$\text{FOO-F}$	81
<b>Difluor</b>	<b><math>\text{F-F}</math></b>	<b>156,9</b>
Fluorure de nitrite	$\text{O}_2\text{N-F}$	197
Difluorure d'oxygène	$\text{FO-F}$	272
Fluorométhane	$\text{H}_3\text{C-F}$	452
Fluorobenzène	$\text{H}_5\text{C}_6\text{-F}$	485
Tetrafluorure de carbone	$\text{F}_3\text{C-F}$	523
Fluorure d'hydrogène anhydre	$\text{H-F}$	568,6

Tableau 10 : Comparaison des enthalpies de dissociation de gaz fluorés, susceptibles d'être employés en tant qu'agents fluorants

### **Procédé de traitement et résultats des analyses chimiques :**

Les tests de fluoration ont été menés à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF, Université Blaise Pascal), avec la collaboration de Marc Dubois, sur des poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.), ayant été stockées à sec (séchage puis broyage manuel), dans des conditions de températures et de temps analogues à celles pratiquées lors d'un recuit classique (350 °C, 4h), sous un flux de difluor, à pression atmosphérique. La figure 58 présente l'aspect des poudres observées par MEB, en l'état au terme du processus de fluoration. Dans le souci de ne pas affecter les caractéristiques des poudres, celles-ci n'ont pas été re-broyées après recuit, et apparaissent donc largement agrégées, elles sont par ailleurs conservées sous vide jusqu'à leur utilisation ultérieure. La taille moyenne des cristallites, estimée par DRX, s'élève à 30 nm, supérieure à celles observées pour des poudres dopées à 5% at. suivant un recuit sous vide classique, à 350 °C (~ 23 nm). Ce grossissement imprévu des particules peut



provenir d'un écart entre les températures affichées et réelles différentes entre le four classiquement utilisé pour les recuits au laboratoire, et celui utilisé pour la fluoration à l'ICCF.

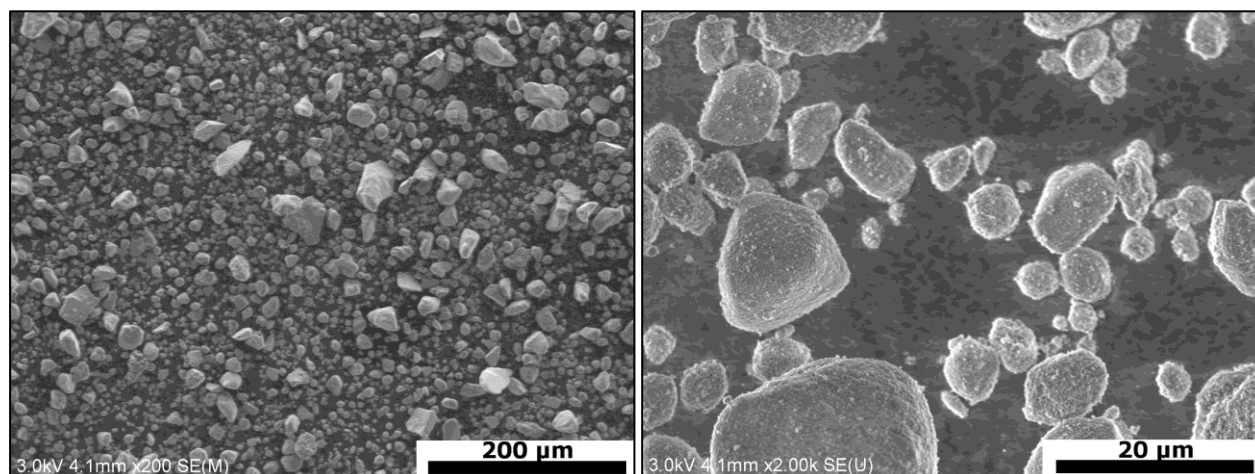


Figure 58 : Observation MEB des poudres après processus de fluoration à 350 °C, 4h, sous flux de  $\text{F}_2$

Des observations ont été menées à l'aide d'un STEM-HR, couplé à une sonde d'analyse EDX, afin de comparer les niveaux d'oxydation des poudres traitées sous difluor, par rapport à celles ayant subi un simple recuit sous vide. Les résultats des analyses chimiques sur les poudres fluorées sont regroupés en figure 59.

Contre toute attente, les teneurs en oxygène observées sur les poudres traitées restent relativement proches de celles constatées par A. Lybérès, sur des poudres ne l'ayant pas été, avec une moyenne de fraction atomique de l'oxygène proche de 12% at. sur l'ensemble du profil. Sa répartition est en revanche largement inhomogène, et on retrouve une configuration dans laquelle l'oxygène se répartit en surface, caractérisée par une nette augmentation des teneurs aux extrémités de la nanoparticule (entre 26% at. et 35% at.). La couche oxydée reste toutefois fine, la concentration en oxygène diminuant rapidement, en l'espace de 7 nm, pour atteindre des valeurs inférieures à 5% at..

La concentration en oxygène ne s'annule en revanche pas, en raison de la nature de la méthode d'analyse, qui n'est pas adaptée à des mesures dans la masse, il est en effet impossible de s'affranchir totalement d'une part de réponse de la surface (le faisceau d'électrons frappant systématiquement en un point de surface avant de se propager selon une géométrie plus ou moins conique, dans la masse<sup>[134]</sup>). La teneur en oxygène des points éloignés des extrémités est donc vraisemblablement légèrement surestimée par rapport à la teneur réelle en masse, puisqu'altérée par la composition de surface, qui, elle, est largement concentrée en oxygène (>26%at.). On peut dès lors considérer que la masse des nanoparticules est relativement exempte de contamination par l'oxygène, de plus, le rapport de fractions atomiques Yb/Ca y respecte globalement la composition attendue avec une moyenne à 5,26% at. (points aux extrémités oxydées exclus de la moyenne - zones bleutées cf. Fig.59c), pour une poudre synthétisée avec une valeur attendue de 5% at. de substitution  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ . Le rapport F/Ca, tend en revanche à une surreprésentation du fluor dans la masse, qui toutefois a été systématiquement retrouvée sur l'ensemble des analyses EDX menées sur du  $\text{CaF}_2$ , y compris commercial et non dopé. La composition de la nanoparticule dans la masse est donc tout à fait cohérente avec les attentes d'un  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  substitué à hauteur de 5% at. et plutôt homogène sur l'ensemble des points analysés.

La composition des zones oxydées, quant à elle, est sujette à des variations de plus grande ampleur. Si les rapports de fraction atomique O/Ca proches de 1, et la relative

déplétion du fluor (20% at.) à l'extrémité droite de la nanoparticule laissent penser à une composition du type  $\text{CaO}$ , l'extrémité opposée présente une fraction en oxygène nettement plus réduite et une teneur en fluor qui reste importante (>45%at.), qui tendraient plutôt à laisser penser à une oxydation seulement partielle.

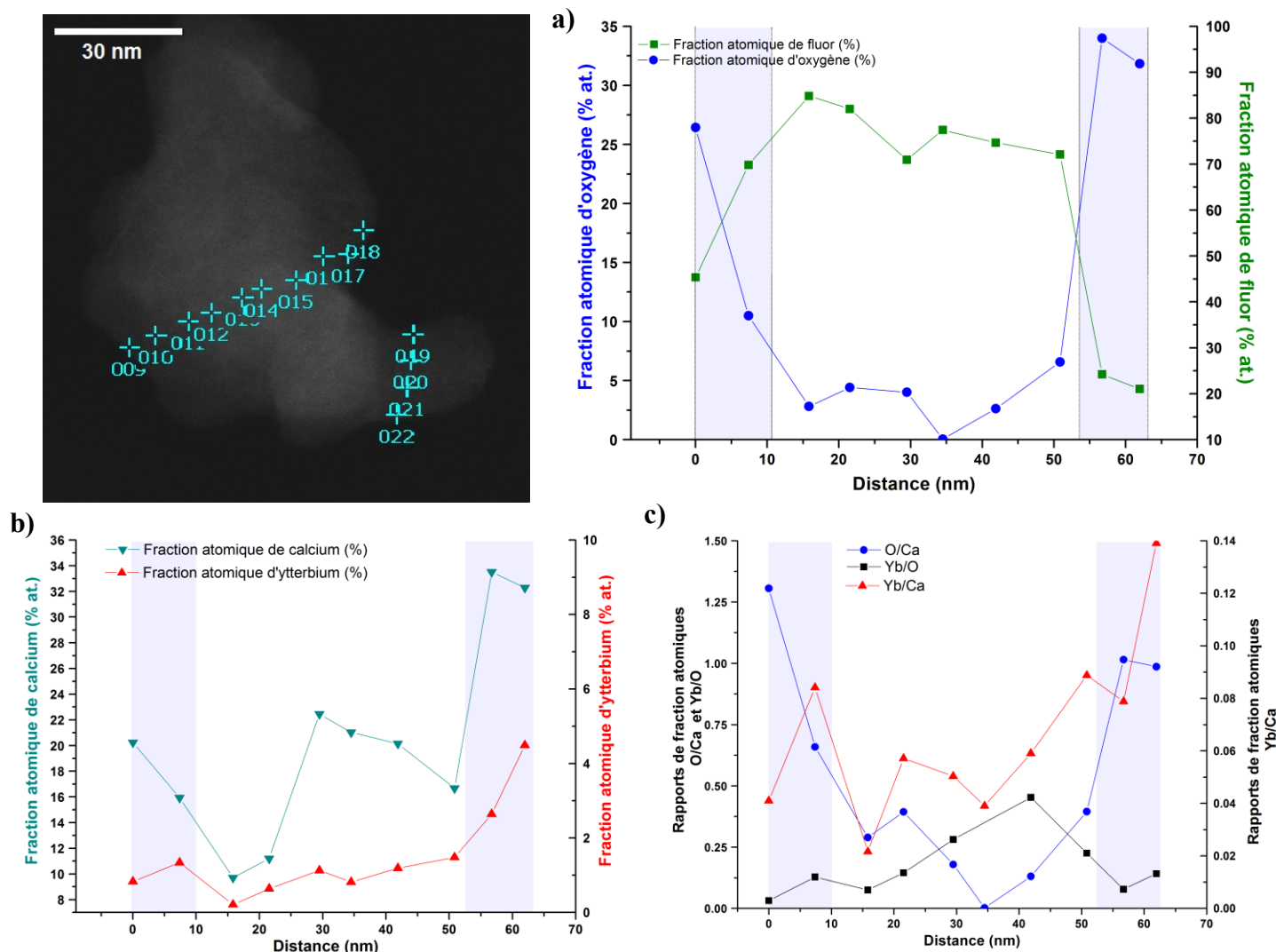


Figure 59 : Photographie STEM, et profil de composition transversal d'une nanoparticule  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5%at.), après traitement sous difluor (la référence de distance est prise au niveau de l'extrémité de la nanoparticule, au point d'analyse 009). a) Fractions atomiques de l'oxygène et du fluor en fonction de la distance au point de référence. b) Fractions atomiques de l'ytterbium et du calcium en fonction de la distance au point de référence, c) Rapport de fractions atomiques Yb/Ca, O/Ca, Yb/O (Zones bleus : zones altérées)

Néanmoins, les mesures EDX restent à l'heure actuelle trop imprécises et limitées pour déterminer une composition exacte, d'autant plus que les profils d'oxydation d'une particule à l'autre sont apparus très disparates, aussi bien en termes de taux d'oxydation, que d'épaisseur de la couche oxydée.

Toutefois, les observations relevées sur les nano-poudres traitées sous atmosphère fluorante, sont globalement semblables à celles précédemment reportées par A. Lybérès pour des poudres non traitées. On doit donc en conclure que ce traitement n'a pas eu l'efficacité escomptée sur les proportions de la contamination des poudres primaires par l'oxygène.

On notera toutefois quelques constats divergeants de ceux précédemment établis, avec en particulier l'absence de traces d'amorphisation de la couche extérieure (oxydée). En effet, les photographies STEM en haute résolution ont permis l'observation de plans cristallins y compris aux extrémités des nanoparticules (Fig. 60).

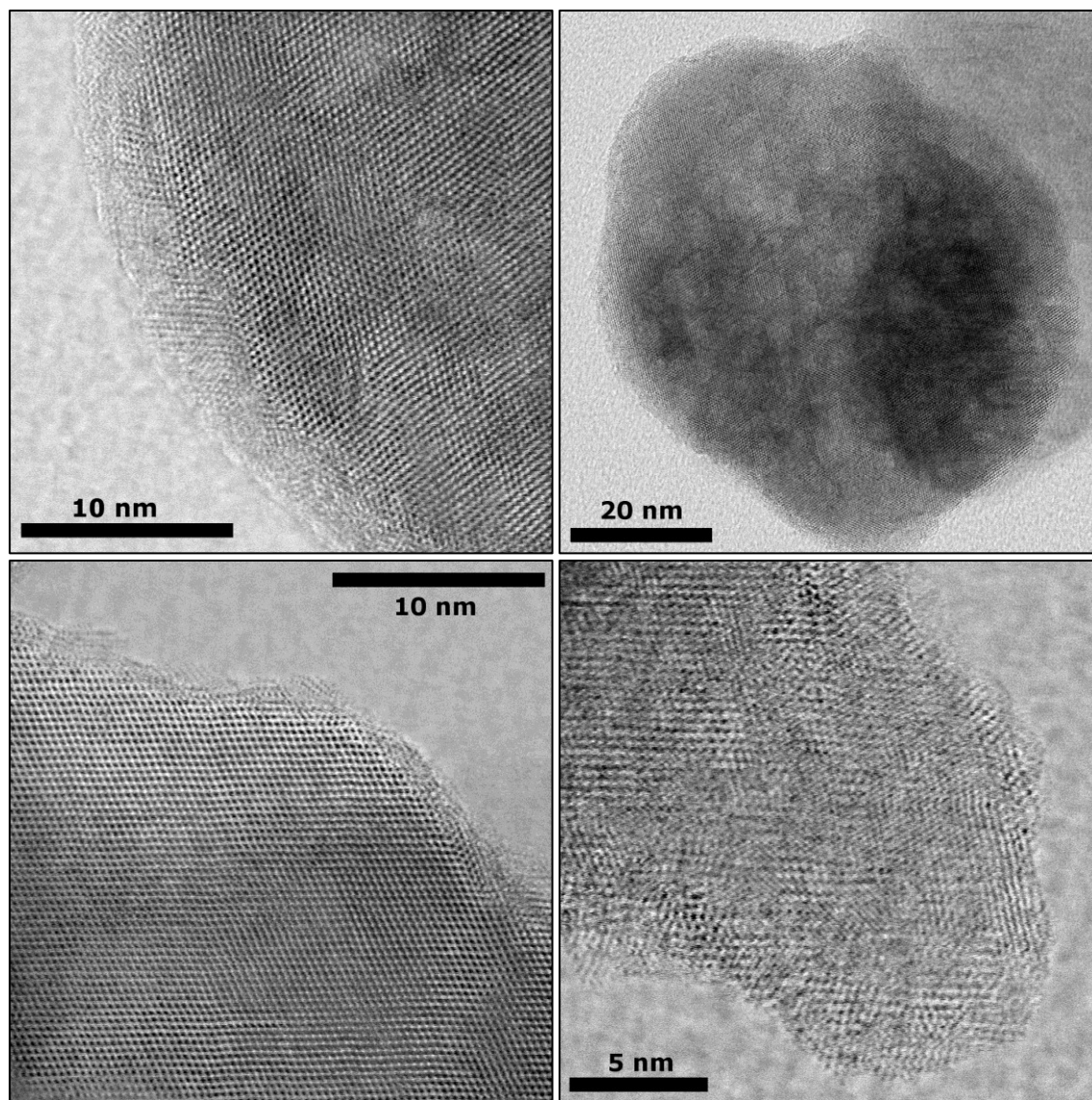
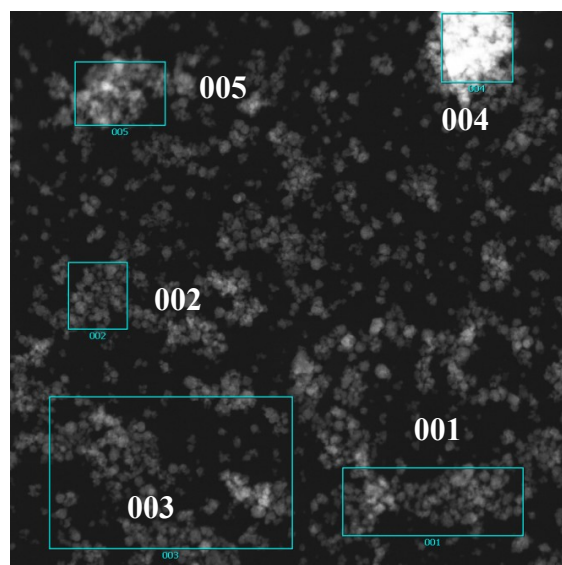


Figure 60 : Photographies STEM en champ clair de nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5%at.) traitées sous difluor. Les extrémités des particules présentant des plans cristallins

D'autre part, aucune corrélation entre la présence d'oxygène et une diminution de la teneur en ytterbium n'est observée lors de nos mesures, tandis que les études précédentes<sup>[118]</sup> semblaient établir une relation claire entre ces deux paramètres.

Il est également intéressant de relever que si les mesures localisées montrent une présence systématique et significative de l'oxygène, des mesures globales sur les nano-poudres relativisent la quantité de contaminant. En effet, les teneurs en oxygène obtenues pour ce type de mesures se révèlent extrêmement faibles (cf. tableau 11), en comparaison de celles observées en surface des particules.



Zone de mesure	O (%at.)	Ca (%at.)	F (%at.)	Yb (%at.)
001	4,62	24,04	70,26	1,08
002	0,00	26,89	72,31	0,81
003	13,80	24,28	61,19	0,73
004	0,61	27,53	69,64	2,22
005	0,00	31,9	66,81	1,27

Tableau 11 : Analyses globales sur des poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.), recuites sous difluor

### Impact de la fluoration sur la synthèse de céramiques :

Malgré l'apparente inefficacité du processus de fluoration sur l'oxydation, au niveau nanométrique, nous avons toutefois procédé à la compaction des poudres fluorées en corps à cru puis à leur frittage de sorte à nous assurer d'un potentiel effet de la fluoration des poudres sur la qualité des céramiques produites, au travers de paramètres que nous aurions pu négliger de contrôler à l'état divisé. Les poudres sont évidemment compactées par compression isostatique dans leur état sec, et frittées sous vide de sorte à exclure toute possibilité d'interaction avec l'humidité ultérieure à la fluoration.

Les céramiques résultantes présentent toutes une coloration jaune pâle anormale, et comportent des inclusions macroscopiques de couleur cuivrée (Fig.61).

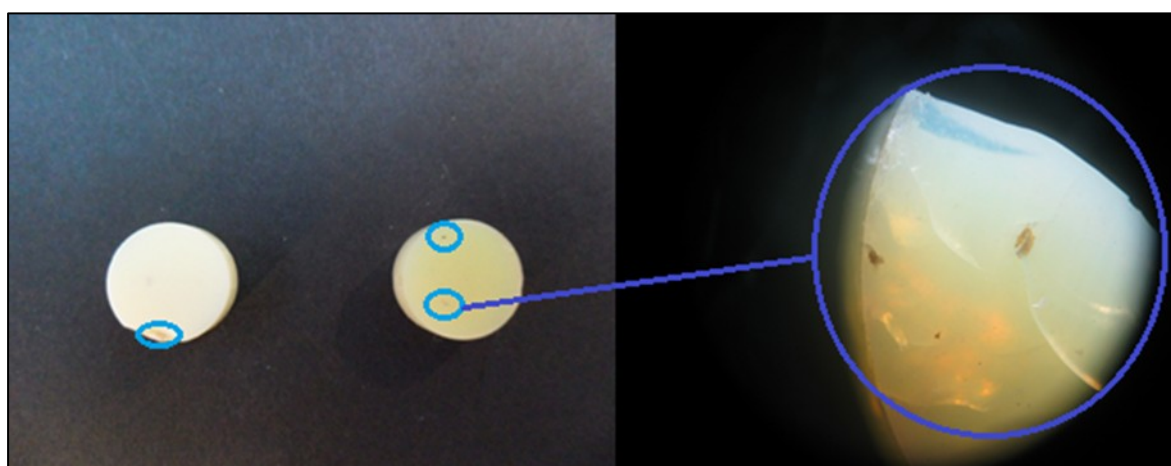
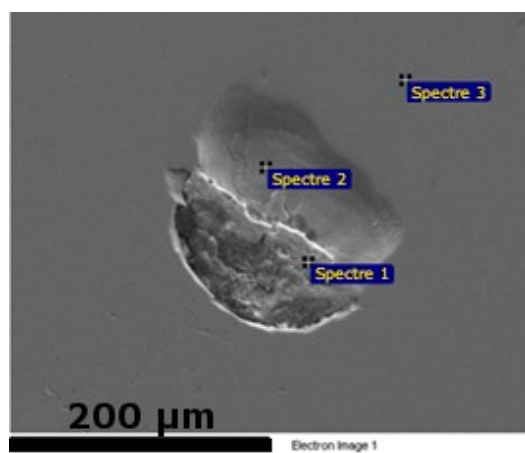


Figure 61 : Photographies de céramiques produites au travers de poudres préalablement traitées sous difluor à 350 °C. Deux types de pollution sont observées : une pollution diffuse provoquant une coloration jaune, et des inclusions (<0,5mm) de couleur cuivrée.

Dans le but de définir la nature des inclusions, les pastilles ont été polies de sorte à amener les défauts de couleur cuivrée en surface, et celles-ci ont été analysées par EDX

couplé à un MEB-FEG. (Tableau 12, Fig. 62). Les zones jaunâtres ont également été analysées de sorte à valider ou exclure la possible présence d'impuretés pouvant expliquer la coloration des échantillons.



Zone analysée	Ca (%at.)	F (%at.)	Yb (%at.)	O (%at.)	Ni (%at.)
<b>Spectre 1 :</b> Inclusion cuivrée	<b>0,2</b>	66,1	<b>0,1</b>	2,2	<b>31,4</b>
<b>Spectre 2 :</b> Abords direct de l'inclusion	<b>20,1</b>	<b>71,2</b>	<b>3,2</b>	5,2	0,3
<b>Spectre 3 :</b> Zone propre	<b>23,0</b>	<b>72,0</b>	<b>3,4</b>	1,5	0,1

Tableau 12 : Analyses chimique par EDX sur une céramique issue de poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.), recuites sous difluor

Les analyses chimiques montrent clairement la nature chimique des inclusions, composées de fluorures de nickel. La cartographie de la zone montre également clairement la présence de fer localisé au niveau de l'inclusion (Fig. 62). Ces constatations vont clairement dans le sens d'une pollution des poudres lors du recuit sous  $\text{F}_2$  : le difluor étant une espèce hautement corrosive, les tubes utilisés pour des applications de fluoration sous  $\text{F}_2$  sont généralement des alliages fer/nickel/cuivre, qui, s'ils sont résistants à courte échelle de temps, ne sont toutefois eux-mêmes pas épargnés par la corrosion à plus long terme. Ces inclusions sont donc relatives à la dégradation du tube du four de fluoration, et non au matériau ou au procédé.

En revanche, aucune source de contamination autre, pouvant expliquer l'origine de la coloration jaunâtre, n'a pu être identifiée par analyse chimique EDX. L'hypothèse d'une pollution diffuse par le nickel étant peu vraisemblable, les mesures EDX localisées et en cartographie (fig. 62) dans les zones exemptes d'inclusion n'ayant pas fait ressortir d'impuretés dans des marges significatives, nous avons envisagé la possibilité de l'existence de centres colorés. Des fragments de céramiques ont donc été post recuites à 1000 °C, durant 4h, pour permettre la résorption d'éventuels défauts provoquant la coloration et ce, sans succès. L'origine de cette coloration reste donc à l'heure actuelle non identifiée.

On notera toutefois, qu'une seconde campagne de fluoration, plus récente, à plus haute température (500 °C), et après purge complète du tube ont d'ores et déjà confirmé les premiers résultats malgré une analyse encore incomplète des échantillons. On retrouve sur les pastilles issues des poudres une coloration jaune marquée des céramiques, toutefois les inclusions dues à l'alliage du tube ont disparues.

### Discussions et perspectives sur la post-fluoration des nano-poudres, et la lutte contre l'oxydation de surface :

En conclusion, si la possibilité d'une post fluoration par le difluor paraissait initialement séduisante, et nous est apparue, a priori, comme une solution idéale, non seulement pour lutter contre l'oxydation de surface des nanoparticules, mais également pour permettre l'oxydation (par le fluor) d'espèces carbonées dans les poudres, à températures modérées (poussières apportées durant la synthèse, espèces adsorbées, ou bien même dispersants utilisés durant la



synthèse...etc.) et sans recourir à une atmosphère oxygénée, l'impact d'un tel procédé sur la qualité et la pureté des poudres semble réduit, voire contre-productif.

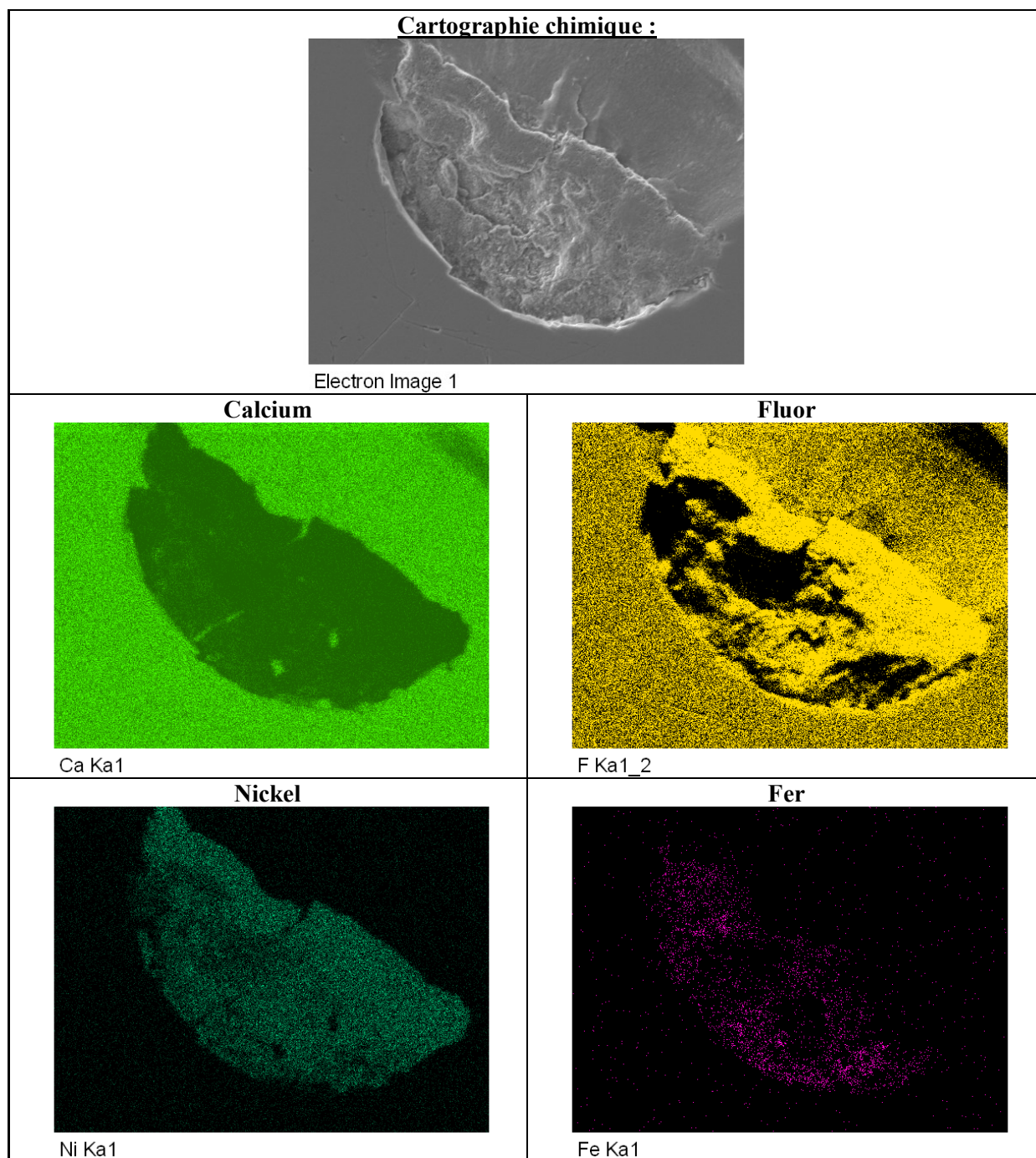


Figure 62 : Cartographie chimique par EDX, aux abords d'une inclusion sur une céramique issue de poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.), recuites sous difluor

Cependant, nos observations et l'étude de la littérature laissent ouvertes d'autres perspectives en vue de contrôler l'oxydation des nanoparticules, et en particulier de méthodes de contrôle durant la synthèse. En effet, si l'étape critique conditionnant la formation ultérieure (au séchage des poudres) d'une coque oxygénée, est la formation d'une double couche électrochimique fortement chargée en hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ), en remplacement des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), il serait à l'avenir judicieux d'envisager la possibilité de lavages en milieux concentrés en ions fluorures ( $\text{F}^-$ ), (mélanges  $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ , voire  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaF}$  dissous), pour s'assurer



de l'existence d'une compétition entre les ions fluorures et hydroxydes lors du remplacement des nitrates, et afin de favoriser ces premiers. Des études portant sur les interfaces  $\text{H}_2\text{O}/\text{CaF}_2$  (non dopé)<sup>[120,141,142]</sup>, tendent par ailleurs à appuyer l'intérêt d'une telle mesure, en démontrant notamment une compétition claire entre ions fluorures et hydroxydes en double couche électrochimique des particules, et un changement important de la structure de celle-ci pour des concentrations du milieu en ions  $\text{F}^-$  entre  $10^{-3}$  à  $10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$  (rétraction de la couche, et extinction de la réponse FTIR caractéristique des ions  $\text{OH}^-$  liés aux particules  $\text{CaF}_2$  par liaison hydrogène à  $3200\text{cm}^{-1}$ )<sup>[141]</sup>.

### II.3.4. Etat d'agrégation des particules

Enfin, nous nous sommes employés à la caractérisation d'un paramètre, qui pour des nano-poudres visant des applications céramiques, est probablement le plus critique, et le plus limitant : l'agrégation des particules primaires. Si les thèses précédentes avaient reporté la présence d'agréats, de quelques microns, observés essentiellement en microscopie électronique en transmission, aucune ne s'est pour l'heure réellement attardée sur leur caractérisation en milieu humide. Pourtant, les études portant sur la stabilisation de nano-poudres en vue d'application céramiques, le plus souvent en milieu liquide<sup>[140]</sup>, pour des raisons sur lesquelles nous allons revenir sous peu, sont nombreuses et toutes s'accordent sur la nécessité de disposer de poudres parfaitement dispersées en vue d'obtenir un corps à cru homogène, et comportant le moins de défaut de compaction possible<sup>[135-137,140]</sup>.

Pour appréhender l'ampleur et l'impact des défauts résultant de la présence d'agréats dans les poudres primaires, et éventuellement y remédier, une caractérisation préalable des phénomènes d'agrégation de nos nano-poudres est donc indispensable.

#### II.3.4.1. Facteurs déterminants de l'agrégation

La gestion de l'agrégation de poudre de taille nanométrique nécessite en premier lieu une compréhension des phénomènes qui tendent à donner lieu à la formation des agrégats. L'intensité, et la nature des forces, attractives et répulsives, à prendre en considération dans ces processus de formation dépendent alors sensiblement du matériau, évidemment, mais également du milieu considéré :

Dans le cas le plus simple, où les particules sont conservées dans le vide (ou, en bonne approximation, dans un milieu gazeux à pression atmosphérique, tel que l'air), les seules interactions s'exerçant entre deux particules distinctes (supposées sphériques), de rayons respectifs  $R_1$  et  $R_2$ , et séparées d'une distance  $r$ , sont les interactions "faibles" de Van Der Waals, de sorte que chacune des deux particules est soumise à une force **attractive**,  $F_{VDW}$  :

$$F_{VDW} = -A_H \frac{R_1 R_2}{6 (R_1 + R_2) r^2} \quad \text{Equation II-5}$$

où  $A_H$  est le coefficient de Hamaker.

Dans un milieu gazeux, celles-ci s'opposent éventuellement, selon la nature et les propriétés de surface du matériau, aux forces électrostatiques répulsives entre les surfaces des particules. Toutefois, la conservation de nano-poudres à l'état sec, n'offre en réalité que peu de leviers de contrôle sur les forces répulsives s'exerçant entre particules, et l'état d'agrégation des poudres, à taille de particule donnée, y est donc largement imposé par les propriétés électrostatiques de surface du matériau sans grande possibilité d'action extérieure.

L'étude des interactions en milieu liquide est en revanche plus intéressante. Si la nature des forces attractives entre particules, en milieu liquide, restent les mêmes : les forces de Van Der Waals, leurs intensités sont en revanche plus largement variables, selon le milieu que l'on considère. En effet, le coefficient de Hamaker, intervenant dans le calcul des forces attractives entre particules (cf. Eq.II-5), est dépendant non seulement du matériau étudié, mais également du milieu dans lequel il est placé<sup>[138]</sup>, celui-ci l'affectant au travers d'effets d'écrantages des interactions particules-particules. Or, il est généralement constaté que les coefficients de Hamaker en milieu liquide sont significativement plus faibles que ceux observés dans le vide, ou en milieu gazeux, induisant des forces attractives réduites : de l'ordre de  $A_H = 5-10 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  pour des particules dans le vide, contre  $A_H = 0,5-1,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  dans un liquide.<sup>[138]</sup>

Ceci explique, en partie, la préférence généralement donnée à la conservation de nanoparticules sous forme de dispersions, aussi bien pour les applications nanoparticulaires, que céramiques, leur conservation sous forme dispersée (au sens non-agrégé) y étant naturellement plus simple. D'autre part, et au contraire du cas des poudres en milieu sec, les répulsions entre nanoparticules dans les milieux liquides sont plus facilement modulables, et ce principalement par deux biais :

- Le moyen plus fréquemment employé est la modulation de la charge de surface, et la gestion de la double couche électrochimique. Celle-ci peut être affectée par divers paramètres, eux-mêmes contrôlables : pH, nature et quantité de dispersants ioniques utilisés, nature des contre-ions en double couche, ou encore force ionique du milieu, etc... La multitude des moyens à disposition pour affecter la charge de surface des particules en milieu liquide permet donc généralement de trouver une solution adaptée à tout type de matériau et de contourner leurs incompatibilités chimiques, pour obtenir des dispersions stables et parfaitement désagregées.

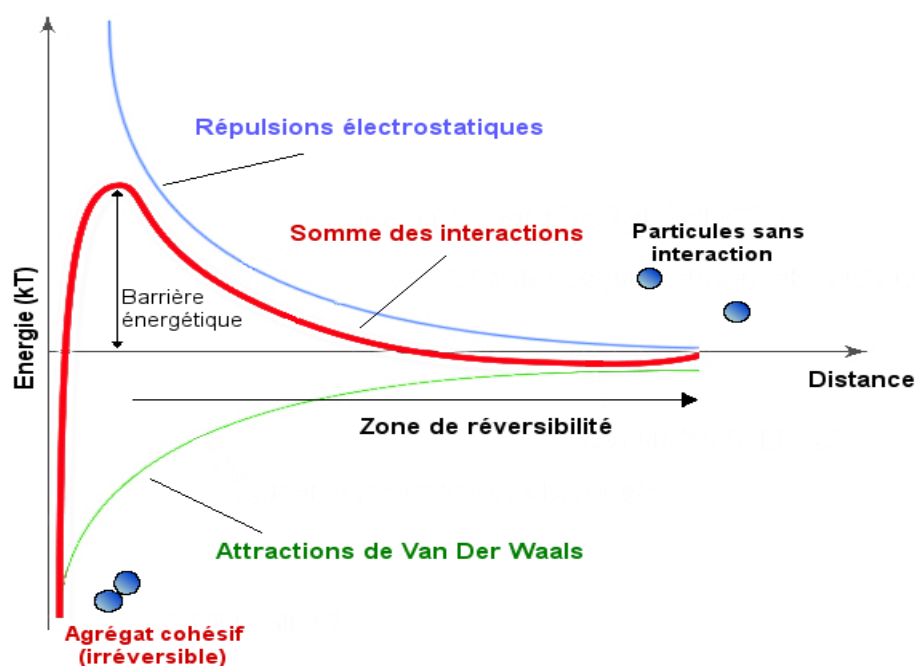


Figure 63 : Représentation schématique des énergies s'exerçant entre deux particules en fonction de la distance les séparant dans le modèle DLVO

Les forces s'appliquant aux particules dans ces conditions répondent alors au profil établi par la théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO). Cette dernière décrit les processus d'agrégation entre particules dans un milieu liquide, grâce à un potentiel d'interaction, schématisé en figure 63, qui résulte de la somme des forces (ou plutôt des énergies) attractives (négatives) et répulsives (positives) s'appliquant entre deux particules. L'optimisation des paramètres de stabilisation précédemment décrits (pH, dispersants, etc. ...) permet alors une action directe sur l'intensité de la charge de la double couche électrochimique des particules et donc sur les répulsions électrostatiques, ce qui permet d'élargir le "domaine de stabilité" des particules, dans lequel elles ne subissent pas d'agrégation irréversible.

- La seconde possibilité, plus rarement utilisée seule, consiste à créer un encombrement stérique en surface des particules, ou entre celles-ci (en "ponts"). Des composés polymères amphiphiles, à chaînes longues, ou à cycles aromatiques volumineux et dont les conformations permettent une séparation suffisante des particules, étant généralement utilisés dans ce but.

On notera du reste que la plupart des dispersions utilisées dans le domaine des céramiques, en raison des charges solides élevées requises par le procédé, tendent à concilier ces deux types de stabilisation, qui ne s'excluent pas (stabilisation électrosterique), pour optimiser la dispersion malgré les distances interparticulaires réduites induites par de fortes concentrations en solide.

#### II.3.4.2. Distribution de taille des agrégats en poudre sèche

Les observations en microscopie électronique en transmission ont permis au cours des thèses précédentes d'établir la présence indéniable d'agrégats micro et sub-micrométriques dans les poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  synthétisées par coprécipitation, en revanche, aucune observation à des échelles supérieures n'ont été réalisées pour s'assurer de l'absence d'une possible "bimodalité" de la distribution en taille des agrégats.

La microscopie électronique en transmission étant peu adaptée à des mesures statistiquement fiables à de faibles grossissements, et ne permettant pas un échantillonnage suffisant, nous nous sommes donc orientés vers des observations par microscopie en balayage, de nano-poudres préalablement séchées. La figure 64, présente l'état d'une poudre  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) telle qu'observée au terme de l'étape de séchage, suivi d'un broyage manuel et la distribution de taille des agrégats associée.

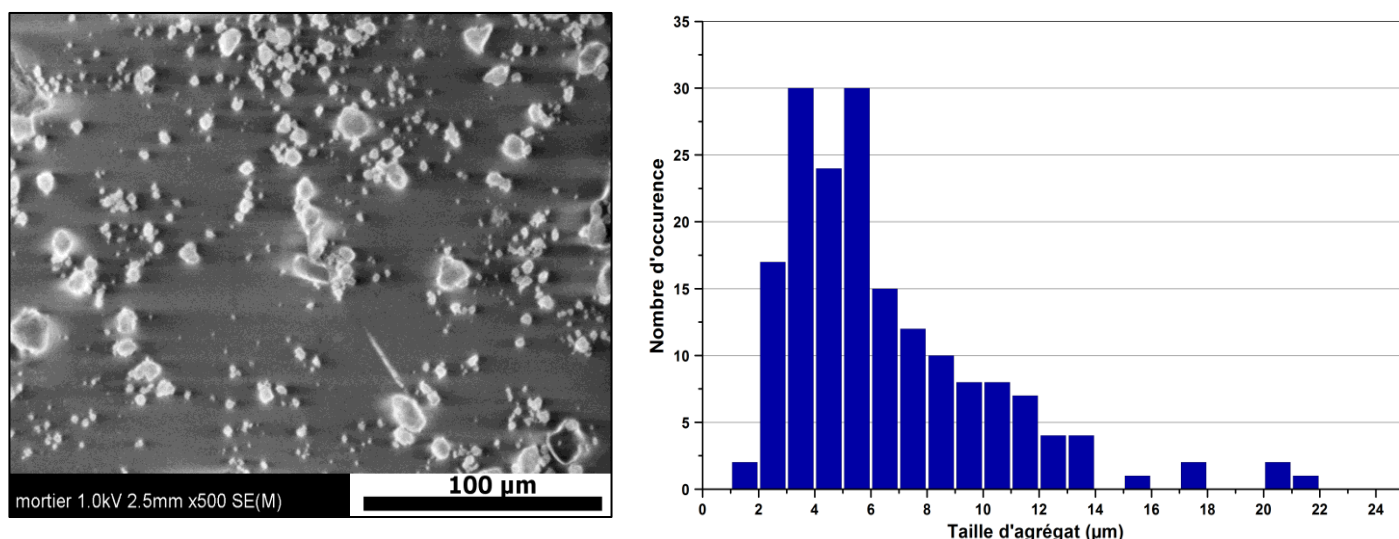
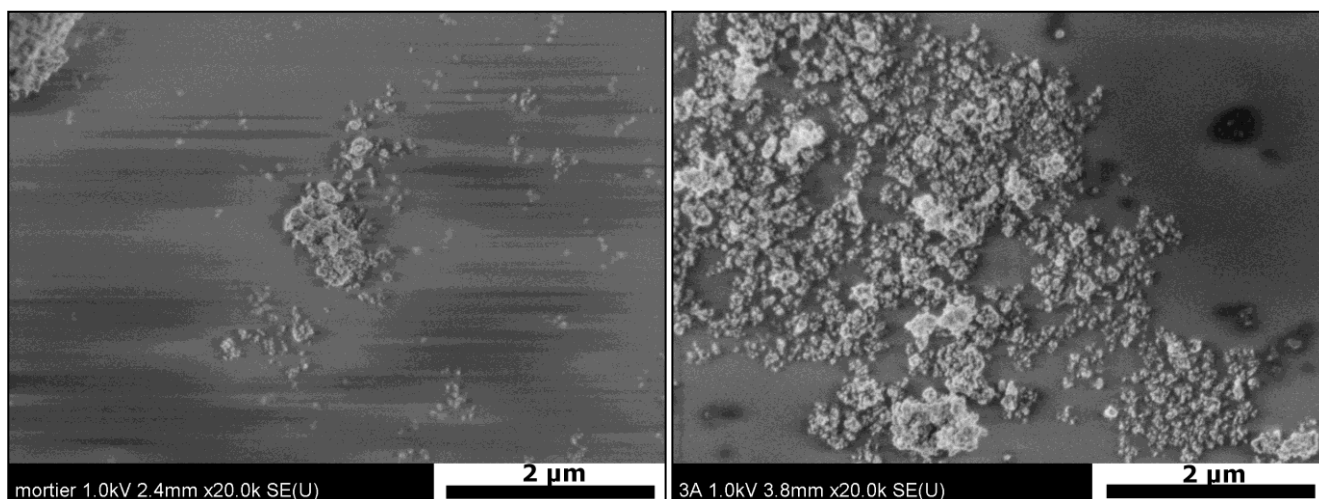


Figure 64 : Photographie MEB-FEG de poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) sous forme sèche, et distribution en taille des agrégats observés

Le résultat contraste nettement avec les observations MET, on retrouve ici une distribution en taille des agrégats dépassant l'échelle du micron et largement étalée. La taille moyenne des agrégats se situe à  $6,7 \mu\text{m}$ , avec un écart-type important, à  $3,9 \mu\text{m}$  (agrégats submicroniques écartés des statistiques).

Il a toutefois également été remarqué une variation considérable de la distribution en taille d'une synthèse sur l'autre, et plus particulièrement de la valeur maximale des tailles d'agrégats, qui peut fluctuer de  $10 \mu\text{m}$  à  $60 \mu\text{m}$  selon le lot de synthèse, et indépendamment du taux de dopage.

Aux plus forts grossissements, on retrouve les agrégats sub-micrométriques, observés en MET, de même que des particules isolées (fig. 65), avec des dimensions cohérentes avec celles observées par cette dernière méthode. Compte tenu des observations MET préalables qui révélaient des particules nanométriques isolées, et des agrégats (essentiellement submicrométriques) et de l'existence d'agrégats encore plus volumineux observés ici, la question de la répartition du volume de matière se présentant sous forme de nanoparticules isolées et d'agrégats dans la poudre synthétisée se pose. Ce questionnement trouvera toutefois réponse au chapitre II.3.4.3. par des mesures de diffusion dynamique de la lumière.



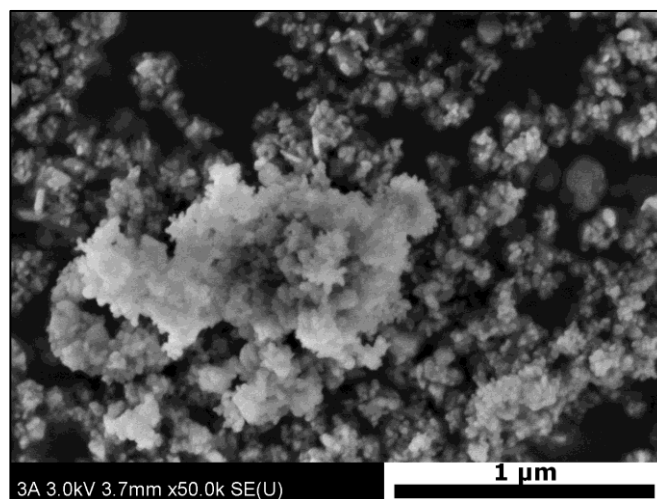


Figure 65 : Photographies MEB-FEG de poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) sous forme sèche, particules isolées et agrégats sub-micrométriques

Les constatations faites par MEB permettent donc de conclure à une distribution des agrégats nettement plus large que celle initialement envisagée par les seules caractérisations MET. Pourtant si la présence des agrégats submicroniques peut être assez logiquement reliée aux phénomènes d'agrégation "naturels", dans le milieu réactionnel, selon les mécanismes décrits dans la théorie DLVO (barrière de potentiel/stabilisation insuffisante pour éviter totalement l'agrégation spontanée, ou thermiquement induite), celle d'agrégats aussi volumineux ( $> 10 \mu\text{m}$  !) ne saurait être entièrement expliquée par ces derniers, et doit relever d'une source autre (agrégation "provoquée").

L'hypothèse de la formation d'agrégats aussi massifs lors de la synthèse peut par ailleurs être écartée par une simple mesure de sédimentation dans l'eau. En effet des agrégats aussi volumineux sédimentent très rapidement (suivant globalement la loi de Stokes), en comparaison de nanoparticules, ou même d'agrégats sub-micrométriques. Or, si les tests de sédimentation sur des poudres  $\text{CaF}_2$  séchées puis redispersées, mènent rapidement à la sédimentation d'une part non négligeable des poudres mises en solution ( $< 5\text{min}$ , cf. Fig 66a), des tests analogues sur des poudres n'ayant pas subis de séchage intermédiaire (test mené en fin de cycle de lavage) n'entraînent quant à eux pratiquement aucune sédimentation visible avant 16 h. L'existence d'agrégats aussi massifs au sein de la poudre au terme de la synthèse est donc exclue, et ils sont vraisemblablement formés lors de l'étape de séchage, qui par ailleurs est réalisée sur un gel compact ( $\approx$ distances interparticulaires réduites), et sur des nanoparticules, ce qui est de nature à favoriser l'agrégation et les processus de diffusion de surface, assimilables à un début de frittage, et menant à la formation d'un réseau de nanoparticules fortement liées. Ceci explique par ailleurs la robustesse du bloc obtenu au terme du séchage, et sa forte cohésion. Des photographies MEB, et une caractérisation plus complète de ce type d'empilement sera toutefois faite en chapitre III.



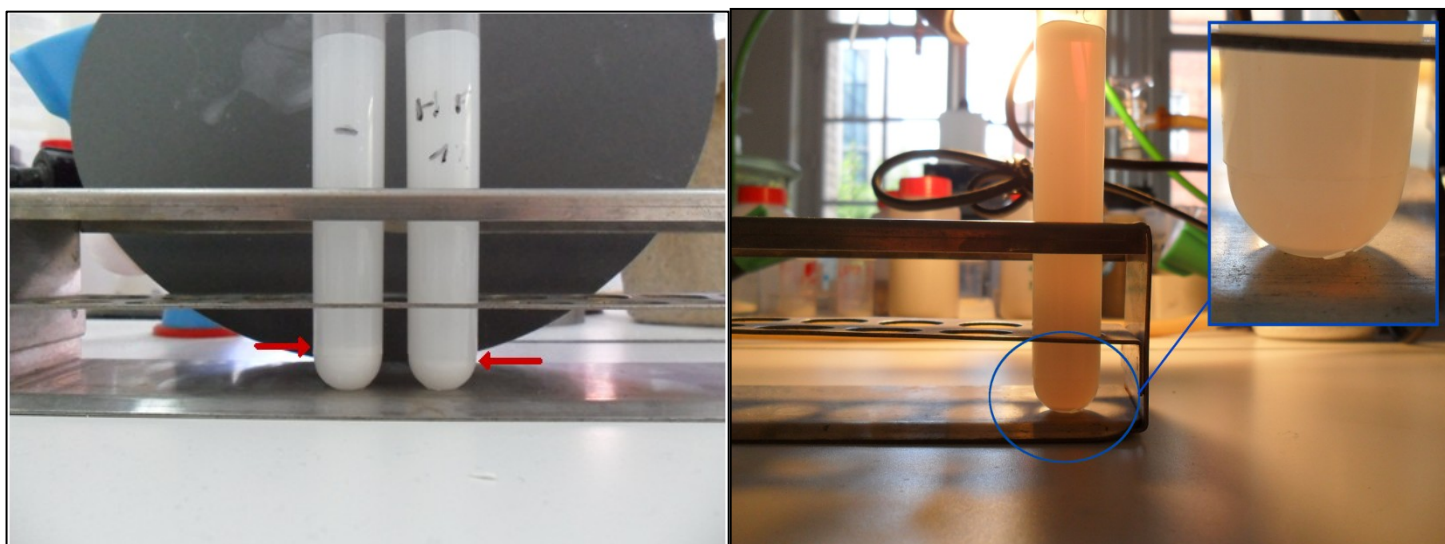


Figure 66 : a) Poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) séchées, puis redispersées, photographié 10 minutes après redispersion (le tube de droite présente un niveau de sédimentation légèrement moins élevé et donc la dispersion une stabilité plus importante, en raison d'une adjonction de 1%wt de HF), b) Poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) dispersées sans séchage intermédiaire, photographie prise 16h après redispersion.

L'importante variation en taille des agrégats d'une synthèse à l'autre, et leurs morphologies erratiques (agrégats sphériques, allongés, parfois même très anguleux, cf. fig. 67a cohabitant au sein d'une même poudre), pour des poudres pourtant isotropes, nous pousse donc à émettre des doutes sur l'efficacité de l'étape de broyage manuel, qui a pour objectif l'élimination des agrégats formés au séchage, celle-ci restant une étape peu reproductible, il est vraisemblable qu'elle aboutisse à des résultats très variables.

Cette hypothèse est d'ailleurs appuyée par les observations menées sur les céramiques que ces poudres permettent de produire. En effet, des poudres insuffisamment broyées après séchage du gel obtenu au terme de la synthèse, tendent généralement à mener à des céramiques présentant de nombreuses inhomogénéités de même ordre de grandeur que les agrégats constatés dans les poudres (ces inhomogénéités de la céramique se caractérisent par des point de diffusion, cf. fig. 67b).

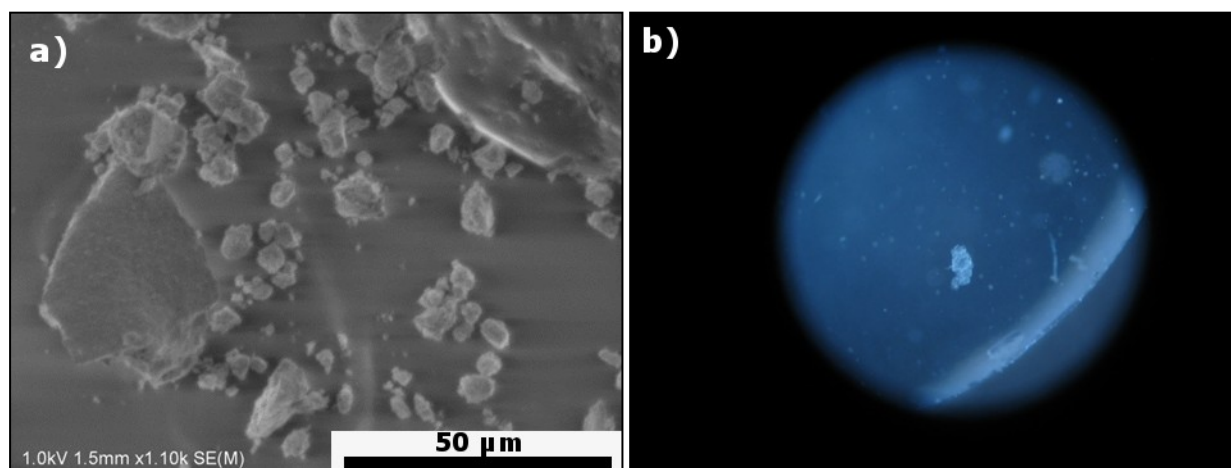


Figure 67 : a) Agrégats de séchage dans une poudre  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (2% at.), b) inhomogénéités de densification dans une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (2% at.), observée à la loupe binoculaire.

Dès lors que les poudres sont broyées plus vivement, les défauts résiduels tendent à diminuer en taille et en nombre, sans toutefois disparaître. Il est donc probable que les



variations de la distribution de taille, et de morphologie entre chaque synthèse résultent de la qualité du broyage des poudres, qui reste macroscopiquement difficilement estimable par le manipulateur. Toutefois, au cours de ce travail, aucune poudre n'est ressortie totalement exempte de ce type agrégats, et le broyage manuel reste une étape largement limitante pour l'obtention de poudres dispersée.

En revanche, les conclusions tirées des tests de sédimentation laissent un espoir d'obtenir des poudres sèches correctement dispersées : si les poudres présentent un état de dispersion intéressant en milieu liquide (c'est à dire sans ces agrégats massifs), un procédé de séchage par lyophilisation, qui figerait les nanoparticules dans leur état dans le liquide, devrait permettre d'éviter la formation de ces agrégats<sup>[100]</sup>.

Des poudres séchées ont donc été redispersées dans l'eau, puis broyées mécaniquement, à l'aide d'un moulin à bille (billes d'alumine, 1 mm, rapport en masses de poudre/eau/bille : 1/20/30), durant 24h. Au terme de cette période, les billes sont extraites, et le mélange plongé, dans l'azote liquide, instantanément congelé. Celui-ci est ensuite placé sous vide, et séché par sublimation de l'eau ( $T = -84\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 48h). Les poudres résultantes sont observées en MEB et comparées aux poudres classiquement obtenues. Les photographies en MEB des poudres lyophilisées, non-rebroyées ultérieurement, sont présentées en figure 68.

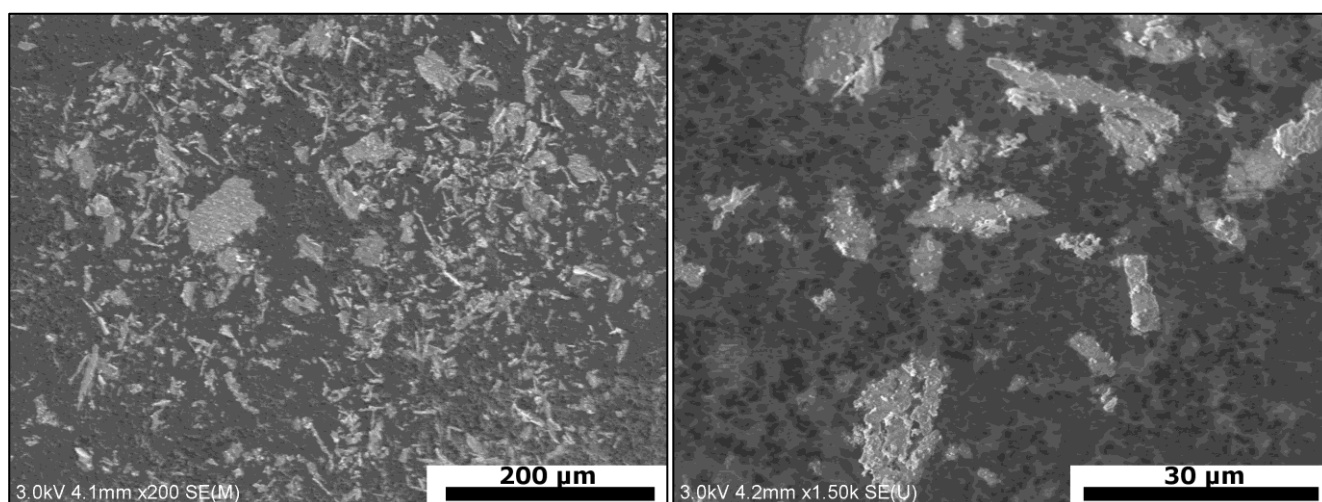


Figure 68 : Poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) séchées par lyophilisation (l'irrégularité du fond est due à l'adhésif carbone utilisé)

La morphologie des poudres résultantes, ou plutôt de leurs agrégats, est nettement affectée, par rapport à des poudres séchées par évaporation à  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les agrégats sont réguliers et se présentent comme des lamelles, fines. Toutefois, s'ils sont plus fins, et plus réguliers que lors d'un séchage classique, le procédé n'a pas permis d'éviter toute forme d'aggrégation comme attendu.



Figure 69 : Céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5%at.) produite à partir de poudres lyophilisées, translucide à un stade intermédiaire

**Remarque :**

Pour évaluer plus pratiquement l'impact du procédé de lyophilisation sur les propriétés des poudres au frittage, ces dernières ont été pastillées, puis frittées. La céramique résultante présente des caractéristiques optiques intéressantes à une étape intermédiaire du processus de densification où celles issues de poudres séchées par évaporation sont classiquement opaques. Toutefois le procédé n'a pas été étudié plus avant, la lyophilisation étant un procédé long, applicable à peu de volume, la mise en forme de poudres lyophilisées présentant des contraintes techniques importantes (densité faible des poudres de base  $\leftrightarrow$  compactations en plusieurs fois), et la céramique obtenue trahissant des défauts résiduels de la compaction (cavités macroscopiques multiples et fracturations lors du frittage).

#### II.3.4.3. Disparités entre poudre sèche et dispersée dans l'eau

Les caractéristiques des poudres sèches telles qu'elles ont été utilisées jusqu'à aujourd'hui<sup>[114,118]</sup>, se révélant décevantes, en terme d'aggrégation, et compte tenu du fait que celles des poudres synthétisées paraissent à première vue se démarquer de ces dernières, nous avons par la suite cherché à caractériser l'état de dispersion des poudres directement après synthèse, dans l'optique d'une possible utilisation ultérieure directement sous une forme colloïdale.

Toutefois, peu de méthodes d'analyses, permettent une observation directe de particules dispersées dans un liquide, à l'exception de la diffusion dynamique de la lumière (DLS). Cette méthode, basée sur l'analyse des fréquences de variation de diffusion de la lumière, dépendantes, dans un liquide, de la taille des particules au travers des mouvements Brownien, va présenter ici l'avantage de fournir un accès direct aux rayons hydrodynamiques de tout **objet en suspension** (particules isolées comme agrégats !), nous permettant une analyse simultanée de ces deux paramètres.

Notre étude s'est tout d'abord portée sur l'étude de l'état des particules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5%at.) au terme de la synthèse, après les 4 cycles de lavage. A ce stade du procédé, les poudres sont débarrassées d'une majorité des nitrates, et du HF résiduel, et sont conservées sous forme d'une dispersion dans l'eau permutée, à pH=6. Une partie du mélange est prélevée et analysée, les résultats obtenus (par méthode des cumulants), sont présentés en figure 70a et 70b (résultats complets en annexe B).

La taille moyenne des particules (ou plutôt des objets, les agrégats étant inclus), rapporté en nombre de particules, se situe à 26 nm, en bon accord avec les 22 nm précédemment estimés par la méthode de Scherrer, et les particules nanométriques représentent, en nombre, la majorité des objets détectés. En revanche, la moyenne ramenée au volume se situe autour d'objet de 337 nm. Selon l'analyse en volume des objets, la moitié du volume du matériau synthétisé (et de sa masse, en faisant l'hypothèse d'objets de morphologie globalement sphérique) se concentre dans les agrégats, tandis que les 50% restants se retrouve sous forme nanoparticulaire isolée.

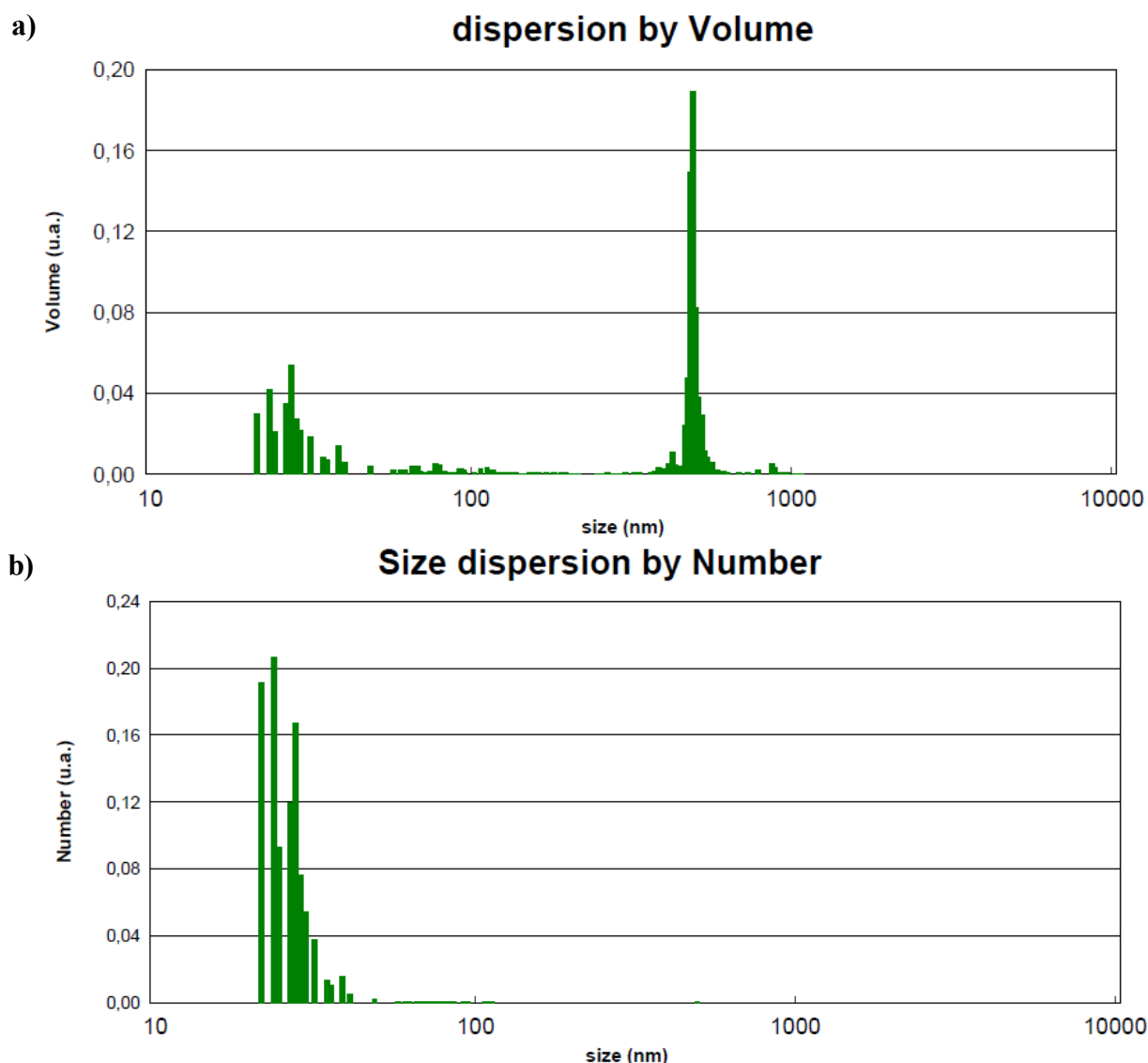


Figure 70 : Répartition des objets a) en volume, en fonction de la taille (les particules sont supposées sphériques!) et b) en nombre, en fonction de la taille  
(taille moyenne en nombre : 26 nm, taille moyenne en volume 337 nm)

Néanmoins, la part de volume des agrégats apparaît largement exagérée par la mesure. En effet, toujours dans l'idée d'une possible utilisation des poudres sous forme colloïdale, nous avons cherché à effectuer une séparation des particules isolées, et des agrégats sub-micrométriques présents dans les suspensions obtenues en fin de synthèse. Pour cela, nous avons fait subir au mélange une centrifugation partielle à  $13000 \text{ trs.min}^{-1}$ , durant 5 minutes, suffisante pour permettre la sédimentation des agrégats micrométriques mais insuffisante pour entraîner celle des nanoparticules. Le surnageant, contenant les nanoparticules dispersées, est alors à nouveau analysé (cf. fig 71), de même que la fraction sédimentée, après redispersion (cf. fig 72). Il apparaît alors logiquement que la fraction de particules nanométrique est pratiquement débarrassée de la présence des agrégats (moyenne en volume : 50 nm), tandis que la fraction éliminée en est essentiellement composée (moyenne en volume : 344 nm). Le séchage et le pesage de chacune des fractions nous apporte alors la preuve de cette surestimation : la fraction éliminée s'élevant seulement à 30 à 35% de la masse totale synthétisée selon la synthèse (rendement de synthèse pris en compte, de 80%).

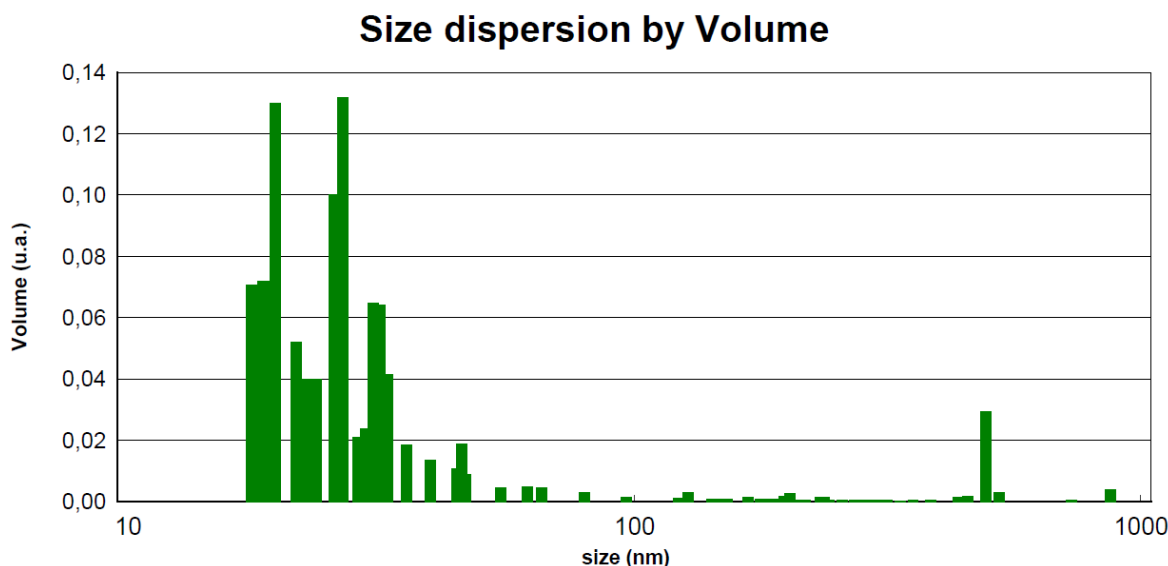


Figure 71 : Répartition des objets en volume dans la fraction conservée après centrifugation à  $13000\text{tr.min}^{-1}$  (taille moyenne en nombre : 22 nm, taille moyenne en volume 50 nm)

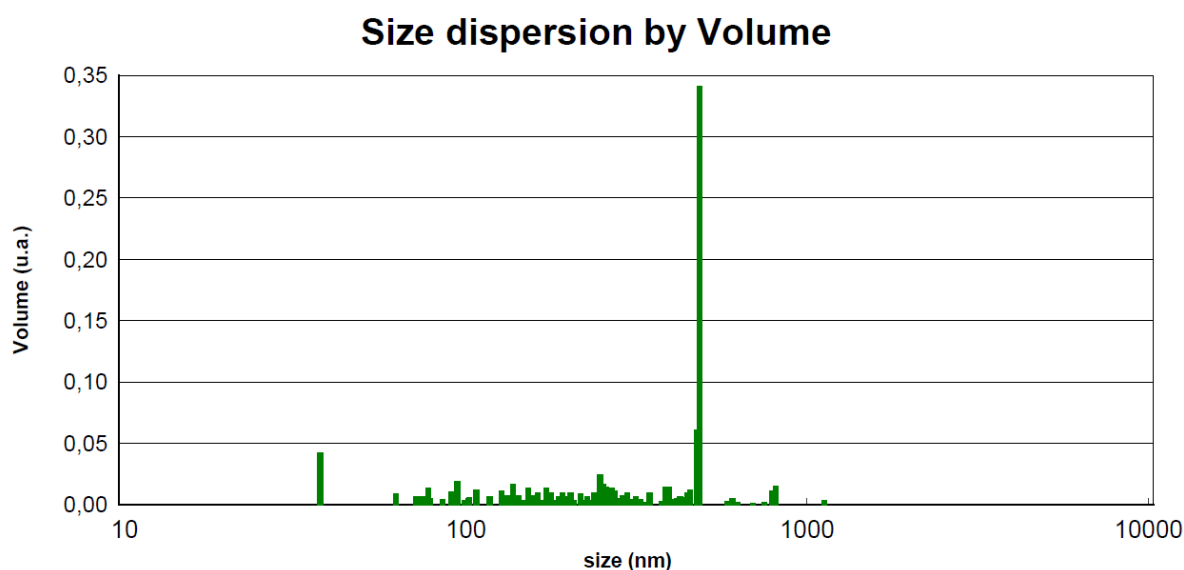


Figure 72 : Répartition des objets en volume dans la fraction éliminée après centrifugation à  $13000\text{tr.min}^{-1}$  (taille moyenne en nombre : 53 nm, taille moyenne en volume 344 nm)

Ces analyses démontrent clairement l'avantage des poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  sous leur forme telle que synthétisées, sur celles ultérieurement séchées, tout au moins en terme d'aggrégation. Par ailleurs la simplicité du contrôle de la taille des objets conservés offerte par les méthodes de conditionnement et de mises en forme en milieu liquide, sera intéressante à garder en mémoire pour une mise en forme humide de  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ , puisque malgré les réticences usuellement de rigueur à les appliquer aux fluorures, le matériau semble présenter des caractéristiques plus en accord avec les objectifs sous sa forme humide.

En revanche, l'usage des poudres directement après synthèse reste peu commode pour un procédé céramique : l'absence d'un contrôle précis sur le rapport de volume matériau/solvant étant particulièrement problématique pour les procédés de mise en forme de céramiques, tout au moins par voie humide, les plus courants.

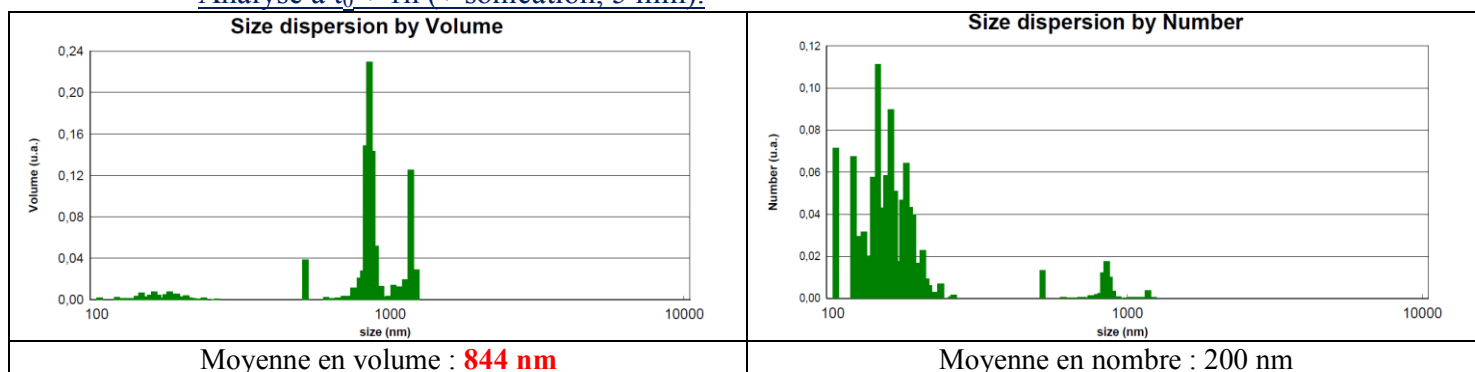
### II.3.4.4. Estimation de la force de cohésion des agrégats formés au séchage

Dans un second temps, la possibilité d'un retour aux distributions de tailles obtenues au terme de la synthèse pour des poudres ayant été séchées, par simple redispersion, a été étudiée.

Des poudres ayant été stockées à sec ont donc été redispersées dans l'eau (dans un rapport en masse 1/10), puis la dispersion, laissée sous agitation magnétique vigoureuse, et analysée par DLS en fonction du temps de redispersion. La figure 73 présente l'évolution du profil de répartition en volume, et en nombre d'objets, de trois mesures : après 1h (fig. 73a), après 2h (fig. 73b), et après 26h de redispersion (fig. 73c).

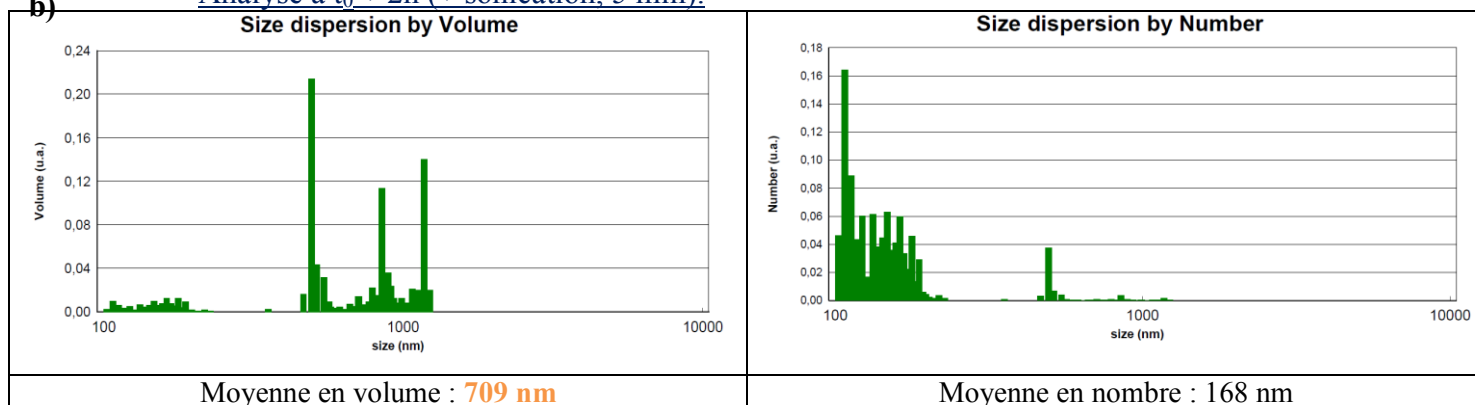
a)

Analyse à  $t_0 + 1\text{h}$  (+ sonication, 5 min):



b)

Analyse à  $t_0 + 2\text{h}$  (+ sonication, 5 min):



c)

Analyse à  $t_0 + 26\text{h}$  (+ sonication, 5 min) :

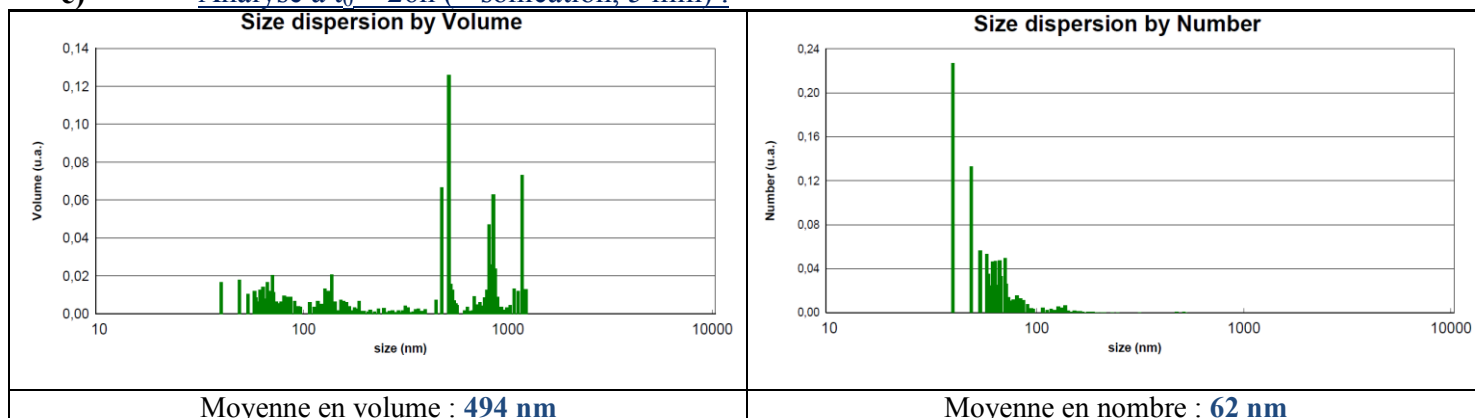


Figure 73 : Evolution de la répartition des objets présents dans les poudres en fonction du temps de redispersion dans l'eau (sous agitation), a) après 1h, b) après 2h, c) après 26h

Aux temps courts, l'évolution des tailles observées par DLS, semble indiquer une lente dégradation spontanée des agrégats au cours du temps, avec un volume moyen des objets analysés qui tend à diminuer. Toutefois au-delà de 26h de redispersion les moyennes tendent à stagner. Il semble donc qu'une partie des agrégats présents dans les poudres séchées soient des agrégats de faible cohésion, puisqu'ils peuvent être détruits par simple agitation, ou sonication (450 Watts, Rapport cyclique : 80%). Néanmoins les distributions obtenues sont loin de celles observées en fin de synthèse, les nanoparticules isolées n'étant pas même détectées, probablement écrantées par les agrégats les plus volumineux (Remarque : la cellule de mesure de l'appareil de DLS est verticale, le temps passant l'appareil a donc tendance à ne plus voir que les plus grosses particules, qui sédimentent. On constate donc un décalage clair des tailles vers les plus grosses particules au cours des mesures longues  $\sim 1\text{-}2\text{h}$ ). La stagnation des résultats au temps longs semble par ailleurs indiquer que les agrégats restants semblent présenter des forces de cohésion supérieures.

Pour tenter de réduire encore leur nombre, la dispersion est par la suite broyée mécaniquement, à l'aide d'un moulin à bille dans un récipient en verre (avec des billes d'alumine, 1 mm, et des rapports en masses de poudre/eau/bille de 1/10/30) pendant 24h. Une partie du mélange est prélevée puis observée en microscopie électronique à balayage. La méthode de préparation de l'échantillon, suit un procédé en voie humide : la dispersion est préalablement diluée, prélevée, puis une goutte déposée sur une plaque de silicium, avant séchage, de sorte que le séchage (à  $40^\circ\text{C}$ ) n'influe que de manière mineure sur l'état des poudres observées. Les photographies des poudres résultantes sont présentées en figure 74.

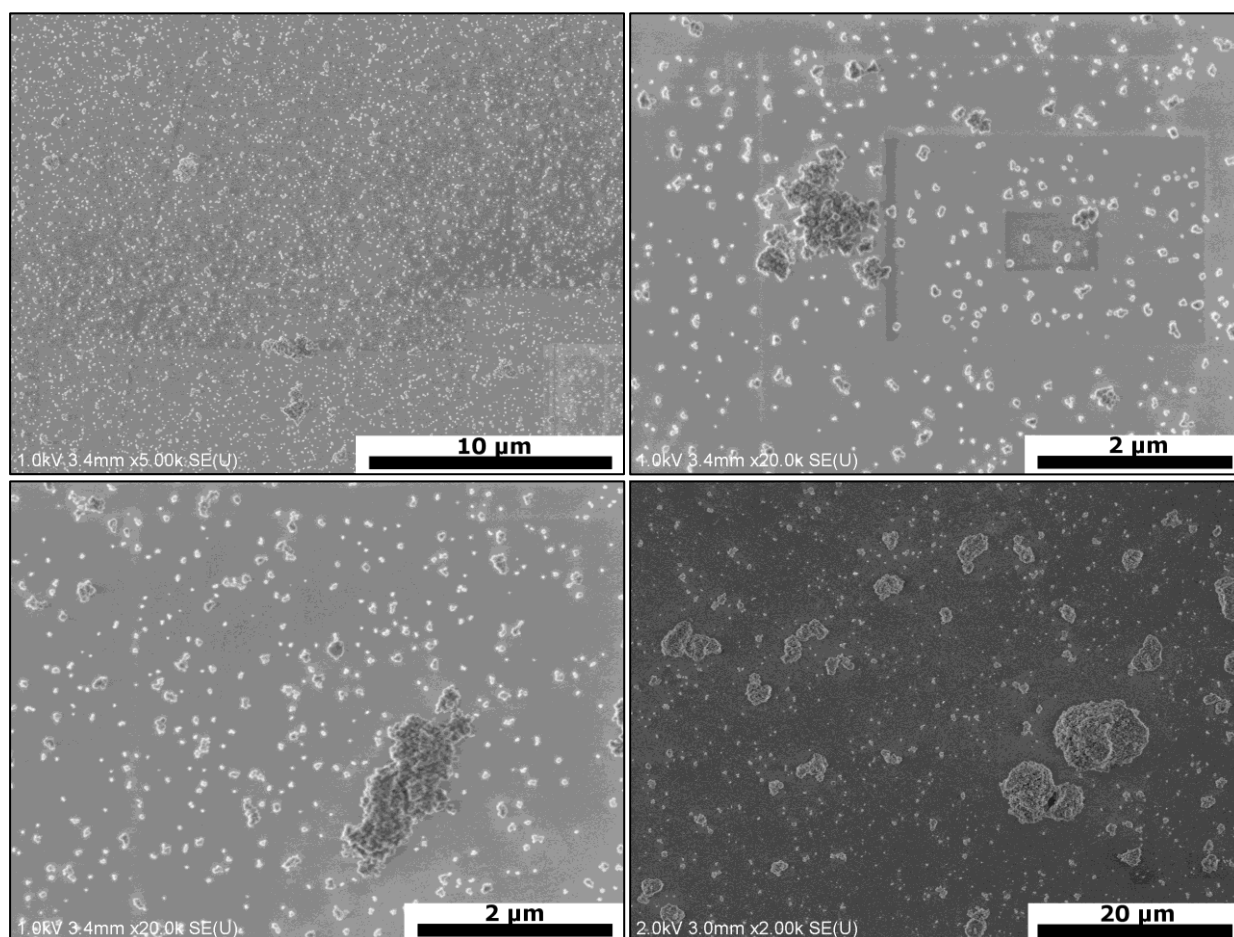


Figure 74 : Photographies MEB-FEG sur des poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5%at.) séchées, redispersées puis broyées par ball-milling



Les poudres y apparaissent bien dispersées, avec des tailles aussi bien de particules que d'agrégats, cohérentes avec celles observées par microscopie électronique en transmission.. Quelques agrégats massifs semblent toutefois avoir subsisté, mais ne représentent, à la différence du cas des poudres sèches qu'une minorité des particules observées. L'étape de broyage est donc globalement efficace, ce qui ouvre la voie, en combinaison avec des techniques de séparation, sélectives en taille, telle que la centrifugation, à l'utilisation de poudres sèches redispersées présentant des distributions de taille resserrées, et permettant des redispersions en conditions contrôlées (rapport volume de matériau/volume de solvant en particulier), exploitables pour un processus de mise en forme céramique.

## Chapitre II :

### Conclusion

---

Les travaux de caractérisation sur les nano-poudres ont permis de mieux cerner leurs déficiences vis-à-vis d'un procédé céramique, et ouvrent maintenant des voies pour composer avec, ou remédier, à ces dernières. Si quelques caractéristiques restent encore obscures, telles que l'effet de l'adsorption des nitrates, les problèmes majeurs sont aujourd'hui parfaitement identifiés. Si la lutte contre les phénomènes de pyrohydrolyse, souvent associés aux fluorures, et contre l'oxydation de surface des nanoparticules, avaient jusqu'à présent revêtu une importance capitale, poussant à limiter au maximum les interactions entre les nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  et l'eau, il semble aujourd'hui que la propension du fluorure de calcium à l'oxydation ait été surestimée<sup>[139]</sup>, de même que l'impact de l'oxydation de surface des nanoparticules, qui par ailleurs reste faible à l'échelle du volume total du matériau, sur les propriétés optiques finales des céramiques. D'autre part, ces réticences à associer nanoparticules fluorées et eau, ont une contrepartie, qui place ces dernières au cœur des problèmes rencontrés au cours des travaux précédents (céramiques inhomogènes, points diffusants et densités insuffisantes) : la conservation à sec de nanoparticules semble parfaitement indissociable d'une forte aggrégation, et n'offre aucun moyen de contrôle. Ces caractéristiques, en conjugaison avec les inévitables processus de traitements thermiques (séchage comme recuits) d'une méthode "tout à sec" sont inéluctablement responsables de la formation d'aggrégats durs. Si ces derniers sont en réalité globalement denses, c'est plutôt leur taille et morphologies parfaitement incontrôlées qui posent problème pour une étape de formation de corps à cru céramique, ceux-ci induisant des défauts de compactions volumineux dans la céramique, et limitant son homogénéité.

D'un autre côté, l'observation des poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  dispersées dans l'eau, que ce soit directement à l'issue de la synthèse, ou par redispersion/broyage de poudres séchées, nous a montré des caractéristiques plutôt séduisantes pour la suite du procédé : des dispersions en taille faibles, des aggrégats pratiquement exclusivement sub-micrométriques, et des possibilités de séparation pré- mise en forme.

Le tournant pris par cette thèse va donc essentiellement s'axer sur ce point, en émettant l'hypothèse que le facteur prépondérant, limitant la qualité des céramiques obtenues dans les travaux précédents, n'était pas l'oxydation de surface, mais plutôt la qualité de la dispersion des poudres limitée par un procédé à sec incapable de tirer le meilleur parti des poudres synthétisées. Dans le chapitre suivant, il s'agira donc de comparer les résultats pratiques obtenus pour chacune des voies de mise en forme, sur les corps à cru, leur comportement au frittage et la microstructure des céramiques finalisées.

---

## Chapitre II – Références

- [100] H. Gong, D. Y. Tang, H. Huang, J. Ma, "Agglomeration Control of Nd:YAG Nanoparticles Via Freeze Drying for Transparent Nd:YAG Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, p812–817, 2009
- [101] G. Lu, B. Mei, J. Song, W. Li, R. Xing, "Fabrication and properties of highly transparent Nd-doped CaF<sub>2</sub> ceramics", *Mater. Lett.*, **115**, p162-164, 2014
- [102] A. Ikesue, Y. L. Aung, "Synthesis and Performance of Advanced Ceramic Lasers", *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, p1936-1944, 2006
- [103] S. E. Hatch, W. F. Parsons, R. J. Weagley, "Hot-pressed polycrystalline CaF<sub>2</sub>:Dy<sup>2+</sup> lasers", *Appl. Phys. Lett.*, **5**, p153-154, 1964
- [104] L. Esposito, A. L. Costa, V. Medri, "Reactive sintering of YAG-based materials using micrometer-sized powders", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, p1065-1071, 2008
- [105] M. Sh. Akchurin, T. T. Basiev, A. A. Demidenko, M. E. Doroshenko, P. P. Fedorov, E. A. Garibin, P. E. Gusev, S. V. Kuznetsov, M. A. Krutov, I. A. Mironov, V. V. Osiko, P. A. Popov, "CaF<sub>2</sub>:Yb laser ceramics", *Opt. Mater.*, **35**, p444-450, 2013
- [106] D. Jassby, "Impact of Particle Aggregation on Nanoparticles Reactivity", Dissertation submitted for partial fulfillment of Ph.D degree, Duke University, 2011
- [107] Y. H. Lv, H. Liu, Y. H. Sang, S. J. Liu, T. Chen, H. M. Qin, J. Y. Wang, "Electrokinetic properties of Nd:YAG nanopowder and a high concentration slurry with ammonium poly(acrylic acid) as dispersant", *J. Mater. Sci.*, **45**, p706-712, 2010
- [108] K. Suwunnasung, A. Nuntiya, "Influence of Suspension Characteristics on the Morphology of 3Y-ZrO<sub>2</sub> Granules Produced by a Spray Drying Process", *Chiang Mai J. Sci.*, **36**, p340-348, 2009
- [109] A. Ikesue, Y. L. Aung, V. Lupei, "Ceramics lasers", Cambridge MA, Cambridge University Press, p138-140, 2013
- [110] X. Li, J. G. Li, Z. Xiu, D. Huo, X. Sun, "Transparent Nd:YAG Ceramics Fabricated Using Nanosized  $\gamma$ -Alumina and Ytria Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, p241-244, 2009
- [111] M. N. Rahaman, "Ceramic Processing and Sintering", CRC Press, p324-331, 2003
- [112] C. L. Martin, D. Bouvard, "Isostatic compaction of bimodal powder mixtures and composites", *International Journal of Mechanical Sciences*, **46**, p907-927, 2004
- [113] P. I. O'Toole, T. S. Hudson, "New High-Density Packings of Similarly Sized Binary Spheres", *J. Phys. Chem. C*, **115**, p19037-19040, 2011
- [114] P. Aubry, Thèse de doctorat présentée à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, "Elaboration de céramiques transparentes fluorées activées à l'ytterbium pour application laser", Soutenue le 27 février 2009.
- [115] P. Aubry, A. Bensalah, P. Gredin, G. Patriarche, D. Vivien, M. Mortier, "Synthesis and optical characterizations of Yb-doped CaF<sub>2</sub> ceramics", *Opt. Mater.*, **31**, p750-753, 2009
- [116] S. J. Kang, K. J. Yoon, "Densification of Ceramics Containing Entrapped Gases", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, p135-139, 1989
- [117] S. J. Kang, K. J. Yoon, "Densification of Ceramics Containing Entrapped Gases During Pressure Sintering", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **6**, p201-202, 1990
- [118] A. Lybérís, Thèse de doctorat présentée à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, "Etude du frittage et des propriétés spectroscopiques de céramiques transparentes de CaF<sub>2</sub>:Yb pour lasers de puissance", Soutenue le 5 Décembre 2011.
- [119] N. I. Sorokin, D. N. Karimov, O. N. Komar'kova, E. A. Krivandina, A. N. Smirnov, S. P. Chernov, B. P. Sobolev, "Effect of Heat Treatment in HF Atmosphere on the Optical and Electrical Properties of BaF<sub>2</sub> Ceramics", *Inorganic Materials*, **45**, p1188-1192, 2009
- [120] K. A. Becraft and G. L. Richmond, "In Situ Vibrational Spectroscopic Studies of the CaF<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Interface", *Langmuir*, **17**, p7721-7724, 2001
- [121] D. N. Khitarov, B. P. Sobolev, I. V. Alexeeva, "The Rare Earth Trifluorides", Institut d'Estudis Catalans, p228-230, 2001
- [122] W. L. Phillips, J. E. Hanlon, "Oxygen penetration into single crystals of calcium fluoride", *J. Amer. Cer. Soc.*, **46**, p447-449, 1963
- [123] A. M. Aronova, G. V. Berezhkova, "Oxidation kinetic in BaF<sub>2</sub> single crystals", *Krist. und Technik*, **14**, p173-178, 1979
- [124] J. Kawamura, "Proceedings of the 1st International Discussion Meeting on Superionic Conductor Physics: Kyoto, Japan 10-14", World Scientific, p47-49, 2003
- [125] A. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", *Phys. Rev.*, **56**, p978-982, 1939

- [126] C. Bensalem, M. Mortier, D. Vivien, P. Gredin, G. Patriarche, M. Diaf, "Thermal and Structural Characterization of Transparent Rare-Earth Doped Lead Fluoride Glass-Ceramics", *New Journal of Glass and Ceramics*, **2**, 2012
- [127] E. C. Kruissink, L. L. Vanreijen, J. R. H. Ross, "Coprecipitated Nickel-Alumina Catalysts for Methanation at High Temperature", *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1.*, **77**, p649-663, 1981
- [128] G. Abellán, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, E. Pinilla-Cienfuegos, A. Ribera, "Hexagonal nanosheets from the exfoliation of  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  LDHs: a route towards layered multifunctional materials. – Supplementary informations", *J. Mater. Chem.*, S11-S19, 2010
- [129] T. Noguchi, "FTIR detection of water reactions in the oxygen-evolving centre of photosystem II", *Phil. Trans. R. Soc. B*, **363**, p1189-1195, 2014
- [130] Canadian Environmental Protection Act, 1999, "PRIORITY SUBSTANCES LIST ASSESSMENT REPORT : FOLLOW-UP TO THE STATE OF SCIENCE REPORT, 2000", p23-24, 1999
- [131] S. Assemi, J. Nalaskowski, J. D. Miller, W. P. Johnson, "Isoelectric point of fluorite by direct force measurements using atomic force microscopy.", *Langmuir*, **22**, p1403-1405, 2006
- [132] J. D. Miller, K. Fa, J. V. Calara, V. K. Paruchuri, "The surface charge of fluorite in the absence of surface carbonation", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect*, **238**, p91-97, 2004
- [133] Données tirées des documents de travail de l'équipe Zakarian - Université de Californie - Santa Barbara. Disponible sur : "<http://web.chem.ucsb.edu/~zakariangroup/11---bonddissociationenergy.pdf>" Dernière visite : 07/09/2014
- [134] C. Notthoff, M. Winterer, A. Beckel, M. Geller, J. Heindl, "Spatial high resolution energy dispersive X-ray spectroscopy on thin lamellas", *Ultramicroscopy*, **129**, p30-35, 2013
- [135] P. Buranasrisak, M. H. Narasingha, "Effects of Particle Size Distribution and Packing Characteristics on the Preparation of Highly-Loaded Coal-Water Slurry", *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, **3**, p31-35
- [136] M. L. L. Oliveira, K. Chen, J. M. F. Ferreira, "Influence of the deagglomeration procedure on aqueous dispersion, slip casting and sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, p1601-1607, 2002
- [137] R. J. McAfee, I. Nettleship, "Effect of Slip Dispersion on Microstructure Evolution During Isothermal Sintering of Cast Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, p1273-1279, 2006
- [138] T. C. Zhang, "Nanotechnologies for Water Environment Applications", ASCE Publications, p524-528, 2009
- [139] D. N. Khitarov, B. P. Sobolev, I. V. Alexeeva, "The Rare-Earth Trifluoride", Institut d'Estudis Catalans, p224-231, 2001
- [140] S. N. Bagayev, A. A. Kaminskii, Y. L. Kopylov, V. B. Kravchenko, "Problem of YAG nanopowders compaction for laser ceramics", *Opt. Mater.*, **33**, p702-705, 2011
- [141] A. J. Hopkins, S. Schrodle, G. L. Richmond, " Specific Ion Effects of Salt Solutions at the  $\text{CaF}_2$ /Water Interface", *Langmuir*, **26**, p10784-10790, 2010
- [142] S. Schrodle, F. G. Moore, G. L. Richmond, "Surface Speciation at Solid/Liquid Interfaces: A Vibrational Sum-Frequency Study of Acetate Adsorption at the Fluorite/Water Interface", *J. Phys. Chem. C*, **111**, p10088–10094, 2007

## **Chapitre III :**

**Optimisation et intérêt comparé de mises en forme à sec et humides : Conséquences sur la densité et la microstructure post-frittage**

## Chapitre III :

### Optimisation et intérêt comparé de mises en forme à sec et humides : Conséquences sur la densité et la microstructure post-frittage

III.1. Mise en forme par voie sèche.....	136
III.1.1. Principe et avantages d'une mise en forme par pressage isostatique.....	137
III.1.2. Caractéristiques du corps à cru .....	138
III.1.3. Comportement et densification du corps à cru au traitement thermique.....	143
III.1.3.1. Effet de la température de frittage sur la microstructure, la densité et la nature des porosités résiduelles .....	143
III.1.3.2. Influence de l'atmosphère de frittage sur la densité, et la teneur en phases parasites des céramiques.....	146
III.1.4. Limites de la densification par frittage naturel.....	149
III.1.5. Réduction des porosités résiduelles par frittage sous contrainte.....	150
III.1.5.1. Méthode.....	150
III.1.5.2. Influence sur la microstructure et la porosité .....	152
III.1.6. Caractérisation des défauts subsistants.....	152
III.1.7. Examen critique du procédé de mise en forme et de frittage.....	155
III.2. Mise en forme par voie humide : Coulage de barbotines.....	157
III.2.1. Principe et état de l'art dans le secteur des céramiques optiques .....	157
III.2.2. Stabilité des suspensions nanoparticulaires de $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ .....	160
III.2.2.1. Rappels théoriques sur la stabilisation de suspensions colloïdales .....	160
III.2.2.2. Potentiel de surface et stabilisation de particules $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ .....	160
III.2.3. Préparation de suspensions de poudres sèches, et mise en forme d'un corps à cru .....	162
III.2.3.1. Mise en suspension de poudres sèches .....	162
III.2.3.2. Mise en forme et séchage du corps à cru .....	164
III.2.4. Densification par frittage naturel.....	167
III.2.5. Adaptation de la méthode aux contraintes de nanoparticules de $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ .....	168
III.2.5.1. Usage de poudres sans transition par l'état sec .....	168
III.2.5.2. Méthode et conditions de coulage .....	170
III.2.5.3. Conditions de séchage et impact sur la formation des fractures.....	172
III.2.5.4. Comportement du corps à cru au traitement thermique .....	173
III.2.6. Caractérisation des défauts subsistants.....	176
III.2.7. Etude sur la faisabilité de systèmes complexes par coulage de dispersions .....	177
III.2.8. Examen critique du procédé de mise en forme.....	182
III.3. Mise en forme par voie humide : Centrifugation de dispersions .....	185

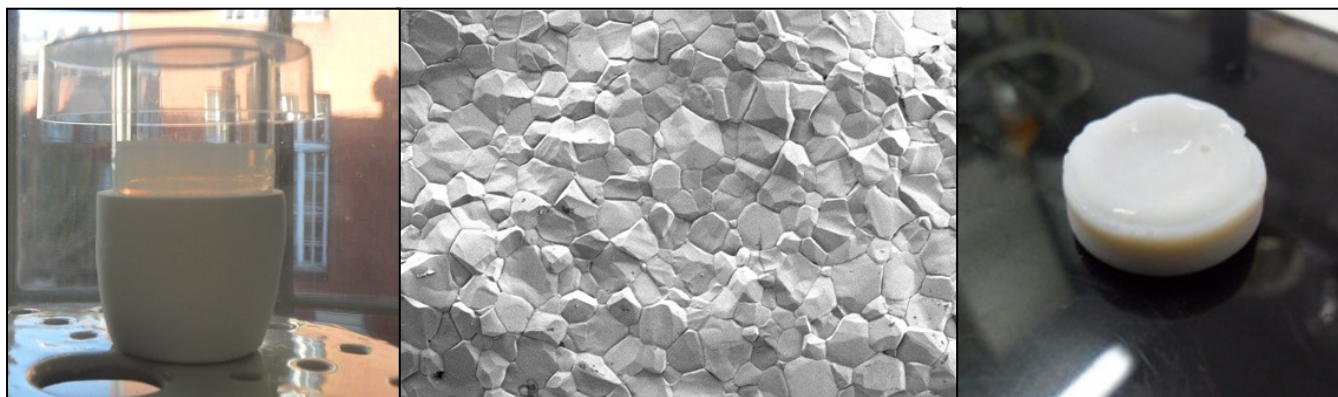


III.3.1. Principe de mise en forme et comparaison à l'état de l'art .....	185
III.3.2. Caractéristiques du corps à cru et comportement au traitement thermique .....	186
III.3.3. Caractérisation des défauts résiduels.....	190
III.3.4. Examen critique du procédé de mise en forme.....	192
Conclusion .....	194
Chapitre III – Références .....	195



## **Chapitre III :**

### **Optimisation et intérêt comparé de mises en forme à sec et humides : Conséquences sur la densité et la microstructure post-frittage**



Compte tenu des disparités observées entre les poudres séchées, et en milieu aqueux, on peut légitimement attendre des résultats radicalement différents selon que la mise en forme privilégie une voie humide, ou une voie sèche telle qu'elle a déjà été étudiée dans les travaux antérieurs. Ce chapitre s'attardera donc sur une comparaison de ces deux grandes voies de mise en forme de corps à cru, et sur le comportement de ces derniers au frittage.

Si l'ouverture vers une voie de mise en forme humide pour des céramiques transparentes fluorures reste relativement inédite et constitue, en toute vraisemblance, le tournant le plus important pris par ce travail, nous montrerons pourtant que celle-ci n'est pas exempte de contraintes, auxquelles les voies à sec ne sont pas confrontées. Les avantages, et inconvénients de chaque méthode seront alors mis en exergue : la méthode de mise en forme à sec, robuste et flexible, est une méthode de choix pour des applications industrielles, pourtant elle est également, celle qui va se trouver la plus confrontée aux aspects initiaux peu favorables des poudres sèches, avec par exemple dans le cas de nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  des phénomènes d'agrégation, la nécessité de recuits intermédiaires...etc. Nous verrons que ces paramètres entraînent des difficultés de résorption des porosités lors du frittage, qui vont nécessiter la mise en place d'un procédé de densification complexe et lourd, pour atteindre une transparence qui restera pourtant insuffisante au regard des prérequis de l'application visée.

D'un autre côté, les procédés de mise en forme par voie humide, pourtant largement connus et répandus dans le domaine des céramiques oxydes, sont très peu documentés dans celui des céramiques optiques fluorées, où tout reste à faire. Si la combinaison d'un environnement aqueux et de nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  permet d'obtenir de ces dernières des caractéristiques intéressantes, et en particulier un état de dispersion optimal, la conjonction de l'état nanoparticulaire des poudres et des caractéristiques physico-chimiques du matériau dopé terres-rares, avec notamment des processus de diffusion atomique activés à basses températures, vont en revanche nous desservir en interdisant la mise en place de moyens classiquement indispensables à la mise en forme de céramiques par voie humide (liants, dispersants,...etc.). Il sera donc nécessaire de s'efforcer de composer avec ces caractéristiques spécifiques, et d'adapter les "méthodes classiques" de mise en forme par voie humide pour apporter des solutions viables pour les nanoparticules de fluorure de calcium dopées. Deux voies seront explorées : la mise en forme par des dispersions fortement chargées, et une voie plus inédite, ne nécessitant que l'usage de dispersions diluées.

### III.1. Mise en forme par voie sèche

La première méthode de mise en forme du corps à cru céramique sur laquelle nous nous attarderons sera la méthode de mise en forme à sec, qui restera globalement dans la continuité de celles précédemment développées par P. Aubry<sup>[143]</sup>, puis A. Lybérís<sup>[144]</sup>.

#### III.1.1. Principe et avantages d'une mise en forme par pressage isostatique

Le principe de la mise en forme par voie sèche est simple, et consiste à appliquer une pression plus ou moins élevée sur les poudres à l'état divisé, de sorte à en assurer la compaction. Cette méthode présente l'avantage de sa robustesse et de sa polyvalence : elle est applicable à tout matériau, avec peu de limitation de volume, et autorise facilement la fabrication de corps à cru à architectures complexes (gradients de dopages<sup>[146]</sup>, interfaces dopée/non dopée et forme irrégulières) par pressages successifs. Par ailleurs, la méthode étant généralement exempte de tout adjuvant, celle-ci permet d'éviter toute phase d'évaporation ou de déliantage avant le frittage.

Deux types de compactions sont envisageables, selon la forme de la pièce finale, et la qualité de cru désirée : un pressage uniaxial, permettant l'obtention de formes simples (et exclusivement régulières : cylindres, cubes, parallélépipèdes...etc.) peut parfois être suffisant pour des céramiques communes. Toutefois pour des applications de plus haute technicité, les gradients de pressions dus aux frottements sur les parois des moules utilisés lors du pressage<sup>[145]</sup> (cf. fig. 75a) sont contre-indiqués, car dommageables à l'homogénéité du corps à cru, et l'on s'oriente généralement plus volontiers vers un pressage de type isostatique (fig. 75b). En revanche, cette méthode impliquant l'usage d'un liquide ou d'un gaz comme moyen de compression, elle impose une mise en forme grossière a priori (ou l'usage d'un moule souple et scellable).

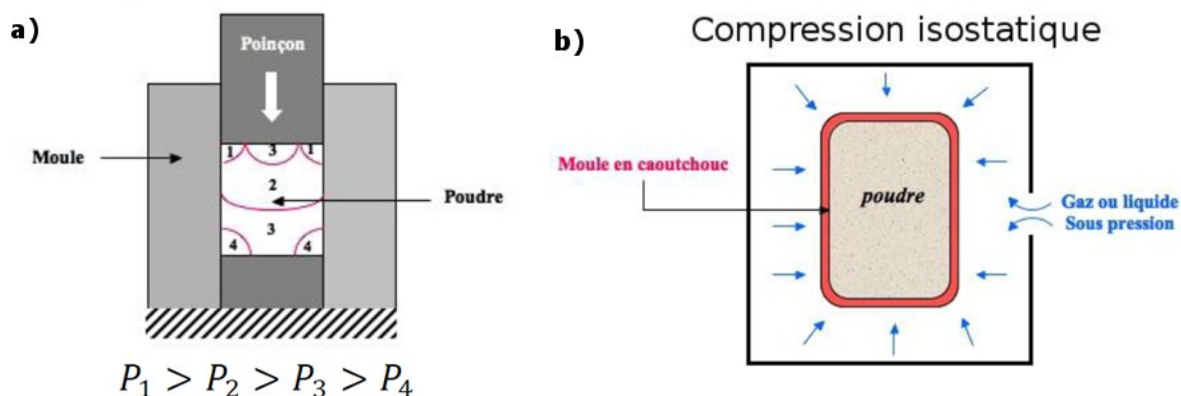


Figure 75 : Principe et répartition des pressions lors de compaction a) uniaxiales et b) isostatiques<sup>[153]</sup>

Dans notre cas, la géométrie des pièces étant peu contrainte, un corps à cru cylindrique est satisfaisant, les deux méthodes de compaction sont donc appliquées successivement : dans un premier temps, les poudres sont compactées de manière uniaxiale, avec une pression minimale (environ ~3MPa), de sorte à obtenir un comprimé, friable, mais présentant une cohésion suffisante pour être manipulable. Celui-ci est par la suite scellé sous vide dans un sachet en plastique souple thermo-soudé, de sorte à l'isoler du mélange eau-huile servant de moyen de compression dans la presse isostatique. L'application de pressions supérieures devenant peu efficaces (cf. fig.76), le comprimé est soumis à une pression appliquée de 200 MPa qui permet d'obtenir un corps à cru présentant une densité relative moyenne autour de

55% (déterminée par une méthode géométrique), relativement élevée mais avec une variation assez large d'une synthèse sur l'autre ( $\pm 5\%$ ).

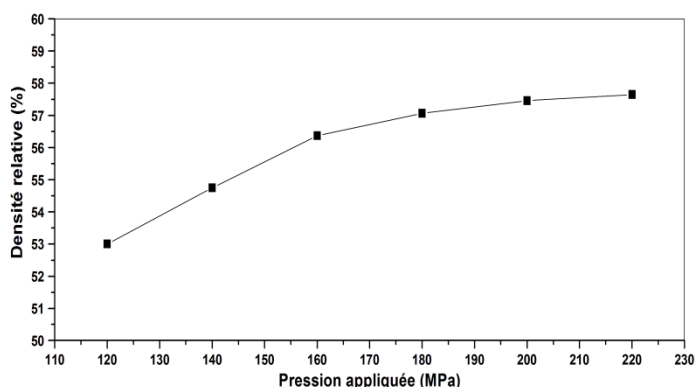
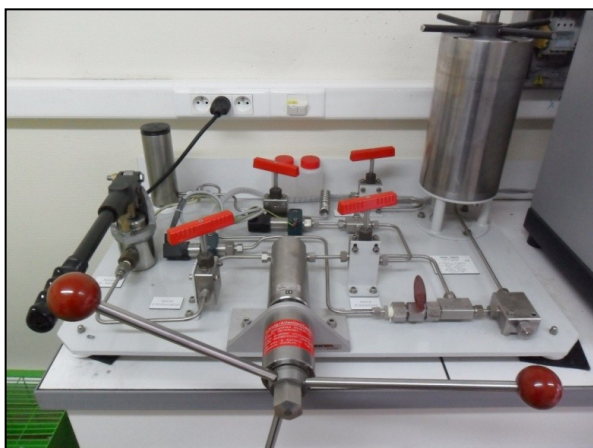


Figure 76 : Presse isostatique utilisée au cours de ce travail, et évolution de la densité relative d'un corps à cru formé de nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5%at.) coprécipitées en fonction de la pression appliquée (détermination géométrique)

Le corps à cru ainsi obtenu est alors directement prêt pour le frittage, sans nécessité de traitement ou séchage préalable.

### III.1.2. Caractéristiques du corps à cru

Nous nous sommes par la suite intéressés aux caractéristiques de corps à cru obtenus par cette voie de compaction. Si la densité globale du corps à cru, relevée par des méthodes géométriques, se révèle plutôt élevée, celle-ci ne nous donne qu'une idée générale de la qualité de compaction, et n'exclue pas l'existence d'inhomogénéités de densifications importantes (Pour rappel une compaction "idéale" peut atteindre 74% de densité relative, un relevé géométrique de la densité ne donnant qu'une moyenne sur l'ensemble de la masse du corps à cru, il n'informe pas sur d'éventuelles baisses locales de la densité).

Les corps à cru issus de cette méthode de compaction ont donc subi une première série d'observations en microscopie électronique à balayage, afin d'éprouver leur qualité et d'identifier les défauts de compaction étendus qu'ils contiennent. Les photographies résultantes sont regroupées en figure 77. La qualité de la compaction apparaît, tout au moins en surface (fig. 77 a et b), relativement régulière, aux aspérités de surface et à quelques défauts de taille nanométriques ( $\sim 5\text{-}20\text{ nm}$ ) près. Les clichés en fracture du corps à cru sont en revanche plus parlants (fig. 77c à 77f), et révèlent des défauts de compaction inclus et de dimensions supérieures au micron. Deux types d'imperfections ont globalement été observés :

- Des cavités vides anormalement larges pour des compactions de nanoparticules (de quelques dizaines de nanomètres à une dizaine de microns, fig. 77c, d, et f) souvent de formes allongées, ou en croissants. Les abords directs de ces cavités ne présentant pas de gradients de densification, ces cavités résultent vraisemblablement d'agrégats présents au sein de la poudre sèche initiale.

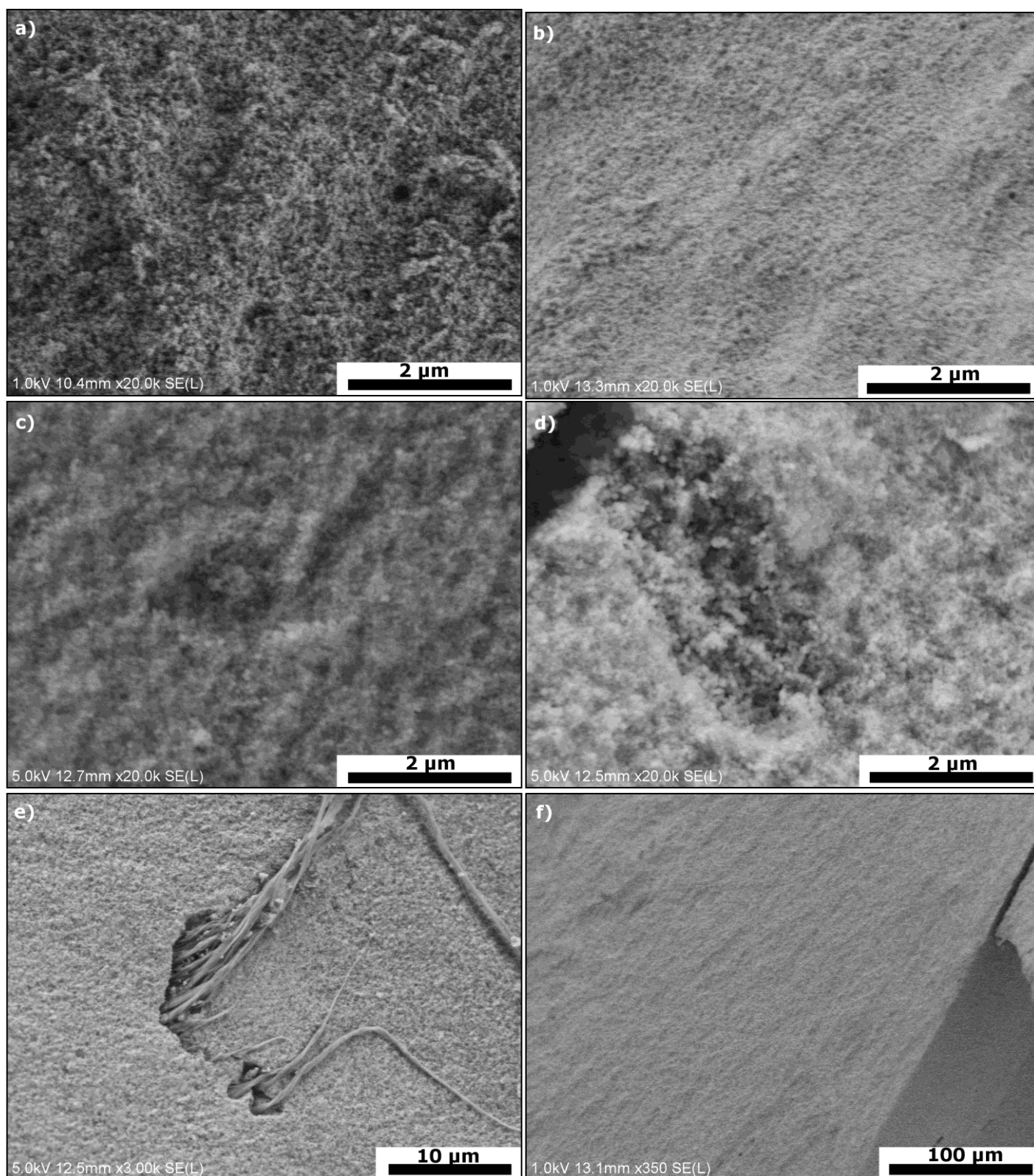


Figure 77 : Photographies en microscopie électronique à balayage d'un corps à cru issue de poudres  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (5% at.) séchées puis recuites à 350 °C, pressée à 200 MPa. a) et b) clichés pris en surface, c) et d) Clichés en fracture de défauts de compaction dus aux agrégats, e) cliché en surface d'une inclusion et f) cliché global en fracture



- Le second type de défaut observé résulte de l'inclusion de poussières et d'objets filandreux (probablement de cellulose, assez largement utilisée dans l'environnement du laboratoire) dans le corps à cru. Ces objets présents dans les poudres avant leur compaction se retrouvent également dans le corps à cru, et sont à l'origine de défauts de plusieurs dizaines de microns (fibres allant jusqu'à 50  $\mu\text{m}$  en longueur, pour quelques microns de largeur, fig. 77e). Selon l'atmosphère de frittage, elles pourront soit être dégradées ( $\approx$ oxydées) lors du traitement thermique, soit induire une contamination définitive de la céramique par du carbone.

Les défauts résiduels du corps à cru identifiés, il reste à en caractériser le comportement face au traitement thermique pour déterminer les conditions optimales de frittage. Le profil de retrait d'un corps à cru formé par compression à 200MPa de poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) a été étudié par dilatométrie et est reporté en figure 78.

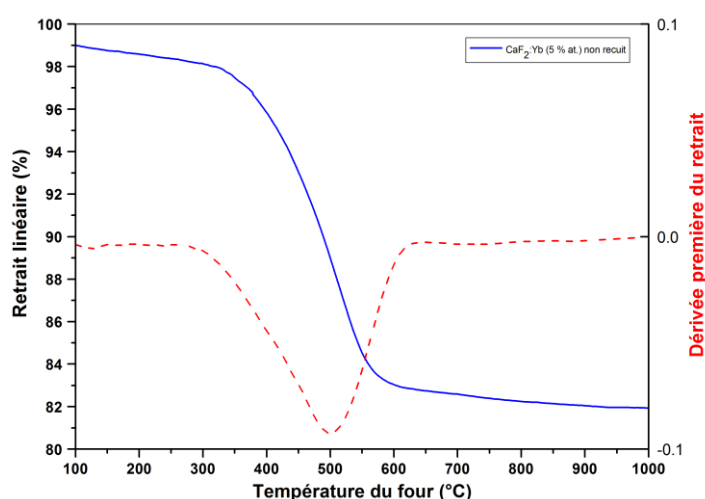


Figure 78 : Evolution typique du profil de retrait dilatométrique d'un corps à cru composé de nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) et formé par compaction à sec sous une pression de 200 MPa, en fonction de la température. (Rampe : 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ , charge nulle)

On constate une activation des processus de densification dès les basses températures, débutant significativement autour de 350  $^{\circ}\text{C}$ , pour s'achever, avec un retrait quasiment optimal, vers 650-700  $^{\circ}\text{C}$ . Le taux de substitution des poudres utilisées, dans des limites de 1% at. à 5% at., n'est pas apparu induire un changement drastique du profil de retrait, ce qui apparaît logique, compte tenu du faible écart en taille et surface spécifique des particules dans cette gamme de taux de substitution. En revanche un décalage net de la courbe de retrait, vers des températures supérieures, est observé pour des poudres fortement dopées ( $\sim 20\%$  at.), et non dopées (figure 78). Ceci peut être expliqué par deux phénomènes :

- Le décalage observé pour les particules non dopées résulte de la taille supérieure des nanoparticules non dopées, et de leur faible surface spécifique ( $\sim 17\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour des poudres non dopées, contre  $47\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour des poudres dopées à 5% at.) (cf. chapitre II.3.2.2.). Celles-ci ayant une réactivité plus faible les températures nécessaires à la densification sont logiquement plus élevées.

- En ce qui concerne les poudres fortement dopées, l'origine de cette élévation est à rechercher dans les "défauts induits" par le dopage : B. R. Rossing, à travers l'études sur la conductivité ionique du fluorure de calcium<sup>[152]</sup> a montré que les mécanismes de diffusions atomiques ("à basses températures ( $< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ )" c'est à dire celles qui en l'occurrence nous

concernent) sont exaltés lors de dopages par l'yttrium, et ce grâce à l'apparition des paires fluors interstitiels/ions terres-rares dont les énergies d'activations de diffusions sont réduites par rapport à celles de paires de Frenkel classiques. Néanmoins ces mesures n'ayant été réalisées qu'à faibles taux de dopages (entre 0,08 et 1,44% at.), on peut donc logiquement envisager une inhibition des phénomènes de diffusion par les sites interstitiels lorsque ces derniers sont plus fortement peuplés pour des taux de dopages plus importants, rapprochant le comportement des poudres fortement dopées de celui observé pour des poudres non-dopées. On remarque par ailleurs que l'adjonction de LiF (0,5 à 1% en masse) aux nano-poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  tend à dégrader la densité des céramiques obtenues, alors qu'elle permet d'atteindre des densités supérieures dans le cas de poudres non-dopées. Le désordre dans la structure semblant donc jouer un rôle important dans les mécanismes de diffusion du matériau.

### Remarque :

B. R. Rossing note également un effet de l'oxygène dissout dans la matrice, qui entraîne des lacunes de fluor, elles aussi responsables d'une augmentation de la conductivité ionique<sup>[152]</sup>. L'augmentation de la réactivité des nanoparticules dopées peut donc trouver sa source conjointement dans les deux phénomènes, dans le cas de la présence d'impuretés oxygène  $\text{O}^{2-}$ .

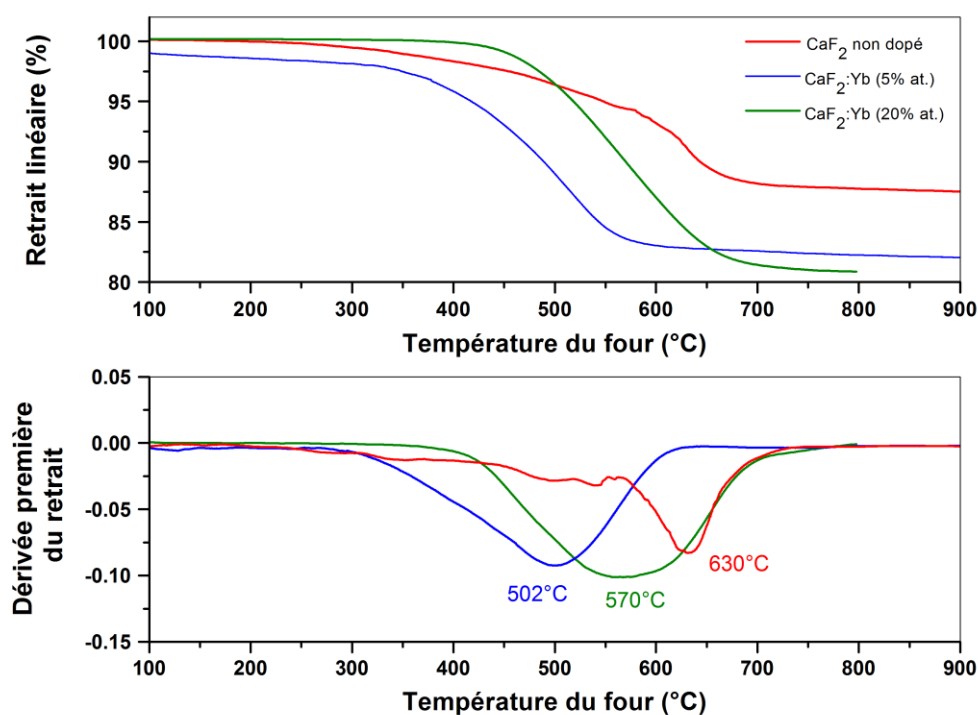


Figure 79 : Comparaison des profils de retrait des corps à cru formés à partir de poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  à divers taux de dopages, mesurés par dilatométrie (Rampe :  $10\text{ °C.min}^{-1}$ )

Quel que soit le taux de dopage considéré, les températures optimales de retrait restent, au regard de la température de fusion théorique du matériau (Non dopé :  $T_f = 1418\text{ °C}$ ), très basses, inférieures à 45% de la  $T_f$ . (A titre de comparaison, les températures de frittage d'une céramique YAG:Nd oscillent autour de  $1700\text{ °C}$ <sup>[147,148]</sup> pour une température de fusion de  $2213\text{ °C}$ , de même que pour des céramiques  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>[150]</sup> dont la température de fusion atteint  $2410\text{ °C}$ , soit respectivement autour de 80% et 70% de la température de fusion du matériau).

Si des températures de frittages aussi basses (~600 °C) sont intéressantes industriellement et techniquement (fours et maintien des températures peu coûteux, maintien de l'homogénéité en température plus aisé...etc.), elles sont en revanche incompatibles avec la dégradation et le dégagement de la plupart des espèces polluantes (essentiellement carbonées : poussières, cellulose, etc...) susceptibles d'être contenues dans les poudres de départ et vont également mener à restreindre la panoplie des adjuvants potentiellement utilisables au cours de la mise en forme des poudres (ce qui pourra s'avérer contraignant par la suite, cf. partie III.2.)

Toutefois, la méthode de mise en forme à sec ne requérant aucun adjuvant et la pollution par les poussières environnantes étant limitée par les conditions de synthèse et de stockage (synthèses en boîte à gant, séchage sous vide, les seuls apports en poussières restant les étapes de broyage et de compaction), la faiblesse des températures requises à la densification ne revêt, dans le cas d'une mise en forme à sec, que des avantages.

### III.1.3. Comportement et densification du corps à cru au traitement thermique

Les profils dilatométriques donnant une idée claire des températures requises pour le processus de densification, il va maintenant être nécessaire d'affiner l'étude, en les corrélant à des observations microstructurales, qui renseignent plus efficacement sur la qualité de la densification. Il sera question, dans cette partie, d'étudier en détail le comportement d'un cru formé à sec vis à vis d'un processus de frittage naturel (c'est à dire sans contrainte), en terme de densification, et de microstructure. Compte tenu de l'attention apportée à la prévention de l'oxydation des particules et de la céramique, ainsi qu'à la contrainte technique posée par l'usage de fours sous vide, nous nous intéresserons dans un second temps à évaluer l'impact de l'atmosphère de frittage sur les teneurs en oxygène des céramiques produites pour en éprouver l'absolue nécessité.

#### III.1.3.1. Effet de la température de frittage sur la microstructure, la densité et la nature des porosités résiduelles

Dans l'idée d'un suivi de la densification et de l'évolution de la microstructure en fonction de la température de frittage, des corps à cru préparés par la méthode précédemment décrite, et de densités relatives initiales similaires (55% à  $\pm 2\%$  près), sont traités à des températures, dans la gamme de densification observée par dilatométrie, c'est à dire de 370 °C, à 670 °C, chacune avec un palier de 1h (Rampe :  $+10\text{ °C.min}^{-1}$ , rampe de descente à l'inertie du four). La densité des céramiques obtenues au terme du traitement est déterminée par la méthode d'Archimède et la fraction de porosité ouverte calculée (méthodes détaillées en annexe A). Les résultats obtenus sont présentés en figure 80. Les observations microstructurales, par MEB, relatives à chacune des céramiques sont regroupées dans le tableau 13.

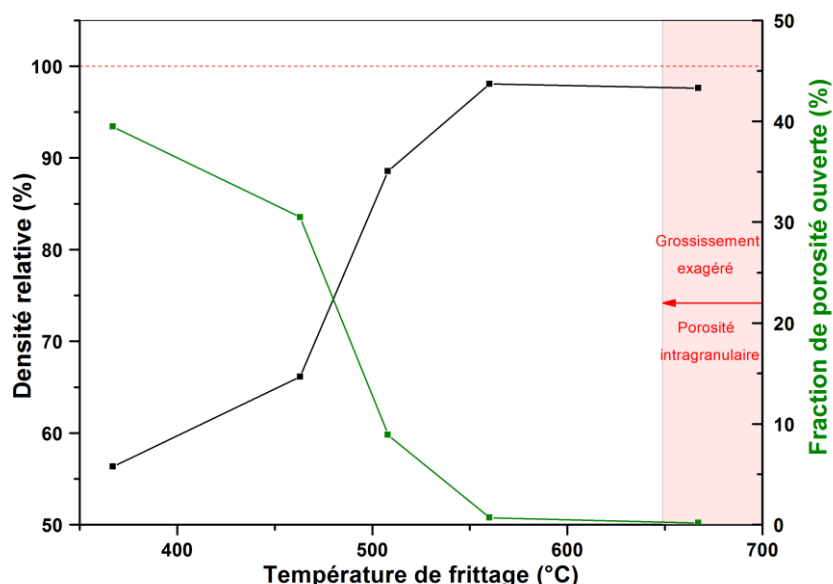
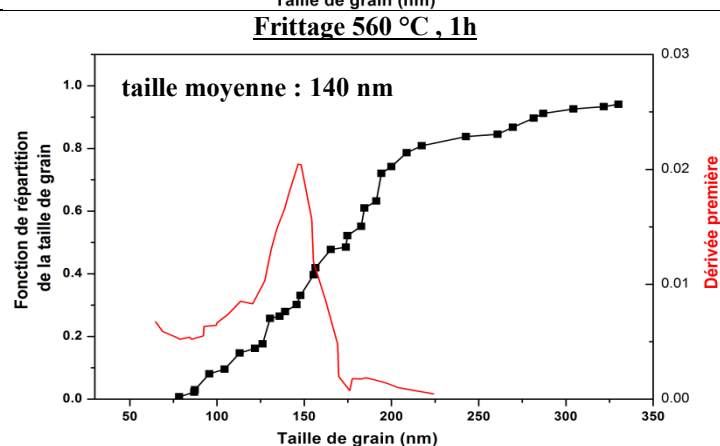
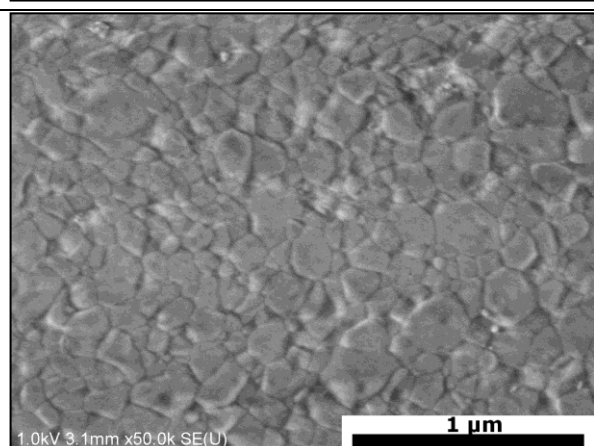
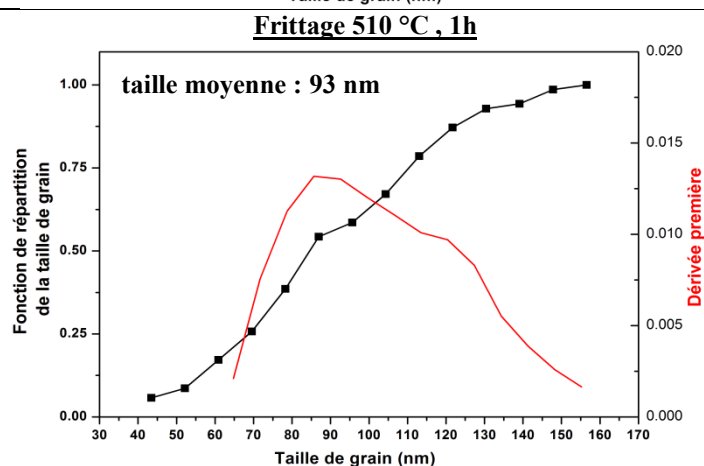
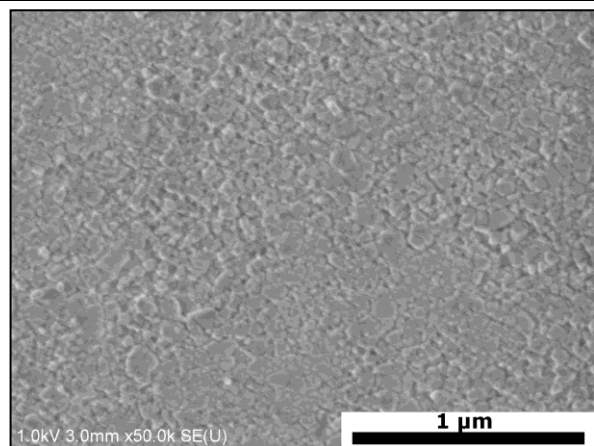
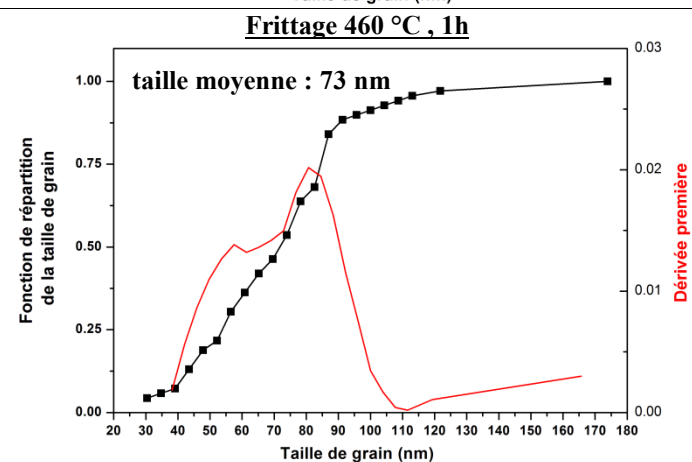
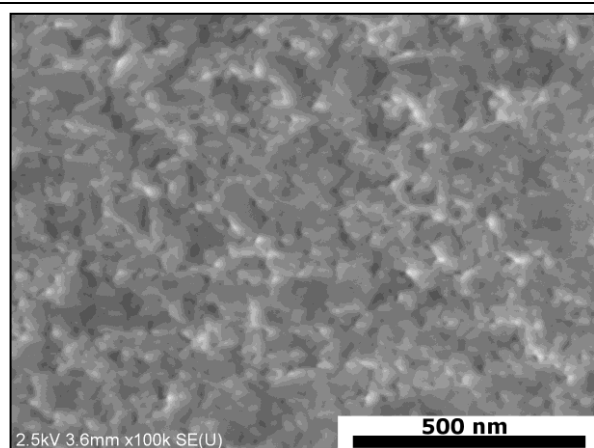
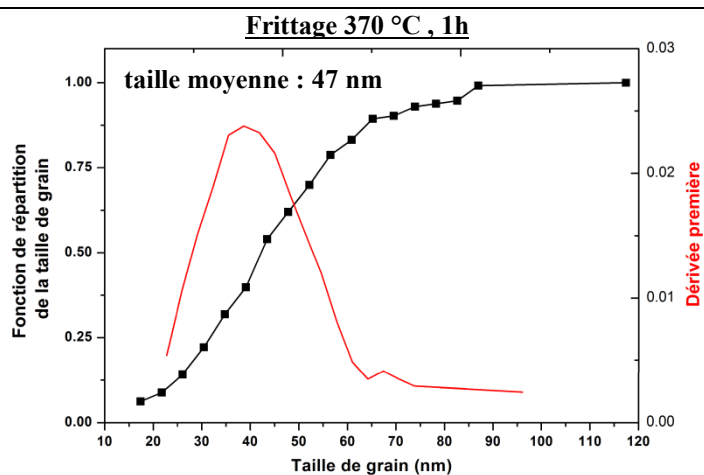
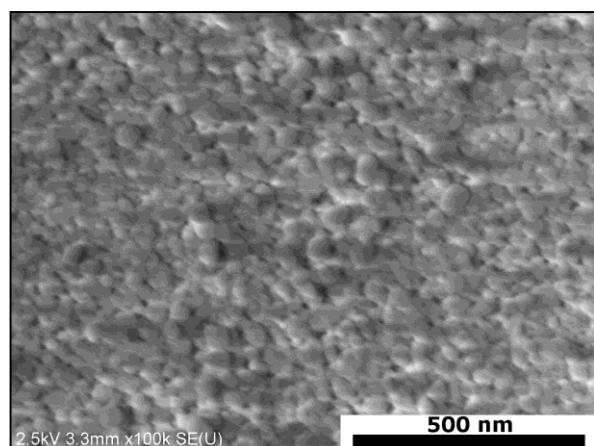


Figure 80 : Evolution de la densité de la céramique en fonction de la température de traitement et nature de la porosité résiduelle. La densité et la fraction de porosité résiduelle des céramiques sont déterminées par des mesures reposant sur le principe d'Archimède (Annexe A)



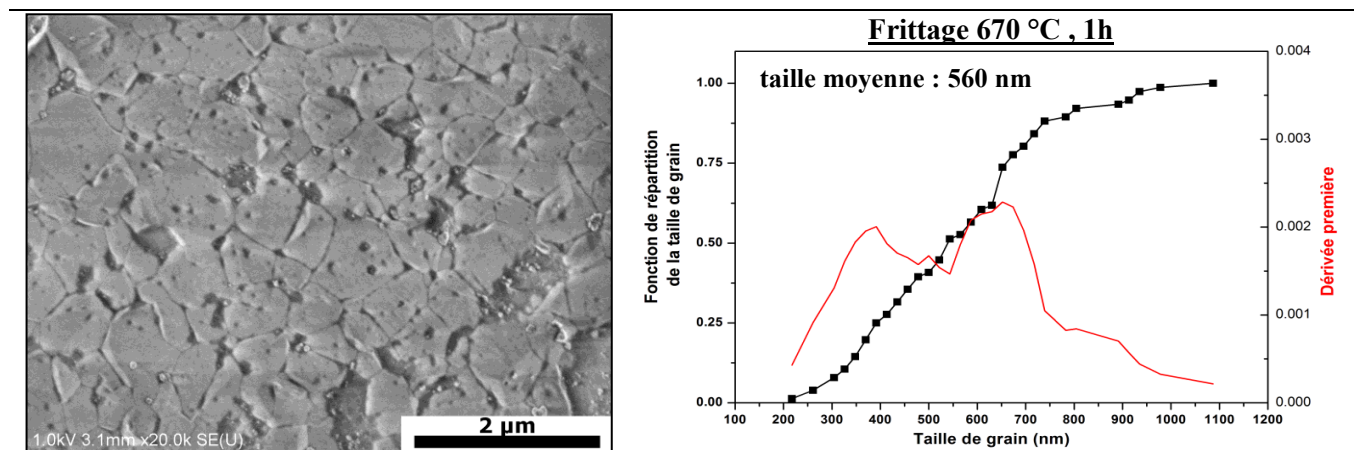


Tableau 13 : Evolution de la microstructure en fonction de la température de traitement

L'évolution de la densité en fonction de la température de traitement nous montre que la densification est négligeable avant 370 °C, la céramique présentant une densité proche de celle du corps à cru. Toutefois cette dernière ne se désagrège pas durant la mesure, et les clichés MEB montrent un grossissement certain des grains avec une moyenne à 47 nm (pour ~30 nm dans le cru). On observe également que des ponts de matières entre les particules sont déjà formés. De même, peu d'évolution est constatée entre 370 et 460 °C, le grossissement se poursuivant (moyenne de taille de grains : 73 nm) pour une faible augmentation de la densité relative (~ +10%). On notera par ailleurs qu'une grande partie de la porosité observée à ce stade du frittage reste ouverte (>30% du volume poreux a accès à l'atmosphère extérieure). En revanche, le processus de densification s'accélère en l'espace de 50 °C. Ainsi la céramique frittée à 510 °C présente une densité relative de 89%, gain en densité qui s'accompagne d'une forte réduction du volume poreux ouvert, mais d'un grossissement microstructural qui reste toujours relativement modéré (moyenne : 93 nm). Au-delà de cette température, la croissance des grains tend pourtant à s'accroître rapidement, et le volume poreux à se fermer définitivement. Une densification optimale est obtenue pour un frittage à 560 °C, avec une densité relative de 98%, pour des grains d'une taille moyenne de 140 nm. Pour des températures plus élevées, la densité des céramiques stagne voire marque un léger recul, les observations menées sur la microstructure et l'apparition de porosités intragranulaires expliquant ce phénomène. On notera au passage l'évolution notable de la microstructure de la céramique frittée à 670 °C, dont les grains sont pratiquement 4 fois plus volumineux que ceux obtenus à 560 °C, avec une moyenne de taille à 560 nm.

Ces observations indiquent que la zone de température optimale pour le frittage de nos céramiques se situe entre 550 et 600 °C : Dans ce domaine de températures, les céramiques obtenues présentent des densités élevées (96-98%), des microstructures homogènes, et les porosités résiduelles observées sont essentiellement intergranulaires et nanométriques. Des températures supérieures sont en revanche à bannir, l'évolution microstructurale qu'elles entraînent étant trop importante.

En conséquence, les céramiques produites par la méthode à sec dont les résultats optiques seront présentés au chapitre IV seront donc toutes des céramiques frittées à 600 °C, 1h, indépendamment du taux de dopage (Rampe de chauffe : 10 °C.min<sup>-1</sup>).



### III.1.3.2. Influence de l'atmosphère de frittage sur la densité, et la teneur en phases parasites des céramiques

L'essentiel des frittages de corps à cru mis en forme par voie sèche ayant été auparavant réalisés sous vide secondaire ( $10^{-6}$  Pa)<sup>[143,144]</sup>, nous avons cherché à nous assurer de la nécessité d'un tel environnement de frittage, contraignant de mise en œuvre. La comparaison porte ici sur des céramiques  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (1% at.) frittées sous vide secondaire et sous air à 600 °C. Au terme de l'étape de frittage naturel, les deux céramiques présentent des densités globalement similaires à 97%, l'atmosphère ne semblant donc jouer aucun rôle dans le mécanisme de frittage, ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une diffusion atomique essentiellement limitée par la mobilité des ions fluorures, qui transitent plus favorablement au travers des sites interstitiels qu'au travers des lacunes de fluor<sup>[152]</sup>. Dès lors, le seul intérêt potentiel d'un frittage sous vide réside dans la prévention des phénomènes de pyrohydrolyse attribués aux fluorures.

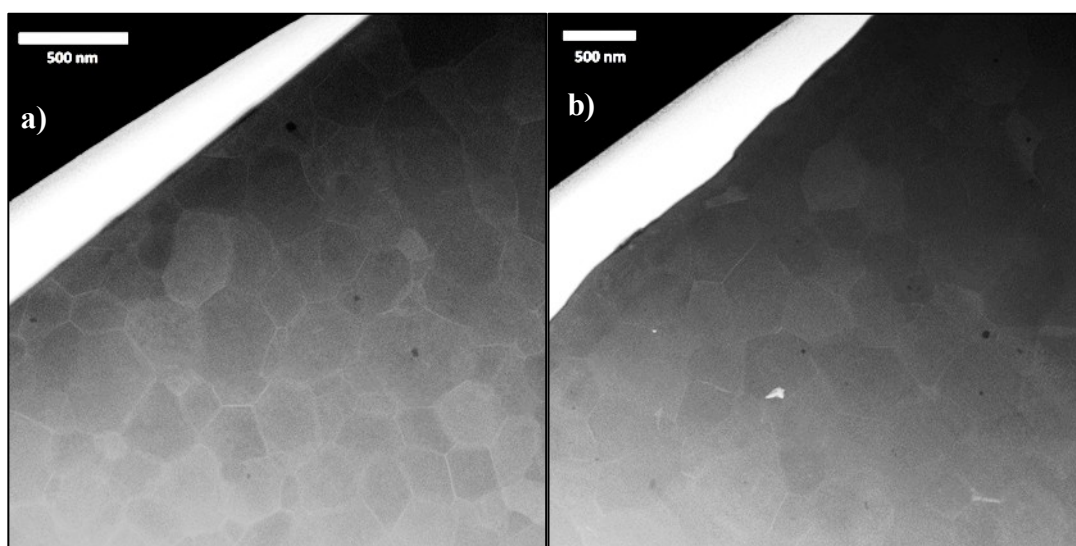


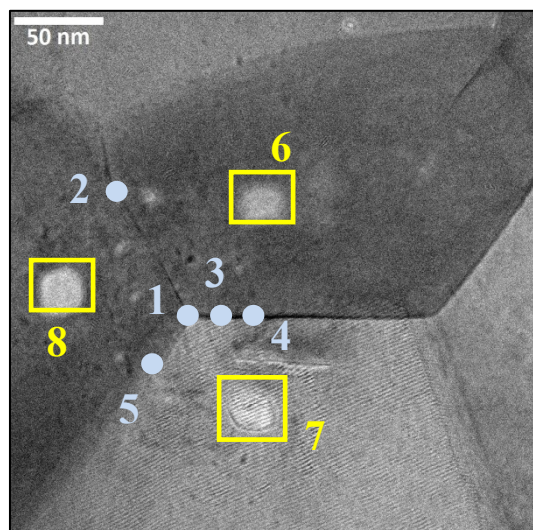
Figure 82 : Photographies TEM en champ sombre annulaire (HAADF) de l'échantillon a)  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (1% at.) frittée sous vide, b)  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (1% at.) frittée sous air. Les 2 céramiques ne présentent que peu de contraste chimique et aucun joint de grain oxyde n'est observé

Pour évaluer l'impact de ce phénomène sur la contamination durant le traitement thermique, des lames minces ont été découpées dans chacune des céramiques, à l'Institut d'Electronique de Microélectronique et Nanotechnologie, à l'aide d'un faisceau ionique focalisée (*Focused Ion Beam*, par la suite abrégé FIB), afin d'effectuer des analyses EDX couplées à un MET haute résolution, qui permettent des mesures localisées.

Deux types de contamination sont principalement recherchés : une pollution diffuse, qui sera mise en évidence par des mesures intragranulaires, et une pollution plus localisée, au niveau des joints de grains. On gardera par ailleurs en mémoire les résultats observés par A. Lybéris, sur des céramiques frittées sous vide, dans lesquelles chacune de ces pollutions avaient été observées, avec en particulier des teneurs très élevées au niveau de certains joints de grains, qui résultèrent être majoritairement oxydes (environ 1 joint de grains sur 10 selon ce dernier) et visibles jusqu'en contraste chimique en mode de vue par champ sombre annulaire (HAADF), ici non décelés (cf. fig. 82).

Les deux céramiques étudiées ici montrent peu d'oxydation intragranulaire, la majorité des grains ressortant exempts d'oxygène. Toutefois, quelques grains en contiennent des traces, néanmoins très localisées, à hauteur de 0,3 à 2% atomiques (cf. tableau 14, et 15).

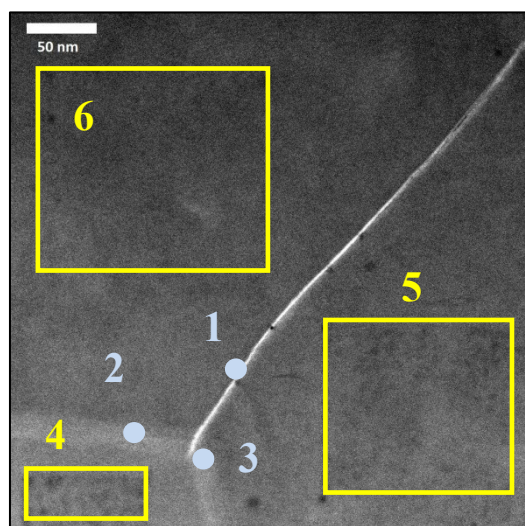
**Céramique dopée à 1%at.  
frittée sous vide**



Zone observée		O (% at.)	F (%at.)	Yb (%at.)	Ca (%at.)
Joints de grains	1	0,03	63,73	1,71	34,52
	2	1,27	60,83	0,70	37,20
	3	0	63,52	2,23	34,25
	4	0	59,05	1,72	39,24
	5	0,98	58,24	0,95	39,84
Grains	6	0	49,96	0,32	49,72
	7	1,73	48,17	0,34	49,76
	8	2,08	49,86	0,38	47,68

Tableau 14 : Résultats des analyses chimiques menées sur une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (1% at.) frittée sous vide (en jaune : les zones intragranulaires, en bleu : les mesures aux joints de grains). Les traces blanches correspondent à des endommagements de la surface par le faisceau d'électrons durant la mesure.

**Céramique dopée à 1%at.  
frittée sous air**



Zone observée		O (% at.)	F (%at.)	Yb (%at.)	Ca (%at.)
Joints de grains	1	5,71	67,56	1,57	25,16
	2	3,09	57,39	0,52	39,00
	3	2,89	72,90	0,05	24,16
Grains	4	0,32	63,57	0,28	35,82
	5	0	64,01	0,22	35,77
	6	0	63,91	0,11	35,98

Tableau 15 : Résultats des analyses chimiques menées sur une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (1% at.) frittée sous air (en jaune : les zones intragranulaires, en bleu : les mesures aux joints de grains).

La différence entre les deux céramiques est en revanche légèrement plus marquée en ce qui concerne l'oxydation des joints de grains : si, à la différence des observations reportées par A. Lybérès, aucun joint de grains majoritairement oxyde n'a pu être observé dans les deux échantillons comparés, celui issu de la céramique frittée sous vide est pratiquement exempt d'oxydation au niveau des joints de grains, tandis que celui issu de la céramique frittée sous air présente une oxydation significative au niveau de ces derniers, entre 1 et 5 % atomiques. Cette concentration au niveau des joints de grains s'est par ailleurs confirmée, lors de l'observation d'une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.), également frittée sous air, dont la figure 82 présente l'évolution de la teneur en oxygène autour d'un joint de grain, comparée à la teneur moyenne en oxygène observée dans les grains alentours.

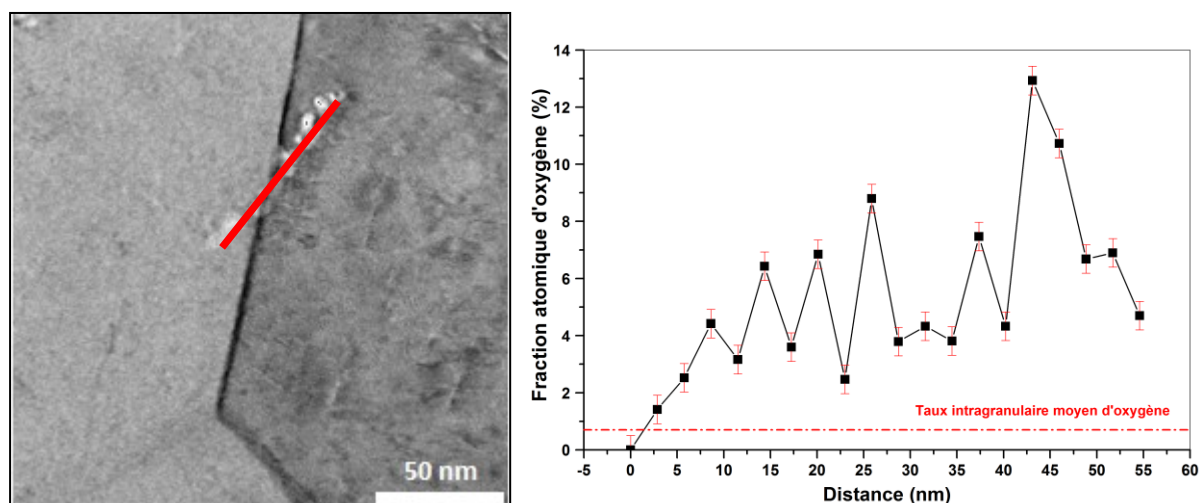


Figure 82: Profil de répartition de l'oxygène autour des joints de grains oxydés dans une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5%at.) frittée à 600 °C sous air

Les conclusions à tirer de ces analyses se révèlent finalement assez contrastées : d'une part l'atmosphère de frittage semble avoir peu d'impact sur les mécanismes de diffusion dans  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ , ce qui relativise l'importance d'un frittage sous vide, néanmoins, les analyses menées sur nos échantillons démontrent qu'un frittage sous air entraîne une augmentation de la teneur en oxygène dans les joints de grains. Toutefois, il faut garder en mémoire les résultats précédemment obtenus dans le cadre de la thèse de A. Lybérès, qui avait lui-même observé ce même effet d'oxydation des joints de grains à hauteur de quelques pourcents atomiques, dans des céramiques frittées sous vides. La statistique des échantillons analysés apparaît donc aujourd'hui trop limitée pour permettre de conclure à une réelle disparité d'oxydation entre les deux méthodes de frittage.

Il faut par ailleurs noter qu'une très faible proportion des joints de grains sont réellement concernés par une forte oxydation (la proportion de 1/10 qui avait été observée par A. Lybérès sur un échantillon fritté sous vide préparé de manière analogue, apparaît pour cet échantillon largement surestimée), la plupart d'entre eux présentant des teneurs ne dépassant pas 5% en oxygène, et sur des volumes somme toute très faibles (le volume représenté par les joints de grain par rapport à celui des grains étant relativement réduit).

D'autre part, un frittage sous air apporte également quelques intérêts techniques, qui nous ont poussé à l'adopter au cours de ce travail : compte tenu de la complexité du traitement préalable des poudres par mise en forme à sec, le frittage sous vide des crus se soldait fréquemment par l'obtention de céramiques polluées par des résidus de carbone ou carbonés (pollution au recuit, au stockage, ou au pastillage... aboutissant à des inclusions dans la céramique finale, ou à une pollution diffuse) (cf. fig.83). Ces problèmes de pollution des céramiques finales ont été éliminés lors de la transition vers un procédé de frittage sous air.

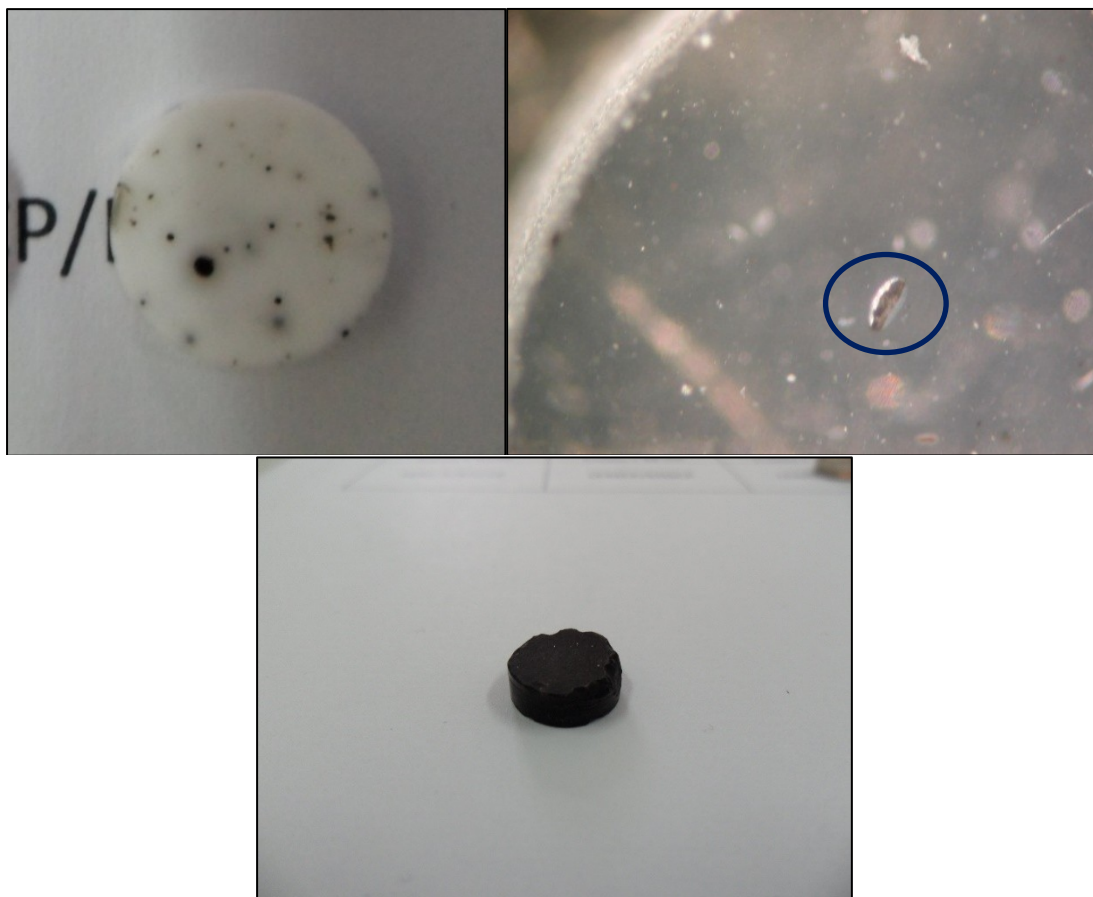


Figure 83 : Céramiques polluées par des résidus carbonés après un frittage sous vide

#### III.1.4. Limites de la densification par frittage naturel

En dépit de l'optimisation des conditions de densification par frittage naturel, il apparaît pourtant que ce dernier est clairement insuffisant pour permettre une densification totale des céramiques traitées. En effet la densité relative des céramiques obtenues au terme du traitement plafonne entre 96-99%, loin des densités supérieures à 99,9% nécessaires à l'obtention de céramiques transparentes (cf. fig. 84a) (les meilleurs échantillons obtenus à base d'un corps à cru pressé à sec sont tout juste translucides au terme du frittage naturel, malgré des densités avoisinant 99%)

La porosité résiduelle se répartit globalement en deux types, qui ressortent clairement au travers d'observations MEB sur les surfaces polies des céramiques frittées (fig. 84) :

Les premières sont des porosités de taille nanométrique, qui se répartissent le plus souvent entre les grains. Les secondes, elles, sont des cavités plus étendues, allant de quelques microns, à plusieurs dizaines de microns, qui résultent des défauts précédemment identifiés dans le corps à cru, et persistent dans la céramique frittée : poussières dégradées, et surtout agrégats. La figure 84, met en parallèle la morphologie des défauts dus aux agrégats, au sein du corps à cru (fig. 84d), et après frittage naturel à 600 °C (fig. 84e). Ces derniers paraissent très peu affectés par le frittage, aussi bien en termes de dimensions que de forme.



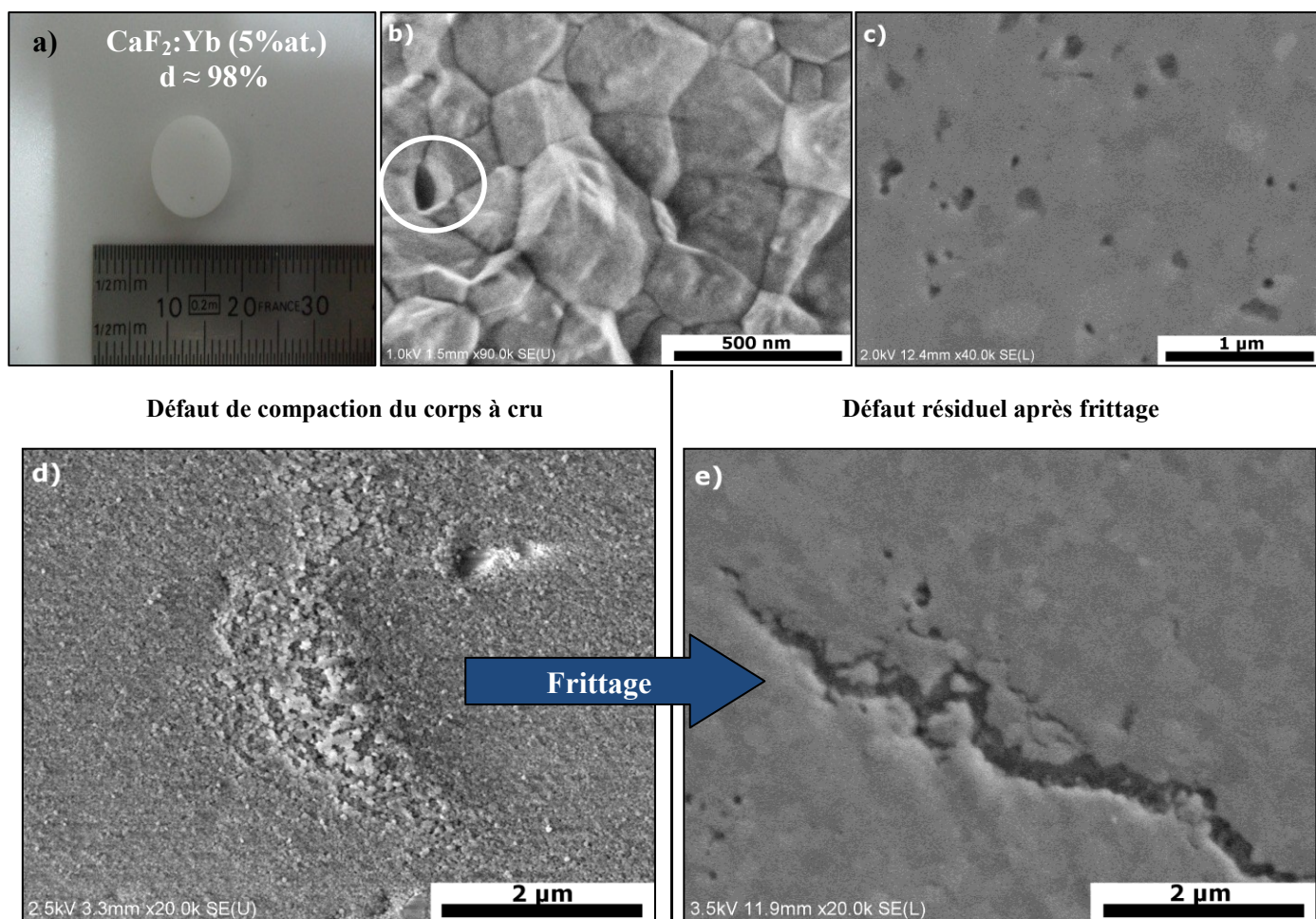


Figure 84 : a) Aspect typique d'une céramique après frittage à 600 °C sous air, b) pore intergranulaire résiduel sur une surface polie puis attaquée chimiquement, c) porosités nanométriques observées sur une surface polie, d) défaut de compaction dus aux agrégats dans le corps à cru de départ, e) évolution des défauts de compaction après frittage.

### III.1.5. Réduction des porosités résiduelles par frittage sous contrainte

La capacité à résorber, ou tout au moins réduire la proportion, de ces défauts résiduels va conditionner l'accession à la transparence des céramiques. Les post-traitements par pressage à chaud (ou frittage sous charge), ou par frittage flash (*Spark Plasma Sintering*), sont aujourd'hui des procédés bien établis pour la résorption de porosités résiduelles, en particulier intergranulaires, dans des céramiques pré-frittées<sup>[154-156]</sup>, leur action sur des défauts étendus, tels que ceux présents dans les céramiques  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  après frittage est en revanche moins étudiée.

#### III.1.5.1. Méthode

La méthode de frittage sous contrainte consiste à appliquer une pression modulable à la céramique, conjointement à son traitement thermique. Cette méthode présente certains avantages : elle permet d'une part de déplacer les équilibres de pression motrice et de pression interne des porosités résiduelles facilitant leur résorption (cf. chapitre II.1.3.). D'autre part, elle limite le grossissement granulaire, comparé à un frittage naturel.

Deux méthodes sont aujourd'hui répandues : le frittage flash, qui est un traitement de courte durée extrêmement efficace mais qui présente le défaut d'entraîner une diffusion du carbone du moule (en graphite) environnant, souvent retrouvé dans l'échantillon traité, et le frittage sous charge, en four à chauffage résistif ou inductif, qui peut être réalisé sous pression isostatique, ou uniaxiale. C'est ce dernier mode de traitement qui a été retenu, l'infrastructure nécessaire à des pressages à chaud isostatiques (induisant pourtant moins d'anisotropie de pression<sup>[153]</sup>) étant lourde et les traitements soumis à une importante inertie thermique (traitement longs), du fait de l'utilisation de gaz inertes comme moyen de compression et de transmission de la chaleur. Toutefois, pour limiter le caractère uniaxial de la pression exercée sur l'échantillon, aussi bien que pour éviter la diffusion du graphite du moule directement dans l'échantillon, une poudre d'alumine, qui reste inactive aux températures employées, est utilisée comme intermédiaire entre le moule et l'échantillon (fig. 85).

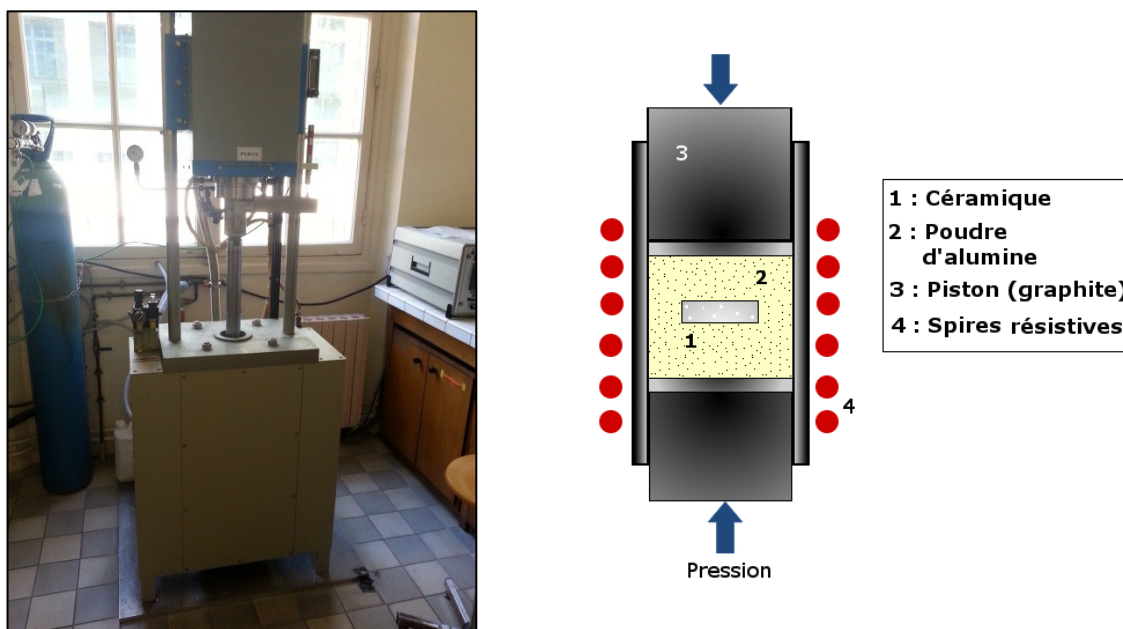


Figure 85 : Four de pressage à chaud uniaxial utilisé dans le cadre de ce travail, et principe de fonctionnement

La pression exercée sur l'échantillon au cours du procédé de traitement est fixée au maximum permis par le dispositif, soit 60 MPa. Les travaux précédents ont établi qu'une température de 900 °C permettait l'obtention d'une céramique transparente au terme du procédé. Il semble toutefois que des températures inférieures (jusqu'à 700 °C) puissent également y mener par modulation du palier de temps de traitement.

**Remarque :**

Les rampes de chauffe du four-presse au-delà de 500 °C ne sont plus linéaires et s'effondrent progressivement avec la température (jusqu'à 1°C.min<sup>-1</sup> autour de 800 °C, pour une consigne à 10 °C.min<sup>-1</sup>), ce qui rend difficilement prévisible les temps de traitement. D'autre part le thermocouple de consigne se trouvant à l'extérieur du moule en graphite, les températures exactes au niveau de l'échantillon ne sont pas précisément connues, et le couple temps/température difficilement estimable. Les traitements se sont donc limités, en pratique aux conditions établies par les travaux précédents, à 900 °C sans palier de temps (rampe de chauffe : 10 °C.min<sup>-1</sup>), une optimisation de cette étape de traitement étant complexe sans un contrôle plus précis des paramètres de temps et de température appliqués à l'échantillon.



### III.1.5.2. Influence sur la microstructure et la porosité



Au terme du post-traitement, les céramiques sont habituellement transparentes (Fig. 86). Compte tenu des températures utilisées, et des observations préalables sur l'évolution de la microstructure lors de frittages naturels à ces températures, la distribution en taille des grains est contrôlée par MEB. Leur répartition, pour une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.), est présentée en figure 87.

Figure 86 : Aspect typique d'une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) après post-traitement (épaisseur : 3,65mm)

#### Céramique $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ (5% at.) Après post-traitement par pressage à chaud à 900 °C

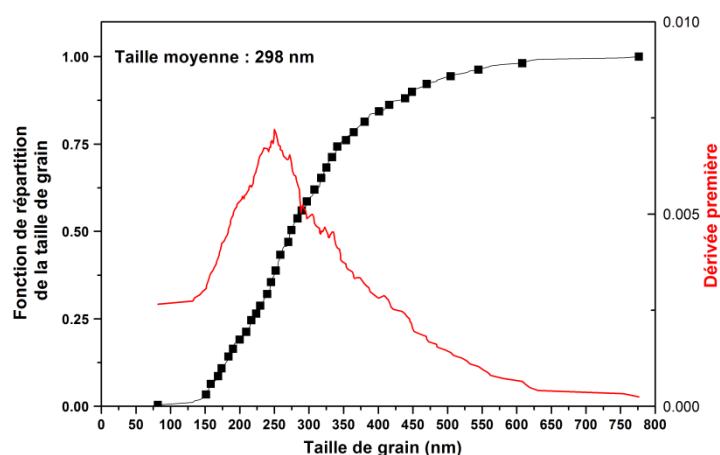
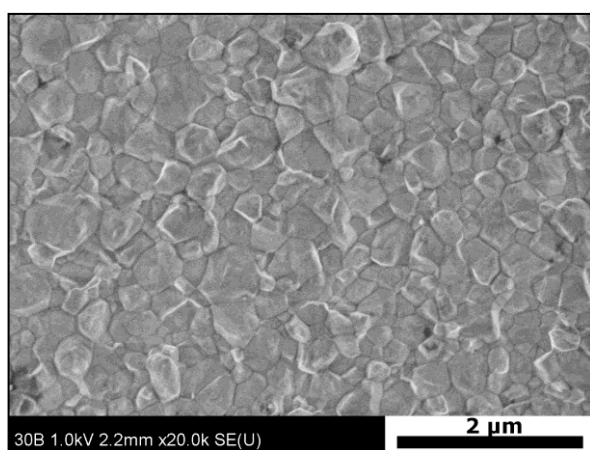


Figure 87 : Microstructure post-pressage à chaud à 900 °C, sans palier et sous une pression de 60MPa, et répartition de la taille de grain d'une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.)

La microstructure des céramiques est régulière, et quelques porosités d'ordre nanométrique sont toujours observées mais dans des proportions moindres. La taille moyenne des grains est de 298 nm, deux fois plus large qu'avant traitement. Toutefois leur taille reste très faible au regard des températures appliquées. Pour rappel, un traitement par frittage sous air à 660 °C aboutit à des grains de plus de 500 nm. La limitation du grossissement est donc bien assurée malgré des pressions appliquées relativement faibles (en comparaison de procédés de pressages à chaud isostatiques, où l'échantillon est souvent soumis à plusieurs centaines de MPa<sup>[157,151]</sup>).

### III.1.6. Caractérisation des défauts subsistants

Si les céramiques sont transparentes au terme du processus, elles ne sont en revanche pas pour autant exemptes de défauts. De rares porosités intragranulaires, de quelques nanomètres à une dizaine de nanomètres, sont décelées dans les céramiques après post-traitement (fig. 88a , 88b). De même, les cavités plus larges semblent une fois encore rester peu affectées par le processus, malgré l'aide de la pression. La figure 88 rassemble les défauts les plus couramment observés dans les céramiques transparentes obtenues au terme du procédé.

Les défauts résiduels des céramiques couvrent une large gamme de taille, certains étant même observables au moyen d'une simple loupe binoculaire, se traduisant par des points

diffusants dans la céramique (points blancs, cf. fig. 88e et 88f). Les céramiques obtenues apparaissent donc homogènes en terme de microstructure, sans grossissement exagéré des grains, mais au contraire largement inhomogène à l'échelle macroscopique, du fait des défauts de compaction initialement présents dans le cru (et essentiellement dus aux agrégats présents dans la poudre de base, cf. fig. 88c à 88f).

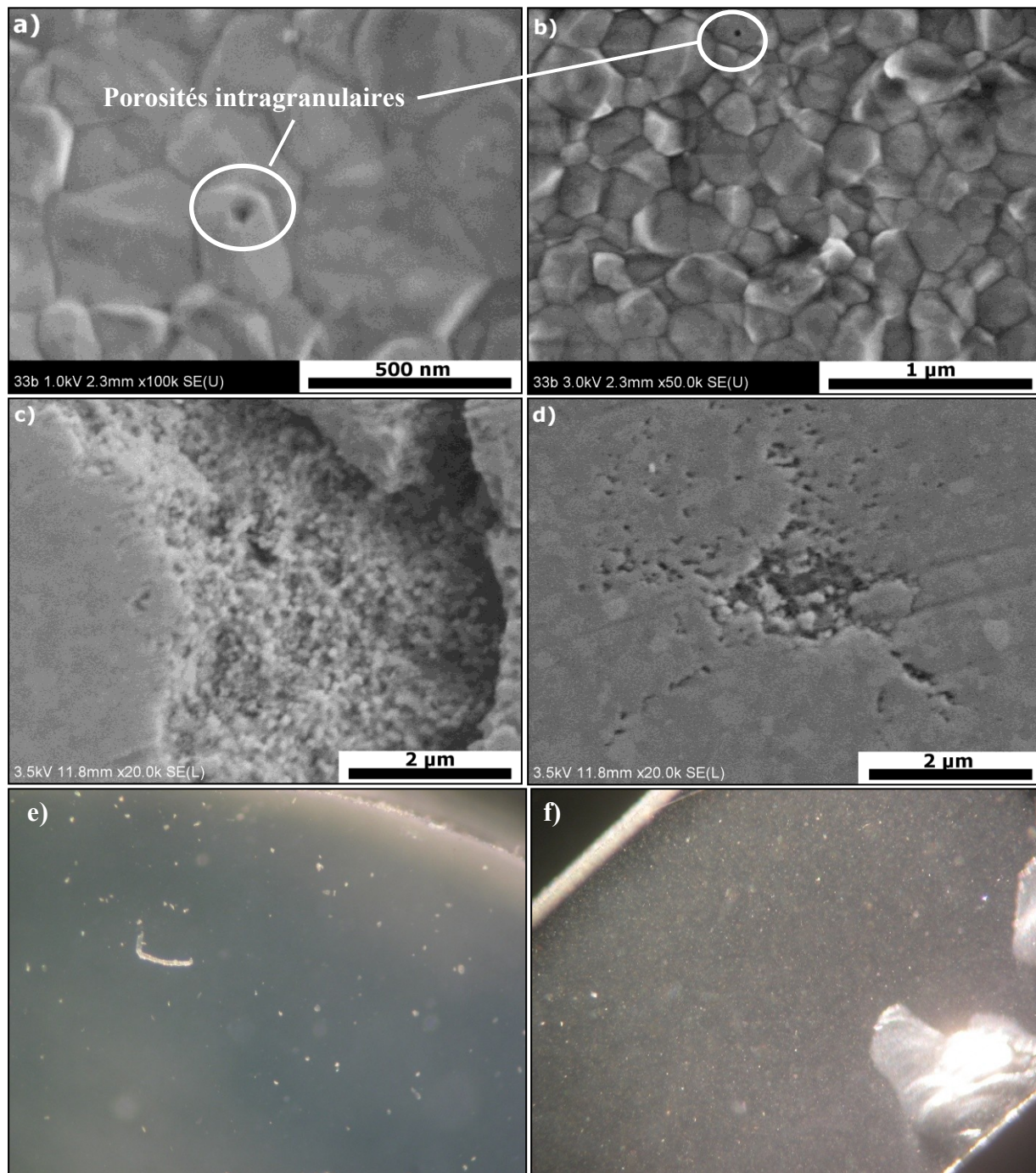
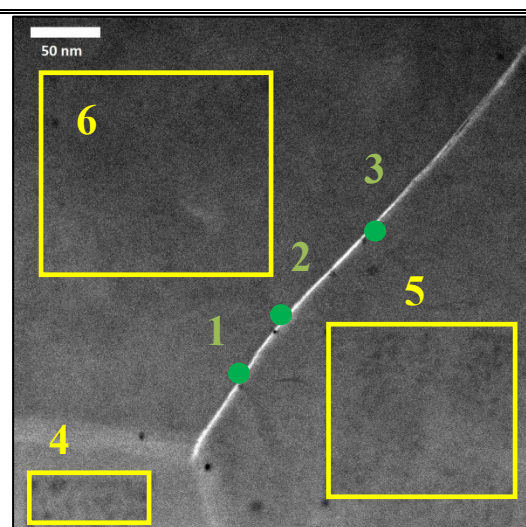


Figure 88 : Défauts résiduels communément observés dans les céramiques après post-traitement : a),b) porosités intragranulaires vues en MEB, c),d), cavités issues de défauts de compaction, vues en MEB, e) poussière dégradée, laissant une cavité, et points blancs provenant de zones mal densifiées observée en microscopie optique, f) Vue globale des inhomogénéités dans une céramique CaF<sub>2</sub>:Yb (2% at.) en éclairage direct. Les éclats à droite de l'image sont dus à des endommagements à la découpe de l'échantillon

Les défauts macroscopiques ne sont néanmoins pas les seuls à limiter la qualité optique des céramiques. Les analyses menées sur des lames minces de céramiques post-traitées ont

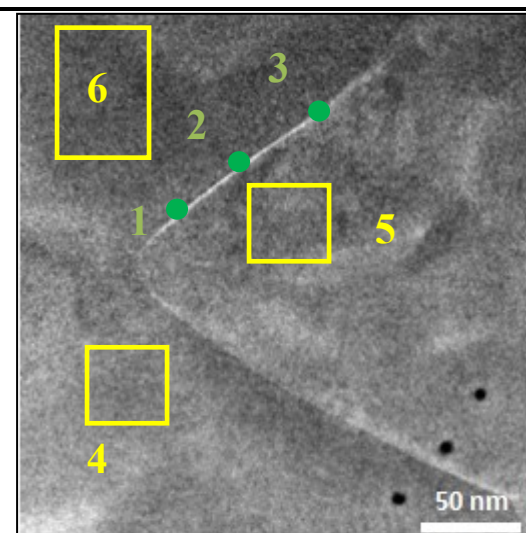
également montré une ségrégation de l'ytterbium aux joints de grains qui avait déjà été observée par A. Lybérís. Afin d'estimer l'ampleur et l'évolution de cette ségrégation, des céramiques dopées à 1% at., 2% at., et 5% at., ont été étudiées. Toutefois, un défaut de préparation sur l'échantillon dopé à 2% at. nous empêche de présenter des résultats pour cet échantillon (Formation de précipités chargés en ytterbium redéposés sur la surface et création de porosités dans la lame lors de la préparation FIB, susceptibles d'avoir modifié la composition). Les résultats pour les deux autres échantillons sont rassemblés en figure 89.

#### Céramique dopée à 1%at.



Zone observée	Yb (% at.)	Moyenne
1	2,12	1,80
2	1,57	
3	1,72	
4	0,28	0,20
5	0,22	
6	0,11	

#### Céramique dopée à 5%at.



Zone observée	Yb (% at.)	Moyenne
1	2,35	2,07
2	1,69	
3	2,19	
4	1,28	1,14
5	1,04	
6	1,12	

Figure 89 : Comparaison des amplitudes de différences des teneurs en ytterbium entre les grains et les joints de grains dans des céramiques  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  à différents taux de substitution

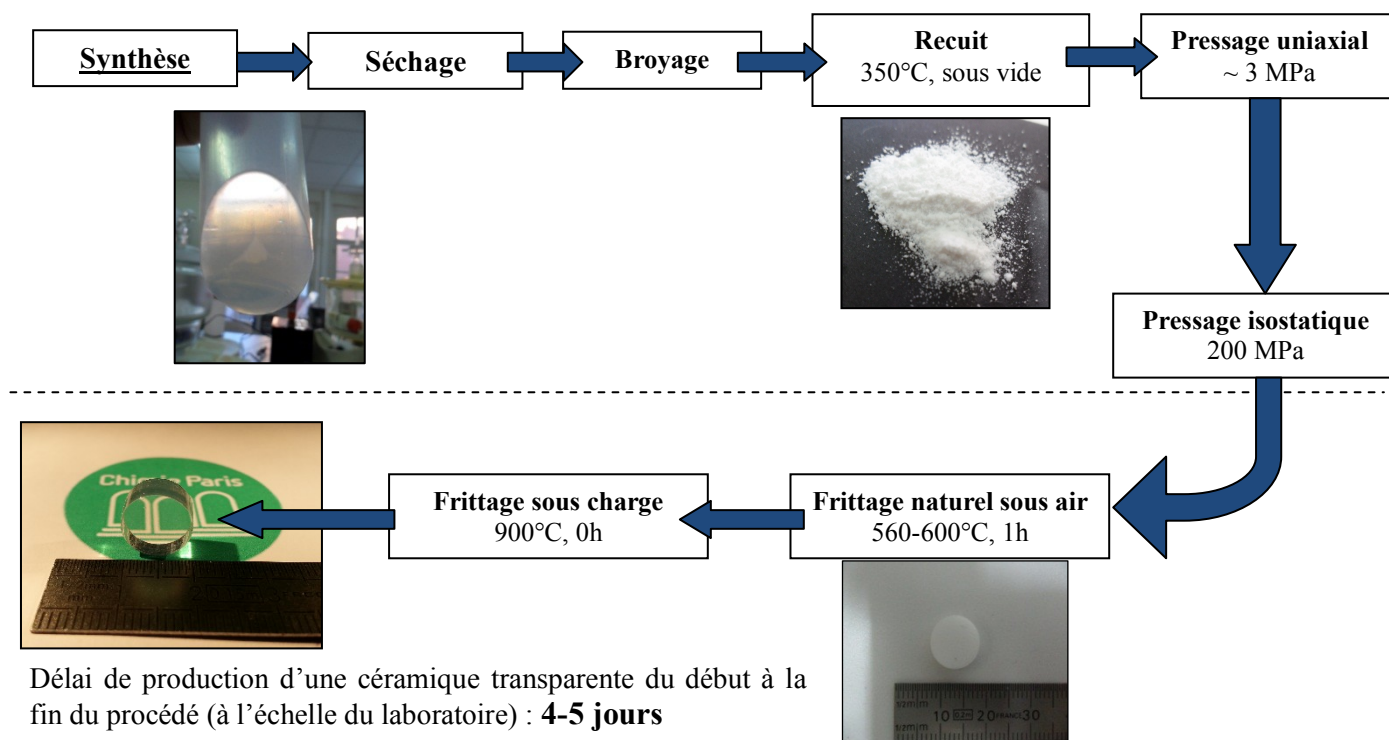
Les deux échantillons présentent une ségrégation sur l'ensemble des joints de grains. L'amplitude de l'écart de concentration en ytterbium intragranulaire et aux joints de grains varie en revanche considérablement entre un échantillon dopé à 1% at. où l'écart atteint un rapport 1/10, et dopé à 5% at. où celui-ci est réduit à un rapport 1/2. Des dopages plus élevés



sembleraient donc prévenir ou limiter les effets de ségrégation, et par extension les pertes optiques dues à l'écart d'indice optique entre grains et joints de grains.

### III.1.7. Examen critique du procédé de mise en forme et de frittage

Schéma récapitulatif du processus de mise en forme et frittage par voie sèche :



La méthode de mise en forme à sec est aujourd'hui la méthode qui a été la mieux explorée dans le cadre de la mise en forme de céramiques  $\text{CaF}_2$ . Si cette dernière présente des avantages techniques indéniables, et essentiellement celui d'une mise en forme rapide, et peu coûteuse, celle-ci a également des contreparties : elle ne permet pas de tirer le meilleur parti des poudres de départ lorsque celles-ci sont de dimensions nanométriques. D'autre part, les caractéristiques des poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  telles qu'elles sont obtenues à l'issue de la synthèse ne conviennent pas à une mise en forme directe, celles-ci devant passer par des étapes de traitement intermédiaires telles qu'un séchage, puis un recuit, qui viennent nuancer la simplicité de la mise en forme en elle-même.

Le procédé, mise en forme et frittage confondus, est donc relativement lourd, et les multiples étapes nécessaires à l'obtention d'une céramique transparente se révèlent être un handicap clair à la reproductibilité des résultats, en l'absence d'une maîtrise parfaite de l'ensemble des étapes du procédé. Ainsi, la qualité d'une céramique peut varier de manière importante d'une synthèse, d'un recuit, voire d'un frittage sur l'autre.

Le tableau 15 établit un récapitulatif des caractéristiques de l'ensemble du procédé de mise en forme et de frittage par voie sèche.

### Partie compaction

Caractéristique	
Volumes/Dimensions importantes	Oui
Diversités de formes	Oui
Mise à l'échelle industrielle/production en chaine	Aisée et maîtrisée
Reproductibilité	Moyenne (inhérent à la qualité des poudres)
Temps de mise en forme	Minime
Gestion du séchage	Aucune
Coûts	Minime
Densité du corps à cru	Bonne ~55%
Adéquation avec la qualité des poudres	Faible
Préparation des poudres	Complexe (séchage+ recuit)
Homogénéité du corps à cru	Mauvaise
Possibilité de mise en forme de pièces composites	Aisée

### Partie frittage

Complexité générale du procédé	Très lourd, étapes multiples et longues !
Temps/températures de traitement	Elevés : Longs en raison d'étapes multiples Température de traitement final non négligeable : 900 °C (fusion à ~1420°C)
Différence dimension corps cru/pièce finale	Faible retrait
Microstructure	Fine

Tableau 15 : Récapitulatif des caractéristiques de la méthode de synthèse de céramiques par voie sèche

## III.2. Mise en forme par voie humide : Coulage de barbotines

Compte tenu des propriétés des poudres initiales et en particulier de leur état d'agrégation sous forme sèche, qui fait du procédé de mise en forme par pressage isostatique une méthode peu adéquate pour obtenir des corps à cru homogènes, les méthodes de mise en forme en milieu liquide ont été envisagées. Pourtant, si ces méthodes pourraient a priori permettre de contourner les problèmes d'agrégaions rencontrés au séchage et donc de produire des corps à cru plus homogènes, elles supposent également de remettre en cause les idées reçues selon lesquelles les mises en forme en milieu aqueux seraient à proscrire pour des céramiques fluorées, en raison de leur réactivité vis-à-vis de l'eau.

Les nanoparticules étant synthétisées en milieu aqueux, nous avons précédemment constaté que celles-ci présentaient d'ores et déjà au terme du procédé de synthèse, une couche oxydée en surface, jusqu'alors irrémédiable. A partir de ce constat et en faisant l'hypothèse que celle-ci soit relativement "passivante", ce qui semble par ailleurs conforté par la littérature qui classe le fluorure de calcium parmi les fluorures les moins facilement sujets à la pyrohydrolyse<sup>[161]</sup>, et que l'impact des phases oxydes, dont la répartition reste très localisée, sur les pertes optiques soit surestimée, l'usage de ce type de mise en forme prend alors tout son sens.

Les méthodes de mises en forme par voies humides ont en commun de reposer sur l'usage de barbotines, c'est-à-dire de dispersions colloïdales stabilisées à l'aide de divers adjuvants : dispersants, modificateurs de pH, souvent accompagnés de liants. Ces méthodes ont principalement été développées pour les céramiques oxydes, et présentent aujourd'hui une polyvalence et une diversité remarquable : coulage, injection, mise en forme centrifuge, projection thermique (*spray-coating*), coulage en bande, qui reposent toutefois globalement toutes sur le même principe (exceptions faites du *tape-casting* et du *spray-coating*, qui diffèrent par leur méthode de séchage, cf. chapitre I).

Ce travail s'est donc orienté vers la transposition de ces méthodes déjà bien connues et largement appliquées pour les céramiques oxydes (tous domaines confondus), au fluorure de calcium dopé. Dans un premier temps, la méthode de coulage de barbotines est retenue. Celle-ci étant la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire et ne nécessitant pratiquement pas de matériel lourd, elle reste le moyen le plus simple d'évaluer les résultats à attendre d'une mise en forme par voie humide de  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ .

### III.2.1. Principe et état de l'art dans le secteur des céramiques optiques

#### Principe de mise en forme :

Le coulage de barbotine consiste à couler les particules primaires, dispersées dans un liquide quelconque, dans un moule poreux, dont les porosités forment un réseau ouvert (fig. 90). Le liquide est alors progressivement transféré vers le moule, par capillarité, et les poudres sédimentent lentement, pour former le corps à cru. Usuellement, pour des raisons pratiques de diminution des temps de séchage, et de contrôle du retrait de la pièce mise en forme lors de ce dernier, la dispersion initiale se doit d'être fortement chargée en matières solides, et nécessite donc un contrôle des rapports de volumes initiaux  $V_{\text{matériau}}/V_{\text{solvant}}$ . Toutefois pour permettre une mise en forme efficace, le mélange doit également conserver des propriétés de fluide. Pour concilier ces deux points : maximiser les masses de solides dispersables, tout en restant dans des gammes de viscosités acceptables, des adjuvants sont généralement nécessaires pour stabiliser au mieux des poudres en milieu très concentré.



Cette méthode est extrêmement robuste mais reste pourtant assez flexible, permettant assez facilement l'accès à des formes complexes (les moules étant généralement en gypse, leur mise en forme ne pose elle-même pas de problème particulier<sup>[149]</sup>), ou à des structures à couches multiples<sup>[146,163]</sup>, le tout sans nécessité d'un investissement initial quelconque.

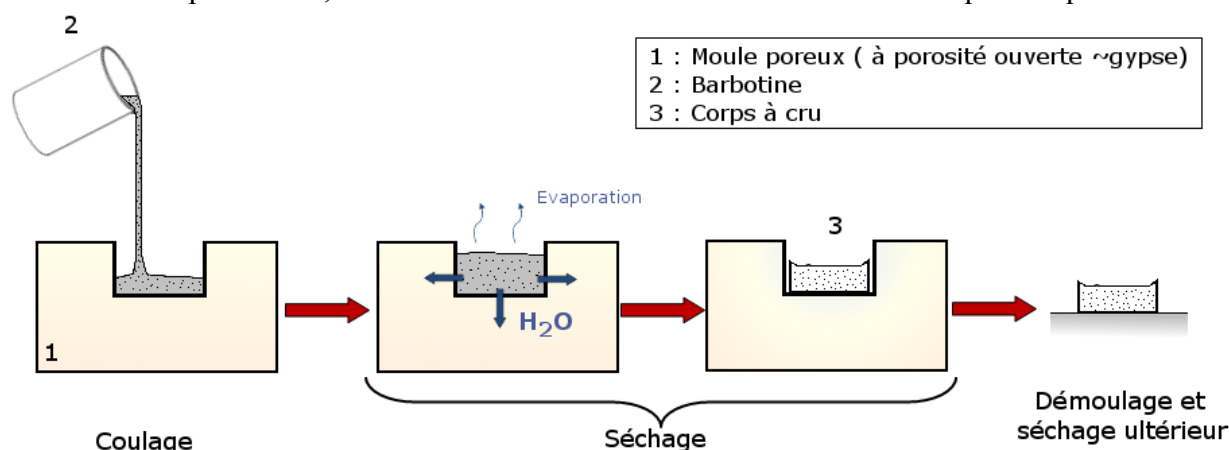


Figure 90 : Principe général de la mise en forme d'un corps à cru par coulage d'une barbotine (la nature du moule poreux peut varier tant que sa porosité reste ouverte : résines, gypse,...etc.)

### Remarque :

Dans notre cas, l'état nanométrique des poudres de départ est assez défavorable pour cette voie de mise en forme<sup>[160]</sup> : Si quelques cas d'usage de poudres nanométriques sont reportés dans la littérature, essentiellement pour des oxydes<sup>[159,166,168,175]</sup>, ces derniers s'accompagnent **invariablement** d'adjuvants multiples (au minimum liants, et dispersants) pour éviter l'aggrégation d'une part mais également comme "renfort mécanique" lors du séchage. D'autre part, les rapports de volumes  $V_{\text{matériau}}/V_{\text{eau}}$ , pour des barbotines de poudres nanométriques, sont de toute évidence moins avantageux que ceux de poudres micrométriques, pour lesquelles des volumes d'eau moindres sont nécessaires au seul mouillage de surface. Si la densité des corps à cru à en attendre n'en est pas systématiquement impactée, à supposer que le séchage soit assez lent, les risques de fractures lors de ce dernier sont en revanche sensiblement accrus (différence de volume entre la pièce coulée et sèche importante ↔ augmentation des risques de stress mécanique au séchage). Ce problème peut habituellement être en partie géré par l'adjonction de liants, mais ne pourra pas l'être dans le nôtre en raison des températures de frittage du  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  nanoparticulaire, trop basses pour permettre la dégradation de la plupart des agents stabilisants organiques

### Etat de l'art dans le domaine des céramiques optiques :

L'état de l'art étant assez peu fourni en ce qui concerne les céramiques optiques fluorées quoique pas inexistant<sup>[144,158,173]</sup>, la plupart des exemples appliqués (et fructueux...) dans le domaine sont à chercher du côté des oxydes, en particulier du YAG et des sesquioxides, pour lesquels les mises en forme par coulage sont aujourd'hui plus répandues.

On citera, en particulier, le procédé employé par l'entreprise Konoshima<sup>[159,166]</sup>, pour la synthèse de céramiques YAG:Nd, qui est certainement celui qui s'approche le plus des conditions réunies dans le cas de nos poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ . A l'instar de ce travail, celui-ci se base sur des poudres de YAG nanométriques, préalablement obtenues par une méthode de coprécipitation dans l'eau, menant à un précurseur de YAG (hydroxydes et carbonates d'yttrium et aluminium), par la suite calciné. Les poudres ainsi synthétisées (~200 nm) se

voient alors ajoutés des dispersants et des liants, dans des proportions non divulguées, puis sont mises en forme par coulage, sur des plaques en gypse (sans extraction d'eau par les bords). Il n'est en revanche pas précisé si les poudres sont ou non séchées entre les deux étapes. Le corps à cru est ensuite séché, sur des durées et des conditions restant également inconnues, puis celui-ci subit un traitement de déliantage avant son frittage, sous vide.

Des exemples analogues peuvent être trouvés pour la majorité des céramiques optiques oxydes : alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[164,165]</sup>, sesquioxides,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>[167,168,171]</sup>,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ <sup>[169]</sup>, ou encore  $\text{ZnO}$ <sup>[168]</sup>...etc., toutefois peu de ces méthodes s'appliquent directement à des particules nanométriques (10-100 nm), mais plutôt sub-micrométriques (300-600 nm), et s'appuient sur des dispersions stabilisées, a minima, par contrôle du pH, mais le plus souvent également par des dispersants organiques. Les teneurs en matières solides dans les barbotines utilisées, bien que variant beaucoup d'un matériau à l'autre (et de la facilité à le stabiliser), et en fonction de la taille des particules initiales, oscillent le plus souvent autour de 30% volumique, pour des particules sub-micrométriques. ( $\sim 500\text{nm}$ - $1\mu\text{m}$ )<sup>[164,171]</sup>. On peut également évoquer des méthodes de coulage connexes et plus contraignantes : avec entre autres l'équipe russe de S. N. Bagayev<sup>[162]</sup> qui met en forme des céramiques YAG par coulage sous pression (*High-Pressure Colloidal Slip Casting*), un piston assurant une pression constante sur la barbotine lors de son séchage et l'eau étant alors extraite au travers d'un filtre. Cette technique permet d'atteindre des densités relatives du corps à cru séché de l'ordre de 60%<sup>[162]</sup>.

Il est intéressant de noter que la majorité de ces méthodes de mise en forme humides pour les céramiques optiques s'orientent vers des extractions "uniaxiales" du solvant, par une surface plane et sans variation abrupte de géométrie (c'est à dire des moules sans angles droits ou aigües et sans drainage de l'eau par les bords à la différence de celui proposé par le schéma en figure 90).

### **Discussions et adaptations nécessaires à la nature du matériau, $\text{CaF}_2$ nanoparticulaire :**

Si la simplicité de cette méthode tend à la voir s'appliquer à de nombreux matériaux, oxydes ou non (celle-ci étant également largement utilisée, hors matériaux optiques, pour des céramiques carbures et nitrures :  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ), la transposition de ces procédés au fluorure de calcium dopé ytterbium va toutefois se trouver confrontée aux propriétés fondamentalement différentes de ce dernier par rapport aux oxydes communs, propriétés encore exacerbées par la nature nanométrique des matériaux de base.

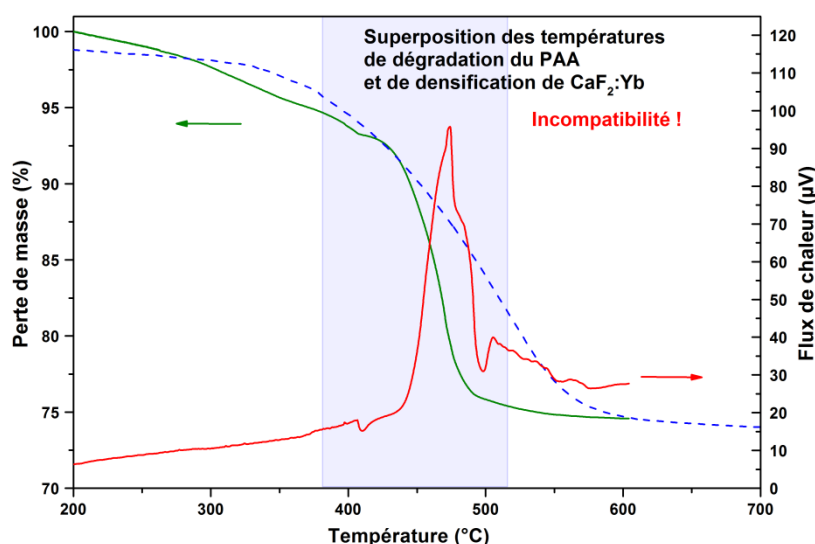


Figure 91 : Superposition des profils de dégradation thermique de polyacrylate de sodium (NaPAA) sous air (en vert), du flux de chaleur correspondant (en rouge), et du profil de densification d'un corps à cru de  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (5% at.) (en bleu).

Nous avons pu constater dans la partie précédente, que les températures de frittage de nanoparticules de  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ , autour de 600 °C, sont nettement inférieures à celles observées pour les céramiques optiques oxydes classiques. Ainsi, à la différence des procédés de mise en forme par voie liquide de céramiques oxydes, la mise en forme d'une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  à partir de nanoparticules va contraindre à limiter les apports en espèces organiques au cours du procédé. Ces espèces apparaissent pourtant, au travers de la littérature, indissociables de la préparation de barbotines de particules nanométriques, mais leurs températures de dégradation imposent généralement des traitements de déliantage autour de 800 °C<sup>[172]</sup>, qui s'avèreraient donc conjoints aux processus de densification, qui débutent pour  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  nanoparticulaire autour de 400 °C (à l'image de celle du polyacrylate de sodium, dispersant souvent utilisé pour la stabilisation électrosterique de surfaces positivement chargées, cf. figure 91).

L'enjeu sera donc ici de trouver les moyens de stabiliser des dispersions de nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  sur des échelles de temps compatibles avec une mise en forme par coulage (c'est-à-dire pouvant aller jusqu'à quelques jours), et dont les teneurs en matière solide permettent de faire de la méthode de mise en forme par coulage une alternative compétitive vis-à-vis d'une mise en forme à sec (en termes de densité du cru final, comme en terme d'homogénéité de ce dernier.), en réduisant au maximum les apports en espèces organiques nécessitant de hautes températures de déliantage.

### III.2.2. Stabilité des suspensions nanoparticulaires de $\text{CaF}_2\text{:Yb}$

#### III.2.2.1. Rappels théoriques sur la stabilisation de suspensions colloïdales

Les principes qui régissent la stabilisation de barbotines sont globalement les mêmes que ceux exposés au chapitre II, et qui intervenaient dans la formation des agrégats (théorie DLVO). Les paramètres de stabilisation restent donc ici les mêmes : dispersion électrostatique, stérique, ou une combinaison de ces deux moyens. Dans notre cas, la stabilisation stérique, qui nécessite l'usage de polymères à chaîne longues, est toutefois compromise par les caractéristiques et la trop grande réactivité des poudres de départ (température de frittage trop basse).

Nous devons donc nous limiter à un contrôle de propriétés électrostatiques de la double couche électrochimique des particules. Classiquement, la qualité d'une dispersion électrostatique peut être estimée par des mesures de potentiel zêta, qui permettent d'évaluer l'intensité de la charge des particules au niveau de leur couche diffuse (et donc l'intensité des forces répulsives s'exerçant entre les particules).

#### III.2.2.2. Potentiel de surface et stabilisation de particules $\text{CaF}_2\text{:Yb}$

L'usage de dispersants étant relativement restreint, une stabilisation purement basée sur le pH doit être envisagée. La stabilité "naturelle" de suspensions de  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) dans l'eau, en fonction du pH du milieu, a donc de prime abord été étudiée. Les mesures de potentiels zêta sont menées en milieu aqueux, en conditions diluées (1 g de poudres pour 1 L d'eau permutée), à partir de poudres séchées puis redispersées, et le pH ajusté à l'aide d'acide chlorhydrique et d'ammoniac. Pour marginaliser la contribution des contre-ions,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NH}_4^+$  à la force ionique, qui est susceptible d'influer légèrement sur les résultats, les dispersions sont "tamponnées" en force ionique par l'ajout de chlorure d'argent, à une concentration de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , ce qui permet d'approximer une force ionique quasiment constante sur une gamme de pH entre 3 et 11. Dans un second temps, une stabilisation par des dispersants organiques à chaînes courtes, tels que l'acide citrique, et l'acide acétique (groupements citrates, et acétates) dont les températures de

dégradation, ou de dégazages sont limitées et en théorie compatible avec les températures de frittage, a été explorée. Les résultats des mesures de potentiels sont présentés en figure 92.

Les dispersions de nanoparticules s'avèrent naturellement stables, avec des surfaces positivement chargées, et des potentiels dépassant +40 mV pour des pH n'excédant pas pH=7, (+39 mV pour un pH= 6,8). Au-delà d'un pH=8, la charge de surface s'estompe rapidement, de même que la stabilité de la dispersion, pour rejoindre le point isoélectrique (PCN) (compensation des charges de surfaces et des contre-ions de la couche diffuse) autour d'un pH estimé à 9,9, résultat cohérent avec ceux reportés dans la littérature<sup>[176-178]</sup>. Dans la gamme des pH basiques, la stabilité des dispersions reste en revanche très limitée. Toutefois, cette gamme de pH présente de toute manière peu d'intérêt pour un fluorure, puisqu'étant la plus propice à une oxydation de surface. Des pH acides sont donc plus favorables à la stabilité chimique de surface des nanoparticules fluorées.

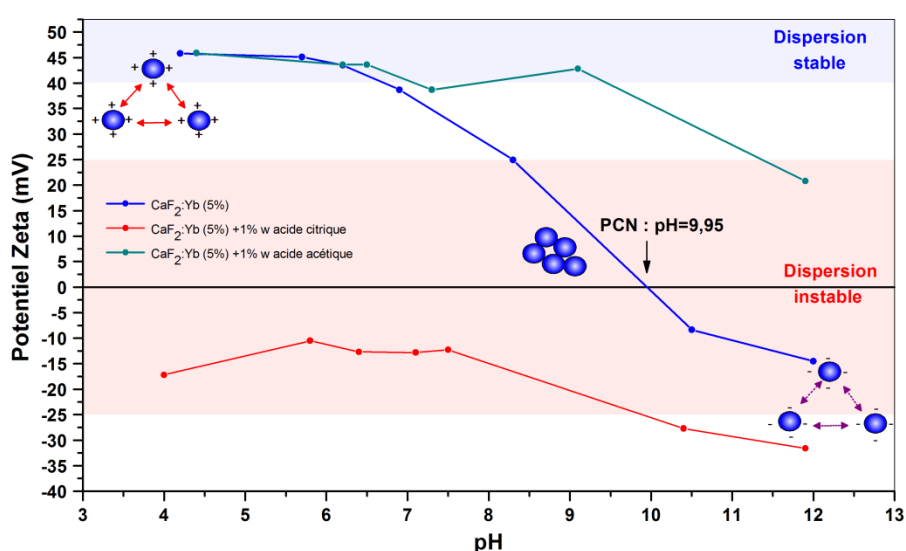


Figure 92 : Potentiel zêta de nanoparticules CaF<sub>2</sub>:Yb (5% at.) dispersées dans l'eau, en fonction du pH, avec ou sans adjuvants (acide citrique, ou acide acétique, à hauteur de 1% en masse des poudres). Les solutions sont tamponnées en force ionique par ajout d'AgCl à 10<sup>-2</sup> mole.L<sup>-1</sup>

Si les dispersions à pH neutre apparaissent relativement stables à 39 mV des pH acides semblent plus favorables à la dispersion des particules avec des potentiels dépassant 45mV en dessous de pH=5,2. Dans la zone des pH plus acides (pH<5,2), la charge de surface devient indépendante des variations d'acidités (+0,6mV entre pH=5,7 et pH=4,2). Contre toute attente, les dispersions de nanoparticules CaF<sub>2</sub>:Yb apparaissent donc naturellement stables, et sans adjuvants extérieur, y compris dans des conditions a priori peu favorables (à pH neutre). Par ailleurs si l'ajout des dispersants à chaînes courtes ont chacun un impact sur les propriétés de surface des particules celui-ci s'est avéré assez peu avantageux : les citrates modifient drastiquement la charge de surface, dès les bas pH en raison de ses pKa réduits, pKa<sub>1</sub>=3,1 et pKa<sub>2</sub>=4,7 et pKa<sub>3</sub>=6,4 (cf. figure 93). Grace à cette spéciation, ce dernier s'adsorbe idéalement, et à tout pH (tout au moins >2), sur la surface positivement chargée des particules, entraînant un potentiel zêta négatif. Toutefois ce dernier est relativement faible (<-30mV), et surtout insuffisant pour permettre une stabilisation électrostatique, (qui d'ailleurs est meilleure sans citrate en dessous d'un pH=8...), et la chaîne trop courte pour envisager une quelconque stabilisation stérique.

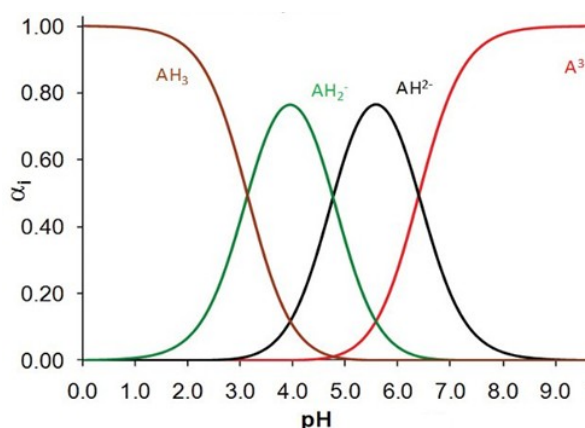


Figure 93 : Spéciation de l'acide citrique ( $AH_3$ ) en fonction des conditions de pH du milieu

Aux plus hauts pH ( $>10$ ) la charge tend à s'accroître, vraisemblablement par déprotonation du troisième site acide des citrates adsorbés, les suspensions atteignant une stabilité supérieure à celle enregistrée par les nanoparticules seules ( $\zeta = -28\text{mV}$  à  $\text{pH}=10,4$  contre  $\zeta = -8\text{mV}$  à  $\text{pH}=10,5$  pour les particules seules). Cependant, l'usage de suspensions dans cette gamme de pH paraît contre-intuitive avec la nature fluorée du matériau qui l'expose à l'oxydation de surface<sup>[178]</sup> (et surtout de meilleures stabilisations pouvant être obtenues à pH acide et sans l'aide de dispersants). L'intérêt du dispersant est donc très limité. L'acide acétique n'entraîne pour sa part qu'une stabilisation aux pH basiques où il s'adsorbe en couche diffuse des particules, également peu exploitable dans le cas présent<sup>[176,179]</sup>.

L'usage de dispersants électrostatiques apparaît, à la lumière des mesures de potentiels sur les dispersions contenant les particules seules, inutile, celles-ci présentant d'ores et déjà des stabilités qui devraient être compatibles avec les délais requis pour une mise en forme par coulage (tout au moins pour des gammes de pH n'excédant pas 7)

### III.2.3. Préparation de suspensions de poudres sèches, et mise en forme d'un corps à cru

#### III.2.3.1. Mise en suspension de poudres sèches

Les premiers tests de coulage se sont basés sur des poudres  $\text{CaF}_2$  dopées, préalablement séchées, et recuites, puis redispersées par agitation magnétique pendant 12 à 16h, en présence de billes d'alumine (fig. 94). Cette méthode devait permettre un contrôle en amont et précis des fractions volumiques de poudre et d'eau, des dispersions coulées. Peu de données sur les fractions volumiques de poudres (qu'on notera par la suite :  $\alpha_p = \frac{100 \times V_{\text{poudre}}}{(V_{\text{poudre}} + V_{\text{eau}})} \%$ ) accessibles, étant disponibles quant à des barbotines de poudres nanométriques, plusieurs valeurs de  $\alpha_p$  ont été initialement envisagées allant de  $\alpha_p=29,9\%$  (soit 60% en masse), jusqu'à  $\alpha_p=15,9\%$  (soit 40% en masse). Le comportement des dispersions respectives a alors été observé afin de déterminer les conditions optimales pour un coulage ultérieur. Compte tenu du faible écart de stabilisation obtenu entre des conditions purement acides et neutre déterminé par mesure du potentiel zêta, le pH du milieu n'est pas ajusté ( $\text{pH} \approx 6,4 - 6,7$  de l'eau permutée) durant les premiers tests.

### **Remarque :**

Dans la littérature, les rapports sont souvent donnés en fractions massiques, soit :  $\frac{100 \times m_{\text{poudre}}}{(m_{\text{poudre}} + m_{\text{eau}})}$ , dont la mesure est plus directe, mais qui reste toutefois peu informative sans une connaissance de la densité théorique du matériau. Dans le cas présent, la densité du matériau variant avec le taux de substitution en ytterbium, il est plus pratique d'utiliser les fractions volumiques, néanmoins pour une comparaison plus facile vis-à-vis des travaux extérieurs, les rapports de masse seront par la suite tout de même indiqués entre parenthèses.

Le laboratoire ne disposant pas, à l'heure actuelle, des moyens appropriés pour la détermination des propriétés rhéologiques de dispersions, les mesures de viscosités, et d'évolution de viscosités qui sont généralement le moyen de caractérisation privilégié pour la détermination des conditions de préparations optimales, celles-ci n'ont pas pu être réalisées autrement qu'au jugé.

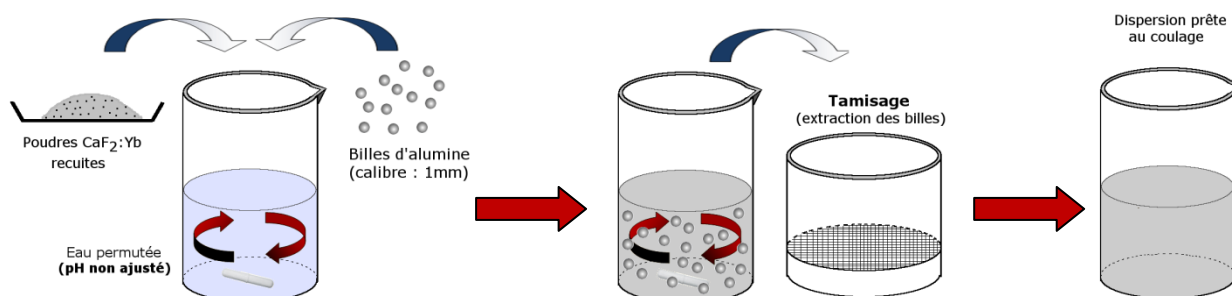


Figure 94 : Méthode de redispersion des poudres sèches avant coulage.

Si chacune des dispersions dans la gamme de fractions volumiques  $\alpha_p = 29,9\% - 15,9\%$  (60%w et 40%w) apparaît fluide au moment de la redispersion ( $t_0$ ), les mélanges laissés au repos tendent à montrer, indépendamment de celles-ci, la formation de deux fractions distinctes : un "gel" figé au fond du récipient, constitué des grosses particules, et agrégats, qui sédimentent rapidement, et une fraction fluide en surface, toutefois minoritaire en masse de poudre. Ces observations confirment celles évoquées au chapitre II, au cours duquel nous avons vu que la distribution en taille des agrégats pouvait être altérée par simple redispersion et usage d'ultrasons. Les dispersions ne pouvant être coulées dans cet état, les mélanges sont laissés sous agitation dans un milieu chargé en billes d'alumine (pour attrition), afin de limiter l'impact des agrégats. Le comportement de la dispersion ainsi mise sous agitation est globalement fluide.

Au terme de la redispersion, les mélanges sont soumis à un traitement par ultrasons pour une durée de 5 minutes, puis leur comportement observé. A ce niveau, les dispersions les plus chargées (au-dessus de  $\alpha_p = 22,1\%$ ) se trouvent confrontées à une complication : les agrégats initialement présent dans le mélange se comportent comme des quasi-particules volumineuses, et peu de solvant suffit à assurer leur "solvatation". Dès lors que ces derniers sont détruits lors de la redispersion, la quantité de solvant initialement introduite devient insuffisante pour solvater les nanoparticules issues de leur dégradation, et le mélange voit sa viscosité nettement augmenter, jusqu'à se figer.

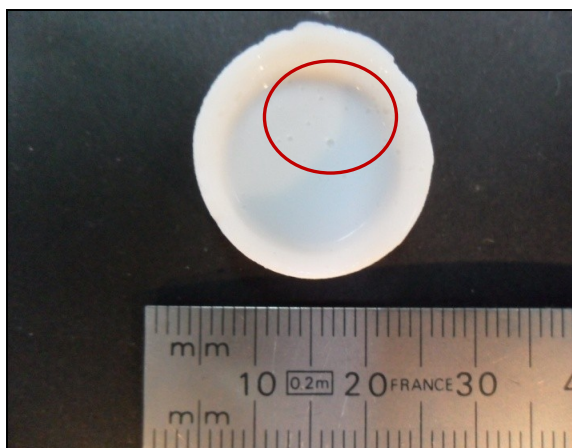


Ce problème de variabilité de la viscosité dans le temps, qui est directement lié à la dégradation des agrégats, est un handicap majeur pour la prévision et la gestion des fractions volumiques utilisables de manière viables, puisqu'il devient complexe de déterminer au jugé le point à partir duquel les agrégats sont parfaitement désagrégés (c'est à dire le moment où la viscosité devient stable). Il s'est donc avéré impossible de préparer des mélanges dont les proportions auraient été contrôlées a priori, le processus s'apparentant généralement plutôt à des ajouts progressifs de solvants jusqu'à ce que la viscosité apparaisse stable (avec le risque de surestimer la quantité de solvant nécessaire, et d'obtenir des dispersions trop diluées). Les dispersions trop chargées ont donc requis un ajustement du volume de solvant jusqu'à des fractions autour de  $\alpha_p=22\%$  ( $\sim 50\%w$ ), pour revenir à un comportement de fluide visqueux, coulable.

**Remarque :**

A posteriori, les fractions solides qui avaient été envisagées semblent très optimistes, eu égard à la taille des particules de départ. Pour rappel, les gels obtenus au terme de la synthèse après centrifugation, qui n'ont pas de comportement fluide, contiennent autour de 55% en masse d'eau (soit une fraction volumique de poudre de  $\alpha_p=19\%$ ), donnée qui à cette époque n'était pas connue. Toutefois l'état des poudres au niveau de la synthèse, et après séchage/recuit et redispersion est sensiblement différent (cf. Chapitre II). De ce fait, le broyage n'étant vraisemblablement pas suffisant pour détruire tous les agrégats, des mélanges atteignant des fractions de  $\alpha_p=22,1\%$  "fluides" ont pu être obtenus (très visqueux après le broyage, mais qu'il est possible de couler, avec des pertes importantes toutefois lors de la séparation des billes du mélange, qui s'effectue au travers d'un tamis : avec jusqu'à 65% de perte sur la surface des billes et des récipients).

### III.2.3.2. Mise en forme et séchage du corps à cru



Les dispersions ainsi préparées étant relativement visqueuses, les gaz inclus dans le mélange lors de l'agitation ou du tamisage, qui y forment des bulles plus ou moins volumineuses, ne s'en extraient pas spontanément. Ces dernières peuvent alors persister lors du coulage, et induire des défauts dans le corps à cru (cf. fig. 95), les dispersions sont préalablement dégazées sous vide primaire et sous agitation

Figure 95 : Défaut dans un corps à cru de céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ , dus à la présence de bulles dans la dispersion initiale.

Cette étape entraînant la volatilisation d'une part du solvant, elle n'est pas prolongée plus de 2 à 3 minutes, sans quoi les altérations de viscosité du mélange deviennent sensibles. Les dispersions sont alors prêtes à être coulées, dans un moule en plâtre commercial préalablement mis en forme. La géométrie de ce dernier permet un coulage dans une cavité cylindrique d'un diamètre d'environ 2 cm, et l'extraction du solvant y est assurée conjointement sur la surface inférieure et les bords. Le profil des porosités offertes par le moule en gypse a été observé par MEB sur un fragment de ce dernier, dont les clichés sont produits en figure 96. Leur taille

s'étale de quelques microns à quelques centaines de microns, de loin supérieure à celles des nanoparticules.

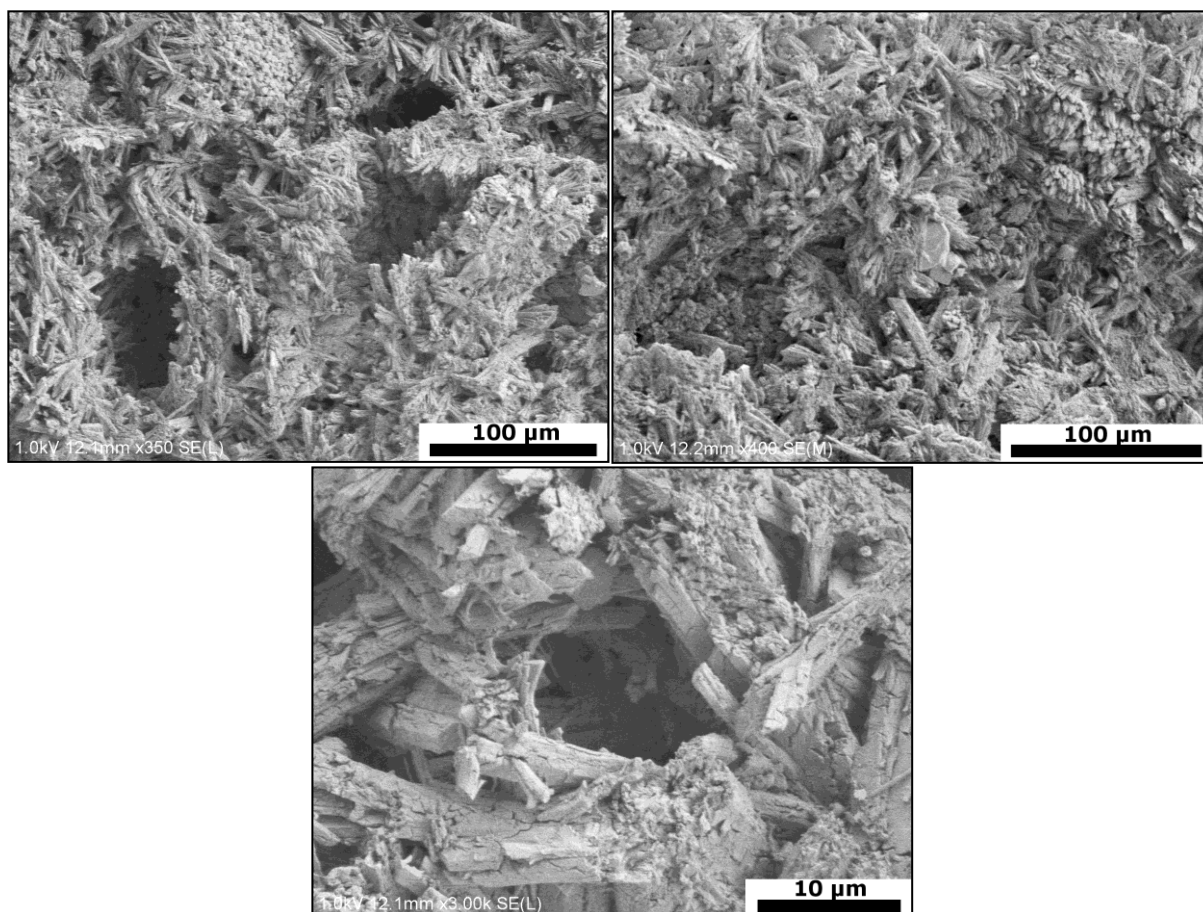


Figure 96 : Clichés en microscopie électronique à balayage du support en gypse utilisé pour le coulage

Les dispersions sont coulées, en une seule étape, puis laissées à sécher à l'air libre. La figure 97 montre l'évolution d'une dispersion à  $\alpha_p = 18,9\%$ , en fonction du temps. A mesure que l'eau est extraite, des inhomogénéités d'humidité dans la pièce commencent à apparaître. Les rebords et le fond, où l'eau est rapidement drainée, figent et se solidifient en premier entre 15 et 30 minutes après le coulage, donnant une "enveloppe" au corps à cru. Dès lors, l'extraction de l'eau ralentit, l'humidité contenue dans la dispersion devant transiter au travers de cette couche solidifiée avant d'être extraite par le moule, et l'épaisseur du cru évolue alors lentement.

Toutefois, tout en séchant, le niveau de la dispersion diminue par rapport aux rebords déjà formés et le centre de la pièce moulée tend à s'effondrer de sorte que les corps à cru obtenus ne sont pas réguliers mais présentent un ménisque, d'ampleur d'autant plus importante que la fraction volumique de poudres  $\alpha_p$  dans la dispersion est faible (fig. 98). Après 2 heures de séchage environ, le corps à cru est entièrement formé, et des signes de rétraction radiale sont observables, les bords du corps à cru se décollant d'eux-mêmes des bordures du moule. Le corps à cru est alors extrait de ce dernier pour un séchage plus doux.

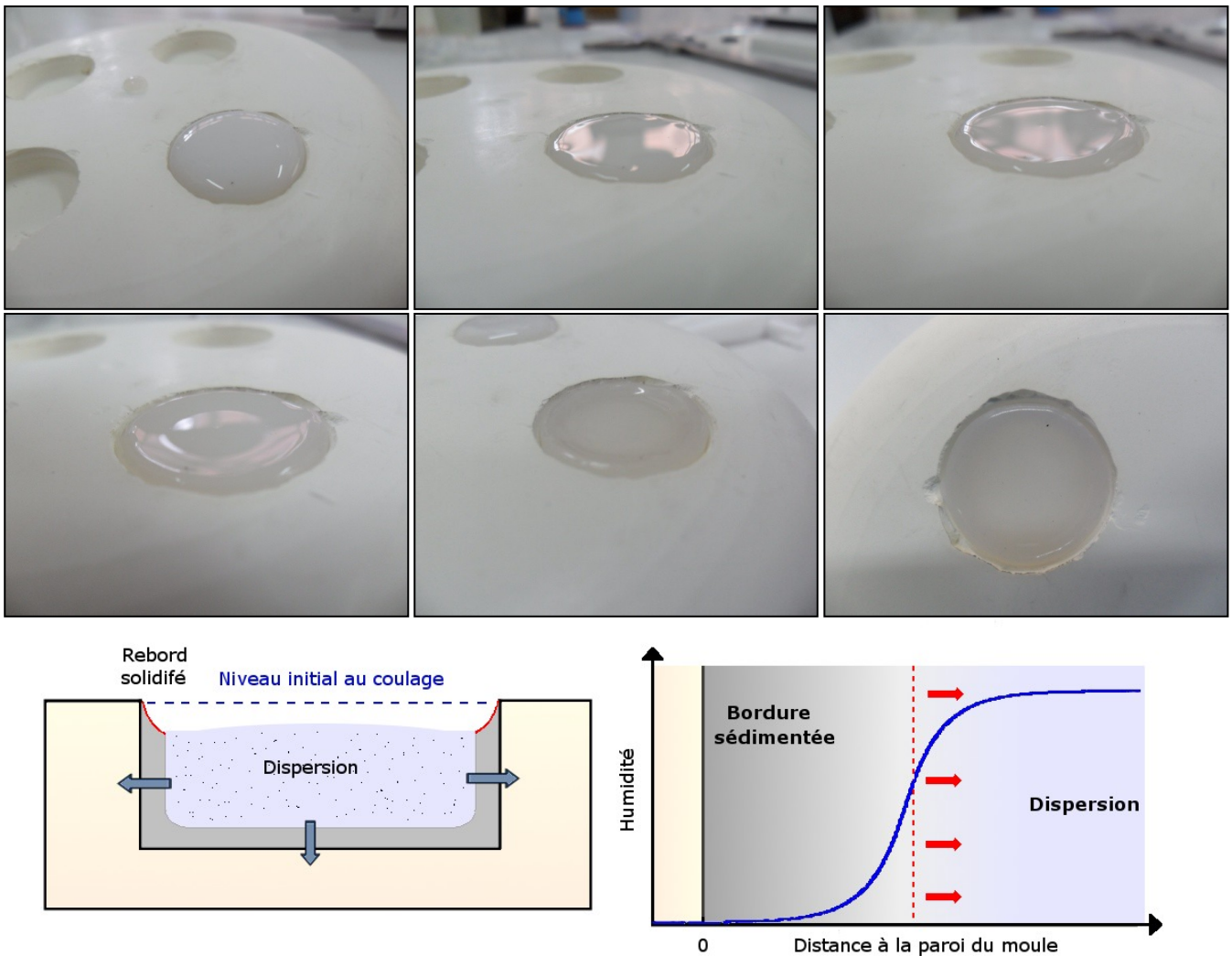


Figure 97 : Evolution typique du séchage d'une pièce coulée à partir d'une dispersion à  $\alpha_p=18,9\%$ , a) à  $t_0+15\text{min}$ , b) à  $t_0+60\text{min}$ , c) à  $t_0+75\text{min}$ , d) à  $t_0+90\text{min}$ , e,f) à  $t_0+120\text{min}$ , et g) schématisation du processus de séchage

A ce stade le corps à cru contient encore une part non négligeable d'eau (autour de 35% en masse) et est laissé à l'air libre jusqu'à son séchage complet. Au bout de quelques heures, on observe quasi-systématiquement la formation de fractures au sein du corps à cru, lesquelles apparaissent quelles que soient les fractions de solides utilisées (fig. 98). Cette fracturation intervient typiquement durant les derniers stades du séchage (juste avant que le cru perde sa translucidité, lorsque l'eau ne joue plus son rôle de liquide d'indice). A l'heure actuelle aucune solution à ce problème n'a pu être trouvée, l'apparition de fractures étant habituellement évitée par l'usage de liants, ici prohibés.



Figure 98 : Fractures dans des corps à cru coulés et séchés sur du gypse respectivement à  $\alpha_p=10,9\%$ ,  $15,93\%$  et  $22,13\%$ .

Néanmoins, quelques corps à cru exempts de fractures ont pu être produits à partir des dispersions les plus chargées, à  $\alpha_p=22,1\%$ , par un séchage en milieu confiné et à forte humidité, sur plusieurs semaines. Les fractures sont donc dues à un séchage trop rapide, ou inhomogène créant des contraintes mécaniques, et devraient à l'avenir pouvoir être limitées par un contrôle accru des conditions de séchages, en utilisant par exemple une enceinte climatique.

En l'état, il est difficile d'estimer la densité relative des corps à cru obtenus par cette voie, les mesures géométriques étant exclues par les formes peu régulières des pièces obtenues après fracturation.

#### III.2.4. Densification par frittage naturel

L'intérêt de cette méthode est en revanche assez rapidement révélé par les premiers tests de frittage, sur les corps à cru obtenus. Les corps à cru se prêtant mal à des mesures dilatométriques, en raison de la difficulté à trouver des surfaces planes, sur un volume de surcroît largement fracturé, les conditions qui sont dans un premier temps retenues pour le cycle de frittage sont les mêmes que celles précédemment utilisées pour le frittage de corps à cru formés par pressage isostatique : 600 °C maintenu 1 heure, sous air (avec une rampe de chauffe de 10 °C.min<sup>-1</sup>). L'aspect typique de quelques céramiques à l'issue du frittage peut être observé en figure 99.



Figure 99 : Céramiques CaF<sub>2</sub>:Yb (5% at.), issues d'une mise en forme par coulage de poudre redispersées, après frittage naturel à 600 °C, pendant 1h (les rapports affichés se réfèrent au rapport de masse H<sub>2</sub>O/poudre dans la dispersion de départ.

Dans leur grande majorité, les céramiques présentent un aspect translucide/transparent, après cette seule étape de frittage naturel, et présentent des densités relatives supérieures à 99%. Pour rappel, les corps à cru formés par pressage isostatique de poudres sèches n'atteignent qu'environ 98%, et restent à ce stade du procédé complètement opaques.

Cette différence, visuellement frappante, met en exergue les déficiences des poudres sous leur forme sèche et la limitation des processus de densification qu'entraîne la présence d'agrégats lors de la formation du cru. La transparence des céramiques obtenues est en revanche encore trop faible (70% de transmission à 1200 nm), comparée à celles obtenues en fin de cycle d'un procédé à sec (après pressage à chaud). Toutefois, compte tenu de l'évolution en termes de densité entraînée par la limitation partielle de la quantité d'agrégats, de tels résultats ont poussé à s'orienter vers un contrôle accru des propriétés des poudres de base lors du coulage, et à une adaptation aux caractéristiques de CaF<sub>2</sub> plutôt qu'à des mesures correctives lourdes à l'aide de post-traitement souvent sous charge.



### III.2.5. Adaptation de la méthode aux contraintes de nanoparticules de $\text{CaF}_2\text{:Yb}$

#### III.2.5.1. Usage de poudres sans transition par l'état sec

Nous avons vu, au chapitre II, qu'une fois les poudres séchées, ces dernières ne permettaient pas de retour aux conditions idéales qu'elles présentent à l'issue de la synthèse. Cela signifie que l'utilisation de poudres séchées, puis redispersées pour la préparation des dispersions coulées, si elle apporte une valeur ajoutée par rapport à une méthode de mise en forme exclusivement à sec, reste toutefois peu optimale. Une modification du procédé, visant à introduire un usage des poudres telles qu'elles sont obtenues directement en fin de synthèse et sans passer par une étape de séchage, a donc été nécessaire (fig. 100). Une telle méthode a en revanche une contrepartie : elle impose une redispersion à partir d'un gel, qui contient lui-même une part d'humidité déjà importante et variable d'une synthèse sur l'autre (55-60% en masse), ce qui permet difficilement d'estimer les fractions volumiques de poudres du mélange a priori, mais seulement après la préparation de la dispersion, par prélèvement puis séchage d'une partie du mélange, avant le coulage.

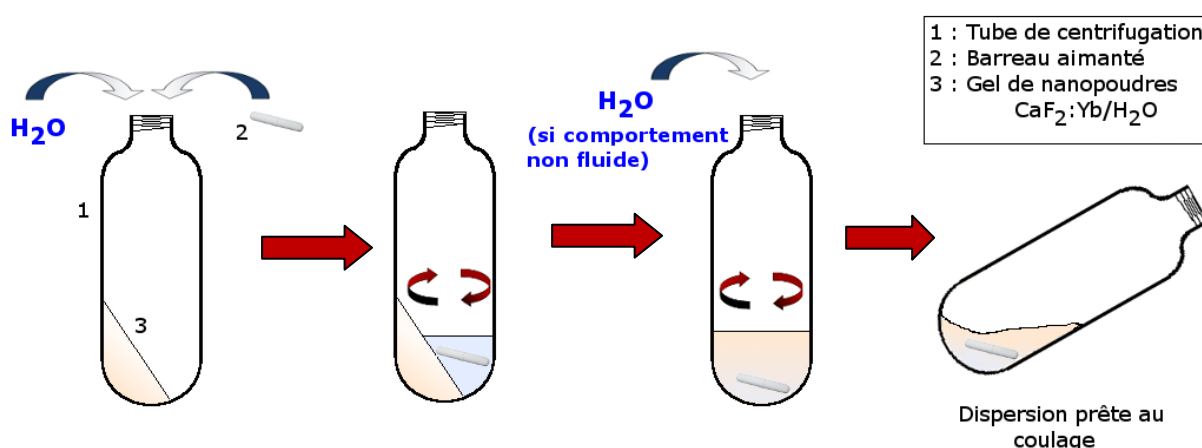


Figure 100 : Méthode de redispersion de poudres humides directement à partir du gel obtenu en fin de synthèse

Les dispersions suivantes ont donc été préparées par ajout de volumes d'eau directement au gel obtenu en fin de synthèse, sous agitation magnétique, et jusqu'à ce que les mélanges deviennent fluides (en laissant 2 à 3 heures entre chaque ajout et le mélange étant soumis à 5 minutes de traitement par ultrasons avant chaque nouvel ajout, la redispersion n'étant pas immédiate, en particulier sur de si petits volumes). Sans ajustement des conditions de pH du milieu, ce caractère fluide est classiquement obtenu autour d'un rapport  $\alpha_p=13,8\%$  (35%w), contre  $\alpha_p=29,9\%$  dans le gel figé obtenu à l'issue de la synthèse.

Ce rapport étant plutôt faible, en comparaison de ce que l'on trouve dans la littérature, et l'augmentation des charges solides apparaissant, avec l'allongement des temps de séchage, être les seuls leviers de contrôle de la fracturation au séchage, la question de l'intérêt d'une stabilisation plus marquée, par contrôle du pH du milieu, est ouverte pour permettre l'augmentation des fractions solides. Initialement, le choix de l'acide à utiliser s'est tourné logiquement vers l'acide fluorhydrique, qui devait permettre d'ajuster le pH tout en limitant les possibilités d'oxydation ou de corrosion de la surface. Toutefois, l'ajustement du pH par du HF s'est révélé aboutir à des dispersions aux propriétés atypiques : très fluides de prime abord autour d'un  $\alpha_p$  estimé autour de 15% (fig. 101a), les dispersions laissées au repos figent rapidement et sur l'ensemble de leur volume (il ne s'agit donc pas de la sédimentation de grosses particules) (fig. 101b).

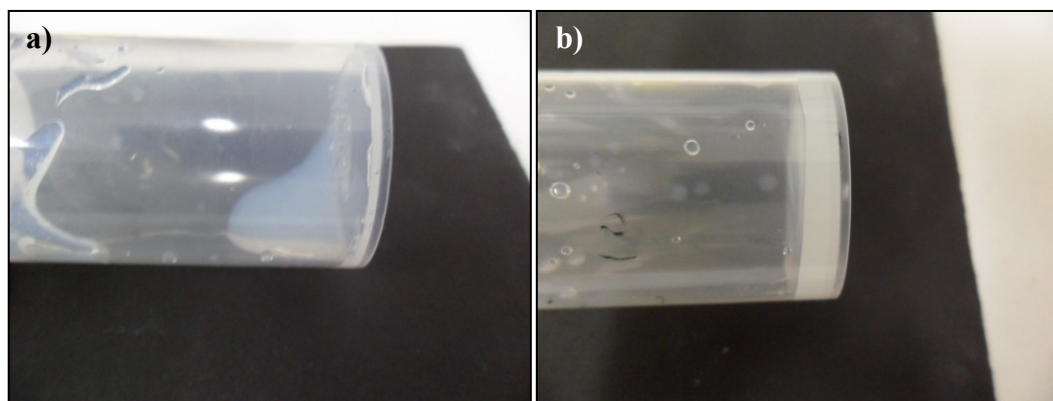


Figure 101 : Dispersion de nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5%at.) dans l'eau acidifiée par du HF (1% en masse), a) après agitation vigoureuse le mélange est parfaitement fluide, b) après 5 minute au repos le mélange est figé

Cet état est en revanche parfaitement réversible. Dès lors que le mélange est agité avec une force suffisante, ce dernier redevient fluide, la formation de liaisons hydrogènes dans le liquide ou à l'interface liquide/surface des particules étant en toute vraisemblance responsable de ce phénomène.

#### Remarque :

Malgré des difficultés techniques à utiliser ce mélange pour le coulage (lequel fige durant le dégazage, durant la préparation du moule... etc.), un corps à cru a pu être produit à partir de ce dernier et fritté. Contre toute attente la céramique résultante est translucide, alors qu'on aurait pu attendre un corps à cru de piètre qualité compte tenu des propriétés rhéologiques du mélange de départ. Elle présente en revanche beaucoup de fractures (fig. 102).

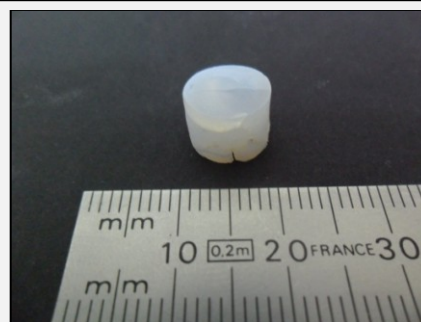


Figure 102 : Céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5%at.) issue du coulage d'une dispersion stabilisée par de l'acide fluorhydrique et frittage à  $600^\circ\text{C}$ , 2h

Compte tenu du comportement particulier des dispersions en présence du HF, des dispersions ont donc été réalisées dans les mêmes conditions, mais à partir d'ajout d'eau acidifiée par de l'acide chlorhydrique, à différents pH (2, 4, et 7 pour témoin), et la fraction volumique solide à partir de laquelle ces dernières s'écoulaient sous leur propre poids relevée (fig. 103). L'ajustement du pH permet une augmentation des fractions solides qui reste assez limitée (+0,7%).

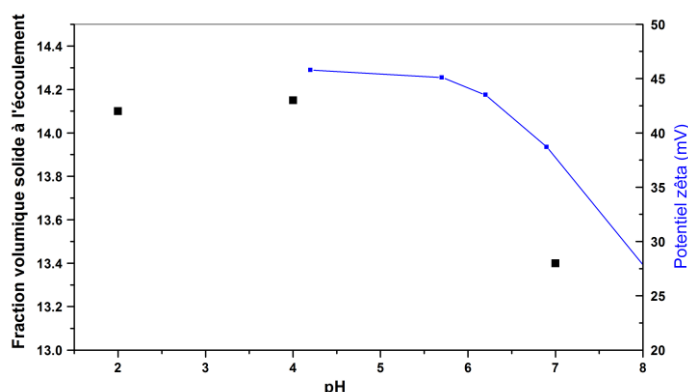


Figure 103 : Fraction volumique maximale permettant un écoulement des dispersions en fonction du pH du milieu



**Remarque :**

Toutes les céramiques produites à base de dispersions dont le pH a été ajusté par de l'acide chlorhydrique se sont révélées donner des résultats plutôt médiocres comparées à celles issues de dispersions "non stabilisées". Cette baisse de qualité semble être imputable à la sensibilité du fluorure de calcium vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, qui n'était pas attendue puisque peu reportée dans la littérature, tout au moins à l'échelle de particules macroscopiques<sup>[173]</sup>. Les dispersions utilisées dans la suite de ce travail n'ont donc pas été stabilisées par un ajustement du pH (elles se situent donc dans une gamme de pH mesuré entre 5,7 et 6,2). Il serait néanmoins à l'avenir intéressant de s'orienter vers une stabilisation par des acides vis-à-vis desquels le fluorure de calcium paraît plus résistant et inerte chimiquement, tel que l'acide phosphorique<sup>[173]</sup>

### III.2.5.2. Méthode et conditions de coulage

Les conditions de coulage ont également été modifiées pour s'adapter aux problèmes rencontrés lors de coulage dans un moule en plâtre :

Des bordures inhomogènes (blanchâtres) (~1mm) sont observées après frittage sur les céramiques coulées dans les moules en plâtre, vraisemblablement dues à une contamination par le moule, la solubilité du gypse dans l'eau n'étant pas nulle (~2 g.L<sup>-1</sup>) et aucune différence dans la quantité de porosité ou la microstructure n'ayant été observée en MEB. De plus, les plâtres utilisés sont des plâtres commerciaux, qui contiennent généralement des adjuvants indésirables pour l'application qui en est faite ici. Aussi, pour éviter toute possibilité de contamination par le moule utilisé pour le coulage, des supports en céramiques poreuses de CaF<sub>2</sub> ont été fabriqués à partir de poudres commerciales de CaF<sub>2</sub> micrométrique, par compaction puis frittage à 1200°C.

Dans le même temps, la fabrication de ces moules a permis d'avoir un contrôle sur la taille de porosité, et donc sur la cinétique d'extraction de l'eau du corps à cru, qui faisait défaut dans les moules en plâtre dont les porosités trop larges (10 - 100 µm) entraînaient des séchages très rapides, peu favorables à la gestion de la fracturation, ce qui induisait des fractures en spirale lorsque le corps à cru n'était pas retiré suffisamment rapidement du moule (fig.104).

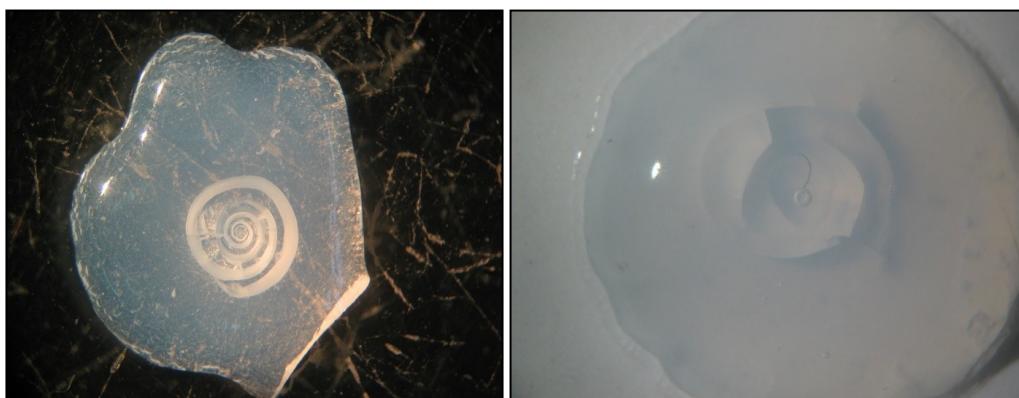


Figure 104 : Fractures hélicoïdales typiquement observées au séchage de crus retirés tardivement d'un moule en plâtre plan

La taille de pores dans les moules en CaF<sub>2</sub> est plus faible, autour de 1-2 µm, et plus régulière que celle proposée par les moules en plâtre. La microstructure d'un moule en céramique poreuse CaF<sub>2</sub> peut être observée sur la figure 106.

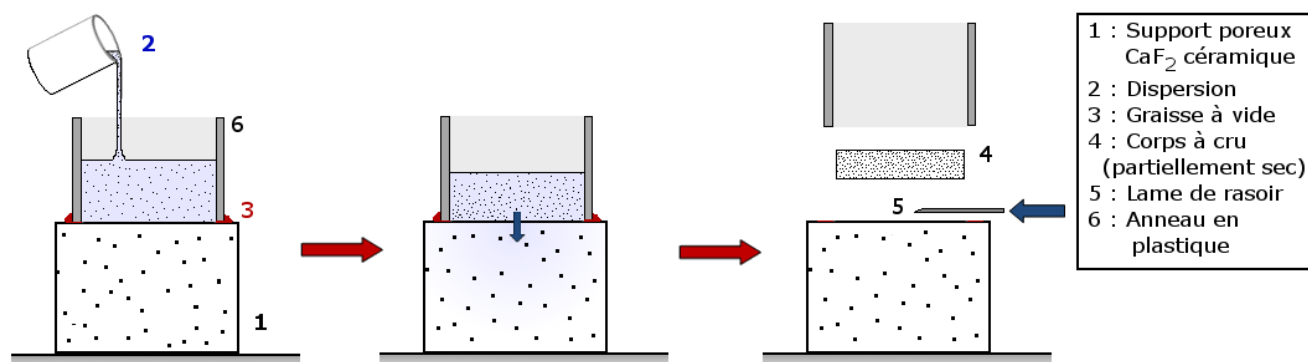


Figure 105 : Schématisation du processus de mise en forme par coulage

Pour éviter les tensions mécaniques inutiles au séchage, et en particulier la formation d'un ménisque et des inhomogénéités de densités autour des parois<sup>[174]</sup>, dues à l'absorption par les bords du moule, les coulages sont dorénavant réalisés sur des surfaces planes mais sans drainage latéral de l'eau de la suspension, la forme de la pièce finale étant délimitée par un anneau en plastique (diamètre : 2,5 cm) (cf. fig.106). Le coulage en lui-même suit en tout point la méthode précédemment détaillée : les dispersions sont préalablement dégazées sous vide, puis coulées sur le support poreux à l'air ambiant, en une seule étape quel que soit le volume de la pièce finale désirée.

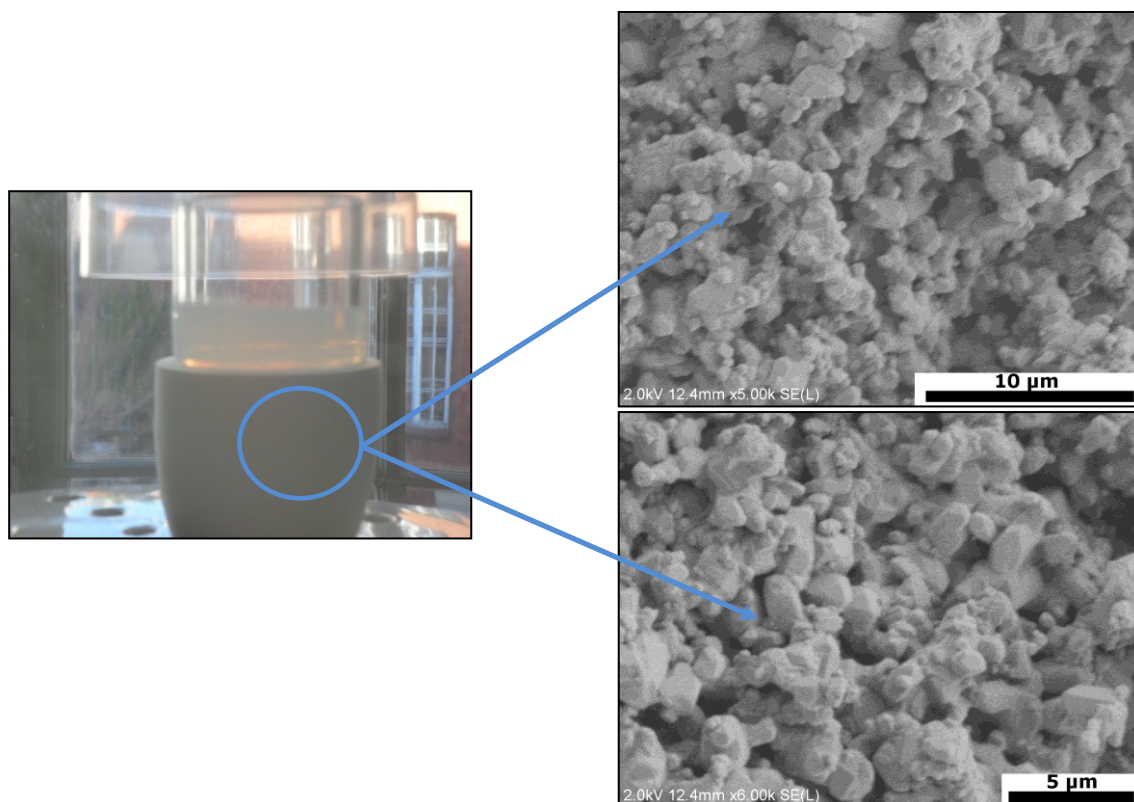


Figure 106 : Moule en usage et microstructure des moules en céramique poreuse de  $\text{CaF}_2$  utilisés pour le coulage de dispersions de poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  sans passage par une étape à sec

### III.2.5.3. Conditions de séchage et impact sur la formation des fractures

L'ensemble du moule et de la pièce coulée est transféré dans un dessiccateur clos lors du séchage, pour éviter l'introduction de poussières souvent retrouvées dans les céramiques coulées et laissées à l'air. Au bout d'un jour de séchage, les corps à cru présentent des fractions volumiques solides  $\alpha_p$  plus élevées, allant de 23,5 à 26,6% (soit 48% à 44% d'eau résiduelle, en masse, contre environ 65% au coulage). L'ensemble est solidifié, et aucun endommagement lors du retrait n'est constaté. En revanche, à l'image des coulages sur le plâtre, des fractures tendent à apparaître dans le corps à cru au-delà de ce délai (la forme hélicoïdale des fractures est à nouveau systématique lorsque la pastille sèche sur le moule). Des tentatives de résorption des fractures a posteriori, par un pressage isostatique sur le corps à cru dès que sa consistance le permettait, ont échouées. Si le corps à cru ressort indemne à l'issue du pressage, les fractures réapparaissent au bout de quelques minutes, de manière plus diffuse (absence de fractures larges et franches mais présence de fendillements sur l'ensemble du volume). De plus les céramiques qui en sont issues sont largement inhomogènes (zones opaque et transparentes, gondolements) et fragmentent au frittage (fig. 107).

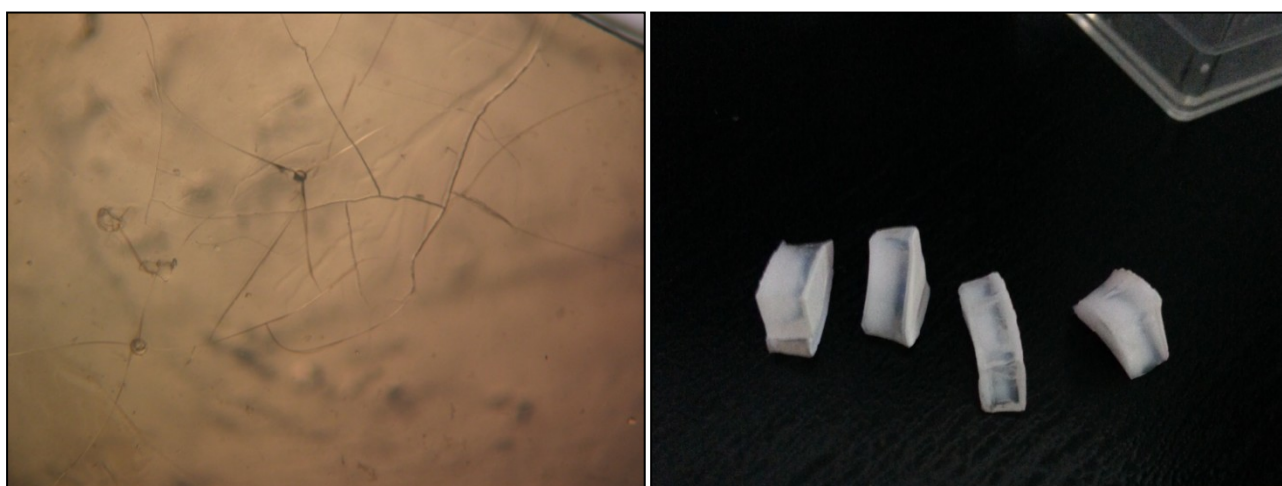


Figure 107 : Fendillements observés dans un corps à cru initialement fracturé après pressage isostatique, et aspect de la céramique après frittage.

Pour éviter la formation des fractures, ou tout au moins la limiter, la seule mesure efficace s'est révélée être le retrait du corps à cru du moule, après son séchage grossier (typiquement 1 jour après le coulage, lorsque ce dernier devient manipulable). Celui-ci ne se détachant pas du moule spontanément à ce stade du séchage, une lame de rasoir est passée à affleurement de la surface du moule pour en extraire le cru, qui est laissé à sécher dans un environnement clos, à température ambiante, durant 4 à 5 jours. Cette méthode, si elle permet de limiter la proportion des fractures ne les évite pas totalement, et il est commun d'observer au terme du séchage, une fracture unique traversant l'ensemble de la céramique, la dissociant ou non selon les cas (fig.108).

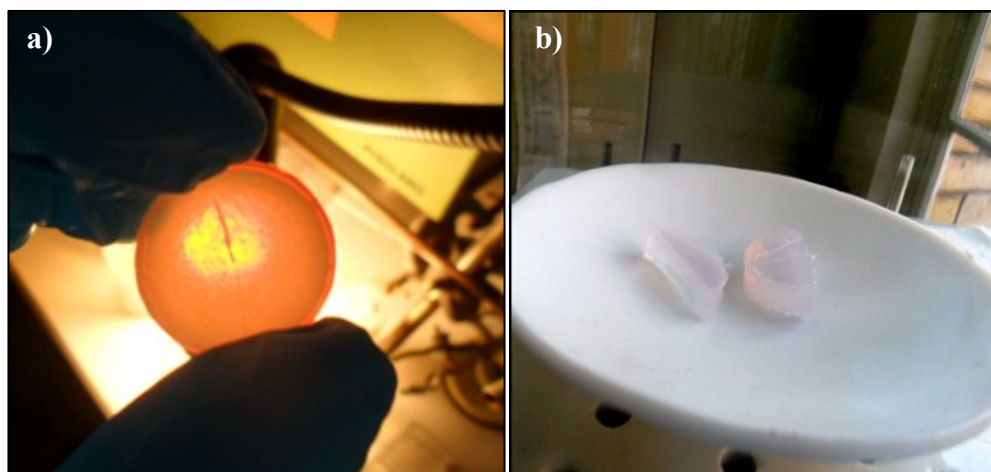


Figure 108 : Fracture linéaire traversant un corps à cru au terme du séchage, a) Cas où le corps à cru reste entier, b) fracturation de part en part

#### III.2.5.4. Comportement du corps à cru au traitement thermique

Cette nouvelle approche a permis de disposer de corps à cru plus réguliers, et moins endommagés que ceux précédemment obtenus par le coulage sur un moule en plâtre, et qui ont pu faire l'objet de mesures dilatométriques. Ces dernières sont reportés en figure 109.

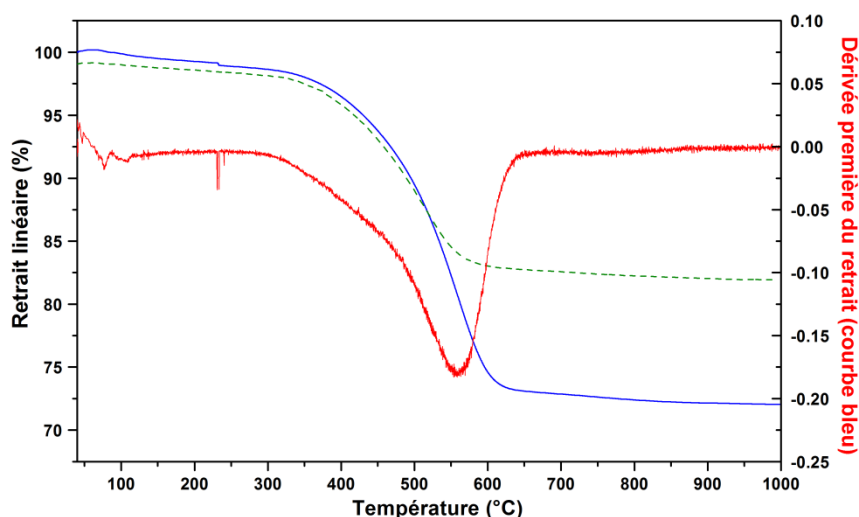


Figure 109 : Evolution du profil de retrait en fonction de la température, d'un corps à cru composé de nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) et formé par coulage de nanoparticules à l'issue de la synthèse (en bleu), comparé à un cru issu de pressage isostatique à sec (en pointillés vert)

Contre toute attente, malgré l'absence de recuit pratiqué sur les poudres avant mise en forme, la densification d'un corps à cru formé par coulage, qui met donc en jeu des nanoparticules de plus faible taille que celles utilisées pour le procédé à sec, tend à montrer un léger décalage des processus de densification vers les plus hautes températures et l'optimum de densification n'est atteint qu'autour de 630 °C. Pour estimer la densité du cru, suivre son évolution en fonction des températures de traitement, et la comparer à celle des céramiques mises en forme à sec préalablement étudiées, plusieurs céramiques ont été frittées à diverses températures pendant 1 heure, et leur densité respective relevée (fig.110). La céramique frittée à 360 °C, température à laquelle la densification n'a pas encore commencé, nous renseigne sur la densité relative du corps à cru, qui s'avère finalement plutôt faible, de l'ordre de 45% (pour environ 56% pour une céramique mise en forme par pressage à sec et frittée dans les mêmes



conditions). Entre 360 °C et 500 °C, la densité évolue lentement, l'essentiel de la densification étant réalisée entre 500 et 550 °C. Les céramiques frittées entre 560 °C et 660 °C présentent une densité proche de la densité théorique du matériau (supérieure à 99%, dans la marge d'erreur des mesures par la méthode d'Archimède, et de la balance utilisée pour ces dernières). Elles présentent un aspect macroscopiquement transparent, à la différence de celles issues d'un pressage à sec qui tendaient à contenir des porosités intragranulaires au-delà de 650 °C.

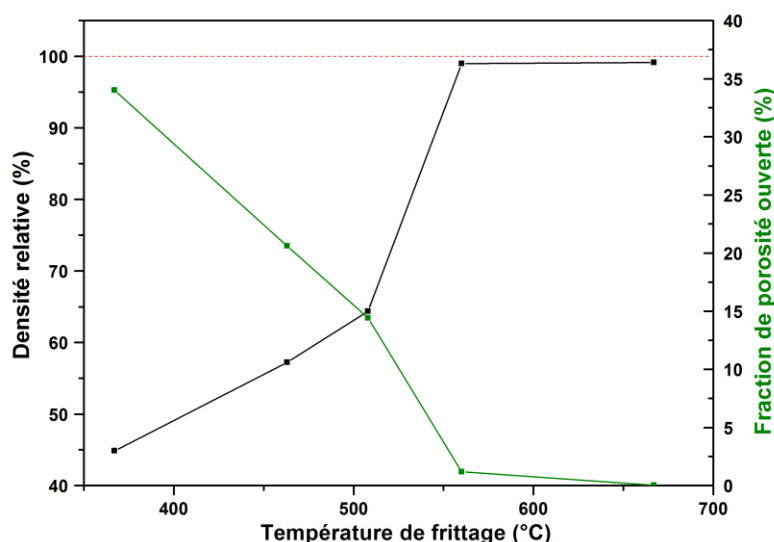


Figure 110 : Evolution de la densité des céramiques mises en forme par coulage (à partir d'une dispersion à  $\alpha_p=13,8\%$ ), en fonction de la température de traitement, et nature de la porosité résiduelle. (La méthode de détermination des densités relatives et de la porosité apparente est précisée en annexe A)

Compte tenu du léger décalage du comportement dilatométrique des corps à cru coulés, qui n'ont de plus pas vocation à être post-traités, les conditions de frittage ont été légèrement modifiées par rapport à celles employées pour des corps à cru issus d'un pressage à sec. Ces derniers sont frittés à 600 °C sur une période étendue à 2 heures, sous air et sans charge sur l'échantillon.

#### **Remarque :**

Il reste toutefois intéressant de relever que certains corps à cru, typiquement ceux mis en forme à partir de dispersions peu chargées ( $\alpha_p < 11\%$ ), présentaient un aspect visuel "laiteux", et non parfaitement transparent, après frittage à 600 °C, alors qu'un fragment du même corps à cru fritté à 630 °C était lui parfaitement transparent. Ces réponses différentes au traitement thermique trahissent une variation, somme toute assez logique, de la densité relative du cru formé en fonction de la charge volumique en poudre, et donc un séchage inadapté, trop rapide, ne permettant pas la bonne organisation des particules, auquel la récente acquisition d'une enceinte climatique pourrait répondre.

D'autre part, les tests ont montré qu'il était possible d'obtenir des céramiques transparentes après un traitement thermique réduit 600 °C pour une durée d'une heure (fig. 111), mais ce résultat n'étant pas systématique, des paliers de 2h ont été choisis, pour lesquels la transparence est assurément obtenue.

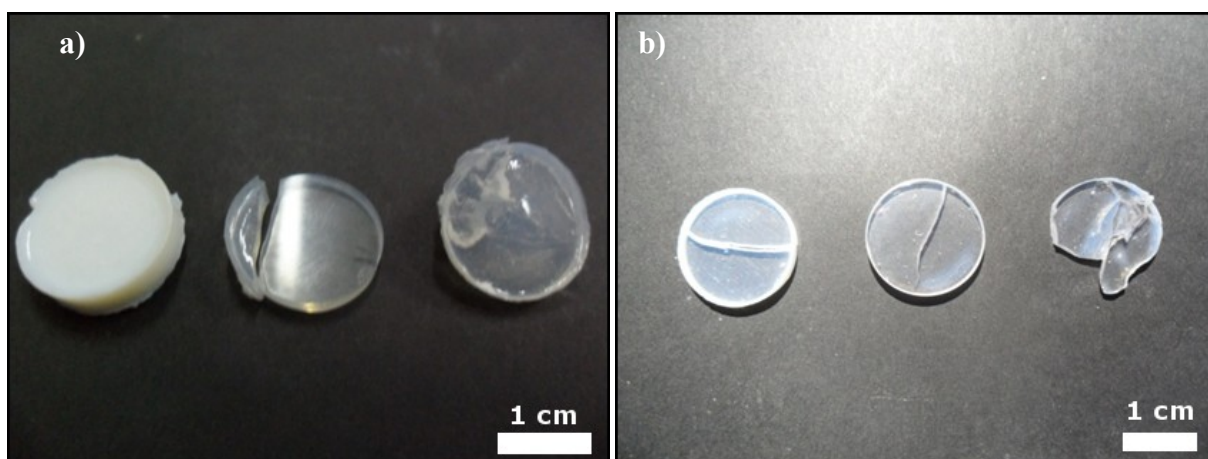


Figure 111 : Céramiques  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5%at.) issues d'une mise en forme par coulage puis frittées a) à 600°C, respectivement de gauche à droite durant 0h, 1h et 2h (endommagée lors du démoulage), b) 2h, respectivement à 600 °C, 630 °C, et 650 °C (gondolée car endommagée lors du démoulage). Les zones blanchâtres sur les céramiques frittées à 630 et 650 °C sont dues à des rugosités de surface ↔ Zones non aplanies lors du polissage grossier

Les céramiques ainsi produites ont par la suite été caractérisées microstructuralement par des observations en MEB, dont les images, ainsi que les distributions en taille des grains, sont présentée en figure 112. Malgré l'allongement des temps de palier de frittage, le grossissement de grain reste limité par rapport aux céramiques issues d'un procédé à sec, avec une moyenne de taille de grain à 263 nm pour une céramique frittée à 600 °C, pendant 2h. Cependant, la taille des grains augmente rapidement avec la température, les céramiques traitées à 630 °C atteignant une taille moyenne de grains à 350 nm.

(Les céramiques transparentes présentées ci-dessus, fig. 111, et traitées sur des durées plus courtes n'ont pour l'heure pas pu être caractérisées microstructuralement mais devraient l'être sous peu. Il sera alors possible d'avoir une idée de la microstructure la plus fine accessible au travers de ce procédé, avec des conditions de frittage à 600 °C, 1h)



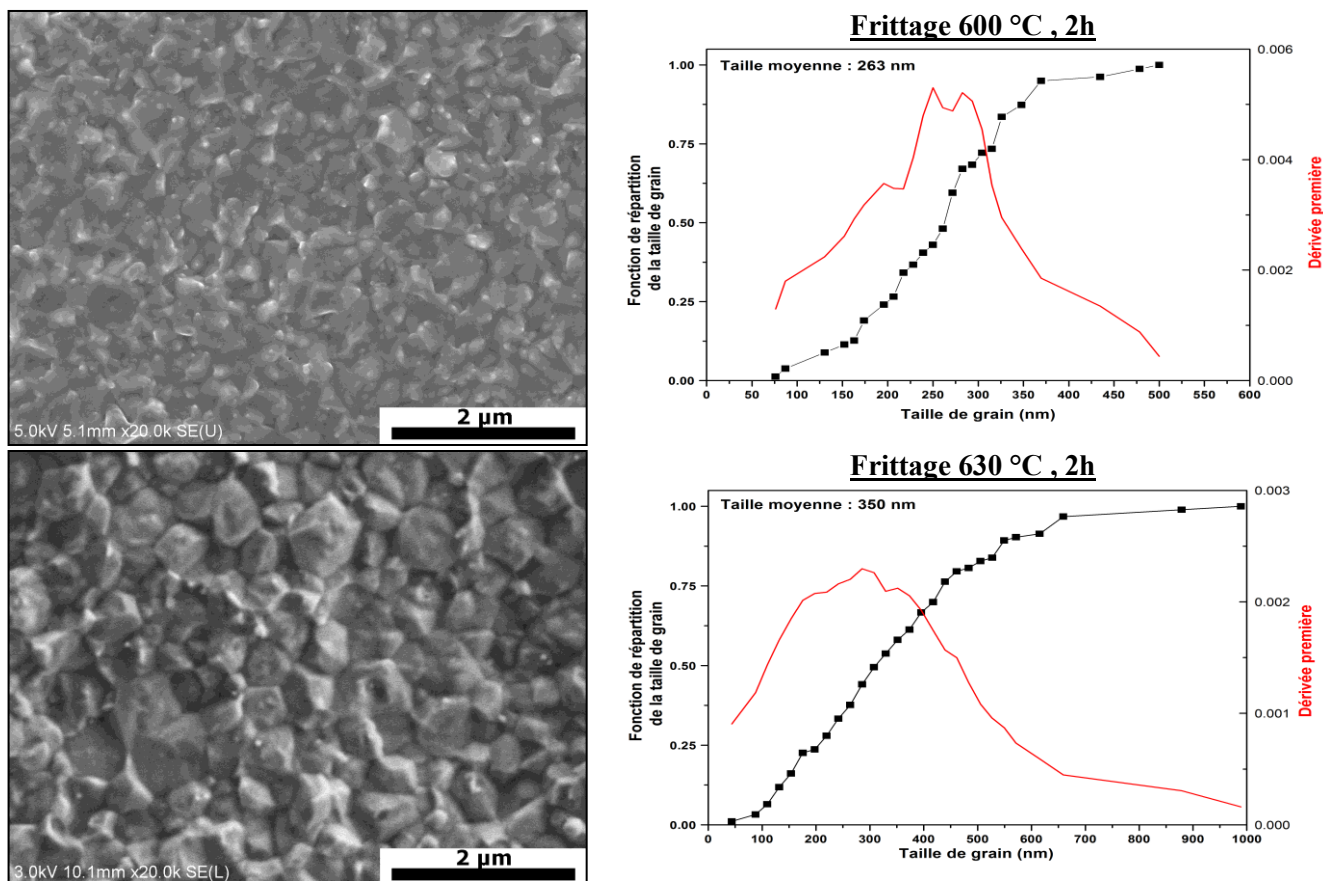
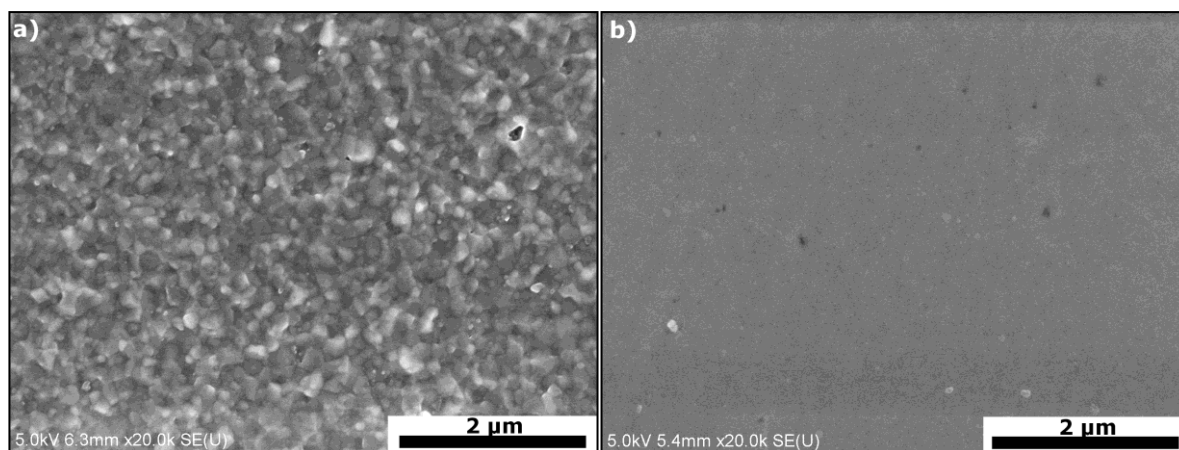


Figure 112 : Microstructure et distribution en taille des grains de céramiques mises en forme par coulage.

### III.2.6. Caractérisation des défauts subsistants

Au terme du processus de frittage naturel, les céramiques traitées entre 600 et 650 °C sont macroscopiquement transparentes, toutefois, de la même manière que les céramiques résultant de la méthode de mise en forme à sec, ces dernières ne sont pas exemptes de défauts résiduels. Il est donc possible d'y retrouver des porosités essentiellement nanométriques, la répartition en taille des porosités résiduelles étant disponible en figure 113. Des cavités micrométriques sont ponctuellement retrouvées mais de taille moindre et moins fréquentes que celles obtenues par la méthode de mise en forme à sec.



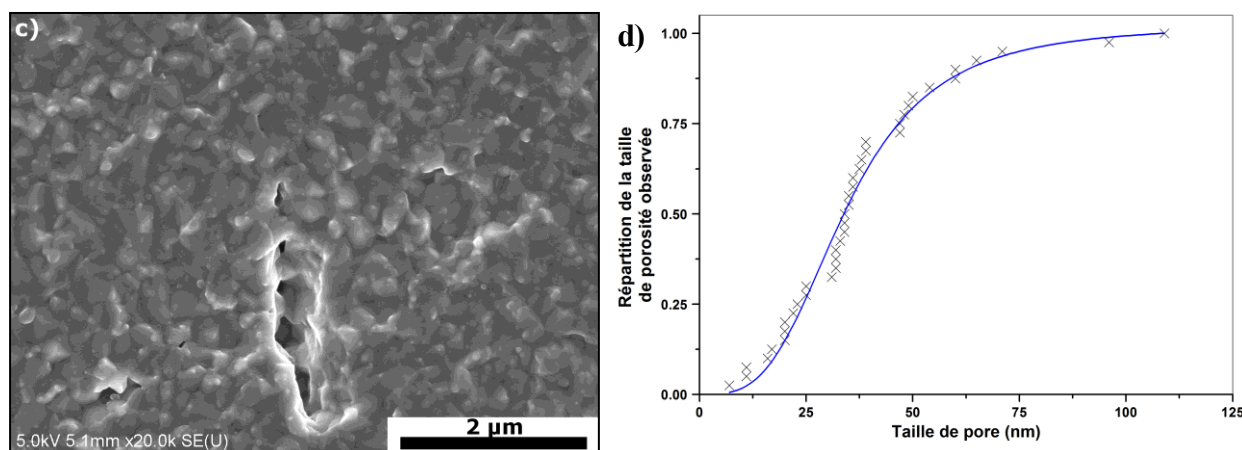


Figure 113 : Porosités résiduelles dans une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5%at.) a) sur une surface polie puis attaquée chimiquement, b) sur une surface polie (les aspérités blanches sont des résidus de nanoparticules  $\text{SiO}_2$  utilisées pour le polissage), c) porosité micrométrique, d) répartition en taille des porosités résiduelles nanométriques.

### III.2.7. Etude sur la faisabilité de systèmes complexes par coulage de dispersions

La capacité à produire des céramiques à dopage complexe apparaissant comme un enjeu majeur dans l'optimisation de la gestion thermique dans les milieux amplificateurs lasers, et un avantage majeur vis-à-vis des monocristaux, en particulier dans le cas d'un matériau pour lequel les propriétés thermiques sont étroitement liées au taux de dopage comme le  $\text{CaF}_2$ , la possibilité de produire ce type de céramique par coulage a été explorée. Dans un premier temps, les tests se sont orientés sur des pièces simples, avec une jonction unique entre une partie composée de  $\text{CaF}_2$  non-dopé, et une partie composée de  $\text{CaF}_2\text{:Er}$ . Ces choix ont été motivés respectivement par la forte conductivité thermique du  $\text{CaF}_2$  non-dopé, et l'absorption de l'erbium dans le visible qui lui donne un aspect rosé, permettant de juger facilement de sa répartition aussi bien dans le corps à cru (à la superposition des couches coulées), que dans la céramique finale.

Deux dispersions sont donc préparées, l'une contenant des nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Er}$  (5% at.), et l'autre  $\text{CaF}_2$ , toutes deux issues de la méthode de synthèse présentée auparavant au chapitre II, respectivement avec des fractions solides de  $\alpha_p=14\%$ , et  $\alpha_p=15,8\%$ . Les dispersions sont alors coulées successivement dans des conditions analogues à celles précédemment décrites (cf. fig. 114). Celles-ci ayant un comportement fluide à la mise en forme, un temps de séchage est nécessaire entre le coulage des deux dispersions, sans quoi les deux "phases" se mêlent, ou l'interface entre ces dernières se déforme sous le poids de la seconde couche coulée. Le coulage de la seconde dispersion n'est donc possible qu'entre 1 à 2 heures après le coulage initial, lorsque la première couche est figée. Le mélange ainsi préparé présente une interface plane et propre, sans mixtion des deux phases, ni déformation.

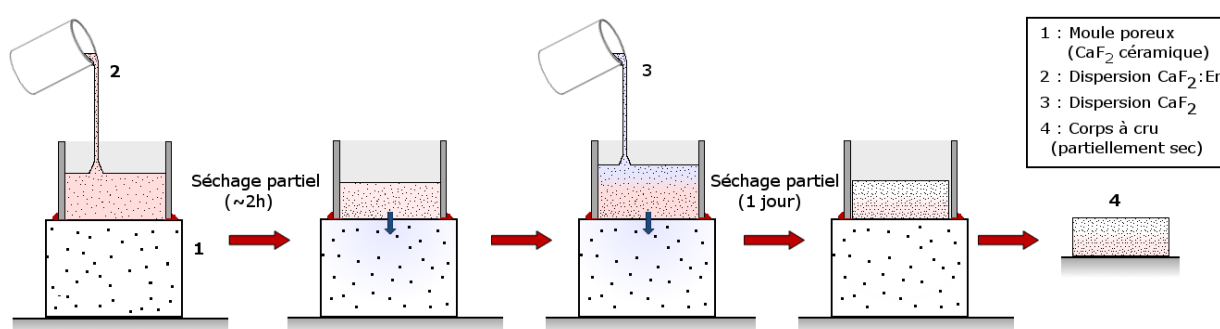


Figure 114 : Schéma de déroulement d'un coulage en vue de l'obtention d'un corps à cru céramique composite

Au terme d'un jour de séchage sur le moule, le corps à cru en est extrait et séché à température ambiante dans un dessiccateur, jusqu'à la disparition, 2 jours plus tard, de l'aspect opalescent (le corps à cru remis à l'air libre ne présente alors plus de variation de masse). Le corps à cru ne laisse apparaître, à ce stade du séchage, aucune fracture, ni à la jonction des deux couches, ni même au sein de ces dernières (ce qui est peu courant, la plupart des séchages aboutissant plutôt à une fracture unique traversant le corps à cru). Le corps à cru est alors fritté sous air à 600 °C pendant 2 heures. La céramique obtenue est inhomogène : la partie inférieure (coulée en premier), composée des particules  $\text{CaF}_2\text{:Er}$  (5% at.), a subi un retrait important, est transparente, et largement fracturée (cf. fig.115), tandis que la partie composée de  $\text{CaF}_2$  non dopé est, elle, restée peu dense (opaque) et s'est déformée entraînée par le retrait de la couche dopée mais sans en ressortir endommagée. Il est toutefois intéressant de noter que les fractures se limitent à la masse des couches, et qu'aucun délaminage ne peut être observé (tout au moins sur les bordures, l'absence de transparence dans la partie non dopée n'aidant pas à en juger pour ce qui est de la masse).

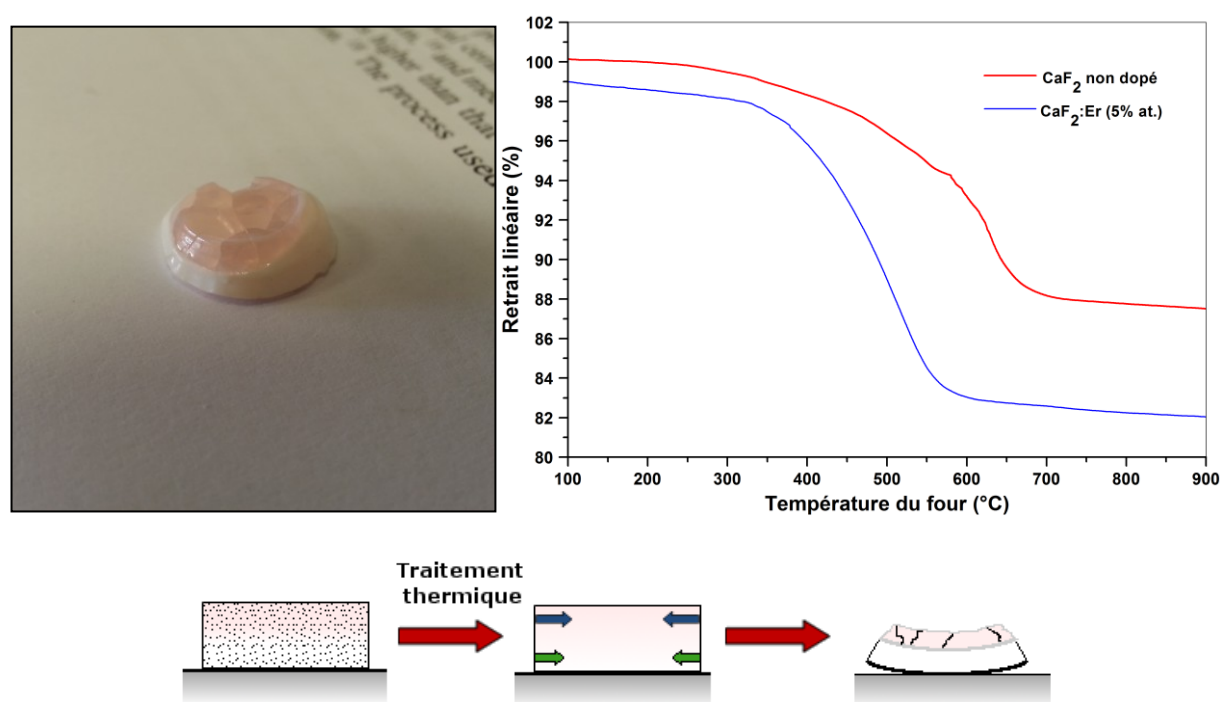


Figure 115 : Photographie d'une céramique composite  $\text{CaF}_2\text{:Er}/\text{CaF}_2$  frittée, et profil dilatométrique respectif des poudres composant les couches respectives (à partir de poudres sèches)

Ces observations s'expliquent en partie à la lumière des profils de densification de nanoparticules  $\text{CaF}_2$  non-dopées et dopées, qui présentent des disparités de comportement évidentes. Les particules non dopées, moins réactives du fait de leur taille supérieure (>30nm), ne profitent pas, de plus, des effets bénéfiques des fluors interstitiels sur la diffusion atomique, induits par le dopage, et densifient à des températures "élevées" par rapport au  $\text{CaF}_2$  nanoparticulaire dopé. Ainsi, si à 600 °C la couche composée de particules dopées a fini sa densification, celle de la couche non dopée débute à peine (ce qui explique du reste la faible densité de cette couche, en dépit du palier de 2h de traitement), entraînant des contraintes mécaniques dans la céramique qui se traduisent par la fracturation de la couche en densification, et une déformation générale de la céramique (fig. 115).

Ce phénomène de fracturation renseigne en revanche sur la cohésion des deux couches, qui semble plutôt bonne, sans quoi la couche dopée se serait rétractée au détriment de la

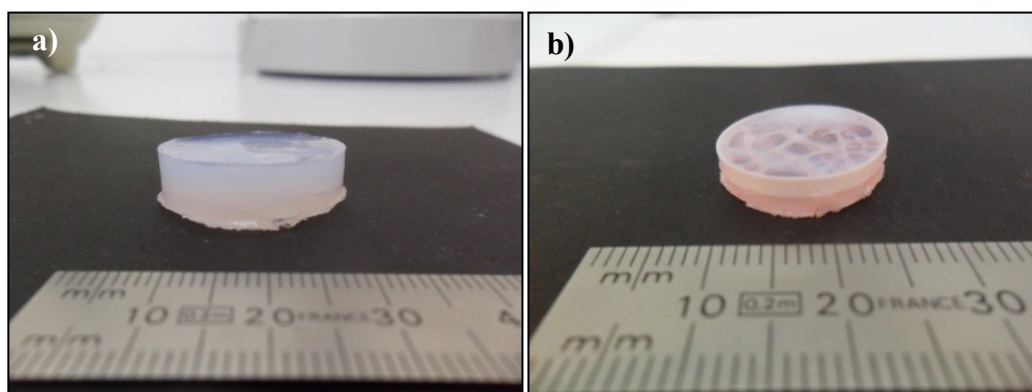
cohésion de l'interface par délaminage, et sans fracturation intracouche. Le complet décalage des températures nécessaires à la densification des particules non-dopées et dopées reste à l'heure actuelle problématique et a contrarié toutes les tentatives menées pour produire des céramiques composites comprenant une couche non dopée, de par l'absence de transparence de du produit final.

Ces dernières restent pourtant la clé d'une gestion thermique optimale, compte tenu des propriétés thermiques du matériau non-dopé. Toutefois, des voies restent toujours à explorer, avec en particulier la possibilité d'induire un grossissement volontaire des particules dopées préalablement à leur mise en forme, de sorte à décaler leur température de frittage de manière à la rapprocher de celle observée pour les particules non-dopées.

Une seconde tentative a été réalisée à partir de dispersions de nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Er}$  (5%at.) avec un rapport  $\alpha_p=13,8\%$ , et de  $\text{CaF}_2\text{:La}$  (1% at.) avec un rapport  $\alpha_p=13,2\%$ , coulées et séchées selon le même processus que celui décrit en figure 114. A nouveau, le corps à cru obtenu ne présente pas de fractures au séchage, en revanche la partie inférieure ( $\text{CaF}_2\text{:Er}$ ) est endommagée au démoulage (la lame arrachant une partie de la masse lors de la séparation d'avec le moule, et dont la marque est visible après frittage). Aucune trace de délaminage n'est visible comme pour les premières tentatives (fig. 116). Le corps à cru après séchage est fritté à  $650^\circ\text{C}$ , pendant 2h.

**Remarque :**

Le choix du lanthane, plutôt que de l'ytterbium qui aurait été plus logique et avisé, a été motivé par des raisons « logistiques », les réserves en nitrate d'ytterbium étant réduites, nous souhaitions les conserver pour des manipulations autres. Les particules dopées erbium ayant montré un comportement analogue à celle dopées ytterbium, nous nous sommes orientés vers une autre terre-rare, comme « simulant ». L'obtention de céramiques  $\text{CaF}_2$  non-dopées transparentes étant complexe (à ce jour aucune de nos tentatives n'a permis d'obtenir de céramiques non dopées transparentes), il a été envisagé remplacer ces dernières par céramiques  $\text{CaF}_2$  dopées par des ions trivalents optiquement inactifs dans les domaines d'absorption et d'émission laser, et à des taux de substitution faibles pour préserver une conductivité thermique élevée. Une telle substitution permet alors de stimuler la diffusion atomique, par la création de paires ion trivalent-fluor interstitiel<sup>[152]</sup>. Dans le cas présent le choix s'est porté vers l'ion terre-rare  $\text{La}^{3+}$ . Toutefois, le  $\text{CaF}_2\text{:La}$  a montré un comportement au frittage qui, s'il est plus proche du  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ , que du  $\text{CaF}_2$  pur, reste néanmoins légèrement différent (ce que nous constaterons d'ailleurs sur la microstructure dans un instant). Pour obtenir la transparence de la couche dopée lanthane une température de frittage de  $650^\circ\text{C}$  a donc été nécessaire, les traitements à  $600^\circ\text{C}$  et  $630^\circ\text{C}$  la laissant opaque. La couche dopée erbium est quant à elle transparente après des traitements à des températures comprises entre  $600$  et  $650^\circ\text{C}$ , les particules  $\text{CaF}_2\text{:Er}$  se conformant au même comportement que celles dopées ytterbium.





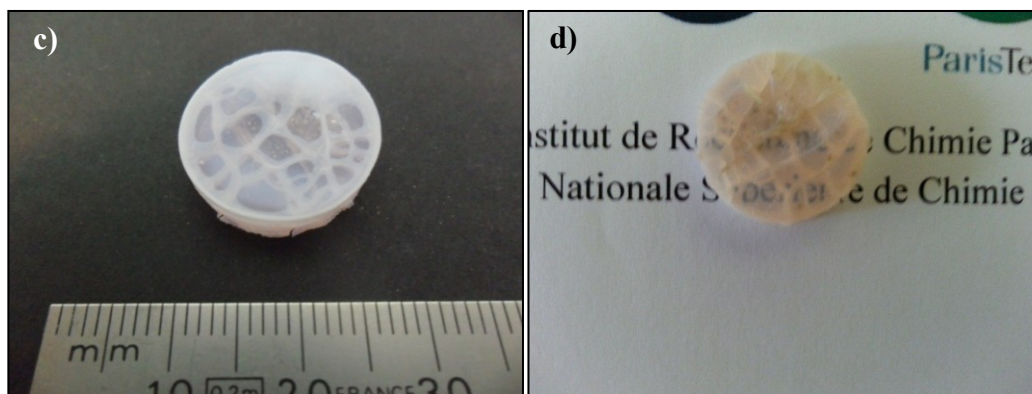


Figure 116 : Aspect a) du cru après séchage partiel et démoulage, b,c,d) puis après frittage à 650 °C, 2h.

La figure 116 présente l'aspect du cru et celui de la céramique après frittage. Dans cette dernière, la partie composée de  $\text{CaF}_2\text{:Er}$  ressort à nouveau largement fracturée. Autour de l'endommagement, on constate cette fois un délaminage, entraîné par les fracturations de la partie  $\text{CaF}_2\text{:Er}$ , et clairement visible en transparence (le réseau opaque correspondant au réseau de fractures sur la face  $\text{CaF}_2\text{:Er}$ , fig. 116 c et d). Pour étudier la jonction entre les deux couches à des échelles inférieures, une portion de la céramique est découpée (partie sans fracture, fig. 117), polie, attaquée chimiquement pour en révéler la microstructure, puis observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage, muni d'une sonde EDX. L'échantillon présente d'emblée un fort contraste chimique de part et d'autre de la jonction (fig. 118), qui semble nette. Une différence de microstructure est également relevée, la partie dopée lanthane présente une microstructure fine, avec une taille moyenne de grain de 232 nm, contre 342 nm pour la partie dopée erbium, qui elle est plus cohérente avec les observations précédemment relevées sur les céramiques  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  traitées à ces températures.

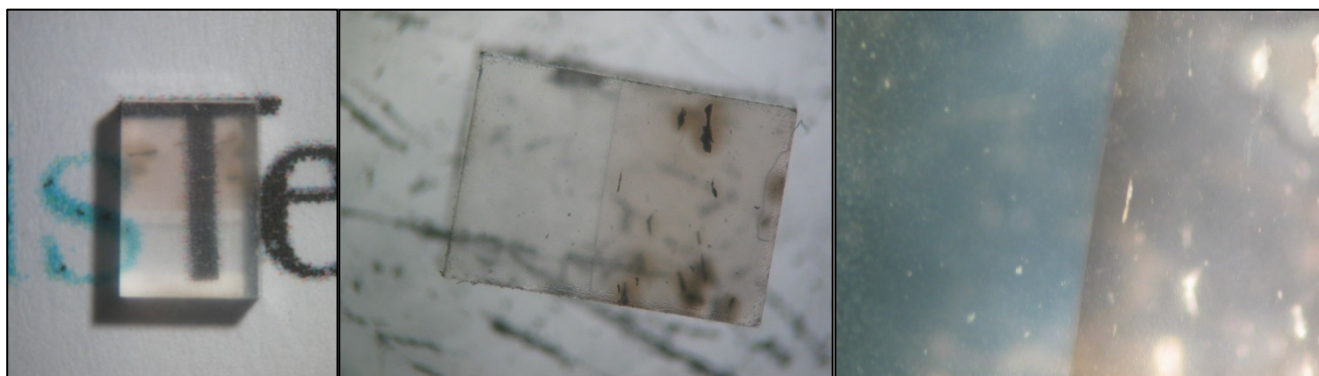


Figure 117 : Aspect de l'échantillon après découpe, sur une zone exempte de fracture, l'échantillon est transparent. Les observations à la loupe binoculaire révèlent des inclusions, présentes uniquement dans la partie  $\text{CaF}_2\text{:Er}$ , dues soit à une pollution durant la redispersion du gel (à l'introduction du barreau aimanté), ou à la présence d'impuretés dans le nitrate d'erbium utilisé durant la synthèse. La jonction entre les deux couches ne présente pas de délaminage macroscopique



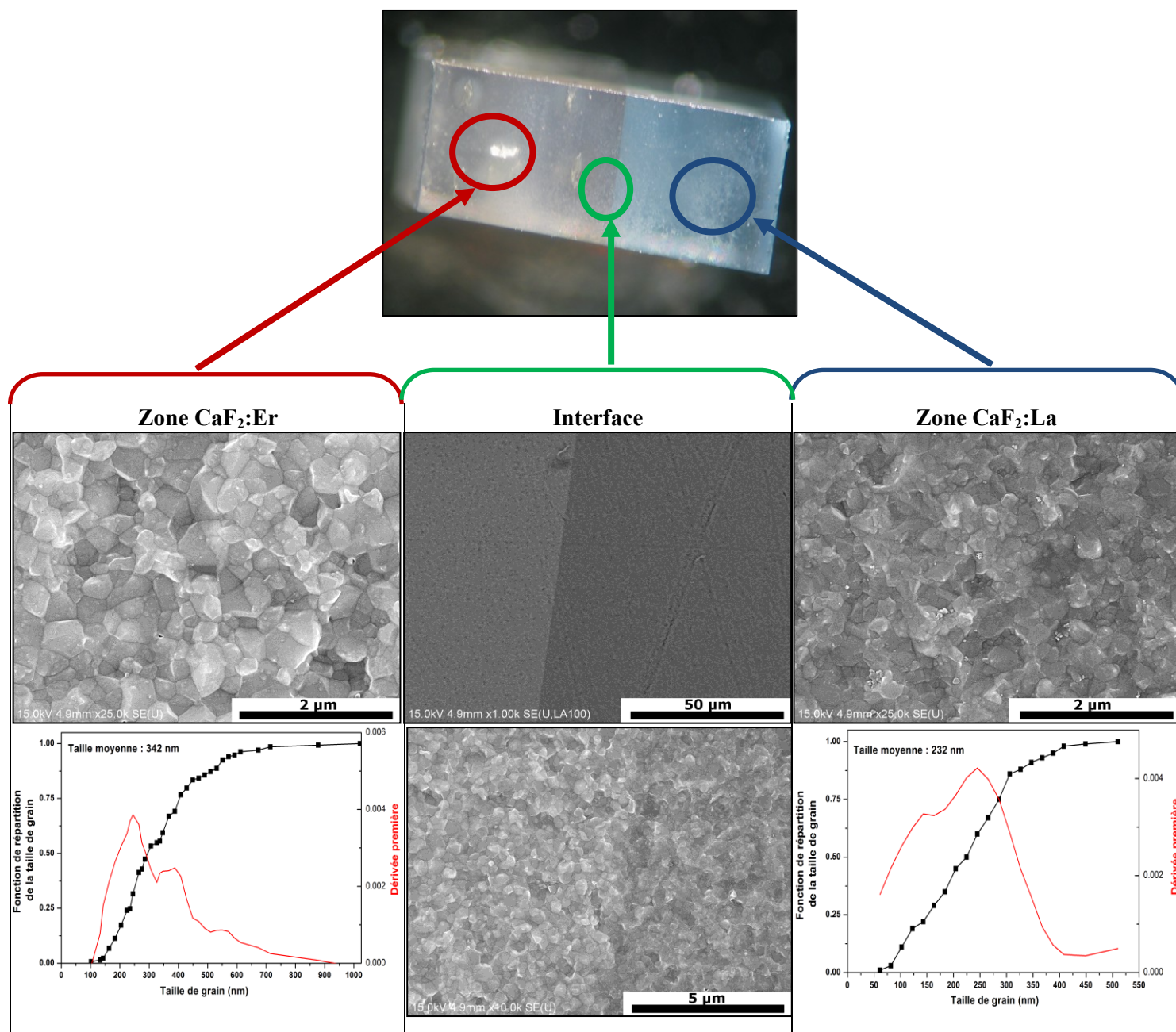
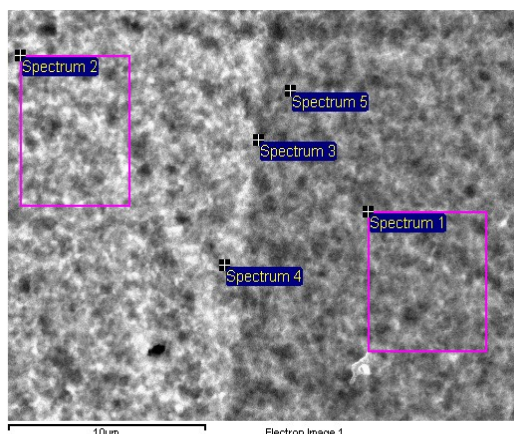


Figure 118 : Microstructure de part et d'autre de la jonction, et à l'interface. Les rayures de directions aléatoires, observées à faible grossissement sont des résidus de la phase de polissage grossier, préalable à l'attaque chimique, et donc indépendante de l'échantillon en lui-même.

L'interface entre les deux parties de la céramique est continue, sans micro-fractures, et des analyses chimiques EDX, présentées en figure 119, nous ont permis de déterminer que la transition d'une composition à l'autre s'étendaient sur une distance inférieure à 900 nm. L'interpénétration des deux couches lors du frittage à ces températures reste donc très limitée, mais toutefois suffisante pour en assurer la cohésion (une zone d'un à deux grains d'épaisseur, de composition mixte étant observée).

Ces tests préliminaires nous permettent donc de valider la viabilité du procédé de mise en forme pour la production de pièces composites, et sans présenter de défis techniques supplémentaires, les seuls problèmes rencontrés lors du procédé étant finalement les mêmes qui sont usuellement rencontrés lors de la synthèse d'une céramique "classique", monodopée, c'est-à-dire des problèmes de fracturation à l'étape de séchage.



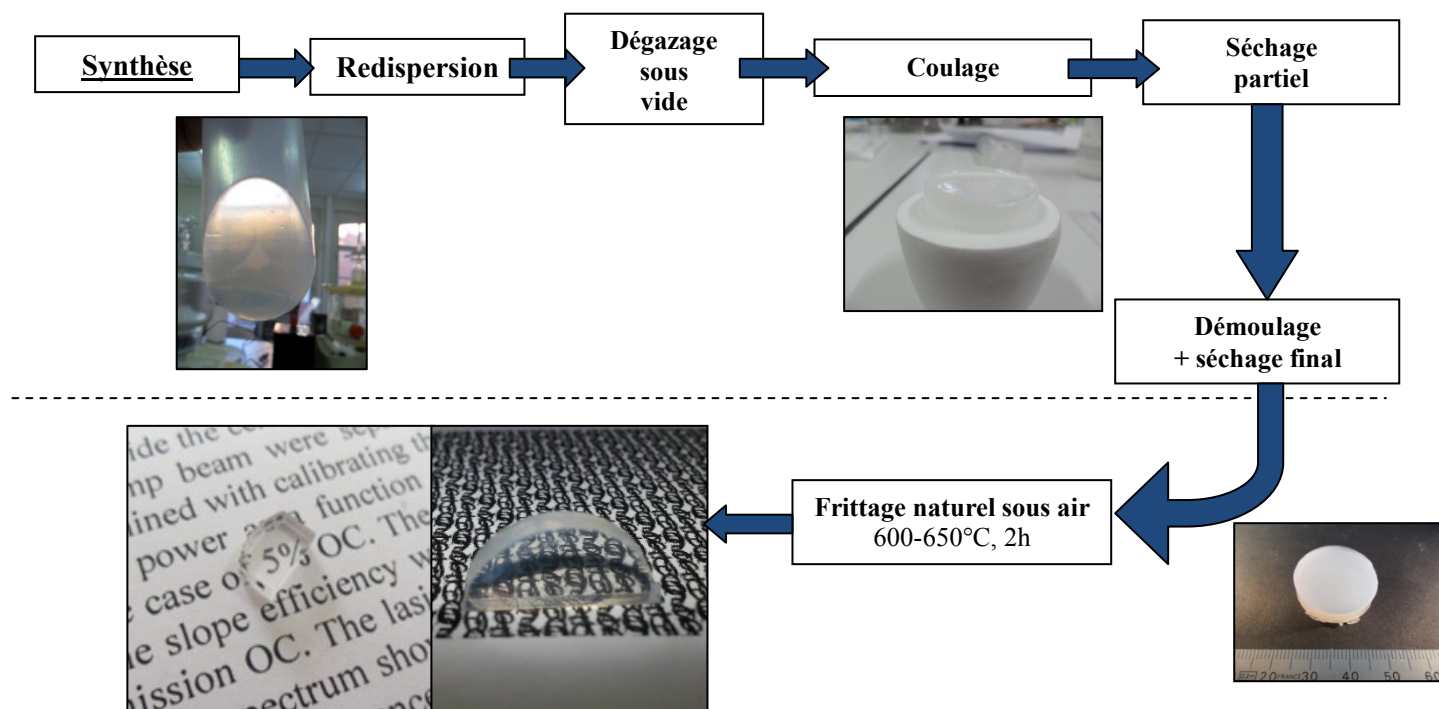
Zone observée	Ca (% at.)	F (%at.)	Er (%at.)	La (%at.)
1	24,08	75,5	0	0,42
2	22,47	75,08	2,34	0,11
3	25,37	73,57	0,74	0,32
4	26,17	70,96	2,77	0,10
5	24,81	74,66	0,11	0,42

Figure 119 : Analyses chimiques par EDX sur et de part et d'autre de la jonction d'une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Er}$  (5% at.)/ $\text{CaF}_2\text{:La}$  (1% at.)

Il reste néanmoins des complications liées au matériau non-dopé, qui pour l'heure semble mal se prêter à des applications composites, tant ses propriétés se démarquent de celle de  $\text{CaF}_2$  dopé par des terres-rares. A l'avenir, pour tirer le meilleur parti de ce type de céramiques en cavité laser, il serait intéressant de se pencher plus avant sur les propriétés de conductivité thermique de ces jonctions et de l'ensemble de l'édifice, en activité laser, et plus particulièrement sur des jonctions  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.)/ $\text{CaF}_2\text{:La}$  faiblement dopé. Toutefois les problèmes de fracturation, et les dimensions dans lesquelles les céramiques peuvent actuellement être obtenues (typiquement inférieures à 1 cm de diamètre sur 3~4 mm d'épaisseur) interdisent pour l'heure ce type de mesures.

### III.2.8. Examen critique du procédé de mise en forme

Schéma récapitulatif du processus de mise en forme et frittage par voie coulage :



Délai de production d'une céramique du début à la fin du procédé (à l'échelle du laboratoire) :

**5-6 jours avec séchage (2-3 jours sans attendre un séchage complet)**

La méthode de mise en forme par coulage de dispersion, si elle apparaissait initialement contre-intuitive pour un matériau fluorure, de surcroît réputé pour sa propension à l'oxydation par pyrohydrolyse, s'est finalement avérée largement bénéfique en ce qui concerne la qualité des poudres initiales et l'homogénéité des corps à cru, par rapport à une méthode de mise en forme purement par voie sèche.

Les méthodes de mise en forme par coulage de barbotine sont généralement plébiscitées pour leur capacité à engendrer des corps à cru denses et homogènes. Pourtant, étonnamment, dans le cas présent les corps à cru produits présentent des densités relatives plutôt faibles par rapport à celles obtenues par pressage isostatique (~45% contre ~55%), qui s'expliquent en toute vraisemblance par la faible fraction volumique de poudre initialement présente dans les dispersions coulées. Malgré cette faible densité initiale, les corps à cru produits montrent toutefois une frittabilité nettement plus élevée que ceux produits à sec, permettant la synthèse de céramiques transparentes en une seule et unique étape de frittage de surcroît sans l'assistance de pression appliquée à l'échantillon, là où les méthodes de mise en forme à sec imposent un post-traitement sous pression pour atteindre des qualités optiques pourtant moindres.

Le revers majeur de cette méthode réside dans le faible contrôle qu'elle octroie pour les températures de frittage de poudres nanoparticulaires  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ . Celles-ci interdisant l'usage de la plupart des adjuvants organiques indispensables (et d'autant plus au niveau nanoparticulaire), à la préparation de dispersions initiales concentrées en matériau (dispersants), aussi bien qu'au maintien de la cohésion du corps à cru au séchage (liants), sous peine de piéger et dégrader ces derniers au sein même de la céramique, les températures de dégradation de ces espèces et de frittage étant du même ordre. Toutefois, les expériences ont montré la possibilité de produire des pièces céramiques entières à l'issue du frittage, de l'ordre de 1 cm de diamètre pour 4 mm d'épaisseur, même en l'absence de ces aides de mise en forme, compensées par un allongement des temps de séchage, en milieu humide, mais surtout par l'usage de dispersions initiales chargées. La clé de la mise à l'échelle et de la formalisation du procédé passeront donc vraisemblablement par l'acquisition d'un matériel de caractérisation rhéologique des dispersions initiales, et par l'exploitation d'une enceinte climatique pour les phases de séchage.

D'autres voies restent également à explorer, notamment l'utilisation de poudres de granulométrie plus élevée, telles que celles qui sont généralement utilisées pour ce type de procédés (100-200 nm) ce qui pourrait permettre à la fois d'augmenter les fractions solides, limitant du même coup les problèmes de fracturation et la faiblesse de la densité relative du cru, mais qui permettrait également un rehaussement des températures de frittage à des niveaux potentiellement plus en accord avec l'usage de liants, qui aideraient grandement à la gestion de la fracturation au séchage. Toutefois, les voies de production de particules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  à ces tailles ne sont pas évidentes. En effet, les synthèses en milieu liquide sont généralement peu adaptées pour des particules de dimensions aussi importantes, d'autre part, la synthèse par voie solide nécessite de hautes températures ( $>1200\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[186]</sup> et des conditions de vide poussé pour éviter l'oxydation du fluorure d'ytterbium, qui est hautement sensible à la pyrohydrolyse<sup>[161]</sup>, et conduisent à des particules au dopage insuffisamment homogène.

Des méthodes de séchages plus élaborées pourraient également être envisagées pour les derniers stades du séchage, inspirées par les pratiques qui ont cours pour le séchage d'aérogels en particulier, dans lesquels la lyophilisation est généralement utilisée pour éviter les interfaces liquide-gaz à la source des tensions mécaniques lors de séchage par les méthodes classiques<sup>[180-182]</sup>.

### Partie compaction

Caractéristique	
Volumes/Dimensions importantes	Techniquement possible (Actuellement limité à 1 cm de diamètre, pour 3-4 mm d'épaisseur sans fractures)
Diversités de formes	Oui
Mise à l'échelle industrielle/production en chaine	Aisée et maîtrisée
Reproductibilité	Moyenne (lié à l'absence de moyen de caractérisation des viscosités)
Temps de mise en forme	De moyen sans séchage complet à Long avec séchage
Gestion du séchage	Complexe
Coûts	Minime
Densité du corps à cru	Faible (~45%)
Adéquation avec la qualité des poudres	Bonne
Préparation des poudres	Aucune
Homogénéité du corps à cru	Bonne
Possibilité de mise en forme de pièces composites	Oui (avec limitation sur la composition non dopée, pour des raisons inhérentes aux caractéristiques mêmes du matériau et non à la méthode)

### Partie frittage

Complexité générale du procédé	Simple (sous air, sans pression)
Temps/températures de traitement	Frittage unique à basse température, temps minime (2h, vraisemblablement réductible à 1h)
Différence dimension corps cru/pièce finale	Fort retrait depuis le corps à cru non séché (=fractures)
Microstructure	Fine (< 300 nm de moyenne)

Tableau 16 : Récapitulatif des caractéristiques de la méthode de synthèse de céramiques par coulage de dispersions

### III.3. Mise en forme par voie humide : Centrifugation de dispersions

La mise en forme par voie humide ayant fait ses preuves par coulage de dispersion, mais celui-ci présentant toujours quelques désagréments, une voie de mise en forme alternative, toujours par voie humide, a finalement été explorée. Le verrou de la mise en forme par coulage résidant, en partie, dans l'impossibilité à utiliser des dispersants dans la solution colloïdale initiale, limitant les fractions volumiques de poudres accessibles, cette troisième voie de mise en forme s'est axée sur un procédé ne nécessitant ni dispersion chargée en solide, ni stabilité des dispersions utilisées sur le long terme.

#### III.3.1. Principe de mise en forme et comparaison à l'état de l'art

Compte tenu des fractions solides constatées dans les gels obtenus au terme des cycles de lavages et centrifugations, après synthèse, qui oscillent entre  $\alpha_p = 26\%$  et  $\alpha_p = 29\%$ , l'idée a ici été de tirer parti de la capacité de la centrifugeuse à créer une compaction de nano-poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  dense, à partir des poudres dispersées dans l'eau, et sur une dispersion initialement peu chargée en solide (typiquement 5g de poudre pour 20mL, soit  $\alpha_p = 6,7\%$ ). De cette manière, l'utilisation de dispersant devient alors superflue, contournant en partie les problèmes de faibles fractions solides autorisé par la méthode de mise en forme par coulage. La figure 120 détaille la marche suivie pour obtenir un corps à cru par centrifugation<sup>[185]</sup>.

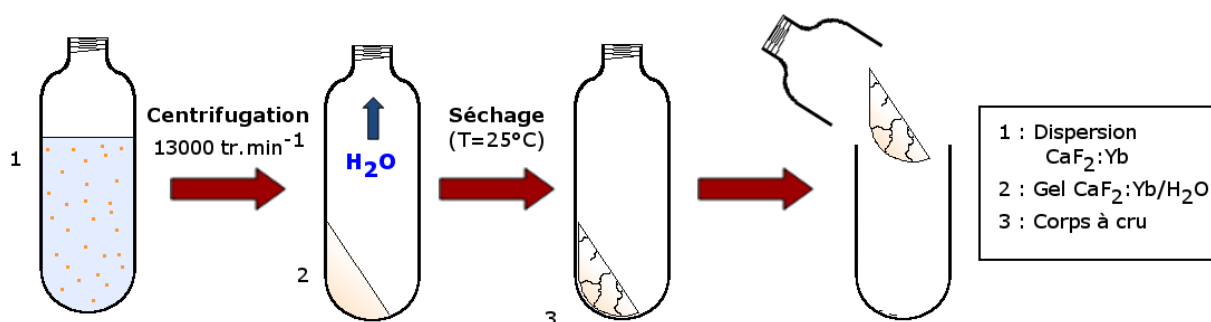


Figure 120 : Méthode de mise en forme d'un corps à cru par centrifugation d'une dispersion solide diluée

Au terme de la synthèse et des lavages, les nanoparticules sont à nouveau redispersées dans l'eau, au turbula, puis subissent une ultime centrifugation sur une durée allant de 20 minutes à 1 heure. Le surnageant est alors extrait et le tube laissé à température ambiante pour séchage. Au bout d'un à deux jours, le bloc tend à fracturer, l'absence de liants ne permettant pas, à nouveau, au corps à cru de résister aux contraintes mécaniques du retrait au séchage, puis finit par se désolidariser spontanément des parois du tubes, le corps à cru est alors extrait du tube, et directement prêt pour frittage, sans traitement ultérieur.

#### Remarque :

Les fractions solides initiales dans la dispersion centrifugée, comme les temps de centrifugation qui ont varié entre 20 minutes et 1 heure n'apparaissent pas entrainer de variation notable de la teneur en eau du gel obtenu, toutefois les centrifugations en dessous de 30 minutes tendant à laisser des particules non sédimentées dans le surnageant (aspect laiteux au-dessus du bloc), la centrifugation est généralement fixée à une heure pour assurer une sédimentation complète.



Au regard de la littérature, cette méthode de mise en forme est atypique vis à vis des usages classiques. Si des études rapportent l'utilisation d'une méthode de compaction par centrifugation<sup>[183,184]</sup>, celles-ci se confinent à des géométries très spécifiques, typiquement des pièces céramiques cylindriques creuses, et s'appliquent le plus généralement sur des barbotines chargées en solides, stabilisées, et en présence de liants en quantités importantes. Celles-ci s'adjoignent d'ailleurs communément d'un moule poreux, chargé de l'extraction du solvant lors de la centrifugation, ce qui les rapproche plus des conditions de mise en forme par slip-casting que de réelles mises en forme par centrifugation. L'initiative apparaît donc inédite quant à une mise en forme directe par seule centrifugation.

### III.3.2. Caractéristiques du corps à cru et comportement au traitement thermique

La structure des corps à cru ainsi mis en forme a été observée en MEB, dont quelques clichés sont présentés en figure 121. La compaction apparaît homogène, sans défaut d'empilement détectable. En revanche, le corps à cru apparaît présenter des micro-fractures, qui font écho aux observations de fractures macroscopiques.

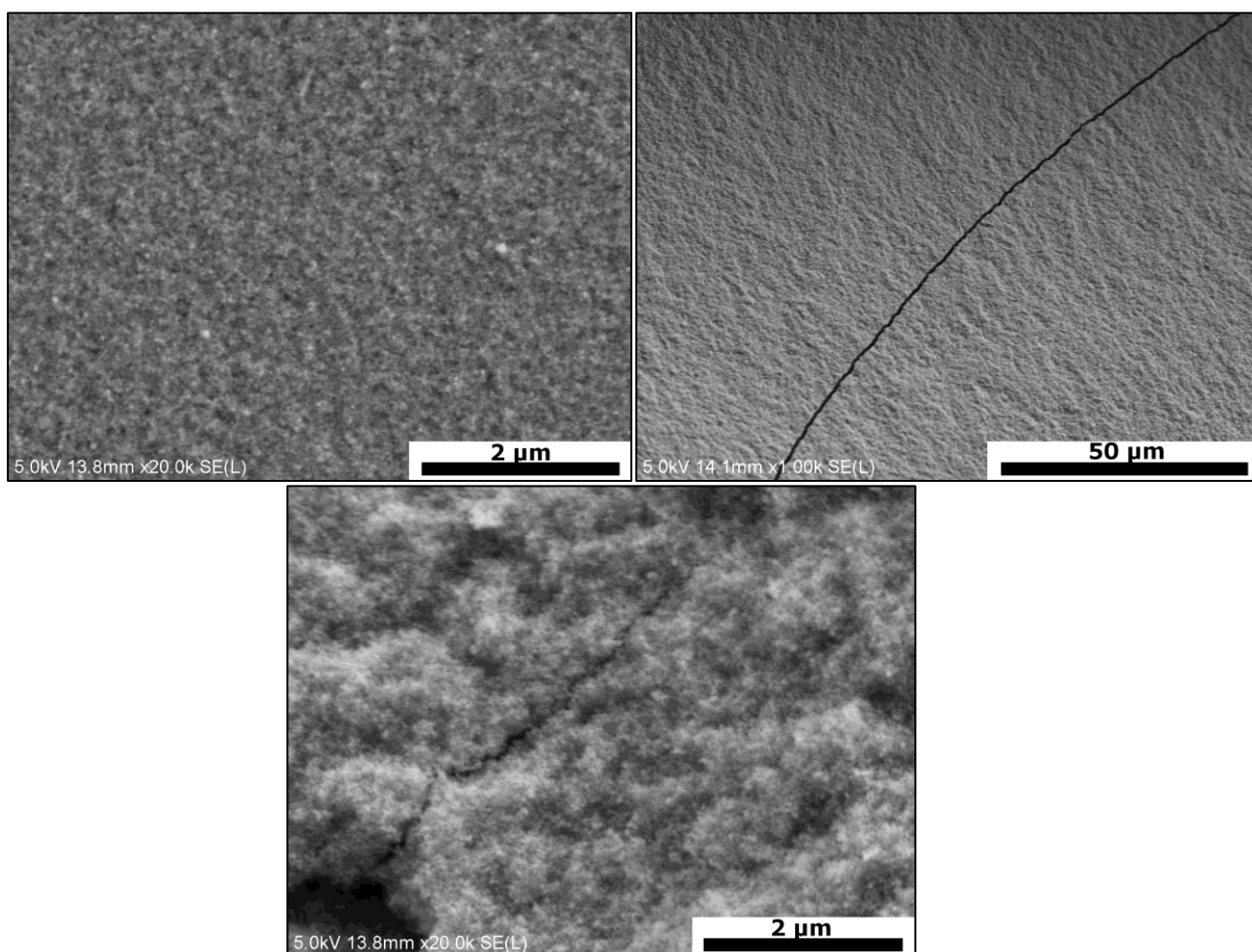


Figure 121 : Clichés en MEB réalisés sur un corps à cru issu d'une mise en forme par centrifugation à 13000tr.min<sup>-1</sup>

La forme des pièces produites par cette voie de mise en forme étant entièrement conditionnée par celle des tubes de centrifugation (à fond bombé), celle-ci s'adapte mal à des mesures de densité géométrique, ou même dilatométrique de par la forme irrégulière du cru. De la même manière que pour les corps à cru mis en forme par coulage précédemment, le moyen le plus aisé d'estimer la densité du corps à cru reste alors de les fritter, à basse température, pour leur conférer la cohésion nécessaire à une mesure par la méthode d'Archimède. De la même manière que pour les deux méthodes de mise en forme précédentes, l'évolution de la densité relative en fonction de la température de traitement a été suivie et est reportée en figure 122.

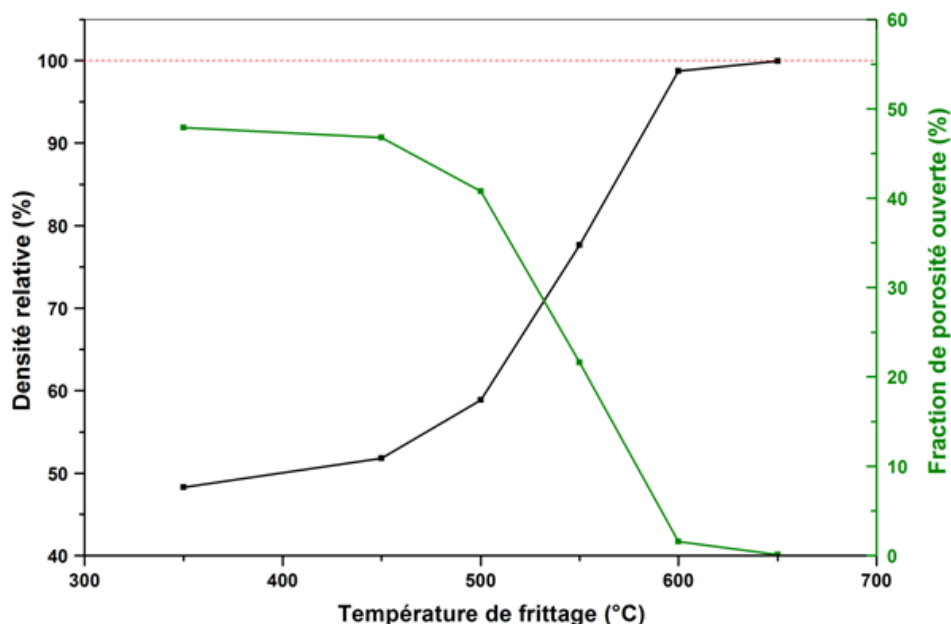


Figure 122 : Evolution de la densité relative en fonction de la température de traitement (avec un palier de température d'une heure). (Méthode de détermination des densités relatives et de la porosité apparente décrite en annexe A)

La densité relative d'une céramique frittée à 350 °C durant 1h, est ici encore prise en référence pour estimer la densité du cru. Celle-ci atteint une densité relative de 48%, assez logiquement supérieure à celle obtenue par mise en forme par coulage de dispersions (~44%), qui part désavantagé par des fractions volumiques solide initiales faibles. Sa densité reste en revanche toujours en retrait vis-à-vis de celle de corps à cru obtenus par pressage isostatique de poudre sèche (~55%). L'évolution de la densité en fonction de la température de traitement du corps à cru diffère peu de celle observée pour un corps à cru mis en forme par coulage, avec une faible densification en dessous de 500 °C, puis une rapide augmentation de la densité entre 550 °C et 600 °C. A nouveau les températures optimales frittage semblent se situer entre 600 et 650 °C, qui mènent à des densités mesurées entre 99 et 99,9%.

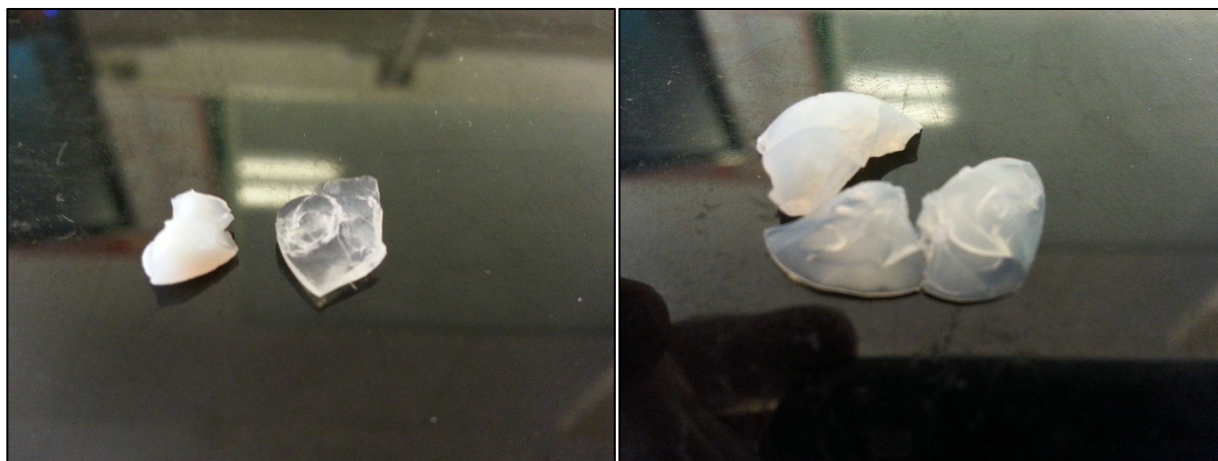


Figure 123 : Fragments de céramiques  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (5% at.) mises en forme par centrifugation puis frittées à 600 °C. Les fragments présentent des disparités de propriétés optiques et de densification. (A noter que l'aspect laiteux observé même sur les bordures disparaît au polissage des pièces, et est donc dû à une rugosité de surface)

Dans la pratique, il est observé que des traitements à 600 °C (rampe de montée :  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ), sans palier, sont suffisants pour obtenir la transparence des céramiques (cf. fig. 123). Toutefois, lors du frittage le corps à cru tend à fracturer, donnant des fragments dont les densités respectives sont relativement différentes, certains fragments restants eux opaques. Ainsi, pour une même température de traitement, deux zones différentes du corps à cru peuvent démontrer des frittabilités variables. On constate globalement que les parties issues du bas du corps à cru (celles en contact du fond du tube de centrifugation lors de la mise en forme), sont les moins réactives, et ressortent le plus souvent opaques ou opalescentes du processus de frittage. Ces différences de comportement résultent directement de l'étape de centrifugation, celle-ci étant séparative en taille de particules, les agrégats et les particules les plus volumineuses tendent à sédimenter les premières, composant la partie basse du corps à cru. Dans un deuxième temps, les particules les plus fines sédimenteront formant sa partie haute. La réactivité des particules étant directement impactée par leur taille, des gradients de densification apparaissent lors du frittage, les zones supérieures les plus réactives densifiant rapidement et à plus basse température ressortent transparentes, tandis que les zones basses restent insuffisamment denses pour être transparentes.

En revanche, passé la zone opalescente engendrée par les agrégats et les particules les plus volumineuses, l'ensemble de la partie supérieure de la céramique, composée dans le corps à cru des particules les plus fines, est pour sa part transparente, et permettrait en l'absence de fractures d'obtenir des céramiques homogènes sur des dimensions de l'ordre du centimètre (tout au moins avec les paramètres de centrifugation actuellement utilisés : des tubes de centrifugation de 30 mL, d'un diamètre interne de 25,7mm, et sur la centrifugation de dispersions chargées à  $\alpha_p=6,7\%$ ). Néanmoins, dans la pratique les céramiques doivent être découpées en s'affranchissant des zones fracturées et les échantillons obtenus sont généralement plutôt de l'ordre de quelques millimètres (typiquement 4-5 mm).

La microstructure des céramiques produites a été étudiée par MEB sur des surfaces polies, attaquées chimiquement puis recouverte d'or par pulvérisation cathodique (pour assurer l'évacuation des charges le matériau ayant tendance à les accumuler durant les observations « hautes tensions », la couche recouvre une épaisseur d'environ 2 nm), ou polies (à nouveau recouvertes d'or), dont les clichés sont présentés respectivement en figure 124 a, 124b, et 124c, avec la distribution en taille des grains associée, déterminée par la méthode des intercepts.

Conséquence directe de la basse température, et de l'absence de palier de température lors du frittage, la microstructure des céramiques contraste avec celles précédemment relevées pour les céramiques issues de méthodes de mise en forme à sec ou par coulage, se révélant considérablement plus fine. La taille moyenne des grains composant une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (4,7%at.) se situe autour de 158 nm, avec un écart-type de 71nm (Pour rappel, la taille moyenne des grains dans une céramique transparente de même composition issue d'une mise en forme par voie sèche se situait à 300 nm après post traitement à 900 °C, et celle d'une céramique mise en forme par coulage puis frittage à 600 °C, 2h, à 260 nm).

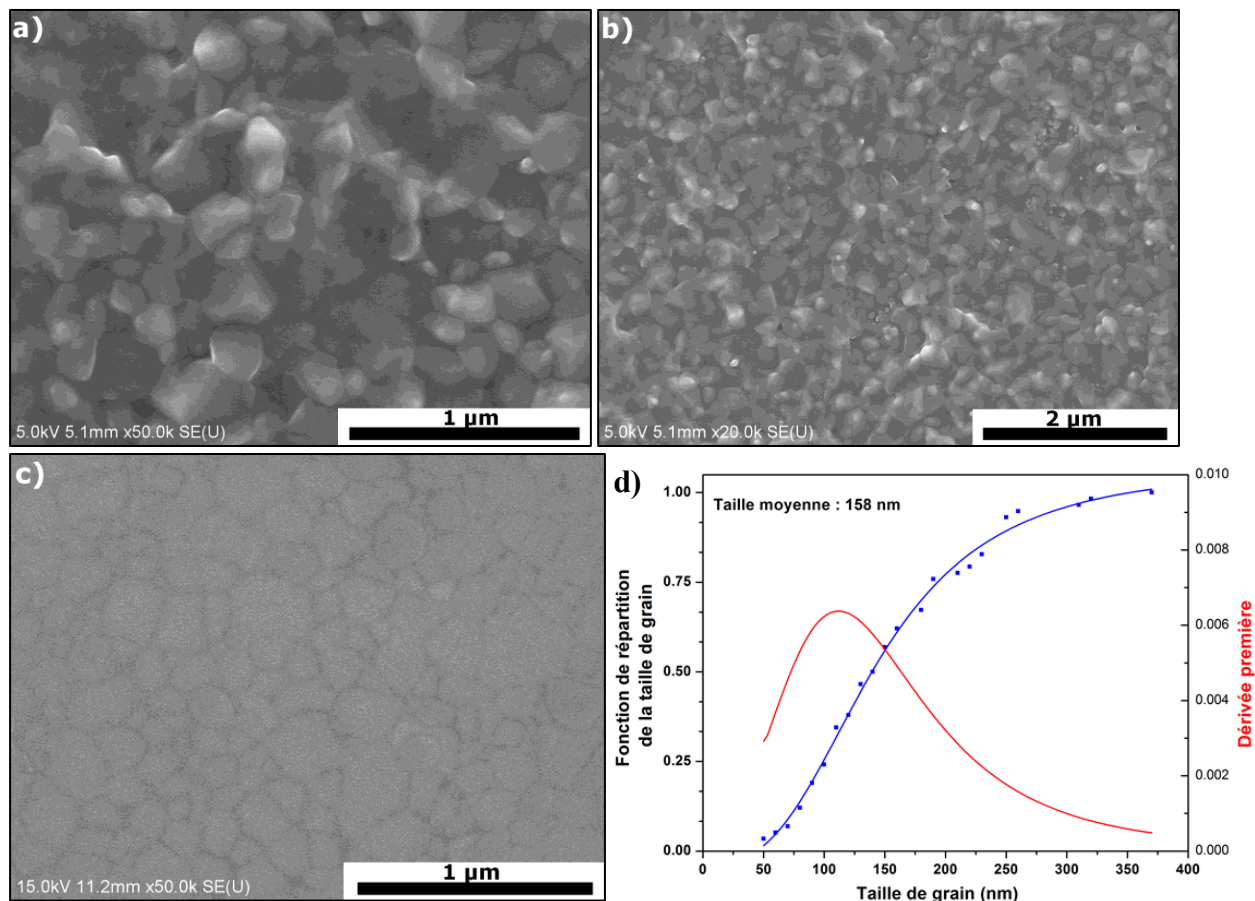


Figure 124 : Microstructure d'une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (4,7%at.), observée par MEB a,b) sur une surface polie puis attaquée chimiquement, c) sur une surface polie puis recouverte d'or, d) répartition et distribution de la taille de grains dans la céramique



### III.3.3. Caractérisation des défauts résiduels

La surface polie puis recouverte d'or présentée en figure 124c, initialement préparée pour estimer les porosités résiduelles de la céramique n'a pas permis d'identifier de défauts notables à l'échelle d'observations MEB, toutefois, après recherche minutieuse, de rares porosités de tailles nanométriques (<10nm) ont pu être décelées sur les surfaces polies puis attaquées chimiquement (cf. fig.125), néanmoins cette méthode ayant tendance à entraîner un grossissement factice des porosités (l'attaque acide au HCl ablatant toute les surfaces libres y compris celles offertes par les pores) la porosité résiduelle peut pratiquement y être considérée nulle.

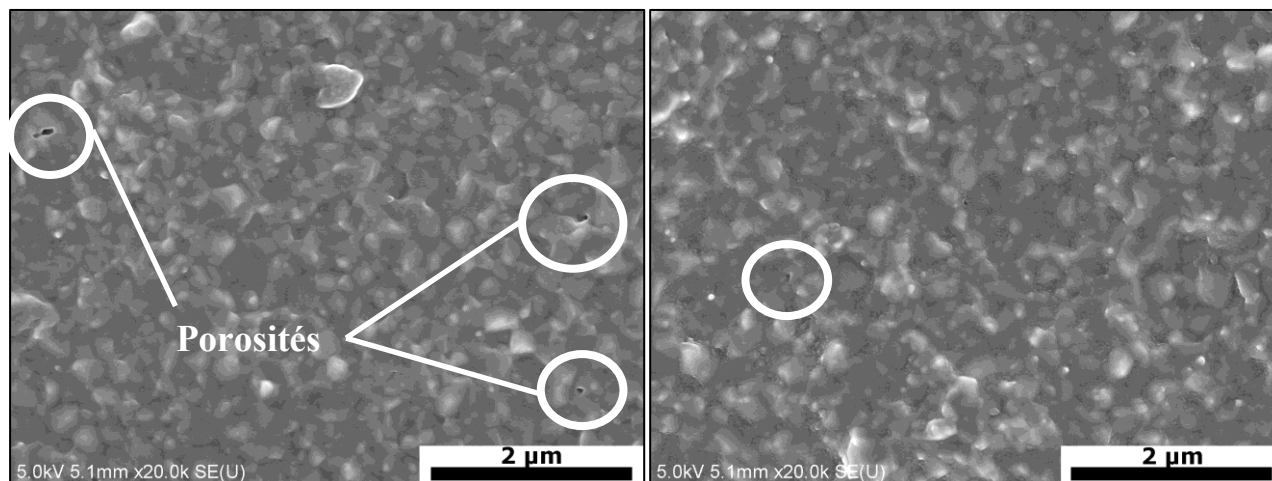


Figure 125 : Porosités résiduelles dans une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (4,7%at.) mise en forme par centrifugation puis frittée à 600 °C, observée en MEB sur une surface polie puis attaquée chimiquement.

En revanche, de manière inattendue la surface polie puis recouverte d'or par pulvérisation cathodique d'or s'est avérée présenter un dépôt préférentiel de l'or sur les parties intragranulaires, qui permet d'observer un contraste chimique important, habituellement absent des surfaces non recouvertes, entre les grains et les joints de grain. Ce dépôt préférentiel n'étant pas expliqué par des aspects géométriques sur une surface polie, son origine est purement chimique et relève donc d'une inhomogénéité de composition aux joints de grains, vraisemblablement provenant d'une ségrégation de l'ytterbium au niveau de ces derniers, à l'image de celle observée sur les céramiques mises en forme à sec. Les mesures EDX/HRTEM sur une lame mince découpée au sein de la céramique, qui auraient pu donner un élément de réponse quant à ces inhomogénéités, se sont toutefois heurtées à un défaut de préparation de l'échantillon, récurrent lors de la découpe des lames minces de céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  par FIB et indépendant de la méthode de mise en forme/frittage : la préparation de celle-ci a entraîné, au sein de la lame, la création de porosités inexistantes dans la céramique initiale, et le redépôt de précipités fortement chargés en ytterbium (cf. fig. 126). De tels précipités n'ayant auparavant jamais été observés en MEB et le même type de problème ayant été retrouvé sur des lames préparées par FIB issues de céramiques ayant suivies une méthode de mise en forme à sec et un frittage sous vide, il est peu probable que ces zones soient présentes dans la céramique elle-même, l'origine de ces précipités a donc été attribuée à la préparation de l'échantillon.



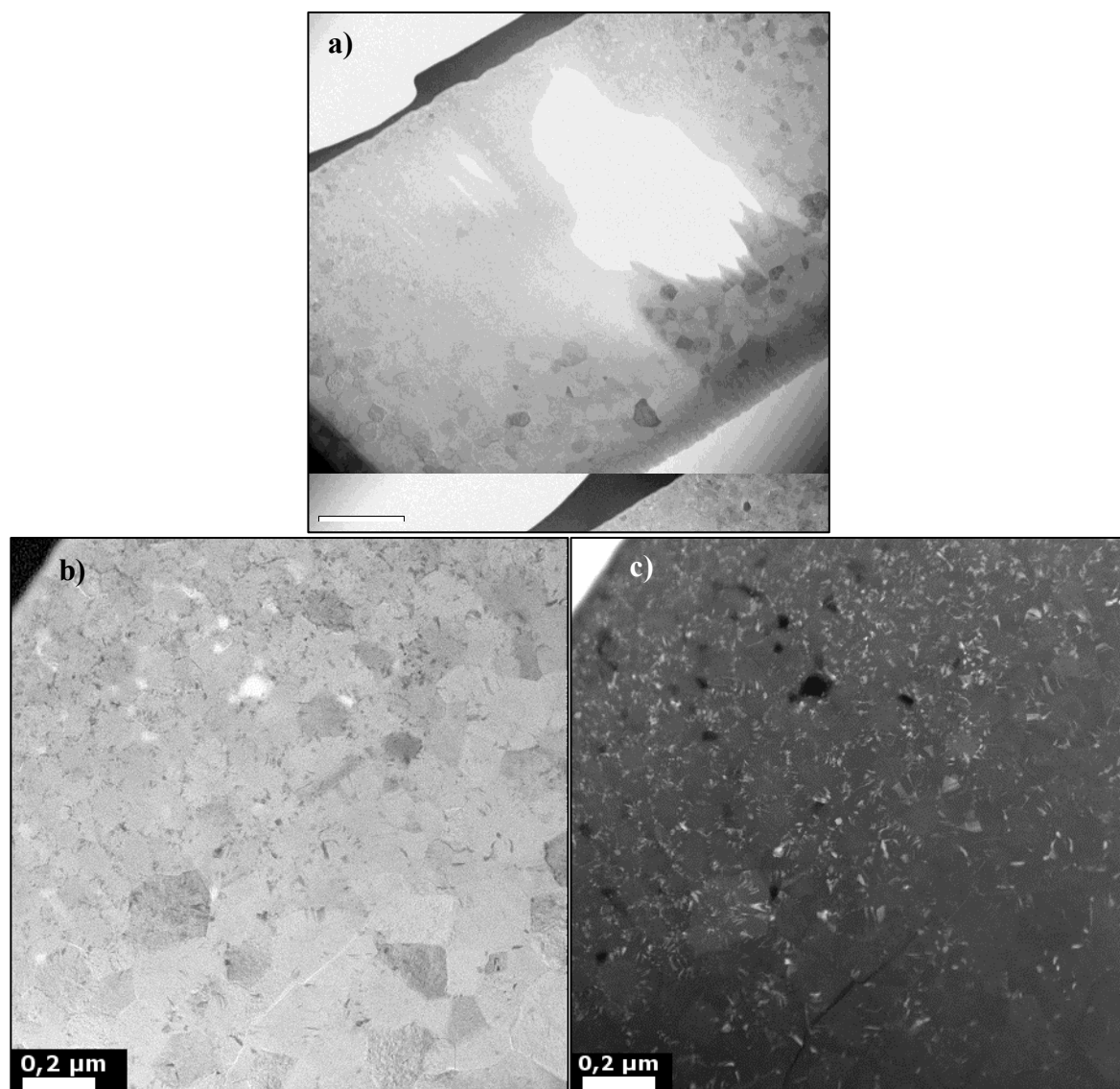


Figure 126 : Clichés MET sur une lame mince provenant d'une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (4,7%at.) mise en forme par centrifugation puis frittée à 600 °C, préparée par FIB, et présentant des défauts initialement absents dans l'échantillon. a) Vue générale de la lame en champ clair, b) Vue localisée sur la partie supérieur de la lame, les traces noires clairsemées sont des redépositions fortement chargées en ytterbium, c) Vue en HAADF, les précipités présentent un fort contraste chimique.

L'échantillon a toutefois permis de constater un défaut moins attendu, avec une zone inhomogène en taille de grains. Celui-ci présente en effet une évolution visible de la taille de grains en fonction de la profondeur dans l'échantillon, les grains composants la partie basse de l'échantillon présentant des tailles entre 140 et 250 nm, alors que la partie supérieure est formée de grains de 40 à 70 nm (fig. 127). Cette inhomogénéité de microstructure semble toutefois confinée à une épaisseur relativement réduite, la "couche" formée de grain nanométriques (<100nm) ne s'étendant pas à plus de 1μm de la bordure. Au-delà de cette distance, la microstructure redevient homogène, avec des grains d'une taille oscillant autour de 150 nm. Après le retraitement de la lame par FIB qui a permis de s'affranchir, en partie, des précipités observés, des mesures EDX ont été menées sur toute la largeur de l'échantillon pour déterminer si cette évolution de la taille des grains s'accompagnait d'une variation de composition, toutefois aucune variation significative n'a pu être détectée.

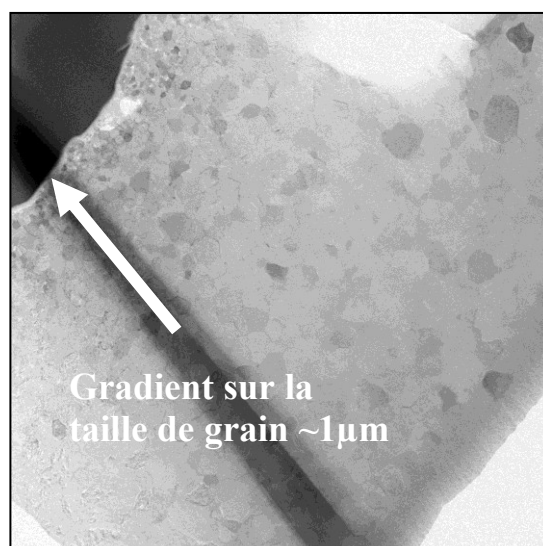
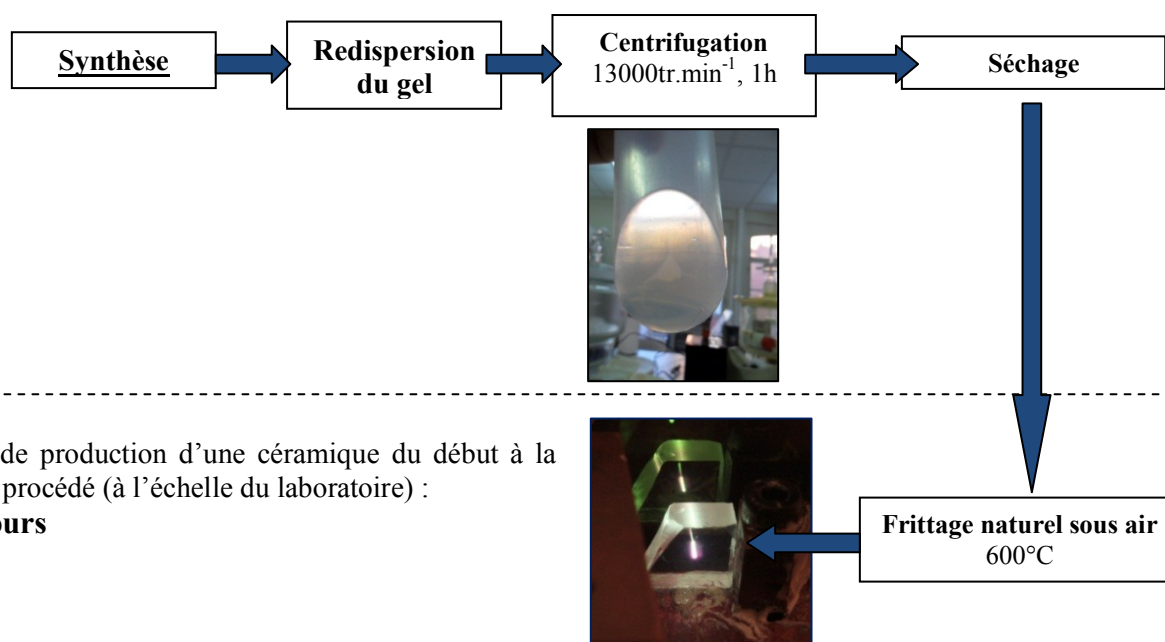


Figure 127 : Clichés MET sur une lame mince provenant d'une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (4,7%at.) mise en forme par centrifugation, présentant une zone de gradient de taille de grain.

### III.3.4. Examen critique du procédé de mise en forme

Schéma récapitulatif du processus de mise en forme par centrifugation et de frittage<sup>[185]</sup> :



L'avantage principal de la méthode de mise en forme d'un corps à cru par centrifugation réside dans sa simplicité de mise en place, et dans l'absence d'étapes intermédiaire entre la synthèse et la mise en forme, qui permettent de limiter les sources de pollution potentielles et rendent le procédé plus fiable et reproductible que les deux voies de mise en forme précédemment explorées. D'autre part, si la densité relative des corps à cru produits par cette méthode de compaction reste légèrement moindre que celle des corps à cru préparés à base de poudres sèches compactées par pressage isostatique, la meilleure dispersion des nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  en milieu aqueux confère en revanche à cette méthode l'avantage d'une homogénéité accrue du corps à cru. A nouveau, comme pour la méthode de mise en forme par coulage, celle-

ci se révèle cruciale dans les derniers stades de la densification, permettant l'accession à la transparence au travers d'une unique étape de frittage sous air, et sur des temps très limités, là où un post-traitement, ou des temps de traitement plus important sont requis pour les méthodes précédemment exposées. La conjonction d'une densité de cru relativement élevée, et de l'homogénéité de celui-ci apparaît donc ici être la clé de la synthèse de céramiques transparentes exemptes de porosité résiduelle.

En revanche, si cette voie de mise en forme s'adapte parfaitement aux caractéristiques des poudres, aux prérequis en termes de densité, et de d'homogénéité des compactions, et permet de contourner en partie les problèmes rencontrés par la méthode plus classique de coulage de barbotines (c'est-à-dire la nécessité de disposer de dispersions chargées et stabilisées), elle se trouve toutefois confrontée aux mêmes limitations que celles rencontrées par la méthode de mise en forme par coulage de dispersions de  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  : l'incompatibilité de l'usage de liants avec les températures de frittage du matériau accroissent les risques de fractures lors de l'évaporation de l'eau résiduelle présente après mise en forme, contraignant à une gestion plus complexe des cycles de séchage (allongement des temps et modulation de l'humidité de l'environnement de séchage) qui ne sont actuellement pas tout à fait maîtrisés. Ces problèmes de fracturation, associés à une géométrie de centrifugation à l'heure actuelle peu modulable ne permettant pas le choix de la forme des corps à cru (mais qui pourrait toutefois l'être à l'avenir, en adaptant la géométrie des récipients de centrifugation), limitent la taille des échantillons actuellement productibles à quelques millimètres.

### Partie compaction

Caractéristique	
Volumes/Dimensions importantes	Limitée par les fractures, et le système de centrifugation (~ 4-5 mm)
Diversités de formes	Conditionné par le récipient centrifugé et la symétrie de la centrifugeuse
Mise à l'échelle industrielle/production en chaine	Complexe
Reproductibilité	Très bonne
Temps de mise en forme	Moyen
Gestion du séchage	Complexe
Coûts	Faible hors centrifugeuse
Densité du corps à cru	Moyenne
Adéquation avec la qualité des poudres	Bonne
Préparation des poudres	Aucune
Homogénéité du corps à cru	Très bonne
Possibilité de mise en forme de pièces composites	Envisageable, par gestion des tailles de particules mais non vérifiée expérimentalement

### Partie frittage

Complexité générale du procédé	Simple
Temps/températures de traitement	Faibles
Différence dimension corps cru/pièce finale	Forte
Microstructure	Très fine (<200nm)

Tableau 16 : Récapitulatif des caractéristiques de la méthode de synthèse de céramiques mises en forme par centrifugation

## **Chapitre III :**

### **Conclusion**

---

Dans ce chapitre, trois voies de mises en forme ont été étudiées, et leur impact sur le processus de frittage mis en exergue. Il ressort de manière claire de ces études que les méthodes de mise en forme en milieu liquide ou humide présentent un avantage lors des processus de densification subséquents, et en particulier dans les derniers stades de ceux-ci, entre 98 et 99,9% de densité relative, qui marquent la transition entre l'opacité et la transparence d'une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ . Cette différence fait directement écho aux observations relevées sur les caractéristiques des poudres de base, au chapitre II : l'aggrégation apparaît ici comme l'obstacle principal à la densification des poudres compactées et à l'obtention de céramiques sans porosités résiduelles, imposant des procédés lourds et complexes tels que des post-frittages sous pression dans le cas de l'usage de poudres sèches, et donc agrégées, là où une seule étape de frittage suffit à l'obtention de céramiques parfaitement densifiées (ou presque) dans le cas de poudres mises en forme par voie humides.

Les méthodes de mise en forme par voie humide se confrontent en revanche à des problèmes qui étaient absents d'une mise en forme par voie sèche. L'usage de poudres en milieu humide impose un retrait (~variation de volume) important entre la pièce telle qu'elle est mise en forme, et celle obtenue à l'issue du séchage, a fortiori pour des nanoparticules pour lesquelles les volumes d'eau présents en surface des particules sont élevés. Or, ces variations de volumes, rapides (~15% de perte de volume sur 2-3 jours, pour une pièce coulée par exemple), s'accompagnent inévitablement de l'apparition de contraintes mécaniques au sein du corps à cru (friction entre particules), qui se traduisent localement par des ruptures. Ces problèmes, bien connus des céramistes, sont généralement aisément limités par l'adjonction de liants, qui en s'adsorbant à la surface de multiples particules en assurent la cohésion mécanique, amortissent les contraintes mécaniques dues au séchage. Toutefois, le comportement des nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  servant de base aux céramiques interdit l'usage de ces derniers, et la gestion de la fracturation ne peut passer qu'au travers d'un contrôle approfondi des conditions de séchage, et limite les dimensions des pièces obtenues.

Pour autant, ces méthodes de mise en forme, inédites pour la mise en forme de cru de matériaux fluorés, restent intéressantes, et de nombreuses voies d'optimisation restent ouvertes : Optimisation et contrôle des charges solides, ou encore contrôle des conditions de séchages des corps à cru (températures, humidité, voire usage de méthodes moins classiques : séchage par lyophilisation...) pour la méthode de coulage de dispersion, ou encore adaptation des géométrie/récipients de centrifugation pour la mise en forme par centrifugation.

---

## Chapitre III – Références

- [143] P. Aubry, Thèse de doctorat présentée à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, "Elaboration de céramiques transparentes fluorées activées à l'ytterbium pour application laser", Soutenue le 27 février 2009.
- [144] A. Lybérís, Thèse de doctorat présentée à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, "Etude du frittage et des propriétés spectroscopiques de céramiques transparentes de CaF<sub>2</sub>:Yb pour lasers de puissance", Soutenue le 5 Décembre 2011.
- [145] W. Federer, "Handbook of Ceramics and Composites: Synthesis and Properties", Volume 1, CRC Press, p91-93, 1990
- [146] A. Ikesue, Y. L. Aung, "Ceramic laser materials", *Nature Photonics*, **2**, p721-727, 2008
- [147] A. Ikesue, K. Yoshida, T. Yamamoto, I. Yamaga, "Optical Scattering Centers in Polycrystalline Nd:YAG Laser", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, p1517-1522, 1997
- [148] Y. Rabinovitch, D. Tetard, M.D. Faucher, M. Pham-Thi, "Transparent polycrystalline neodymium doped YAG: synthesis parameters, laser efficiency", *Opt. Mater.*, **24**, p345-351, 2003
- [149] A. J. Martin, "The Essential Guide to Mold Making & Slip Casting", Lark Books, New-York, 2006
- [150] D. Huo, Y. Zheng, X. Sun, X. Li, S. Liu, "Preparation of transparent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic by slip casting and vacuum sintering", *Journal of Rare Earths*, **30**, p57-62, 2012
- [151] S.H. Lee, E. R. Kupp, A. J. Stevenson, J. M. Anderson, G. L. Messing, X. Li, E. C. Dickey, J. Q. Dumm, V. K. Simonaitis-Castillo, G. J. Quarles, "Hot Isostatic Pressing of Transparent Nd:YAG Ceramics", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **92**, p1456-1463, 2009
- [152] B. R. Rossing, Thèse de doctorat présentée au Massachusetts Institute of Technology, "Lattice Disorder in Calcium Fluoride", Soutenue en Juin 1966
- [153] P. Boch, "Matériaux et Processus Céramiques", Hermes Sciences Publications, Paris, 2001
- [154] G. Ziegler, G. Wötting, "Post-treatment of pre-sintered silicon nitride by hot isostatic pressing", *International Journal of High Technology Ceramics*, **1**, p31-58, 1985
- [155] K. A. Khor, X. J. Chen, S. H. Chan, "Post-Spray Treatment of Plasma Sprayed Ytria Stabilized Zirconia (YSZ) Electrolyte with Spark Plasma Sintering (SPS) Technique", Thermal Spray 2004: Advances in Technology and Application : Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Osaka, Japon, 2004
- [156] S. Jihong, J. Dongliang, P. Greil, "Hot Isostatic Pressing of Presintered Silicon Carbide Ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **7**, p243, 1991
- [157] K. Maca, M. Trunec, R. Chmelik, "Processing and properties of fine-grained transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics", *Ceram. Silik.*, **51**, p94-97, 2007
- [158] D. R. Wilder, E. S. Fitzsimmons, "Improved Calcium Fluoride Shapes", Document déclassifié ISC-514, Commission de l'énergie atomique des Etats-Unis, AMES Laboratory, Iowa State University, 1 Septembre 1954.
- [159] T. Yanagitani, Transaprent ceramics as gain media for advanced solid-state lasers, Document du Workshop ELI 2012, Disponible sur : <http://www.eli-beams.eu/wp-content/uploads/2012/12/TakagimiYanagitani.pdf>, Dernière visite : 20/09/2014
- [160] S. N. Bagayev, A. A. Kaminskii, Y. L. Kopylov, V. B. Kravchenko, " Problems of YAG nanopowders compaction for laser ceramics", *Opt. Mater.*, **33**, p702-705, 2011
- [161] D. N. Khitarov, B. P. Sobolev, I. V. Alexeeva, "The Rare Earth Trifluorides", Institut d'Estudis Catalans, p228-230, 2001
- [162] Y. L. Kopylov, V. B. Kravchenko, S. N. Bagayev, V. V. Shemet, A. A. Komarov, O. V. Karban, A. A. Kaminskii, "Development of Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> laser ceramics by high-pressure colloidal slip-casting (HPCSC) method", *Opt. Mater.*, **31**, p707-710, 2009
- [163] C. H. Yeh, M.H. Hon, "The Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiBN<sub>4</sub>/TiC Layered Composites by Slip Casting", *Ceramics International*, **23**, p361-366, 1997
- [164] X. Mao, S. Wang, S. Shimai, J. Guo, "Transparent Polycrystalline Alumina Ceramics with Orientated Optical Axes", *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, p3431-3433, 2008
- [165] R. Apetz, M. P. B. van Bruggen, "Transparent Alumina: A Light-Scattering Model", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, p480-486, 2003
- [166] J. Lu, K-I. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akiyama, A. A. Kaminskii, "Neodymium doped yttrium aluminum garnet (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) nanocrystalline ceramics—a new generation of solid state laser and optical materials", *Journal of Alloys and Compounds*, **341**, p220-225, 2002
- [167] Y. Menke, U. Peuchert, Y. Okano, S. Reichel, "Method for producing a rotationally symmetric lens from a ceramic green body and moulding tool for performing the method", Brevet Américain N° US20110254180 A1, Date de depot: 7 Janvier 2011
- [168] D. Huo, Y. Zheng, X. Sun, X. Li, S. Liu, "Preparation of transparent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic by slip casting and vacuum sintering", *Journal of Rare Earths*, **30**, p57-62, 2012



- [169] R. Boulesteix, R. Epherre, S. Noyau, M. Vandenhende, A. Maître, C. Sallé, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, A. Brenier, "Highly transparent Nd:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics obtained by coupling slip-casting and spark plasma sintering", *Scr. Mater.*, **75**, p54–57, 2014
- [170] T. S. Suzuki, Y. Sakka, "Control of Texture in ZnO by Slip Casting in a Strong Magnetic Field and Heating", *Chem. Lett.*, p1204-1205, 2002
- [171] L. Jin, G. Zhou, S. Shimai, J. Zhang, S. Wang, "ZrO<sub>2</sub>-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, p2139-2143, 2010
- [172] J. Fan, S. Chen, B. Jiang, L. Pan, Y. Zhang, X. Mao, X. Yuan, R. Li, X. Jiang, L. Zhang, "Improvement of optical properties and suppression of second phase exsolution by doping fluorides in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics", *Opt. Mater. Express*, **4**, p1800-1806, 2014
- [173] P. Rado, "Slip Casting of Non-Clay Ceramics", *Interceram*, **36**, p34-37, 1987
- [174] B. Denker, E. Schklovsky, "Handbook of Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications", Woodhead Publishing, p62-64, 2013
- [175] J. D. Kuntz, T. F. Soules, R. L. Landingham, J. P. Hollingsworth, "Slip casting nano-particle powders for making transparent ceramics", Brevet Américain N° US20090283925, Date de dépôt : 14 Mai 2009
- [176] A. J. Hopkins, S. Schrödle, G. L. Richmond, "Specific Ion Effects of Salt Solutions at the CaF<sub>2</sub>/Water Interface", *Langmuir*, **26**, p10784-10790, 2010
- [177] S. Assemi, J. Nalaskowski, J. D. Miller, W. P. Johnson, "Isoelectric point of fluorite by direct force measurements using atomic force microscopy", *Langmuir*, **14**, p1403-1405, 2006
- [178] K. A. Becraft and G. L. Richmond, "In Situ Vibrational Spectroscopic Studies of the CaF<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Interface", *Langmuir*, **17**, p7721-7724, 2001
- [179] S. Schrödle, F. G. Moore, G. L. Richmond, "In-situ Investigation of Carboxylate Adsorption at the Fluorite/Water Interface by Sum Frequency Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, **111**, p8050-8059, 2007
- [180] A. Mortesen, "Concise Encyclopedia of Composite Materials", Elsevier, p439, 2006
- [181] D. J. Boday, "Silica Aerogel-polymer Nanocomposites and New Nanoparticle Syntheses", ProQuest, p54-61, 2009
- [182] S. Sakka, "Handbook of sol-gel science and technology. 2. Characterization and properties of sol-gel materials and products", Springer Science & Business Media, Chapitre 14 : p275-294, 2005
- [183] G. W. Shaffer, D. W. Readey, "Packing of Oxide Ceramic Powders by Centrifugal Casting", Topical Report (RF Project 762134/712823), Ohio State University Research Foundation, 1982
- [184] S. Wei, S. Lampman, "Centrifugal Casting", ASM Handbook, Volume 15: Casting ASM Handbook Committee, p667-673. DOI: 10.1361/asmhba0005257
- [185] M. Mortier, A. Suganuma, P. Gredin, P. Aballea, "Transparent metal fluoride ceramics", Demande de Brevet Européen N° 14.305.495.5, Date de dépôt : 04 April 2014
- [186] H. Ishizawa, "CaF<sub>2</sub> translucent ceramics and manufacturing method of CaF<sub>2</sub> translucent ceramics", Brevet Américain N° US20140239228 A1, Date de dépôt : 5 Mai 2014

# **Chapitre IV :**

## **Propriétés optiques et laser des céramiques $\text{CaF}_2:\text{Yb}$**

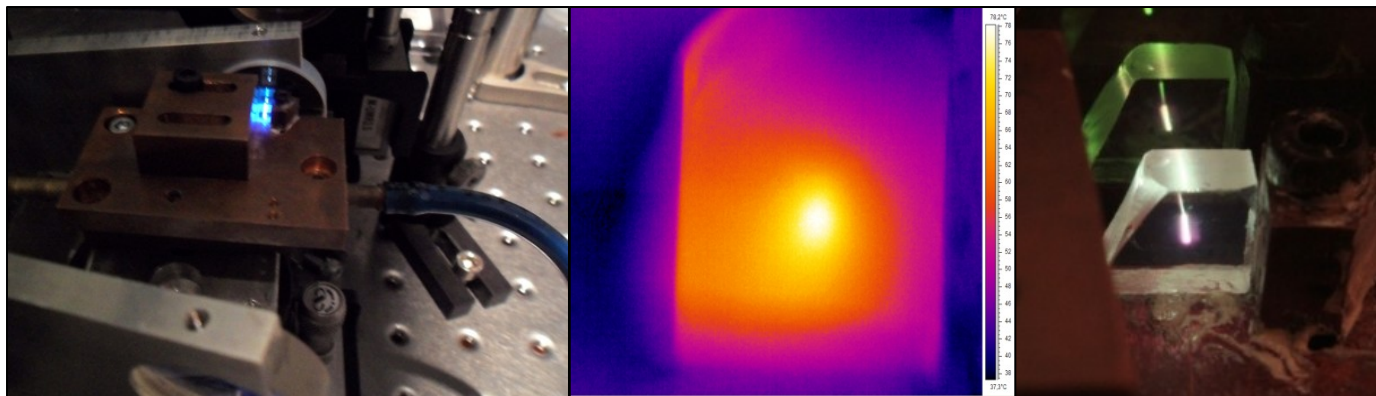
## Chapitre IV :

### Propriétés optiques et laser des céramiques $\text{CaF}_2:\text{Yb}$

IV.1. Spectroscopie d'absorption.....	200
IV.1.1. Céramiques mises en forme par pressage isostatique à sec .....	205
IV.1.1.1. Homogénéité des céramiques $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ en fonction du taux de dopage .....	205
IV.1.1.2. Evolution de la qualité optique en fonction du taux de dopage .....	208
IV.1.1.3. Reproductibilité à dopage constant .....	210
IV.1.2. Céramiques mises en forme par voie humide .....	211
IV.1.2.1. Cas des céramiques mises en forme par coulage .....	211
IV.1.2.2. Cas des céramiques mises en forme par centrifugation .....	214
IV.1.3. Récapitulatif et comparaison des propriétés optiques de céramiques $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ selon leur mode de production .....	216
IV.2. Essais en cavité laser.....	217
IV.2.1. Paramètres et schéma de fonctionnement de la cavité .....	217
IV.2.2. Résultats sur des céramiques mises en forme par voie sèche .....	219
IV.2.3. Résultats sur des céramiques mises en forme par coulage de dispersions.....	221
IV.2.4. Résultats sur des céramiques mises en forme par centrifugation.....	223
IV.2.4.1. Résultats laser .....	223
IV.2.4.2. Domaine d'accordabilité de céramiques $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ .....	226
IV.2.4.3. Gestion thermique dans les céramiques $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ .....	227
Chapitre IV :.....	231
Conclusion.....	231
Chapitre IV – Références .....	232

## Chapitre IV :

### Propriétés optiques et laser des céramiques $\text{CaF}_2:\text{Yb}$



Le chapitre précédent a permis une comparaison microstructurale sur des céramiques produites par diverses méthodes de mise en forme et de synthèse. Toutefois, au terme de chacune d'entre elles, des céramiques macroscopiquement transparentes, comportant peu de porosités résiduelles, sont obtenues et il reste complexe d'estimer une réelle différence de qualité entre ces dernières par les moyens les plus communs (mesures de densités trop peu précises pour des différences inférieures à 0,1% de densité relative, difficulté à obtenir une statistique suffisante des tailles de porosité par observations MEB/MET). Dès lors, la mesure des propriétés optiques, et en particulier du coefficient de diffusion, reste le meilleur témoin de la qualité globale d'une céramique.

Dans ce chapitre, les céramiques produites à partir de chacun des procédés exposés au chapitre précédent seront étudiées sous l'angle de leurs propriétés optiques et laser, puis confrontées aux caractéristiques « idéales » de monocristaux  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ . Malgré la transparence macroscopique de chacun des échantillons, les caractérisations optiques préalables aux tests laser nous permettront d'établir une nette différence de qualité entre les céramiques selon leur mode de production, et ainsi d'évaluer la viabilité de chacun de ces procédés pour la production de céramiques lasers  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ . Ces écarts de qualités seront par ailleurs à la source de propriétés lasers largement disparates entre les échantillons, et verront les céramiques mises en forme par la voie la plus atypique, la centrifugation, obtenir les résultats les plus intéressants. Les propriétés lasers démontrées par ces dernières marquent un tournant dans le domaine des céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ , pour lesquels peu de tests lasers réussis ont jusqu'alors été reportés à l'exception de « céramiques » issues de monocristaux pressés<sup>[199]</sup>, et aucun ne présentant des résultats si proches des caractéristiques obtenues sur des monocristaux de compositions analogues. Ces dernières céramiques seront donc étudiées de manière plus approfondie et permettront d'observer, malgré des performances laser similaires, des effets de gradients thermiques a priori plus importants que ceux rencontrés dans les monocristaux à dopages comparables.

## IV.1. Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption consiste en l'étude et la mesure de variations d'intensités optiques avant ( $I_0$ ) et après passage ( $I_x$ ) dans un échantillon donné, d'épaisseur  $x$ , et à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée. L'évolution de l'intensité au sein d'un milieu, considéré homogène, peut alors être décrite par la loi de Beer-Lambert (Equation IV-1) :

$$I_x = I_0 e^{-\alpha x} = I_0 e^{-(\alpha_{\text{abs}} + \alpha_{\text{dif}})x} \quad \text{Equation IV-1}$$

Avec :

$$T = \frac{I_x}{I_0} \quad \text{Equation IV-2}$$

Où  $\alpha$  est le coefficient dit « d'absorption » en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $x$  l'épaisseur de l'échantillon en cm et  $T$  le coefficient de transmission,  $\alpha_{\text{dif}}$  et  $\alpha_{\text{abs}}$  les coefficients de diffusion et d'absorption réel respectivement.

Dans le cas présent, les échantillons sont polis optiquement préalablement à la mesure (Annexe C), pour éviter les pertes optiques entraînées par la rugosité de surface. La perte optique enregistrée lors du passage au travers du milieu peut alors être imputable à trois phénomènes : l'absorption et les pertes de Fresnel, qui sont dépendantes de la nature chimique du matériau (et de ses dopants éventuels), et les pertes intrinsèques par diffusion, inhérentes à la qualité optique du matériau. Ces trois phénomènes ne sont pas dissociés et leurs effets sont contenus dans le terme  $\alpha$  de la loi de Beer-Lambert (qui par ailleurs englobe les pertes par réflexion aux surfaces pourtant indépendantes de  $x$ ). Pour estimer les pertes résiduelles dans les céramiques transparentes, la spectroscopie d'absorption est alors une méthode de choix : le fluorure de calcium étant optiquement inactif entre 150 nm et 9  $\mu\text{m}$  ( $\alpha_{\text{abs}} = 0 \text{ cm}^{-1}$ ), les seuls phénomènes à prendre en compte dans cette gamme de longueurs d'onde restent la diffusion et les réflexions sur les faces (fig. 128).

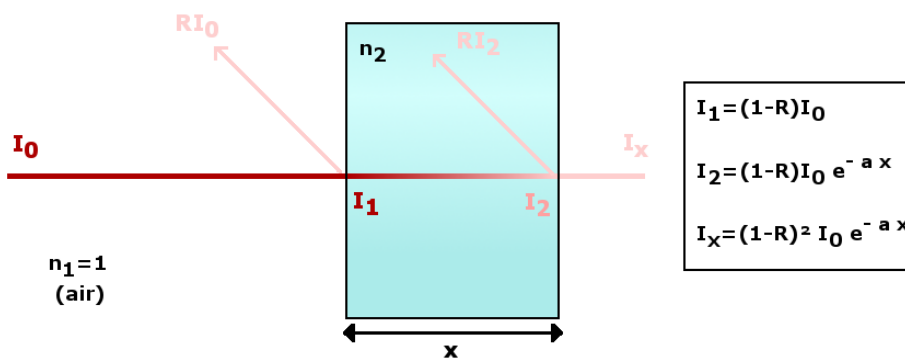


Figure 128 : Schématisation et prise en compte des pertes par réflexion sur les surfaces de l'échantillon lors de mesures de transmission en incidence normale. Les échantillons sont supposés sans rugosité car polis optiquement avant mesure

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad \text{Equation IV-3}$$

où  $n_1$  est l'indice de réfraction du milieu (air ou vide) et  $n_2$  est l'indice de réfraction du matériau.

La réflectivité  $R$  et donc les pertes par réflexion sur les faces d'entrée et de sortie, sont aisément estimables à partir de l'indice de réfraction du matériau,  $n_2$ , (l'équation IV-3 et la



figure 128 présentant le cas pour un faisceau en incidence normale). Ainsi il est possible de s'affranchir mathématiquement des pertes induites par les interfaces pour remonter aux pertes intrinsèques de l'échantillon de telle sorte que :

$$\alpha_{\text{dif}} = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{T}{(1-R)^2}\right) \quad \text{Equation IV-4}$$

Le coefficient  $\alpha_{\text{dif}}$  permet alors une comparaison de la qualité des échantillons, théoriquement indépendamment de leur dimension (à la condition que la répartition des défauts dans le volume soit homogène, ce qui est d'autant moins vérifié que la taille des défauts est élevée, ceux-ci étant d'autant plus rares qu'ils sont volumineux)

Pour estimer la qualité d'un échantillon et son potentiel pour les essais laser, il convient de choisir des longueurs d'ondes proches des longueurs d'ondes de pompe et laser attendues de l'échantillon en cavité mais toutefois suffisamment distantes de celles-ci pour que l'absorption par l'ion dopant n'interfère pas avec l'estimation de  $\alpha_{\text{dif}}$  (auquel cas  $\alpha_{\text{abs}} \neq 0$ ). Dans le cas présent, la gamme de longueur d'onde sur laquelle l'estimation du coefficient  $\alpha_{\text{dif}}$  peut-être "altérée" par l'absorption de l' $\text{Yb}^{3+}$  ou de ses clusters s'étend entre 850 et 1075 nm, à température ambiante (cf. fig. 129)<sup>[190,191,205]</sup>. Deux gammes de longueur d'onde "témoins" de la qualité de l'échantillon sont généralement prises de part et d'autre du massif d'absorption de l'ytterbium : la première dans le visible entre 400-800 nm, qui permet une estimation directe et visuelle de la qualité en première approche, mais surtout la seconde dans le proche infrarouge entre 1100-1200 nm, qui s'approche au mieux des pertes réelles aux longueurs d'ondes de pompe (~977 nm) et laser (~1050 nm) de l'ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) dans une matrice de fluorure de calcium<sup>[187-189]</sup>.

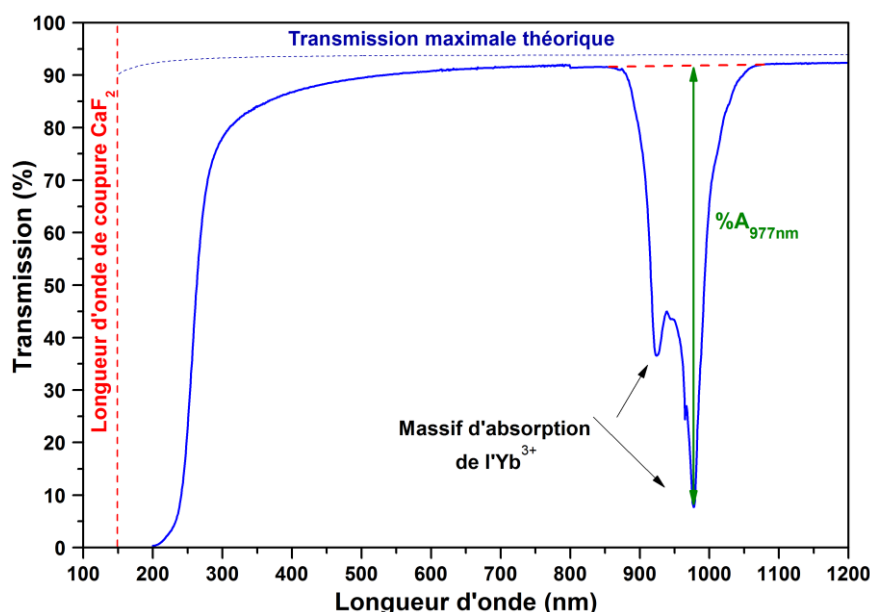


Figure 129 : Spectre de transmission illustratif des zones d'intérêt pour une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$

La figure 129 présente l'aspect des spectres de transmission typiquement observés pour des céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (ici sur une céramique dopée à 5% at. pour l'exemple). Trois zones y ressortent clairement : le proche infrarouge dont l'utilité a précédemment été discutée (estimation des pertes optiques proche-IR), un massif d'absorption dû à l'ytterbium<sup>[190,191,205]</sup> dont la largeur dépend du taux de dopage (avec un élargissement maximal lors de

l'apparition des clusters, pour des taux de substitution supérieurs à 1% at., celui-ci s'étendant alors entre 850 et 1075 nm), et la gamme des longueurs d'ondes visibles dans laquelle la décroissance de la transmission permet une évaluation de la taille des porosités résiduelles ou d'autres centres diffusants dans l'échantillon<sup>[197]</sup>.

**Remarque :**

En plus d'une fonction d'estimation des pertes, la spectroscopie d'absorption a également servi dans ce travail à la détermination des taux d'absorption des céramiques testées lors des essais laser indépendamment des phénomènes de diffusions, ce qui est utile pour estimer les puissances de pompe absorbées par les échantillons, celles-ci n'ayant pas été systématiquement mesurées en conditions laser. Pour cela une "ligne de base" de la diffusion est interpolée linéairement dans les gammes de longueurs d'onde d'absorption de l'ytterbium (entre 850 nm et 1075 nm), et l'absorption à la longueur d'onde de pompe (à 977 nm) déterminée sur la base de celle-ci (% $A_{977\text{nm}}$ , cf. fig. 129). De telle sorte que la puissance absorbée par une céramique est calculée de la manière suivante :

$$P_{\text{absorbée}} = P_{\text{incidente}} * \%A_{977\text{nm}}$$

Une extinction de la transmission est typiquement observée sur les céramiques aux alentours de 250 nm, et ce indépendamment du taux de dopage ou de la méthode de synthèse. Ce comportement diffère des profils de transmission reportés pour  $\text{CaF}_2$  pur, mais également pour des monocristaux  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ <sup>[193,194]</sup>, dont les longueurs d'ondes de coupures se situent généralement entre 130 et 150 nm selon les dimensions des échantillons. Le fluorure d'ytterbium,  $\text{YbF}_3$ , ayant une longueur d'onde de coupure qui se situe autour de 250 nm, on aurait pu envisager une modification du gap de la solution solide par dopage, toutefois les monocristaux dopés ne présentant pas l'altération de longueur d'onde de coupure observée dans le cas des céramiques cette dernière ne trouve donc manifestement pas son origine dans le dopage du matériau par l'ytterbium. En revanche, la présence de porosités résiduelles de tailles nanométriques induisant de la diffusion peut expliquer en partie l'extinction de la transmission à ces longueurs d'ondes.

L'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la longueur d'onde dans les céramiques peut en effet en partie être retrouvée grâce à la théorie de la diffusion de Mie appliquée pour des porosités de tailles nanométriques. La figure 130 présente le profil d'évolution du coefficient de diffusion  $\alpha_{\text{dif}}$  d'une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (1% at.), comparé à celui de l'efficacité de diffusion,  $Q_{\text{dif}}$  (qui est directement proportionnelle au coefficient de diffusion, cf. Equation IV-5), calculée par résolution des équations de Maxwell, à l'aide du programme MiePlot<sup>[198]</sup>, pour un milieu constitué de  $\text{CaF}_2$  contenant une distribution de porosité bimodale de modes centrés respectivement autour de 20 nm et 2,5  $\mu\text{m}$ . Le choix de ces distributions répond à deux critères : premièrement, il s'agit d'une répartition cohérente avec les défauts résiduels des céramiques observés par microscopie électronique à balayage, et ce quelle que soit leur voie de synthèse (cf. chapitre III.1.6., III.2.6. et III.3.3.). (Des défauts nanométriques sont retrouvés dans l'ensemble des céramiques, les défauts micrométriques n'ont pour leur part été observés au MEB que pour la méthode de synthèse par pressage à sec et par coulage). Dans un deuxième temps, il serait possible de relever et de remettre en cause la pertinence de l'omission des défauts macroscopiques de l'ordre de plusieurs dizaines de microns, visibles sur certains des clichés présentés dans ce travail (photographiés à l'aide d'une loupe binoculaire). Toutefois, une large répartition et un nombre important de ce type de défaut dans les céramiques sont incohérents avec une transparence macroscopique. Des

mesures de transmission « ciblées » sur ce type de défauts ont d'ailleurs pour résultat des transmissions très limitées, typiquement inférieures à 20% de transmission, sur l'ensemble de la gamme 200-1200nm. Pour permettre une transparence globale, ces défauts larges doivent donc être statistiquement assez « dilués », ce qui permet de les considérer comme des défauts ponctuels, participant peu à la diffusion globale.

On notera néanmoins que ceci est d'autant moins vrai que l'échantillon considéré est épais, la probabilité de rencontre avec un défaut large sur le trajet optique étant plus grande sur une épaisseur plus importante. Ce fait se vérifie d'ailleurs lors de la comparaison des coefficients de diffusion de céramiques plus ou moins épaisses, les premières présentant généralement des coefficients de diffusion,  $\alpha_{dif}$ , plus élevés que les secondes à procédé de frittage et dopage comparable.

$$\alpha_{dif} = \rho_d A Q_{dif} \quad \text{Equation IV-5}$$

où  $\rho_d$  est l'abondance volumique en défauts en  $\text{cm}^{-3}$  et A la section géométrique couverte par les défauts en  $\text{cm}^2$ .

Lorsque la diffusion est induite par des défauts multimodaux, l'efficacité de diffusion  $Q_{dif \text{ bimod}}$  est alors déterminée par combinaison linéaire des efficacités de diffusion  $Q_{dif}$  obtenues pour chacun des défauts considérés, avec une pondération correspondant à la concentration relative du défaut associé, soit dans le cas présent :

$$Q_{dif \text{ bimod}} = x Q_{dif \text{ 20nm}} + y Q_{dif \text{ 2,5}\mu\text{m}} \quad \text{Equation IV-6}$$

Le profil de diffusion simulé se corrèle bien au profil expérimental entre le proche infrarouge et le visible (massif d'absorption de  $\text{Yb}^{3+}$  excepté), puis manifeste à l'image des céramiques une rapide augmentation dans l'UV, qui a pour origine la contribution des porosités nanométriques à la diffusion. En raison de leur éloignement en dimension par rapport aux longueurs d'ondes concernées, les porosités micrométriques affectent elles toute la gamme 200 - 1200 nm de manière pratiquement constante et contribuent donc au rehaussement de l'ensemble des coefficients de diffusion de la gamme (fond de diffusion). Les pores micrométriques seront donc les contributeurs majoritaires aux phénomènes de diffusion dans le visible et le proche infrarouge, et ce en dépit d'une faible concentration relative par rapport aux défauts nanométriques, dont la contribution ne devient significative qu'autour de 400 nm. Pour preuve, les efficacités de diffusion de porosités de 20 nm et 2,5  $\mu\text{m}$  sont respectivement de plus de 5 ordres de grandeur d'écart à 1200 nm, de 3 à 500 nm, et de 2 à 200 nm (cf. fig. 130b et c).

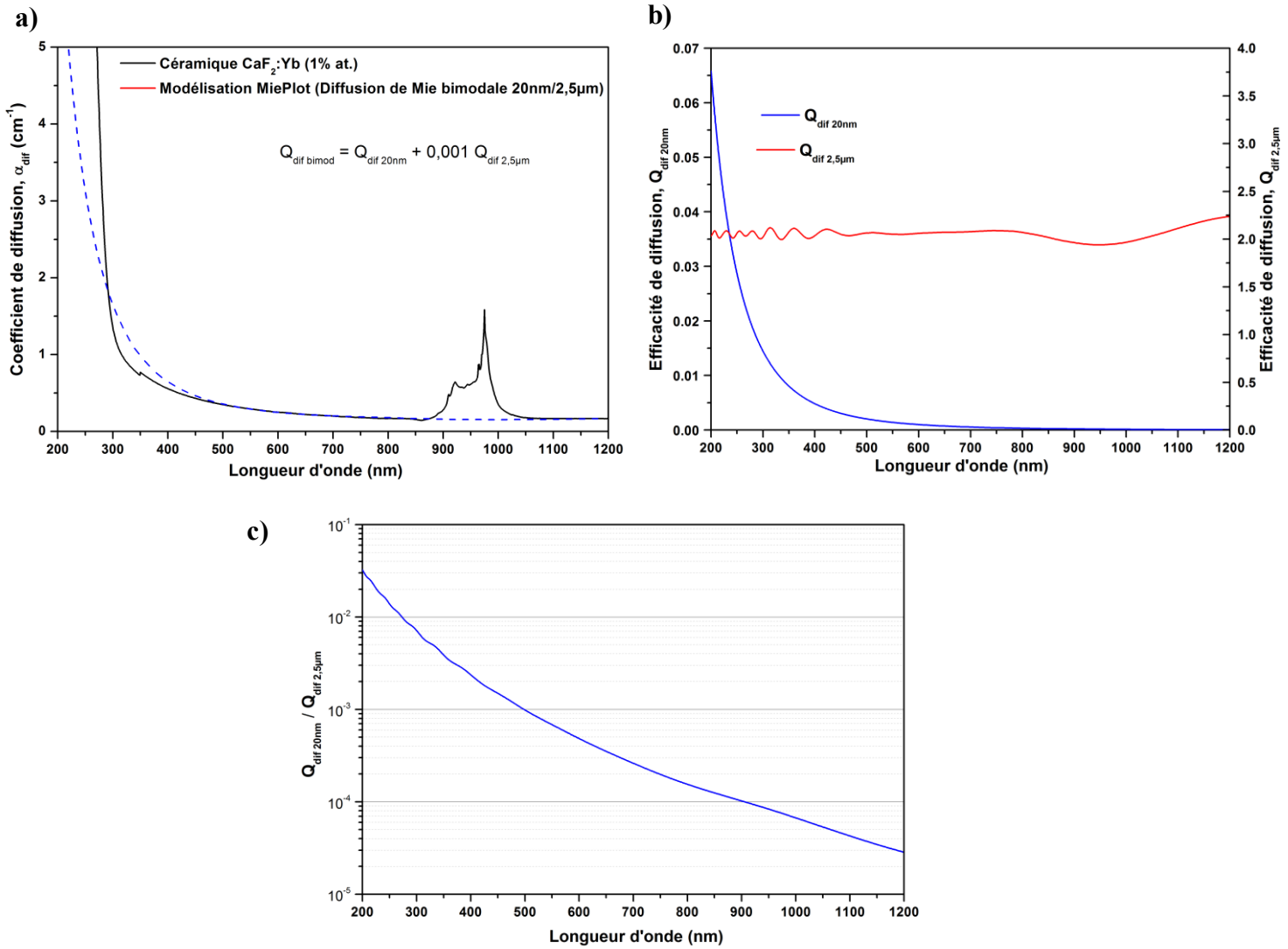


Figure 130 : a) Coefficient de diffusion expérimental d'une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (1% at.) mise en forme par pressage de poudres sèches puis frittée, comparée à l'efficacité de diffusion  $Q_{\text{dif}}$  calculée par la théorie de Mie pour une matrice  $\text{CaF}_2$  contenant des distributions de pores sphériques autour de 20nm (étalée selon une loi log-normale avec un écart type de 3nm), et autour de 2,5μm (étalée selon une loi log-normale avec un écart type de 0,375μm), avec une concentration relative respective de  $x=1$  et  $y=1.10^{-3}$ , b) contribution des distributions isolées, c) Rapport des efficacités de diffusion  $Q_{\text{dif 20nm}}/Q_{\text{dif 2,5μm}}$  en fonction de la longueur d'onde. (Les indices de réfraction utilisés pour la simulation sont ceux de  $\text{CaF}_2$  pur dans chaque cas)

Dans les gammes de longueurs d'ondes d'intérêt pour l'ytterbium, entre 980 et 1075 nm, et pour les céramiques, on peut donc raisonnablement approximer que seuls les défauts micrométriques impactent la qualité optique (pour obtenir une intensité diffusée équivalente à celle induite par un défaut de 2,5 μm il faudrait qu'un faisceau de longueur d'onde  $\lambda=980$  nm traverse environ  $7,5.10^5$  porosités de 20 nm).

**Remarque :**

Pour la plupart des échantillons, la présence seule de porosités nanométriques (10-50nm) ne suffit toutefois pas à expliquer la chute très abrupte de la transmission dans l'UV autour de 250 nm. Des sources de diffusions ou d'absorption autres pourraient donc jouer un rôle dans ces gammes de longueurs d'ondes. En particulier, la présence potentielle d'impuretés absorbantes dans l'UV (qui expliqueraient les épaulements fréquemment observés dans la décroissance de la transmission, cf. fig. 131), ou encore d'une possible absorption liée à une transition de bande de la phase oxydée présente aux joints de grains sont envisageables. Cette deuxième hypothèse est toutefois moins probable, certains échantillons ayant tendance à ne pas présenter une extinction progressive avec la diminution de la longueur d'onde, mais plutôt un minimum de transmission, généralement autour de 225 nm, puis une remontée de cette dernière en deçà de ces longueurs d'ondes.

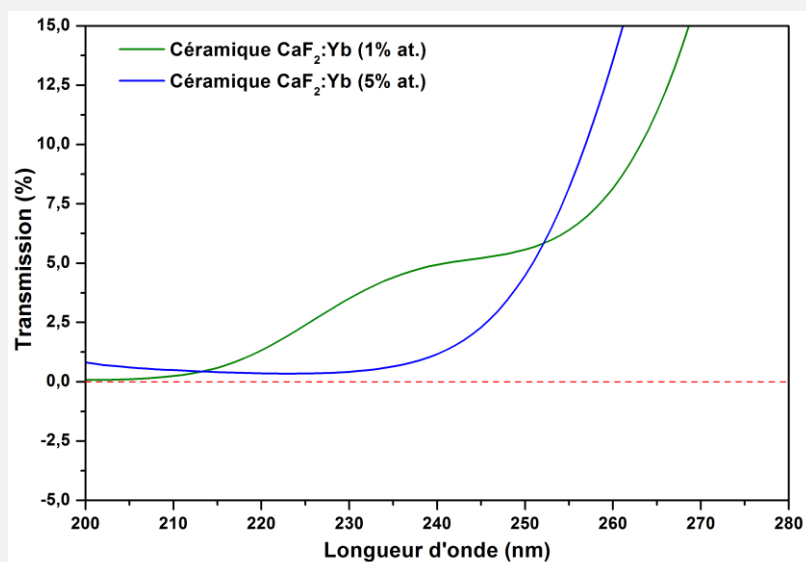


Figure 131 : Spectre de transmission de quelques céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  dans la gamme UV, illustrant les différents comportements manifestés par les échantillons

#### IV.1.1. Céramiques mises en forme par pressage isostatique à sec

##### IV.1.1.1. Homogénéité des céramiques $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ en fonction du taux de dopage

En premier lieu, la spectroscopie d'absorption a été utilisée en vue de la caractérisation, par des mesures de dispersion de la transmission au sein d'un même échantillon, de l'homogénéité de céramiques produites par la méthode de mise en forme par voie sèche. De multiples spectres de transmissions ont donc été enregistrés sur une seule et même céramique (3 zones de mesures distinctes sur chaque échantillon). Ce protocole de mesure a été appliqué sur plusieurs échantillons à divers taux de dopages, dans l'idée d'observer de potentielles inhomogénéités locales de la qualité optique au sein d'une seule et même céramique d'une part, mais également de détecter une éventuelle évolution de l'ampleur de l'homogénéité de la qualité optique en fonction du taux de dopage. La zone analysée lors de chaque mesure est un cylindre de diamètre 1mm, s'étendant sur l'ensemble de l'épaisseur de l'échantillon



(invariable d'une zone à l'autre, l'échantillon étant rendu plano-parallèle lors de l'étape de polissage préalable aux mesures)

Les figures 132 à 134 présentent les profils des spectres de transmissions enregistrés pour chacune des zones de mesure de trois céramiques à dopages variables (1, 2 et 5% at.). La dispersion entre les mesures est mesurée pour chaque céramique au travers du calcul de l'écart-type relatif des mesures.

**Remarque :**

Un spectre de transmission "moyen" est également enregistré pour chaque céramique par mesure de la transmission de l'échantillon dans sa quasi-globalité, en se servant de porte-échantillons à fentes larges (5 mm de diamètre) permettant de moyenner les zones de bonne et moins bonne qualité optique sur l'ensemble de l'échantillon. Par la suite, le terme coefficient de diffusion moyen correspondra donc aux coefficients calculés à partir de l'équation IV-4, sur ce type de "mesures globales" des échantillons

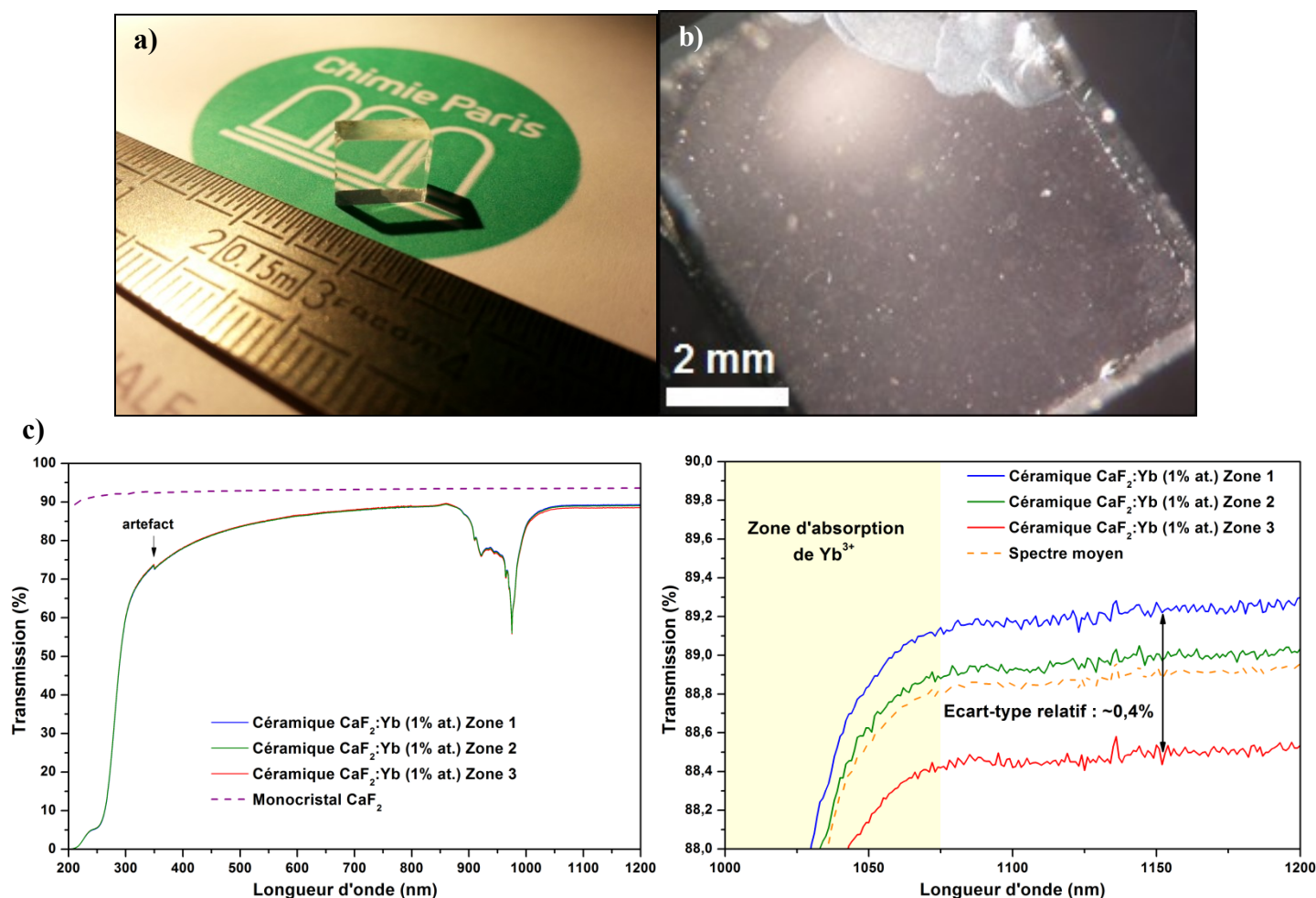


Figure 132 : a) Aspect visuel macroscopique, après découpe et polissage, d'une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (1% at.) (Épaisseur : 3,26mm) produite par une voie de mise en forme à sec puis frittée à 600 °C b) et en vue rapprochée, à l'aide d'une loupe binoculaire, avec un éclairage direct. c) Variations du spectre de transmission selon la zone d'analyse. (Le rebord endommagé au polissage, visible sur la photographie, est évité lors des mesures, y compris du spectre moyen)

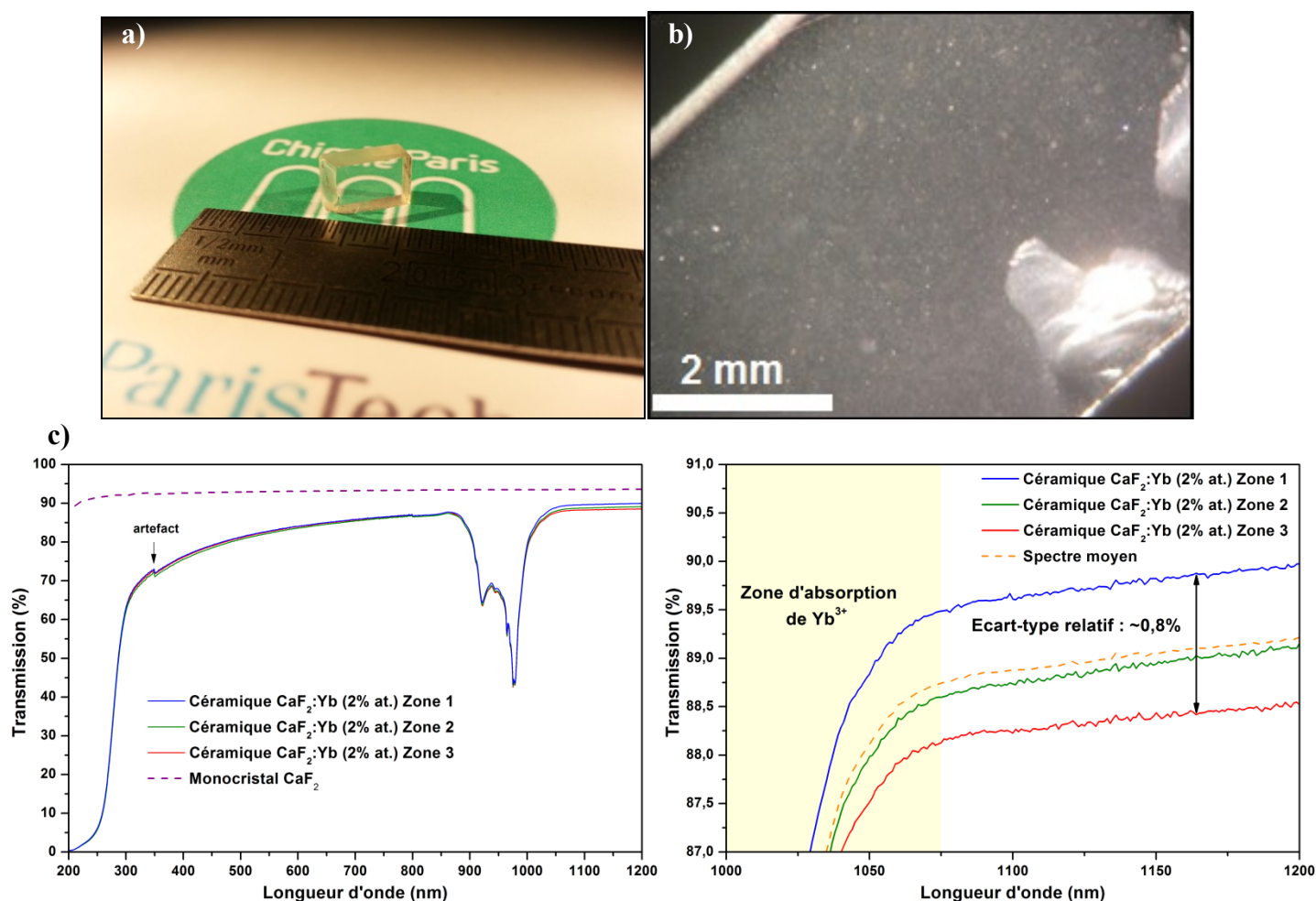


Figure 133 : a) Aspect visuel macroscopique, après découpe et polissage, d'une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (2% at.) (Épaisseur : 3,23 mm) produite par une voie de mise en forme à sec puis frittée à 600 °C b) et en vue rapprochée, à l'aide d'une loupe binoculaire, avec un éclairage direct. c) Variations du spectre de transmission selon la zone d'analyse. (Les bords endommagés au polissage, visibles sur la photographie, sont évités lors des mesures, y compris du spectre moyen)

L'homogénéité dans le proche infrarouge de céramiques dopées à 1% at. est relativement bonne (aux dimensions analysées tout au moins), avec des écarts-types relatifs proches de ceux trouvés pour des mesures analogues sur un monocristal  $\text{CaF}_2$  (~0,3%). En revanche, on constate que celle-ci tend à se dégrader rapidement pour des échantillons à des taux de substitution supérieurs, pour un procédé de frittage équivalent. L'écart est particulièrement flagrant entre des céramiques dopées à 1% at. et 2% at., avec une augmentation nette de la dispersion sur les mesures, qui se maintient aux taux de dopages supérieurs, atteignant jusqu'à 4% d'écart-type relatif pour une céramique dopée à 20% at. en  $\text{Yb}^{3+}$ . Cette dernière étant de très mauvaise qualité et de tels taux de substitution n'étant pas viables pour des tests laser ultérieurs, en raison de la forte localisation de l'absorption et donc de l'échauffement, les résultats sur cette céramique ne sont donnés que de manière informative.

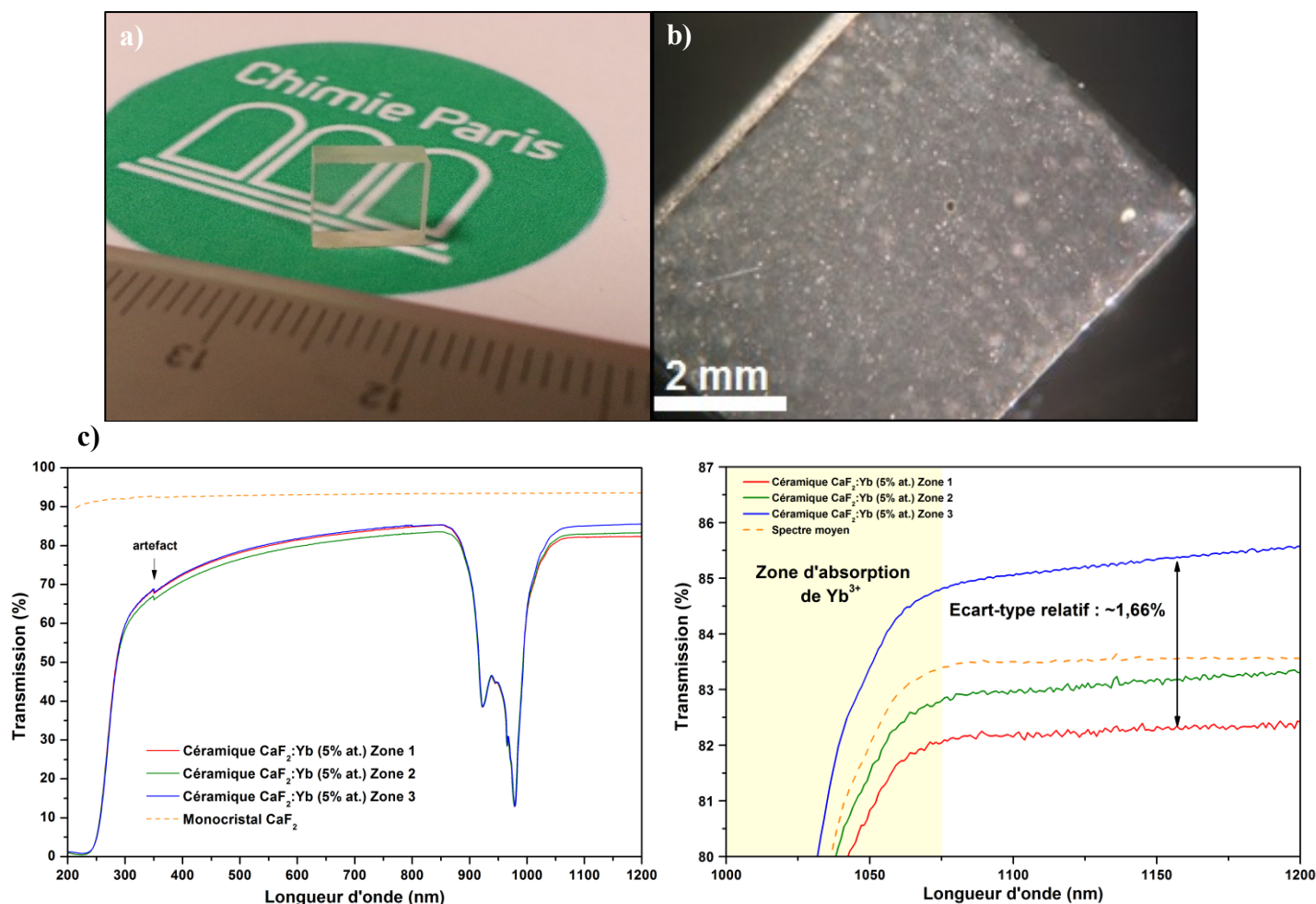


Figure 134 : a) Aspect visuel macroscopique, après découpe et polissage, d'une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (5% at.) (Épaisseur : 2,94 mm) produite par une voie de mise en forme à sec puis frittée à 600 °C b) et en vue rapprochée, à l'aide d'une loupe binoculaire, avec un éclairage direct. c) Variations du spectre de transmission selon la zone d'analyse.

#### IV.1.1.2. Evolution de la qualité optique en fonction du taux de dopage

S'il est toujours préférable de disposer d'échantillons les plus homogènes possibles, en particulier pour des applications laser, où des variations de qualité optique dans l'échantillon, même faibles, peuvent entraîner des disparités de propriétés lasers importantes selon la zone testée, les mesures de dispersions ne permettent en revanche pas de conclure sur la qualité moyenne des échantillons.

En effet, si les céramiques dopées à hauteur de 1% at. apparaissent les plus homogènes, la qualité globale de céramiques dopées entre 1% at. et 2% at. s'avère elle relativement comparable dans la gamme du proche infrarouge, comme le révèle la comparaison des coefficients de diffusions moyens de ces dernières en figure 135. Une différence entre des céramiques à ces deux taux de dopage apparaît en revanche dans la gamme des longueurs d'ondes visibles, où le coefficient de diffusion des céramiques dopées à 2% at. reste plus élevé que celui de céramiques dopées à 1% at. trahissant une différence de la distribution de taille des défauts résiduels entre les deux taux de dopage.

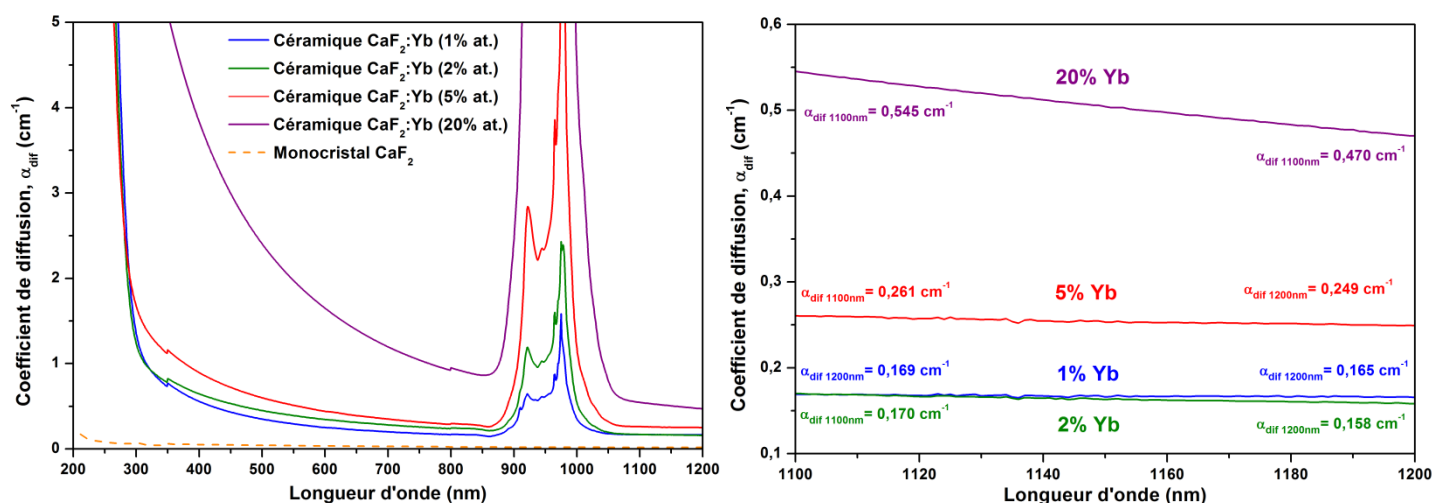


Figure 135 : Coefficients de diffusions mesurés sur des céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  en fonction de leur taux de dopage (Référence prise sur le meilleur échantillon produit par la méthode de synthèse à sec pour chaque taux de dopage, et par mesures de transmission sur des zones larges : fentes de 5mm) (Chaque courbe est issue d'une moyenne sur trois mesures en trois points distincts des céramiques)

Le profil de céramiques dopées au-delà de 2% at. évolue en revanche plus distinctement : contre toute attente, ces dernières présentent systématiquement des qualités en deçà de celles de céramiques plus faiblement dopées, avec une dégradation de la qualité optique qui se poursuit à mesure de l'augmentation du taux de dopage (à 1100 nm :  $\alpha_{\text{dif moyen}} = 0,261\text{cm}^{-1}$  pour une céramique dopée à 5% at. contre  $\alpha_{\text{dif}} = 0,545\text{ cm}^{-1}$  pour une céramique dopée à 20% at.)

Cette évolution peut paraître étonnante compte tenu des observations faites sur les poudres de base : les nanoparticules dont sont issues les céramiques dopées à 5% at. étant de plus faible taille que celle dont sont issues les céramiques à 1 ou 2% at. on aurait pu attendre une évolution contraire, du fait d'une force motrice de frittage supérieure. Néanmoins les processus de densification dans  $\text{CaF}_2$  dopé par des terres rares trivalentes étant en partie pilotés par la diffusion des paires  $\text{Yb}^{3+}/\text{F}^-$  interstitiels<sup>[195]</sup>, induites par la compensation de charge, il est logique que des poudres à dopages distincts puissent mener à des comportements, voire des cinétiques de frittage différentes (chapitre III.1.2.), expliquant ainsi des variations de densités dans les céramiques finales, faibles, mais toutefois essentielles pour les propriétés optiques<sup>[196]</sup>.

Taux de dopage	Coefficients de diffusion ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$\alpha_{\text{dif}} 500\text{nm}$	$\alpha_{\text{dif}} 800\text{nm}$	$\alpha_{\text{dif}} 1100\text{nm}$
1	0,350	0,173	<b>0,158</b>
2	0,441	0,242	<b>0,144</b>
5	0,577	0,279	<b>0,211</b>
20	2,561	0,856	<b>0,456</b>

Tableau 17 : Récapitulatif des coefficients de diffusion optimaux (zone de meilleure qualité dans chaque céramique) en fonction de leur taux de dopage pour des céramiques produites par pressage isostatique de poudres  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ , frittées à 600 °C, 1h, puis post-traitées par pressage à chaud à 900°C



## IV.1.1.3. Reproductibilité à dopage constant

Le procédé de mise en forme et de frittage à partir de poudres sèches étant relativement élaboré et comprenant de nombreuses étapes, il est expérimentalement le plus complexe à maîtriser et donc le plus exposé aux problèmes de reproductibilité (et aux pollutions intermédiaires, qui ne sont pas toujours décelables avant la fin du procédé). Ainsi des écarts de qualité optique significatifs ont également pu être observés au sein de céramiques à dopages identiques. La figure 136 présente le profil du coefficient de diffusion de deux céramiques issues de poudres dopées à 5% at. en  $\text{Yb}^{3+}$ , et ayant été produites suivant un protocole de frittage comparable.

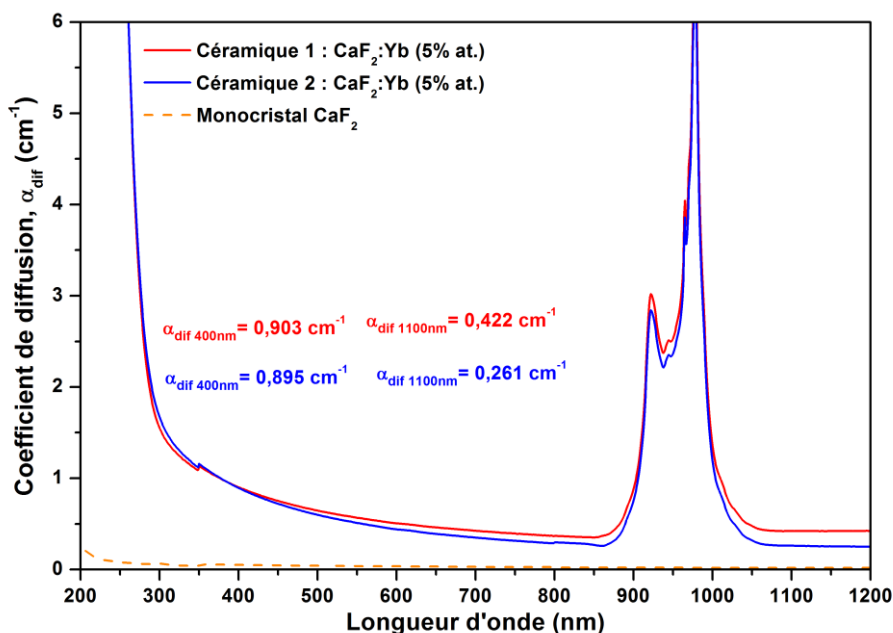


Figure 136 : Coefficients de diffusions mesurés sur deux céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (5%at.) issues du même procédé de synthèse

Les deux échantillons affichent une nette différence de qualité optique dans l'infrarouge comme dans le visible, avec un coefficient de diffusion à 1100 nm de  $0,26 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,42 \text{ cm}^{-1}$  respectivement, puis tendent à se rapprocher dans le visible et l'UV où le régime de diffusion est piloté par les défauts nanométriques.

Les deux échantillons étant issus d'un même lot de synthèse de poudre, ayant subi le même recuit, et ayant été frittés dans les mêmes conditions et dans les mêmes fours, ces écarts tendent à pointer la responsabilité de l'étape de broyage des poudres et à montrer la difficulté à reproduire à l'identique les conditions et résultats du broyage manuel préalable à la compaction isostatique au cours duquel les agrégats formés lors du séchage sont censés être détruits. Une variation de la qualité du broyage entraînant une proportion variable d'agrégats, il est alors logique que celui-ci conditionne la quantité de défauts micrométriques présents dans la céramique frittée.

Ces derniers étant les responsables prédominants de la diffusion dans l'infrarouge, la variation de la quantité d'agrégats présents dans les poudres broyées entraîne alors celle de la qualité optique des céramiques, expliquant les difficultés de reproductibilité rencontrées.



**Remarque :**

L'exemple choisi ici est le cas de « non reproductibilité » le plus flagrant obtenu au cours de cette thèse, dans le but d'illustrer l'incertitude apportée par l'étape de broyage. Les écarts constatés pour les valeurs des coefficients de diffusion sont en moyenne plus réduits à 1200 nm, de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ , ce qui reste toutefois relativement élevé pour une céramique optique qui a vocation à être utilisée en tant qu'amplificateur laser.

**IV.1.2. Céramiques mises en forme par voie humide****IV.1.2.1. Cas des céramiques mises en forme par coulage**

La maîtrise de la production de céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (sans fractures) par coulage étant relativement récente, seuls des échantillons dopés à hauteur de 5% at. ont à l'heure actuelle été produits, ceux-ci présentant l'avantage d'absorptions importantes à 977 nm sur des dimensions relativement réduites (>60% sur 3mm, cf. IV.1.1.1.).

Deux procédés différents ont été décrits pour le coulage de dispersions, au chapitre III, l'une se basant sur des poudres sèches redispersées et l'autre sur des poudres laissées à l'état humide à l'issue de la synthèse. La première menait à des céramiques translucides, dont un profil de transmission typique est présenté en figure 137. Leur transparence étant relativement limitée ( $\alpha_{\text{dif}} = 7,61 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 1100nm), et surtout moins intéressante que celle de céramiques issues du second procédé (fig. 137), nous ne développerons pas l'étude de celles-ci.

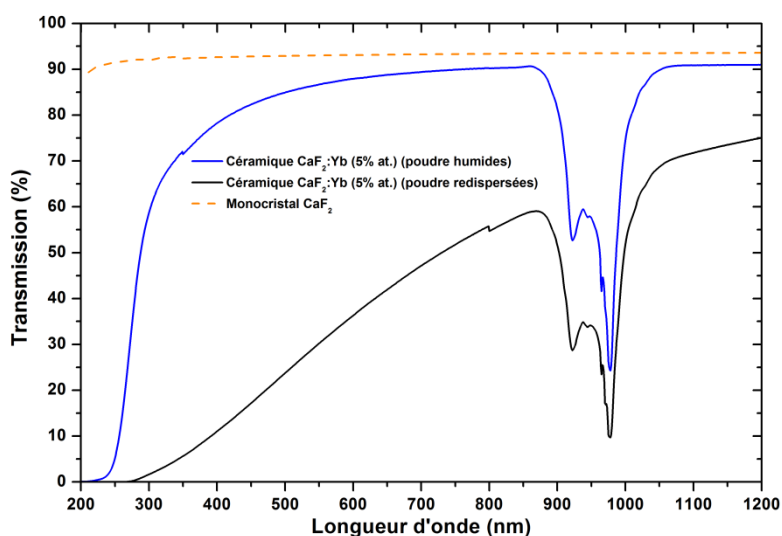


Figure 137 : Profil de transmission d'une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (5% at.) (épaisseur : 3,53 mm) mise en forme par coulage dans un moule en gypse d'une dispersion préparée à base de poudres sèches ( $\alpha_p=22\%$ ), comparé à celui d'une céramique de même composition issue du coulage d'une dispersion préparée à partir de poudres humides ( $\alpha_p=22\%$ ), sur un support poreux en  $\text{CaF}_2$

Seules des céramiques dopées à 5% at. ayant été produites jusqu'à ce jour, la caractérisation optique des céramiques mises en forme par coulage s'est limitée à l'estimation de leurs coefficients de diffusion, de leur homogénéité et de la reproductibilité du procédé, sans comparaison de qualité en fonction du taux de dopage.

Paradoxalement, malgré le peu de contrôle autorisé par la méthode de mise en forme (en son état actuel) sur les rapports de volumes  $\alpha_p$  des dispersions coulées, la reproductibilité du procédé est comparable à celle obtenue par la méthode de mise en forme à sec, voire légèrement supérieure. Le coefficient de diffusion de céramiques traitées à 630 °C, pendant 2h, varie dans des limites de  $5.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  à 1200 nm d'un échantillon à l'autre (fig. 138). En moyenne le coefficient de diffusion à 1100 nm de ce type de céramiques se situe à  $0,174 \text{ cm}^{-1}$  (contre  $0,211 \text{ cm}^{-1}$  pour les meilleurs échantillons dopés à 5% en pressage à sec)

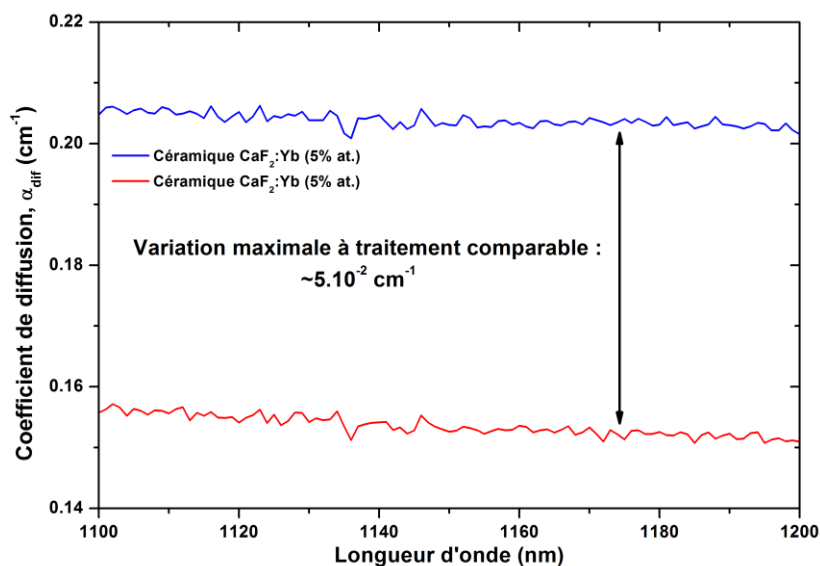


Figure 138 : Variation maximale du coefficient de diffusion dans l'infrarouge constaté entre deux céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (5%at.) issues d'une mise en forme par coulage, et frittées à 630 °C, pendant 2h

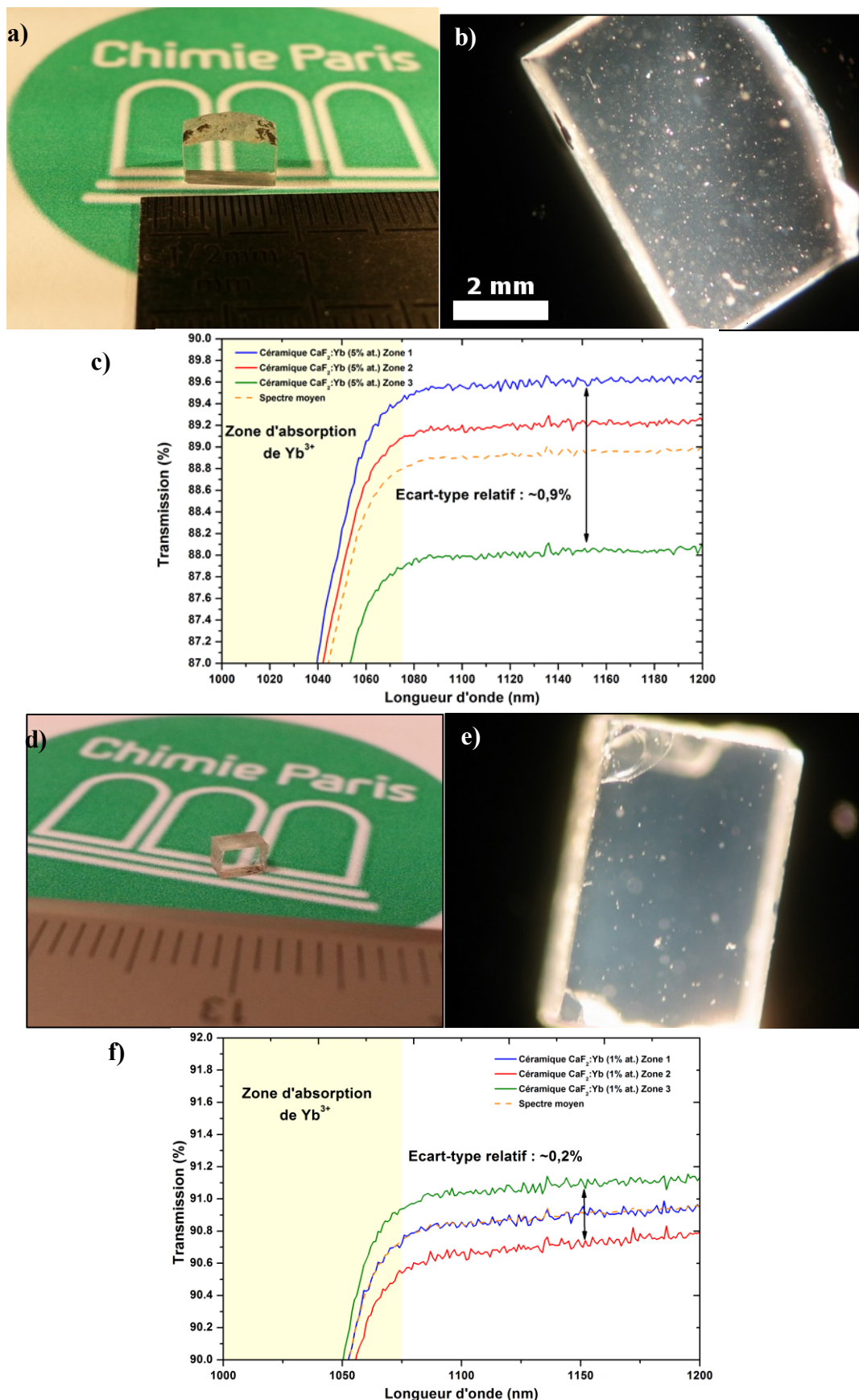


Figure 139 : Illustration des écarts d'homogénéité au sein d'un même échantillon pour deux céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (5%at.) issues d'une mise en forme par coulage, et frittées à 630 °C, durant 2h. a) Aspect macroscopique d'une céramique d'une épaisseur de 2,60 mm, b) en vue rapprochée, c) Variations du spectre de transmission selon la

zone d'analyse sur la céramique. d) Aspect macroscopique d'une céramique d'une épaisseur de 2,10 mm, e) en vue rapprochée, f) Variations du spectre de transmission selon la zone d'analyse sur la céramique

**Remarque :**

Les céramiques étant ici de taille insuffisante pour effectuer des mesures globales avec les portes échantillons à fente large (5mm), le spectre moyen est une moyenne sur 4 mesures de transmission.

L'homogénéité au sein d'un même échantillon est globalement légèrement meilleure que celle de céramiques dopées à 5% obtenues par pressage à sec, avec un écart-type relatif moyen entre les mesures de transmission au sein d'une même céramique d'en moyenne 0,5%, mais avec toutefois de grosses disparités d'une céramique sur l'autre (allant de 0,2% à 0,9%) (fig. 139).

La température de traitement, qui a varié entre 600 °C et 650 °C (cf. III.2.8.), n'a pas permis de déceler de réelle tendance quant à l'évolution de la qualité optique en fonction des conditions de frittage (fig. 140).

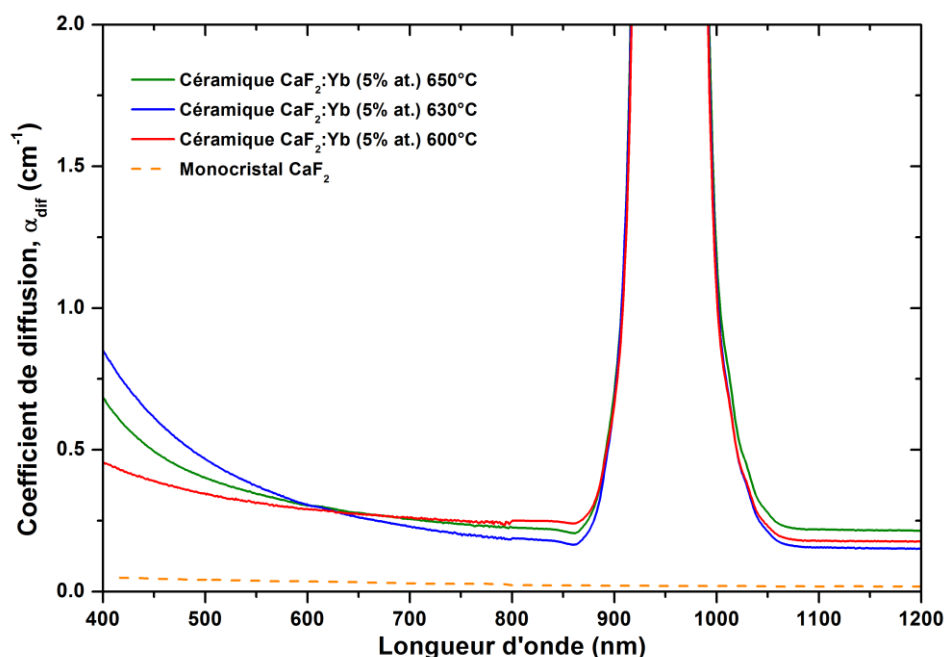


Figure 140 : Coefficients de diffusion de céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (5%at.) issues d'une mise en forme par coulage, selon la température de frittage

#### IV.1.2.2. Cas des céramiques mises en forme par centrifugation

Les céramiques mises en forme par centrifugation s'avèrent finalement les plus intéressantes du point de vue des propriétés optiques. Ces dernières comportant peu de défauts micrométriques résiduels, leur transmission dans le proche infrarouge approche la transmission maximale théorique du matériau (fig. 141).

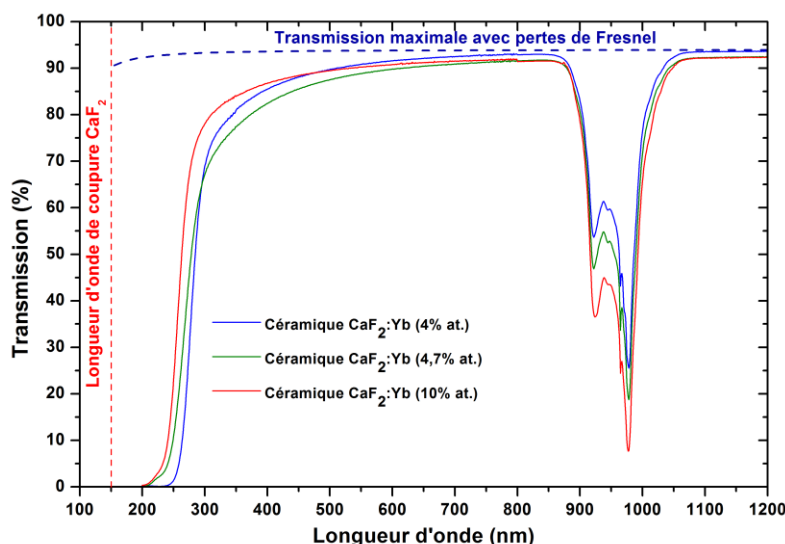


Figure 141 : Spectres de transmission de quelques céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  mises en forme par centrifugation puis frittées à 600 °C

Cette méthode de synthèse permet typiquement d'obtenir à des céramiques présentant des niveaux de pertes d'ordre comparable à ceux des monocristaux, soit nettement inférieurs à  $10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Les coefficients de diffusions correspondants aux courbes de transmission de la figure 141 sont reportés en figure 142.

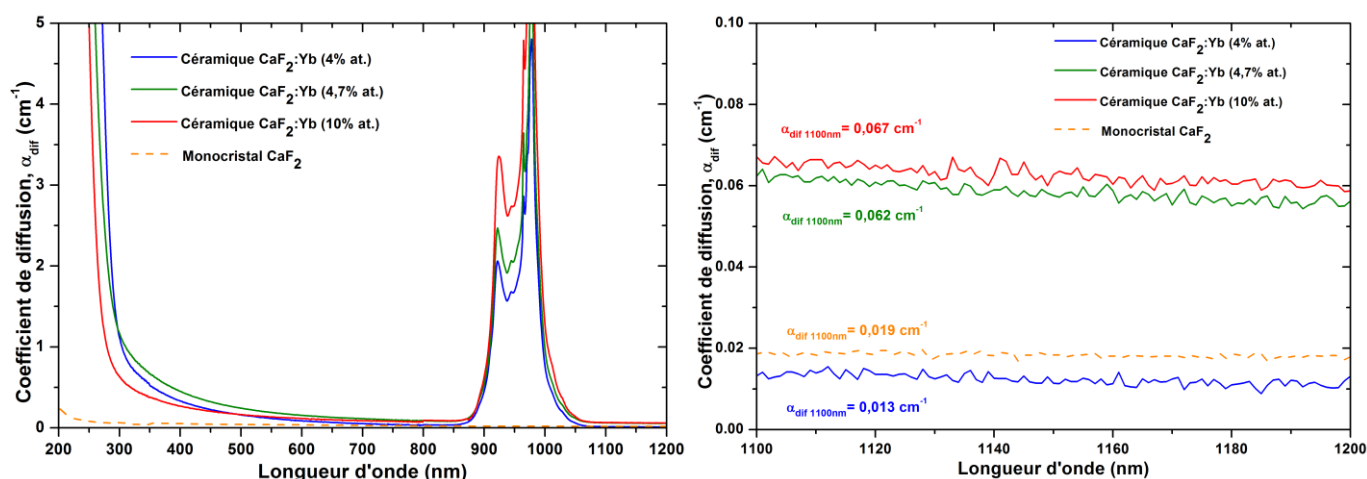


Figure 142 : Coefficients de diffusion de céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  mises en forme par centrifugation puis frittées à 600 °C, et comparées à un monocristal  $\text{CaF}_2$  non dopé

Les variations de qualités observées dans les échantillons ont ici une origine mieux identifiée que pour les deux méthodes de synthèse précédente : le corps à cru étant formé au moyen d'une sédimentation forcée par centrifugation, qui est une méthode séparative en taille de particule, et compte tenu de la présence d'agréats et de la distribution de taille de particules dans les poudres  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  synthétisées par coprécipitation, la taille des particules dans le cru est soumise à un gradient. Le "choix" de la strate sélectionnée pour le frittage conditionne donc en partie la qualité de la céramique finale. Plus la zone choisie est profonde dans le cru initial, plus la qualité de la céramique résultante diminue, la proportion d'agréats et de particules volumineuses, qui sédimentent le plus rapidement, augmentant. Le problème de reproductibilité réside donc ici essentiellement dans la difficulté à utiliser systématiquement la même "strate" d'un cru sur l'autre, les fractures y apparaissant de



manière purement aléatoire et la zone de découpe de l'échantillon étant contrainte par ces dernières.

Cette méthode apparaît donc largement avantageuse en comparaison des deux précédentes, puisque, si elle nécessite une sélection des zones conservées après frittage qui limite les dimensions des céramiques obtenues, leur qualité optique reste elle très nettement supérieure à celle obtenue par une quelconque autre voie de synthèse. La comparaison des pertes de céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  obtenues par divers procédés reportés dans la littérature (monocristaux pressés<sup>[199-201]</sup>, ou encore poudres sèches frittées par pressage isostatique à chaud<sup>[202,203]</sup>), avec celles obtenues grâce à ce procédé de synthèse place d'ailleurs ce dernier comme le plus efficace reporté à ce jour, et le moins contraignant en termes de conditions de frittage.

#### IV.1.3. Récapitulatif et comparaison des propriétés optiques de céramiques $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ selon leur mode de production

La figure 143 établit une comparaison des coefficients de diffusions de céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  dopées autour de 5% at., et obtenues grâce à chacun des trois procédés de synthèses retenus. Si des différences de qualité entre ces dernières sont difficilement discernables en terme de densité, ou même de transparence macroscopique, celles-ci sont en revanche très clairement visibles par des mesures optiques précises. Les céramiques produites à partir de poudres séchées puis compactées s'avèrent ici les moins homogènes et présentent les qualités optiques les plus limitées. Ces pertes élevées ont pour origine les caractéristiques des poudres de départ, qui contiennent une part importante d'agrégats (qu'ils proviennent de la synthèse elle-même :  $\sim 1\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ , ou de l'imperfection de l'étape de broyage :  $\sim 20\text{-}50\mu\text{m}$ ). Ces derniers, qui restent comme nous avons pu le constater au chapitre III.1.4. peu affectés par l'étape de frittage et se traduisent par des défauts micrométriques dans les céramiques finalisées, imperfections les plus handicapantes et diffusantes pour des longueurs du visible et du proche infrarouge.

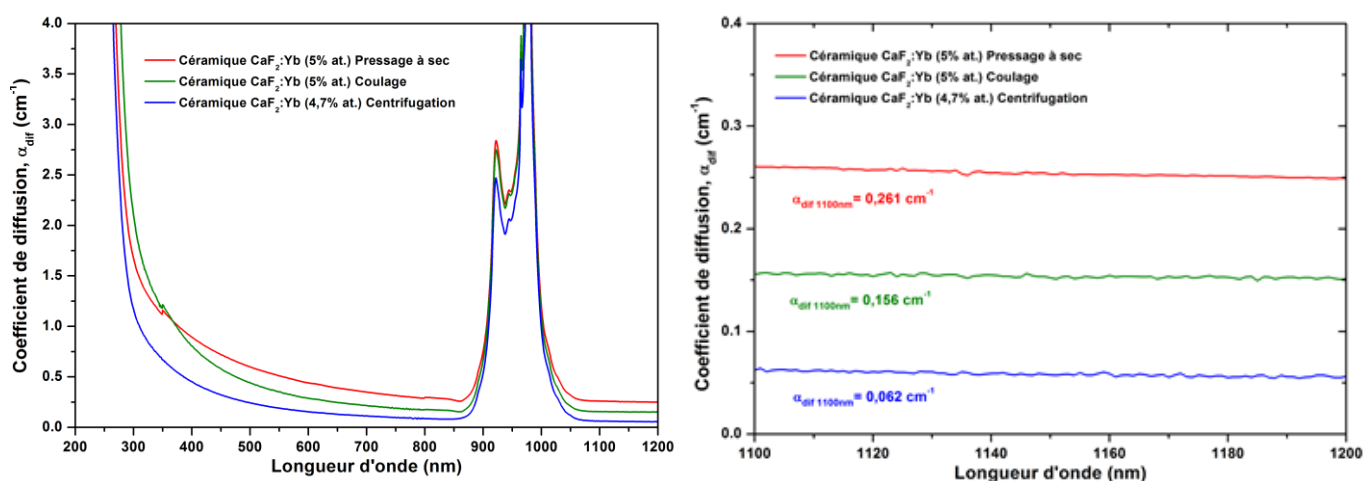


Figure 143 : Coefficients de diffusion de céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (5%at.) en fonction de la méthode de synthèse utilisée

La transition vers l'usage de poudres sans passage par l'état sec, telles qu'elles sont utilisées dans le procédé de coulage de dispersions permet une légère amélioration de la qualité finale des céramiques (à dopage comparable), en s'affranchissant principalement des défauts les plus volumineux présents dans les poudres sèches, c'est-à-dire les agrégats de plusieurs dizaines de microns issus du broyage. L'usage des poudres en milieu humide ne

permet pas en revanche de se débarrasser des agrégats provenant de la synthèse elle-même ou bien de pollutions extérieures (poussières introduites lors de la redispersion) ce qui engendre les pertes résiduelles observées.

Enfin la mise en forme par centrifugation apparait comme la plus optimisée. Etant une méthode séparative par excellence, elle permet de ségréger aussi bien les agrégats micrométriques que ceux de tailles supérieures dans les strates inférieures du corps à cru, aisément éliminables avant ou même après le frittage. Ainsi les parties supérieures des céramiques obtenues sont exemptes de défauts micrométriques et approchent des qualités optiques parfaites, avec pour seul inconvénient une légère variabilité de la qualité selon la position dans le cru de base, inhérente à la distribution de taille des particules synthétisées (restant peu impactant sur de petites pièces).

Coefficients de diffusion optimal ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pressage isostatique	Coulage	Centrifugation
	2% at.	5% at.	4% at.
$\alpha_{\text{dif}} 1100\text{nm}$	0,144	0,156	0,013
$\alpha_{\text{dif}} 800\text{nm}$	0,242	0,196	0,037
$\alpha_{\text{dif}} 500\text{nm}$	0,441	0,328	0,157

Tableau 17 : Coefficients de diffusion optimaux de céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  mises en forme par les trois méthodes de synthèse (tout taux de substitution confondus).

## IV.2. Essais en cavité laser

Les caractéristiques optiques des céramiques étant à présent connues, les meilleurs échantillons issus de chaque procédé de synthèse ont été soumis à des tests en cavité laser. Compte tenu des propriétés optiques qui viennent d'être discutées, les céramiques issues d'une mise en forme par centrifugation feront l'objet principal de notre attention dans cette partie. Les tests laser sont réalisés au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique avec le concours de F. Druon.

### IV.2.1. Paramètres et schéma de fonctionnement de la cavité

Les applications de céramiques dopées par l'ytterbium visant clairement les domaines hautes puissances à pompage diode, solution plus économique et efficace que les actuelles lampes flash, c'est la configuration d'un pompage par une diode laser qui a ici été retenue. La source utilisée lors des tests laser est une diode fibrée, d'un diamètre de cœur de  $50\text{ }\mu\text{m}$  avec une ouverture numérique de 0,22 et capable de délivrer une puissance de sortie allant jusqu'à 7,5W. La plage de longueur d'onde émise par la diode, modulable par variation de la température de travail, est centrée sur un maximum d'émission à 977 nm, longueur d'onde d'absorption maximale des clusters d' $\text{Yb}^{3+}$  dans  $\text{CaF}_2$ .

Les tests sont menés à température ambiante, sur des échantillons sans traitements antireflet et fixés sur un support maintenu à température ambiante par effet Peltier lors des opérations laser. La cavité optique, schématisée en figure 144c, se compose d'un doublet de lentilles, focalisant le faisceau de pompe sur l'échantillon, d'un miroir dichroïque plan

( $R_{\text{max}} \sim 1064 \text{ nm}$ ,  $T_{\text{max}} \sim 980 \text{ nm}$ ) accolé à l'échantillon pour limiter les pertes par réflexion en face d'entrée, d'un miroir concave de rayon de courbure de 100 mm ( $R_{\text{max}} \sim 1064 \text{ nm}$ ,  $T_{\text{max}} \sim 980 \text{ nm}$ , la pompe n'étant pas recyclée), et d'un coupleur optique (O.C.) dont la valeur du coefficient de transmission à 1064 nm varie entre 0,5 et 30% selon les tests. La perte de puissance de pompe par réflexion sur les optiques en entrée de cavité s'élève à environ 8%. La puissance incidente maximale sur l'échantillon est donc limitée à 6,9W. Certains échantillons parmi les plus dopés ayant montré des effets thermiques importants, impactant significativement les rendements, (typiquement sur des échantillons dopés à 5% at. et au-delà) quelques tests ont été réalisés en présence d'un hacheur optique avec un rapport cyclique de 0,17 (fig. 144a). Dans la majorité des cas le pompage est toutefois réalisé en mode continu.

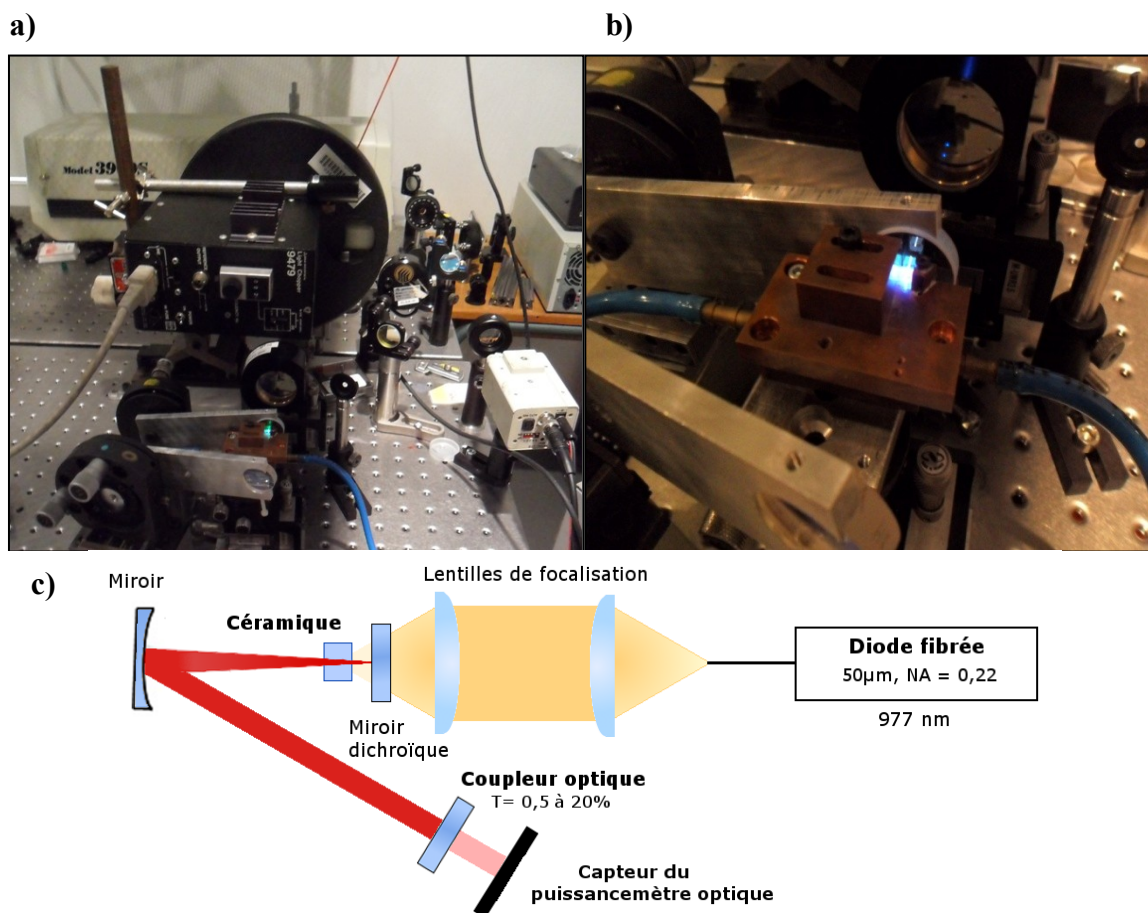


Figure 144 : a) Photographie du montage expérimental en présence du hacheur optique, b) Photographie de la cavité optique en activité, c) Schéma de fonctionnement de la cavité laser utilisée pour le test des échantillons de céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$

#### Remarque :

L'émission dans le visible émanant des échantillons sur les photographies correspond à un phénomène parasite de fluorescence coopérative issu de la désexcitation simultanée de plusieurs ions  $\text{Yb}^{3+}$ , entraînant une transition depuis un niveau virtuel<sup>[202-204]</sup>.

### IV.2.2. Résultats sur des céramiques mises en forme par voie sèche

Les tests sur des céramiques ayant été synthétisées par compaction isostatique de poudres puis frittage, ont portés sur des céramiques  $\text{CaF}_2$  dopées à 1% at., 2% at. et 5% at. en  $\text{Yb}^{3+}$ , dont les caractéristiques optiques et géométriques sont regroupées dans le tableau 18.


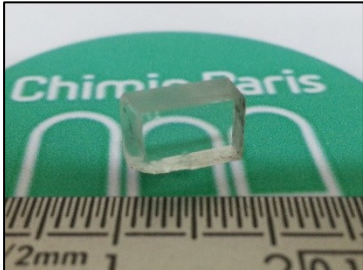

Dopage et aspect de la céramique testée				
		1% at.	2% at.	5% at.
Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha_{\text{dif}}^{1100\text{nm}}$	0,169	0,170	0,260
	$\alpha_{\text{abs+dif}}^{977\text{nm}}$	1,231	2,377	6,290
Epaisseur (mm)		3,25	3,24	3,65
$\%A_{977\text{nm}}$		26,3 %	43,3 %	75,9%

Tableau 18 : Caractéristiques des échantillons testés en cavité laser. L'absorption à 977 nm est déterminée selon la méthode exposée en partie IV.1. et servira de base à l'estimation de la puissance de pompe absorbée, celle-ci n'ayant pas été mesurée en cavité

A l'exception des travaux menés par A. Lybérís<sup>[205]</sup>, peu d'études reportent des activités lasers pour des céramiques synthétisées à partir de nano-poudres  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  par une voie de compaction à sec. Ce dernier note de plus la difficulté à obtenir des céramiques de qualité optique suffisante pour permettre un effet laser par cette voie de synthèse (un seul échantillon dopé à 1%at. ayant permis une inversion de population, pour un rendement en puissance minimale, autour de 1/1000). Malgré l'optimisation des paramètres du procédé de synthèse utilisé par A. Lybérís, le constat reste ici globalement similaire : il a été très complexe d'obtenir un effet laser des échantillons issus d'une mise en forme à partir de poudres sèches et ce, quel que soit le taux de dopage des échantillons.

Quelques zones de qualité suffisante pour permettre une inversion de population ont pu être trouvées pour les échantillons dopés à 1% at. et 2% at., dont les courbes de rendement laser sont présentées en figure 145. Toutefois, l'homogénéité des échantillons étant limitée, les résultats sont très variables au sein d'une même céramique et une translation de l'échantillon et donc de la zone pompée peut rapidement aboutir à l'extinction de l'effet laser.

Les céramiques étant peu dopées, la faible absorption de la pompe par les deux échantillons n'a pas permis de tracer de courbes très précises (faibles nombre de points), les puissances seuils (absorbées) étant obtenues pour des puissances de pompe relativement proches de la puissance maximale délivrée par la diode. Les seuils observés, entre 0,893W et 2,156W, restent élevés au regard des faibles coefficients de transmission des coupleurs de sortie utilisés et en comparaison des données trouvées dans la littérature pour des monocristaux<sup>[206,207]</sup>, ou encore des céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  qu'elles soient issues de monocristaux pressés<sup>[208]</sup>, ou de poudres nanométriques comme dans le cas présent<sup>[209]</sup>. Ils marquent en revanche une évolution par rapport aux seuils obtenus par A. Lybérís sur une

céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  dopée à 1% at. avec un procédé de synthèse assez similaire<sup>[205]</sup> dont le seuil avait tout juste été observé à la puissance maximale de pompe (6,9W), et pour laquelle aucune donnée sur l'efficacité laser n'était donc disponible. Ces dernières restent toutefois très limitées, avec un optimum obtenu à 2,8% pour une céramique dopée à 2% at. et un coupleur de sortie transmettant 2% du rayonnement.

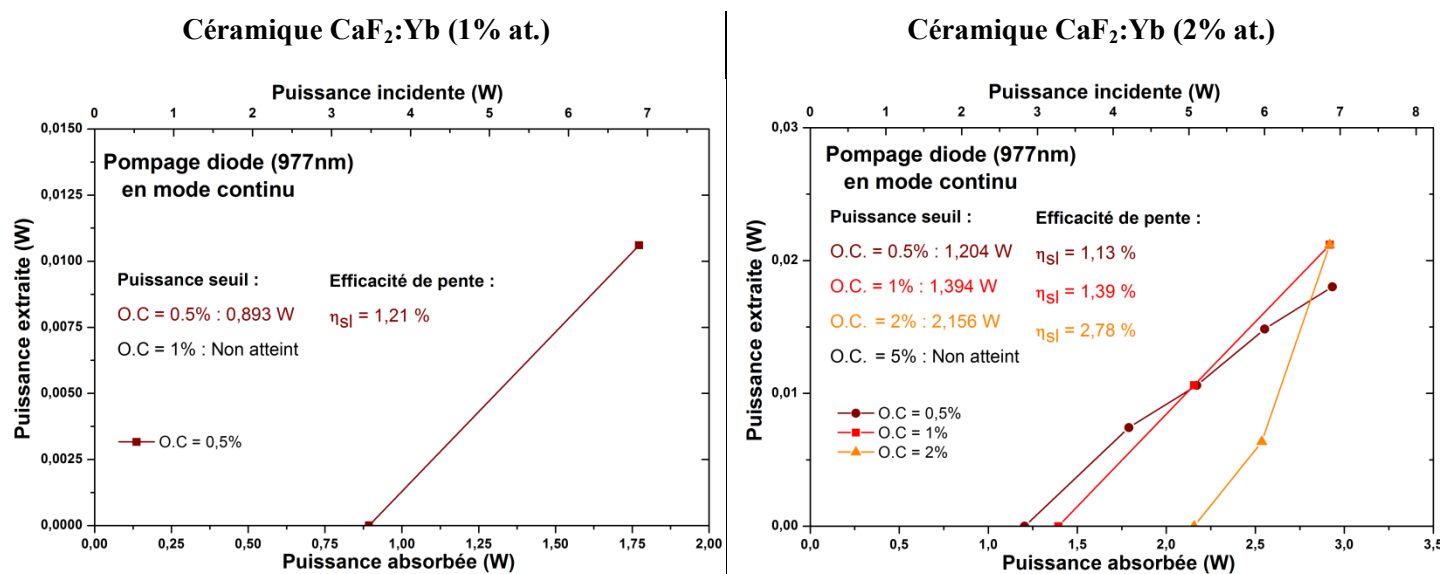


Figure 145 : Courbes de rendement laser obtenues par pompage diode à 977nm de céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  à 1% at. (à gauche) et  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  à 2% at. (à droite), en fonction de la transmission du coupleur de sortie.

La céramique dopée à 5% at., qui absorbait une portion nettement plus importante de la pompe n'a pas pu être testée dans des conditions comparables, celle-ci ayant rompu de part en part à l'allumage de la diode laser (cf. tableau 18), encore réglée à 7,5W après les tests des deux précédents échantillons (soit une puissance absorbée par l'échantillon de 5,23W). Cette rupture, relative à un choc thermomécanique, témoigne d'effets thermiques d'ampleur non négligeable à partir de 5% at. de dopage et sans refroidissement efficace de l'échantillon. Ce comportement était néanmoins à attendre, la diminution de la conductivité thermique de  $\text{CaF}_2$  étant étroitement liée à l'évolution du taux de dopage en terres-rares. Pourtant la rupture à une puissance absorbée telle que celle endurée par la céramique paraît atypique, des monocristaux de taux de dopage comparables ne montrant pas de signes d'endommagement thermique avant des puissances de l'ordre de 10 W absorbés<sup>[206]</sup>. On peut donc supposer un rôle des défauts résiduels, présents en nombre important dans la céramique, comme initiateurs de fractures dans l'échantillon.



### IV.2.3. Résultats sur des céramiques mises en forme par coulage de dispersions

L'échantillon testé ici est une céramique  $\text{CaF}_2$  dopée à 5% at. en  $\text{Yb}^{3+}$ , dont les caractéristiques optiques et géométriques sont reportées dans le tableau 19.


	Dopage de la céramique testée	5% at.
	Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	$\alpha_{\text{dif}} 1100\text{nm}$	0,205
	$\alpha_{\text{abs+dif}} 977\text{nm}$	6,617
	Epaisseur (mm)	2,48
	$\%A_{977\text{nm}}$	69,56 %

Tableau 19 : Caractéristiques de l'échantillon testé. L'absorption à 977 nm est déterminée selon la méthode décrite au chapitre IV.1. et sert de base à l'estimation de la puissance de pompe absorbée celle-ci n'ayant pas été mesurée en cavité.

Compte tenu des problèmes de ruptures thermomécaniques rencontrés par la précédente céramique dopée à 5% at., qui traduisent une élévation locale de température, l'échantillon a été testé avec, puis sans hacheur optique, pour estimer l'impact des effets thermiques sur l'efficacité laser à hautes puissances absorbées. La céramique ne subit aucune détérioration lors de la phase de test avec le hacheur. En revanche, un endommagement est constaté lors de la phase de test en excitation continue, à nouveau autour d'une puissance absorbée de 5W (4,7W), sans rupture de la céramique mais avec une dégradation d'impact entraînant l'extinction brutale de l'effet laser. Après un changement de zone, les tests suivants se déroulent sans dommages, y compris autour de 5W absorbés. Toutefois, de manière générale les mesures de puissances extraites en excitation continue restent assez peu stables et celles-ci tendent à diminuer rapidement avec le temps à puissance de pompe constante (voire même à décliner pour des puissances absorbées supérieures, cf. fig. 146, O.C. T=5%), signe d'un échauffement de la céramique sous le flux de pompe (avec des phénomènes de dépeuplement du niveau excité de la transition laser et surtout de peuplement thermique du niveau terminal de la transition laser). Les résultats de chacune des séries de tests sont reportés en figure 146 et 147.

Les puissances de pompe seuils obtenues par ces céramiques, autour de 1W en excitation continue et à température ambiante, sont cohérentes avec celles trouvées dans la littérature pour  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  pour des coupleurs optiques de transmission similaires<sup>[206,208,209]</sup>. D'autre part, la comparaison des efficacités laser obtenues sur le même échantillon par des mesures avec et sans hacheur optique permet d'observer un impact clair des effets thermiques sur l'efficacité laser à ces taux de dopage : les rendements laser de la céramique en excitation continue sur puissances absorbées élevées sont en effet pratiquement réduits de moitié par rapport à ceux obtenus en excitation pulsée, avec le hacheur optique, pour des coupleurs de coefficients de transmission supérieurs à 0,94 (respectivement à 7,34% et 13,62% pour T=0,94). De plus, une saturation thermique est généralement observée au-delà de 4 W absorbés.

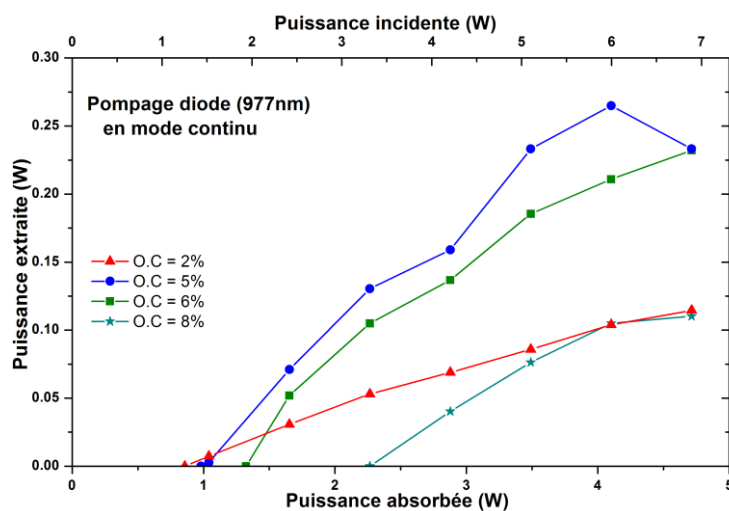


Figure 146 : Courbes de rendement laser d'une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  5% at. sous pompage diode à 977 nm en continu et en fonction de la transmission du coupleur de sortie.

Transmission du coupleur optique	Puissance seuil (W)	Efficacité laser
2%	0,857	3,18 %
5%	0,980	8,65 %
6%	1,322	7,34 %
8%	2,265	5,73 %

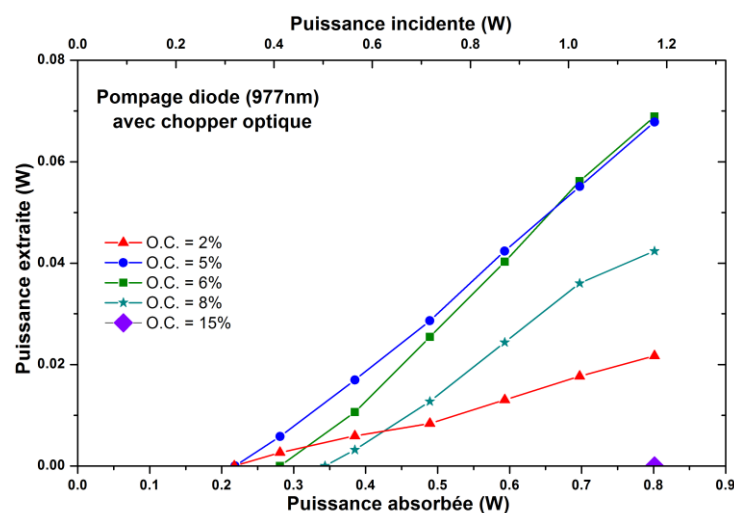


Figure 147 : Courbes de rendement laser d'une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  5% at. sous pompage diode à 977nm avec hacheur optique (rapport cyclique : 0,17) et en fonction de la transmission du coupleur de sortie. La puissance absorbée est corrigée de la perte induite par le hacheur optique, soit :

$$P_{\text{absorbée}} = 0,17 * P_{\text{incident}} * \%A_{977\text{nm}}$$

Transmission du coupleur optique	Puissance seuil (W)	Efficacité laser
2%	0,217	3,67 %
5%	0,218	11,77 %
6%	0,281	13,62 %
8%	0,343	10,25 %
15%	0,801	—

Les effets thermiques apparaissent dans ces échantillons être un facteur limitant, en particulier pour les coupleurs à hauts coefficients de transmission qui imposent une dynamique de transitions soutenue (et un échauffement d'autant plus important). Les mesures en excitation continue sont donc assez peu adaptées pour l'estimation du réel potentiel des échantillons, tout au moins sans l'aide d'un système de refroidissement plus performant. En revanche, les efficacités extraites à basses puissances absorbées sont plutôt intéressantes en comparaison de celles obtenues pour les échantillons issus d'un pressage à sec (à quelques pourcents). Elles restent toutefois en deçà de celles affichées par les céramiques issues de monocristaux (~30% de rendement de pente avec des seuils autour de 0,9W, en pompage continu sur des céramiques moins dopées toutefois)<sup>[208]</sup>.

Ces tests tendent à montrer que des dopages à 5% at. sont excessifs, limitant trop la conductivité thermique de  $\text{CaF}_2$  pour permettre une extraction correcte de la chaleur à température ambiante. Pour limiter l'impact des effets thermiques, il serait donc judicieux, à l'avenir, de se diriger vers des céramiques légèrement moins dopées, entre 3 et 4% at., ce qui

permettrait un rehaussement la conductivité thermique (cf. chapitre I) sans toutefois nécessiter un drastique changement de dimension des pièces synthétisées, pour ajuster les taux de pompes absorbés.

#### Remarque :

L'ensemble des céramiques produites à ce jour par la méthode de coulage de dispersion étant dopées à hauteur de 5%at., les résultats d'un seul échantillon ont ici été présentés puisque les autres céramiques n'auraient pas permis d'offrir d'informations ou de points de comparaison supplémentaires. Toutefois, il est utile de noter que 3 échantillons distincts ont été testés, et que tous présentent le même comportement, avec des effets thermiques en excitation continue, et des rendements laser significativement supérieurs lors des mesures en basses puissances absorbées (dépassant des efficacités laser de 10% pour des coupleurs optiques entre  $T=5\%$  ou  $T=8\%$ ).

### IV.2.4. Résultats sur des céramiques mises en forme par centrifugation

#### IV.2.4.1. Résultats laser

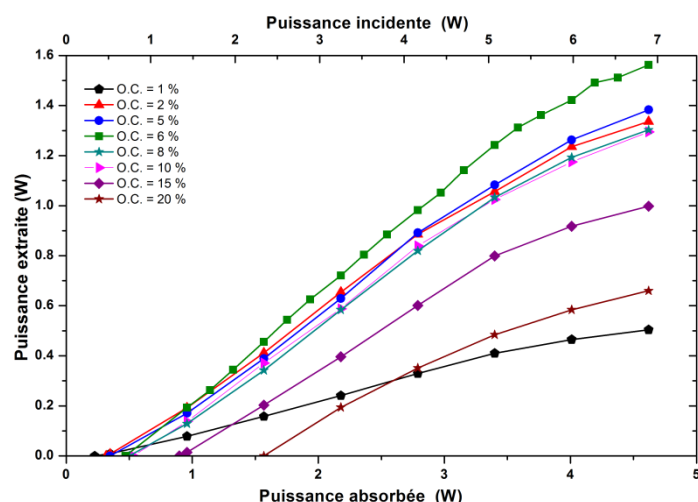
Les échantillons issus d'une mise en forme par centrifugation sont à leur tour testés par pompage en continu avec une cavité similaire. Les résultats obtenus sur un échantillon  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  dopé à 4% at. (données optiques et géométriques rassemblées dans le tableau 20), en fonction du coefficient de transmission du coupleur de sortie, sont présentés en figure 148.

Les puissances extraites par ces céramiques rompent complètement avec celles précédemment observées pour les deux types de céramiques antérieurement testées, avec des efficacités laser comparables à celles reportées pour des monocristaux  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{[206]}$ , et nettement supérieures à celles de céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  fabriquées à partir de monocristaux<sup>[208]</sup>.



Dopage de la céramique testée		4%at.
Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha_{\text{dif } 1100\text{nm}}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$
	$\alpha_{\text{abs+dif } 977\text{nm}}$	4,712
Epaisseur (mm)		2,71
$\%A_{977\text{nm}}$		66,98%

Tableau 20 : Caractéristiques de l'échantillon testé. L'absorption à 977 nm est déterminée selon la méthode exposée en partie IV.1. et sert de base à l'estimation de la puissance de pompe absorbée utilisée en figure 148.



Transmission du coupleur optique	Puissance seuil (W)	Efficacité laser
1%	0,226	12,16%
2%	0,317	35,15%
5%	0,348	36,59%
6%	0,470	39,47%
8%	0,500	36,37%
10%	0,531	36,44%
15%	0,897	32,01%
20%	1,569	21,55%

Figure 148 : Courbes de rendement laser d'une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  4% at. sous pompage diode à 977 nm en continu et en fonction de la transmission du coupleur de sortie. (Les régressions linéaires permettant de déterminer les efficacités laser excluent les points « saturés » à 4 W et au-delà)

Un rendement optimal est obtenu pour un coupleur à 6% de transmission, avec une pente de 39%, et permettant d'atteindre une puissance extraite de 1,56 W pour 4,62 W de puissance de pompe absorbée (avec un rendement brut à ~34% par rapport à la puissance absorbée, soit 23% par rapport à la puissance incidente). Le spectre d'émission naturel dans ces conditions de test, présenté en figure 149, est centré sur 1051 nm.

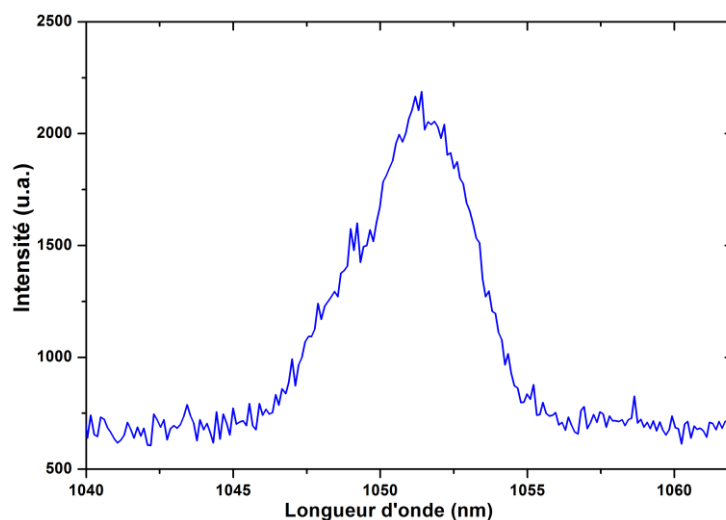


Figure 149 : Spectre d'émission naturel d'une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  4% at. sous pompage diode à 977 nm en continu avec un coupleur à  $T=6\%$

Pour une caractérisation plus poussée, la céramique est par la suite testée en parallèle d'un monocristal  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  de dopage proche (4,5% at.) et d'une épaisseur de 3,8 mm. Le montage de la cavité reste inchangé par rapport aux tests précédents, en revanche les puissances absorbées par le milieu amplificateur (monocristal ou céramique) sont dorénavant mesurées directement en cavité (avec et sans activité laser), et non plus déduites des absorptions obtenues par spectroscopie d'absorption (qui sont des mesures d'absorption en basses puissances, au contraire des conditions d'absorption en cavité sous le flux de pompe). Le coupleur choisi pour la comparaison est celui qui était apparu comme étant optimal durant la mesure précédente, c'est-à-dire à  $T=6\%$ . La figure 150 regroupe les résultats laser

respectifs du monocristal et de la céramique, en fonction de la puissance incidente (a), de la puissance absorbée en l'absence d'effet laser (différence de la puissance de la pompe avant et après le milieu amplificateur sans confinement optique) (b), et de la puissance absorbée dans les conditions laser (c), pour faciliter la comparaison avec les travaux extérieurs<sup>[205,206,208,209]</sup>.

Les efficacités laser calculées en fonction de la puissance absorbée en conditions laser pour la céramique (fig. 150b) sont relativement proches de celle du monocristal, avec respectivement des efficacités laser de 42,7% contre 51,7%. Les seuils sont également très proches, à 346 mW pour la céramique et 370 mW pour le monocristal. En revanche, un écart important en termes de puissances absorbées est relevé entre les deux échantillons dans les conditions laser. Si on pourrait a priori penser que l'écart de taux de dopage entre le monocristal et la céramique pourrait expliquer cette différence, les puissances absorbées par chacun des échantillons en l'absence de la dynamique laser restent, elles, relativement similaires (fig. 150c, et 151) et expliquent donc mal un écart aussi important.

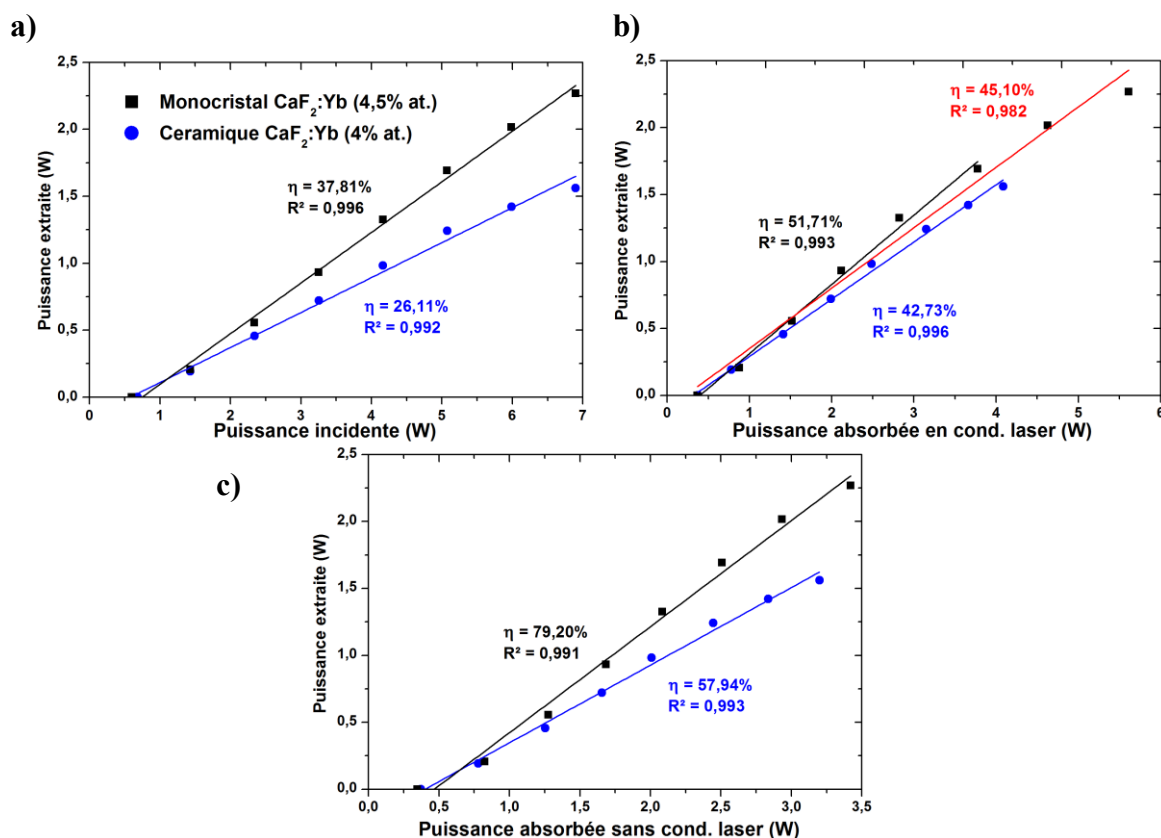


Figure 150 : Comparaison des propriétés laser d'une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  à 4% at., et d'un monocristal  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  à 4,5% at., sous pompage diode à 977 nm en continu, a) en fonction de la puissance incidente, b) en fonction de la puissance absorbée en conditions laser (en rouge, la régression linéaire de l'ensemble des points du monocristal y compris après saturation, en noir la régression sur la même gamme de puissance que celle absorbée par la céramique : 0-4 W), c) en fonction de la puissance absorbée hors conditions laser

En effet, cette différence de comportement est particulièrement visible lors de la comparaison du rapport des taux d'absorption de la céramique et de celui du monocristal vis-à-vis de la puissance incidente avec et sans effet laser (cf. fig. 151) : si ce dernier reste plutôt constant en l'absence d'effet laser, trahissant une évolution similaire de l'absorption des deux échantillons, il tend en revanche à rapidement décroître au-delà de 3,5 W de puissance incidente dans les conditions laser, entraîné par une stagnation de l'absorption de la céramique à plus haute puissance de pompe, tandis que celle du monocristal continue, elle, à croître.



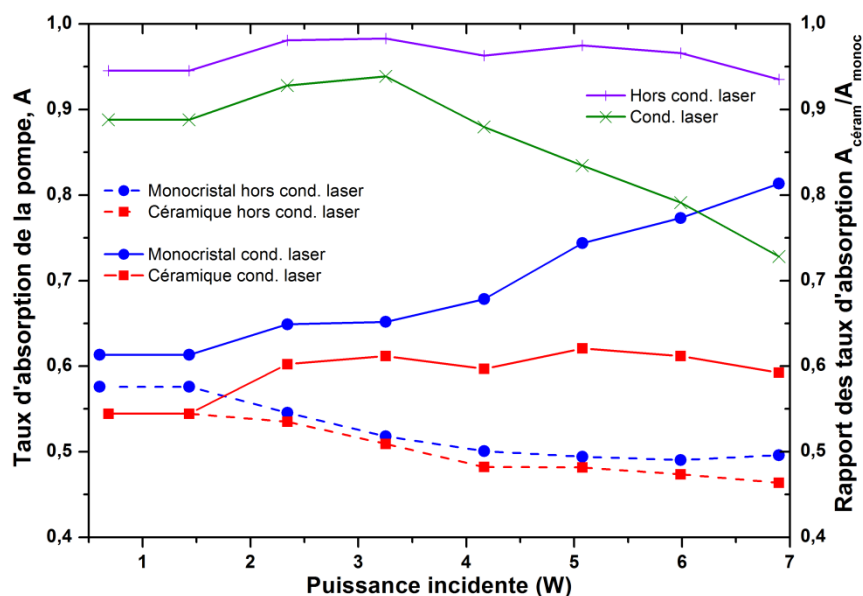


Figure 151 : Evolution de la puissance de pompe absorbée d'une céramique et d'un monocristal  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ , en fonction de la puissance incidente, et différence de comportement du monocristal et de la céramique en conditions laser

#### IV.2.4.2. Domaine d'accordabilité de céramiques $\text{CaF}_2:\text{Yb}$

L'avantage principal du fluorure de calcium dopé ytterbium monocristallin sur ses concurrents résidant dans la large accordabilité laser permise par l'organisation atypique de l'ytterbium dans la structure  $\text{CaF}_2$  sous forme de clusters, la plage de longueurs d'ondes accordable des céramiques a ensuite été étudiée pour s'assurer de sa similitude avec celle des monocristaux.

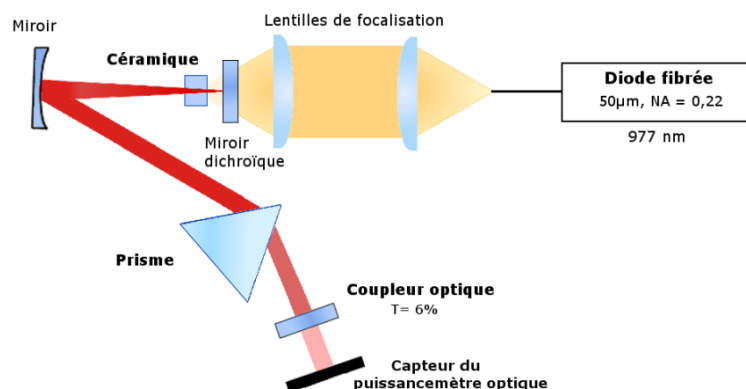


Figure 152 : Schéma de fonctionnement de la cavité laser pour les tests d'accordabilité des échantillons céramiques  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$

Pour ce faire, le montage optique est modifié pour insérer un prisme en cavité, permettant la dispersion du spectre émis par la céramique sous le flux de pompe à 977 nm et la sélection des longueurs d'onde résonnantes (cf. fig. 152). Une mesure de puissance extraite est réalisée à des intervalles de 1 à 4 nm, par déplacement d'un élément du couple prisme/coupleur optique. La figure 153 présente le résultat des mesures de puissance en fonction de la longueur d'onde laser (l'enveloppe est qualitative, les pertes optiques sur les surfaces et dans la masse du prisme n'étant pas connues).

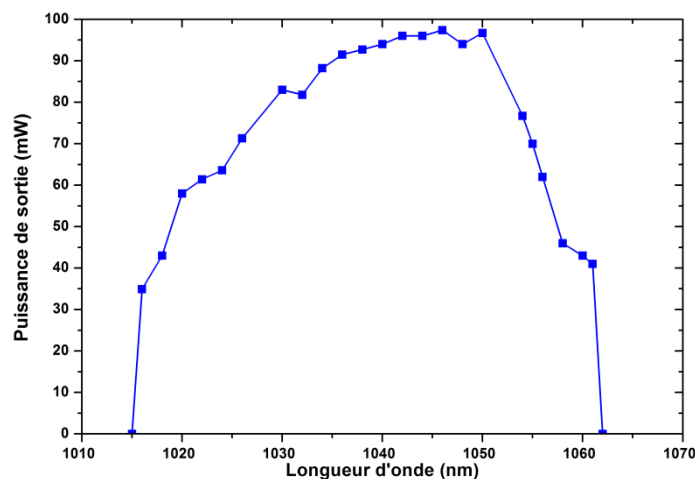


Figure 153 : Accordabilité laser d'une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (4% at.) à température ambiante, mesurée par dispersion par un prisme du spectre émis par l'échantillon sous pompage diode à 977 nm

L'échantillon est accordable de manière continue sur une gamme de 45 nm, allant de 1015 à 1060 nm, avec une puissance maximale obtenue à 1051 nm. Cette plage d'accordabilité est proche de celle reportée par A. Lucca, entre 1018 nm et 1072 nm, sur un montage, un coupleur et une procédure équivalente et pour un monocristal  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  dopé à 5% at. <sup>[206]</sup>.

#### IV.2.4.3. Gestion thermique dans les céramiques $\text{CaF}_2:\text{Yb}$

Des effets thermiques évidents ayant été rencontrés lors des tests lasers, et en particulier lors des tests sur les échantillons les plus dopés (>4% at.), avec des conséquences diverses : extinction de l'effet laser, instabilité des puissances extraites à haute puissances de pompe absorbées, ruptures thermomécaniques, etc..., et ce indépendamment de la provenance des céramiques, des mesures thermiques ont été menées parallèlement aux tests lasers. Ces mesures ont donc permis un suivi de l'évolution des températures de l'échantillon en fonction des puissances de pompe incidentes et absorbées, puis une comparaison par rapport au comportement du monocristal.

Grâce à ces mesures, il a été possible d'observer une élévation rapide de la température au sein de l'échantillon avec de l'augmentation de la puissance absorbée (cf. Tableau 21, les profils complets sont disponibles en annexe D). Si celle-ci reste relativement limitée en dessous de 1 W absorbé, avec des gradients de températures entre le point de focalisation de la pompe et la bordure en contact avec le support de moins de 6 °C, au-delà elle tend à augmenter beaucoup plus rapidement pour atteindre un gradient de plus de 20 °C entre ces deux points pour des puissances absorbées supérieures à 2 W. Cette élévation de température traduisant une difficulté d'évacuation de la chaleur par l'échantillon, le comportement thermique de ce dernier a été comparé à celui du monocristal de dopage analogue. La figure 154 présente l'évolution de la température en trois points de chaque échantillon : le point de focalisation de la pompe, un point en bordure de l'échantillon et un point de référence sur le support. Les mesures sont acquises temporellement pour suivre l'évolution de la température à l'activation et à l'extinction de la diode de pompe, qui délivre une puissance de 6,9 W lors du test.

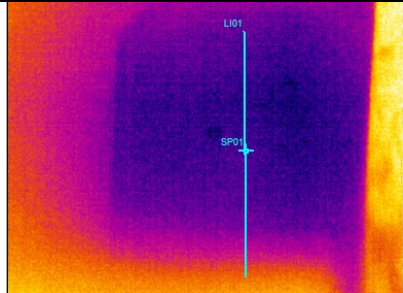
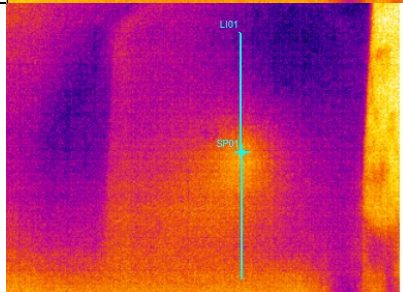
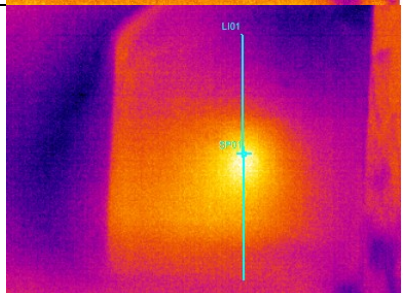
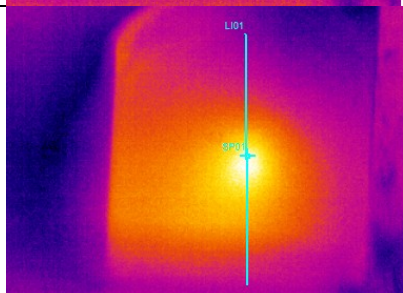
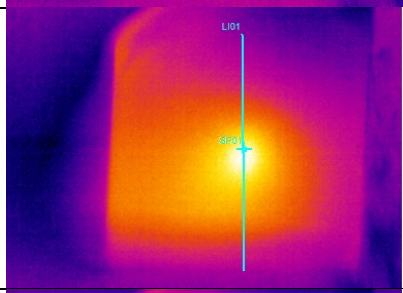
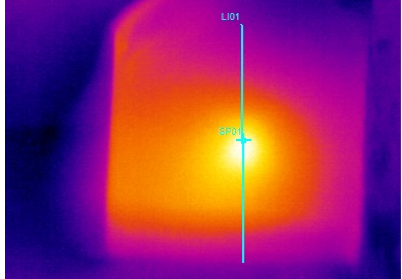
	<p><b>Puissance de pompe absorbée : 0,372 W</b></p> <p>Température centrale : 32,7 °C (SP01) Température du bord : 30,7 °C (LI01)</p> <p>Gradient de température : 2 °C</p>
	<p><b>Puissance de pompe absorbée : 0,779 W</b></p> <p>Température centrale : 40,1 °C (SP01) Température du bord : 33,8 °C (LI01)</p> <p>Gradient de température : 6,3 °C</p>
	<p><b>Puissance de pompe absorbée : 1,41 W</b></p> <p>Température centrale : 48,8 °C (SP01) Température du bord : 37,7 °C (LI01)</p> <p>Gradient de température : 11,1 °C</p>
	<p><b>Puissance de pompe absorbée : 1,99 W</b></p> <p>Température centrale : 56,3 °C (SP01) Température du bord : 40,0 °C (LI01)</p> <p>Gradient de température : 14,1 °C</p>
	<p><b>Puissance de pompe absorbée : 2,48 W</b></p> <p>Température centrale : 62,8 °C (SP01) Température du bord : 42,2 °C (LI01)</p> <p>Gradient de température : <b>20,6 °C</b></p>
	<p><b>Puissance de pompe absorbée : 3,66 W</b></p> <p>Température centrale : 75,8 °C (SP01) Température du bord : 45,7 °C (LI01)</p> <p>Gradient de température : <b>30,1 °C</b></p>

Tableau 21 : Evolution du profil de température dans une céramique  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (4% at.) sous le flux de pompe (sur la face d'entrée) et en fonction de la puissance de pompe absorbée (en conditions laser). Le bord droit sur les images correspond au bas de l'échantillon (socle du Peltier), les bords en haut, en bas et à droite sont donc les parties refroidies de l'échantillon.

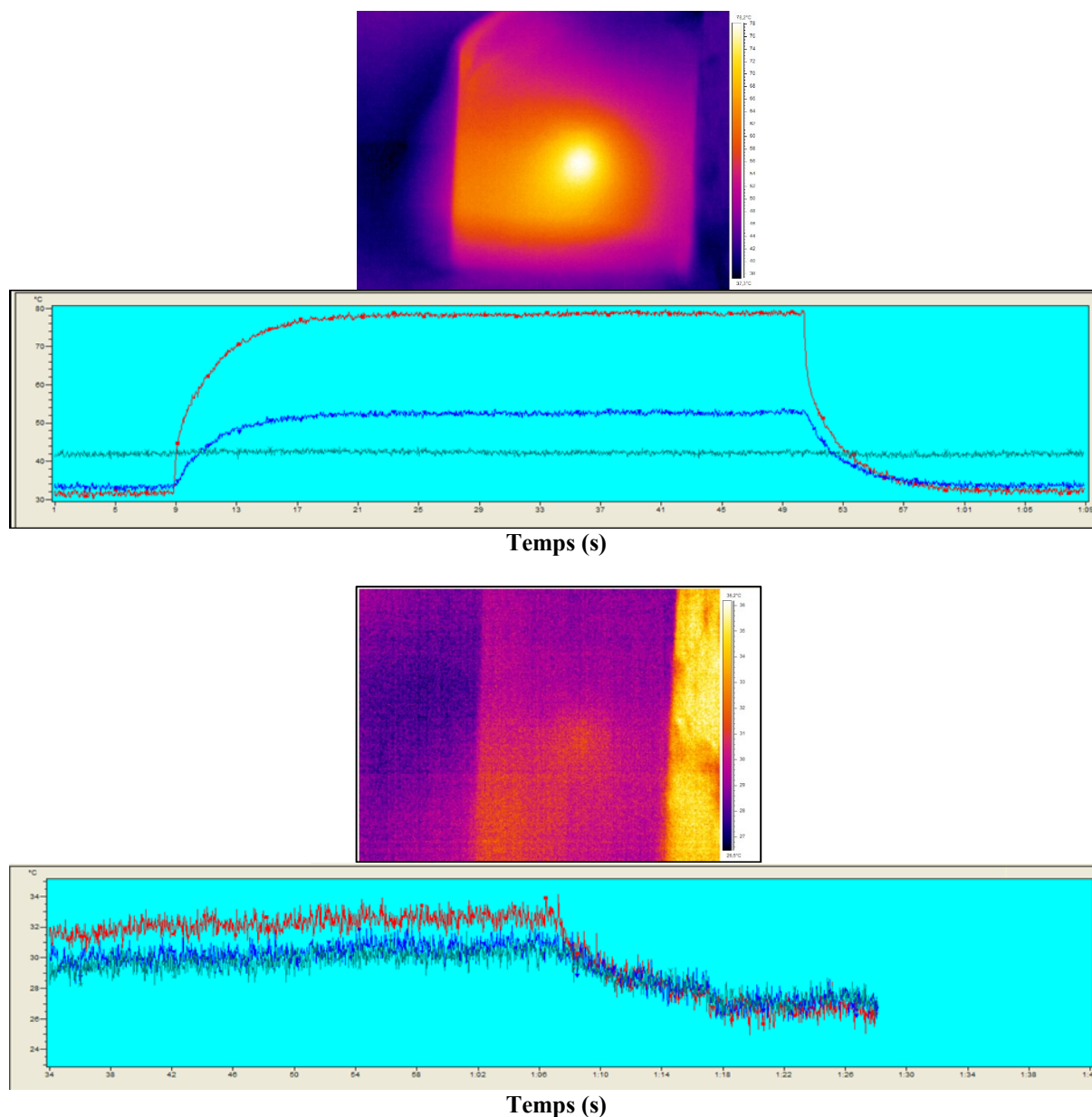


Figure 154 : Evolution du profil de température en trois points d'une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (4% at.) (en vert : la monture du Peltier, en bleu : la bordure de l'échantillon, en rouge : le point de focalisation de la pompe), et d'un monocristal  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  (4,5% at.), sous un flux de pompe de puissance incidente de 6,9 W à 977 nm. L'élévation et la réduction brusque de la température observée pour la céramique correspondent à l'allumage et à la coupure de la diode de pompe.

Le comportement de la céramique se démarque ici de celui du monocristal : une rapide élévation de la température de l'échantillon (jusqu'à 78 °C au point de focalisation) est enregistrée dès l'allumage de la pompe, avec des gradients thermiques importants entre le point de focalisation et la bordure de l'échantillon. Au contraire, dans les mêmes conditions de pompe, le monocristal ne laisse apparaître qu'un faible échauffement malgré un dopage plus important, avec un gradient de moins de 2 °C entre le point de focalisation (33 °C) et la bordure de l'échantillon (31 °C).

Ces observations tendent à indiquer une plus faible conductivité thermique des céramiques par rapport aux monocristaux de dopage équivalent. Toutefois, compte tenu de l'existence de défauts résiduels dans les céramiques (cf. Chapitre III), absents dans les monocristaux, avec en particulier une ségrégation de l'ytterbium aux joints de grains et du

lien étroit entre le taux de dopage en ions terres-rares trivalents et la conductivité thermique dans la structure de  $\text{CaF}_2$ , l'origine de cette diminution est en toute vraisemblance imputable à ces effets de ségrégation. L'augmentation locale de la teneur en ytterbium aux joints de grains étant fortement dommageable pour les propriétés thermiques globales de la céramique, chaque joint de grains agissant comme un "isolant thermique"<sup>[192]</sup>.

Cette élévation de la température de l'échantillon explique d'autre part la différence de comportement d'absorption de la pompe précédemment observé entre la céramique et le monocristal, la céramique atteignant rapidement une saturation par le peuplement thermique de niveaux indésirables, ayant pour effet une inhibition de l'absorption de la pompe, effet qui n'est pas rencontré dans le monocristal dont la température moyenne en activité laser reste très limitée et assez homogène.

Ainsi, si les céramiques atteignent aujourd'hui des efficacités proches de celles des monocristaux, l'obstacle majeur les empêchant d'atteindre des performances strictement similaires reste aujourd'hui un problème de gestion thermique. Plusieurs options sont néanmoins à envisager pour contourner ce problème à l'avenir : La qualité des céramiques produites étant aujourd'hui suffisamment élevée, une solution viable pourrait être de s'orienter vers des dopages plus faibles au prix de pièces plus volumineuses, qui permettraient à la fois un rehaussement de la conductivité thermique du matériau, mais également une modulation de l'absorption dans le matériau, plus favorable à l'évacuation de la chaleur<sup>[208]</sup>. Dans l'hypothèse où la conductivité thermique serait drastiquement limitée par les joints de grains, une autre possibilité serait de s'orienter vers un grossissement volontaire des grains, qui induirait une réduction des volumes de joints de grains et une optimisation des propriétés thermiques (au prix de propriétés mécaniques dégradées cependant). Enfin, le procédé de synthèse pourrait à l'avenir être adapté pour permettre la production de pièces à dopage composite, permettant ainsi aussi bien de moduler l'absorption dans l'échantillon, que de profiter des propriétés thermiques plus favorables de la phase non dopée du fluorure de calcium pour améliorer l'extraction de la chaleur lors des opérations laser.



## Chapitre IV :

### Conclusion

---

Dans ce chapitre, des céramiques  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  issues de trois voies de synthèses distinctes ont été caractérisées par spectroscopie d'absorption en vue d'estimer leurs propriétés optiques respectives, et la viabilité de chaque procédé de synthèse établi au chapitre précédent pour la production de céramiques transparentes dans le proche infrarouge. De cette manière, une différence notable de la qualité des céramiques a été observée en fonction de leur méthode de mise en forme initiale. Les céramiques issues de poudres sèches compactées, malgré un procédé de synthèse long et lourd, s'avèrent être les échantillons les plus diffusants dans le proche infrarouge en raison de la forte proportion de défauts micrométriques résiduels, découlant eux-mêmes directement des propriétés des poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  nanométriques à l'état sec. Les méthodes de mise en forme par voie humide tendent en revanche à présenter de meilleurs résultats, avec des céramiques présentant moins de pertes optiques. Toutefois, de fortes disparités restent visibles entre les céramiques issues des deux méthodes de mise en forme humide reportées dans ce travail. En effet, les corps à cru issus d'une mise en forme par coulage de dispersions contiennent toujours les agrégats formés lors de l'étape de synthèse des poudres, qui induisent des défauts de compaction micrométriques dans le cru. Ces derniers, peu affectés par le frittage, sont sources de défauts dans les céramiques finalisées et induisent une diffusion significative entre 500 et 1200 nm. La mise en forme par centrifugation permet en revanche de contourner ce problème : la méthode résultant en une sédimentation des poudres sur le critère de leur taille, le corps à cru présente alors une zone contenant les agrégats et les poudres les plus volumineuses, et une autre constituée des poudres les plus fines et non agrégées. Cette stratification permet alors de disposer de corps à cru exempts de défauts micrométriques résiduels, qui après frittage permettent de disposer de céramiques de transmission optique proches des transmissions maximales théoriques (la diffusion résiduelle étant en majeure partie due à des défauts nanométriques).

Cette hiérarchisation dans la qualité des céramiques produites en fonction de leur mise en forme est par ailleurs retrouvée lors des tests laser sous pompage diode : Les échantillons issus des poudres sèches ne donnent que rarement d'effets laser, et avec de faibles rendements laser (~2-3%), très variables selon les zones pompées. De plus, la forte concentration de défauts micrométriques entraîne facilement des ruptures sous fortes puissances de pompes. L'usage de céramiques issues de coulages permet pour sa part d'améliorer légèrement ces résultats, les échantillons donnant systématiquement lieu à un effet laser, et avec des rendements allant jusqu'à 13%. Toutefois, de forts effets thermiques sont observés à hautes puissances absorbées et pour les taux de dopages explorés (5% at.). Enfin les céramiques issues d'une mise en forme par centrifugation s'avèrent être les plus intéressantes, avec des résultats côtoyant ceux obtenus par les monocristaux. Ces céramiques s'avèrent capable d'extraire des puissances de plus de 1,5W, avec un rendement laser dépassant 42%, et un rendement de conversion optique de la pompe de 23%. Ces résultats représentent une avancée importante dans le domaine des céramiques  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ , puisqu'étant à ce jour les meilleurs résultats reportés pour des céramiques de ce type y compris vis-à-vis de céramiques issues de monocristaux. En revanche les mesures thermiques menées sur ces échantillons tendent à montrer des échauffements significatifs lors des opérations laser, non rencontrés par les monocristaux, qui nécessiteraient des études supplémentaires, et éventuellement l'usage de céramiques à dopage composite, permettant une optimisation des caractéristiques thermiques des céramiques.

---

## Chapitre IV – Références

- [187] J. L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, E. Daran, M. Couchaud, B. Ferrand, "Latest developments of bulk crystals and thin films of rare-earth doped  $\text{CaF}_2$  for laser applications", *J. Fluor. Chem.*, **128**, p459-464, 2007
- [188] F. Druon, S. Ricaud, D. N. Papadopoulos, A. Pellegrina, P. Camy, J. L. Doualan, R. Moncorgé, A. Courjaud, E. Mottay, P. Georges, "On  $\text{Yb}:\text{CaF}_2$  and  $\text{Yb}:\text{SrF}_2$ : review of spectroscopic and thermal properties and their impact on femtosecond and high power laser performance", *Opt. Mater. Express*, **1**, p489-502, 2011
- [189] A. Lyberis, A. J. Stevenson, A. Suganuma, S. Ricaud, F. Druon, F. Herbst, D. Vivien, P. Gredin, M. Mortier, "Effect of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration on optical properties of  $\text{Yb}:\text{CaF}_2$  transparent ceramics", *Opt. Mater.*, **34**, p965-968, 2012
- [190] A. Bensalah, M. Ito, Y. Guyot, C. Goutaudier, A. Jouini, A. Brenier, H. Sato, T. Fukuda, G. Boulon, "Spectroscopic properties and quenching processes of  $\text{Yb}^{3+}$  in Fluoride single crystals for laser applications", *Journal of Luminescence*, **122-123**, p444-446, 2007
- [191] P. Camy, J. L. Doualan, A. Benayad, M. Edlinger, V. Ménard, R. Moncorgé, "Comparative spectroscopic and laser properties of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  and  $\text{BaF}_2$  single crystals.", *Appl. Phys. B*, **89**, p539-542, 2007
- [192] B. Naitali, Thèse de doctorat présentée à l'Université de Limoges, "Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective", Soutenue le 24 novembre 2005.
- [193] O. Stenzel, "Optical Coatings: Material Aspects in Theory and Practice", Springer Science & Business, p39, 2014
- [194] Datasheet Crystran  $\text{CaF}_2$ , Disponible sur : <http://www.crystran.co.uk/optical-materials/calcium-fluoride-caf2>, Consulté dernièrement le 29/10/2014
- [195] B. R. Rossing, Thèse de doctorat présentée au Massachusetts Institute of Technology, "Lattice Disorder in Calcium Fluoride", Soutenue en Juin 1966
- [196] A. Ikesue, K. Yoshida, "Scattering in Polycrystalline  $\text{Nd}:\text{YAG}$  Lasers", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, p2194-2196, 1998
- [197] R. Apetz, M. P. B. van Bruggen, "Transparent Alumina: A Light-Scattering Model", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, p480-486, 2003
- [198] Philip Laven, "Simulation of Rainbows, Coronas, and Glories by use of Mie Theory", *Applied Optics*, **42**, p436-444, 2003
- [199] T. T. Basiev, M. E. Doroshenko, V. A. Konyushkin, V. V. Osiko, P. P. Fedorov, V. A. Demidenko, K. V. Dukel'skii, I. A. Mironov, A. N. Smirnov, "Reviews : Fluoride optical nanoceramics", *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, **57**, p877-886, 2008
- [200] P. P. Fedorov, V. V. Osiko, S. V. Kuznetsov, E. A. Garibin, « Fluoride laser nanoceramics », *Journal of physics : Conference Series*, **345**, p1-21, 2012
- [201] S. E. Hatch, W. F. Parsons, R. J. Weagley, "Hot-pressed polycrystalline  $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$  laser", *Appl. Phys. Lett.*, **5**, p153-154, 1964
- [202] V. Petit, Thèse de doctorat présentée à l'Université de Caen/Basse Normandie, "Etude de matériaux dopés  $\text{Yb}^{3+}$  pour une émission laser large bande autour de  $1\mu\text{m}$ ", Soutenue le 27 Octobre 2006.
- [203] E. Nakazawa, S. Shionoya, "Cooperative Luminescence in  $\text{YbPO}_4$ ", *Phys.Rev. Lett.*, **25**, p1710-1712, 1970
- [204] H.Y. Zhang, R.T. Brundage, W.M. Yen, "Cooperative optical transitions in  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ", *J. of Lum.*, **31**, p257-259, 1984
- [205] A. Lyberis, Thèse de doctorat présentée à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, "Etude du frittage et des propriétés spectroscopiques de céramiques transparentes de  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  pour lasers de puissance", Soutenue le 5 Décembre 2011.
- [206] A. Lucca, M. Jacquemet, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, P. Camy, J. L. Doualan, R. Moncorgé, "High-power tunable diode-pumped  $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$  laser", *Opt. Lett.*, **29**, p1879-1881, 2004
- [207] seuil  $\text{caf}_2$  mono
- [208] M. Sh. Akchurin, T. T. Basiev, A. A. Demidenko, M. E. Doroshenko, P. P. Fedorov, E. A. Garibin, P. E. Gusev, S. V. Kuznetsov, M. A. Krutov, I. A. Mironov, V. V. Osiko, P.A. Popov, " $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  laser ceramics", *Opt. Mater.*, **35**, p444-450, 2013
- [209] A. Shirakawa, H. Nakao, Y. Higashi, K. Ueda, Y. Ezura, H. Ishizawa, Post-deadline proceedings for ASSL - Advanced Solid-State Lasers 2013, Paris, France, 2013. DOI: 10.1364/ASSL.2013.JTh5A.7
- [210] A. Ikesue, Y. L. Aung, "Ceramic laser materials", *Nature Photonics*, **2**, p721-727, 2008

---

## Conclusion générale

---

Cette thèse avait pour objectif d'établir un protocole de synthèse fiable et reproductible pour des céramiques lasers  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ , transparentes dans le proche infrarouge, et de qualité optique comparable avec celles des matériaux amplificateurs laser actuellement en usage, à savoir les verres de phosphates et les monocristaux dopés par des terres-rares.

Dans un premier chapitre, la problématique de la gestion des flux de chaleur dans les milieux amplificateurs de lasers à forte puissance moyenne a été posée. Une confrontation des caractéristiques techniques et optiques des monocristaux et des verres aux prérequis de telles applications a permis de mettre en évidence les déficiences de ces matériaux vis-à-vis des conditions d'usage prévues pour les amplificateurs lasers de prochaine génération. Les monocristaux, malgré des propriétés thermiques idéales, pâtissent d'une méthode de production complexe, longue et coûteuse, en particulier lorsqu'il s'agit de les obtenir en grandes dimensions, pour un matériau final aux propriétés thermomécaniques pourtant moyennes. De plus, ces derniers ne disposent généralement que de bandes d'émission relativement étroites, qui limitent aussi bien la possibilité de modulation des longueurs d'ondes d'opération laser que la réduction des durées d'impulsions laser. Au contraire, les verres optiques, aisés à synthétiser et peu onéreux de production, profitent eux de larges bandes d'émission qui en font une référence parmi les milieux amplificateurs solides accordables, et femtosecondes, en raison de la diversité d'environnements d'accueil des ions dopants offerte par la nature amorphe du matériau. Celle-ci se trouve en revanche également être la source de leur principal inconvénient : une conductivité thermique limitée, incompatible avec un fonctionnement en fortes puissances de pompe et cadences de répétition lasers. Cette déficience est à l'origine de fréquentes ruptures matérielles y compris aux faibles cadences de tirs actuellement pratiquées dans les grandes installations laser (type Laser MégaJoule, à 2-3 tirs/jours). Les céramiques optiques, se posent dans ce contexte comme une alternative intéressante à ces deux types de matériaux, regroupant des propriétés thermiques proches de celles des monocristaux de par leur nature cristalline, mais également dans le cas du fluorure de calcium dopé ytterbium, des largeurs de bandes d'émission n'ayant rien à envier à celles des verres. L'intérêt du fluorure de calcium devient alors ici évident, ce dernier correspondant à la perfection au profil requis : une haute conductivité thermique permettant une gestion des flux de chaleur, une structure cristalline cubique évitant les problèmes d'anisotropies d'indice optique source de diffusion dans un édifice polycristallin désorienté telle qu'une céramique, mais surtout une largeur de bande d'émission considérable par dopage  $\text{Yb}^{3+}$ . Le matériau apparaît alors comme le plus attrayant dans l'optique d'une application céramique optique, visant des applications en haute puissance moyenne et capable d'opérer sur des impulsions ultra-courtes.

Dans un second chapitre, les caractéristiques pré-requises de poudres destinées au frittage ont été exposées et comparées aux possibilités techniques de diverses méthodes permettant l'obtention de poudres homogènes de  $\text{CaF}_2$  dopées par de l' $\text{Yb}^{3+}$ . Pour optimiser la réactivité des poudres, mais également pour limiter la taille des espaces interstitiels (à résorber par le frittage) dans le corps à cru, le procédé s'oriente vers des poudres de tailles nanométriques. Ces dernières sont obtenues par coprécipitation d'un mélange de sels de nitrates de calcium et d'ytterbium dans de l'acide fluorhydrique. La simplicité de la méthode de synthèse et l'incompatibilité de l'usage d'adjuvants lors de la synthèse, pour contrôler la dispersion des particules, avec les impératifs de pureté des matières premières et les propriétés

de densification de  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  nanoparticulaire, a en revanche un revers : les poudres synthétisées présentent un état d'agrégation important. Une disparité d'agrégation importante entre les poudres dans leur état humide ou dispersé, au terme de la synthèse, et leur état sec après séchage à basse température et basse pression, est par ailleurs mise en évidence. L'étape de séchage, pratiquée sur un gel compact (composé des nano-poudres et d'eau), s'apparentant à un début de frittage, l'édifice une fois séché doit être broyé pour retrouver les poudres sèches dans leur état divisé. Cette étape est apparue être la source des agrégats les plus volumineux ( $\sim 10\text{-}50\mu\text{m}$ ), qui viennent s'ajouter à ceux formés lors de l'étape de synthèse ( $\sim 1\text{-}5\mu\text{m}$ ) dans le milieu réactionnel et des lavages subséquents, et qui sont eux retrouvés aussi bien dans les poudres sèches que sous leur forme humide. Les études sur l'état d'agrégation ont permis d'identifier au mieux les déficiences des nano-poudres  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  et leurs implications possibles sur la qualité optique des céramiques qu'elles permettent de produire. Il ressort alors clairement que les poudres dans leur état sec présentent un désavantage certain pour une mise en forme d'un corps à cru par rapport à des poudres conservées en milieu humide. Dans de telles conditions, une mise en forme en milieu humide peut a priori présenter des intérêts évidents. Pourtant la propension des matériaux fluorés à la pyrohydrolyse, qui entraîne une oxydation plus ou moins prononcée de la surface des matériaux fluorés en présence d'eau (et donc une source de diffusion secondaire dans le cas présent), pousse généralement à éviter les mises en forme induisant des interfaces  $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Néanmoins, les nano-poudres synthétisées par coprécipitation apparaissent d'ores et déjà présenter des signes d'oxydation au terme de la synthèse, celle-ci étant due aux propriétés physico-chimique de surface de  $\text{CaF}_2$  et de la nature des espèces présentes en double couche électrochimique dans les conditions de pH neutre des lavages. Cette couche d'oxydation, déjà observée par A. Lybérís, est stable une fois formée et des traitements correctifs sous flux de difluor n'ont pas permis de réduire l'ampleur de l'oxydation. Celle-ci ne pouvant être éliminée et la littérature semblant indiquer que cette couche oxyde présente en surface des nanoparticules permet une passivation, la possibilité d'explorer la piste d'une mise en forme par voie humide, auparavant peu étudiée pour  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ , a été envisagée.

Dans une troisième partie, l'étude s'est portée sur trois méthodes de mise en forme de corps à cru composés de nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  et sur leur impact sur l'évolution de la densité de la céramique au frittage : le pressage isostatique sur des poudres sèches, le coulage de dispersions sur moules poreux, et enfin une voie inédite de mise en forme par centrifugation directement après synthèse. La méthode de mise en forme à sec est de loin la plus efficace pour obtenir les corps à cru plus denses avant frittage ( $\sim 55\%$ ), devant la mise en forme par centrifugation ( $\sim 50\%$ ) et le coulage de dispersions ( $\sim 44\%$ ). Pourtant, malgré des densités de départ plutôt faibles, une différence flagrante de comportement apparaît entre les corps à cru issus des méthodes de mise en forme humides et à sec lors de l'étape de frittage. Si la densité de céramiques issues d'un pressage à sec et frittées sans contraintes plafonne autour de 98%, ce qui est insuffisant pour atteindre la transparence, les céramiques issues des méthodes humides permettent, elles, une résorption (quasiment) totale de la porosité en une seule étape de frittage, permettant l'obtention de céramiques nettement plus denses ( $>99\%$ ) et transparentes. Les céramiques produites par la méthode à sec doivent pour leur part suivre un post-traitement par pressage à chaud à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pour atteindre le même état de transparence (macroscopiquement tout au moins), rendant le procédé plus lourd, long et en limitant à ce jour la reproductibilité. Les problèmes identifiés au niveau de l'étude des poudres de base s'avèrent donc avoir ici un impact prévisible : les poudres dans leur état sec présentent de nombreux agrégats, denses ou non, mais de formes et de tailles incontrôlées, qui se traduisent dans le corps à cru par des défauts localisés. Ainsi les corps à cru produits par pressage à sec sont les plus inhomogènes, présentant des densités élevées dans les zones exemptes d'agrégats



(qui expliquent une densité globale élevée), mais également de nombreux défauts ponctuels qui sont, eux, problématiques puisque non résorbés lors du frittage. Au contraire, les méthodes de mise en forme humides en limitant la proportion d'agrégats dans les poudres initiales permettent ainsi de disposer de corps à cru qui ont certes des densités globales plus faibles mais sont également plus homogènes et dont le frittage plus efficace permet de pallier au manque de densité initiale. Une limitation d'ordre technique est en revanche rencontrée à l'heure actuelle par ces méthodes de mise en forme par voie humide : les faibles températures de frittage des nanoparticules  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  limitent les possibilités d'usage des liants qui permettraient de procurer au corps à cru une résistance mécanique suffisante pour résister aux contraintes générées lors du séchage, indissociables des méthodes de mise en forme par voie humide. De fait, la gestion des cycles de séchage pour ces mises en forme reste aujourd'hui assez complexe à maîtriser et ces dernières produisent souvent des corps à cru séchés fracturés qui limitent encore actuellement les dimensions des céramiques produites à quelques millimètres.

Dans une dernière partie, les caractéristiques optiques et laser des céramiques produites par chacune des trois voies de synthèse ont été étudiées. Les résultats en spectroscopie d'absorption montrent que les céramiques issues du procédé de compaction à sec sont les moins homogènes. Toutefois leur qualité globale dans le domaine du proche infrarouge reste assez proche de celles produites par coulage de dispersions, avec des pertes à 1100 nm autour de  $1.10^{-1}$  à  $1,5.10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , les deux types d'échantillons restants limités principalement par les défauts induits par les agrégats micrométriques formés lors du procédé de synthèse des poudres initiales, que chacune des méthodes de mise en forme ne permet pas d'éliminer. En revanche, les céramiques issues d'une mise en forme par centrifugation, qui permet de s'affranchir des agrégats, atteignent des transparences proches des maxima théoriques et donc des monocristaux, avec des niveaux de pertes à 1100 nm inférieurs à  $5.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . Ces différences de qualité sont par ailleurs retrouvées lors des essais laser : les céramiques issues de la méthode à sec ne donnent que rarement lieu à un effet laser, avec des résultats largement inhomogènes pour un échantillon donné, et des efficacités laser très faibles. On constate une légère amélioration pour les échantillons produits par coulage de dispersion. Cependant les résultats obtenus restent loin des objectifs et des efficacités obtenus avec les monocristaux. Les échantillons issus de centrifugations présentent eux assez logiquement des résultats plus proches de ceux des monocristaux, avec des efficacités laser allant jusqu'à 43% et des puissances extraites jusqu'à 1,6 W. Les écarts de performance qui subsistent avec les monocristaux  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  s'expliquent par des effets thermiques plus prononcés dans les céramiques, qui nécessiteraient à l'avenir une gestion thermique plus poussée en profitant éventuellement des possibilités spécifiques au procédé céramique (modulation du dopage et de l'absorption, céramiques composites).

---

## Annexe A

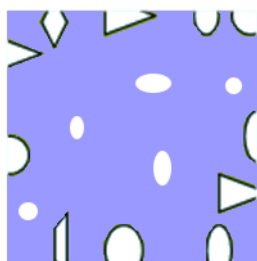
### Méthode de mesure des densités relatives et de la porosité ouverte résiduelle des céramiques



Figure 1-Annexe : Dispositif de mesure de masse de céramiques immergées

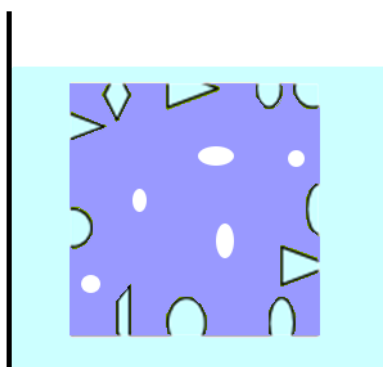
Au cours de ce travail, la méthode de détermination de la densité des céramiques utilisée est la méthode dite d'Archimède. Celle-ci consiste à mesurer la masse d'une céramique sèche (à l'air),  $m_s$ , puis immergée dans de l'eau à température ambiante,  $m_i$  (fig. 2-Annexe). De sorte à s'assurer de la substitution des gaz contenus dans les porosités ouvertes par l'eau, le récipient contenant la céramique immergée et l'eau est placé sous vide primaire pendant 15 à 30 minutes (typiquement jusqu'à ce qu'aucun dégagement gazeux provenant de la céramique ne soit observé) préalablement à la mesure de  $m_i$ .

**Céramique sèche**



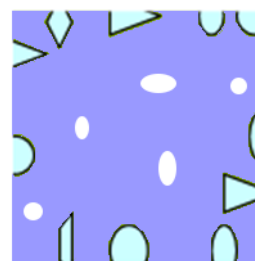
$m_s$

**Céramique immergée**



$m_i$

**Céramique imbibée**



$m_{imb}$

Figure 2-Annexe : Schématisation des états de la céramique dans lesquels la mesure de la masse est nécessaire à la détermination de sa masse volumique et/ou de sa porosité apparente

En tenant compte du principe d'Archimède, on peut alors écrire la force s'exerçant sur la céramique immergée de la manière suivante :

$$F = m_i g = m_s g - \rho_{eau} V_{fermé} g \quad \text{Equation 1-Annexe}$$

Avec  $g$  l'accélération de la pesanteur,  $\rho_{eau}$  la masse volumique de l'eau et  $V_{fermé}$  le volume de la céramique hors porosités ouvertes (également appelé le volume apparent).

Soit

$$V_{fermé} = \frac{m_s - m_i}{\rho_{eau}} \quad \text{Equation 2-Annexe}$$

On peut alors définir la masse volumique apparente de la céramique,  $\rho_{app}$ , c'est à dire excluant les volumes poreux ouverts et les éventuelles fractures :

$$\rho_{app} = \frac{m_s}{V_{fermé}} = \frac{m_s \rho_{eau}}{m_s - m_i} \quad \text{Equation 3-Annexe}$$

La densité relative apparente de la céramique (en %), est alors donnée par l'équation 4, tel que:

$$d_{app} = 100 * \frac{\rho_{app}}{\rho_{théorique}} \quad \text{Equation 4-Annexe}$$

En l'absence de fractures dans l'échantillon, la fraction volumique de porosité ouverte (ou porosité apparente) peut également être déterminée par une troisième mesure de masse, lorsque la céramique est imprégnée d'eau,  $m_{imb}$ , c'est à dire lorsque les porosités ouvertes de la céramique sont remplies d'eau et que la pastille n'est plus immergée. La masse  $m_{imb}$  peut alors être exprimée de la manière suivante :

$$m_{imb} = m_s + V_{ouv} \rho_{eau} \quad \text{Equation 4-Annexe}$$

Avec  $V_{ouv}$  le volume poreux ouvert dans la céramique.

Soit

$$V_{ouv} = \frac{m_{imb} - m_s}{\rho_{eau}} \quad \text{Equation 5-Annexe}$$

La porosité apparente de la céramique (%P) peut alors être calculée grâce aux expressions du volume poreux ouvert (Equation 5) et du volume total du matériau (qui à la différence du volume fermé inclue le volume poreux ouvert) (Equation 6) :

$$V_{tot} = \frac{m_{imb} - m_i}{\rho_{eau}} \quad \text{Equation 6-Annexe}$$

Alors,

$$\%P = 100 * \frac{m_{imb} - m_s}{m_{imb} - m_i} \quad \text{Equation 7-Annexe}$$

## Annexe B

### Conditions de mesure des distributions de tailles de particules par diffusion dynamique de la lumière et fiches de résultats complètes

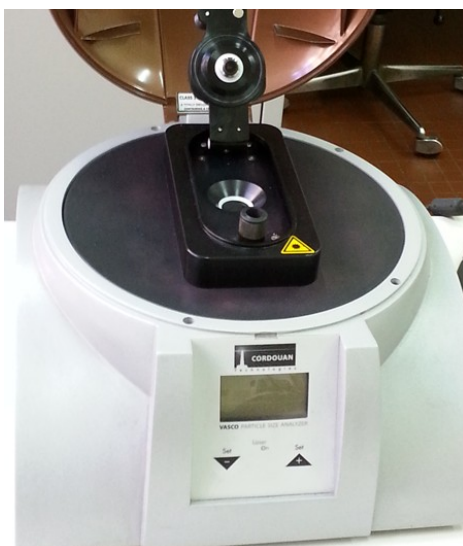


Figure 3-Annexe : Appareil de mesure des distributions de taille de particules par diffusion dynamique de la lumière Cordouan Vasco.

Les mesures de distribution de taille de particule par diffusion dynamique de la lumière (DLS) sont réalisées sur un appareil de mesure DLS Cordouan Technologies - Vasco (fig.3-Annexes). Les mesures sont menées dans une cellule maintenue à 25 °C, avec une statistique de 100 mesures consécutives de 10 secondes et en tenant compte de l'indice de réfraction de  $\text{CaF}_2$  pur ( $n_{\text{CaF}_2}=1,43$ ; partie imaginaire nulle).



**Poudres obtenues à l'issue d'une synthèse par coprécipitation (page 124, figure 70) :**

<u>Size</u>	<u>Intensity</u>	<u>Number</u>	<u>Volume</u>
21,50	0,12	0,19	0,03
23,50	0,22	0,21	0,04
24,50	0,13	0,09	0,02
26,50	0,26	0,12	0,03
27,50	0,45	0,17	0,05
28,50	0,25	0,08	0,03
29,50	0,22	0,05	0,02
31,50	0,23	0,04	0,02
34,50	0,14	0,01	0,01
35,50	0,13	0,01	0,01
38,50	0,31	0,02	0,01
40,50	0,14	0,01	0,01
48,50	0,17	0,00	0,00
57,50	0,17	0,00	0,00
60,50	0,15	0,00	0,00
62,50	0,18	0,00	0,00
65,50	0,40	0,00	0,00
66,50	0,38	0,00	0,00
67,50	0,20	0,00	0,00
68,50	0,46	0,00	0,00
69,50	0,13	0,00	0,00
71,50	0,12	0,00	0,00
74,50	0,17	0,00	0,00
77,50	0,90	0,00	0,01
78,50	0,48	0,00	0,00
79,50	0,77	0,00	0,00
82,50	0,27	0,00	0,00
84,50	0,19	0,00	0,00
85,50	0,23	0,00	0,00
88,50	0,18	0,00	0,00
91,50	0,26	0,00	0,00
92,50	0,78	0,00	0,00
93,50	0,75	0,00	0,00
94,50	0,69	0,00	0,00
95,50	0,27	0,00	0,00
102,50	0,26	0,00	0,00
107,50	1,27	0,00	0,00
112,50	1,48	0,00	0,00
117,50	1,21	0,00	0,00
122,50	0,59	0,00	0,00
127,50	0,28	0,00	0,00
132,50	0,46	0,00	0,00
137,50	0,63	0,00	0,00
142,50	0,23	0,00	0,00
147,50	0,30	0,00	0,00
152,50	0,50	0,00	0,00
157,50	0,77	0,00	0,00
162,50	0,54	0,00	0,00
172,50	0,86	0,00	0,00
182,50	0,65	0,00	0,00
187,50	0,44	0,00	0,00

192,50	0,87	0,00	0,00
197,50	0,87	0,00	0,00
207,50	0,60	0,00	0,00
212,50	0,26	0,00	0,00
217,50	0,60	0,00	0,00
247,50	0,59	0,00	0,00
252,50	0,60	0,00	0,00
262,50	0,58	0,00	0,00
267,50	1,24	0,00	0,00
272,50	0,68	0,00	0,00
277,50	0,59	0,00	0,00
282,50	0,59	0,00	0,00
292,50	0,74	0,00	0,00
297,50	0,76	0,00	0,00
305,00	2,13	0,00	0,00
325,00	1,60	0,00	0,00
335,00	0,95	0,00	0,00
365,00	1,65	0,00	0,00
375,00	2,44	0,00	0,00
385,00	4,21	0,00	0,00
395,00	3,02	0,00	0,00
405,00	1,52	0,00	0,00
415,00	3,99	0,00	0,01
425,00	6,74	0,00	0,01
435,00	2,10	0,00	0,00
445,00	0,79	0,00	0,00
455,00	0,82	0,00	0,00
465,00	3,02	0,00	0,02
475,00	2,94	0,00	0,05
485,00	3,63	0,00	0,15
495,00	2,20	0,00	0,19
505,00	1,88	0,00	0,08
515,00	2,13	0,00	0,04
525,00	3,26	0,00	0,03
535,00	2,12	0,00	0,01
545,00	2,16	0,00	0,01
555,00	0,67	0,00	0,00
565,00	2,72	0,00	0,01
575,00	0,72	0,00	0,00
585,00	1,25	0,00	0,00
595,00	0,64	0,00	0,00
615,00	1,39	0,00	0,00
635,00	0,70	0,00	0,00
685,00	0,50	0,00	0,00
730,00	0,45	0,00	0,00
790,00	0,62	0,00	0,00
870,00	0,40	0,00	0,01
890,00	0,59	0,00	0,00
930,00	0,33	0,00	0,00
950,00	0,30	0,00	0,00
970,00	0,59	0,00	0,00
1 025,00	0,30	0,00	0,00
1 075,00	0,18	0,00	0,00

**Poudres obtenue à l'issue de la synthèse et après séparation des particules les plus volumineuses par centrifugation à 13000trs.min<sup>-1</sup> durant 5 min (page 125, figure 71) :**

Size	Intensity	Number	Volume
17,50	0,11	0,17	0,07
18,50	0,13	0,15	0,07
19,50	0,28	0,23	0,13
21,50	0,15	0,07	0,05
22,50	0,13	0,05	0,04
23,50	0,15	0,04	0,04
25,50	0,48	0,08	0,10
26,50	0,71	0,09	0,13
28,50	0,14	0,01	0,02
29,50	0,17	0,01	0,02
30,50	0,53	0,03	0,06
31,50	0,57	0,03	0,06
32,50	0,41	0,02	0,04
35,50	0,24	0,01	0,02
39,50	0,24	0,00	0,01
44,50	0,26	0,00	0,01
45,50	0,50	0,00	0,02
46,50	0,25	0,00	0,01
54,50	0,20	0,00	0,00
61,50	0,32	0,00	0,00
65,50	0,35	0,00	0,00
79,50	0,40	0,00	0,00
96,50	0,31	0,00	0,00
122,50	0,41	0,00	0,00
127,50	1,43	0,00	0,00
142,50	0,52	0,00	0,00
147,50	0,60	0,00	0,00
152,50	0,61	0,00	0,00
167,50	1,23	0,00	0,00
177,50	0,67	0,00	0,00
182,50	0,73	0,00	0,00
187,50	0,70	0,00	0,00
197,50	2,15	0,00	0,00
202,50	3,67	0,00	0,00
207,50	0,70	0,00	0,00
217,50	0,75	0,00	0,00
232,50	2,31	0,00	0,00
237,50	2,29	0,00	0,00
242,50	0,74	0,00	0,00
257,50	0,72	0,00	0,00
272,50	0,68	0,00	0,00
277,50	0,62	0,00	0,00
287,50	0,60	0,00	0,00
297,50	0,46	0,00	0,00
305,00	0,60	0,00	0,00
315,00	0,58	0,00	0,00
335,00	0,33	0,00	0,00
355,00	0,42	0,00	0,00
385,00	0,41	0,00	0,00
435,00	0,40	0,00	0,00
455,00	0,27	0,00	0,00
495,00	0,24	0,00	0,03
525,00	0,24	0,00	0,00
730,00	0,16	0,00	0,00
870,00	0,22	0,00	0,00

Instrument VASCO S/N: --

NanoQ: 1.1.0.2

**Poudres éliminées sur une dispersion obtenue à l'issue de la synthèse et sans passage par un état sec des poudres (page 125, figure 72) :**

Size	Intensity	Number	Volume
37,50	0,12	0,76	0,04
62,50	0,11	0,04	0,01
71,50	0,12	0,02	0,01
73,50	0,12	0,01	0,01
74,50	0,14	0,02	0,01
77,50	0,30	0,03	0,01
78,50	0,12	0,01	0,01
85,50	0,11	0,01	0,00
90,50	0,37	0,01	0,01
91,50	0,14	0,00	0,00
94,50	0,76	0,02	0,02
99,50	0,15	0,00	0,00
102,50	0,28	0,00	0,01
107,50	0,69	0,01	0,01
117,50	0,48	0,00	0,01
127,50	0,95	0,00	0,01
132,50	0,68	0,00	0,01
137,50	1,78	0,01	0,02
142,50	0,86	0,00	0,01
147,50	0,44	0,00	0,00
152,50	1,80	0,00	0,01
157,50	1,02	0,00	0,01
162,50	1,55	0,00	0,01
167,50	0,52	0,00	0,00
172,50	2,45	0,00	0,01
177,50	1,92	0,00	0,01
182,50	0,58	0,00	0,00
187,50	1,47	0,00	0,01
192,50	2,23	0,00	0,01
197,50	1,51	0,00	0,01
202,50	2,43	0,00	0,01
207,50	0,76	0,00	0,00
217,50	2,47	0,00	0,01
222,50	0,87	0,00	0,00
227,50	1,91	0,00	0,01
232,50	0,91	0,00	0,00
237,50	3,00	0,00	0,01
242,50	2,91	0,00	0,01
247,50	7,75	0,00	0,02
252,50	5,36	0,00	0,02
257,50	4,76	0,00	0,01
262,50	1,86	0,00	0,01
267,50	4,45	0,00	0,01
272,50	3,74	0,00	0,01
277,50	1,66	0,00	0,00
282,50	0,86	0,00	0,00
287,50	2,35	0,00	0,01
292,50	1,56	0,00	0,00
297,50	3,22	0,00	0,01
305,00	1,38	0,00	0,00
315,00	2,08	0,00	0,01

325,00	1,28	0,00	0,00
335,00	0,57	0,00	0,00
345,00	2,51	0,00	0,01
375,00	0,48	0,00	0,00
385,00	2,50	0,00	0,01
395,00	2,07	0,00	0,01
405,00	0,54	0,00	0,00
415,00	0,48	0,00	0,00
425,00	0,49	0,00	0,01
435,00	0,36	0,00	0,01
445,00	0,42	0,00	0,01
455,00	0,34	0,00	0,01
475,00	0,49	0,00	0,06
485,00	1,09	0,00	0,34
585,00	0,25	0,00	0,00
595,00	0,28	0,00	0,00
605,00	0,62	0,00	0,01
615,00	0,29	0,00	0,00
625,00	0,21	0,00	0,00
695,00	0,19	0,00	0,00
750,00	0,19	0,00	0,00
790,00	0,41	0,00	0,01
810,00	0,27	0,00	0,02
1 125,00	0,13	0,00	0,00

Instrument VASCO S/N: --

NanoQ: 1.1.0.2



**Poudre séchée puis redispersée, à  $t_0+1h$  (page 126, figure 73a) :**

Size	Intensity	Number	Volume
102,50	0,22	0,07	0,00
117,50	0,45	0,07	0,00
122,50	0,25	0,03	0,00
127,50	0,34	0,03	0,00
132,50	0,27	0,02	0,00
137,50	0,93	0,06	0,00
142,50	2,17	0,11	0,01
147,50	1,01	0,04	0,00
152,50	1,64	0,06	0,00
157,50	2,99	0,09	0,01
162,50	2,00	0,05	0,00
167,50	0,80	0,02	0,00
172,50	2,50	0,05	0,01
177,50	3,96	0,06	0,01
182,50	3,07	0,04	0,01
187,50	3,23	0,04	0,01
192,50	1,23	0,01	0,00
197,50	1,77	0,02	0,00
202,50	2,68	0,02	0,00
207,50	1,23	0,01	0,00
212,50	0,90	0,01	0,00
217,50	0,39	0,00	0,00
222,50	0,54	0,00	0,00
232,50	1,52	0,01	0,00
252,50	0,25	0,00	0,00
257,50	0,50	0,00	0,00
515,00	0,78	0,01	0,04
605,00	0,66	0,00	0,00
635,00	0,61	0,00	0,00
665,00	0,77	0,00	0,00
695,00	1,45	0,00	0,00
710,00	1,30	0,00	0,00
750,00	2,71	0,00	0,01
770,00	0,78	0,00	0,00
790,00	2,08	0,00	0,02
810,00	1,38	0,00	0,03
830,00	2,71	0,01	0,15
850,00	2,57	0,02	0,23
870,00	4,07	0,01	0,14
890,00	3,50	0,00	0,05
910,00	1,17	0,00	0,01
930,00	2,44	0,00	0,01
950,00	0,65	0,00	0,00
970,00	0,58	0,00	0,00
990,00	1,25	0,00	0,00
1 025,00	4,97	0,00	0,01
1 075,00	3,06	0,00	0,01
1 125,00	1,93	0,00	0,02
1 175,00	2,43	0,00	0,13
1 225,00	1,86	0,00	0,03

Instrument VASCO S/N: --

NanoQ: 1.1.0.2

**Poudre séchée puis redispersée, à  $t_0+2h$  (page 126, figure 73b) :**

Size	Intensity	Number	Volume
102,50	0,25	0,05	0,00
107,50	1,19	0,16	0,01
112,50	0,83	0,09	0,01
117,50	0,52	0,04	0,00
122,50	0,91	0,06	0,01
127,50	0,32	0,02	0,00
132,50	1,44	0,06	0,01
137,50	1,10	0,04	0,00
142,50	1,56	0,04	0,01
147,50	2,64	0,06	0,01
152,50	1,79	0,04	0,01
157,50	2,43	0,04	0,01
162,50	4,18	0,06	0,01
167,50	2,75	0,03	0,01
172,50	2,13	0,02	0,01
177,50	5,05	0,05	0,01
182,50	1,74	0,01	0,00
187,50	4,23	0,03	0,01
192,50	0,96	0,01	0,00
197,50	0,86	0,00	0,00
202,50	0,50	0,00	0,00
212,50	0,45	0,00	0,00
217,50	1,10	0,00	0,00
227,50	0,54	0,00	0,00
355,00	1,12	0,00	0,00
465,00	0,57	0,00	0,02
495,00	0,71	0,04	0,21
515,00	0,71	0,01	0,04
545,00	2,43	0,00	0,03
565,00	1,27	0,00	0,01
575,00	0,73	0,00	0,00
585,00	0,71	0,00	0,00
595,00	0,77	0,00	0,00
615,00	1,23	0,00	0,00
625,00	0,61	0,00	0,00
635,00	0,66	0,00	0,00
655,00	0,69	0,00	0,00
665,00	2,41	0,00	0,01
675,00	1,81	0,00	0,01
695,00	0,75	0,00	0,00
710,00	4,21	0,00	0,01
730,00	1,31	0,00	0,01
750,00	1,24	0,00	0,01
770,00	1,24	0,00	0,01
790,00	1,76	0,00	0,02
810,00	0,59	0,00	0,01
850,00	1,02	0,00	0,11
870,00	0,63	0,00	0,03
890,00	1,93	0,00	0,04
910,00	2,30	0,00	0,02
930,00	1,84	0,00	0,01
950,00	1,68	0,00	0,01
970,00	1,03	0,00	0,00
990,00	3,43	0,00	0,01
1 025,00	2,34	0,00	0,01
1 075,00	4,18	0,00	0,02
1 125,00	1,81	0,00	0,02
1 175,00	2,18	0,00	0,14
1 225,00	1,02	0,00	0,02

Instrument VASCO S/N: --

NanoQ: 1.1.0.2

**Poudre séchée puis redispersée, à  $t_0+26h$  (page 126, figure 73c) :**

Size	Intensity	Number	Volume
60,50	0,14	0,12	0,00
61,50	0,11	0,09	0,00
74,50	0,16	0,04	0,00
75,50	0,25	0,06	0,00
79,50	0,36	0,06	0,01
80,50	0,19	0,03	0,00
83,50	0,21	0,03	0,00
85,50	0,31	0,04	0,00
86,50	0,68	0,07	0,01
88,50	0,25	0,02	0,00
90,50	0,36	0,03	0,00
91,50	0,30	0,02	0,00
92,50	0,42	0,03	0,00
94,50	0,28	0,02	0,00
96,50	0,26	0,01	0,00
97,50	0,23	0,01	0,00
99,50	0,61	0,03	0,01
102,50	0,85	0,03	0,01
107,50	0,62	0,02	0,00
112,50	1,33	0,03	0,01
117,50	1,17	0,02	0,01
122,50	1,09	0,02	0,01
127,50	2,02	0,02	0,01
132,50	2,36	0,02	0,01
137,50	1,40	0,01	0,01
142,50	2,95	0,02	0,01
147,50	2,77	0,01	0,01
152,50	4,17	0,02	0,01
157,50	2,33	0,01	0,01
162,50	1,44	0,00	0,00
167,50	2,62	0,01	0,01
172,50	0,58	0,00	0,00
177,50	0,50	0,00	0,00
182,50	1,96	0,00	0,00
187,50	2,34	0,00	0,00
197,50	0,59	0,00	0,00
202,50	0,98	0,00	0,00
212,50	0,25	0,00	0,00
257,50	0,57	0,00	0,00
277,50	0,49	0,00	0,00
297,50	0,58	0,00	0,00
315,00	1,18	0,00	0,00
345,00	0,54	0,00	0,00
355,00	0,93	0,00	0,00
365,00	0,70	0,00	0,00
375,00	0,48	0,00	0,00
395,00	0,57	0,00	0,00
405,00	0,53	0,00	0,00
415,00	0,68	0,00	0,00
425,00	1,84	0,00	0,01
455,00	2,20	0,00	0,03

475,00	0,54	0,00	0,03
505,00	1,46	0,01	0,19
515,00	0,74	0,00	0,04
535,00	0,66	0,00	0,01
555,00	1,33	0,00	0,01
565,00	1,88	0,00	0,01
575,00	1,23	0,00	0,01
585,00	2,43	0,00	0,01
595,00	1,14	0,00	0,00
605,00	2,55	0,00	0,01
615,00	0,68	0,00	0,00
625,00	0,54	0,00	0,00
635,00	1,14	0,00	0,00
645,00	0,57	0,00	0,00
655,00	0,52	0,00	0,00
665,00	0,52	0,00	0,00
675,00	1,16	0,00	0,00
685,00	0,47	0,00	0,00
695,00	1,62	0,00	0,00
710,00	1,00	0,00	0,00
730,00	0,58	0,00	0,00
750,00	1,78	0,00	0,01
790,00	3,64	0,00	0,04
810,00	2,11	0,00	0,04
830,00	1,17	0,00	0,07
850,00	1,15	0,00	0,11
870,00	0,61	0,00	0,02
890,00	1,12	0,00	0,02
910,00	0,47	0,00	0,00
930,00	0,48	0,00	0,00
950,00	0,98	0,00	0,00
970,00	0,95	0,00	0,00
990,00	1,47	0,00	0,00
1 025,00	1,01	0,00	0,00
1 075,00	1,96	0,00	0,01
1 125,00	0,52	0,00	0,01
1 175,00	1,31	0,00	0,07
1 225,00	1,28	0,00	0,02

Instrument VASCO S/N: --

NanoQ: 1.1.0.2

## Annexe C

### Procédure de polissage des céramiques $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ avant les tests optiques

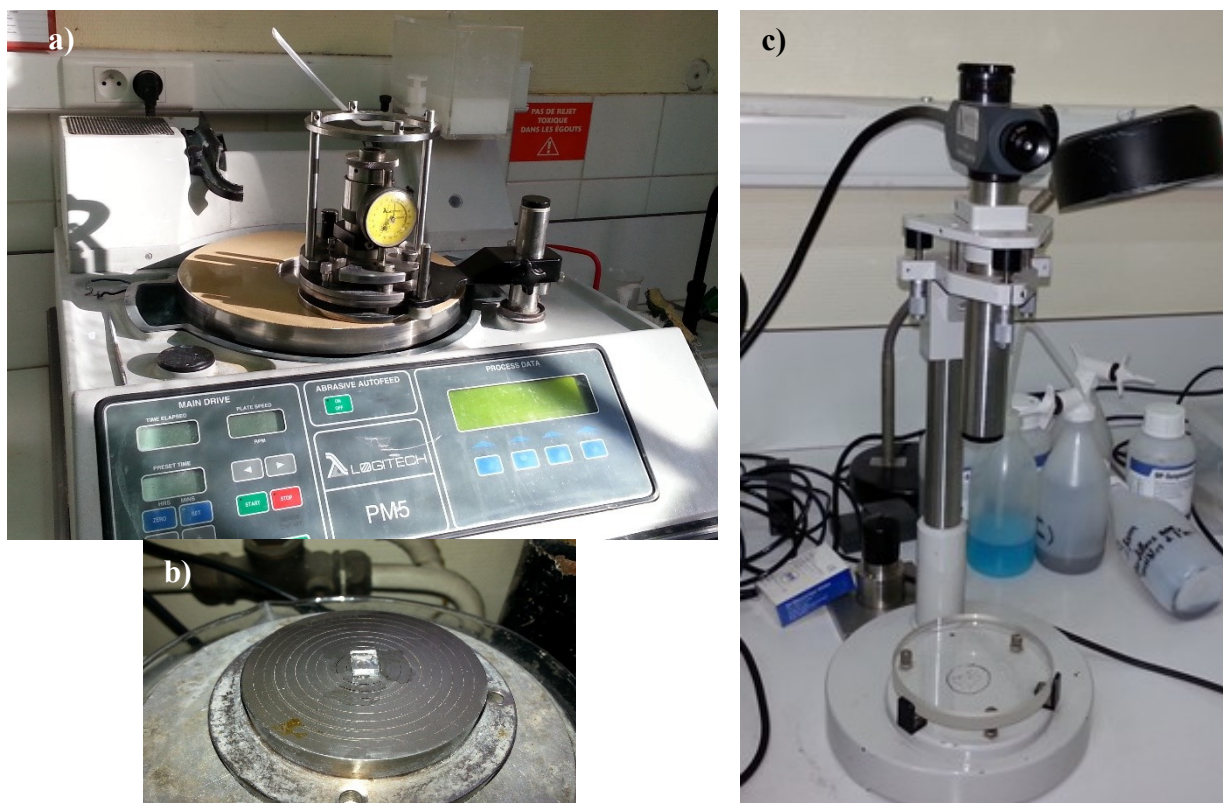


Figure 4-Annexe : a) Polisseuse LOGITECH PM5 utilisée pour la préparation des échantillons avant les tests optiques, b) Support de polissage, c) lunette autocolimatrice

Avant les tests optiques (spectroscopie d'absorption ou tests lasers) les échantillons sont découpés à l'aide d'une scie diamantée puis polis optiquement grâce à une polisseuse LOGITECH PM5. Les céramiques  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  sont fixées sur le support de polissage à l'aide d'une résine thermoplastique (fig. 4b). Le polissage se déroule en deux phases, répétées à l'identique pour chacune des faces à polir :

Dans un premier temps, l'échantillon est soumis à une phase de rodage sur un plateau rotatif en fonte. Une masse de 200 g est appliquée sur l'échantillon lors de cette phase (quelle que soit la surface de contact avec le plateau). Le rodage se décompose en trois étapes d'environ 15 minutes, chacune différant par la granulométrie des solutions colloïdales diamantées utilisées comme abrasifs, qui diminuent successivement de 15-20  $\mu\text{m}$ , à 2-5  $\mu\text{m}$ , puis à 0,2-2  $\mu\text{m}$  (le plateau est récuré entre chaque changement de mode de l'abrasif pour éliminer les particules abrasives de la solution précédente).

Dans un second temps, l'échantillon est poli sur un plateau en polyuréthane, à l'aide d'une solution colloïdale de silice dont la taille moyenne des particules se situe autour de 10 nm et avec une masse de 700 g appliquée sur l'échantillon. Selon la qualité de l'échantillon et de l'état de surface, la phase de polissage est maintenue de 45 minutes à 2 heures, jusqu'à l'obtention d'une surface sans défauts perceptibles à la loupe binoculaire (rayures, aspérités localisées, ou éclats).

Les échantillons sont polis de manière à obtenir deux faces plano-parallèles, par un décalage du support de polissage avant le polissage de la seconde face. Le parallélisme entre les deux faces est vérifié à l'aide d'une lunette autocollimatrice (fig. 4c).

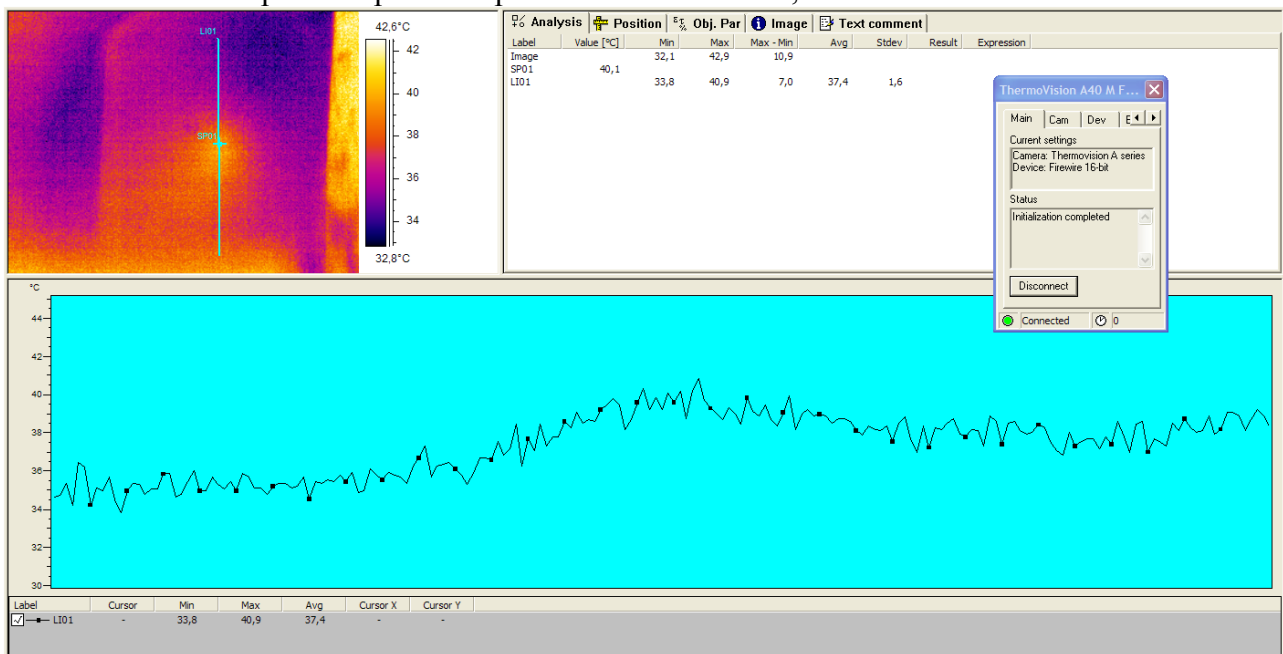


## Annexe D

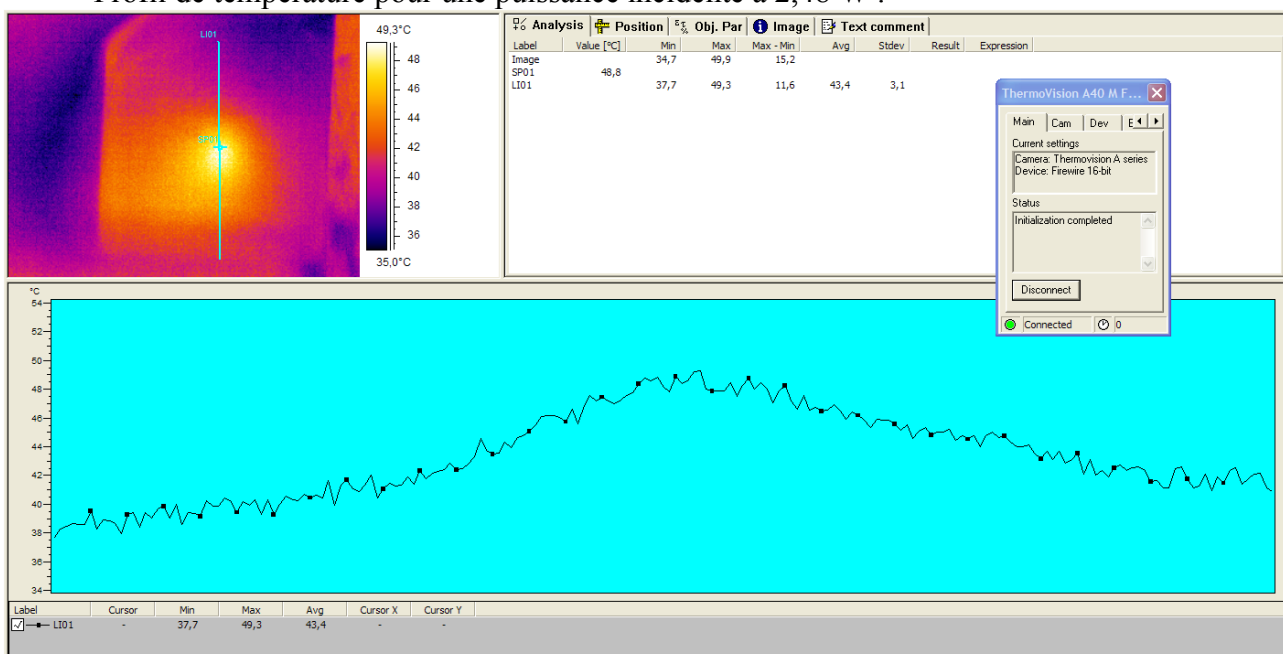
### Profils thermiques complets d'une céramique $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ (4%at.) sous flux de pompe en fonction de la puissance de pompe incidente

Cette section regroupe les profils de températures observés à l'aide d'une caméra thermique (captant les rayonnements infrarouge entre 8 et 12  $\mu\text{m}$ ) sur une céramique  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  substituée à hauteur de 4% at. et sous un flux d'émission à 977 nm provenant d'une diode laser, en fonction de la puissance délivrée par cette dernière (p. 227).

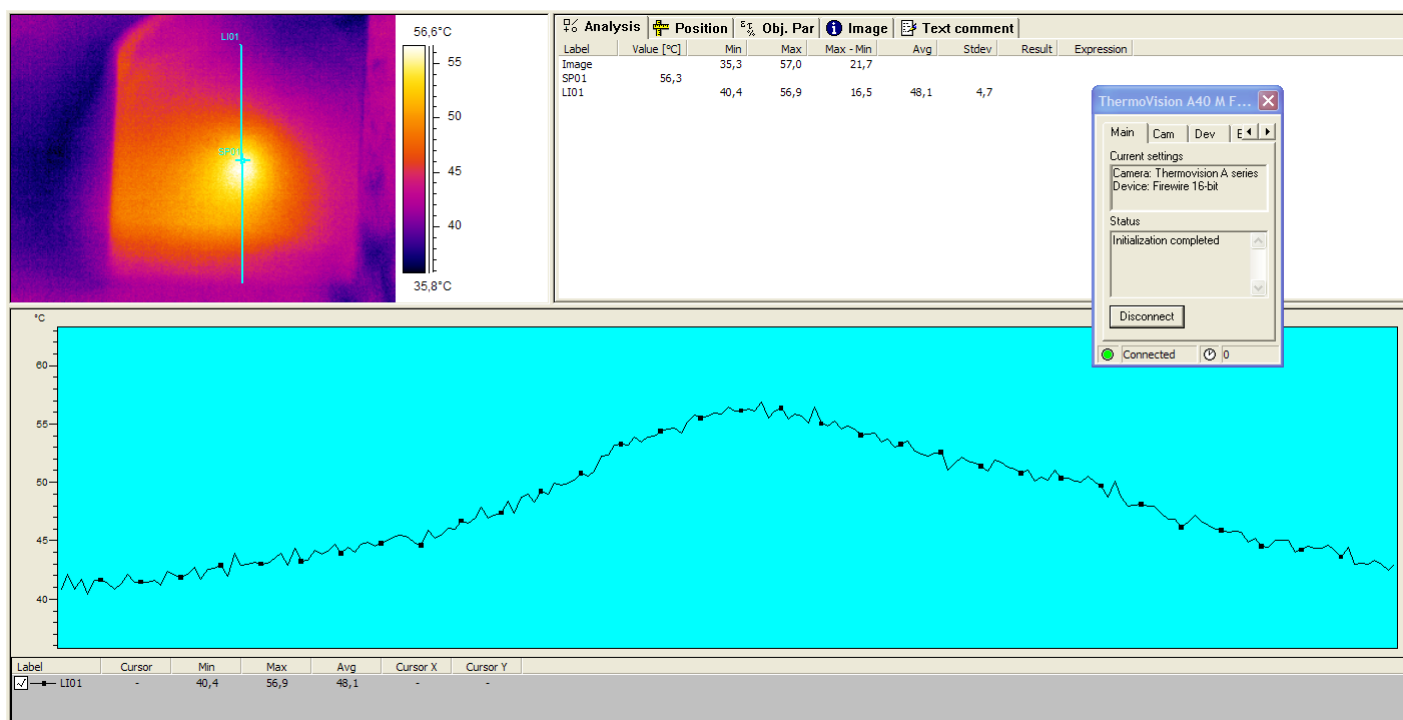
- Profil de température pour une puissance incidente à 1,56 W :



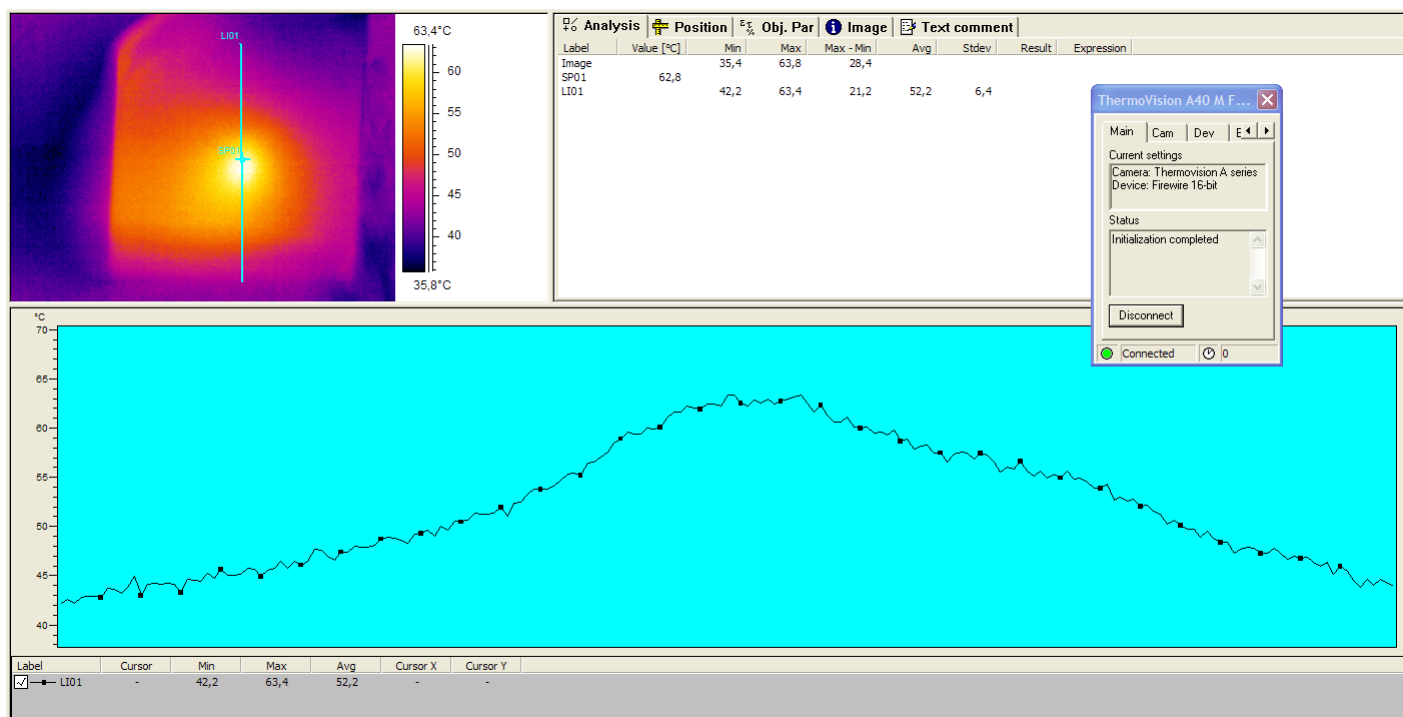
- Profil de température pour une puissance incidente à 2,48 W :



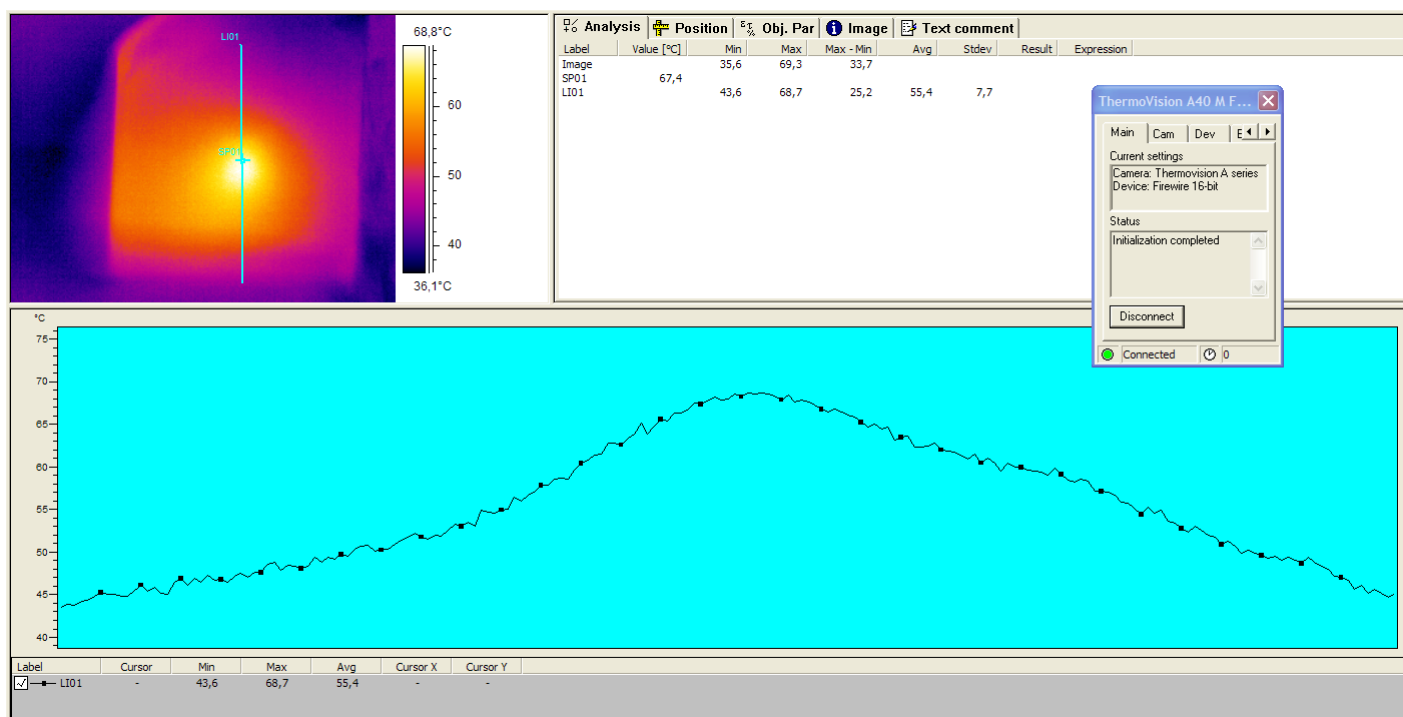
- Profil de température pour une puissance incidente de 3,4 W :



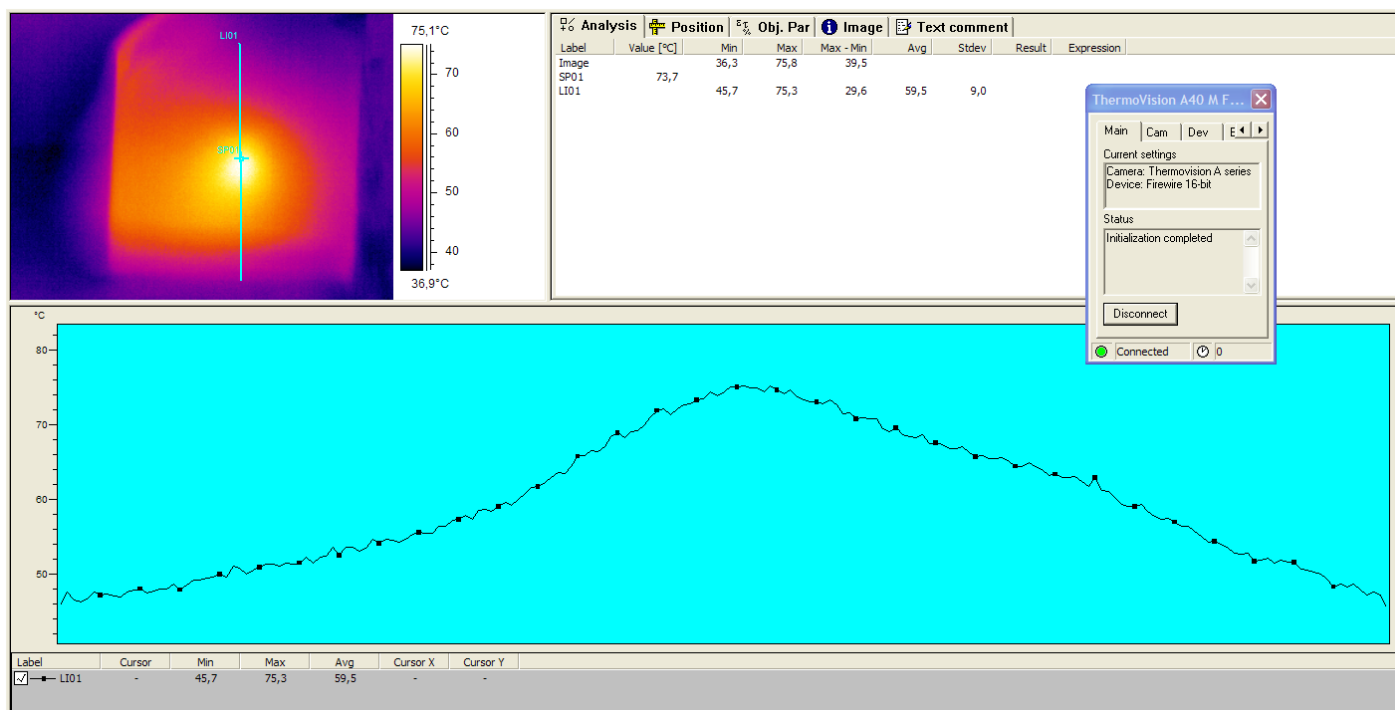
- Profil de température pour une puissance incidente de 4,32 W :



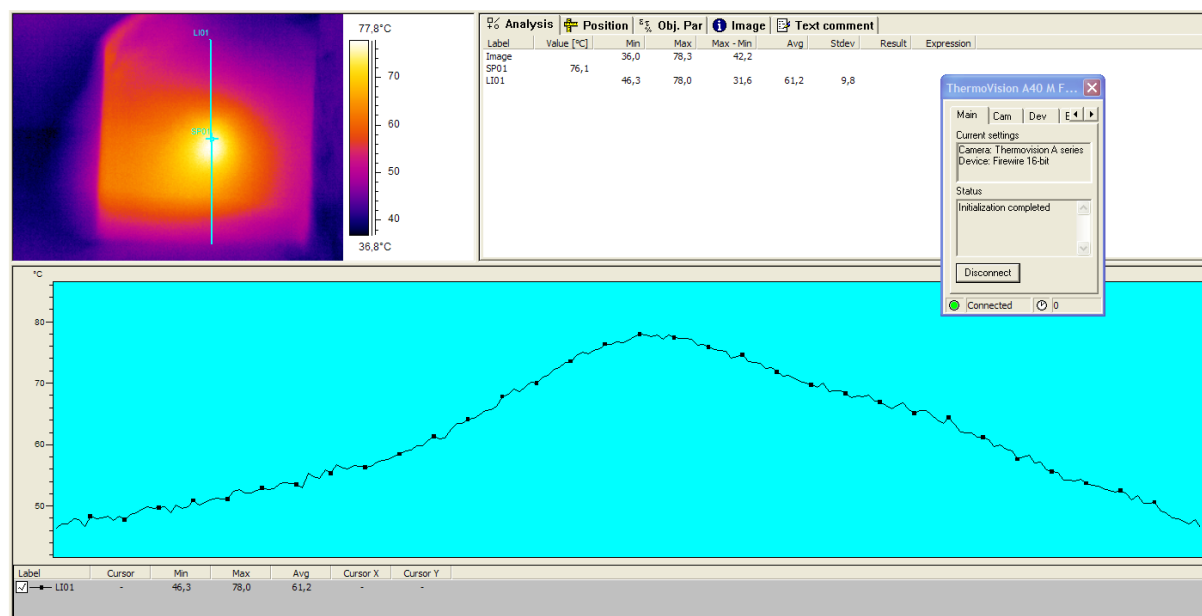
- Profil de température pour une puissance incidente de 5,25 W :



- Profil de température pour une puissance incidente de 6,16 W :



- Profil de température pour une puissance incidente de 7,08 W :





## Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier et de comprendre le comportement au frittage de céramiques  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ , dans l'optique de produire des céramiques transparentes de qualité optique compatible avec une application en amplification laser. Dans un premier temps, les caractéristiques qui font des céramiques  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  une option intéressante pour le domaine de l'amplification laser visant les fortes puissances moyenne sont rappelées. Dans un second temps, la méthode de production des nano-poudres de base est exposée et les caractéristiques de ces dernières étudiées pour faire ressortir les défauts potentiellement limitant pour la suite du procédé. Trois voies de mises en forme de corps à cru basés sur ces nano-poudres sont explorées, dont deux se basant sur des voies humides, inédites pour des céramiques optiques de matériaux fluorés : Le pressage isostatique sur des poudres sèches, le coulage en moule poreux, et une méthode novatrice de mise en forme par centrifugation. Le comportement des crus issus de chacun de ces modes de mises en forme vis-à-vis du traitement thermique, et les céramiques en résultant sont étudiés. Puis, dans une dernière partie, les propriétés optiques et laser des céramiques produites sont examinées et comparées aux propriétés de monocristaux de composition comparables.

Mots clefs : Céramiques optiques, Fluorure de calcium, Ytterbium, Laser, Frittage, Mise en forme céramique, Lasers à pompage diode

## Abstract

The goal of this Ph.D. work is to study and understand  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  ceramics sintering behaviour in order to produce transparent ceramics, comprising a rather limited residual porosity and optical quality compatible with a laser amplification purpose. First, the characteristics which make of ytterbium doped calcium fluoride an interesting material for high average power laser amplifiers will be reminded. Then, the method used for raw  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  nanopowders production will be explained, and the nanopowders characteristics and potential deficiencies toward a ceramics process will be exposed. Three distinct shaping ways are explored for green body forming, two of them involving wet shaping conditions which are quite a new feature for a fluoride material-based laser ceramic such as  $\text{CaF}_2\text{:Yb}$  : Isostatic pressing of dried nanopowders, slip casting, and an innovative wet shaping way using centrifuge forces and not involving porous moulds or charged slurries use. The sintering behaviour of each production ways green bodies are studied. Finally, the optical and laser properties are observed for each of the synthesis methods and compared to ideals single crystals with similar composition.

Keywords: Optical ceramics, Calcium fluoride, Ytterbium, Laser, Sintering, Ceramic shaping, Diode-pumped laser