

irCer

institut de recherche
sur les céramiques



Journée Thématique

Défauts dans les cristaux: Origines, caractérisation et conséquences

Lyon, 2-3 Sept. 2021



Corrélations entre microstructure, architecture et propriétés optiques des céramiques transparentes

Rémy BOULESTEIX

IRCER, Université de Limoges, UMR CNRS 7315, F-87000 Limoges, France

[https://www.researchgate.net/profile/
Remy-Boulesteix](https://www.researchgate.net/profile/Remy-Boulesteix)

www.unilim.fr/ircer



Université
de Limoges

Introduction

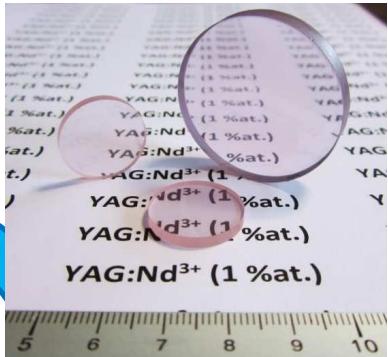
Objectifs / Challenges

Nano/micro/macro-structuration ↔ Propriétés

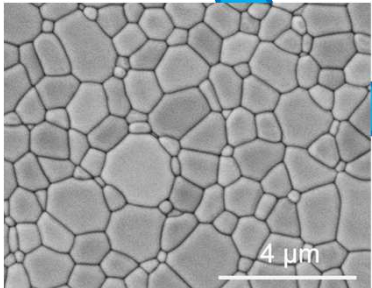
Nouvelles compositions



Grandes tailles



Contrôle des microstructures

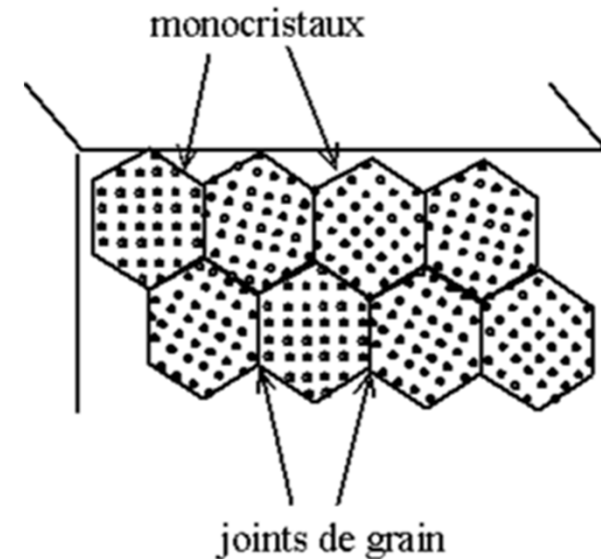
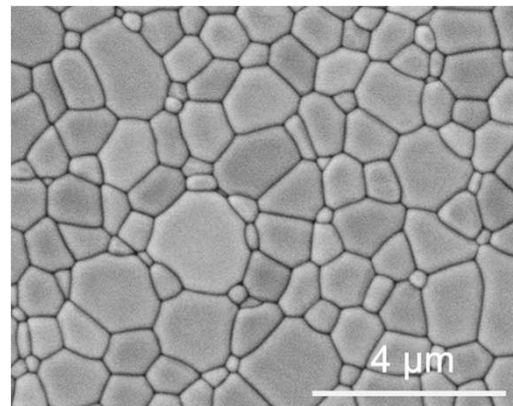


Contrôle de l'architecture



Introduction

Pourquoi les céramiques ?



- Propriétés physiques \approx cristaux
- Dopage homogène et potentiellement élevé
- Capacité de production à grande échelle / grandes tailles et gradient de propriétés

MAIS nécessite une microstructure « parfaite »

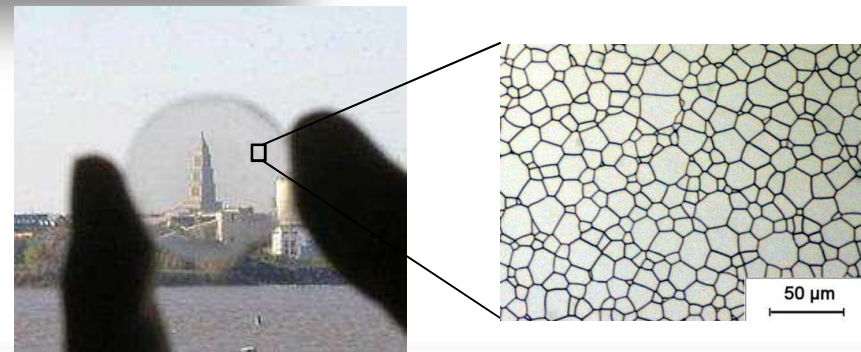
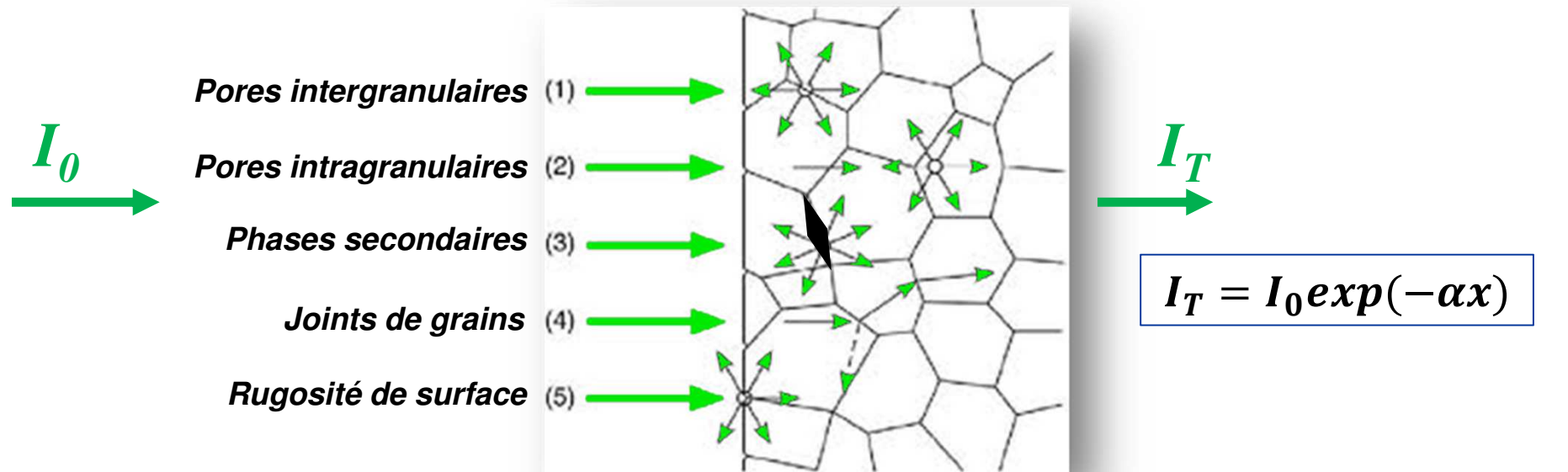
Partie I

Origine des pertes optiques : les défauts dans les céramiques

1. Les différents types de défauts
2. Les modèles de diffusion de la lumière
3. Détection et quantification des défauts
4. Relations défauts - propriétés

Les défauts des céramiques

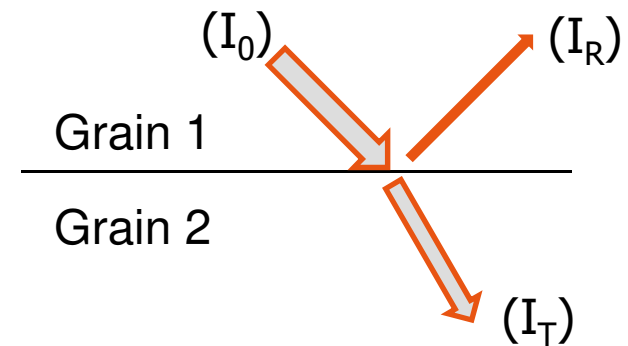
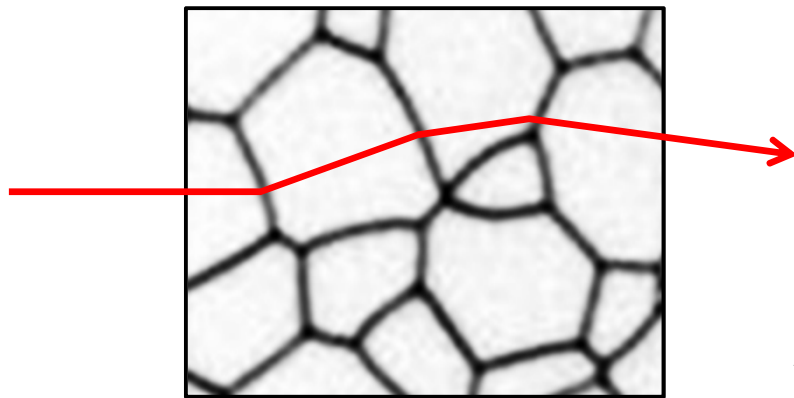
1. Les différents types de défauts dans les céramiques



Les défauts des céramiques

2. Les modèles de diffusion de la lumière

- *Par les joints de grains : biréfringence dans les structures cristallines non-isotropes*



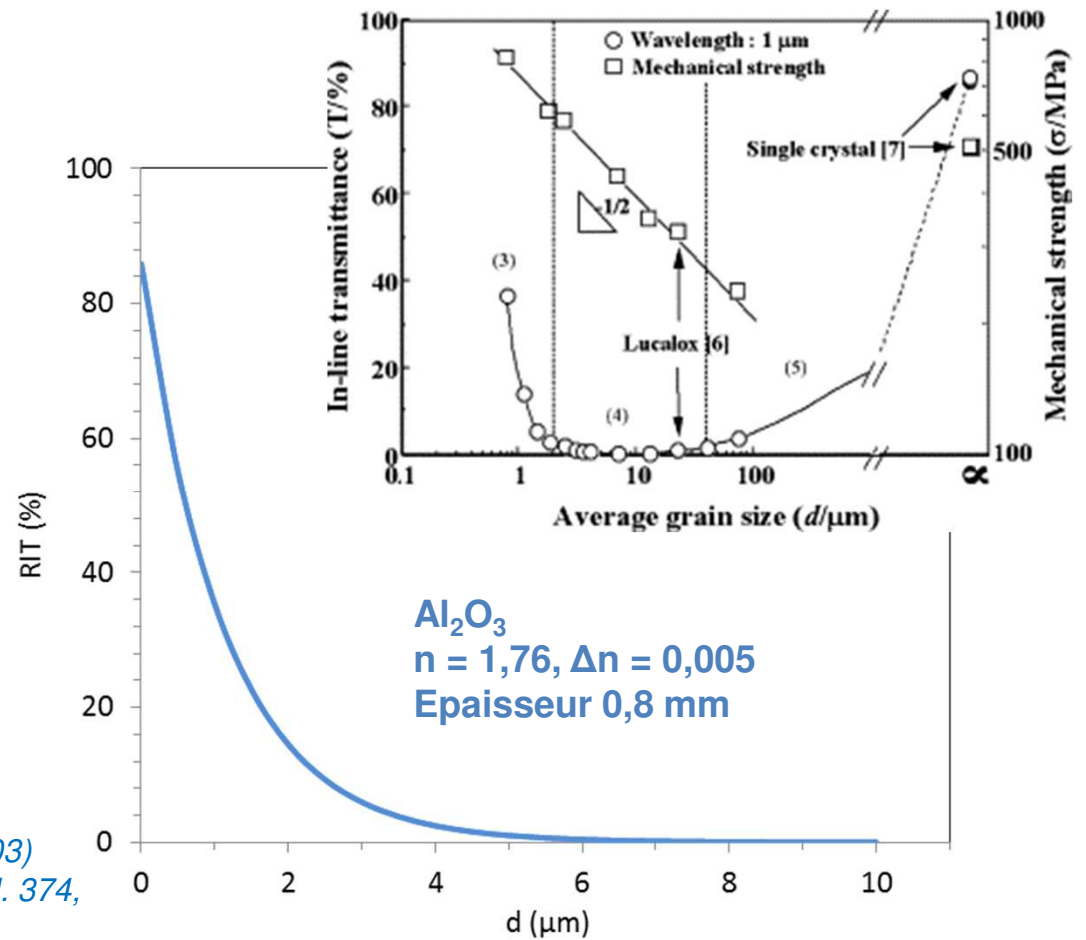
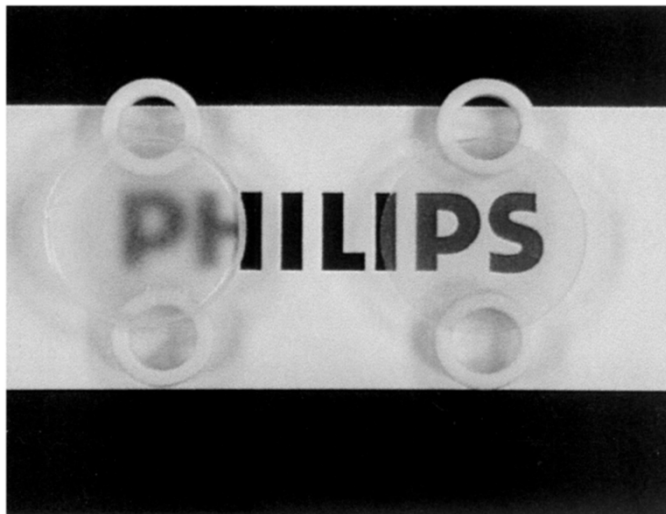
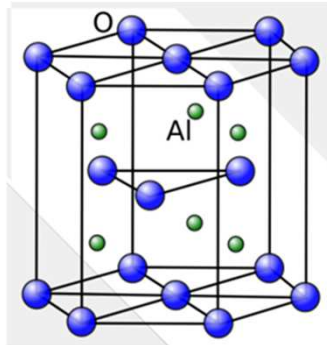
Approximation de Rayleigh–Gans–Debye :

$$RIT = \frac{2n(\lambda)}{1 + n(\lambda)^2} \exp\left(-\frac{3\pi^2 r \Delta n^2 x}{\lambda^2}\right)$$

R. Apetz et al., J. Am. Ceram. Soc., 86 [3] 480–86 (2003)

Les défauts des céramiques

Exemple de l'alumine



R. Apetz et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [3] 480–86 (2003)

Y.T.O et al., *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 374, Issues 1–2, 15, 191-195 (2004)

Les défauts des céramiques

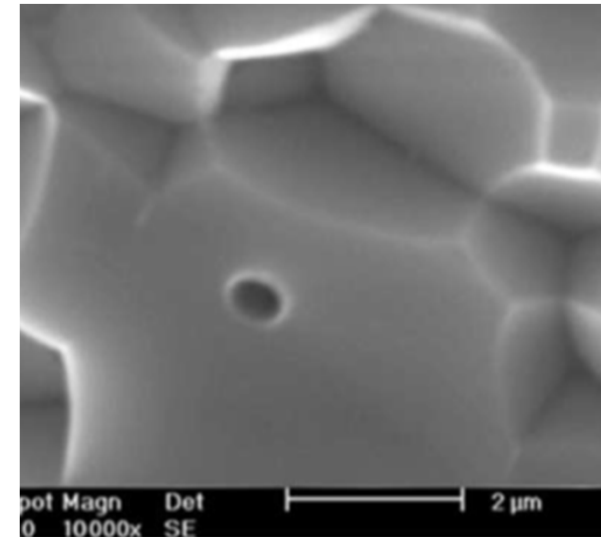
2. Les modèles de diffusion de la lumière

- Par les pores (vide ou gaz piégé)

Δn très grand (0.5-1.5)

$\varnothing_p < 10 \mu\text{m}$ → théorie de Mie

$$\alpha_{sca,porosity} = \frac{P}{\frac{4}{3}\pi r^3} C_{sca,pore}$$



Avec $C_{sca,pore}$ la section efficace de diffusion d'un pore (calcul numérique)

Les défauts des céramiques

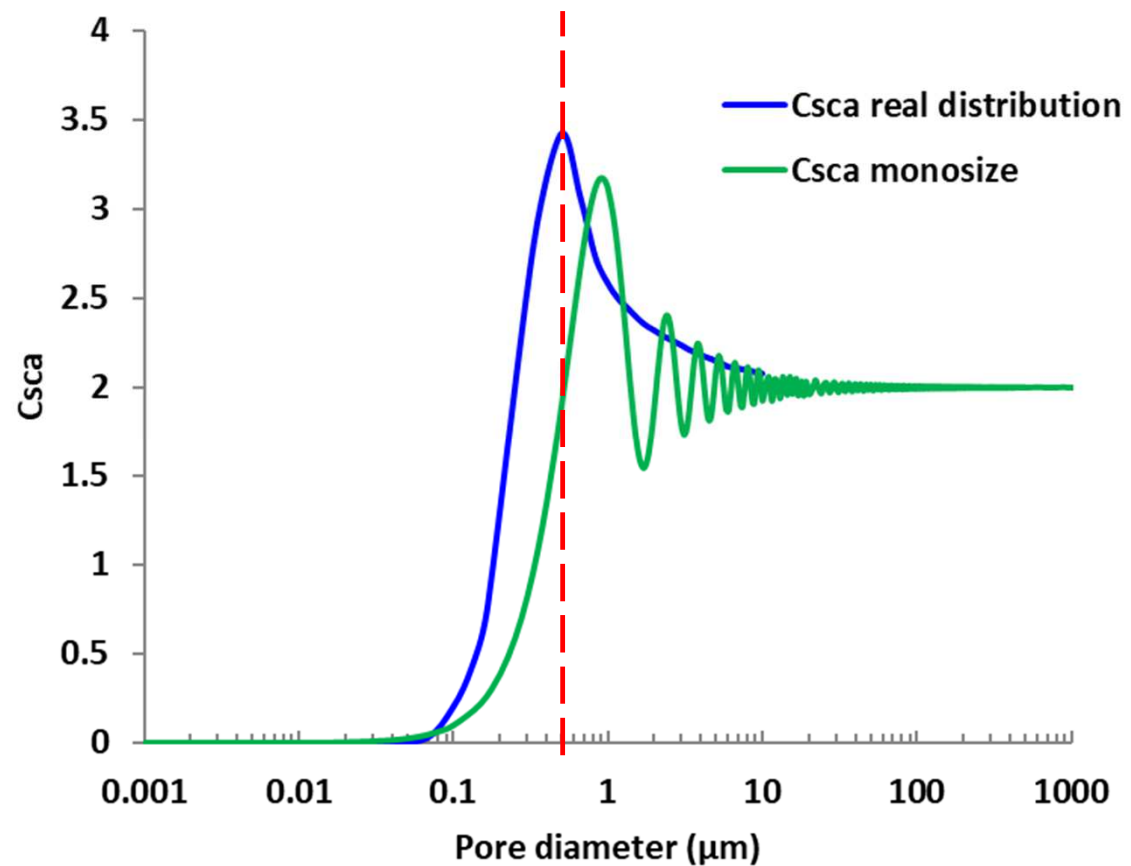
2. Les modèles de diffusion de la lumière

- Par les pores (vide ou gaz piégé) : Calcul de C_{sca}

$$C_{sca,pore}$$

Pore diameter 0.5 μm

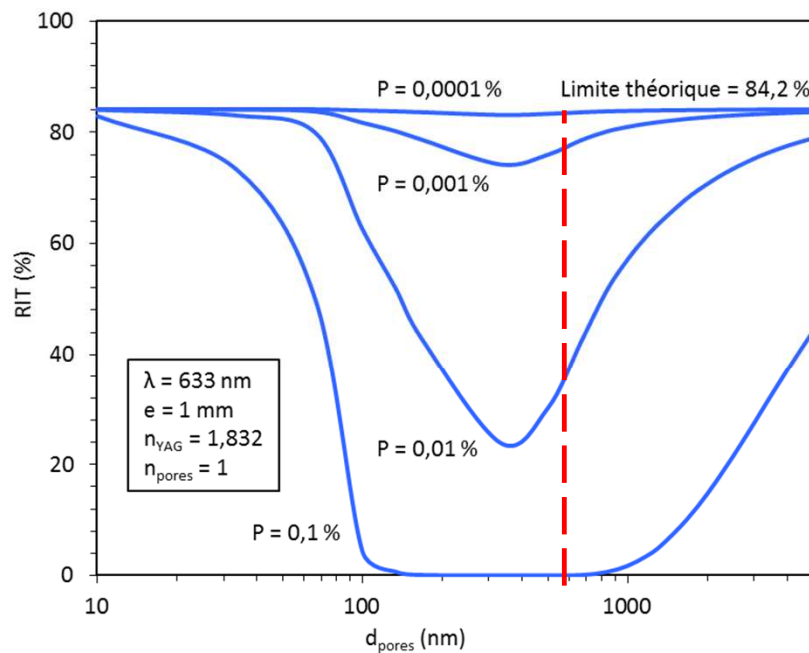
$\lambda = 633 \text{ nm}$



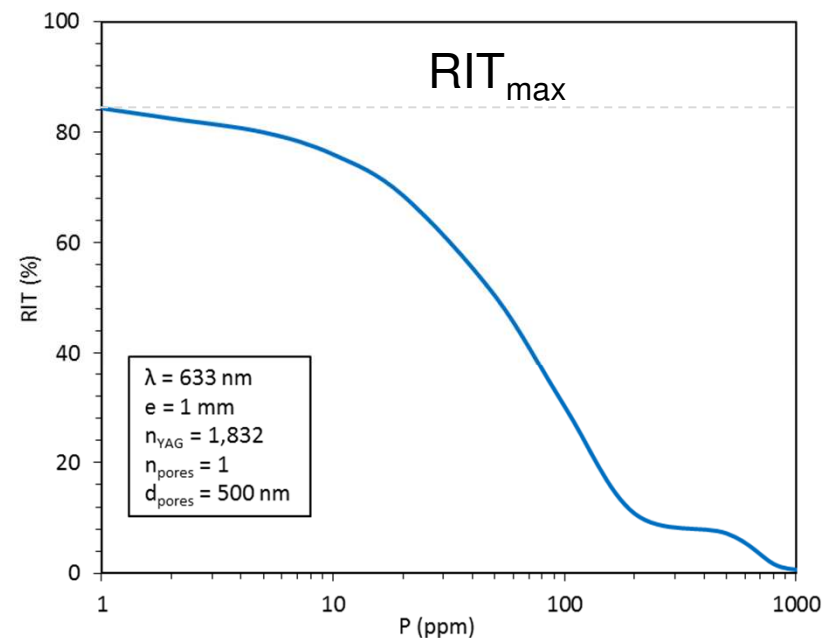
Les défauts des céramiques

2. Les modèles de diffusion de la lumière

- Par les pores (vide ou gaz piégé) : calcul de la RIT



(a) RIT calculée à 633 nm en fonction de la taille des pores pour différentes porosités P (%vol.) dans une matrice de YAG ($n = 1,832$)



(b) RIT calculée à 633 nm dans une matrice de YAG ($n = 1,832$) en fonction de la porosité pour un diamètre de pores de 500 nm

Les défauts des céramiques

2. Les modèles de diffusion de la lumière

- Par les phases secondaires (inclusions)

Δn faible $\approx 0.01 - 0.2$

Pour un matériau transparent, les inclusions sont généralement $< 1\%$ vol. \rightarrow utilisation de l'approximation de Van de Hust de la théorie de Mie :

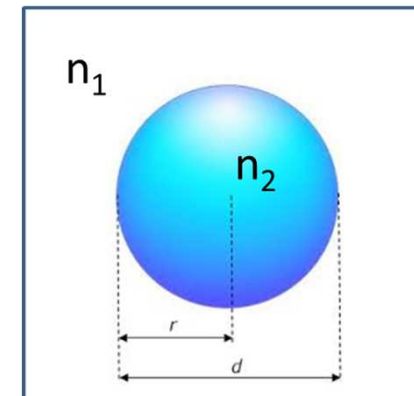
$$C_{sca,inc} = 2 - \frac{4}{\theta} \sin\theta + \frac{4}{\theta^2} (1 - \cos\theta)$$

avec

$$\theta = 2\delta(m - 1)$$

et

$$\delta = \frac{\pi n_1 d}{\lambda_0} \quad m = \frac{n_2}{n_1}$$



Les défauts des céramiques

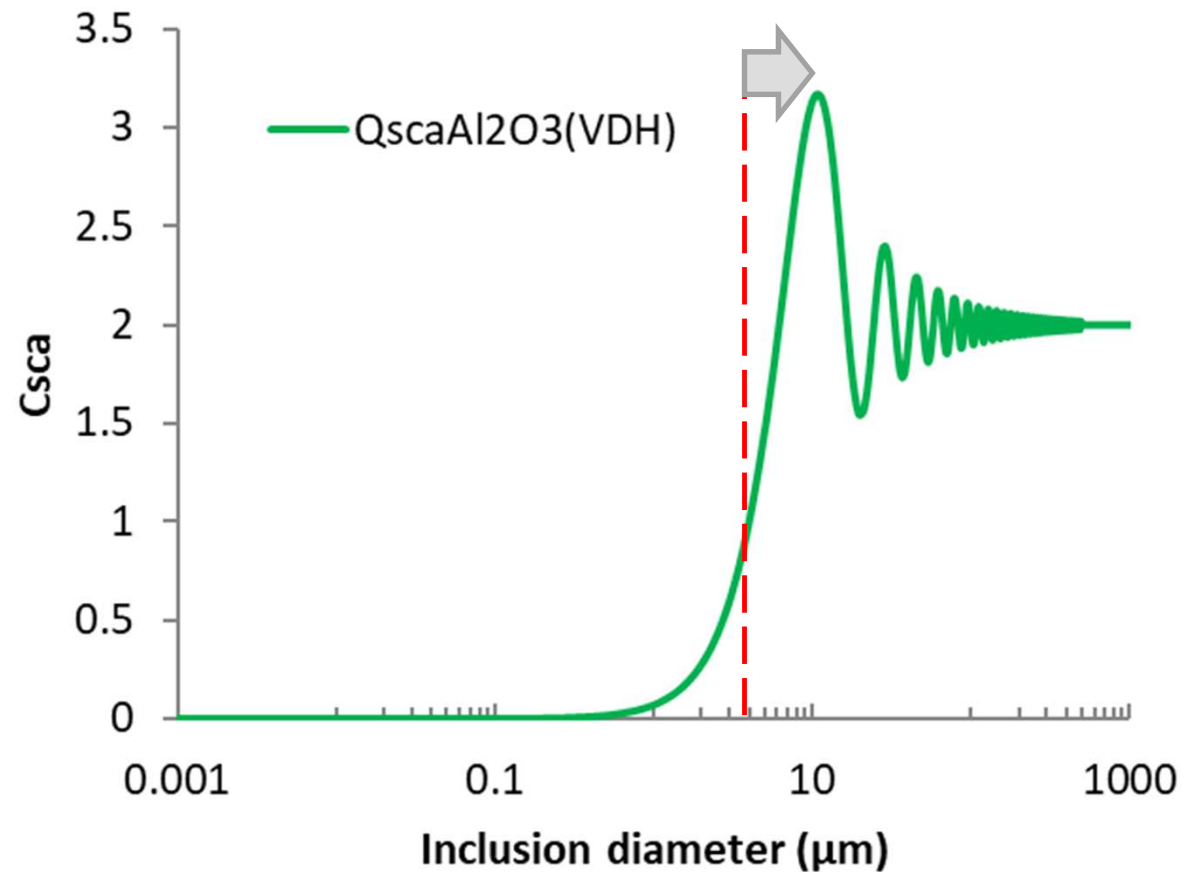
2. Les modèles de diffusion de la lumière

- Par les phases secondaires (inclusions) : calcul de C_{sca}

$$C_{sca, inc}$$

$$\Delta n = 0.05$$

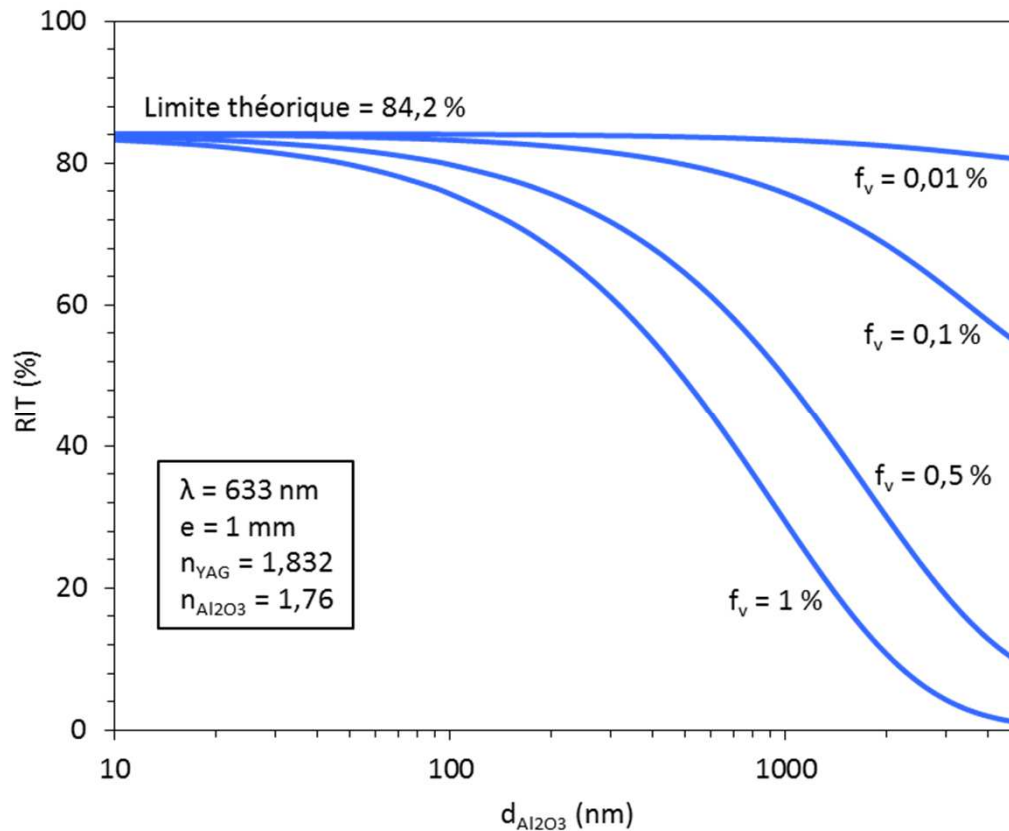
$$\lambda = 633 \text{ nm}$$



Les défauts des céramiques

2. Les modèles de diffusion de la lumière

- Par les phases secondaires (inclusions) : calcul de RIT



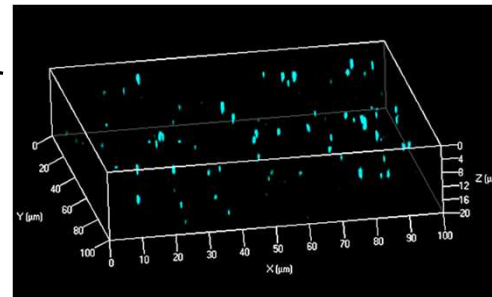
Conclusion :
 → matériaux transparent (céramiques) beaucoup plus tolérants vis-à-vis des inclusions que des pores.

Les défauts des céramiques

3. Détection et quantification des défauts

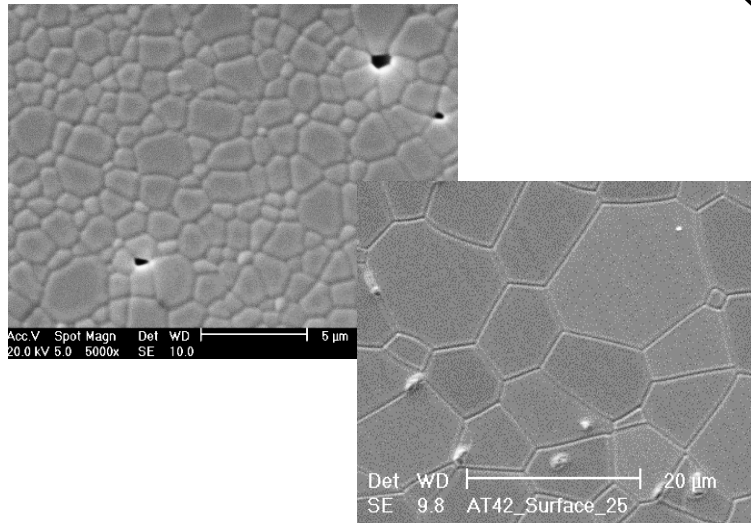
Pores, phases secondaires

Microscopie confocale laser à balayage
(tomographie optique, Analyse 3D)

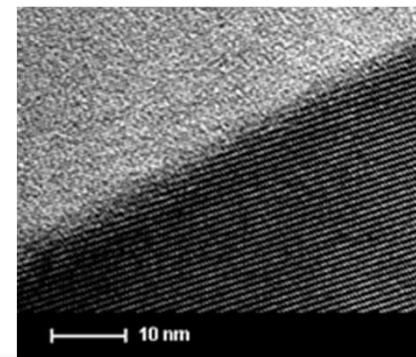


Jointes de grains

Microscopie électronique à balayage
(MEB, Analyse 2D)



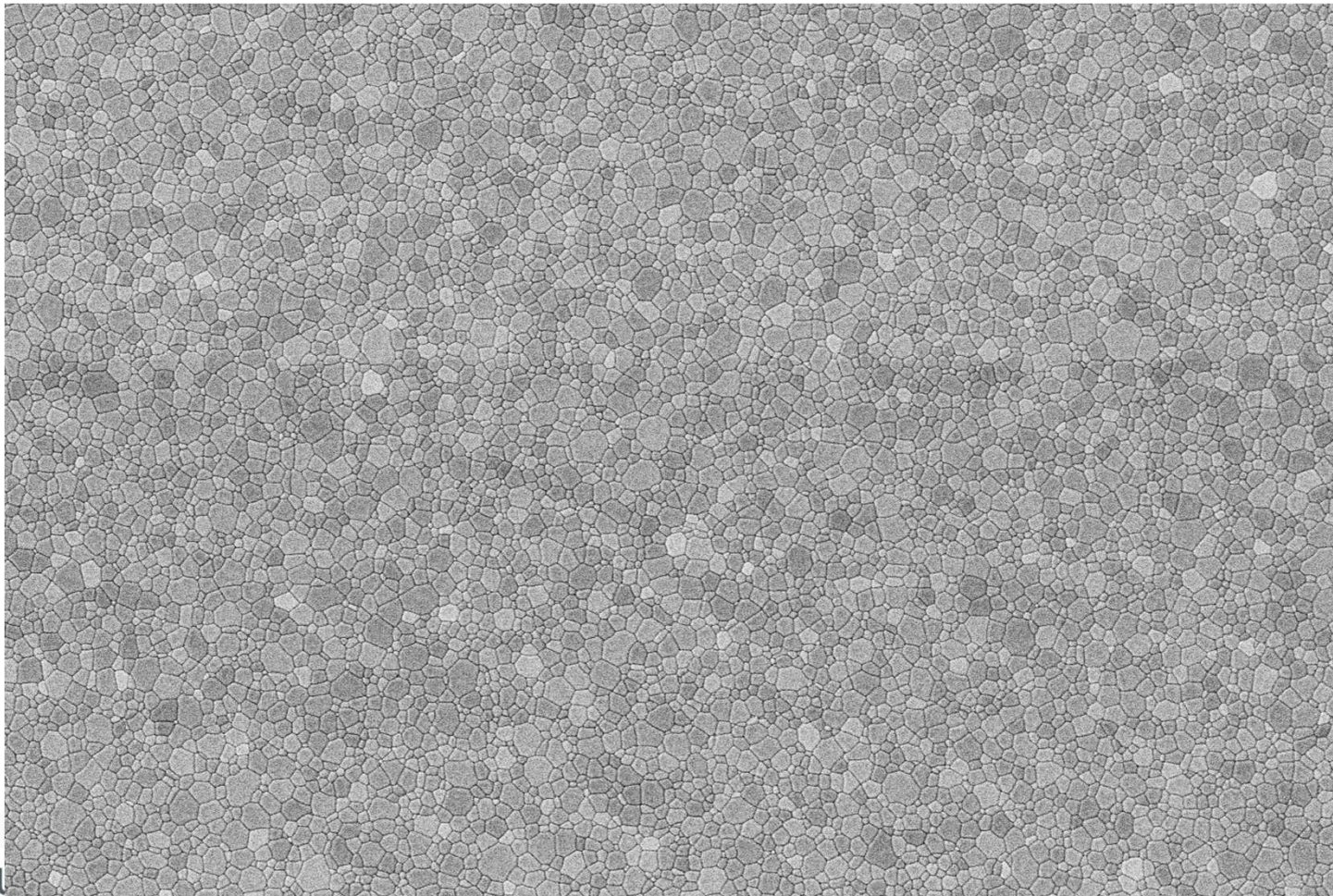
Microscopie électronique à transmission,
NanoSIMS (Analyses 2D)




Les défauts des céramiques

3. Détection et quantification des défauts

Problématique : céramiques transparentes = microstructure quasi-parfaite !



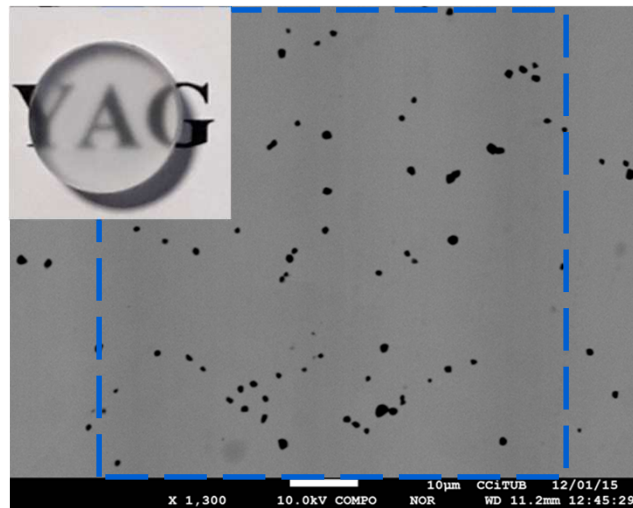
	12/8/2020 4:00:05 PM	det GAD	pressure 50 Pa	spot 3.0	HV 5.00 kV	WD 11.2 mm	mag 只 1 300 x
---	-------------------------	------------	-------------------	-------------	---------------	---------------	------------------

30 µm
CarMaLim

Les défauts des céramiques

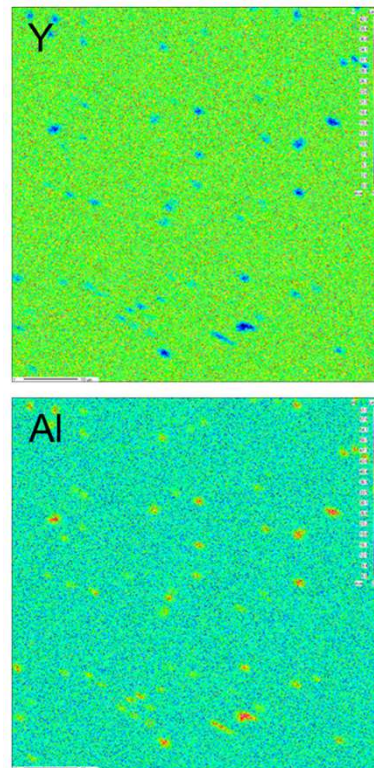
3. Détection et quantification des défauts

Taux de défauts > 0,1%vol. : analyses MEB

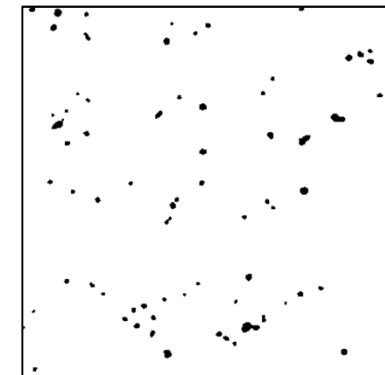


YAG ($n=1,81$) +
 Al_2O_3 ($n = 1,76$)

(1) MEB-EDXS



(2) Analyse d'image



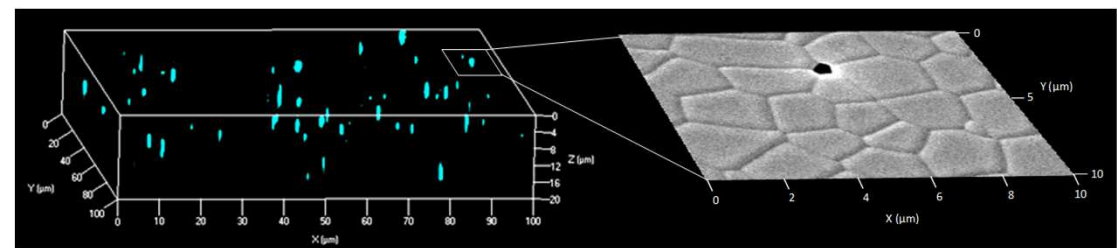
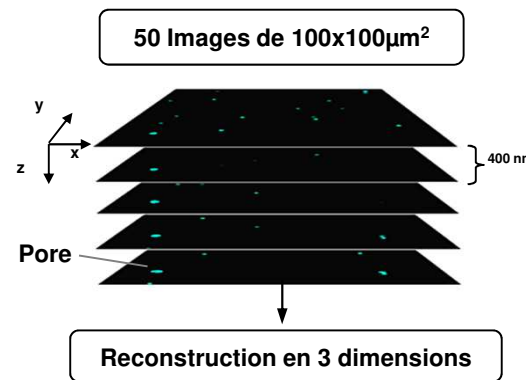
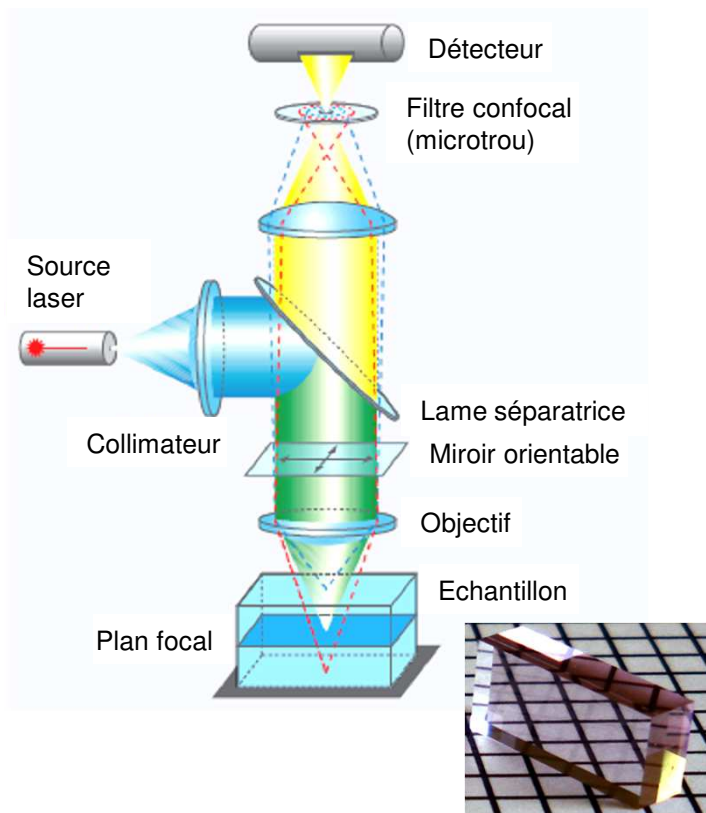
$$dS = dV$$

($V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,6\% \text{vol.}$,
 $D_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1 \mu\text{m}$)

Les défauts des céramiques

3. Détection et quantification des défauts

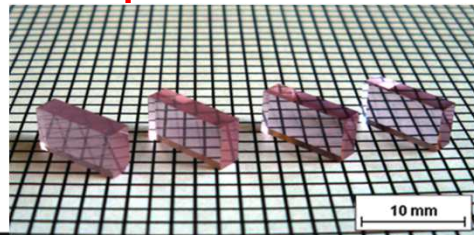
Taux de défauts < 0,1%vol. : analyses par tomographie optique



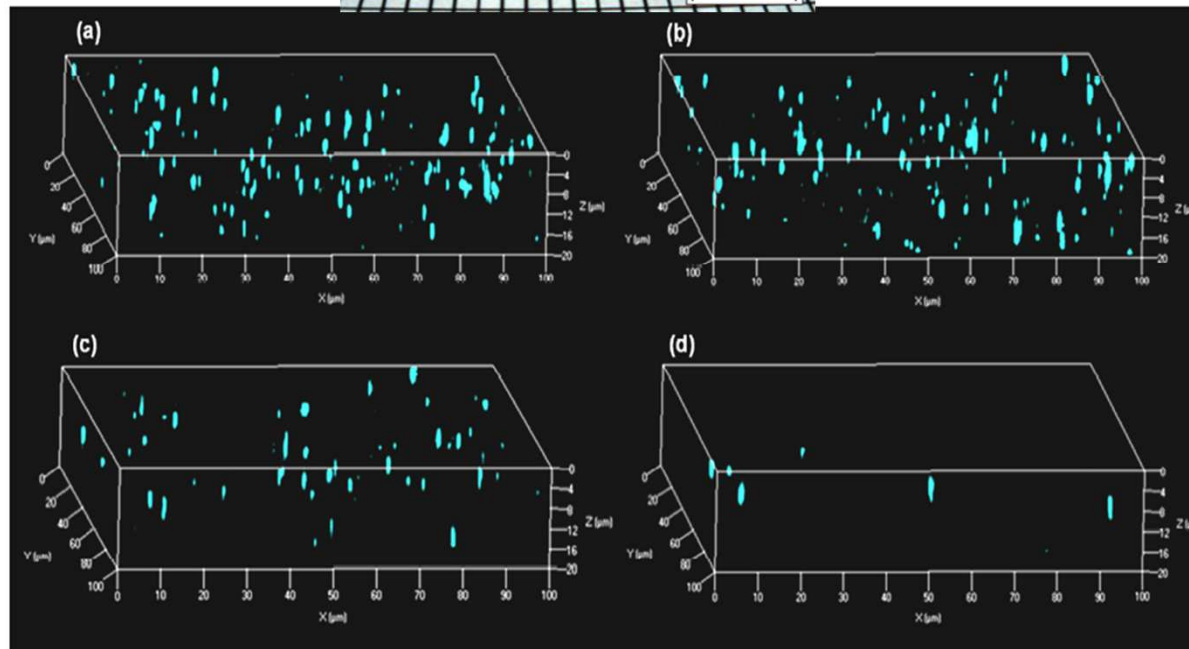
$$V_{\text{pores}} = N \cdot V_{\text{moy}} (= 2 \cdot 10^{-2} \% \text{vol.})$$

Les défauts des céramiques

3. Détection et quantification des défauts



$P=0,0886\%$



$P=0,0780\%$

$P=0,0230\%$

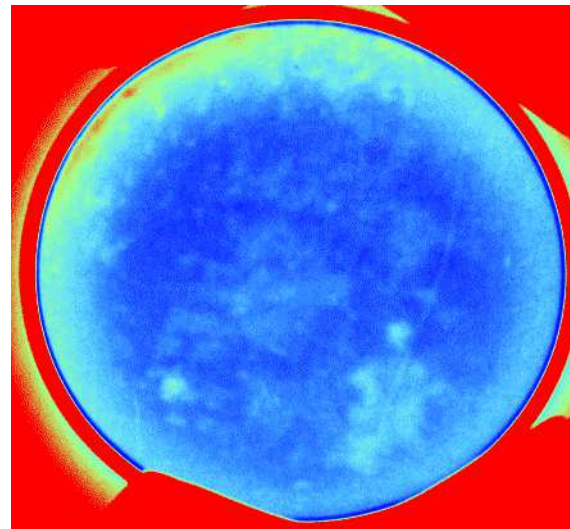
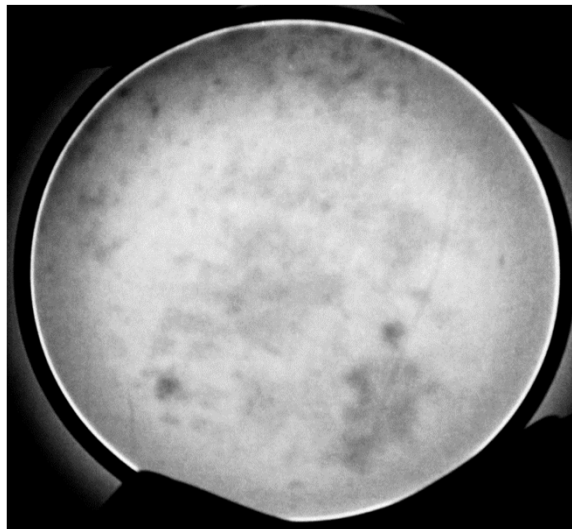
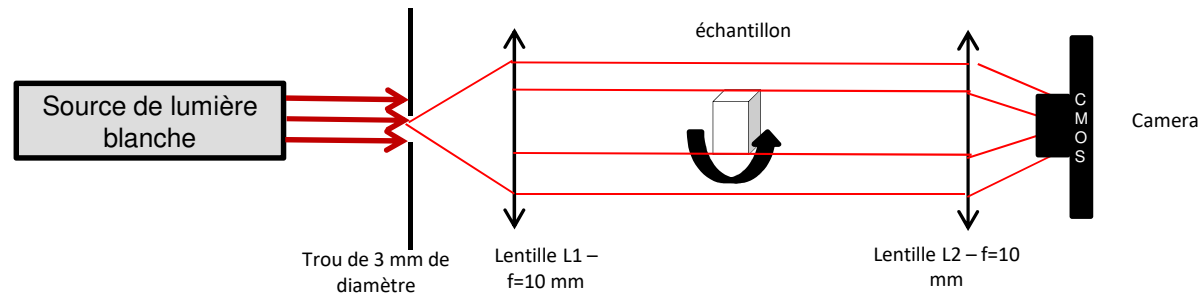
$P=0,0018\%$

Fig. 4. 3-dimension CLSM observations (volume of $100 \times 100 \times 20 \mu\text{m}^3$) of porosity in 2 at.% Nd:YAG ceramics sintered under vacuum for 1h (a), 2h (b), 5h (c) and 10h (d).

Les défauts des céramiques

3. Détection et quantification des défauts

Taux de défauts < 0,1%vol. : analyses par ombroscopie



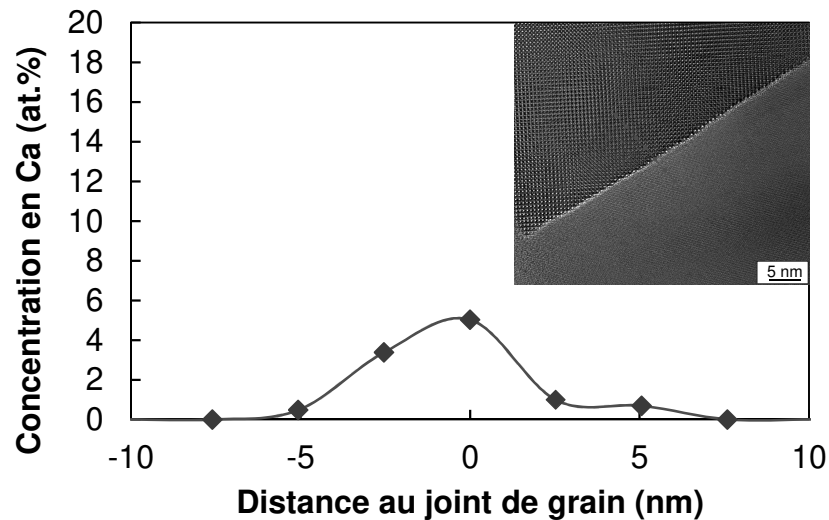
CiMap

Les défauts des céramiques

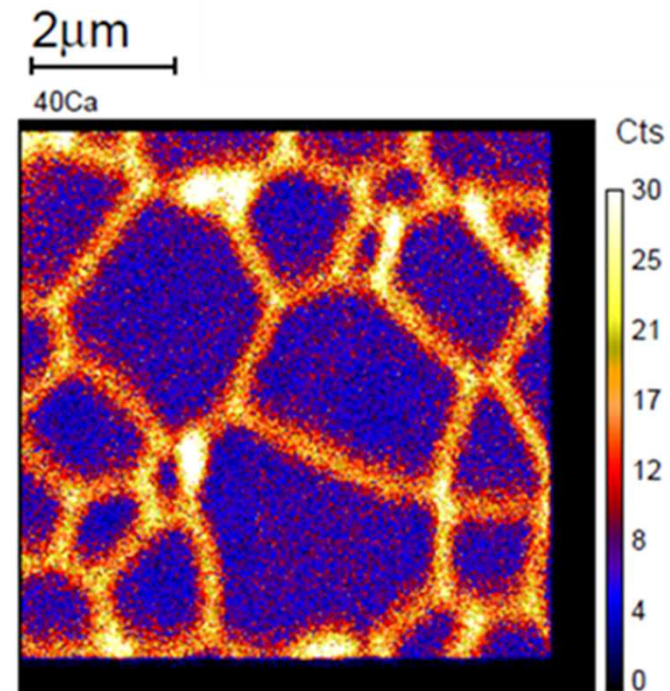
3. Détection et quantification des défauts

Défauts localisés aux joints de grains

Analyses STEM-EDS
d'un échantillon de YAG:Ca



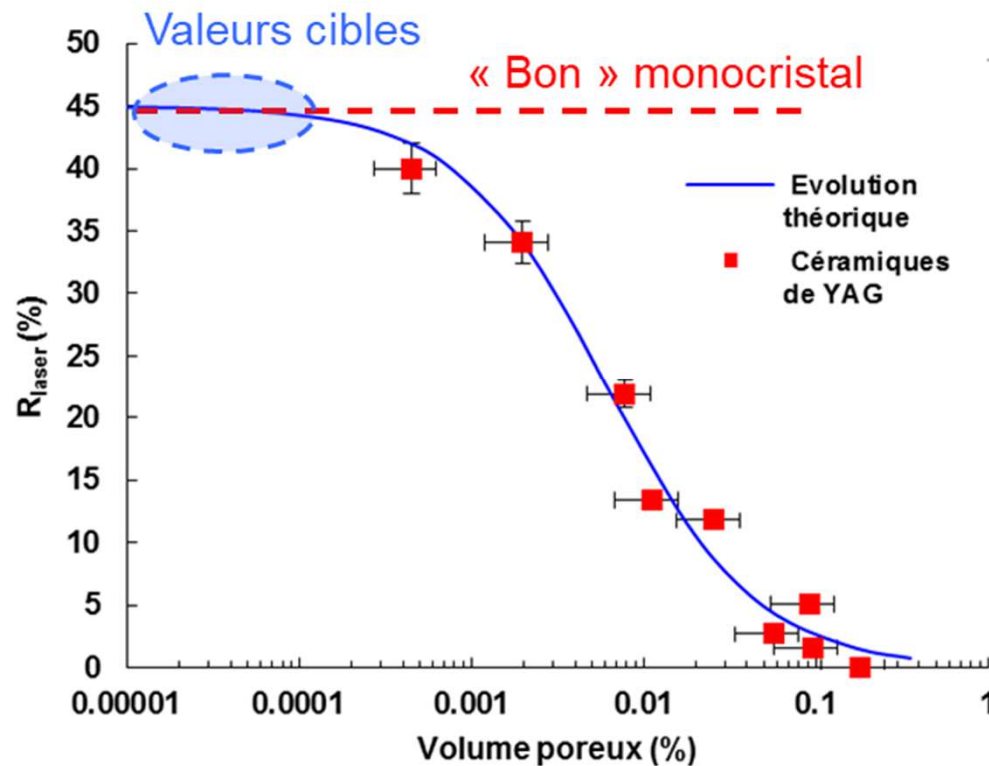
Analyses NanoSIMS
d'un échantillon de YAG:Ca (0,2%at.)



Les défauts des céramiques

4. Relations défauts - propriétés

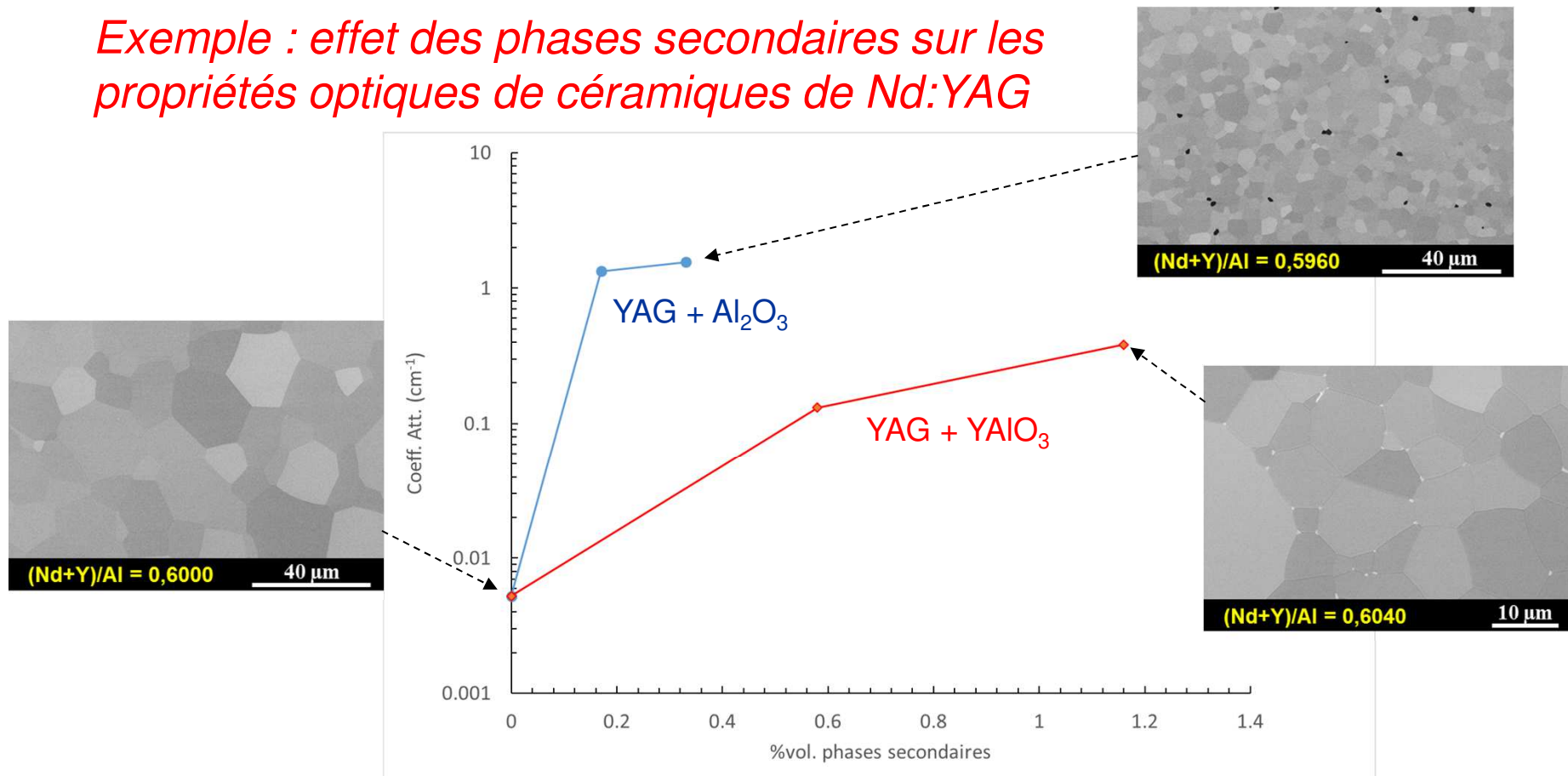
Exemple : effet de la porosité sur le rendement laser de céramiques de Nd:YAG



Les défauts des céramiques

4. Relations défauts - propriétés

Exemple : effet des phases secondaires sur les propriétés optiques de céramiques de Nd:YAG



Partie II

Qualification de la transparence des céramiques

1. Bilan de lumière

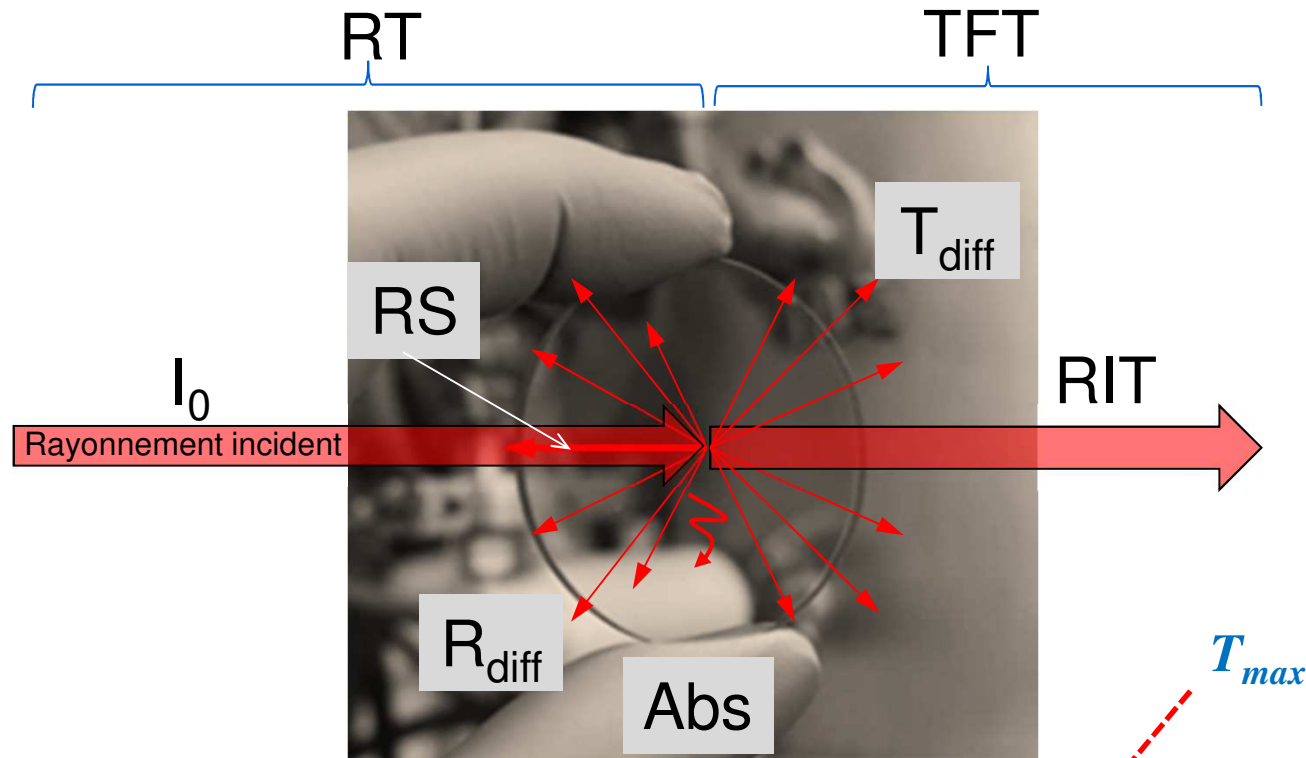
2. Mesures de RIT

3. Mesures par spectrophotométrie

4. Mesures de rendement laser

Transparence des céramiques

1. Bilan de lumière



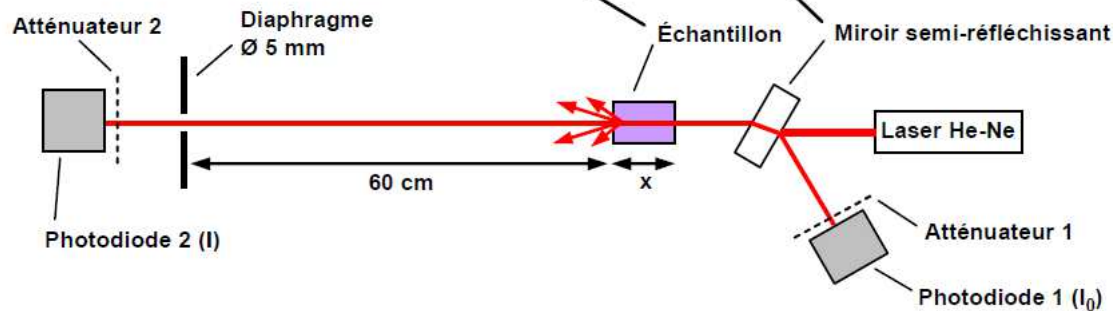
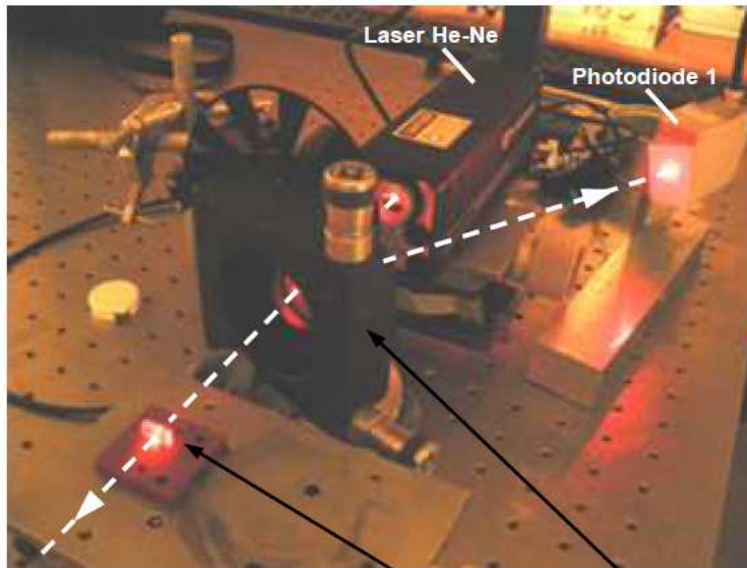
$$I_0 = RT + TFT + Abs$$

$$RIT(\lambda) = \frac{2n(\lambda)}{1 + n(\lambda)^2} \exp(-(\alpha(\lambda)_{diff} + \alpha(\lambda)_{abs})x)$$

T_{max}

Transparence des céramiques

2. Mesures de RIT

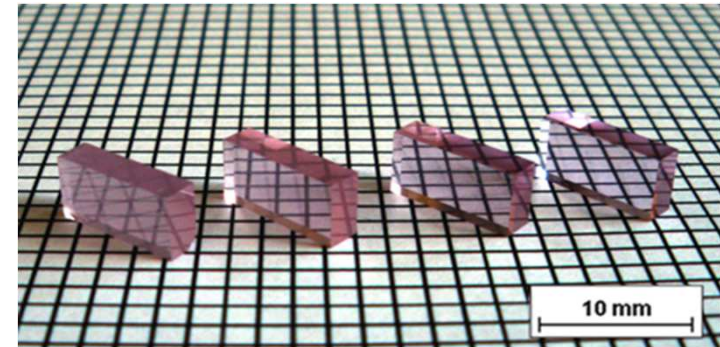
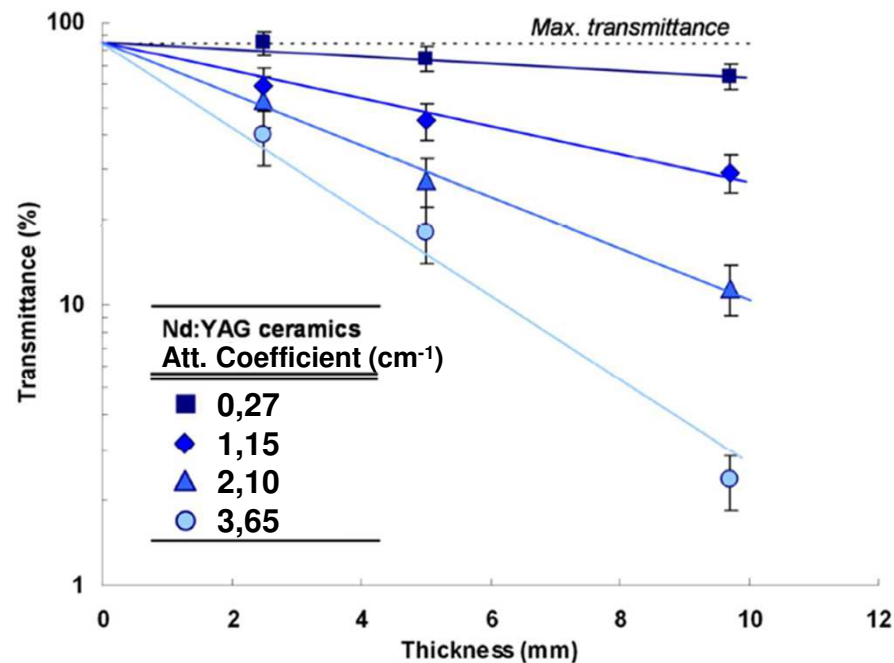


Mesure à 633 nm

Transparence des céramiques

2. Mesures de RIT

Echantillons parallélépipédiques :
3 épaisseurs, 6 faces parallèles 2 à 2



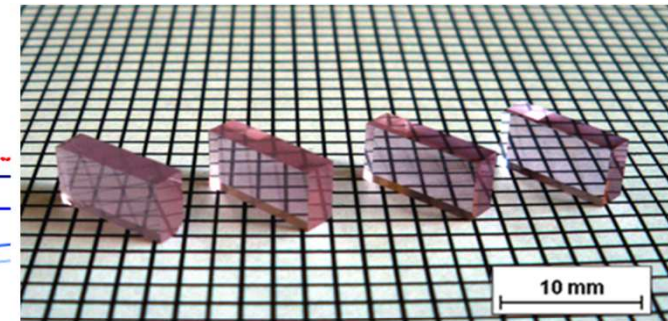
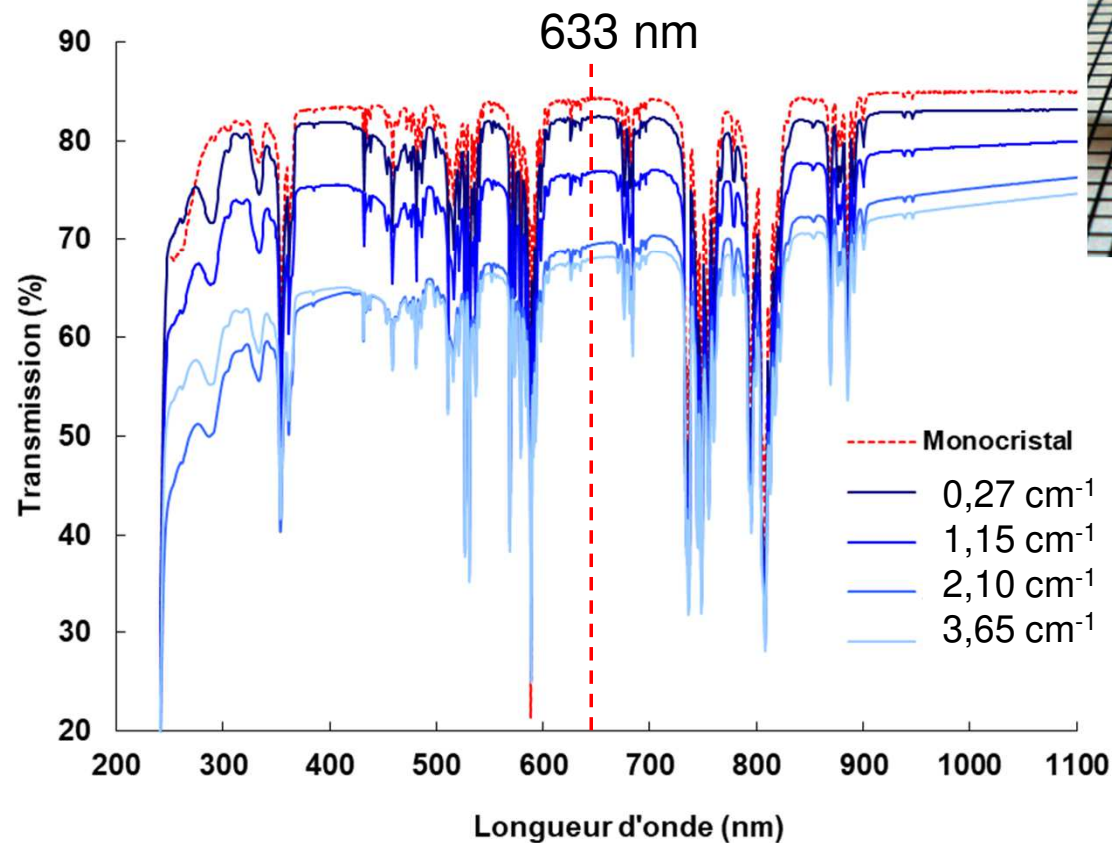
Céramiques de Nd:YAG à diffusion variable

$$\alpha_{(633nm)} = -\frac{1}{x} \ln \left(\frac{RIT}{T_{max}} \right)$$

Fig. 7. Logarithmic plot of real in line transmittance (*RIT*) values at a wavelength of 633 nm as a function of the thickness of 2 at.% Nd:YAG ceramics with various residual porosities.

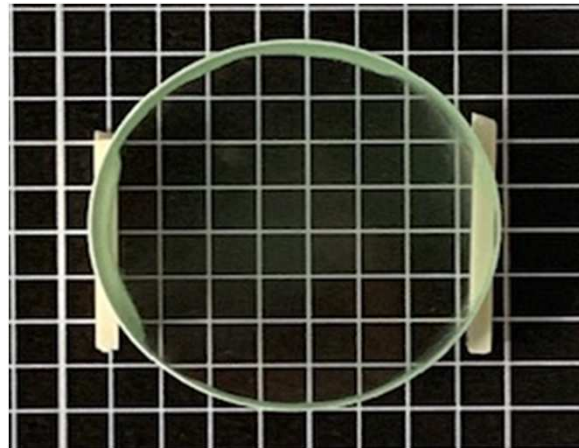
Transparence des céramiques

3. Mesures par spectrophotométrie



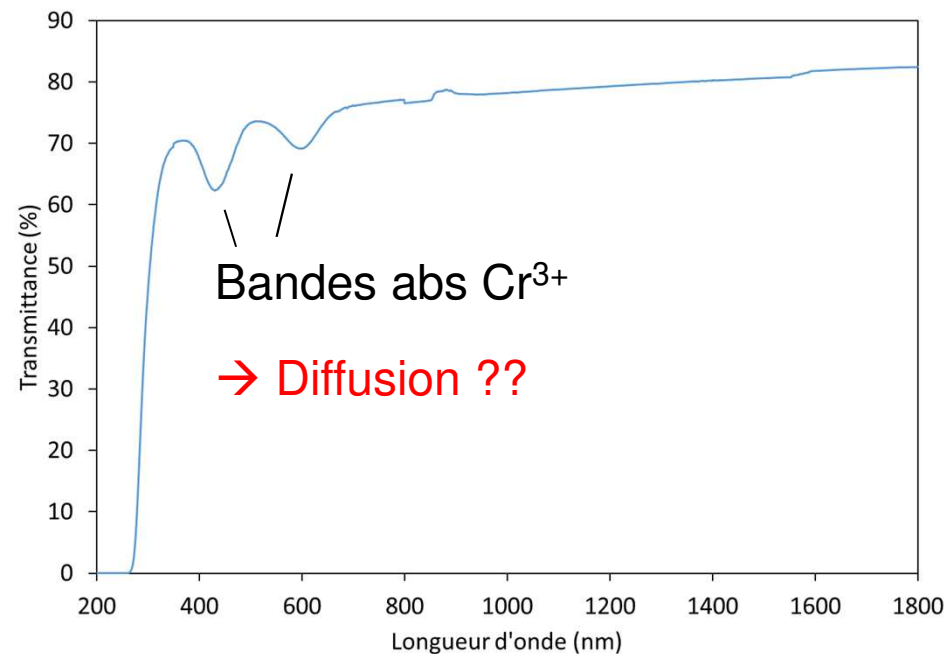
Transparence des céramiques

3. Mesures par spectrophotométrie



Céramiques YAG:Cr³⁺

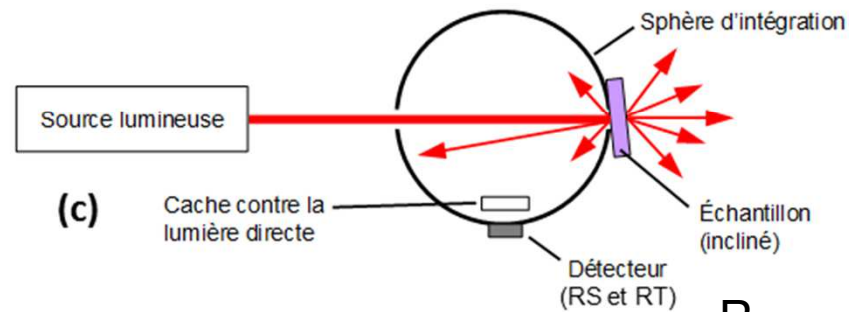
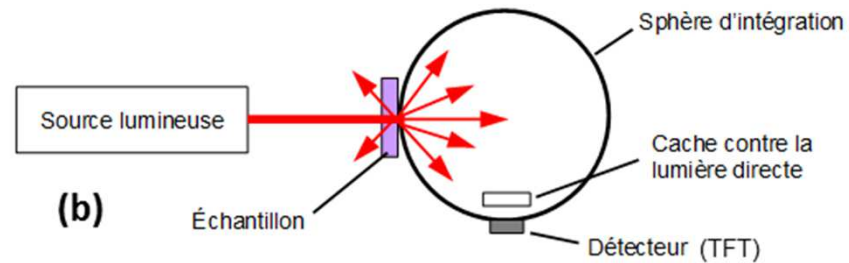
Mesure de transmittance par spectrophotométrie « classique »



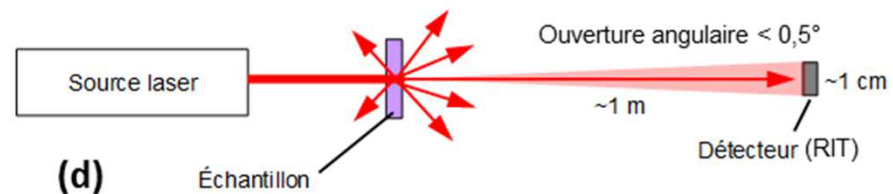
Transparence des céramiques

3. Spectrophotométrie avec sphère d'intégration

Mesures des composantes de diffusion et d'absorption : Bilan de lumière



$$R_{diff} = RT - RS$$

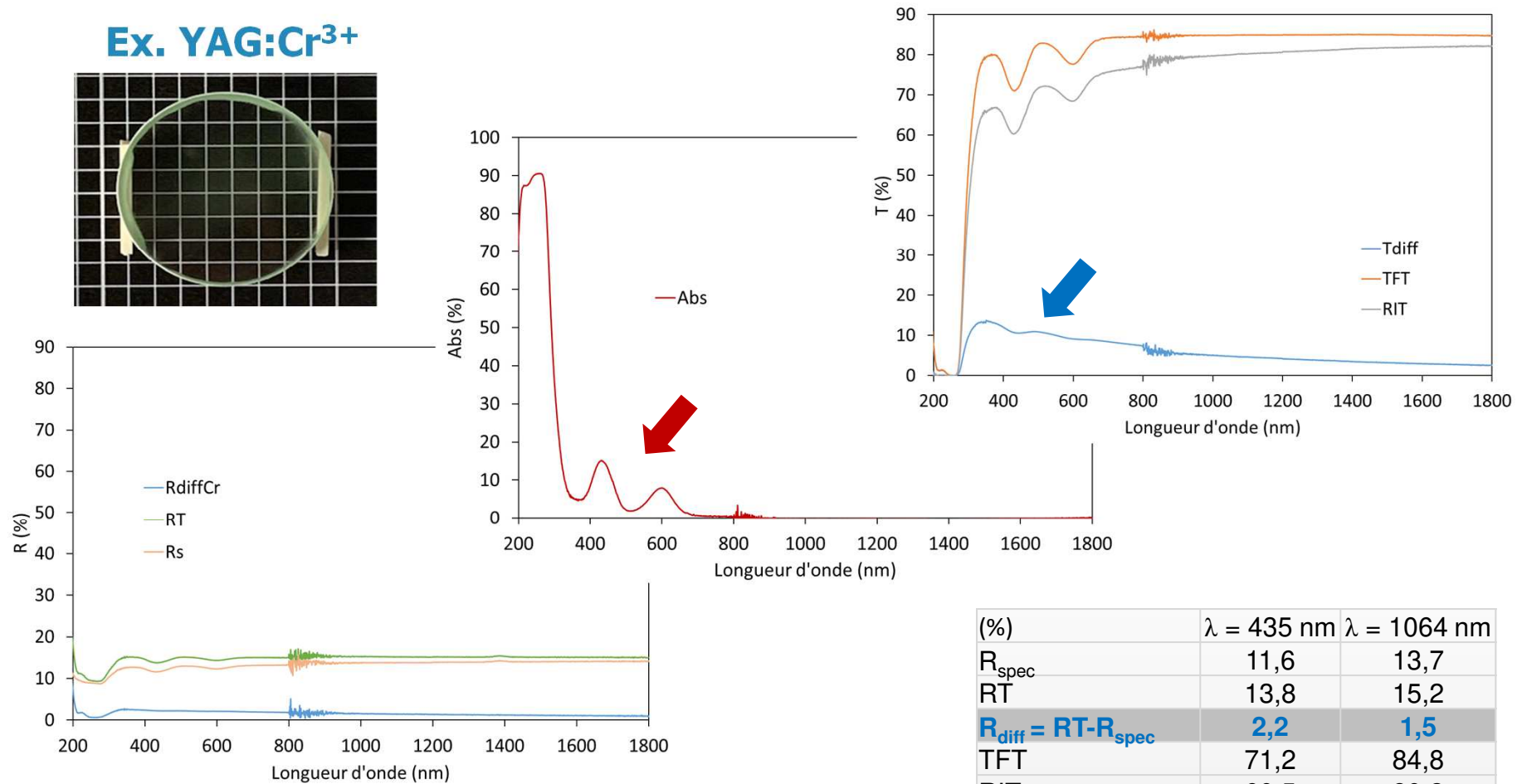
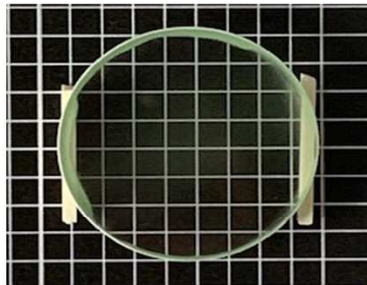


$$T_{diff} = TFT - RIT$$

Transparence des céramiques

3. Spectrophotométrie avec sphère d'intégration

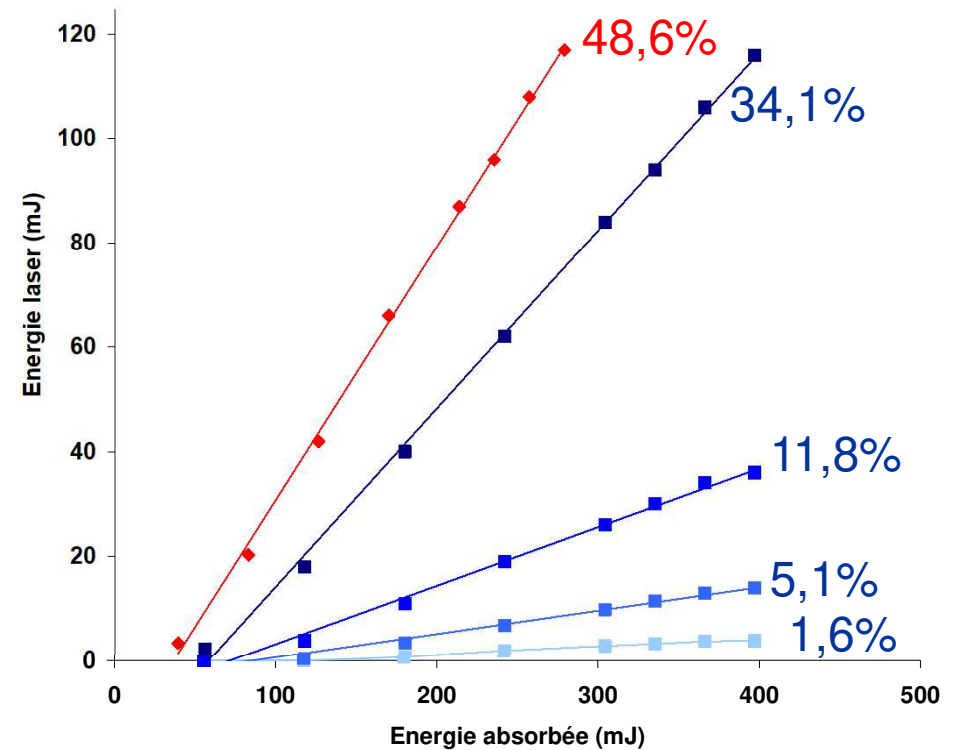
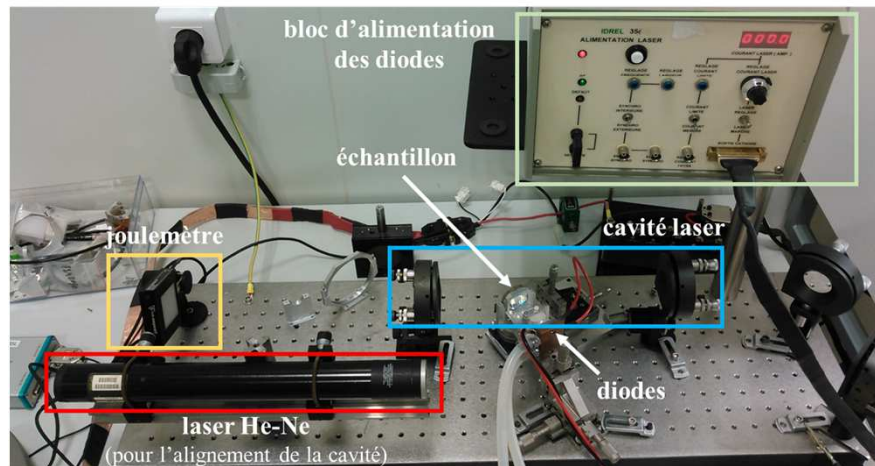
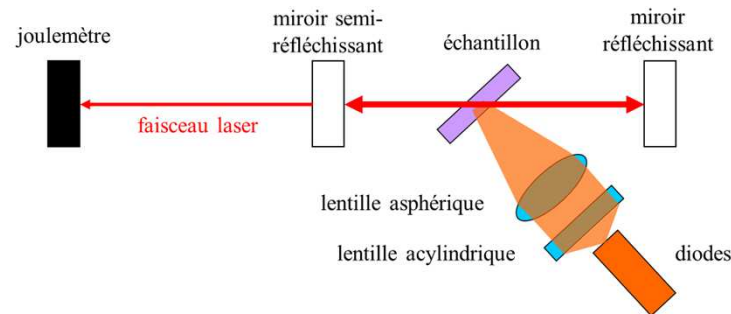
Ex. YAG:Cr³⁺



(%)	$\lambda = 435 \text{ nm}$	$\lambda = 1064 \text{ nm}$
R _{spec}	11,6	13,7
RT	13,8	15,2
R_{diff} = RT - R_{spec}	2,2	1,5
TFT	71,2	84,8
RIT	60,5	80,2
T_{diff} = TFT - RIT	10,7	4,6
TOTAL (RT+TFT)	85	100
Abs (100-TOTAL)	15	0

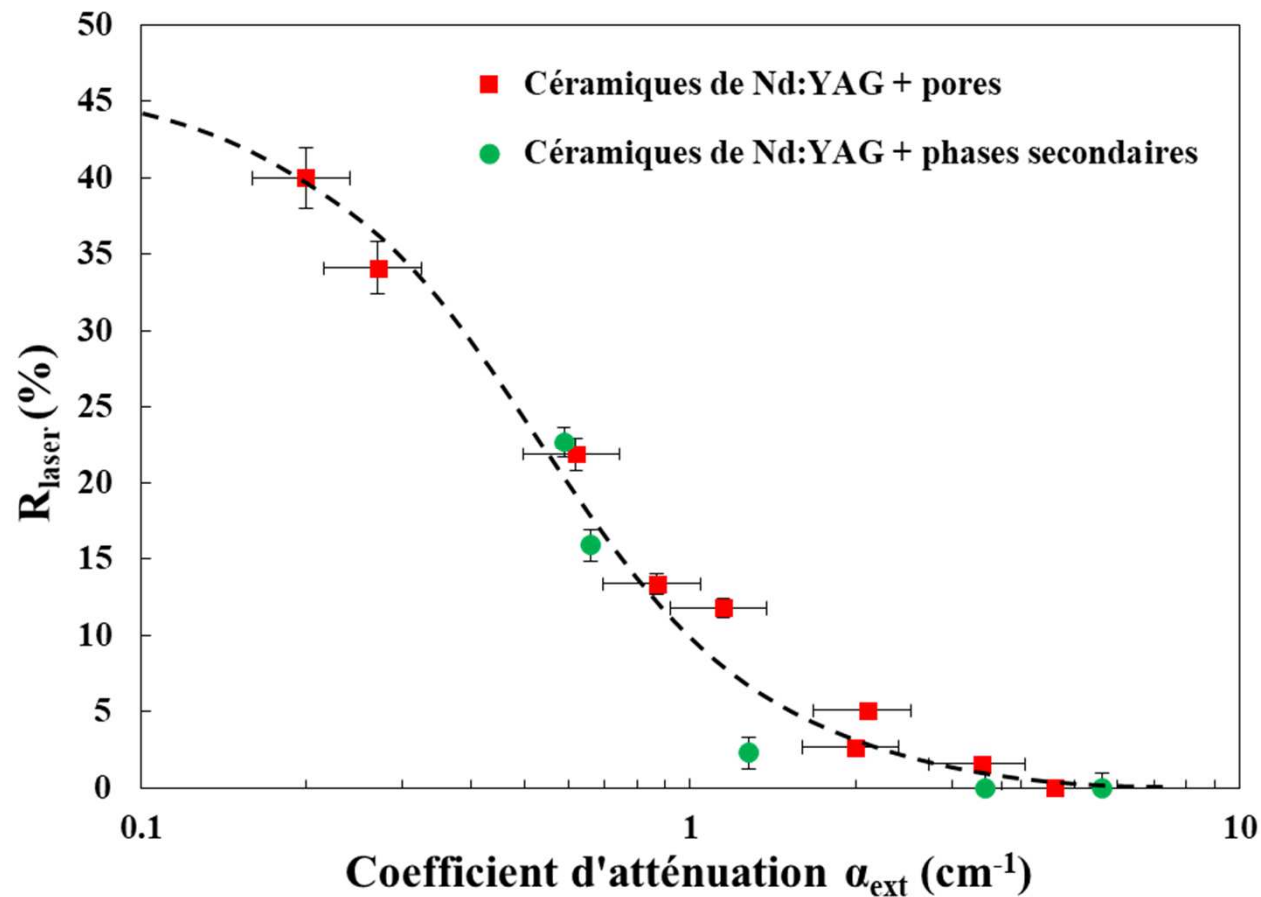
Transparence des céramiques

4. Mesures de rendement laser



Transparence des céramiques

4. Mesures de rendement laser



→ Pertes optiques (diffusion) à minimiser
 → Origine ?

Partie III

Origine des défauts dans les céramiques

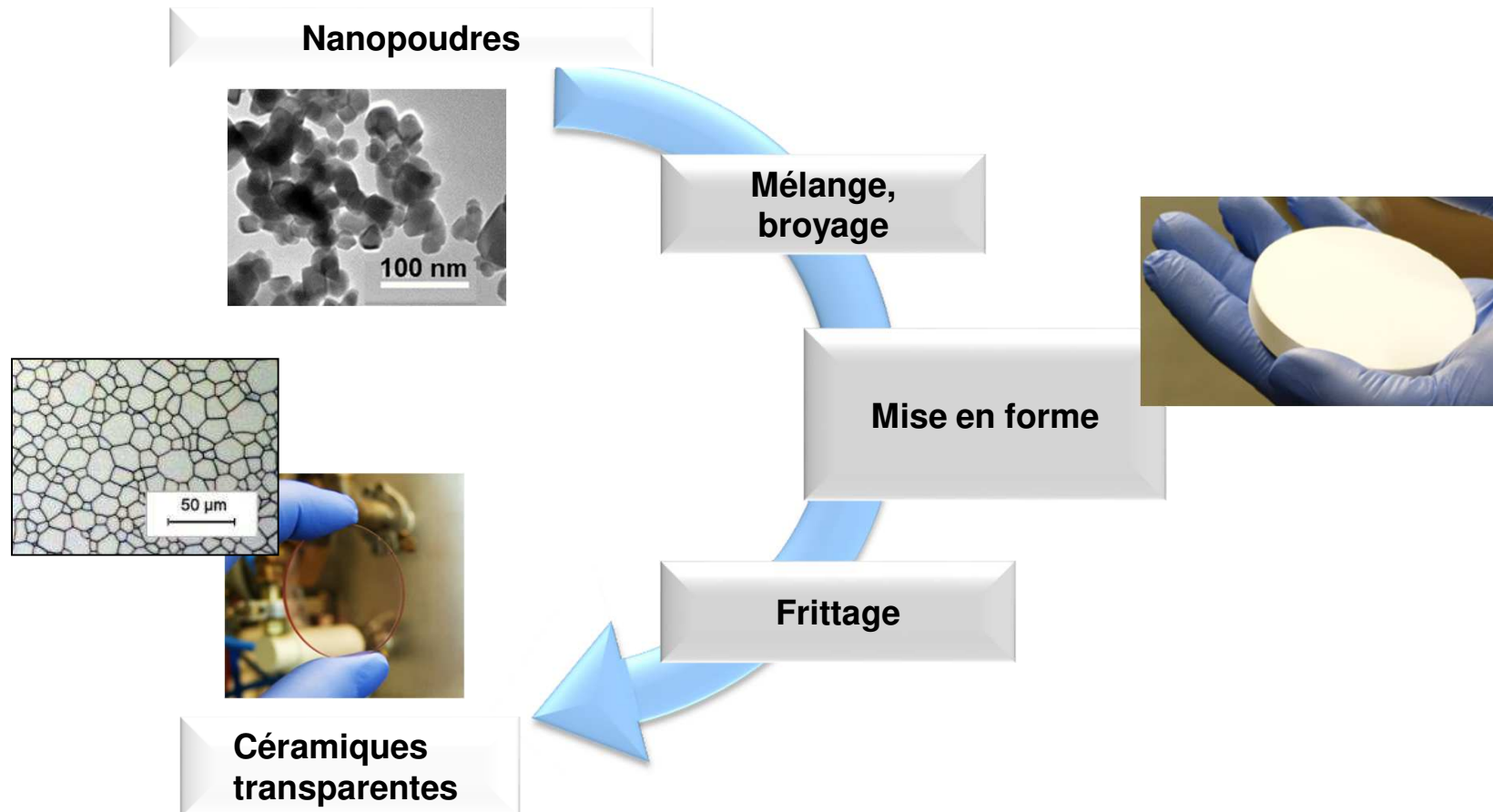
1. Procédé d'élaboration des céramiques

2. Genèse et évolution des défauts microstructuraux

3. Leviers pour l'élimination des défauts

Origine des défauts

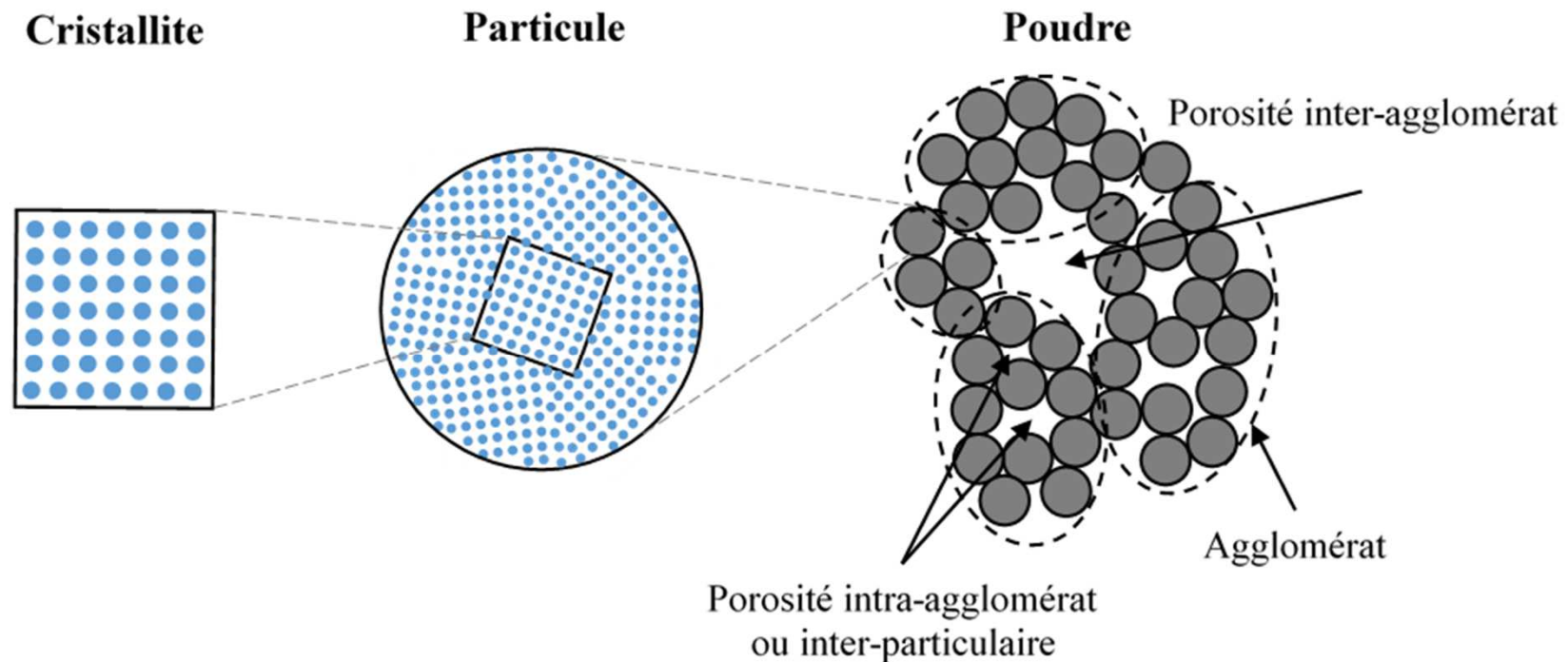
1. Procédé d'élaboration des céramiques



Origine des défauts

2. Genèse et évolution des défauts microstructuraux

Les poudres

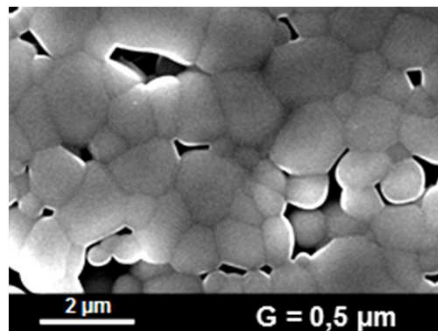


Origine des défauts

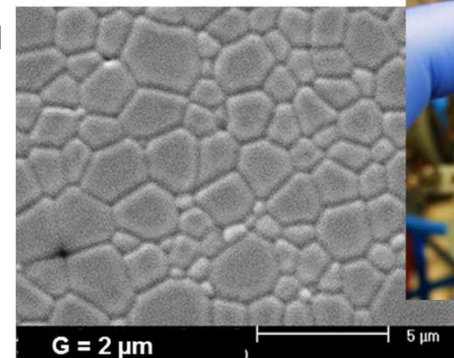
2. Genèse et évolution des défauts microstructuraux

Le frittage

SEM



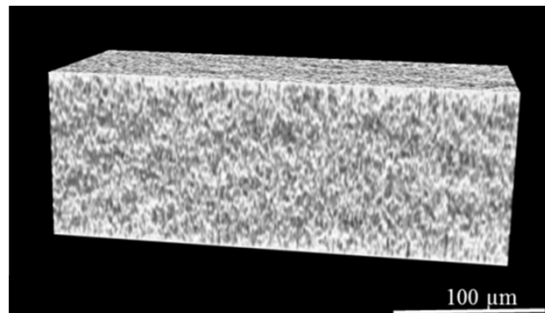
SEM



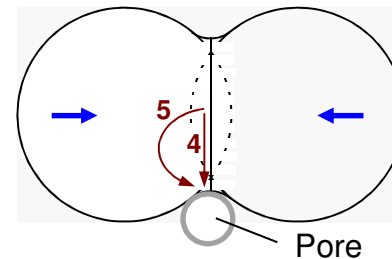
1700°C

Grossissement des grains et densification (élimination de la porosité)

X-ray microtomography

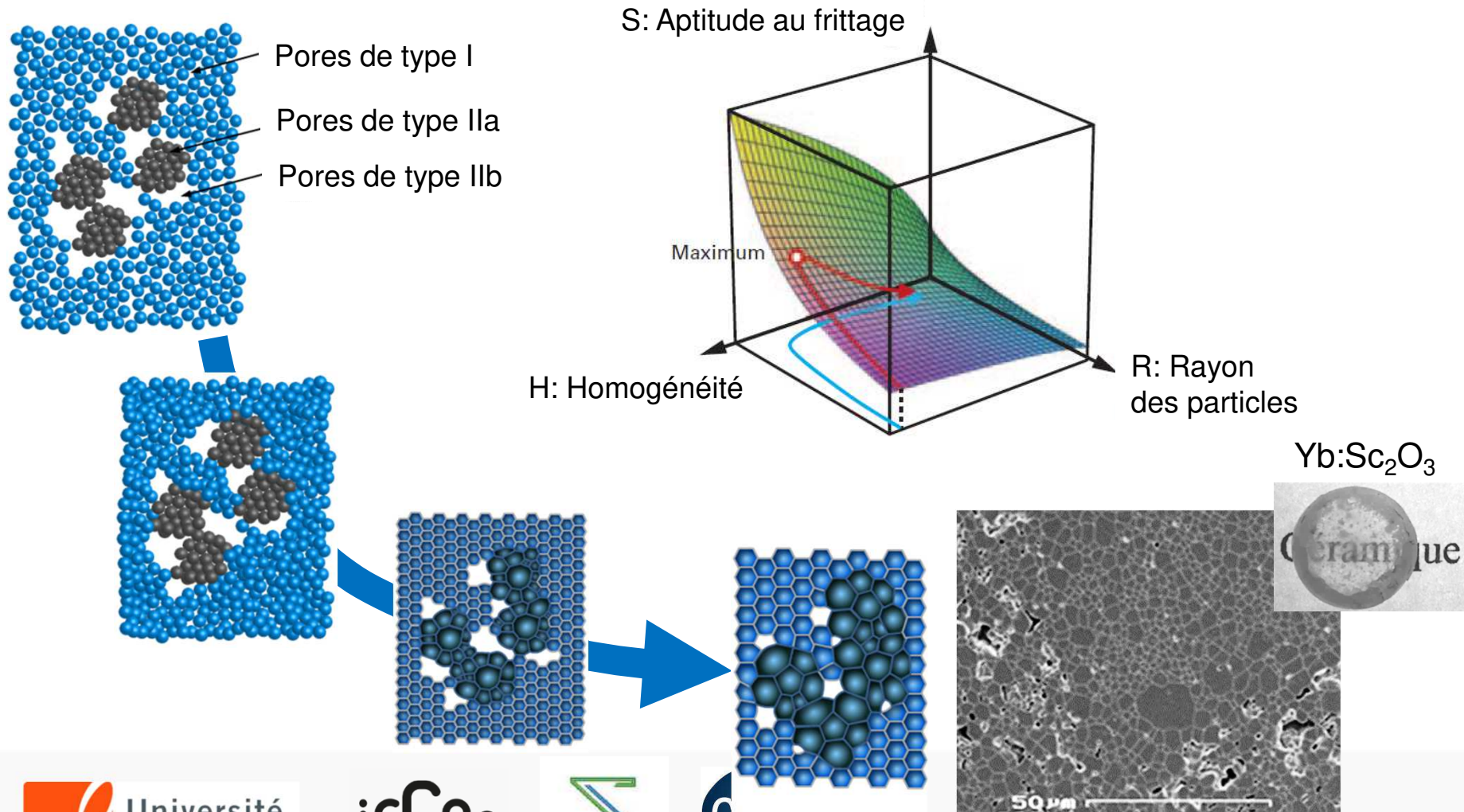


T_{amb}



Origine des défauts

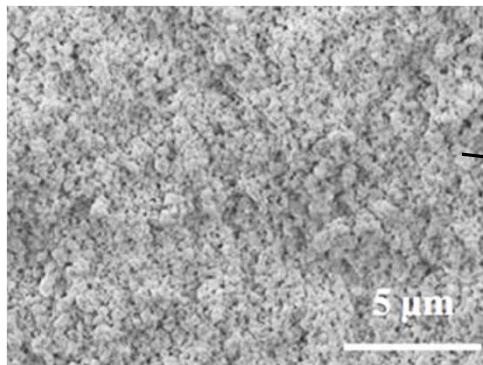
2. Genèse et évolution des défauts microstructuraux



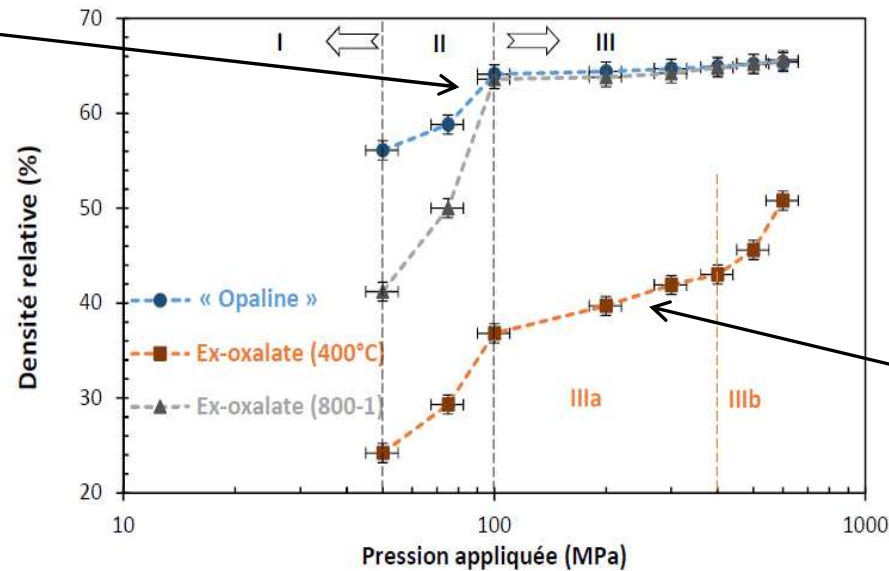
Origine des défauts

3. Leviers pour l'élimination des défauts

Choix des poudres et optimisation de la mise en forme (ex. CeO_2)

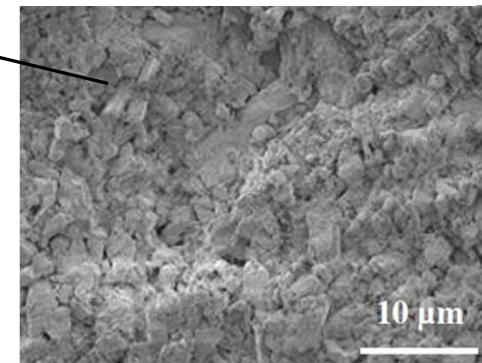


Pores de type I



*Agglomérats peu denses
 mais « durs »*

Pores de type IIa et IIb



Origine des défauts

3. Leviers pour l'élimination des défauts

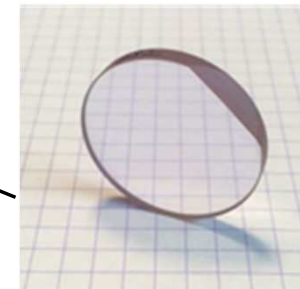
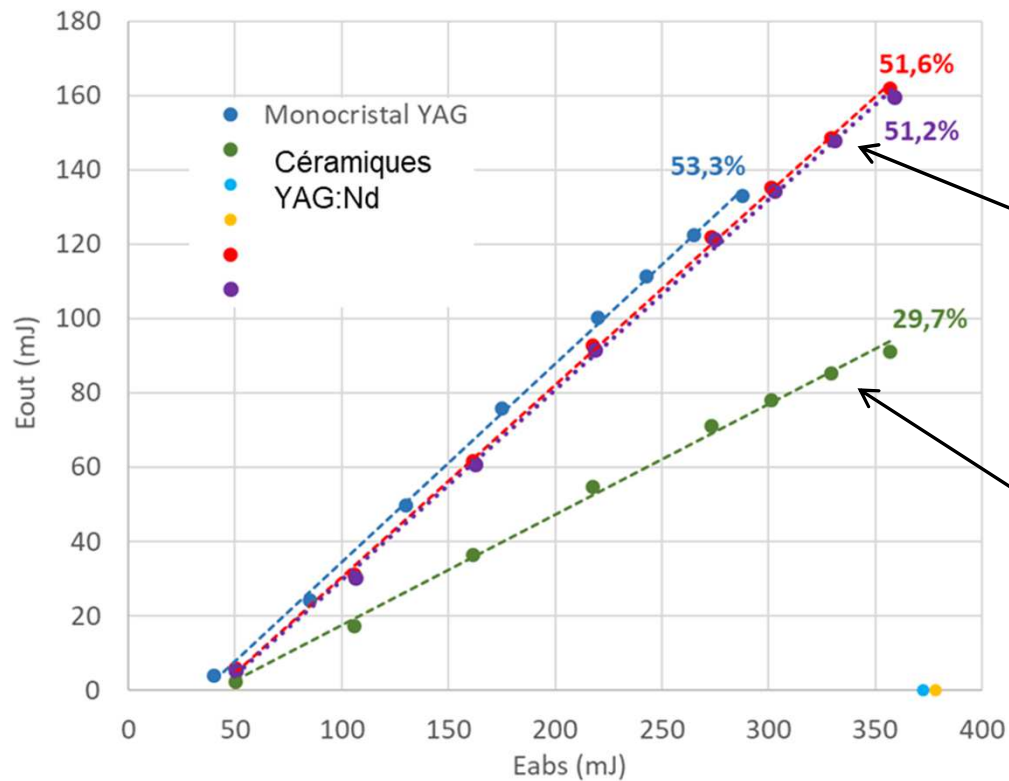
Procédés de frittage sous pression (ex. du SPS)

The diagram illustrates the Spark Plasma Sintering (SPS) process. It shows a vertical assembly where a sample is placed between a punch and a graphite die. The assembly is surrounded by spacers and is connected to a DC power source. Arrows indicate the application of load from both the top and bottom. A photograph shows the SPS furnace in operation, with a glowing sample inside. A scanning electron micrograph (SEM) shows a dense microstructure of particles with a porosity $\rho > 99.9\%$ and a scale bar of 5 μm . Another SEM image shows a larger scale view with a 5 mm scale bar. A photograph shows a small, circular, yellowish sample placed on a surface with a grid pattern, with the chemical formula $\text{Ho : Lu}_2\text{O}_3$ printed on the surface.

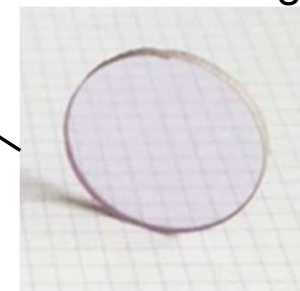
Origine des défauts

3. Leviers pour l'élimination des défauts

Procédés de frittage sous pression



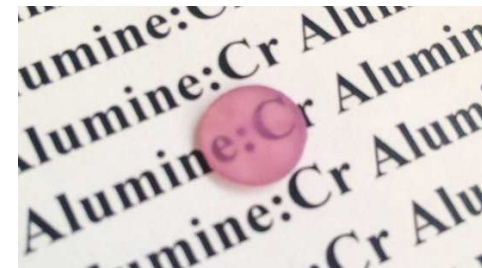
Avec frittage sous charge



Sans frittage sous charge

Conclusions

- ❑ Les céramiques transparentes constituent une classe de matériaux intéressante pour les applications optiques
- ❑ Le contrôle de leur microstructure permet d'assurer leurs performances optiques
- ❑ De nombreux outils sont adaptés à la détection et à la quantification des défauts, même en faible quantité
- ❑ Les corrélations procédés-microstructure-propriétés permettent de dégager des axes de développement pour ces matériaux : céramiques transparentes, composites, à gradient de propriété, anisotropes (ex. $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) etc.



irCer

institut de recherche
sur les céramiques



Merci de votre attention

Rémy BOULESTEIX

IRCER, Université de Limoges, UMR CNRS 7315, F-87000 Limoges, France

*[https://www.researchgate.net/profile/
Remy-Boulesteix](https://www.researchgate.net/profile/Remy-Boulesteix)*

www.unilim.fr/ircer

ENSCI
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
DE CÉRAMIQUE INDUSTRIELLE



Université
de Limoges