

Avis de Soutenance

Madame Xue FANG

Physique

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Structures et propriétés de luminescence de nouveaux aluminates et gallates de terres rares obtenus par synthèse hors équilibre

dirigés par Monsieur Mathieu ALLIX et Monsieur Michael PITCHER

Ecole doctorale : Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers - EMSTU

Unité de recherche : CEMHTI - Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

Soutenance prévue le **mardi 03 octobre 2023** à 14h00

Lieu : CEMHTI – UPR 3079 CNRS SITE HT 1D Avenue de la Recherche Scientifique - 45071 ORLEANS - FRANCE

Salle : Sadron Delegation

Composition du jury proposé

M. Mathieu ALLIX	CNRS-CEMHTI	Directeur de thèse
Mme Abigail MCLAUGHLIN	University of Aberdeen	Rapporteuse
M. Romain GAUTIER	CNRS– IMN laboratory	Rapporteur
Mme Julia PAYNE	University of St Andrews	Examinatrice
M. Marcelo NALIN	Universidade Estadual Paulista (UNESP).	Examineur
M. Michael PITCHER	cnrs-cemhti	Co-directeur de thèse
M. Victor CASTAING	Institute of Materials Science of Seville	Invité

Mots-clés : Lévitiation aérodynamique, aluminates et gallates de terres rares, Luminescence,,

Résumé :

La synthèse de nouveaux oxydes cristallins est cruciale pour développer de nouveaux matériaux fonctionnels. Dans cette thèse, la lévitiation aérodynamique (ADL) combinée à un chauffage laser CO₂ tel que développé au CEMHTI permet la synthèse de nouveaux oxydes cristallins hors équilibre, via la cristallisation à partir du verre ou directement à partir du liquide fondu à haute température lors d'un refroidissement rapide. Nous présentons ici de nouveaux aluminates et gallates de terres rares synthétisés par une méthode hors équilibre et explorons leur structure qui sont ensuite discutées et corrélées avec leurs propriétés de luminescence. Dans une première partie, de nouvelles solutions solides Gd_{3+x}Al_{5-x}O₁₂, Gd_{3+x}Ga_{5-x}O₁₂, Gd_{3+x}(Ga_{0.6}Al_{0.4})_{5-x}O₁₂ (0 ≤ x ≤ 0.6) hautement non stœchiométriques ont été synthétisées par cristallisation à partir du verre et du liquide fondu à haute température. En combinant des analyses de diffraction sur poudre avec des résultats de microscopie électronique à transmission et de mesures EXAFS, nous montrons que jusqu'à 30 % des cations B à hexacoordinés sont remplacés de manière désordonnée par des cations A dans la structure grenat A₃B₂C₃O₁₂ non stœchiométrique, ce qui permet au dopant de plus petite taille RE³⁺ (Tb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺) d'occuper partiellement le site BO₆, formant ainsi un polyèdre REO₆ hexacoordiné. Les études de photoluminescence et de luminescence persistante prouvent que les sites de luminescence AO₈ et BO₆ non équivalents sont responsables de la régulation de la couleur de la luminescence et de la durée de vie de la luminescence persistante. Dans une deuxième partie, les phases Lu₄Al₂O₉ (LuAM) et Lu_{4-α}Al_{2-x}Si_xO_{9+δ} (x = α/3 + δ/2, x = 0,5, 1) (LuASO) issues d'une solution solide originale ont été synthétisées avec succès pour la première fois en utilisant la cristallisation par refroidissement rapide à partir du liquide fondu à haute température. La substitution de Al³⁺ par Si⁴⁺ a entraîné une augmentation de la symétrie de la structure cristalline, passant d'une structure monoclinique P2₁/c à une structure orthorhombique Pbnm. Dans la solution solide Lu_{4-α}Al_{2-x}Si_xO_{9+δ}, la substitution d'Al³⁺ par Si⁴⁺ est de manière très originale compensée par des lacunes de Lu et des oxygènes supplémentaires. Une étude par diffraction sur poudre a permis de déterminer la structure cristalline moyenne, tandis que l'étude par RMN du solide a permis de sonder le désordre induit par la substitution de Al³⁺ par Si⁴⁺ à l'échelle locale. L'étude de la photoluminescence de LuAM et LuASO dopés RE³⁺ (Ce³⁺, Eu³⁺, Er/Yb³⁺) a révélé que la substitution cationique induit un changement de symétrie cristalline et introduit des défauts et une distorsion polyédrique, qui affectent l'environnement local du dopant et les propriétés de luminescence.