

Avis de Soutenance

Madame Weiwei CAO

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Synthèse et caractérisation d'oxydes de grenat fortement non-stœchiométriques

dirigés par Monsieur Mathieu ALLIX

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 **jeudi 16 décembre 2021** à 10h00

Lieu : 3 Av. de la Recherche Scientifique, 45100 Orléans

Salle : Amphithéâtre Charles Sadron

Composition du jury proposé

M. Mathieu ALLIX	CNRS Orléans	Directeur de thèse
M. Michael J. PITCHER	CNRS Orléans	Co-directeur de thèse
Mme Ana ISABEL BECERRO	Materials Science Institute of Seville (ICMS) (CSIC-US)	Examinatrice
M. Jianqiang LI	Chinese Academy of Sciences, Beijing	Examineur
Mme Marie COLMONT	UCCS Université de Lille	Rapporteuse
Mme Véronique JUBERA	ICMCB Université de Bordeaux	Rapporteuse
Mme Cécile GENEVOIS	CEMHTI CNRS	Invitée

Mots-clés : YAG, non-stœchiométrique, propriétés optiques,,

Résumé :

Dans ce travail, des céramiques de grenat hautement non stœchiométriques $Y_{3+x}Al_{5-x}O_{12}$ ($x = 0 - 0,4$) ont été synthétisées en combinant les méthodes de cristallisation directe à partir du liquide fondu et de cristallisation du verre. Les structures moyennes et locales ont été déterminées en utilisant une combinaison de différentes méthodes de caractérisation, notamment la diffraction des poudres, la microscopie électronique en transmission à haute résolution, la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire et l'EXAFS. L'effet de la non stœchiométrie sur les propriétés de luminescence a été principalement étudié sur les matériaux YAG stœchiométriques (s-) et non stœchiométriques (ns-) dopés par Ce^{3+} et codopés par Yb^{3+}/Er^{3+} . A partir d'expériences de refroidissement de l'échantillon de grenat $Y_{3.2}Al_{4.8}O_{12}$ ($x = 0.2$) en utilisant la lévitation aérodynamique (ADL), nous montrons que ces grenats non stœchiométriques métastables sont accessibles pour une gamme de taux de refroidissement de 400 à 550 °C s⁻¹. Les taux de refroidissement > 550 C s⁻¹ et <400 C s⁻¹ produisent respectivement des matériaux vitreux (qui peuvent être transformés en grenat cristallin) et des céramiques $YAlO_3/Al_2O_3$ biphasées. La structure moyenne des grenats $Y_{3+x}Al_{5-x}O_{12}$ a été déterminée par affinement Rietveld à partir de données de diffraction sur poudre synchrotron. Les paramètres de maille dans cette gamme varient de 12,0071(1) Å à 12,1354(1) Å, l'excès de Y^{3+} se situant dans les sites octaédriques habituellement occupés par Al. La concentration d'yttrium en coordinance six évolue de façon linéaire et suit les attentes théoriques tout au long de la solution solide $Y_{3+x}Al_{5-x}O_{12}$. L'excès de Y^{3+} occupant le site B du grenat a été détecté à

l'échelle atomique par STEM-HAADF et a également été observé par spectroscopie RMN à l'état solide via l'apparition d'un signal de déplacement chimique [6]. Les mesures EXAFS ont également conduit à une signature claire [6]. Les propriétés de luminescence des cristaux codopés $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et monodopés Ce^{3+} , Dy^{3+} et Mn^{4+} cristallisés dans des grenats stœchiométriques (s) et non stœchiométriques (ns) ont été mesurées. L'effet de l'excès de Y^{3+} hexavalent sur les propriétés d'émission des échantillons a été soigneusement étudié et discuté, en particulier dans le cas des YAGs dopés $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et Ce^{3+} et relié à leur structure établie par diffraction de poudre. Les ns-YAGs dopés $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ présentent des propriétés d'émission améliorées par rapport aux s-YAGs avec la même teneur en dopage, ce qui a été attribué au processus de transfert plus efficace à travers le chemin de transfert d'énergie de Yb^{3+} à Er^{3+} plus court dans les ns-YAGs. Une réponse de luminescence inhomogène a été observée dans le s-YAG et le ns-YAG dopés $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, et est apparue très prononcée dans le cas du ns-YAG. Elle pourrait être causée par la déviation de la concentration de dopant entre les grains et les joints de grains. Ce travail est le premier rapport sur les propriétés de luminescence fortement améliorées des matériaux YAG fortement non-stœchiométriques. Cette non-stœchiométrie provient de l'introduction d'un excès d'ions Y^{3+} dans les sites dodécaédriques et octaédriques de la structure du grenat. Ce premier exemple devrait servir de guide pour de futurs travaux portant sur l'amélioration et l'étude d'autres grenats fortement non stœchiométriques.