

## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **11 juin 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur XU Jie**

Titre de la thèse : « *Céramiques d'oxydes eutectiques binaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG et ternaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG-ZrO<sub>2</sub> non dopées et dopées Cr,Co avec microstructures interconnectées préparées par solidification dirigée et les cristaux BGO (Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) dopés terres rares (RE<sub>3</sub>+) et étude spectroscopique* »



### Résumé

Les deux dernières décennies ont vu un grand développement des eutectiques céramiques pour un large éventail d'applications. Les matériaux céramiques eutectiques offrent des caractéristiques techniques en qualité de matériau dur mais aussi de résistance aux rayures, de biocompatibilité, d'insensibilité à toute attaque chimique, de résistance au frottement et à l'abrasion, mais aussi des avantages esthétiques destinés aux applications de pansement. Les systèmes binaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG et ternaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG-ZrO<sub>2</sub> font partie des matériaux céramiques eutectiques identifiés comme étant les matériaux composites les plus importants en raison de leur solidification directionnelle et rapide à partir de la fusion. La température de fusion élevée > 1 500 °C, leur permettant de fonctionner de manière stable dans un environnement oxydant en raison de leurs propriétés chimiques et physiques inhérentes. Les oxydes de chrome (Cr) et de cobalt (Co) peuvent être utilisés dans les céramiques car ils conduisent à une grande variété de couleurs. Dans le cas de la cristallisation eutectique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG-ZrO<sub>2</sub>, toutes les phases sont hautement texturées selon une orientation préférée. Lors de la solidification eutectique par micro-pull down, lorsque le taux de croissance devient supérieur à 0,75 mm.min<sup>-1</sup>, les orientations cristallographiques changent complètement. L'augmentation du taux de solidification entraîne une taille de grains plus petite. Compte tenu de l'intérêt et de l'importance de ces systèmes solidifiés à partir du bain de fusion, l'examen et la compréhension des paramètres de croissance apparaissent appropriés pour contrôler les performances et l'application de ces matériaux. A notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur les microstructures eutectiques ternaires et leur stabilité en fonction du type et de l'orientation des graines.

Dans un premier temps, l'un des objectifs de ce programme de recherche doctoral était d'étudier l'effet du type de germe sur la formation de la microstructure dans l'eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2$  solidifié à partir de la fusion en utilisant la technique de micro-tirage. De plus, la microstructure et la morphologie de l'eutectique ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2$  non dopé ont été étudiées en fonction de la composition, du taux d'extraction et du type de germe (Eutectic, YAG,  $\text{ZrO}_2$  et Sapphire). De plus, les céramiques eutectiques  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2$  rouges dopées au Cr et bleues et co-dopées ont été solidifiées par la technique de micro-pull down ( $\mu\text{-PD}$ ) ; la variation de concentration permettant d'élargir considérablement la gamme de couleurs possibles dans la production de matériaux céramiques eutectiques colorés. Les propriétés spectroscopiques des eutectiques dopés au Cr montrent que l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  entre dans les phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et YAG et occupe les sites octaédriques. Dans le cas des propriétés optiques du Cobalt en eutectique, nos résultats nous permettent de conclure que les ions  $\text{Co}^{2+}$  entrent principalement dans la phase YAG dans les sites tétraédriques, cependant, nous ne pouvons pas totalement exclure qu'une petite quantité d'ions  $\text{Co}^{3+}$  entre dans la phase saphir dans les sites octaédriques. . La dernière partie est consacrée aux ions terres rares  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  dopés  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  préparés sous forme de fibres cristallines de type bâtonnet par la technique du micro-pull down. Les spectres d'absorption à température ambiante ont été étudiés et analysés dans le cadre du formalisme de Judd-Ofelt. En outre, une étude approfondie de leurs propriétés de luminescence dans le visible, le proche et l'infrarouge moyen, y compris les spectres d'émission, les durées de vie de désintégration, les sections efficaces d'émission et également en tenant compte des taux de relaxation des multiphonons non radiatifs. L'ensemble des résultats tranche réellement sur l'intérêt des ions terres rares  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  dopés BGO comme milieux laser à solide dans les différents domaines spectraux.