

Avis de Soutenance

Monsieur Peng CHEN

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Solidification par micro-pulling down (μ -PD) de céramiques eutectiques Al_2O_3 -YAG et Al_2O_3 -YAG- ZrO_2 dopées (Ce, Pr, Sm) : relations microstructure-propriétés optiques pour applications LED et joaillerie

Travaux dirigés par Monsieur Kheirreddine LEBBOU

Soutenance prévue le **lundi 29 juin 2026** à 10h00

Lieu : Université Lyon 1, amphithéâtre de la bibliothèque sciences au 20 avenue Gaston Berger à Villeurbanne

Composition du jury proposé

M. Kheirreddine LEBBOU	Directeur de recherche	CNRS Lyon	Directeur de thèse
Mme Mariane COCHEZ	Professeure des universités	Université de Lorraine	Rapporteuse
M. Rémy BOULESTEIX	Maître de conférences	Université de Limoges	Rapporteur
M. Alfonso SAN MIGUEL FUSTER	Professeur des universités	Université Lyon 1	Examineur
Mme Alexandra PENA REVELLEZ	Chercheure	CNRS Grenoble	Examinatrice
M. Yannick GUYOT	Maître de conférences	Université Lyon 1	Examineur

Mots-clés : micro-pulling down, eutectiques, Caractérisation des matériaux, Al_2O_3 -YAG et Al_2O_3 -YAG- ZrO_2 dopées (Ce. Pr. Sm)

Résumé :

Cette thèse s'inscrit dans le domaine des matériaux céramiques avancés, qui suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés remarquables telles que leur stabilité thermique élevée, leur résistance mécanique et leurs performances optiques. Parmi ces matériaux, les céramiques eutectiques à base d'oxydes réfractaires se distinguent par leur microstructure auto-organisée et leur capacité à répondre aux exigences d'applications technologiques avancées, notamment dans les domaines de l'optoélectronique, de l'éclairage solide et la joaillerie. Les systèmes étudiés, Al_2O_3 -YAG et Al_2O_3 -YAG- ZrO_2 , présentent un fort potentiel grâce à la combinaison synergique de leurs différentes phases. L'alumine (Al_2O_3) confère une excellente robustesse mécanique et une grande stabilité thermique, tandis que le grenat d'aluminium et d'yttrium (YAG, $Y_3Al_5O_{12}$) est reconnu pour ses propriétés optiques. La zircone (ZrO_2), quant à elle, apporte une amélioration notable de la ténacité grâce à ses transformations de phase. L'organisation eutectique de ces phases permet d'obtenir des matériaux multifonctionnels, à la fois résistants et dotés de propriétés optiques ajustables. Dans un contexte marqué par le développement rapide des technologies d'éclairage à semi-conducteurs, notamment les diodes électroluminescentes (LED), l'optimisation des matériaux

phosphores constitue un enjeu majeur. Le dopage des matrices céramiques par des ions de terres rares, tels que le cérium (Ce^{3+}), le praséodyme (Pr^{3+}) et le samarium (Sm^{3+}), permet de moduler finement les propriétés optiques, en particulier les spectres d'émission et d'absorption. Le cérium est particulièrement étudié en raison de son efficacité en tant qu'activateur luminescent dans les phosphores pour LED blanches. Le codopage ouvre également des perspectives intéressantes en termes d'ajustement de la couleur et d'introduction de nouveaux effets optiques. Au-delà des applications optoélectroniques, ces matériaux présentent également un potentiel innovant dans le domaine de la joaillerie. Le contrôle de la couleur et de la texture, rendu possible par le dopage et codopage et la maîtrise de la microstructure, permet d'envisager la création de matériaux esthétiques originaux, alliant durabilité et qualité visuelle. La maîtrise du procédé d'élaboration constitue un élément clé pour obtenir les propriétés souhaitées. Dans cette optique, la méthode de micro-pulling down (μ -PD) a été utilisée pour la solidification des matériaux. Cette technique de solidification dirigée permet de produire des fibres ou des barreaux eutectiques avec un contrôle précis de la morphologie et de la microstructure, grâce à des gradients thermiques élevés et des vitesses de solidification maîtrisées. L'utilisation de creusets en iridium, capables de résister à des températures très élevées, ainsi que d'isolants thermiques adaptés comme l'alumine, contribue à optimiser les conditions de cristallisation. Les travaux réalisés ont permis, dans un premier temps, de caractériser l'influence du dopage au cérium sur les propriétés microstructurales et optiques des systèmes Al_2O_3 -YAG et Al_2O_3 -YAG- ZrO_2 . En fonction du système étudié, les résultats montrent que le dopage affecte la morphologie eutectique et les propriétés luminescentes des matériaux. Dans un second temps, la modélisation du procédé de cristallisation a permis de mieux comprendre l'impact des conditions thermiques, notamment dans des configurations utilisant des creusets en iridium et des isolants en alumine. L'étude du codopage $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ et $\text{Ce}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ a mis en évidence des effets synergétiques intéressants sur les propriétés optiques et microstructurales, ouvrant la voie à des matériaux aux performances ajustables pour des applications spécifiques, notamment dans les LED et les objets décoratifs.

Summary:

This thesis falls within the field of advanced ceramic materials, which are attracting increasing interest due to their remarkable properties such as high thermal stability, mechanical strength, and optical performance. Among these materials, eutectic ceramics based on refractory oxides stand out for their self-organizing microstructure and their ability to meet the requirements of advanced technological applications, particularly in the fields of optoelectronics, solid-state lighting, and jewelry. The studied systems, Al_2O_3 -YAG and Al_2O_3 -YAG- ZrO_2 , exhibit strong potential thanks to the synergistic combination of their different phases. Alumina (Al_2O_3) provides excellent mechanical robustness and high thermal stability, while yttrium aluminum garnet (YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) is known for its optical properties. Zirconia (ZrO_2), on the other hand, offers a significant improvement in toughness thanks to its phase transformations. The eutectic organization of these phases makes it possible to obtain multifunctional materials that are both strong and possess adjustable optical properties. In a context marked by the rapid development of semiconductor lighting technologies, particularly light-emitting diodes (LEDs), the optimization of phosphor materials is a major challenge. Doping ceramic matrices with rare-earth ions, such as cerium (Ce^{3+}), praseodymium (Pr^{3+}), and samarium (Sm^{3+}), allows for the fine-tuning of optical properties, especially emission and absorption spectra. Cerium is particularly studied due to its effectiveness as a luminescent activator in phosphors for white LEDs. Co-doping also opens up interesting possibilities in terms of color adjustment and the introduction of new optical effects. Beyond optoelectronic applications, these materials also present innovative potential in the field of jewelry. The control of color and texture, made possible by doping and co-doping and the mastery of microstructure, makes it possible to consider the creation of original aesthetic materials, combining durability and visual quality. Mastering the manufacturing process is key to achieving the desired properties. With this in

mind, the micro-pulling down (μ -PD) method was used for solidifying the materials. This directional solidification technique allows for the production of eutectic fibers or rods with precise control of morphology and microstructure, thanks to high thermal gradients and controlled solidification rates. The use of iridium crucibles, capable to resist at very high temperatures, as well as suitable thermal insulators such as alumina, helps optimize crystallization conditions. The work carried out initially characterized the influence of cerium doping on the microstructural and optical properties of Al₂O₃-YAG and Al₂O₃-YAG-ZrO₂ systems. Depending on the system, the results show that doping affect the eutectic morphology and luminescent properties of the materials. Subsequently, modeling the crystallization process provided a better understanding of the impact of thermal conditions, particularly in configurations using iridium crucibles and alumina thermal insulation. The study of Ce³⁺/Pr³⁺ and Ce³⁺/Sm³⁺ codoping revealed interesting synergistic effects on optical and microstructural properties, paving the way for materials with adjustable performance for specific applications, notably in LEDs and decorative objects.