

Sujet de thèse

« Emission et conversion de lumière au sein de céramiques tellurates translucides et transparentes dopées terres rares /

Vitrocéramiques borotellurites transparentes obtenues par séparation de phases »

Les verres tellurites (degré d'oxydation du Te : +IV) présentent des propriétés optiques intéressantes avec une transparence étendue dans le domaine infrarouge jusqu'à 5-6 μm , et des indices de réfraction non linéaires n_2 très supérieurs à ceux de la silice. De nombreuses applications liées à la non linéarité optique, comme par exemple la génération de super-continuum au sein de fibres optiques diverses (à gradient d'indice ou bien microstructurées [1]), sont ainsi envisageables.

Par ailleurs, les matériaux tellurates (degré d'oxydation du Te : +VI) sont eux aussi particulièrement intéressants pour des applications diélectriques dans le domaine des hyperfréquences, mais également du point de vue de la transparence optique dans le moyen infrarouge du fait de leur faible énergie de phonon [2]. Ils doivent également s'avérer d'excellents candidats afin d'accueillir divers ions de terres rares, avec pour but la recherche d'une émission de lumière efficace. Ces matériaux sont ainsi étudiés depuis de nombreuses années au sein de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) [3]. Des travaux de recherche plus récents se sont par ailleurs concentrés sur l'élaboration d'une nouvelle céramique transparente de la phase KNbTeO_6 [4].

Ainsi, le sujet de thèse de doctorat proposé ici s'organisera autour de **deux grands volets**.

Le **premier volet** concernera la **fabrication de nouvelles vitrocéramiques borotellurites transparentes** en faisant appel au procédé de séparation de phases à l'état liquide (Cf. Figure 1 - [5]). En particulier, le système chimique $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ sera envisagé car la cristallisation de certaines phases cristallines non-centrosymétriques (BaTeO_3 par exemple) peut alors être envisagée. Le contrôle de la nano- ou micro-structuration des vitrocéramiques sera alors crucial pour conserver la transparence du matériau.

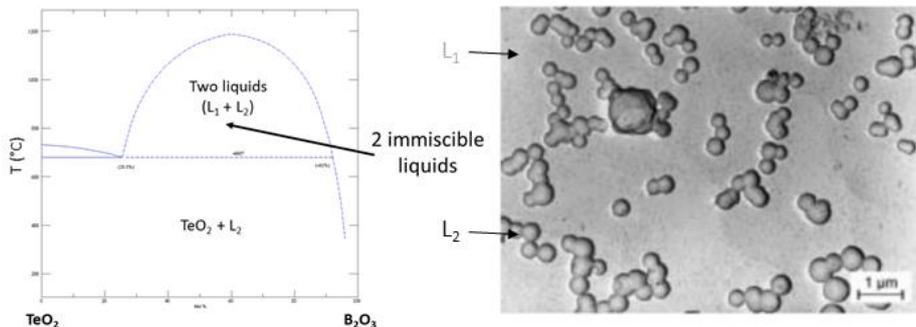


Figure 1 : (Gauche) Mise en évidence du dôme d'immiscibilité au sein du diagramme de phases $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. (Droite) Microstructure d'un verre de composition $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3$ présentant une démixtion [5].

Le **deuxième volet** de la thèse se positionnera dans la continuité des travaux publiés dans [4], en se focalisant principalement sur l'élaboration de **nouvelles céramiques tellurates translucides et transparentes de la composition $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$** (oxyde appartenant à la famille des grenats) **dopée [6] par des ions de terres rares (Ce^{3+})**. Nous visons respectivement des applications orientées vers l'obtention d'une émission de lumière blanche (Cf. Figure 2), ou encore vers les processus de conversion de lumière tels que la scintillation. La phase grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ émet en l'occurrence une luminescence aux longueurs d'onde du jaune-vert.

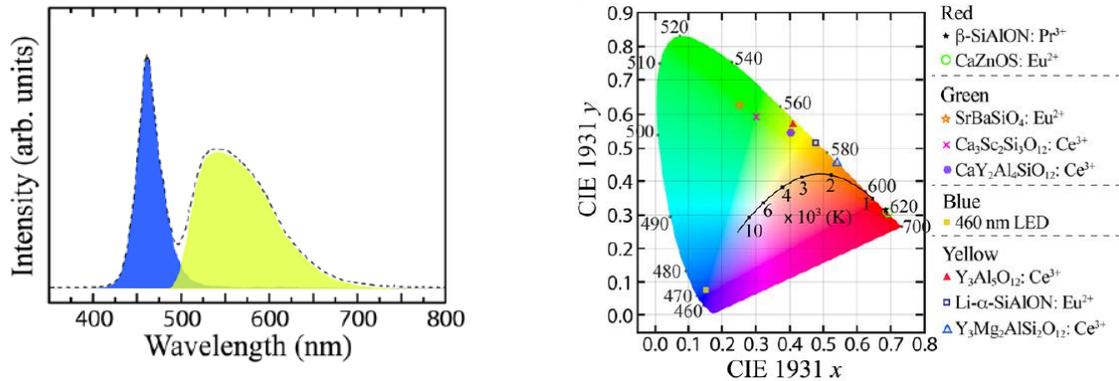


Figure 2 : (Gauche) Représentation schématique de l'obtention d'une lumière blanche par combinaison d'une lumière bleue/proche UV provenant de la source excitatrice et d'une lumière jaune provenant du matériau luminescent. (Droite) Diagramme de coordonnées chromatiques (issu de [7]).

Pour ce faire, l'accent sera mis tout d'abord sur la synthèse de la phase tellurate dopée par réaction à l'état solide, puis sur la caractérisation des poudres broyées à haute énergie afin de contrôler la granulométrie et d'atteindre une distribution monomodale submicronique. Ces poudres seront ensuite mises en forme et densifiées à l'extrême par frittage flash (Spark Plasma Sintering – SPS) afin de fabriquer les premières céramiques translucides/transparentes $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ dopées Ce^{3+} . La démonstration d'une émission de lumière blanche efficace au sein de telles céramiques constituera donc un premier objectif concret à atteindre. De plus, la recherche d'effets de scintillation (processus de conversion d'un rayonnement ionisant (sources RX ou gamma) en rayonnement dans le domaine du visible) représentera alors un second objectif également réaliste à atteindre durant cette thèse.

Un autre aspect touchant aussi à la mise en forme des poudres céramiques dopées portera sur la fabrication de couches épaisses via la technique ADM (Aerosol Deposition Method) [8]. Des dépôts seront ainsi effectués sur des substrats à bas coût (typiquement du verre), ou des substrats flexibles de nature polymérique. Les caractérisations structurale et microstructurale des couches seront ensuite réalisées, avant la mesure des propriétés optiques d'émission de lumière. Tous ces travaux se feront en collaboration avec le Centre de Transfert des Technologies Céramiques de Limoges (CTTC).

Par ailleurs, une autre partie (plus hypothétique à l'heure actuelle) de ce volet de thèse pourrait consister à tenter de mettre au point la synthèse de la phase $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ non dopée, puis dopée, par réaction chimique en phase liquide, et plus précisément en utilisant la voie par co-précipitation [9]. L'intérêt principal de cette approche sera d'élaborer des poudres nanométriques destinées ultérieurement au frittage SPS. Cette partie se ferait alors aussi en lien étroit avec le CTTC.

Enfin, ces activités de recherche se dérouleront dans le cadre du projet « *Matériaux Oxydes micro et Nanostructurés pour l'Emission, la Conversion et la détectiON de LumièRE (MON ECOLE)* » ; projet cofinancé entre la Région Nouvelle-Aquitaine et l'IRCER. Par ailleurs, cette thématique de recherche s'effectue aussi au sein du LabEX Σ -LIM « *Des matériaux et composants céramiques spécifiques aux systèmes communicants intégrés, sécurisés, et intelligents* ».

Profil du(de la) candidat(e) :

Le/la candidat(e) possèdera une formation (bac+5) en science des matériaux. Des notions dans le domaine des caractérisations des matériaux (DRX, MEB, mesures des propriétés optiques...) ou de la synthèse chimique seraient appréciables. De plus, cette thèse se déroulant principalement à l'interface entre deux instituts de recherche (l'IRCER et le département Photonique de l'institut XLIM), ainsi qu'en collaboration étroite avec le CTTC, nous recherchons une personne qui soit fortement motrice et aussi capable de faire preuve d'autonomie.

Durée de la thèse : 3 ans / Début de la thèse : Octobre 2022 / Date limite de candidature : Fin mai 2022
Salaire : ~ 1600 € net / mois

Encadrants :

IRCER : Jean-René DUCLERE (Directeur), Gaëlle DELAIZIR (Co-encadrante) (<https://www.ircer.fr/>)

XLIM : Vincent COUDERC (Co-directeur) (<https://www.xlim.fr/>)

Pour plus d'informations, n'hésitez pas à contacter :

Jean-René DUCLERE : jean-rene.duclere@unilim.fr

Gaëlle DELAIZIR : gaelle.delaizir@unilim.fr

Références :

- [1] F. Désévéday, G. Gadret, J.-C. Jules, B. Kibler, F. Smektala, *Supercontinuum Generation in Tellurite Optical Fibers*, In: Rivera V., Manzani D. (eds) Technological Advances in Tellurite Glasses, Springer Series in Materials Science, vol 254, (2017).
- [2] A. Dias, G. Subodh, M. T. Sebastian, M. M. Lage, R. L. Moreira, *Vibrational Studies and Microwave Dielectric Properties of A-Site-Substituted Tellurium-Based Double Perovskites*, Chem. Mater., 20, (2008) 4347–4355.
- [3] J. Cornette, « *Cristallochimie et étude vibrationnelle de composés à base de $Te^{VI}O_3$* », Thèse de l'Université de Limoges, (2010).
- [4] M. Dolhen et al., *New $KNbTeO_6$ transparent tellurate ceramic*, J. Eur. Ceram. Soc. 40 (2020) 4164.
- [5] E. Kashchieva, M. Pankova, Y. Dimitriev, *Liquid Phase Separation in the Systems TeO_2 - B_2O_3 - M_2O_3 ($M_2O_3 = Al_2O_3, Ga_2O_3, Sc_2O_3, La_2O_3, Bi_2O_3$)*, Ceramics – Silikáty, 45 (3) 111-114 (2001).
- [6] L. Zhang et al., *Thermal stability and luminescence of novel garnet-type yafsoanite $Ca_3Zn_3(TeO_6)_2:Sm^{3+}$ phosphors for white LEDs*, Ceram. Inter., 47 (2021) 11887-11898.
- [7] Y.-C. Lin et al., *Inorganic Phosphor Materials for Lighting*, Top. Curr. Chem. (Z), (2016) 374:21.
- [8] I. Nomel, *Développement d'un nouveau procédé de dépôt en couche épaisse de matériaux piézoélectriques sans plomb par dépôt d'aérosol (Aerosol Deposition Method) pour la fabrication de micro-dispositifs de récupération d'énergie*, Thèse de l'Université de Limoges, 2021.
- [9] M. Lok, Coprecipitation, Chapter 7, Synthesis of Solid Catalysts, (2009), 135–151, Book Editor(s): Prof. Dr. Krijn P. de Jong, Wiley Online Library.