

## Sujet de la thèse :

Développement de céramiques nanostructurées optiquement transparentes de  $MgAl_2O_4$  résistants aux rayonnements ionisants.

## Thèmes scientifiques, domaines disciplinaires :

Sciences des matériaux, chimie du solide, spinelles, frittage SPS, nano-structuration et microstructure des céramiques, propriétés optiques des matériaux.

## Laboratoire d'accueil de la thèse :

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, CNRS UPR-3407 (Axe MINOS), Université Sorbonne Paris Nord, 99 Avenue J.-B. Clément, F-93430 Villetaneuse.

## Encadrement de la thèse :

Frédéric Schoenstein (PR, USPN) – directeur,  
 Dominique Vrel (DR, CNRS) – co-directeur,  
 Virgile Trannoy (MC, USPN) – co-encadrant.  
 Courriel : frederic.schoenstein@univ-paris13.fr

S

## Résumé et objectifs du projet de thèse :

Ce projet de thèse porte sur l'élaboration, et plus particulièrement le frittage, ainsi que sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des céramiques  $MgAl_2O_4$  d'une structure spinelle, optiquement transparentes pour lesquelles des applications sont envisagées dans le domaine de l'optique résistante aux rayonnements ionisants (fort taux d'applications dans des futures centrales nucléaires). Ces céramiques seront issues du frittage par une méthode SPS (*Spark Plasma Sintering*) d'un précurseur du  $MgAl_2O_4$  sous forme d'une poudre de taille nanométrique.

Dans notre équipe, un travail important réalisé dans le cadre d'une thèse en cours de rédaction, portant sur l'utilisation de poudres commerciales Sasol et S25CR (*Baikowski*) a permis de récents résultats prometteurs avec l'obtention de céramiques transparents d'un diamètre de 10 mm, d'une densité massique de  $\sim 100\%$ , d'une taille moyenne de grains de 135 nm et d'une transparence optique dans le domaine du visible de 87% (*limite théorique*).<sup>1</sup>

L'objectif des travaux de cette thèse, dans le cadre du projet EUFUSION FM-WPMAT, est de diminuer la taille de grains des céramiques au-dessous de 100 nm ainsi que d'élaborer des échantillons d'un plus grand diamètre ( $\geq 20$  mm), permettant des mesures physiques avancées par nos collègues européens (CIEMAT) du projet. Pour ce faire, nous souhaitons développer au laboratoire une méthode de synthèse par le procédé polyol permettant d'obtenir des précurseurs de moins de 10 nm.<sup>2</sup> Nous allons également considérer l'élaboration du précurseur via la production d'alumine ultra-poreuse (UPA) synthétisées selon un procédé original mis en place et breveté il y a une quinzaine d'années par les membres de l'équipe « Nanomatériaux Inorganiques » (NINO) du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM).<sup>3</sup> Les UPA synthétisées selon cette technique seront additionnées à des sels métalliques par imprégnation suivit d'un traitement thermique pour obtenir des nanoparticules de  $MgAl_2O_4$ . Ces différentes voies doivent conduire à l'obtention d'un mélange de précurseurs d'une grande homogénéité chimique et de taille contrôlée. Les poudres ainsi obtenues seront consolidées par SPS<sup>4</sup>, technique implantée sur la plateforme « Mise en forme de poudres » d'Île-de-France dont le LSPM est cofondateur. Le SPS est une technique de mise en forme des poudres qui allie pression et température. Le frittage est réalisé par effet joule, ce qui permet une montée en température de l'échantillon très rapide. Les actions conjuguées de la pression et de la température permettent de réaliser des frittages pour des températures beaucoup plus basses et des temps de palier beaucoup plus courts que lors de frittages conventionnels. Cela a pour conséquence de minimiser les effets de grossissement de la taille des grains tout en permettant d'obtenir des composés ayant des densités relatives proches de 100%.

Le SPS est donc une technique adaptée pour obtenir des céramiques présentant des tailles de grains maîtrisées. Dans le cadre des travaux qui nous intéressent, nous nous attacherons à réaliser une étude paramétrée des étapes de frittage afin d'obtenir des céramiques massives denses avec des tailles de grains contrôlées dans le domaine de quelques dizaines à une centaine de nanomètres. Une fine structuration des céramiques, et plus particulièrement une forte densité des joints de grains, devrait alors permettre (comme le prédisent des études théoriques) la capture et la recombinaison de charges induites, conférant ainsi aux céramiques une tolérance remarquable vis à vis des radiations ionisantes. On note que les composés monolithiques existants ne résistent pas à ce type de rayonnement et se fracturent rapidement. L'étude des propriétés optiques et de luminescence des céramiques élaborées sera réalisée au laboratoire ainsi qu'en collaboration avec des partenaires européens.

Ce travail sera mené dans le cadre d'un groupe de travail FM (*Functional Materials*) - WPMAT du projet EUROfusion, dont l'équipe est le partenaire français depuis 2018. En particulier, un collaborateur estonien de l'Institut de Physique de l'Université de Tartu effectuera l'étude de la tolérance des matériaux élaborés aux rayonnements ionisants. Cette étude sera basée sur les mesures de cathodo- et photo- luminescence résolue dans le temps. Elle sera réalisée en collaboration

avec l'Ion Beam Lab. de l'Université de Helsinki, Max IV (Suède) et Hasylab du synchrotron DESY (Hambourg, Allemagne). D'autres mesures diélectriques seront réalisées sur des céramiques au CIEMAT (Madrid, Espagne). Ce sujet de thèse s'inscrit parmi l'un des sujets prioritaires de l'axe MINOS ; il revêt donc un double enjeu pour les membres de cet axe, tant au niveau de son aspect fédérateur que pour la visibilité européenne du laboratoire LSPM.

**Profil du candidat :**

De bonnes connaissances dans le domaine de la physico-chimie du solide et des nano-objets constituent les prérequis pour les candidats qui se proposeront. Ces derniers devront également posséder des qualités d'expérimentateur. Un esprit d'adaptation scientifique et humain ainsi qu'une facilité de communication et d'ouverture seront utiles pour une bonne gestion de l'aspect pluridisciplinaire que représente le sujet.

**Bibliographie :**

- [1] A. Pille et al., *Cerm. Int.*, 2019, 45, 8305-8312 ; A. Pille et al., *Cerm. Int.*, 2019, 45, 9625-9630 ; H. Spiridigliozzi et al., *J. Eur. Ceram. Society*, 2020, 40, 3215-3221.
- [2] F. Fievet et al., *M. MRS Bull.*, 14 (1989) 29 ; F. Fievet et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 5187 ; Poul L et al., *J Sol-Gel Sci Technol* 26 (2003) 261.
- [3] Vignes J-L. et al, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 1234-1240 ; Mazerolles L. et al, *Ceramic Eng. Sci. Proceed.* 24 (2008) 105-110 ; Vignes J-L. et al, Patent No. FR2847569 of 28-05-2004 (CNRS-CEA, France).
- [4] M. Stuer et al., *Ceramics* 2020, 3, 476–493 ; M. Sokol et al., *Adv. Mater.* 2018, 1706283