

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **07 mars 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur MARIE-LUCE Raphaël**

Titre de la thèse : « *Ingénierie d'architectures poreuses scintillatrices pour la détection de gaz radioactifs* »



Résumé

La nanotechnologie est devenue un domaine clé de la technologie du XXI^e siècle. L'important développement des approches pour la synthèse des nanoparticules (NPs) avec une composition, une taille et une forme désirées rend compte du potentiel de leur utilisation comme « briques de base » pour des structures de plus grande échelle. Cette approche ascendante permet la conception de matériaux sur plusieurs échelles de grandeur. Il est ainsi possible d'envisager la fabrication de matériaux fonctionnels et de dispositifs directement à partir de colloïdes. Ce procédé utilise l'assemblage de NPs et conduit à des matériaux avec des architectures très différentes notamment 1D (bâtonnets), 2D (films) ou 3D (gels). Cependant, la plupart des assemblages 3D sont limités à l'échelle micrométrique et sont difficiles à contrôler. Pratiquement, la seule voie permettant la préparation de structures 3D macroscopiques à partir de NPs est la gélification et la préparation d'aérogels.

Le présent travail est consacré au développement et aux applications d'architectures poreuses fabriquées à partir de NPs de matériaux scintillants ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, CeF_3 ou $\text{YPO}_4:\text{Ce}$) dont la taille est parfaitement maîtrisée.

La première partie de ce travail décrit la préparation de colloïdes à base de NPs de $\text{YAG}:\text{Ce}$ préalablement synthétisées par approche glycothermale. Il est montré que les colloïdes ainsi obtenus doivent posséder des caractéristiques indispensables pour la préparation de gels monolithiques transparents. Ces derniers sont obtenus par un changement brusque de la constante diélectrique du solvant de dispersion des NPs. Les gels, par séchage supercritique au CO_2 , sont transformés en aérogels dont les propriétés dépendent des conditions opératoires. Les aérogels doivent être le plus transparents possibles, de grande taille et présenter des propriétés de scintillation qui sont optimisées par traitement thermique.

Dans une seconde partie d'autres systèmes sont décrits notamment à base de NPs de fluorures et de phosphates de terres rares préparées par synthèse solvothermale. Pour les fluorures l'accent est mis sur le fluorure de cérium dont les propriétés de scintillation sont acquises après synthèse colloïdale.

L'approche utilisée pour le YAG:Ce s'est avérée appropriée pour la préparation de gels et d'aérogels de CeF_3 . Concernant les phosphates de terres rares une synthèse solvothermale originale est décrite. Elle utilise l'hydrolyse de phosphoramides en milieu acide et en présence d'un sel de terre rare. Il est notamment montré l'influence de divers paramètres (température, temps, nature du solvant, nature du phosphoramide...) sur la taille des NPs et les phases obtenues. Des solutions colloïdales ont été obtenues ainsi que des gels à partir de celles-ci.

Dans une dernière partie les aérogels les plus performants ont été utilisés en tant que nouveaux types de capteurs pour les rayonnements ionisants de basse énergie dans les gaz. Leur porosité élevée permet un contact optimal entre l'émetteur radioactif et le scintillateur assurant ainsi une bonne récupération de l'énergie radioactive.