

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 41833

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Olchowka Jacob

Ecole doctorale : SMRE

Laboratoire : UCCS

Discipline : Chimie

Si cotutelle, établissement partenaire : Université de Siegen (Allemagne)

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Dr. Olivier Mentré et Prof. Claudia Wickleder

- Rapporteurs : Dr. Manuel Gaudon et Prof. Carsten Engelhard

- Examineurs : Dr. Florent Boucher

- Invités : Dr. Marie Colmont et Dr. Houria Kabbour

SOUTENANCE : le 29/10/2015 à 14h (Amphi Loison, ENSCL, Lille1)

TITRE DE LA THESE :

Structural versus optical properties in selected Bismuth based oxo-salts and compounds

RESUME :

Le développement de nouveaux matériaux luminescents pour les LEDs du futur, qui ont pour objectifs de préserver l'environnement et de réduire les dépenses énergétiques, est un thème de recherche d'actualité et un défi extrêmement intéressant pour de nombreux chercheurs. Actuellement, la plupart des LEDs commerciales sont des matériaux dopés aux lanthanides. Cependant, la situation économique et politique actuelle est telle que pour l'approvisionnement en lanthanides, les pays européens sont dépendant des pays asiatiques qui ont le monopole sur la production et l'exportation des ceux-ci. Dans ce contexte, mes travaux de thèses effectués en collaboration avec l'UCCS de Lille (France) et l'Université de Siegen en Allemagne ont pour objectifs d'étudier les propriétés photoluminescentes de nouveaux oxydes ou oxohalogénures de Bismuth (sans lanthanides) étudiés préalablement par l'UCCS pour leurs caractéristiques structurales. Dans les phases sélectionnées, la connectivité des tétraèdres oxo-centrés $O(\text{BiM})_4$ est un paramètre clé permettant de jouer sur les propriétés optiques en changeant de polytype ou de composition chimique. De ce fait, un des objectifs de cette thèse est de déterminer les paramètres importants permettant de façonner les propriétés optiques de Bi^{3+} sur les bases de simples concepts tels que la connectivité du Bi, la stéréo-activité de sa paire d'électrons libres ou les structures électroniques...etc. L'étude des familles BiM_2XO_6 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Cd}, \text{Zn}$ et $\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{V}$) et ABiO_2X ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Ba}$ et $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) qui possèdent une émission intense à température ambiante valide la pertinence de ces travaux. Les résultats démontrent un effet important de la nature chimique de la première sphère de coordination cationique (M/A) du Bi^{3+} , étudiée du point de vue du pouvoir polarisant des cations (M/A), sur l'énergie d'excitation. Alors que pour ces séries de composés, l'influence de l'anion (O/Cl) est faible. Grâce à une solution solide $\text{Bi}(\text{MM}')_2\text{XO}_6$ bien adaptée, une corrélation entre l'activité de la paire libre d'électrons et l'énergie d'émission a pu être établie. L'émission du Bi^{3+} peut être éteinte en ajoutant une quantité stœchiométrique de co-activateurs comme Mn^{2+} , Pb^{2+} ou VO_4^{3-} . Un transfert de charge total est détecté dans les cas de $\text{Bi}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ou de $\text{Bi}^{3+}/\text{VO}_4^{3-}$, ($\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}/\text{VO}_4^{3-}$) alors que dans les composés $\text{Bi}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$, l'émission du plomb est éteinte via un transfert de charge $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$. Il a également été démontré pour BiCdS_2Br , qui est un semi-conducteur possédant un bandgap direct (1.72eV), qu'une photoluminescence de type semi-conducteur est observée malgré la présence d'activateurs Bi^{3+} .