Jade CLEMENT

Design, résistance mécanique et performances piezoélectriques de matériaux innovants sans plomb à base de KNN

Résumé :

Cette thèse étudie l'influence de la composition, de la microstructure et de la polarisation sur les propriétés mécaniques des céramiques piézoélectriques sans plomb à base de KNN ($(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$) et de ses solutions solides dopées au tantale et au lithium tantale. Le comportement mécanique en usage de ces matériaux reste un verrou peu documenté, limitant leur implémentation industrielle. La démarche est multi-échelle, de la caractérisation micromécanique à l'étude nanomécanique locale, et s'appuie sur trois leviers : le frittage, le dopage et la polarisation. À l'échelle micrométrique, le frittage SPS, en favorisant une forte densification et une croissance de grains limitée, conduit à des duretés supérieures par rapport au frittage conventionnel. Le dopage au tantale permet une augmentation de la dureté au-delà de 3 GPa (+28,5 %), gain attribué à un effet collectif de la microstructure. La tendance s'inverse pour les mesures de ténacité apparente. Elle s'améliore grâce à la densification (jusqu'à 2,2 $MPa \cdot m^{1/2}$ pour KNN fritté SPS), cependant elle se dégrade par l'affinement supplémentaire des grains induit par le dopage, révélant un compromis entre dureté et résistance à la rupture. L'effet de la polarisation sur la ténacité apparente s'est révélé isotrope aux fissures dans la configuration orthogonale étudiée avec +14 % pour KNN polarisé à saturation, mais une réduction de -10 % pour KNN-Ta (polarisation non saturée) et -30 % pour KNN-LiTa (polarisation saturée mais microstructure et composition hétérogènes). À l'échelle locale, l'association de la nanoindentation et de la PFM a mis en évidence une réorganisation des domaines ferroélectriques sous contrainte, à longue portée pour une céramique non polarisée et confinée autour de l'empreinte pour une céramique polarisée. L'analyse des taux de retournement hors-plan et dans le plan soutient un mécanisme séquentiel amorcé par effet flexoélectrique, suivi d'un retournement ferroélastique. Enfin, les mesures PF-QNM ont permis, pour la première fois sur des céramiques polycristallines frittées par SPS, d'identifier quatre configurations de domaines (Zigzag, Arêtes de poisson, Irréguliers, Bandes) et de leur associer une signature élastique propre, avec des contrastes de module mesurés entre domaines adjacents ou aux parois de domaines. Ces résultats ont permis d'établir également un lien entre ces mécanismes locaux et la ténacité apparente. Grâce à cette thèse, la réponse mécanique est érigée comme critère d'étude indispensable pour le design et le développement de nouveaux matériaux piézoélectriques sans plomb. Cela ouvre des perspectives d'ingénierie de matériaux intégrant dès leur conception les influences croisées de la composition, de la microstructure, des domaines ferroélectriques et de la réponse mécanique.

Mots clés : SPS ; PFM ; PF-QNM ; nanoindentation ; polarisation ; ténacité apparente ; domaines ferroélectriques

Design, mechanical strength and piezoelectric performance of innovative lead-free KNN-based materials

Summary:
This thesis investigates the influence of composition, microstructure, and poling on the mechanical properties of lead-free piezoelectric ceramics based on KNN ($(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$) and its tantalum- and lithium-tantalum-doped solid solutions. The in-service mechanical behaviour of these materials remains a poorly documented bottleneck, limiting their industrial implementation. The approach is multi-scale ranging from micromechanical characterization to local nanomechanical analysis—and relies on three key factors: sintering, doping, and poling. At the micrometer scale, SPS sintering promotes high densification and limits grain growth, resulting in higher hardness values compared to conventional sintering. Tantalum doping increases hardness beyond 3 GPa (+28.5%), a gain attributed to a collective microstructural effect. The trend is reversed regarding apparent fracture toughness: while toughness improves with densification (reaching 2.2 $MPa \cdot m^{1/2}$ for SPS-sintered KNN), it deteriorates due to the further grain refinement induced by doping, revealing a trade-off between grain size and fracture resistance. The effect of poling on apparent fracture toughness was found to be crack-orientation-independent in the studied orthogonal configuration, showing a +14% increase for saturation-poled KNN, but a 10% reduction for KNN-Ta (unsaturated poling) and a 30% reduction for KNN-LiTa (saturated poling but with heterogeneous microstructure and composition). At the local scale, combining nanoindentation and PFM revealed a stress-induced reorganization of ferroelectric domains: long-range in unpoled ceramics and confined around the indentation mark in poled ceramics. Analysis of the out-of-plane and in-plane recovery rates supports a sequential mechanism involving flexoelectric damping followed by ferroelastic recovery. Finally, PF-QNM measurements enabled, for the first time in SPS sintered polycrystalline ceramics, the identification of four domain configurations (zigzag, herringbone, irregular, and banded) and the association of each with a distinct elastic signature, characterized by modulus contrasts between adjacent domains or at domain walls. These results established a link between these local mechanisms and apparent fracture toughness. This thesis establishes mechanical response as an essential criterion for the design and development of new lead-free piezoelectric materials. It opens up new avenues for materials engineering that integrate the complex interplay of composition, microstructure, ferroelectric domains, and mechanical response right from the design stage.

Keywords : SPS ; PFM ; PF-QNM ; nanoindentation ; polarisation ; apparent toughness ; ferroelectric domains