

*Offre de thèse*

**Design, résistance mécanique et performances piézoélectriques de matériaux innovants sans plomb à base de KNN.**

Mots clés : piézoélectriques sans plomb, design, propriétés mécaniques

Contexte : Après plus de 15 ans de recherches intensives, les pérovskites ferroélectriques sans plomb ont été considérablement améliorés, ce qui a abouti à des premiers prototypes et produits. Contrairement au PZT qui peut être adapté à une gamme d'applications, un seul matériau sans plomb ne peut pas être utilisé dans toutes les applications. Au lieu de cela, des compositions spécifiques avec une microstructure soigneusement conçue pourraient remplacer de manière équivalente ou même surpasser le PZT dans des dispositifs individuels.

Le laboratoire GREMAN travaille sur ces systèmes nouveaux, du matériau jusqu'au dispositif avec des partenaires particulièrement intéressés par les transducteurs ultrasonores, à base de matériaux piézoélectriques. Le système à base de niobate alcalin (K, Na, Nb, O) ou encore KNN est particulièrement attractif, via sa température de Curie élevée qui le rend stable en condition d'usage et sa densité faible (très inférieure aux PZT). Une thèse et plusieurs projets de recherche au sein de GREMAN ont déjà permis des avancées intéressantes en termes de densification de céramiques, d'élaboration de cristaux et de compréhension des relations entre microstructures et propriétés électromécaniques, ce qui assoit les bases, la culture et la compétence nécessaires au sujet qui est proposé.

Alors que les futures réglementations environnementales devraient faciliter le transfert des piézoélectriques sans plomb dans les applications, il reste encore beaucoup à faire pour la communauté scientifique. En particulier, une meilleure compréhension des mécanismes physiques et des études approfondies des conditions de traitement donnant des résultats homogènes et reproductibles sont nécessaires. Mais aussi, l'application de ces matériaux à l'échelle industrielle exigera la connaissance des propriétés complémentaires telles que les propriétés mécaniques, le comportement en fatigue ou la dépendance en fréquence de la réponse du matériau. C'est l'objet de la thèse proposée.

Objectifs et méthodes :

Le challenge de ces travaux de recherche sera :

(1) d'élaborer des céramiques KNN dopées de dimensions suffisantes ( $\Phi > 20$  mm) avec des microstructures contrôlées (compositions, taille de grains = 1 – 20  $\mu\text{m}$  ; densité = 90 - 99%) et exempt de microfissures en utilisant la technique spark plasma sintering (ou SPS). Cette dernière permet de faire des frittages efficaces à basses températures permettant ainsi de limiter la volatilisation d'éléments et de conserver la stœchiométrie de départ des céramiques. Le frittage classique sera étudié à titre comparatif.

(2) de croître des cristaux avec la technique de fusion de zone (FZM) afin d'optimiser les propriétés électromécaniques suivant l'axe cristallographique [001]pC en vue de leur insertion dans des dispositifs de transducteur ultrasonore. La technique FZM permet d'obtenir des barreaux de cristaux suffisamment longs permettant l'extraction d'éprouvettes pour les tests mécaniques en flexion (tension et compression) et nano-indentation instrumentée, combinés à des mesures de polarisation électrique et pour des caractérisations piézoélectriques. La croissance par flux pourra être également explorée. L'objectif sera ici d'éliminer l'effet des joints de grain qui sont nombreux dans les céramiques et de savoir quels types de microstructures (céramique ou cristal) offrent le meilleur compromis entre résistance mécanique et propriétés électromécaniques.

(3) d'identifier les compositions les plus aptes à être intégrées dans des transducteurs piézoélectriques. Il s'agira également d'étudier les poudres en tant que revêtements, dépôt ALD, encres piézoélectriques pour d'autres types d'applications en émergence dans l'industrie 4.0

Le ou la doctorant.e sera acteur de toute la chaîne expérimentale : choix des poudres et leur composition, détermination des paramètres d'élaboration de céramiques et de monocristaux, analyse structurale (DRX et LAUE), analyse des microstructures (MEB, DRX, MET, EBSD, microsonde atomique tomographique), évaluation des contraintes résiduelles et essais mécaniques (de flexion 4 points, de ténacité par indentation et micro dureté, tests in situ, test de fretting, AFM-PFQNM, essai brésilien, scratch tests, choc thermique). Il / Elle devra contrôler puis piloter le développement des microstructures, en lien avec les propriétés visées et s'attacher à réduire la microfissuration. L'évolution microstructurale sera également étudiée après vieillissement aux températures et atmosphères visées sous air/humidité ainsi que le vieillissement en polarisation électrique. Des tests de caractérisation avec couplage multi-physique (couplage électromécanique, cycles ferroélastiques et cycles ferroélectriques à différents taux de déformation mécaniques) instrumentés avec des capteurs d'émission acoustique sera mis en œuvre.

#### Références

1. P. Manesh, D. Pamu, Structural Mechanical and optical properties of nanocrystalline  $(K_{0.34}Na_{0.65})NbO_{3.01}$  thin films deposited by RF sputtering, *J. Ceram. Sci. Techn*, 05 [1] 23-30 (2014).
2. HB.j. Zhang, J.X. Li, W.Y. Chu, Y.J. Su, L.J. Qiao, Effect of humidity and hydrogen on the promotion of indentation crack growth in lead-free ferroelectric ceramics, *Materials Science and Engineering B* 167 (2010) 147-152
3. E. D. Yilmaz, H. E. Mgbemere, H. Ozcoban, R.P. Frenades, G. A. Schneider, Investigation of fracture toughness of modified  $(K_xNa_{1-x})NbO_3$  lead-free piezoelectric ceramics, *J. of the European Ceramic Society*, 332 (2012)03339-3344.
4. J. Koruza, A. J. Bell, T. Frömling, K.G. Webber, K. Wang, J. Rödel, *J. Materionics* (2018), 13-26
5. Z. Yang, F. Gao, H. Du, L. Jin, L. Yan, Q. Hu, Y. Yu, S. Qu, X. Wei, Z. Xu, Y-J. Wang, Grain sizer engineered lead-free ceramics with both large energy storage density and ultra high mechanical properties, *Nano Energy*, February 2019.
6. Y. Li, Y. Liu, P-E. Ochner, D. Isaia, Y. Zhang, K. Wanf, K. G. Webber, J-F. Li, J. Rodel, Temperature dependent fracture toughness of KNN-based lead-free piezoelectric ceramics, *Acta Materialia* 174 (2019) 369-378.
7. I. Smeltere, M. Antonova, M. Duce, M. Livinsh, B. Garbarz-Glos, Electrical and mechanical properties of KNN based lead-free ceramics, *Proceedings of the 12<sup>th</sup> conference of the European ceramics society*, Stockholm, Sweden, 2011.

**Environnement** : La thèse se déroulera au sein du laboratoire **GREMAN** (<http://greman.univ-tours.fr/>) qui bénéficie d'une forte expertise sur les oxydes ferroélectriques allant de l'élaboration de matériaux jusqu'à leur intégration dans des dispositifs fonctionnels, en passant par leur caractérisation complète. Le·la candidat·e élaborera les matériaux en partie sur le pôle Synthèse des Matériaux situé à Blois et il·elle sera amené·e à effectuer des caractérisations sur la plate-forme du CERTeM, Centre d'Etude et de Recherche en Micro-électronique (<http://certem.univ-tours.fr/>), partagée avec le GREMAN, à Tours .

**Profil recherché** : Le·la candidat·e devra posséder un Master ou diplôme d'ingénieur en Physique, Chimie ou Sciences des Matériaux, faisant apparaître une initiation à la recherche. Etudiant·e motivé·e, dynamique et autonome, ayant de fortes capacités pour le travail expérimental, une bonne maîtrise de l'anglais (écrit et oral) ainsi que de fortes capacités rédactionnelles. Une expérience de stage en laboratoire de recherche sera appréciée.

**Modalités de candidature** : Le recrutement se fera en 3 étapes,

1) **Présélection sur dossier (date limite d'envoi le 16 avril 2023 à 23h)** : Le·la candidat·e devra remplir le dossier de candidature sur Adum (<https://adum.fr/>) comprenant les pièces suivantes :

- Lettre de motivation (2 pages au maximum) ;
- CV détaillé ;
- Relevés de notes : Licence, Master (ou équivalent) ;

- Lettre de recommandation par son·sa responsable de stage de Master, stipulant, entre autres, son initiation à la recherche ;
- Toutes autres informations permettant d'apprécier la candidature.

Toutes les candidatures seront évaluées rapidement, avec un pré-sélection sur dossier qui sera suivie d'une invitation pour une audition au GREMAN (ou à distance) par les responsables scientifiques.

2) Audition par les responsable encadrants (avril 2023, au GREMAN ou en ligne) : Chaque candidat·e aura 20 minutes pour présenter son parcours et son intérêt pour le projet de thèse, suivies de 30 minutes d'échange.

A l'issue de cette étape, 3 candidat·es seront invité·es pour une audition par le jury de l'Ecole Doctorale Energie Matériaux Sciences de la Terre et de l'Univers N°552 (lieu et présentiel/distanciel à définir en fonction de la situation).

3) Audition pour sélection finale (mi-mai 2023) : Les auditions des candidat·es seront assurées par un jury mis en place par l'Ecole Doctorale. Chaque candidat aura 10 minutes pour présenter son parcours et son projet de thèse, suivies de 10 minutes d'échange avec le jury.

**Contact des co-encadrants de la thèse** : Prof. Caroline Richard, [caroline.richard@univ-tours.fr](mailto:caroline.richard@univ-tours.fr) et prof. Isabelle Monot-Laffez, [isabelle.laffez@univ-tours.fr](mailto:isabelle.laffez@univ-tours.fr)

**Détails sur le financement** : contrat doctoral universitaire d'une durée de 36 mois, débutant au **1<sup>er</sup> octobre 2023**. Statut et rémunération du (de la) doctorant(e) selon les textes en vigueur (environ 1800 € brut). Possibilité d'activités complémentaires d'enseignement à partir de la deuxième année.