

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة سعد دحلب البلدية
Université SAAD DAHLAB de BLIDA

كلية التكنولوجيا
Faculté de Technologie

قسم الإلكترونيك
Département d'Électronique



Mémoire de Master

Filière Électronique
Spécialité Instrumentation

présenté par

Tasefsaf Mohamed Nidhal

&

Djellal Mohamed

Etude et réalisation d'un capteur de tension à base de ZnO

Proposé par : Bouchehlall Ahmed & Abed Ahcene

Année Universitaire 2021-2022

REMERCIEMENTS

On remercie ALL

AH le Tout

Puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Dr. BOUCHAKHLAL AHMED**, que l'on remercie pour sa disponibilité spirituelle malgré les difficultés vécus à cause du COVID-19, mais il était toujours près de nous, quotidiennement présent avec la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur durant notre préparation de ce projet.*

*Nos profond remerciements s'adressent à notre co-promoteur **Dr. ABED AHCEN** pour son aide pratique.*

Nous sommes conscients de l'honneur que nous ont fait membres jury d'avoir accepté d'examiner ce travail.

On remercie également tout nos professeurs pour leurs accompagnements durant notre cursus universitaire.

ملخص: عادة تستخدم مركبات استشعار الجهد في أجهزة حماية الجهد الزائد. يتم الحصول على هذه المكونات عن طريق تليد في شكل بيليه، سيراميك يتكون أساسا من أكسيد الزنك، مع إضافات صغيرة من أكاسيد مضافة أخرى مثل أكسيد الكوبالت وأكسيد المنغنيز وأكسيد الأنثيمون وأكسيد البسموث. الغرض من هذا العمل هو إجراء ودراسة تأثير التركيب الكيميائي ومعلومات مختلفة للمعالجة الحرارية على خصائص مستشعر الجهد.

كلمات المفاتيح: أجهزة استشعار الجهد ؛ الخصائص الكهربائية

Résumé : Les capteurs de tension sont généralement utilisés dans les dispositifs de protection contre les surtensions. Ces composants sont obtenus par frittage, sous forme de pastille, d'une céramique constituée essentiellement d'oxyde de zinc ZnO, avec de faibles ajouts d'autres oxydes additifs tels que l'oxyde de cobalt, de manganèse, d'antimoine et oxyde de bismuth. L'objectif de ce travail est de réaliser et d'étudier influence de la composition chimique et les divers paramètres du traitement thermique sur les caractéristiques du capteur de tension.

Mots clés : Capteurs de tension ; Propriétés électriques .

Abstract : Voltage sensors are generally used in overvoltage protection devices. These components are obtained by sintering, in the form of a pellet, a ceramic consisting mainly of zinc oxide ZnO, with small additions of other additive oxides such as cobalt oxide, manganese and antimony.

The objective of this work is to realize and study the influence of the chemical composition and the various parameters of the heat treatment on the characteristics of the voltage sensor.

Keywords : Voltage sensors ; Electrical properties.

Listes des acronymes et abréviations

TOR : tout et rien

DRX : diffraction de rayon X

MEB : la microscopie électronique à Balayage

ASTM: The American society for Testing Materials

FWHM: Full width at half maximum

SEM : scanning électron microscopie

SPVD : Solar physique Vapor déposition

Table des matières

| | | |
|-------------------|--|----------|
| Chapitre 1 | Généralités sur les capteurs | 3 |
| 1.1 | Introduction | 3 |
| 1.2 | Définition d'un capteur | 4 |
| 1.3 | Classification des capteurs selon la consommation énergétique | 4 |
| 1.3.1 | Capteur active | 4 |
| a | <i>Effet thermoélectricité</i> | 5 |
| b | <i>Effet pyroélectricité</i> | 5 |
| c | <i>Effet photoémission</i> | 6 |
| d | <i>Effet photovoltaïque</i> | 6 |
| e | <i>Effet photoélectromagnétique</i> | 7 |
| f | <i>Effet piézoélectrique</i> | 7 |
| g | <i>Effet induction électromagnétique</i> | 8 |
| h | <i>Effet hall</i> | 8 |
| 1.3.2 | Capteur passif | 9 |
| a | <i>D'une part à sa géométrie et à ses dimensions</i> | 9 |
| b | <i>D'autre part aux propriétés électriques des matériaux : résistivité ρ, perméabilité magnétique μ, constante diélectrique ϵ</i> | 9 |
| c | <i>Soit plus rarement sur les deux simultanément</i> | 11 |
| 1.4 | Classification des capteurs en fonction du signal fournie | 11 |

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| 1.4.1 | Capteur numérique..... | 11 |
| 1.4.2 | Capteur analogique..... | 12 |
| | <i>a</i> <i>Signal continu</i> | 12 |
| | <i>b</i> <i>Signal temporel</i> | 13 |
| | <i>c</i> <i>Signal fréquentiel</i> | 13 |
| 1.5 | Capteur de tension..... | 13 |
| 1.5.1 | Zone des faibles courants | 15 |
| 1.5.2 | Zone de courant intermédiaire..... | 16 |
| 1.5.3 | Zone des fort courant | 16 |
| 1.5.4 | Mécanisme de conduction | 17 |
| | <i>a</i> <i>Modèle de M. MATSUOKA</i> | 17 |
| | <i>b</i> <i>Modèle de J. D. LEVINE</i> | 18 |
| | <i>c</i> <i>Modèle de L. M. LEVINSON et ses collaborateurs</i> | 19 |
| | <i>d</i> <i>Modèle de G. E. PIKE</i> | 19 |
| | <i>e</i> <i>Modèle de O. DORLANNE</i> | 19 |
| 1.6 | Conclusion | 20 |
| Chapitre 2 | Techniques de caractérisations du capteur..... | 21 |
| 2.1 | Introduction | 21 |
| 2.2 | Techniques de caractérisation du capteur de tension..... | 21 |
| 2.2.1 | Principe des mesures de diffraction des rayons X..... | 21 |
| | <i>a</i> <i>Analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX)</i> | 23 |
| | <i>b</i> <i>Identification des phases</i> | 24 |
| | <i>c</i> <i>Détermination des paramètres cristallins</i> | 25 |
| | <i>d</i> <i>Détermination des tailles de grain</i> | 25 |
| 2.2.2 | Caractérisation par microscope électronique à balayage | 26 |
| | <i>a</i> <i>Principe de fonctionnement de MEB</i> | 27 |
| | <i>b</i> <i>Échantillon</i> | 29 |
| 2.2.3 | Caractérisation courant tension | 29 |
| 2.3 | Conclusion | 31 |
| Chapitre 3 | Étapes d'élaboration du capteur de tension | 32 |
| 3.1 | Introduction | 32 |

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| 3.2 | Élaboration du capteur | 32 |
| 3.2.1 | Procédé de préparation des échantillons..... | 32 |
| <i>a</i> | Élaboration par voie physique | 32 |
| <i>b</i> | Élaboration par voie chimique..... | 33 |
| <i>c</i> | Élaboration par des procédés mécaniques..... | 33 |
| 3.3 | Le choix des oxydes..... | 33 |
| 3.3.1 | Oxyde de zinc..... | 34 |
| 3.3.2 | L'oxyde de bismuth..... | 35 |
| 3.3.3 | L'oxyde de d'antimoine | 36 |
| 3.3.4 | L'oxyde de chrome..... | 37 |
| 3.3.5 | L'oxyde de silice | 38 |
| 3.3.6 | L'oxyde de manganèse | 38 |
| 3.4 | Différentes étapes d'élaboration | 39 |
| 3.5 | Conclusion | 43 |
| Chapitre 4 | Les résultats expérimentaux | 44 |
| 4.1 | Introduction | 44 |
| 4.2 | L'échantillon réalisé | 44 |
| 4.2.1 | Propriétés physiques des oxydes métalliques utilisés..... | 44 |
| 4.2.2 | Composition d'échantillon..... | 45 |
| 4.2.3 | Condition d'élaboration..... | 45 |
| 4.2.4 | Dimensions d'échantillon | 45 |
| 4.3 | Résultats et interprétations | 46 |
| 4.3.1 | Analyse par diffraction des rayons X | 46 |
| <i>a</i> | <i>ZnO pur</i> | 46 |
| <i>b</i> | <i>Echantillon réalisé :</i> | 46 |
| 4.3.2 | Observation par microscope électronique à balayage MEB | 48 |
| 4.3.3 | Caractérisation courant tension | 50 |
| 4.4 | Conclusion | 52 |

Liste des figures

Figure 1. 1.Exemple d'un mesurande m et la réponse s correspondant du capteur. 3

Figure 1. 2.Application d'un effet thermoélectricité..... 5

| | |
|--|----|
| Figure 1. 3. Application d'un effet pyroélectricité | 5 |
| Figure 1. 4. Application d'un effet photoémission | 6 |
| Figure 1. 5. Application d'un effet photovoltaïque. | 6 |
| Figure 1. 6. Application d'un effet photoélectromagnétique. | 7 |
| Figure 1. 7. Application d'un effet piézoélectrique | 8 |
| Figure 1. 8. Application d'un effet induction électromagnétique..... | 8 |
| Figure 1. 9. Application d'un effet hall | 9 |
| Figure 1. 10. Signal de sortie d'un capteur numérique | 12 |
| Figure 1. 11. Signal de sortie d'un capteur analogique. | 13 |
| Figure 1. 12. Microstructure de ZnO dopé. | 14 |
| Figure 1. 13. Caractéristique d'un capteur de tension ZnO | 15 |
| Figure 1. 14. Caractéristique d'un capteur de tension ZnO | 17 |
| | |
| Figure 2. 1. Condition de diffraction (loi de Bragg). | 22 |
| Figure 2. 2. diffractomètre de type (BRUKER -AXS type D8)..... | 23 |
| Figure 2. 3. Diagramme de diffraction de ZnO pur. | 23 |
| Figure 2. 4. Largeur à mi-hauteur | 26 |
| Figure 2. 5. Microscope électronique à balayage PHILIPS (XL30). | 27 |
| Figure 2. 6. Schéma de principe électron à balayage..... | 28 |
| Figure 2. 7. Ensemble des radiation lors de l'interaction électron matière..... | 29 |
| Figure 2. 8. Caractéristique $I(v)$ du c capteur ZnO..... | 30 |
| | |
| Figure 3. 1. Représentation la structure de wurtzite de l'oxyde de zinc..... | 34 |
| Figure 3. 2. L'influence de teneur en Bi_2O_3 (A) et le rapport $SBSi$ (B) sur le coefficient de non linéarité et de la tension de seuil | 36 |
| Figure 3. 3. Caractéristique courant tension de ZnO pour défèrent concentration d'oxyde d'antimoine (a) 100ppm, (b) 0.2%,(c) 1%,(d) 2%,(e) 5%. | 36 |
| Figure 3. 4. Effet de la concentration sur (a) la taille de grain de ZnO, (b) la tension de seuil,(c) le courant de fuit,(d) le coefficient de non linéarité..... | 37 |
| Figure 3. 5. Caractéristique non linéaires densité de courant - champ électrique de capteur à base de ZBM dopé SiO_2 | 38 |
| Figure 3. 6. Courbes champ électrique - densité de courant du capteur ZnO avec différents teneurs manganèse..... | 39 |
| Figure 3. 7. Procède du fabrication du capteur..... | 40 |
| Figure 3. 8. Four Nabertherm..... | 41 |
| Figure 3. 9. cycle de frittage. | 42 |
| | |
| Figure 4. 1. L'échantillon réalisé..... | 45 |

| | |
|---|----|
| Figure 4. 2. Diffractionogramme de ZnO pur. | 46 |
| Figure 4. 3. Diffractionogramme du capteur..... | 47 |
| Figure 4. 4. L'échantillon A pour la température 1280 °C | 49 |
| Figure 4. 5. Courbe I(V) de l'échantillon pour la température 1280°C. | 50 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1. 1. Les effets utilisables les plus importants..... | 4 |
| Tableau 1. 2. Un aperçu divers mesurande susceptible | 10 |
| | |
| Tableau 4. 1. principales caractéristiques des oxydes métalliques utilisé | 44 |
| Tableau 4. 2. composition d'échantillon réalisé..... | 45 |
| Tableau 4. 3. Taille moyenne des grain de l'échantillon. | 49 |
| Tableau 4. 4. Les paramètres d'entailles des caractéristiques E J de capteur de tension. | 51 |

Introduction générale

La protection des circuits électriques et électroniques contre les surtensions est une thématique affectant un grand nombre de domaines, autant pour des applications grand-public que dans un Cadre industriel. Ce type de protection est très utilisé, car il permet d'améliorer grandement la durée De vie et la robustesse des systèmes auxquels il est intégré. Les capteurs de tensions sont des éléments de Protection contre les surtensions permettant d'éviter la propagation de ces perturbations électriques. Dans un système (e.g. réseau électrique ou circuit électronique) : monté en parallèle du circuit à protéger, ce type de composant permet de limiter l'effet des surtensions sans impacter le Fonctionnement du système à protéger.

Plusieurs travaux de recherche sont menés pour la mise au point de capteur, particulièrement les capteurs à base d'oxyde de zinc tenant compte de leurs avantages. Il s'agit d'un composant possédant une résistance électrique variable en fonction de la tension appliquée à ses bornes. Cet élément de protection présente des avantages tels que la protection rapide et peut absorber de très fortes surtensions sous un faible volume. Il possède un fort coefficient de non-linéarité, une faible perte sous tension de service. Ce travail est reparti sur quatre chapitres : le premier chapitre présentera d'une manière générale les différents types des capteurs et plus précisément les capteurs de tension à base de ZnO.

Dans le deuxième chapitre nous allons présenter les différentes méthodes de caractérisation, soit pour la caractérisation structurale telle que la diffraction des rayons X (DRX) et le microscope électronique à balayage (MEB), ou bien pour la caractérisation électrique telle que les mesures courant tension $I(V)$, est tous les paramètres qu'on peut les déterminer à partir de chaque type de caractérisation. Le troisième chapitre

représente le mode de préparation de l'échantillon, les différentes étapes d'élaboration qu'on a utilisée dans la réalisation de notre propre échantillon. Les différentes techniques d'élaboration des capteurs sont les suivantes : Élaboration par voie physique, Élaboration par voie chimique, Élaboration par des procédés mécaniques.

Et finalement, le quatrième chapitre sera consacré aux résultats expérimentaux. Cet échantillon a été analysé à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation. Diffraction des rayons X pour étudier la structure. Microscope électronique à balayage (SEM) pour déterminer la taille des grains. Enfin, caractérisation $I(V)$ pour déterminer des propriétés électriques telles que le coefficient non linéaire α , la tension de seuil (v_s).

Chapitre 1 Généralités sur les capteurs

1.1 Introduction

Dans de nombreux domaines (industrie, recherche, scientifique, services, loisirs...) on a besoin de contrôler de différents paramètres physiques (température, force, position, vitesse, luminosité).

Le capteur est un élément indispensable à la mesure de ces grandeurs physiques. C'est le dispositif qui soumis à l'action d'un mesurande non électrique présente une caractéristique de nature électrique (charge, tension, courant, impédance) désignée par s et qui est une fonction du mesurande :

$$s = f(m) \quad (1.1)$$

S : la grandeur de sortie ou la réponse de capteur ;

m : la grandeur d'entrée ou excitation de mesure de S doit permettre de connaître la valeur (m) ;

La relation $s = f(m)$ résulte dans sa forme théorique de loi physique qui régissent.[1]

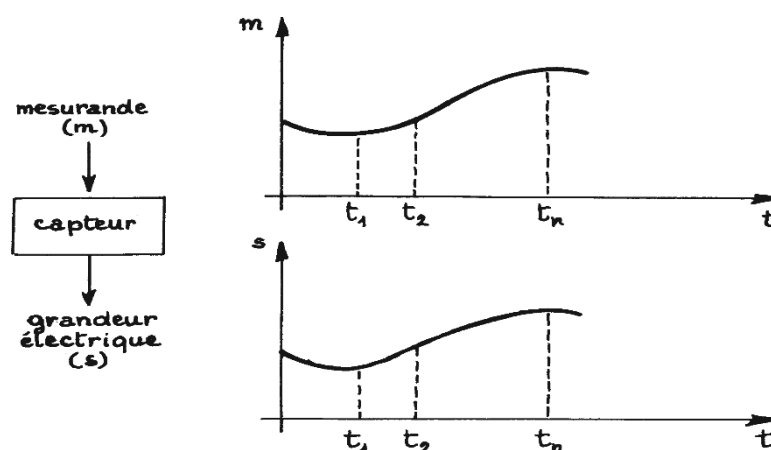


Figure 1. 1.Exemple d'un mesurande m et la réponse s correspondant du capteur.

1.2 Définition d'un capteur

Un capteur est un organe de prélèvement d'information qui élabore à partir d'une grandeur physique, une autre grandeur physique de nature différente (très souvent électrique). Cette grandeur représentative de la grandeur prélevée est utilisable à des fins de mesure ou de commande. [2]

1.3 Classification des capteurs selon la consommation énergétique

1.3.1 Capteur active

Un capteur active est généralement fondé dans son principe sur effet qui assure la conversion en énergie électrique de la forme d'énergie propre au mesurande (énergie thermique, mécanique, ou de rayonnement). [3]

| Mesurande | Effet utilisé | Grandeur de sortie |
|--------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| Température | Thermoélectricité | Tension |
| Flux de rayonnement optique | Pyroélectricité | Charge |
| | Photoémission | Courant |
| | Photovoltaïque | Tension |
| | photo électromagnétique | Tension |
| Force pression accélération | Piézoélectricité | Charge |
| Vitesse | Induction électromagnétique | Tension |
| Position | Hall | Tension |

Tableau 1. 1. Les effets utilisables les plus importants

a Effet thermoélectricité

Un circuit formé de deux conducteurs de nature chimique différente dont les jonctions sont à des températures T_1 et T_2 est le siège d'une force électromotrice (T_1 , T_2).

Application : détermination à partir de la mesure de e d'une température inconnue T_1 lorsque T_2 . [1]

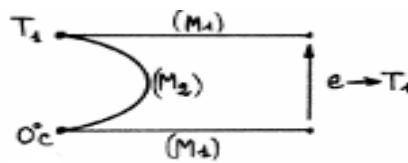


Figure 1. 2. Application d'un effet thermoélectricité. [4]

b Effet pyroélectricité

Il permet de présenter une charge électrique sur les faces d'un matériau porté à une certaine température.

Application : un flux de rayonnement lumineux absorbé par un cristal pyroélectrique élève sa température ce qui entraîne une apparition d'une polarisation électrique mesurable. [1]

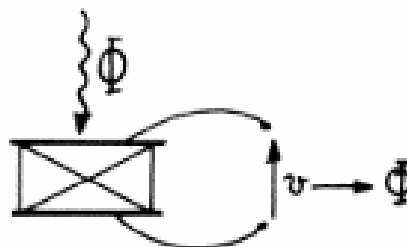


Figure 1. 3. Application d'un effet pyroélectricité. [4]

c Effet photoémission

Les électrons libérés sont émis hors de la cible éclairée et forment un courant collecté par application d'un champ électrique.

Dans l'effet photoémissif, un photon frappant une plaque métallique provoque l'émission d'un électron qui accélère par un champ électrique, le nombre d'électron émis est proportionnel à l'éclairement. [1]

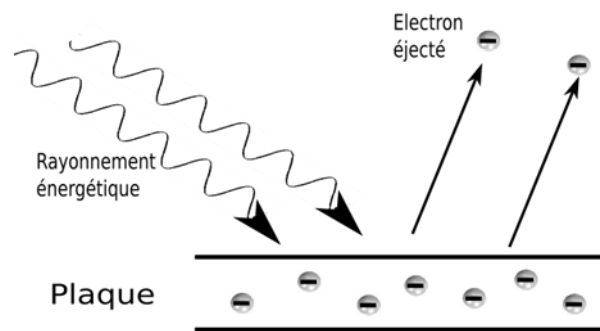


Figure 1. 4. Application d'un effet photoémission.[5]

d Effet photovoltaïque

Des électrons et des trous sont libérés au voisinage d'une jonction de semi-conducteurs P et N illuminée ; leur déplacement dans le champ électrique de la jonction modifie la tension à ses bornes. [1]

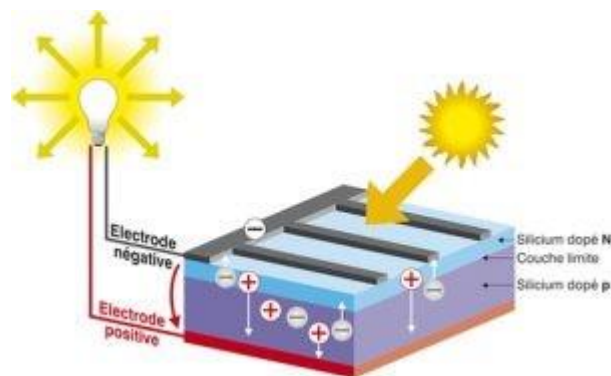


Figure 1. 5. Application d'un effet photovoltaïque.[6]

***e* Effet photoélectromagnétique**

L'application d'un champ magnétique perpendiculaire au rayonnement provoque dans le matériau éclairé l'apparition d'une tension électrique dans la direction normale au champ et au rayonnement.

Application : Les effets photoélectriques qui permettent d'obtenir courant ou tension fonction de l'éclairement d'une cible sont à la base de méthodes de mesure des grandeurs photométriques d'une part, et ils assurent d'autre part, la transposition en signal électrique des informations dont la lumière peut être le véhicule. [1]

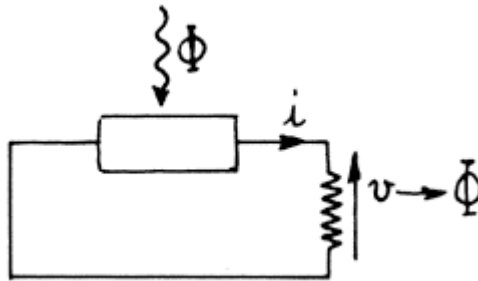


Figure 1. 6.Application d'un effet photoélectromagnétique.[4]

***f* Effet piézoélectrique**

Certains matériaux dits piézoélectriques tel que le quartz, ont la propriété de délivrer des charges électriques égales et de signes contraires sur les faces opposées, lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique (force, pression, accélération, etc.)

Application : mesure de forces ou de grandeurs s'y ramenant (pression, accélération) à partir de la tension que provoquent aux bornes d'un condensateur associé à l'élément piézoélectrique les variations de sa charge. [7]

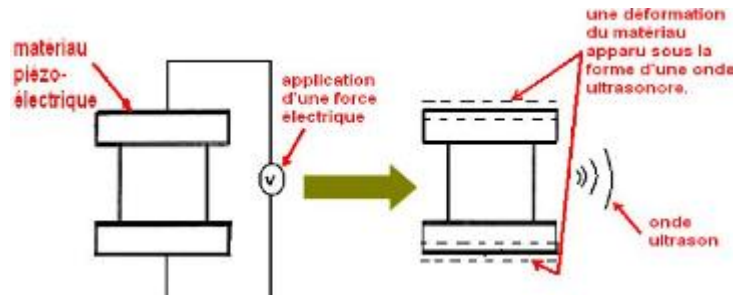


Figure 1. 7.Application d'un effet piézoélectrique.[8]

g Effet induction électromagnétique

Lorsqu'un conducteur se déplace dans un champ d'induction fixe, il est le siège d'une f.é.m. proportionnelle au flux coupé par unité de temps, donc à sa vitesse de déplacement.

Application : la mesure de la f.é.m. d'induction permet de connaître la vitesse du déplacement qui est à son origine. [1]

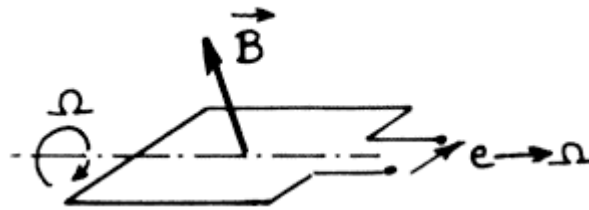


Figure 1. 8.Application d'un effet induction électromagnétique.[4]

h Effet hall

Un matériau, généralement semi-conducteur et sous forme de plaquette, est parcouru par un courant I et soumis à une induction B faisant un angle θ avec le courant. Il apparaît, dans une direction perpendiculaire à l'induction et au courant une tension (v_H) qui a pour expression :

$$v_H = K_H \cdot I \cdot B \cdot \sin \theta \quad (1.2)$$

Où : K_H dépend du matériau et des dimensions de la plaquette.

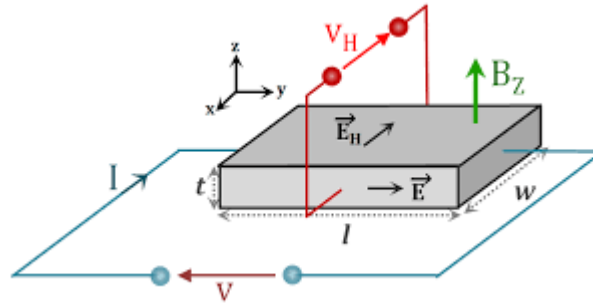


Figure 1. 9. Application d'un effet hall.[10]

Application : un aimant lié à l'objet dont on veut connaître la position détermine les valeurs de (B) et (θ) au niveau de la plaquette : la tension (V_H) , qui par ce biais est fonction de la position de l'objet en assure donc une traduction électrique. [9]

1.3.2 Capteur passif

Il s'agit d'impédances dont l'un des paramètres déterminants est sensible au mesurande. Dans l'expression littérale d'une impédance sont présents des termes liés :

a D'une part à sa géométrie et à ses dimensions

Les paramètres géométriques ou dimensionnels de l'impédance peuvent varier si le capteur comporte soit un élément mobile, soit un élément déformable.

Dans le premier cas, à chaque position de l'élément mobile correspond une valeur de l'impédance et la mesure de celle-ci permet de connaître la position ; c'est le principe d'un grand nombre de capteurs de position ou de déplacement : potentiomètre, inductance à noyau mobile, condensateur à armature mobile. [3]

b D'autre part aux propriétés électriques des matériaux : résistivité ρ , perméabilité magnétique μ , constante diélectrique ϵ

La déformation résulte de forces ou de grandeurs s'y ramenant (pression, accélération) appliquées soit directement soit indirectement au capteur : armature d'un condensateur soumis à une pression différentielle, jauge d'extensomètre liée rigidement à une structure soumise à contrainte. La modification d'impédance qu'entraîne la déformation du capteur est liée aux efforts auxquels celui-ci ou la structure intermédiaire se trouve soumis et elle en assure une traduction électrique.

Les propriétés électriques des matériaux, selon la nature de ces derniers, peuvent être sensibles à des grandeurs physiques variées : température, éclairement, pression, humidité... Si l'une seule de ces grandeurs est susceptible d'évolution, toutes les autres étant maintenues constantes il s'établit une correspondance univoque entre la valeur de cette grandeur et celle de l'impédance du capteur. La courbe d'étalonnage traduit cette correspondance et permet, à partir de la mesure de l'impédance de déduire la valeur de la grandeur physique agissante qui est le mesurande.

| Mesurande | Caractéristique électrique sensible | Types de matériaux utilisés |
|-----------------------------|-------------------------------------|--|
| Température | Résistivité | Métaux : platine, nickel, cuivre. Semi-conducteurs. |
| Très basse température | Constante diélectrique | Verres. |
| Flux de rayonnement optique | Résistivité | Semi-conducteur |
| Déformation | Résistivité | Alliages de nickel, silicium dopé. |
| | Perméabilité magnétique | Alliages ferromagnétiques. |
| Position (aimant) | Résistivité | Matériaux magnéto-résistants : bismuth, antimoineure d'indium. |
| Humidité | Résistivité | Chlorure de lithium. |
| | Constante diélectrique | Alumine; polymères. |
| Niveau | Constante diélectrique | Liquides isolants. |

Tableau 1. 2. Un aperçu divers mesurande susceptible

L'impédance d'un capteur passif et ses variations ne sont mesurables qu'en intégrant le capteur dans un circuit électrique, par ailleurs alimenté et qui est son conditionneur. Les types de conditionneurs le plus généralement utilisés sont :

- ✓ Le montage potentiométrique : association en série d'une source, du capteur et d'une impédance qui peut être ou non de même type.
- ✓ Le pont d'impédances dont l'équilibre permet la détermination de l'impédance du capteur ou dont le déséquilibre est une mesure de la variation de cette impédance.
- ✓ Le circuit oscillant qui contient l'impédance du capteur et qui est partie d'un oscillateur dont il fixe la fréquence.
- ✓ L'amplificateur opérationnel dont l'impédance du capteur est l'un des éléments déterminants de son gain.

c Soit plus rarement sur les deux simultanément

1.4 Classification des capteurs en fonction du signal fournie

1.4.1 Capteur numérique

Donne en sortie une valeur finie. Par exemple, si une grandeur physique croît de manière linéaire, la sortie du capteur qui va la mesurer donnera soit une information du type "TOR" (Tout Ou Rien), un train d'impulsion ou un échantillonnage. [11]

- Tout ou rien (TOR) : il informe sur l'état d'un système ne pouvant avoir que deux états stables comme par exemple une vanne. Si cette vanne est ouverte, on affectera à la sortie du capteur un "0" ou un "1" logique selon la volonté du concepteur du capteur et la sortie prendra l'autre valeur si elle est fermée. Ce type de montage est dit "bivalent" : c'est le fait que la sortie du montage ne peut prendre que deux valeurs (ouvert/fermé, 1/0).

- Train d'impulsions : chaque impulsion est l'image d'un changement d'état. Par exemple, un codeur incrémental donne un nombre fini et connu d'impulsions par tour.
- Échantillonnage : c'est l'image numérique d'un signal analogique sous la forme d'un "escalier" (on retrouve cette caractéristique en sortie des convertisseurs analogiques / numériques). Pour un intervalle de tension d'entrée, correspond une seule valeur de la sortie.

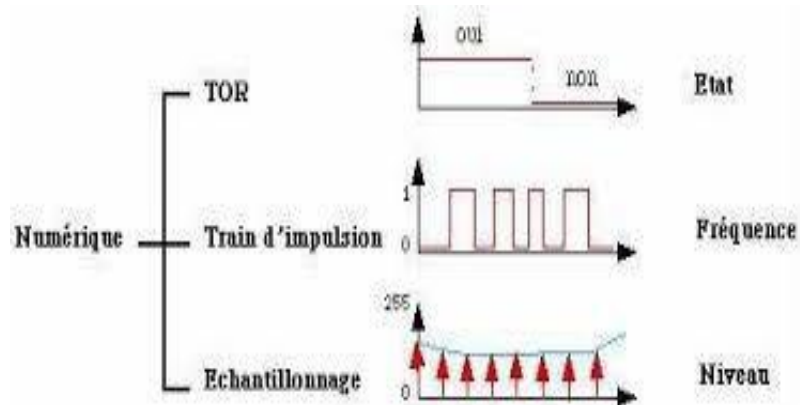


Figure 1. 10.Signal de sortie d'un capteur numérique.[11]

1.4.2 Capteur analogique

Servit à transformer une grandeur physique en un autre type de variation d'impédance, de capacité, d'inductance ou de tension. Un signal est dit analogique si l'amplitude de la grandeur physique qu'il représente peut prendre une infinité de valeurs dans un intervalle donné. Ainsi, on peut dire que la tension de secteur sinusoïdale (230VAC) est un signal de type analogique. [11]

a *Signal continu*

C'est un signal qui varie "lentement" dans le temps et qu'on retrouve en sortie d'une sonde de température, de pression ou encore d'une photo résistance.

***b* Signal temporel**

C'est la forme de ce signal au cours du temps. C'est aussi la trace du signal sur l'écran d'un oscilloscope.

***c* Signal fréquentiel**

C'est le spectre fréquentiel qui transporte l'information désirée.

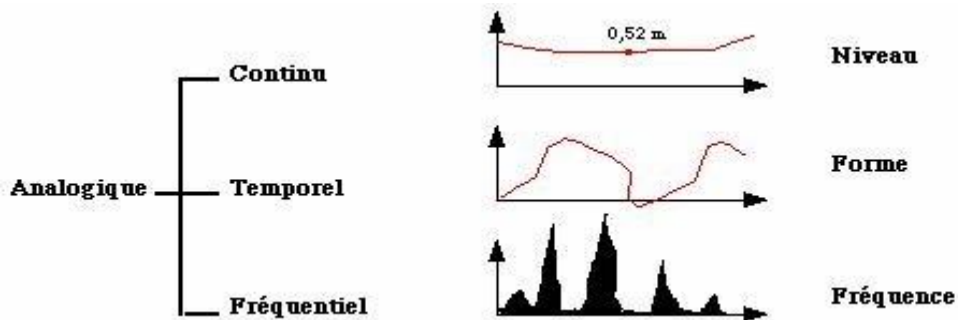


Figure 1. 11.Signal de sortie d'un capteur analogique.[11]

1.5 Capteur de tension

C'est un composant passif servant dans l'électronique et l'électrotechnique. Sa principale caractéristique est la non-linéarité élevée. Le capteur de tension est un dispositif semi-conducteur en céramique polycristallins, possédant une microstructure et une composition particulière [12,13]. Les capteurs les plus connues et les plus répandues sont constituées d'oxyde de zinc (ZnO) en raison de leur caractéristique électrique par rapport à celle constituée de SiC. On rencontre dans la littérature, plusieurs types des capteurs. Les premiers capteurs utilisés étaient à base de carbure de silicium (SiC). Ils étaient utilisés avant la découverte des capteurs à base d'oxydes, Les capteurs à base de ZnO ont été développées par MatSuoka et son groupe de recherche à Matsushita Electric (Japon) en 1968.

Dans la première décennie après l'invention, divers additifs aux capteurs de ZnO ont été associés, tels que le dioxyde de titane (TiO_2) [14-17], et le dioxyde d'étain (SnO_2) [15,16], Par la suite beaucoup de recherches ont été effectuées sur des systèmes de

capteur à base de titanate de strontium ($SrTiO_3$) [18, 19], de titanate de barium ($BaTiO_3$) [20, 21], de trioxyde de tungstène (WO_3) [22, 23] ou encore de dioxyde de cérium (CeO_2) [24]. Ces céramiques ont été développées en grande partie pour contourner les brevets déposés sur les capteurs de ZnO. Les capteurs à base d'oxyde de zinc sont les plus utilisées de nos jours en raison de leur coefficient de non-linéarité jusqu'à dix fois plus élevé. Dans la mesure où se sont celles qui présentent les meilleures caractéristiques et qui sont les plus largement décrites. Nous avons orienté notre étude sur les capteurs de ZnO.

Ces capteurs sont produits par un procédé de frittage céramique qui fournit une structure en grande partie composée de grains ZnO conducteurs entourés de fines barrières électriquement isolantes.

La structure finale présente un arrangement de grain (semi-conducteur fortement dopé) de ZnO de type n, séparés par une phase isolante riche en Bi_2O_3 . (Figure 1.14).

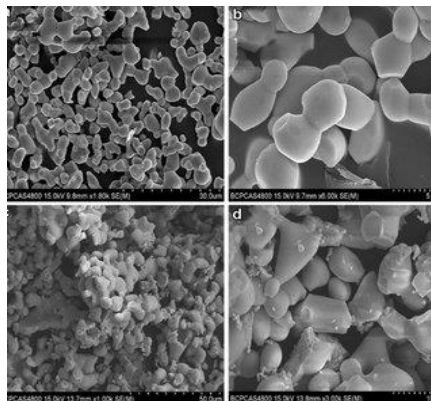


Figure 1. 12.Microstructure de ZnO dopé.

Ce composant est caractérisé par une courbe $I(V)$ non linéaire. A base tension. Le matériau se comporte comme thermistances. A partir d'une tension critique appelée aussi tension de seuil V_s , la résistance décroît brutalement, mais il ne s'agit pas d'un claquage, car le processus est réversible (figure 1.12)

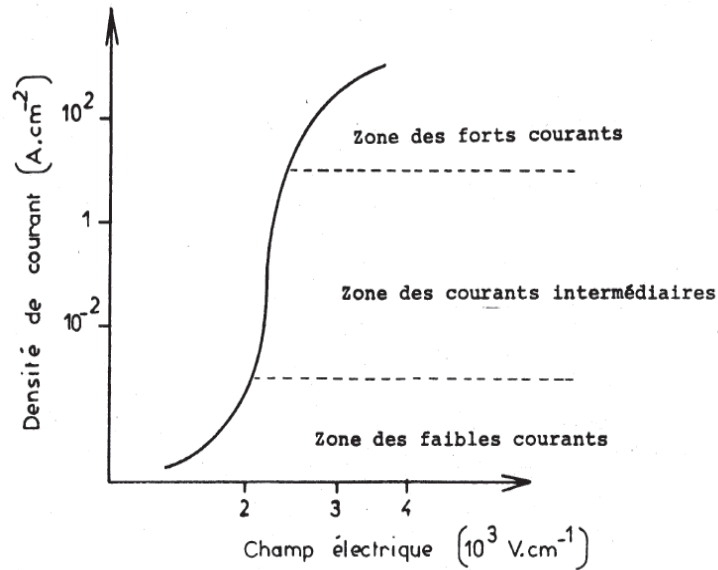


Figure 1. 13.Caractéristique d'un capteur de tension ZnO.

Le capteur est une composante électrique caractérisée par leur courbe $I(V)$ non-linéaire décrite par la relation suivante : [25], [26]

$$I = K \cdot V^\alpha \quad (1.3)$$

Où :

I : courant électrique ou densité de courant

V : tension appliquée ou champ électrique

α : coefficient de non linéarité

La courbe caractéristique $J = f(E)$ d'une céramique à base d'oxyde de zinc est présentée à la (figure 1.12) représente la densité de courant qui traverse le capteur sous l'effet du champ appliqué E , trois domaines peuvent être distingués.

1.5.1 Zone des faibles courants

Lorsque la tension est inférieure à la tension de seuil V_s , la relation entre le courant et la tension est linéaire (le coefficient de non linéarité $\alpha = 1$), c'est l'effet

thermoélectronique qui est prépondérant. Le courant peut être décrit par la relation suivante : [27], [28]

$$J = A T^2 \exp \left[\left(\beta E^{\frac{1}{2}} - \Phi_B \right) / K T \right] \quad (1.4)$$

Où :

A : est la constante de Richardson

K : la constante de Boltzmann

B : constante donné par la relation

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{n \omega} \left(\frac{2 e^3}{4 \pi \epsilon_r \epsilon_0} \right)} \quad (1.5)$$

Où :

η : nombre de grain par unité de longueur.

ω : la largeur de barrière.

ϵ_r : la permittivité relative

e : la charge d'électron

1.5.2 Zone de courant intermédiaire

Dans cette zone le capteur de J sont de type $J = K.E^\alpha$ (1.6)

Le coefficient de non linéarité α à une valeur relativement élevée [29], [30]

1.5.3 Zone des fort courant

Dans ce domaine, la conduction est limitée par la résistivité interne des grains d'oxyde de zinc. Le comportement électrique redevient progressivement ohmique. Elle est caractérisée par une faible résistivité de l'ordre de 1-10 Ω .

On peut aussi définir, l'effet de capteur par la chute brutale de la résistance (figure 1.13)

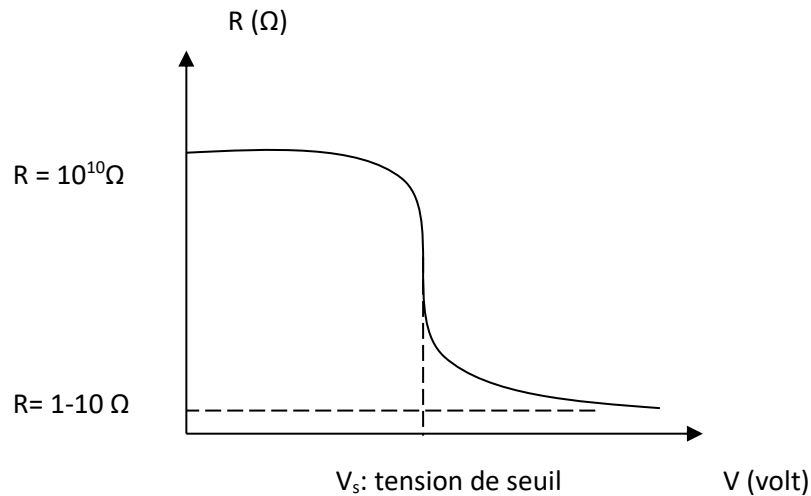


Figure 1. 14.Caractéristique d'un capteur de tension ZnO.

1.5.4 Mécanisme de conduction

Depuis 1970, plusieurs théories ont été développées afin d'expliquer les caractéristiques courant tension de capteur de tension à base d'oxyde de zinc

Parmi ces théories celles qui ont été les plus utilisées sont respectivement le mécanisme de courant limite par charge d'espace, la conduction par effet tunnel et celui gouverné par la double barrière de Schottky. Il y a plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer l'effet et le mécanisme de conduction dans le capteur de tension.

a **Modèle de M. MATSUOKA**

MATSUOKA [31] a proposé un premier modèle expliquant le comportement non linéaire. En mesurant une épaisseur de joint de grains de $1 \mu\text{m}$, il conclut que celle-ci est trop importante pour qu'un effet Tunnel puisse exister. Le coefficient de température de la tension de seuil V_s étant négatif, il propose en 1971 un mécanisme basé sur les courants limités par charges d'espace et tenant compte des pièges profonds situés dans le joint. Tant que la tension reste inférieure à une tension limite, une partie des électrons injectés reste piégée aux joints de grains et ne contribue donc pas à la conduction. Au-delà de cette tension limite, la totalité des électrons participent à la conduction

entraînant ainsi une augmentation du courant. Ce modèle amène à quelques critiques, d'une part sur l'épaisseur du joint de grains qui depuis a été mesuré à une valeur sensiblement plus petite et d'autre part sur la corrélation entre la tension de seuil et la densité de pièges avec la composition chimique du joint alors qu'aucune corrélation expérimentale n'a été trouvée. Enfin sur la constante diélectrique qui est de 170 dans ce modèle alors qu'elle est en réalité voisine de 10.

b Modèle de J. D. LEVINE

L'auteur [32] est le premier à proposer le modèle de la double barrière inversée résultant d'une migration vers le joint de grains d'électrons issus de grains de part et d'autre de ce joint (Figure II-9). Son approche consiste dans un premier temps à déterminer la variation de la hauteur de barrière du joint avec le potentiel appliqué et à étudier ensuite le mécanisme de conduction dû à cette variation. A la jonction se forment deux régions de charges d'espace positives entre lesquelles se situent des charges surfaciques négatives. Les états surfaciques sont distribués exponentiellement avec l'énergie :

$$N_s(E) \sim \exp \frac{E}{E_0} \quad (1.7)$$

Le bas de la bande de conduction de chacun des deux grains dans la jonction est considéré comme continu, c'est-à-dire que la couche inter granulaire est négligée. LEVINE compare ensuite la caractéristique courant-tension d'un capteur avec la branche d'une barrière de Schottky en tenant compte des charges des états surfaciques :

$$I \sim (V + V_0)^\alpha \sim (V + V_0)^{\frac{E_0}{2kT}} \quad (1.8)$$

Dans cette formule V est la tension, V_0 une constante, E_0 la caractéristique énergétique de la distribution $N_s(E)$. On remarque que $E_0 / 2kT$ joue le rôle du coefficient de non-linéarité. Il parvient donc à déterminer qu'un capteur à la température ambiante peut présenter un coefficient de non-linéarité supérieur à 50 pour E_0 proche de 2,5 eV.

c *Modèle de L. M. LEVINSON et ses collaborateurs*

Toujours à partir du diagramme de la double barrière inversée, les auteurs [33] [34] [35] [36] utilisent les lois de conservation non seulement de la charge mais aussi du courant en proposant un mécanisme de transport du grain de gauche vers le joint de grains, puis du joint de grain vers le grain de droite. En dessous de la tension de seuil V_s , ils supposent la loi d'émission thermoélectronique, et au-dessus, un effet Tunnel qui devient responsable de la non-linéarité. Ils supposent que ceci est dû à un déplacement d'électrons du joint de grains vers le grain de droite où se créent des trous par ionisation d'impact.

d *Modèle de G. E. PIKE*

L'auteur [37] explique la non linéarité par le mouvement des trous créés par ionisation de chocs sous l'influence du champ électrique, dans les régions désertées et vers l'interface où ils restent piégés avant de se recombiner avec les électrons de l'interface. Cette modification dans l'équilibre des charges produit une forte diminution de la hauteur de barrière d'où une forte augmentation du courant. Si ce modèle démontre la non-linéarité, il ne donne cependant pas d'explication au mécanisme directement responsable du passage des électrons quand la tension atteint la tension de seuil.

e *Modèle de O. DORLANNE*

En se basant sur le modèle de la double barrière proposée par LEVINE, l'auteur [38] [39] cherche une relation théorique entre la hauteur de barrière ϕ et le potentiel V qu'il portera ensuite dans les deux équations liées aux effets Tunnel et thermoélectronique. Pour cela il fait remarquer que ses prédécesseurs se sont référés à une hypothèse de départ basée sur l'effet Tunnel sans que celle-ci ne soit suffisamment étayée. La comparaison avec ses résultats expérimentaux lui a permis d'en déduire que l'effet Tunnel n'est pas indispensable pour expliquer la forte non-linéarité. En revanche, il tente de démontrer que celle-ci n'est due qu'à l'effet thermoélectronique et que la chute de la hauteur de barrière est due à l'apparition brutale de porteurs minoritaires dans le grain de droite. Ce modèle

qui permet pour la première fois de discuter sur l'allure de la hauteur de potentiel en fonction de la tension appliquée, reste néanmoins insuffisant quant à l'explication de l'asymétrie des caractéristiques $I(V)$ suite à l'application de chocs de courant de grande amplitude.

Malgré la diversité des modèles, la plupart des auteurs sont d'accord sur deux points essentiels :

-lorsque la tension appliquée est inférieure à la tension de seuil V_s , la résistance est due à l'effet thermoélectronique.

-Lorsque la tension appliquée atteint ou dépasse la tension de seuil, l'effet tunnel ou la création de trous par avalanche électronique expliquent la forte non linéarité de la caractérisation $I(V)$.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons parlé sur les capteurs en général, leurs types et leurs caractéristiques. On a donné aussi une classification de ces composants en fonction de la consommation énergétique, et en fonction du signal fourni. Puis on a donné une grande partie à la fin de ce chapitre pour détailler les capteurs de tension, qui ont fait l'objet de ce travail.

Chapitre 2 Techniques de caractérisations du capteur

2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes techniques de caractérisation du capteur de tension, telles que la diffraction des rayons X (DRX) (on utilise aussi souvent l'abréviation en anglais XRD pour X-ray Diffraction) c'est une technique de caractérisation basée sur la diffraction des rayons X par la matière. Elle apporte des connaissances sur la structure des cristallites (paramètres de la maille), la composition, la taille moyenne des grains.

La deuxième technique est la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la microstructure.

Enfin la mesure électrique telle que la caractérisation courant tension $I(V)$, pour détermine le coefficient de non linéarité α , la tension de seuil V_s et le courant de fuite I_f .

2.2 Techniques de caractérisation du capteur de tension

2.2.1 Principe des mesures de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée. Elle sert à l'étude des propriétés cristallographiques d'une très grande diversité de matériaux naturels ou de synthèse dans différentes disciplines scientifiques : minéralogie, chimie organique et minérale, métallurgie, biologie, etc. Le pouvoir diffusant du rayonnement X par un atome dépend de sa densité électronique, contient un très grand nombre de cristallites

parmi ces cristallites il y a toujours un nombre qui sera en position de diffraction pour l'angle θ bien déterminé (figure 2.1) qui vérifie toujours la loi de Bragg : [40]

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

d_{hkl} : est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l).

θ : l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans.

λ : la longueur d'onde de rayonnement diffracté.

n : l'ordre de diffraction.

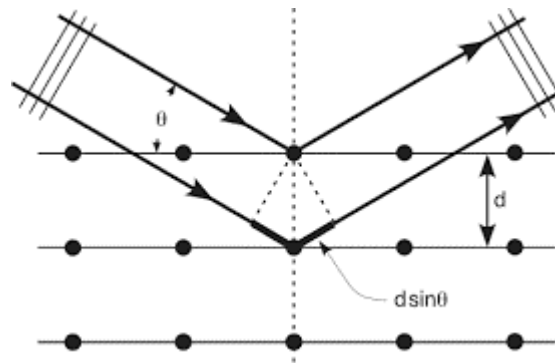


Figure 2. 1. Condition de diffraction (loi de Bragg).
[41]

Dans le cadre de notre étude, on a utilisé : un diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8) en utilisant la géométrie Bragg Brentano ($\theta - 2\theta$ scans). (Figure 2.2) les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.541838 \AA , avec une tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA.



Figure 2. diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8).[42]

Le signal arrivant au détecteur il est enregistré sur le diagramme d'abscisses 2θ et d'ordonnées I (intensité) : $I=f(2\theta)$. (Figure 2.3).

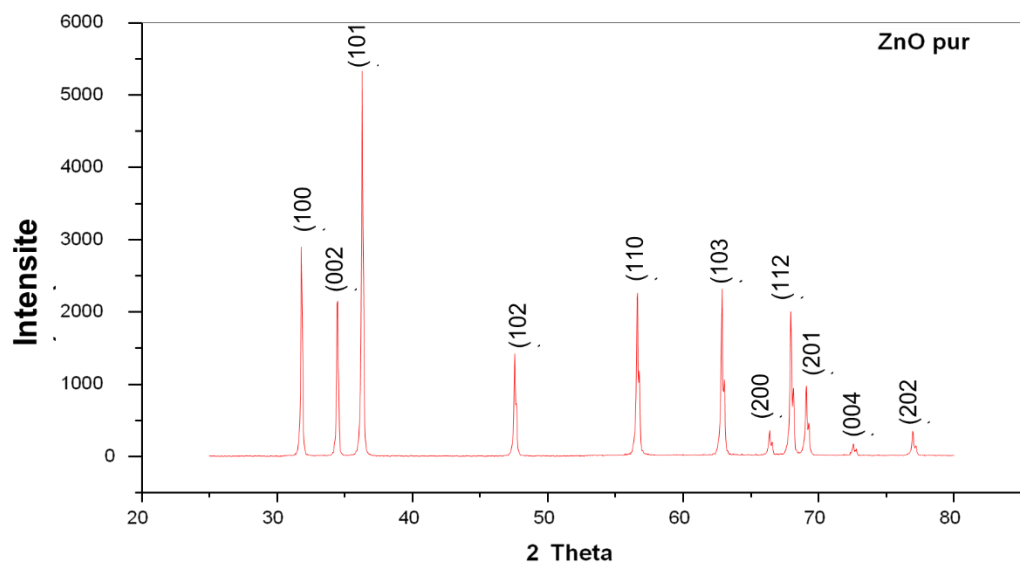


Figure 2. 3.Diagramme de diffraction de ZnO pur.

a Analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX)

Les raies (les pics) de diffraction des rayons X donnés par un rayonnement de longueur d'onde λ , sont caractérisées par un angle de diffraction θ_{hkl} et une intensité I_{hkl} . Les

indices hkl indiquant la famille de plans cristallographique qui réfléchissent et produisent cette raie.

b Identification des phases

Plusieurs problèmes peuvent venir perturber l'analyse des résultats ; soit on va sélectionner une "mauvaise" fiche (c.-à-d. on croît identifier une phase, mais elle n'est pas dans l'échantillon), soit l'algorithme informatique ne va pas proposer une solution "réaliste". Ceci va être principalement dû à quatre phénomènes :

- Un décalage des pics, le diffractogramme est décalé en 2θ par rapport aux signatures.
- Une variation des hauteurs relatives des pics d'une même phase.
- La ressemblance entre les signatures de plusieurs phases.
- Une phase est présente en petite quantité.

La recherche de phases nécessite fréquemment une connaissance a priori de l'échantillon : composition élémentaire, phases attendues, domaine d'application. Le logiciel informatique extrait quelques dizaines de fiches parmi plus de cent milles, aidant l'utilisateur à choisir celles qui correspondent le mieux à la problématique, c.-à-d. dont la signature "colle" au diffractogramme et qui sont cohérente avec la nature supposée de l'échantillon. L'identification des phases peut être compliquée. L'analyse des phases d'un échantillon repose donc sur trois points importants :

- Une mesure de qualité (bonne préparation de l'échantillon, bons paramètres de mesure, appareil bien réglé)
- Une base de données de signature adaptée au problème ("complète" dans le cas d'un échantillon totalement inconnu) et un algorithme de présélection performant.
- La compétence et l'expérience de l'utilisateur pour le choix des phases.

c Détermination des paramètres cristallins

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan d_{hkl} sont calculées au moyen de la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (2.1)$$

On peut déterminer les paramètres de maille si on fait une comparaison entre le diffractogramme et les fiches JCPDS.

d Détermination des tailles de grain

La formule de Scherrer permet de déterminer la taille des grains des différents échantillons à partir des spectres des diffractions. Cette formule est donnée par la relation suivante : [43] [44]

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (2.2)$$

D : désigne la taille des cristallites en Å

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ_{hkl} : la position du pic de diffraction considéré.

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (en anglais full width at half maximum FWHM), c.-à-d. la largeur du pic à mi-chemin entre la ligne de fond continue et le sommet du pic. (Figure 2.4)

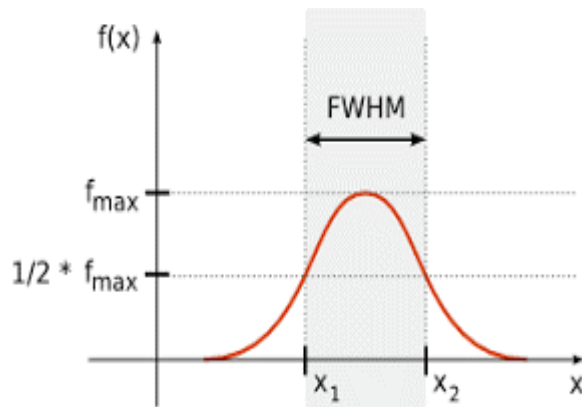


Figure 2. 4. Largeur à mi-hauteur[45].

2.2.2 Caractérisation par microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Basé sur les travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les années 1930, le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Les travaux menés au laboratoire de Charles Oatley dans les années 1960 à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement des MEB et ont conduit en 1965 à la première commercialisation par Cambridge Instrument Co. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre et 20 nanomètres. Le microscope électronique à balayage est un appareil PHILIPS (XL 30). (Figure2.5). [46]



Figure 2. 5.Microscope électronique à balayage PHILIPS (XL30).[46]

a Principe de fonctionnement de MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief. La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet.

Utilisation du microscope électronique à balayage Grâce au microscope électronique à balayage, il est possible de voir la surface d'objets, de bactéries, de matériaux... La grande profondeur de champ est un atout de ce microscope. La résolution (1 nanomètre) est en revanche moins bonne que celle du microscope électronique en transmission (0,1 nanomètre).

Le MEB est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier (figure 2.6). Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent

l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires).

Dans notre cas, le capteur étant déjà conducteur, L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons issu d'un filament en tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placé à proximité.

De la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques.

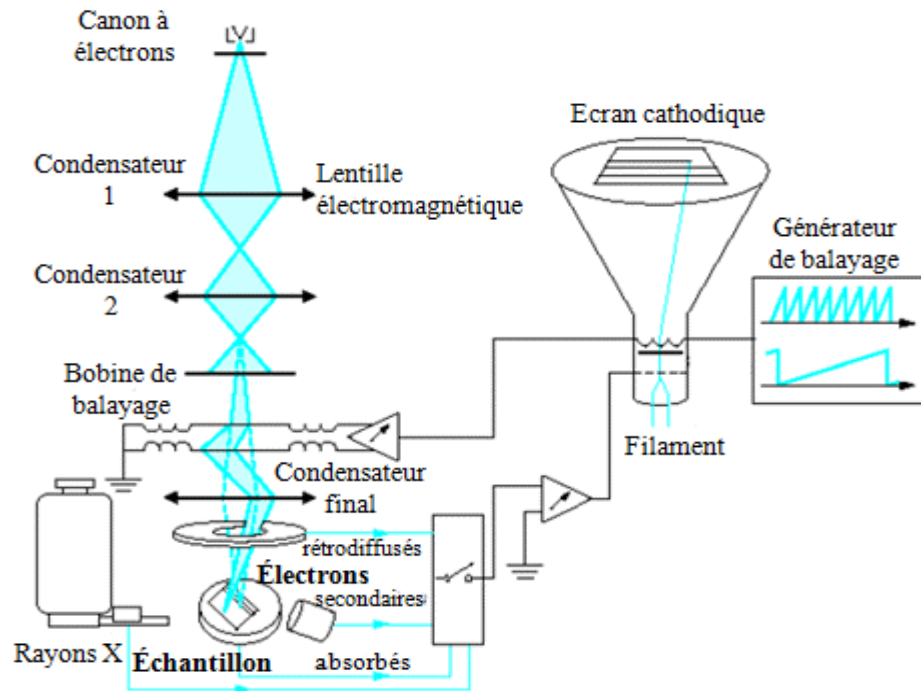


Figure 2. 6. Schéma de principe électron à balayage. [47]

Lorsque le faisceau d'électrons bombarde l'échantillon, il y a des signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. La (figure 2.7) illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de cette interaction.

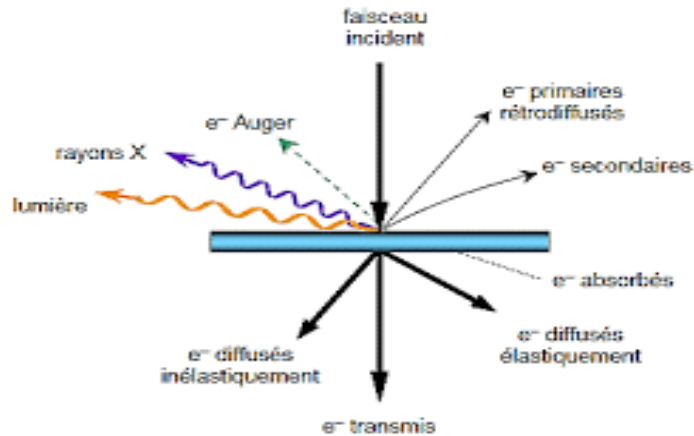


Figure 2. 7.Ensemble des radiation lors de l'interaction électron matière.[48]

Le microscope Philips possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétro diffusés et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

***b* Échantillon**

L'échantillon est placé sur une platine goniométrique permettant les divers mouvements de rotation et translation. Il doit répondre aux conditions suivantes :

- supporter le vide et le bombardement électronique.
- Présenter une conductibilité de l'électricité pour écouler les charges.

2.2.3 Caractérisation courant tension

Les mesures électriques sont réalisées sur l'échantillon à surface polies et parallèles. Les contacts sont réalisés sur les deux surfaces, avec la laque d'argent. Pour faire les mesures du courant en fonction de la tension, nous avons utilisé une alimentation continue DC 6000volt, à l'aide des multimètres numériques pour mesurer le courant qui traverse le capteur et la tension à ces bornes.

Enfin, il faut noter que toutes les mesures ont été faites à la température ambiante. La relation empirique qui régit la partie non linéaire de la courbe caractéristique courant tension I (V) d'un capteur s'écrit : (figure 2.8)

$$I = K.V^\alpha \quad (2.3)$$

I : courant électrique ou densité de courant.

V : tension appliqué ou champ électrique.

α : coefficient de non linéarité.

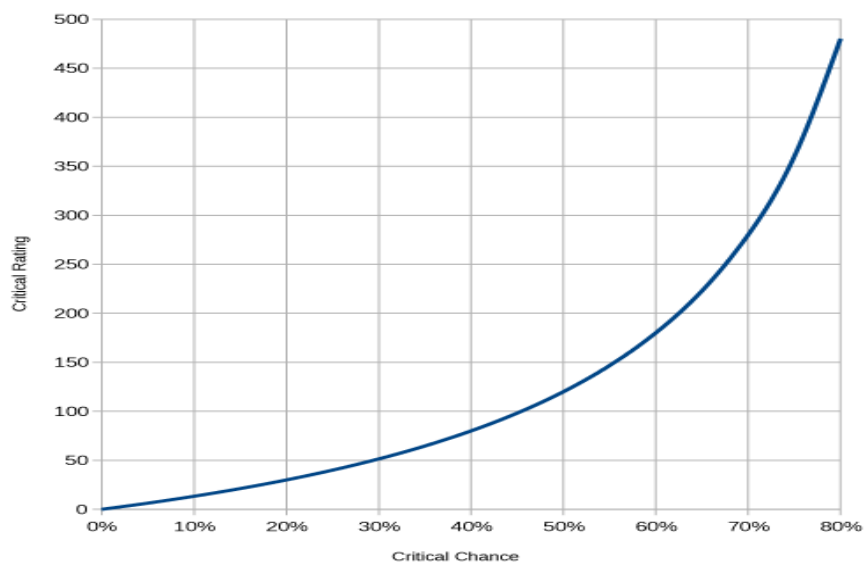


Figure 2. 8.Caractéristique I(v) du c capteur ZnO.[49]

α , Vs, If, sont déterminés de la manière suivante : La valeur de coefficient de non linéarité α est déterminé dans la gamme de courant : I1=1mA/cm2 et I2=10mA/cm2 par la relation :

$$\alpha = \frac{\log\left(\frac{I_2}{I_1}\right)}{\log\left(\frac{E_2}{E_1}\right)} \quad (2.4)$$

La tension correspondante à 1mA/cm2 donne la valeur de la tension de seuil. Par contre If est égale à la valeur du courant correspondante à V=0.8Vs.

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présentés les différentes méthodes de caractérisation, soit pour la caractérisation structurale telle que la diffraction des rayons X (DRX) et le microscope électronique à balayage (MEB), ou bien pour la caractérisation électrique tel que les mesures courant tension $I(V)$, est tous les paramètres qu'on peut les déterminer à partir de chaque type de caractérisation.

Chapitre 3 Étapes d'élaboration du capteur de tension

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter le mode de préparation d'échantillon, les différentes étapes d'élaboration du capteur et le choix des oxydes additifs.

Les différentes techniques d'élaboration des capteurs sont les suivantes : Élaboration par voie physique, Élaboration par voie chimique, Élaboration par des procédés mécaniques.

Le capteur réalisé est basé sur l'oxyde de zinc et plusieurs oxydes additifs tels que : l'oxyde de bismuth, l'oxyde d'antimoine, l'oxyde de Cobalt, l'oxyde de chrome, l'oxydes de silice, l'oxydes de Manganèse.

3.2 Élaboration du capteur

3.2.1 Procédé de préparation des échantillons

Il existe une multitude de procédés de fabrication des capteurs, qui peuvent être classé en trois grandes catégories :

a Élaboration par voie physique

La plupart des méthodes d'élaboration par voie physique sont basées sur le principe suivant : vaporisation à haute température du matériau ou précurseurs, suivi d'une condensation sur une paroi froide. SPVD (Solar Physical Vapor Déposition) est une méthode physique. [50]

***b* Élaboration par voie chimique**

Les méthodes de fabrication par voie chimique les plus utilisées sont les suivants :

- La méthode Sol Gel : cette méthode permet l'obtention des poudres de faible granulométrie et ayant une distribution de taille très étroite. Cependant cette méthode n'a pas que des avantages, certains inconvénients apparaissent tel que :
 - Le coût élevé des précurseurs organométallique et leur toxicité éventuelle.
 - Le retrait important des matériaux pendant la phase de séchage du gel.
 - La présence des résidus carbonés ou hydroxylés.
 - La durée d'obtention des gels peut varier de quelques heures à quelques jours.
- Les réactions en phase vapeur (CVD).
- Les réactions en milieu liquide.

***c* Élaboration par des procédés mécaniques**

C'est un procédé de synthèse par broyage des poudres pures. Elle permet, par des Chocs successifs à l'intérieure de broyeur, d'obtenir des poudres qui peuvent utilisées à fabriquer des matériaux composites.

Parmi ces procédés de fabrication. Nous ne présenterons que ce dernier qui a fait L'objet de notre étude.

3.3 Le choix des oxydes

Le capteur est généralement élaboré par une voie céramique conventionnelle, elle est principalement constituée d'oxyde de zinc, contenant divers ajouts en proportion variable, les choix mentionnés dans le chapitre suivant sont les bons choix des oxydes additifs pour la réalisation des capteurs, parce que les propriétés électriques du capteur à base d'oxyde de zinc sont très liés à la composition et à la micro structuration.

3.3.1 Oxyde de zinc

Oxyde de zinc est le composant majoritaire de la composition. Il ne présente qu'une seule phase cristalline, de structure hexagonale de type wurtzite, jusqu'à son point de fusion à 1975 °C [51, 52]. Dans cette structure le zinc, de degré d'oxydation 2, est dans une coordination tétraédrique et son rayon ionique est de 0,60 Å. Les atomes d'oxygène sont empilés selon une structure hexagonale compacte, les atomes de zinc occupant la moitié des sites tétraédriques. Il est à noter que, compte tenu de la stœchiométrie de l'oxyde de zinc, les atomes d'oxygène et de zinc occupent des sites équivalents. Cette structure-là (figure 3.1) présente de nombreux sites atomiques inoccupés (tous les sites octaédriques et la moitié des sites tétraédriques), permettant une diffusion des défauts et des dopants de taille similaire à celle du zinc.

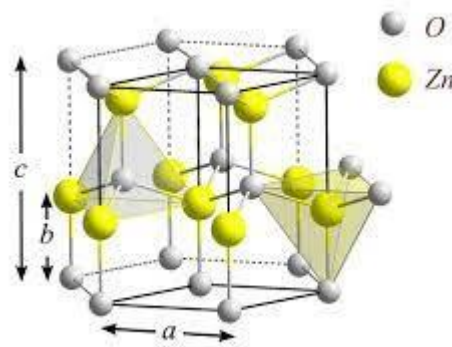


Figure 3. 1. Représentation la structure de wurtzite de l'oxyde de zinc. [53]

L'oxyde de zinc est naturellement un semi-conducteur de type n à large bande interdite ($E_G \approx 3,2 \text{ eV} - 3,4 \text{ eV}$ à 2 K d'après Zhou et al. [54] du fait d'une sur-stœchiométrie en zinc : des atomes de zinc métallique sont situés en position interstitielle ou sur les défauts du réseau (e.g. lacune d'oxygène) [55]. La présence de défauts minoritaires accepteurs (lacunes de zinc) a également été mise en évidence.

Ebrahimizadeh et al. [56] reportent que le ZnO pur peut avoir un comportement non-linéaire. Ce phénomène est expliqué par la taille nanométrique de la poudre utilisée : plus réactive, la céramique est plus oxydée aux joints de grains et l'oxygène en excès

provoque la formation d'une barrière de potentiel. D'après une étude théorique, Van de Walle [57] ne relie pas le caractère semi-conducteur de l'oxyde de zinc à ses défauts intrinsèques (notamment les atomes de zinc interstitiel) car ils occupent des niveaux d'énergie trop profonds, mais à des impuretés d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène se lieraient aux atomes d'oxygène du réseau, formant des entités (HO)- qui produisent des niveaux d'énergie superficiels. La présence d'hydrogène dans l'oxyde de zinc est expliquée par l'abondance de cet élément et la difficulté de l'écartier de toute synthèse.

Cette étude est confortée par celle de Zhou et al. [54] qui indique l'existence d'hydrogène dans le l'oxyde de zinc pur après synthèse par précipitation et la diminution de la résistivité de l'oxyde de 20 $\Omega \cdot \text{cm}$ à 3 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ lors de l'implantation ionique de H_2^+ , signe de l'augmentation du nombre de porteur de charges dans le matériau.

3.3.2 L'oxyde de bismuth

Le rôle principal de l'oxyde de bismuth est d'enrichir les joints de grains en oxygène : Bi_2O_3 contribue ainsi à la formation des barrières de potentiel. Cet oxyde diminue également la température de frittage de l'oxyde de zinc, cet ajout provoque donc l'apparition de m' mécanismes de frittage en phase liquide, qui modifient fortement le comportement du frittage de E.M. El-Meliegy et al. Ont montré que les propriétés physiques, la microstructure et le coefficient de non linéarité sont améliorés avec l'ajout de 1,0°C molaire de Bi_2O_3

[58]. L'influence de la teneur en Bi_2O_3 sur le champ de claquage et le coefficient de non linéarité est étudiée par Chiung-Chih Lin et al. Ils ont montré que le bismuth est un élément important pour la formation de la phase liquide pendant le frittage dans le capteur à base de ZnO [59].

Ils ont également montré que la tension de seuil augmentait avec l'augmentation de la teneur en Bi mais n'augmentait pas avec l'augmentation du rapport $\frac{SB}{Bi}$ et que la valeur maximale pour α n'était pas atteinte pour la teneur en Bi la plus élevée et le rapport $\frac{SB}{Bi}$ le plus faible la (figure3.2) , comme il est indiqué dans les travaux de J. OTT et ses collaborateurs[60].

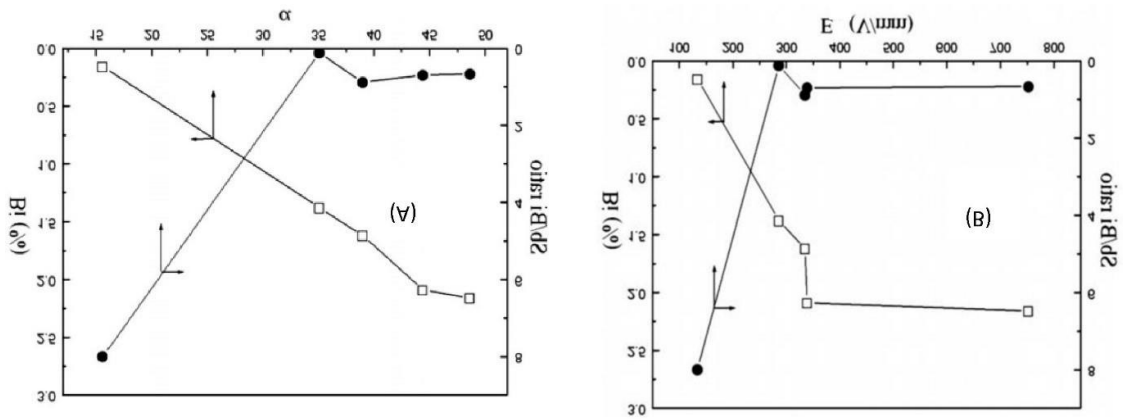


Figure 3. 2.L'influence de teneur en Bi_2O_3 (A) et le rapport $\frac{SB}{Si}$ (B) sur le coefficient de non linéarité et de la tension de seuil.[59]

3.3.3 L'oxyde de d'antimoine

L'effet de l'oxyde d'antimoine sur la non-linéarité du capteur ZnO a été étudié par S. Ezhilvalavan et T.R.N. Kutty. Ils ont montré que l'oxyde d'antimoine présente plusieurs sous-oxydes qui influent différemment sur les caractéristiques courant-tension du capteur. Leurs résultats montrent que la concentration en oxyde d'antimoine est plus importante pour améliorer les coefficients de non-linéarité [61]. La (figure 3.3)

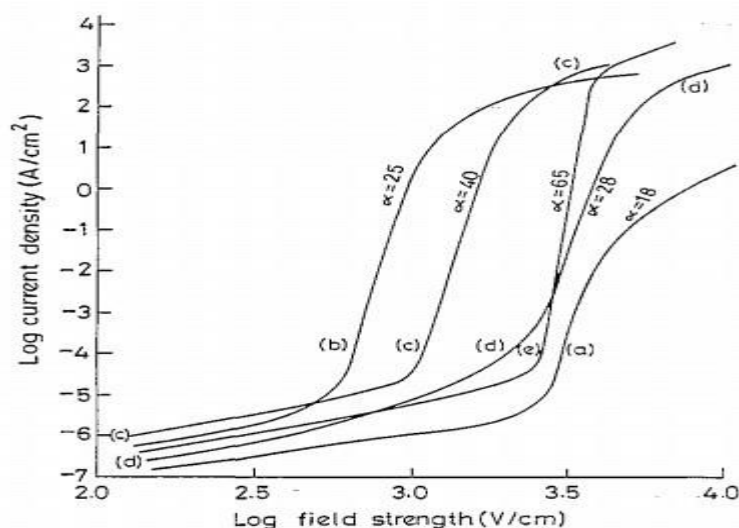


Figure 3. 3.Caractéristique courant tension de ZnO pour différent concentration d'oxyde d'antimoine (a) 100ppm, (b) 0.2%,(c) 1%,(d) 2%,(e) 5%.[61]

3.3.4 L'oxyde de chrome

L'influence de la teneur en Cr_2O_3 , est étudiée par H.H. Hng et P.L. Chan [62]. Avec des concentrations allant de 0 à 4 mol%. Dans cette étude, les propriétés de ces céramiques sont évaluées après 2 h de frittage à la température 900°C. L'oxyde de chrome influe sur les caractéristiques I (V) de capteur, la valeur de la tension Seuil augmente et passe de la valeur de 80 V/cm à 2000 V/cm ; plus la teneur en Cr_2O_3 augmente plus la tension de seuil augmente, la taille des grains de ZnO passe aussi par un maximum pour une teneur de 0.5mol%. Le coefficient de non linéarité est proportionnel à la concentration de Cr_2O_3 et passe par un maximum pour une teneur de 3mol%, par contre le courant de fuite IF est inversement proportionnel à la concentration de l'oxyde de chrome voir (figure 3.4).

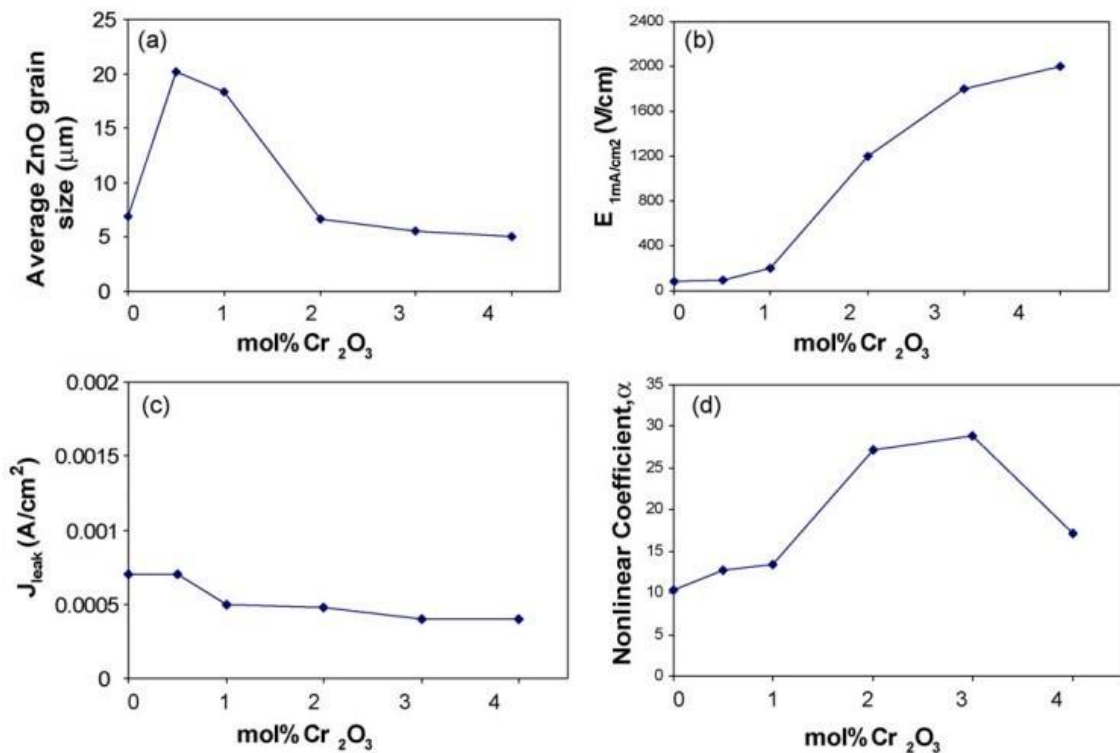


Figure 3.4. Effet de la concentration sur (a) la taille de grain de ZnO, (b) la tension de seuil, (c) le courant de fuite, (d) le coefficient de non linéarité. [63]

3.3.5 L'oxyde de silice

Hairui Bai et al [64]. Préconisent l'ajout de SiO_2 dans les compositions de capteur a fort champ de seuil frittées à basse température 880 °C. Ils ont montré que la croissance du grain de ZnO est restreinte par l'introduction de SiO_2 ; et la taille des grains diminue de 4,68 μm à 2,98 μm . La tension de claquage E1mA présente une variation simultanée de 608,11 V/mm à 1232,88 V/mm voir (figure 3.5). Il est également révélé que le SiO_2 a un effet significatif sur la structure de la barrière de Schottky.

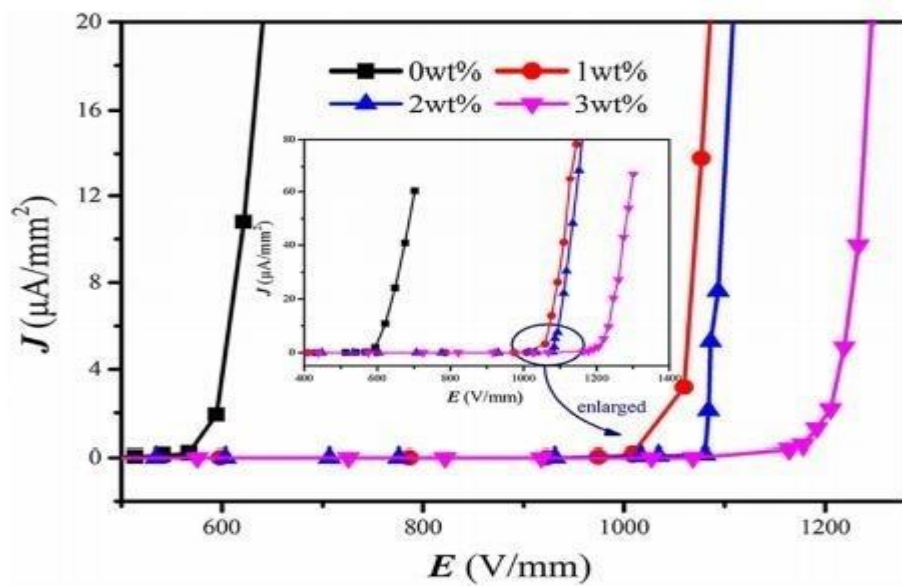


Figure 3. 5. Caractéristique non linéaire densité de courant - champ électrique de capteur à base de ZBM dopé SiO_2 . [64]

3.3.6 L'oxyde de manganèse

En 1999, Tanka et al ont utilisé la spectroscopie d'électrons Auger pour mesurer la répartition du manganèse dans l'oxyde de zinc, MnO_4 se concentre aux joints de grains et pénètre dans l'oxyde de zinc sur environ 30 nm de profondeur. Long Wang Cheng et al [65]. Ont ensuite étudié les effets de MnO_4 sur les caractéristiques électriques du capteur à base de ZnO . Une poudre d'oxyde de zinc contenant entre 0.5 et 2 mol% d'oxyde de manganèse est élaborée et frittée à 1200 °C pendant 4.5 h. Pour des concentrations de MnO_4 entre 0.5 et 2 mol% Les densités de courant de fuite des

échantillons diminuent, puis augmentent à nouveau lorsque la teneur en manganèse dépasse les 2 mol% (figure 3.6)

De manière similaire, le coefficient de non linéarité des échantillons continue à augmenter, puis diminue. De plus, Han et al [66]. Indiquent que pour des teneurs en manganèse inférieures à 0,6 mol% dans l'oxyde de zinc, aucune phase secondaire ne se forme après un traitement thermique de 2 h à 1200 °C.

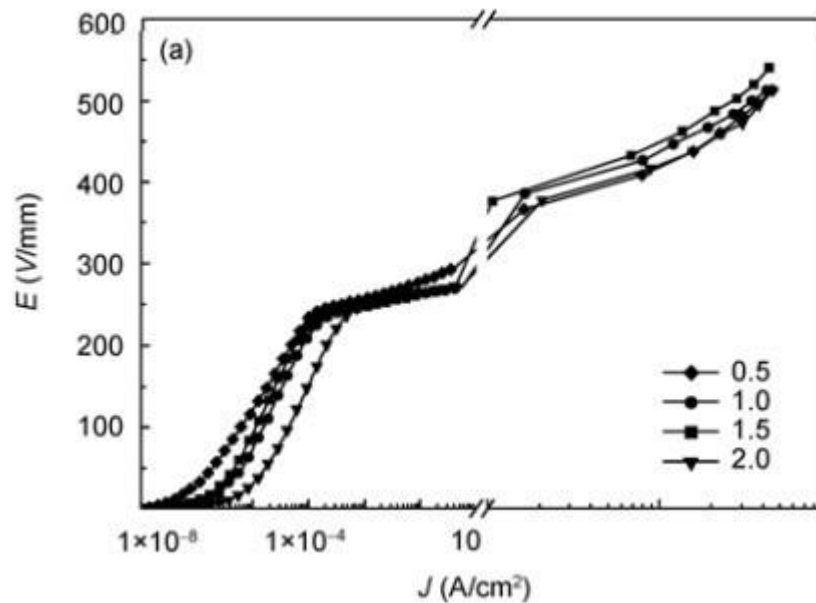


Figure 3. 6. Courbes champ électrique - densité de courant du capteur ZnO avec différents teneurs manganèse. [65]

3.4 Différentes étapes d'élaboration

La succession des différentes étapes de préparation des échantillons est résumée (La figure 3.7)

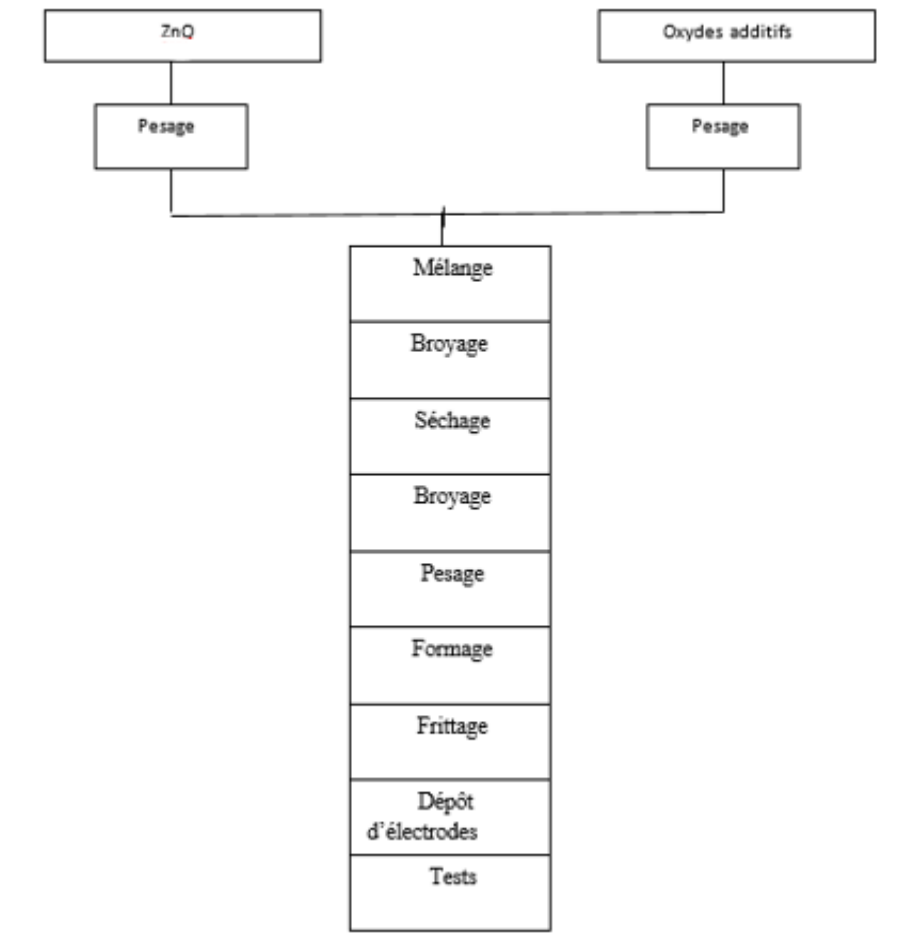


Figure 3. 7. Procède du fabrication du capteur.

Pesage : L'oxyde de zinc et tous les oxydes additifs ont été pesés à l'aide d'une Balance électrique avec une erreur ($\Delta m = 10^{-4} \text{g}$).

Broyage : Nous avons fait un broyage en phase humide (éthanol) de la poudre dans un broyeur à billes en porcelaine Pendant 24 h.

Séchage : La poudre broyée est ensuite mise dans une étuve à la température de 750°C durant 2h, jusqu'à évaporation complète de l'éthanol. [67]

Après cette opération la poudre est plus ou moins agglomérée, ce qui nécessite un second broyage à sec pendant 1h.

Formage des pastilles : Quelle que soit la méthode de préparation de la poudre de base, la préparation d'échantillon massif en vue de l'étape de frittage nécessite une mise en forme par pressage. Cette étape permet non seulement la mise en forme des matériaux, mais aussi leur compactage à une densité suffisante pour permettre une bonne tenue mécanique. La poudre broyée est ensuite mise dans une presse mécanique avec une pression de 1000kG/cm² pour former des pastilles, dont le diamètre est d'environ 12 mm et 2mm d'épaisseur.

Frittage : L'échantillon est ensuite mis dans un four (Nabertherm, MORE THAN HEAT 30-3000 °C) (figure 3.8), on a utilisé une température de frittage $T=1280$ °C il monte avec un pas de 5°C/min jusqu'à ce qu'il atteigne la température spécifiée qui représente sur la (figure3.9), puis la même chose pour la descente, Cette étape est très importante dans la fabrication des capteurs. Elle fait intervenir des transformations physico-chimiques complexes avec interaction des diverses constitutions. Il en résulte une structure de grains avec joint de grains qui donne l'effet non linéaire. [67]



Figure 3. 8.Four Nabertherm.[68]

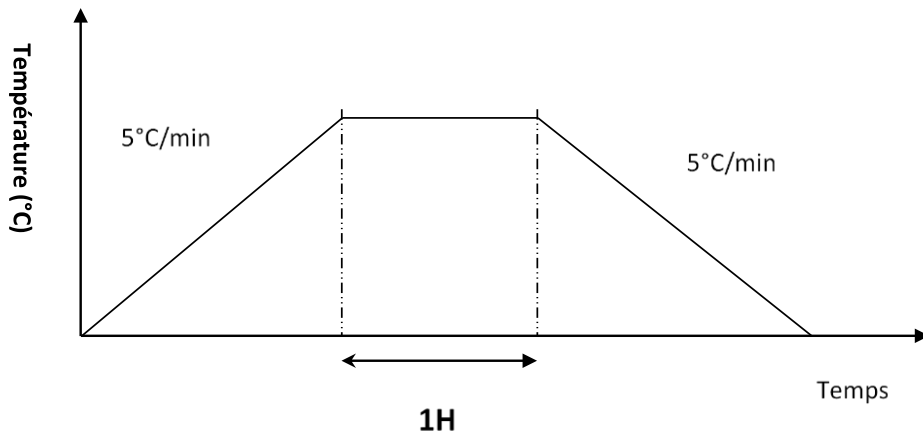


Figure 3. 9.cycle de frittage.[67] [69]

Les réactions suivantes pour le développement de la microstructure du capteur à base de ZnO pendant la phase de frittage pour une gamme de température de 500 à 1050 °C sont :

- $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5(\text{l})$ 527 °C
- $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{l}) + \text{ZnO}(\text{s}) \rightarrow \text{ZnSb}_2\text{O}_6(\text{s})$ 700-800°C
- $\text{ZnSb}_2\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{ZnO}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}(\text{s})$ > 800°C
- $3\text{ZnSb}_2\text{O}_6(\text{s}) + 3\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{ZnO}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}(\text{s})$ 700°C < T < 900°C
- $2\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}(\text{s}) + 17\text{ZnO}(\text{s}) \rightarrow 3\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}(\text{s}) + 3\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{l})$ 950°C–1050°C
- $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}(\text{s}) + 3\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{l}) \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3(\text{Sb, Zn})(\text{l})$ 1050°C

A l'issue du frittage, la phase liquide peut se dissoudre dans le solide si sa solubilité est suffisamment importante, mais dans la plupart des cas, elle se solidifiera lors du refroidissement, sous forme cristallisée ou amorphe, dépendamment de sa nature et de la vitesse de refroidissement.

Dépôt des électrodes :

Les électrodes sont déposées par pinceau, à partir d'encre conductrice (la laque D'argent), à l'air ambiant après le dépôt des électrodes les échantillons sont prêts pour la caractérisation.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu les étapes d'élaborations du capteur de tension, en utilisant l'oxyde de zinc et d'autres oxydes, à la fin de ce chapitre on peut avoir notre propre échantillon avec la composition et les dimensions choisis. Après cette étape on va passer à la caractérisation du capteur.

Chapitre 4 Les résultats expérimentaux

4.1 Introduction

Nous avons caractérisé l'échantillon par différentes techniques. Diffraction des rayons X pour étudier la structure. Microscope électronique à balayage (SEM) pour déterminer la taille des grains. Enfin, caractériser I (V) pour déterminer des propriétés électriques telles que le coefficient non linéaire α , la tension de seuil (vs).

4.2 L'échantillon réalisé

4.2.1 Propriétés physiques des oxydes métalliques utilisés

Avant de donner la composition, nous présentons dans le tableau (4.1) les principales propriétés des oxydes utilisés sous forme de poudre dont les dimensions sont de l'ordre du micron.

| Description oxyde | Formulaire moléculaire | Poids moléculaire (gr/mole) | Densité (gr/cm^3) | Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$) |
|--------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--|
| Oxyde de zinc | ZnO | 81.37 | 5.61 | 1975 |
| Oxyde de bismuth | Bi_2O_3 | 465.97 | 8.90 | 820 |
| Oxyde de manganèse | MnO_4 | 86.94 | 5.02 | 535 |
| Oxyde de chrome | Cr_2O_4 | 151.99 | 5.21 | 2435 |
| Oxyde d'antimoine | Sb_2O_3 | 291.5 | 5.20 | 656 |
| Oxyde de silice | SiO_2 | 60.0843 | 2.2 | 1713 |

Tableau 4. 1. principales caractéristiques des oxydes métalliques utilisé .

4.2.2 Composition d'échantillon

Elle présente dans le tableau (4.2)

| Oxyde | ZnO | Bi_2O_3 | MnO_4 | Cr_2O_4 | Sb_2O_3 | SiO_3 |
|---------------------|-------|-----------|---------|-----------|-----------|---------|
| Composition (mol %) | 96.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1 | 1 |

Tableau 4. 2. composition d'échantillon réalisé.

4.2.3 Condition d'élaboration

L'échantillon est porté au fur (Nabertherm, MORE THAN HEAT 30-3000 °C) à une température de frittage qui suit le cycle représenté sur (la figure 4.1). Nous avons utilisé la température 1280°C.

4.2.4 Dimensions d'échantillon



Figure 4. 1. L'échantillon réalisé.

- Epaisseur $e = 1.5\text{mm}$.
- Le diamètre d'échantillons est : $D = 10.4\text{mm}$.
- Masse d'échantillons $M = 0.7\text{g}$

4.3 Résultats et interprétations

4.3.1 Analyse par diffraction des rayons X

Des graphes de 2θ variant de 20 à 120 degrés ont été enregistrés afin d'observer les pics les plus importants. Les courbes suivantes (figure 4.2, figure 4.3) fournir une caractérisation aux rayons X de ZnO pur et de l'échantillon réalisé respectivement.

a ZnO pur

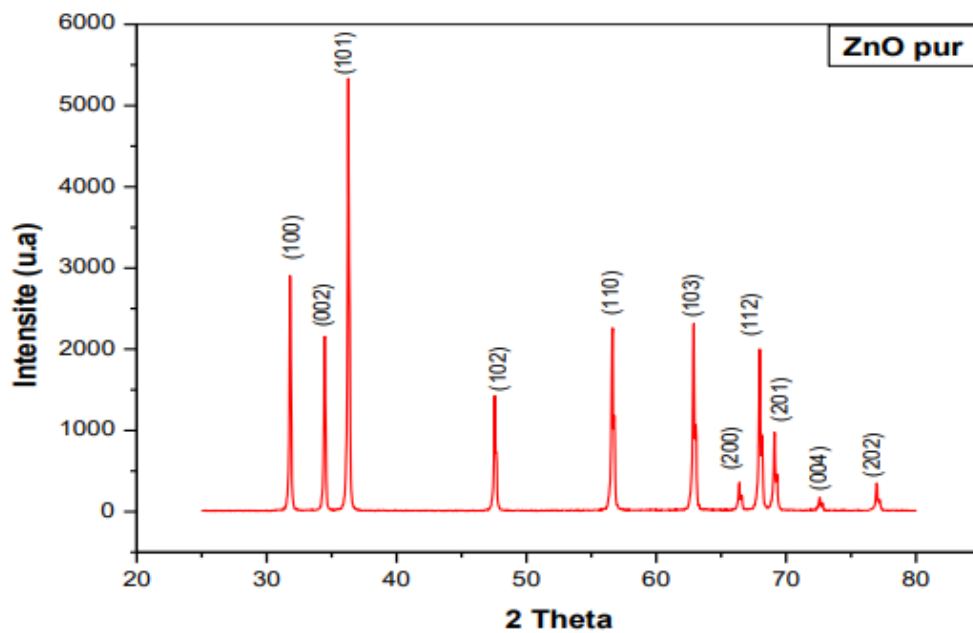


Figure 4. 2. Diffractogramme de ZnO pur.

b Echantillon réalisé :

Le spectre de diffraction des rayons X suivant a été réalisé sur l'échantillon composé de la poudre ZnO avec l'ajout de 5 oxydes.

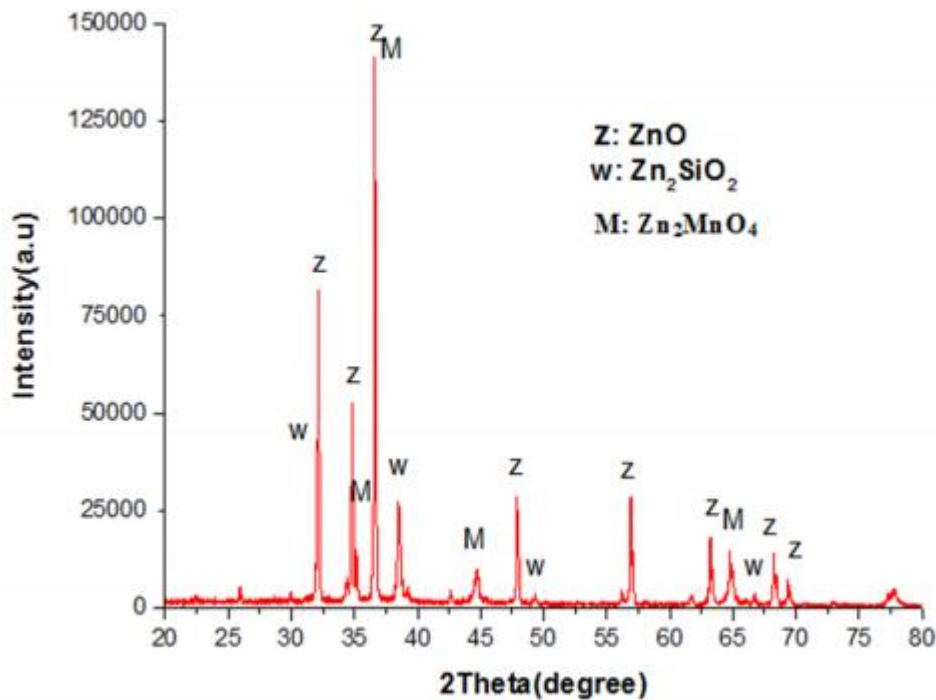


Figure 4. 3. Diffractogramme du capteur.

Le diffractogramme de pastille fritté à la température de 1280°C, avec une vitesse de montée en température de 5°C/min est donné dans la (Figure 4. 4). Le diagramme a été enregistré pour des valeurs de 2θ variant de 20 à 80° afin d'observer les pics les plus significatifs.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) effectuée à la surface du capteur met en évidence l'existence de 3 phases : une phase majoritaire ZnO, dont tous les pics de diffraction coïncident avec les valeurs rapportées dans la fiche (JCPDS No.037-1485). Les pics de diffraction d'échantillons est bien résolu et très intenses

La deuxième phase est la phase Willemite Zn_2SiO_4 identifié par la fiche (JCPDS No.037-1485), cette phase est créée par la combinaison de ZnO et SiO_2 . L'augmentation du nombre de particules de type willemite (Zn_2SiO_4) peut amener la dégradation des caractéristiques électriques des captures [70]. La détection de dégradation ou de vieillissement prématuré s'effectue généralement à 85°C sous une tension constante égale à 0,8 ou 0,9 fois la tension de seuil. Si la valeur du courant de fuite dépasse la mA,

ceci est signe d'emballement thermique et la varistance est considérée comme dégradée.

La troisième phase est la phase identifiée par la fiche (JCDPS No. 19-1459), elle est formée pendant le frittage de l'échantillon à travers la réaction entre, ZnO et MnO_4 . Cette phase formée pendant le frittage contribue à la formation de la barrière de potentiel aux joints des grains.

4.3.2 Observation par microscope électronique à balayage MEB

La micrographie de l'échantillon est représentée en (Figure 4.4). En termes de porosité, l'échantillon apparaît beaucoup plus dense qu'en théorie. L'observation par image MEB (Microscopie Electronique à Balayage) du capteur met en évidence les 3 phases composées des grains principaux, des grains de taille plus petite (grains de phase secondaire) et une phase localisée aux joints de grains (en blanc). En corrélation avec l'analyse par diffraction des rayons X, les grains principaux correspondent donc à la phase ZnO, les grains plus petits (grains de phase secondaire) correspondent à la phase (Zn_2MnO_4) et la phase localisée aux joints de grains correspond à (Zn_2SiO_4). La mesure des tailles de grains par la méthode des interceptions, cette méthode consiste à compter, avec des lignes de mesure de longueur L connue, sur des images de grandissement M déterminé, le nombre N de grains interceptés. La longueur moyenne d'interception est obtenue en divisant la longueur totale des lignes de mesure par le nombre total d'interceptions N la taille moyenne de grain D est obtenue en multipliant la longueur moyenne d'interception par le grandissement M de la micrographie utilisée.

$$D = 1.56 \frac{L}{MN} \quad (4.1)$$

L : la longueur de ligne aléatoire sur la micrographie.

M : est le grossissement de la micrographie.

N : est le nombre de joints de grain interceptés par les lignes.

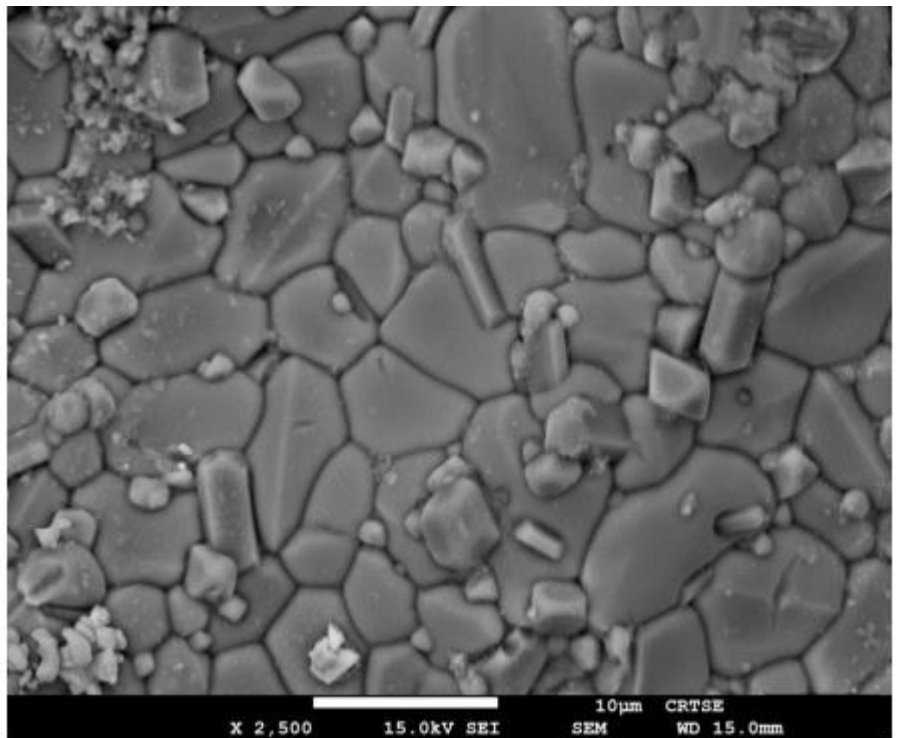


Figure 4. 5.L'échantillon A pour la température 1280 °C .

| Paramètres | Valeurs |
|-----------------|---------|
| Température(°C) | 1280 |
| D(μm) | 3.45 |

Tableau 4. 3.Taille moyenne des grain de l'échantillon.

La photo MEB de l'échantillon montre que la morphologie de la surface révèle une forme de grain claire avec des tailles différentes.

4.3.3 Caractérisation courant tension

La caractéristique électrique du capteur de tension est exprimée par la relation (2.5). L'effet de cette capteur est d'autant plus prononcé que la valeur du coefficient de non linéarité α est élevé. La tension de seuil (V_s) a été calculé à la valeur $I=1\text{mA}/\text{cm}^2$, et le courant de fuit (I_f) à 80% de la tension de seuil. De plus le coefficient de non linéarité α

est calculé par la relation suivante : $\alpha = \frac{\log\left(\frac{I_1}{I_2}\right)}{\log\left(\frac{E_1}{E_2}\right)}$ où E_1 et E_2 sont les champs électriques

qui correspondent à $I_1= 1\text{mA} /\text{cm}^2$ et $I_2 = 10\text{mA}/\text{cm}^2$, respectivement. Les résultats obtenus sont présentés dans la (figure 4.5) suivantes :

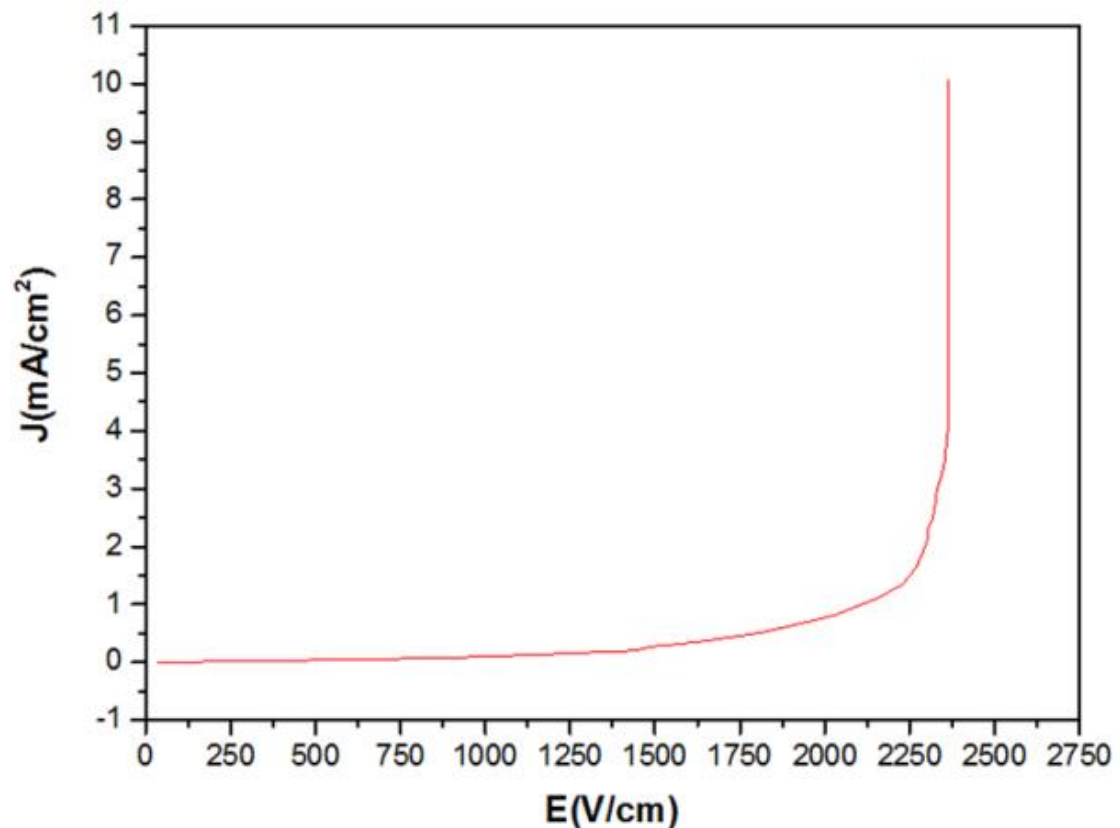


Figure 4. 6. Courbe I(V) de l'échantillon pour la température 1280°C .

La courbe courant-tension $J(E)$ du capteur pour la température 1280°C présentée dans la (Figure 4. 7).

Les trois paramètres électriques (tension de seuil ES (E1mA), courant de fuite Jf et coefficient de non linéarité α) sont obtenus à partir de la courbe J(E). On voit clairement que l'échantillon a une propriété de capteur et peut être divisé en trois régions : la première partie c'est la région où la résistance du capteur est élevée. La deuxième partie est la région de fort champ électrique, caractérisée par une faible résistance entre les deux régions se trouvent la partie non linéaire. Les paramètres détaillés des caractéristiques E-J sont résumés dans le tableau suivant :

| Echantillons | T(°C) | D(μ m) | Es (v/cm) | α | Jf(mA/cm ²) |
|--------------|-------|-------------|-----------|----------|-------------------------|
| Capteur | 1280 | 2,57 | 2080 | 21 | 0.25 |

Tableau 4. 4. Les paramètres d'entailles des caractéristiques E J de capteur de tension.

On peut voir clairement que cet échantillon fritté à la température 1280 °C présente un grand rayon de courbure au voisinage de la région de coude. Le comportement de α peut être lié à la hauteur de la barrière de potentielle, qui est induit par les états de défauts électroniques tels que l'oxygène, les lacunes d'oxygène, les lacunes de zinc, etc. aux joints de grains affectés par la température de frittage. Garino et Rodriguez ont rapporté que le rôle principal de l'oxyde de bismuth est d'enrichir les joints de grains en oxygène. L'oxyde de bismuth contribuerait ainsi à la formation des barrières de potentiel, sans oublier que la température de fusion de Bi_2O_3 est 817 °C [71]. Alors, pour des températures 1280 °C, on peut voir l'évaporation complète de l'oxyde de bismuth et par conséquent un coefficient de non-linéarité plus faible. La variation de Jf a une relation inverse avec la variation du coefficient de non-linéarité α . Le courant de fuite dans la zone de champ électrique en dessous du champ de seuil est dû à l'émission thermoionique sur la barrière Schottky. Par conséquent, la hauteur de barrière la plus élevée conduit à la plus haut α et donc au courant de fuite plus faible.

4.4 Conclusion

L'objectif des analyses et caractérisations électriques d'enveloppées dans ce chapitre est de déterminer les différents paramètres de notre échantillon. La caractérisation par microscope électronique à balayage nous a donné une idée sur la morphologie de l'échantillon, alors que l'analyse par diffraction des rayons X est indispensable pour identifier les différentes phases existantes dans le capteur.

Les résultats expérimentaux indiquent une bonne propriétés électriques de ce composant $E_{1mA} = 2080V/cm$, $\alpha=21$ et $I_f = 0.25mA / cm^2$.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est la réalisation d'un capteur de tension d'oxyde de zinc (ZnO), ce dernier est obtenue par frittage, sous forme des pastilles, d'une céramique constitue essentiellement d'oxyde de zinc ZnO, avec de faibles ajouts d'autres oxydes,

Dans ce travail, nous avons élaboré des capteurs à base d'oxyde de zinc. Plusieurs analyses ont été utilisé pour l'identification morphologique, structurale et électrique telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB) afin de s'assurer de l'homogénéité et la conformité de la composition chimique de l'échantillons, et la diffraction des rayons X. Des mesures électriques ont été réalisées pour déterminer le comportement électrique optimal.

Ce mémoire s'organise suivant 4 chapitres principaux accompagnés d'un chapitre introductif, d'un chapitre de conclusions générales.

Dans le premier chapitre nous avons présenté les caractéristiques et les différents types de capteurs, ainsi que leurs mécanismes de conduction. Le chapitre II présente une étude descriptive sur les dispositifs de caractérisation qu'on a utilisés dans ce travail tels que le diffractomètre (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB et I(V).) Le chapitre III concerne la réalisation de capteur à base d'oxyde de zinc dopées avec d'autre oxydes additifs tels que : Bi_2O_3 , MnO_4 , Cr_2O_3 , Sb_2O_3 et SiO_2 . Elles étaient élaborées par voie solide et par frittage conventionnel avec la températures 1280° c.). Le chapitre IV présente les résultats expérimentaux. Les caractérisations microscopique MEB de notre échantillon montre la structure d'un capteur qui contient les grains de ZnO et les joint de grain.

La diffraction des rayons X montre la présence de trois phases dans l'échantillon, le ZnO, la phase de willmite Zn_2SiO_4 et la troisième phase ZnO, MnO_4 . Notre résultat indiquent

une bonne propriétés électriques de ce composant $E_{1mA} = 2.8\text{kV/cm}$, $\alpha = 21$ et $I_f = 0.25\text{mA/cm}^2$

Bibliographie

- [1] Georges Asch, Bernard Poussery : LES CAPTEURS EN INSTRUMENTATION INDUSTRIELLE, 8 édition, Dunod, 1983, 2006, 2010, 2017.
- [2] file:///C:/Users/Pcs/Desktop/capteurs.pdf
- [3] [http://www.gatt.fr/CIRA/Cours/Instrum/CIRA1%20-%202\)%20Capteurs.pdf](http://www.gatt.fr/CIRA/Cours/Instrum/CIRA1%20-%202)%20Capteurs.pdf)
- [4] <https://physiquemangin.pagesperso-orange.fr/BTSSE/cours/principes%20physiques.pdf>
- [5] https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Fichier:Effet_photoelectrique.png
- [6] Fonctionnement d'un panneau photovoltaïque – BCLT Energie
- [7] Caterina Lamuta a, Sebastiano Candamano , Fortunato Crea , Leonardo Pagnotta. "*Direct piezoelectric effect in geopolymeric mortars*". Materials and Design, Vol 107, pp57-64, 2016.
- [8] https://www.memoireonline.com/03/13/7074/m_Etude-d-un-echographe-GE-Vivid-3N-Proexpert3.html
- [9] Ashcroft, Neil W. and N. David Mermin. "Solid State Physics". Livre, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [10] https://www.researchgate.net/figure/Principe-de-fonctionnement-dune-sonde-a-effet-Hall_fig85_303366352

- [11] https://sti.discip.ac-caen.fr/IMG/pdf/Generalites_sur_les_capteurs.pdf
- [12] Saint Macary, 2008, Synthèse, mise en forme et caractérisation de matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de zinc pour la réalisation de varistances intégrées, Université de Toulouse III – Paul SabatierLéna.
- [13] T.G. Wang et al. Electrical properties of Pr₆O₁₁-doped WO₃ capacitor–varistor ceramics *Ceramics International* 36 (2010) 1063–1067
- [14] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.* 1971, 10, 736.
- [15] S.A. Pianaro et al. "Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor" *Ceramics International* 25 (1999) 1±6
- [16] P. A. Santos, S. Maruchin, G. F. Menegoto, A. J. Zara, S. A. Pianaro, "The sintering time influence on the electrical and microstructural characteristics of SnO₂ varistor" *Mater. Lett.* 2006, 60, 1554.
- [17] V.C. De Sousa et al "(Ta, Cr)-doped {T}{i}O₂ electroceramic systems" *Journal of materials Science : Materials in Electronics*, January 2006, Volume 17, Issue 1, pp 79-84
- [18] S.-H. Kim, H.-W. Seon, H.-T. Kim, J.-G. Park, Y. Kim, J.-D. "Byun, Effect of MnO addition on the electrical properties of Nb-doped SrTiO₃ varistor" *Mater. Sci. Eng., B* 1999, 60, 12. [12] M. Rossinelli, F. Greuter, F. Schmueckle, Brit. "Electrically active grain boundaries in ceramics: varistors and capacitors" *Ceram. Proc.* 1989, 41, 177.
- [19] M. Rossinelli, F. Greuter, F. Schmueckle, Brit. "Electrically active grain boundaries in ceramics: varistors and capacitors" *Ceram. Proc.* 1989, 41, 177.
- [20] T. R. N. Kutty, V. Ravi, "Varistors based on n-BaTiO₃ ceramics" *Mater. Sci. Eng., B* 1993, 20, 271.
- [21] M.-B. Park, N.-H. Cho "Control of chemical and electrical features near the grain boundary of the semiconducting BaTiO₃ oxides" *Applied Surface Science* 244 (2005) 422–425
- [22] V.O. Makarov, M. Trontelj, Novel varistor material based on tungsten oxide, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 937–939

- [23] X.S. Yang, Y. Wang, L. Dong, WO₃-based capacitor–varistor doped with Gd₂O₃, Mater. Chem. Phys. 86 (2–3) (2004) 253–257.
- [24] V.V. Deshpande et al. “Low voltage varistors based on CeO₂” Ceramics International 32 (2006) 85–87
- [25] Mao-Hua Wang , Ke-Ao Hu, Electrical characteristics and stability of low voltage ZnO varistors doped with Al, Materials Chemistry and Physics (2006)
- [26] Paulo R. Bueno*, Jos´e A. Varela, Elson Longo, “SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors” Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 505–529
- [27] S R DHAGE*, V RAVI and O B YANG, “Low voltage varistor ceramics based on SnO₂”, Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 6, December 2007
- [28] g.z. zang, j.f.wang, h.c. chen, Effects of Sc₂O₃ on the microstructure and varistor properties of (Co, Nb)-doped SnO₂, Appl. Phys. A 80, 1093–1096 (2005)
- [29] Choon-W. Nahm “Improvement of electrical properties and aging characteristics of Pr–Co–Cr–Y-modified ZnO varistors by Al₂O₃ doping”, Materials Science and Engineering B 151 (2008) 146–151
- [30] S. Bernik , N. Daneu , “Characteristics of ZnO-based varistor ceramics doped with Al₂O₃” Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 3161–3170
- [31] M. Matsuoka, « Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 10, p. 736-746, 1971.
- [32] J. D. Levine, « Theory of varistor electronic properties », *C R C Critical Reviews in Solid State Sciences*, vol. 5, n° 4, p. 597-608, nov. 1975.

[33] G. D. Mahan, L. M. Levinson, et H. R. Philipp, « Single grain junction studies of ZnO varistors—Theory and experiment », *Applied Physics Letters*, vol. 33, n° 9, p. 830, 1978.

[34] L. M. Levinson et H. R. Philipp, « The physics of metal oxide varistors », *Journal of Applied Physics*, vol. 46, n° 3, p. 1332, 1975.

[35] L. . Levinson et H. . Philipp, « Zinc oxide varistors - A review », *Am. Ceram. Soc. Bull*, vol. 65, p. 639-46, 1986.

[36] G. D. Mahan, L. M. Levinson, et H. R. Philipp, « Theory of conduction in ZnO varistors », *Journal of Applied Physics*, vol. 50, n° 4, p. 2799, 1979.

[37] G. E. Pike et C. H. Seager, « The dc voltage dependence of semiconductor grainboundary resistance », *Journal of Applied Physics*, vol. 50, n° 5, p. 3414, 1979.

[38] O. Dorlance, « Contribution à l'étude du joint de grains dans les céramiques électriques : Application aux varistances à base d'oxyde de zinc », Paul SABATIER, Toulouse, 1986.

[39] O. Dorlance, « Quantité de charges d'espace associées à un joint de grains dans une varistance à base d'oxyde de zinc. Effets des porteurs minoritaires. », *C.R. Acad. Sc. Paris, t. 303, Série II*, n° 10, 1986.

[40] E.M. El-Meliegy, Hesham I. Salehb,*, M. Selim, Sintering and characterization of bismuth-oxide-containing zinc oxide varistors, *Materials Characterization* 52 (2004) 371– 378

- [41] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg_diffraction.png
- [42] <http://www.blue-scientific.com/nordic-products/sc-xrd/bruker-d8-venture/>
- [43] C.-W. Nahm, Effect of MnO₂ addition on microstructure and electrical properties of ZnO–V₂O₅-based varistor ceramics, *Ceramics International* 35 (2009) 541–546
- [44] J. OTT, A. LORENZ, « The Influence of Bi₂O₃ and Sb₂O₃ on the Electrical Properties of ZnO-Based Varistors », *Journal of Electroceramics* 6:2, 2001, 135–146
- [45] Largeur à mi-hauteur — Wikipédia (wikipedia.org)
- [46] <https://www.aif.ncsu.edu/cryo-sem/>
- [47] https://www.researchgate.net/figure/Schema-de-principe-dun-microscope-electronique-a-balayage_fig51_324103820
- [48] <http://mssmat.centralesupelec.fr/en/Moyens-microscopie-principes-meb>
- [49] <https://imgur.com/7FiGmhs>
- [50] K. SATO, Y. TAKADA, T. TAKEMURA AND M. OTOTAK, *J. Appl. Phy.* Pp. 8819-8826, (1982).
- [51] I. GUY, "Elaboration et caractérisation de poudres et de varistances à base d'oxyde de zinc dopé," Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 1995.
- [52] T. J. GARINO and M. A. RODRIGEZ, "The Effect of Composition, Temperature and Sample Size on the Sintering of Chem-Prep High Field Varistors," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2007.
- [53] Oxyde de zinc — Wikipédia (wikipedia.org)
- [54] Z. ZHOU, K. KATO, T. KOMAKI, M. YOSHINO, H. YUKAWA, M. MORINAGA and K. MORITA, "Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 1, pp. 139-146, Jan 2004.

[55] T. K. GUPTA and W. G. CARLSON, "A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor," *Journal of Materials Science*, vol. 20, no. 10, pp. 3487-3500, 1985.

[56] M. EBRAHIMIZADEH ABRISHAMI, A. KOMPANY and S. M. HOSSEINI, "Varistor behavior of Mn doped ZnO ceramics prepared from nanosized precursors," *Journal of Electroceramics*, vol. 29, no. 2, pp. 125-132, Oct 2012.

[57] C. G. VAN de WALLE, "Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide," *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 5, pp. 1012-1015, 31 Jul 2000.

[58] E. M. El-Meliegy, Hesham I. Saleh et M. Selim. "Sintering and characterization of bismuth-oxidecontaining zinc oxide varistors". *Materials Characterization*, Vol 52, pp 371-378, 2004.

[59] Chiung-Chih Lin , Woei-Shyong Lee , Chang-Chun Sun et Wen-Hwa Whu. "The influences of bismuth antimony additives and cobalt manganese dopants on the electrical properties of ZnO-based varistors". *Composites : Part B*, Vol 38, pp 338-344, 2007

[60] J. OTT, A. LORENZ, M. HARRER, E.A. PREISSNER, C. HESSE, A. FELTZ, A.H. WHITEHEAD et M. SCHREIBER. "The Influence of Bi_2O_3 and Sb_2O_3 on the Electrical Properties of ZnO-Based Varistors". *Journal of Electroceramics* , Vol 6, pp 135-146, 2001.

[61] S. Ezhilvalavan, T.R.N. Kutty . "Effect of antimony oxide stoichiometry on the nonlinearity of zinc oxide varistor ceramics". *Materials Chemistry and Physics* , Vol 49, pp 258-269, 1997

[62] H.H. Hng et P.L. Chan . "*Cr₂O₃ doping in ZnO-0.5 mol% V₂O₅ varistor ceramics*".Ceramics International, Vol 35,pp 409-413, 2009.

[63] Wangcheng Long, Jun Hu, Jun Liu et Jinliang He . "*Effects of cobalt doping on the electrical characteristics of Al-doped ZnO varistors*".Materials Letters , Vol 64,pp 1081-1084, 2010.

[64] Hairui Bai , Miaomiao Li , Zhijun Xub, Ruiqing Chu, Jigong Hao, Huaiyong Li , Chong Chen, Guorong Li. "*Influence of SiO₂ on electrical properties of the highly nonlinear ZnO-Bi₂O₃-MnO₂ varistors*". Journal of the European Ceramic Society, vol 37, pp 3965-3971, 2017.

[65] LONG WangCheng, HU Jun, HE JinLiang, LIU Jun et ZENG Rong. "*Effects of manganese dioxide additives on the electrical characteristics of Al-doped ZnO varistors*". Science China Technological Sciences, vol 54, pp 2204-2208, 2011.

[66] Damien CHORON . "*Elaboration et caractérisation de varistances à fort champ de seuil à base d'oxyde de zinc*".Thèse de Doctorat, université de Caen Basse-Normandie, Ecole doctorale SIMEM, France , 2015.

[67] Choon-W. Nahm. "*Electrical behavior against current impulse in ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics with terbium addition*"., Ceramics International,Vol 36, PP 1495-1501,2010.

[68] <https://profilab24.com/en/laboratory/laboratory-furnaces-ovens/nabertherm-compact-burnout-furnace-with-flap-door>

[69] H.H. Hng, P.L. Chan. "*Microstructure and current-voltage characteristics of ZnO-V₂O₅-MnO₂ varistor system*". Ceramics International,Vol 30, PP 1647-1653,2004.

[70] Yuji Akiyama , Ai Fukumori , Masayuki Takada , Yuuki Sato et Shinzo Yoshikado. *"Effects of Zr and Y Addition on the Electrical Degradation Characteristics of ZnO Varistors"*. Key Engineering Materials. Vol 445, PP 237-240, 2010.

[71] T. J. GARINO et M. A. RODRIGEZ . *"The Effect of Composition, Temperature and Sample Size on the Sintering of Chem-Prep High Field Varistors "*. Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2007.