

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne démocratique et populaire

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

جامعة سعد دحلب البليدة
Université SAAD DAHLAB de BLIDA

كلية التكنولوجيا
Faculté de Technologie

قسم الإلكترونيك
Département d'Électronique



Mémoire de Master

Filière Électronique
Spécialité Instrumentation

présenté par

Zekkari Lotfi

&

Neffai imad

Etude et réalisation d'une varistance à base de matériaux céramiques

Directeur de thèse : Dr. BOUCHEKHLAL Ahmed

Co-directeur de thèse : Dr. ABED Ahcene

Année Universitaire 2020-2021

Remerciements

✚ Avant tout nous tenons à remercier Dieu qui nous a incité à acquérir le savoir.

✚ *A travers ce modeste travail, nous tenons à remercier vivement notre promoteur Dr. BOUCHEKHLAL Ahmed et notre Co-promoteur Dr. ABED Ahcen pour l'intéressante documentation qu'ils ont mise à notre disposition, pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et aisances qu'ils nous ont apportées durant notre étude et réalisation de ce projet.*

✚ *Nous exprimons également notre gratitude à tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre premier cycle d'étude jusqu'à la fin de notre cycle universitaire.*

✚ *Sans omettre bien sûr de remercier profondément tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation du présent travail.*

Dédicaces

✚ Au terme de ce travail, nous voudrions adresser nos vifs remerciements à nos chers parents pour leurs sacrifices, aides, soutiens et encouragements durant notre cursus d'étude.

✚ *Nous dédions ce modeste travail :*

✚ *A nos frères et nos sœurs ainsi que tous les membres des familles
ZEKKARI et Neffai.*

✚ *A tous nos amis de la promo.*

ملخص: أجهزة الحماية موجودة، لكن أدائها محدود. لسنوات، تم تطوير متغيرات قائمة على أكسيد الزنك ذات خصائص كهربائية غير خطية بقوة. كانت تطبيقات أكسيد الزنك (ZnO) في تصنيع المتغيرات مهمة تاريخيًا. يتم تجميع مساحيق أكسيد المعادن عن طريق التلييد على شكل كتلة خزفية، وغالبًا ما تكون على شكل أسطوانة أو قرص. تهدف دراساتنا حول هذه المادة إلى تحسين الخصائص الكهربائية والمورفولوجية لهذه المتغيرات مثل معامل اللاخطية، والجهد العتبة V_s ، والتيار التسرب إذا وحجم الحبوب. محدد على منحنيات الجهد الحالي $I(V)$ وصور SEM.

كلمات المفاتيح: المتغيرات; تلييد; مواد السيراميك; الخواص الكهربائية.

Résumé: Les dispositifs de protection existent, mais leurs performances sont limitées. Depuis des années, des varistances à base d'oxyde de zinc à caractéristiques électrique fortement non linéaire ont été mises au point. Les applications de l'oxyde de zinc (ZnO) à la fabrication des varistances ont été historiquement importantes. Les poudres d'oxyde métallique sont assemblées par frittage sous la forme de bloc de céramique, le plus souvent sous forme de cylindre ou de disque. Nos études faites sur ce matériau ont pour but d'améliorer les caractéristiques électriques et morphologiques de ces varistances telles que le coefficient de non linéarité, la tension de seuil V_s , le courant de fuite I_f et la taille des grains. Déterminées sur les courbes-courant tension $I(V)$ et les photos MEB.

Mots clés : Varistance ; frittage, Matériaux céramique ; Propriétés électrique.

Abstract : Protection devices exist, but their performance is limited. For years, zinc oxide-based varistors with strongly non-linear electrical characteristics have been developed. The applications of zinc oxide (ZnO) in the manufacture of varistors have been historically important. Metal oxide powders are assembled by sintering in the form of a ceramic block, most often in the form of a cylinder or a disc. Our studies on this material aim to improve the electrical and morphological characteristics of these varistors such as the coefficient of non-linearity, the threshold voltage V_s , the leakage current I_f and the size of the grains. Determined on the current-voltage $I(V)$ curves and the SEM photos.

Keywords : Varistor ; sinterizado; Ceramic materials ; Electrical properties.

Listes des acronymes et abréviations

DRX : diffraction de rayon X

MEB : la microscopie électronique à Balayage

SEM : scanning électron microscopie

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 GENERALITES SUR LES VARISTANCES	3
1. <i>Introduction</i>	3
1.1 Caractéristiques des varistances	3
1.1.1 Propriétés Electrique.....	3
a. Caractéristiques courant-tension d’une varistance	3
b. Interprétation de la caractéristique électrique de la varistance.....	5
1.1.2 Propriétés physiques	7
1.2 Microstructure de la varistance.....	8
1.3 Mécanisme de la conduction.....	9
1.3.1. Modèle de M.MATSUOKA	10
1.3.2. Modèle de J.D.LEVINE	10
1.3.3. Modèle de L.M. LEVINSON	10
1.3.4. Modèle de G.E. et G. BLATTER	11
1.3.5. Modèle de O. DORLANNE.....	11
1.4 Circuit électrique équivalent	12
1.5 L’effet de Schottky.....	12
1.6 Dégradation des varistances	14
1.6.1 Emballement thermique	14
1.6.2 Perforation et fracture	14
<i>Conclusion</i>	14
CHAPITRE 2 : L’INFLUENCE DES OXYDES ADDITIFS SUR L’EFFETS VARISTANCE.....	15
2. <i>Introduction</i>	15
2.1 Propriétés de l’Oxyde de zinc	15
2.2 L’influence de l’oxyde de bismuth.....	17
2.3 L’influence de l’oxyde Cobalt.....	19
2.4 L’influence de l’oxyde Manganèse	21
2.5 L’influence de l’oxyde Aluminium	22
2.6 L’influence de l’oxyde Sodium.....	24
<i>Conclusion</i>	25
CHAPITRE 3 : ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	26
3. <i>Introduction</i>	26
3.1 Elaboration des varistances.....	26
3.1.1 Procédé de préparation des échantillons.....	26
a. Élaboration par voie physique.....	26
b. Élaboration par voie chimique	26
c. Elaboration par des procédés mécaniques	27

3.1.2	Différentes étapes d'élaboration	27
3.1.3	Dépôt des électrodes	30
3.2	Techniques de caractérisations des varistances.....	30
3.2.1	Principe des mesures de diffraction des rayons X.....	30
a.	Analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX)	33
b.	Identification des phases	33
c.	Détermination des paramètres cristallins	34
d.	Détermination des tailles de grain.....	34
3.2.2	Caractérisation par microscope électronique à balayage	35
a.	Principe de fonctionnement du MEB.....	36
b.	Echantillon	38
3.2.3	Caractérisation courant tension I (V).....	38
	<i>Conclusion</i>	40
	CHAPITRE 4 : LES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	41
4.1	L'échantillon réalisé :	41
4.1.1	Propriétés physiques des oxydes métalliques utilisés :.....	41
4.1.2	Compositions d'échantillon :	41
4.1.3	Conditions d'élaborations :	42
4.1.4	Description des échantillons :	42
4.2	Résultats et interprétations :	42
4.2.1	Analyse par diffraction des rayons X.	42
4.2.2	Observation par microscope électronique à balayage MEB :.....	44
a.	Détermination de la taille des grains a partie des photos MEB.	44
b.	Etude de la microstructure d'échantillon :	45
4.2.3	Mesures électriques :	46
a.	Caractérisation courant tension des varistances :	46
	<i>Conclusion</i> :	48
	CONCLUSION GENERALE	49
	BIBLIOGRAPHIE	50

Liste des figures

Figure 1.1. Représentation symbolique d'une varistance.....	4
Figure 1.2: Caractéristique électrique d'une varistance ZnO.....	5
Figure 1.3 : Caractéristique J(E) typique d'une varistance.....	5
Figure 1.4 : Microstructure de varistance ZnO	9
Figure 1.5: Schéma équivalent de la varistances ZnO	12
Figure 1.6 : Le modèle de la double barrière de Schottky avec et sans polarisation.	13
Figure 2.1. Représentation de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc (O ²⁻ en rouge, Zn ²⁺ en jaune) [52].....	16
Figure 2.2 : Diagramme de phase du système binaire Bi₂O₃ -ZnO [16].....	18
Figure 3.1: Procède de fabrication des varistances	28
Figure 3.2: Four Nabertherm [41].....	29
Figure 3.3: Cycle de frittage [40] [42].....	30
Figure 3.4: Condition de diffraction (loi de Bragg). [45]	31
Figure 3.5: Diffractomètre de type (BRUKER – AXS type D8). [46]	32
Figure 3.6: Diagramme de diffraction de ZnO pur.....	32
Figure 3.7: Largeur à mi-hauteur.....	35
Figure 3.8: Microscope électronique à balayage PHILIPS (XL 30) [48].....	36
Figure 3.9: Schéma de principe du microscope électronique à balayage	37
Figure 3.10: Ensemble des radiations lors de l'interaction électron matière. [49]	38
Figure 3.11 : Montage des mesures courant tension I(V)	39
Figure 3.12: Caractéristique I(V) d'une varistance ZnO	39
Figure 4.1 : L'échantillon réalisé	42
Figure 4.2 : Diffractogramme de ZnO dopé	43
Figure 4.3: L'échantillon pour la température de frittage 1280°C	44
Figure 4.4 : Courbes I (V) d'échantillon réalisé en fonction de la température de frittage.....	47

Liste des tableaux

Tableau 4.1 : principales caractéristiques des oxydes métallique utilisé.....	41
Tableau 4.2 : composition d'échantillon.....	42
Tableau 4.3 : Taille moyenne des grains d'échantillon.....	45
Tableau 4.4 : Paramètres des caractéristiques I (V) des échantillons	47

Introduction générale

La consommation de l'énergie électrique sans cesse croissante, a entraîné l'extension du réseau de transport et le développement des lignes à très haute tension. Pour cela les moyens de protection contre les surtensions sont nécessaires pour assurer une qualité de service suffisante (l'amélioration de la durée de vie et la robustesse des systèmes). Ces dernières provoquent en effet de nombreuses défaillances du matériel électrique et peuvent être dangereuses pour les usages.

La varistance, ou varistor en anglais, est un abrégé de résistance variable. Une varistance est un élément qui protège un réseau électrique ou un circuit électronique contre les surtensions. Alors c'est un composant passif servant dans l'électronique et l'électrotechnique. Sa principale caractéristique est leur conductivité électrique variable, dépendante de la tension appliquée à leurs bornes.

Plusieurs travaux de recherche sont menés pour la mise au point de varistances. Dans le cadre de ce travail, nous proposons une étude et une réalisation d'une varistance à base des matériaux céramiques. Ce mémoire propose de faire le point en 4 chapitres sur le travail réalisé pendant 6 mois qui a finalement abouti à une réalisation d'une varistance à base des matériaux céramiques.

Tous d'abord, le premier chapitre introduit quelques notions théoriques liées aux varistances, leurs caractéristiques fondamentales, électriques, physiques et chimiques, leur structure cristallographique. Les principaux modèles de la conduction dans les varistances y sont aussi présentés dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre se consacre aux modes de préparation des échantillons et les différentes étapes d'élaboration des varistances et aussi à présenter les différentes techniques de caractérisations des échantillons élaborés (la technique de la diffraction des rayons X (DRX) et la technique est la microscopie électronique à balayage (MEB)).

Dans le troisième chapitre, nous présentons les méthodes d'élaboration des varistances à base de ZnO.

Le chapitre 4 sera consacré aux résultats expérimentaux. L'objectif visé ici est d'avoir une varistance miniaturisée avec un coefficient de non-linéarité élevée.

Finalement, la conclusion générale qui synthétise le travail effectué et récapitule les résultats obtenus en ouvrant la voie à différentes perspectives de recherche.

Chapitre 1 Généralités sur les varistances

1. Introduction

Les varistances à base d'oxyde de zinc sont des céramiques polycristallines. Ce sont des pastilles d'oxydes métalliques, composées essentiellement d'oxyde de zinc dopé par d'autres oxydes métalliques comme ceux de bismuth, de manganèse, de cobalt, et d'antimoine. Leur principale propriété est le fort coefficient de non linéarité de leur caractéristique courant-tension. Ce qui a permis de les utiliser pour la protection contre les surtensions électriques.

Dans ce chapitre nous rappelons les généralités des varistances, leurs caractéristiques fondamentales, électriques, physiques et les principaux modèles de la conduction dans les varistances y sont aussi présentés.

1.1 Caractéristiques des varistances

1.1.1 Propriétés Electrique

Les varistances sont utilisées en tant que dispositif de protection contre les surtensions d'origines diverses. Celles-ci peuvent être de forte puissance – telle qu'un coup de foudre ou une perturbation du réseau électrique du fait d'un court-circuit ou de plus faible puissance – telle qu'une décharge électrostatique.

a. Caractéristiques courant-tension d'une varistance

Une varistance est un composant électrique dont la résistance varie à l'inverse de la tension appliquée. La figure I.1 présente le symbole international de la varistance ZnO.

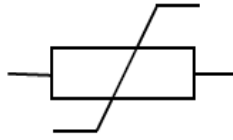


Figure 1.1. Représentation symbolique d'une varistance

La formule de base, couramment utilisée pour décrire l'effet varistance liant la tension au courant qui le traverse est la suivante :

$$I = KV^\alpha(1.1)$$

Où,

K : est un coefficient caractérisant le matériau utilisé. α : est un coefficient caractérisant la non-linéarité et V : est la tension appliquée aux bornes de la varistance. I : est le courant traversant le composant.

La caractéristique $I(v)$ d'une varistance présente trois régions comme le montre la figure (1.3) : La première région a un caractère ohmique ; la résistivité est élevée, elle varie de 10^{10} - $10^{12}\Omega.cm$. Les caractéristiques $I(v)$ de cette région dépendent de la température de mesure et permettent la mesure de la résistivité en fonction de la température. Elles sont reliées par l'équation (1.2)[1.2] :

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\phi_B}{k_B T}\right)(1.2)$$

Où :

ρ est la résistivité , ρ_0 est la résistivité à T_0 ; k_B est la constante de Boltzmann et T la température en° kelvin :

Une deuxième région a une caractéristique non-linéaire ($I = KV^\alpha$) et La troisième région présente un phénomène de saturation. Elle est caractérisée par une faible résistivité de l'ordre de $10 \Omega.cm$.

On peut aussi définir, l'effet varistance par la chute de la résistance (Figure (1.2)). Le composant est donc caractérisé par une courbe $I(v)$ non linéaire (équation 1.1). A

basse tension, le matériau se comporte comme une thermistance. 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 1.2) [3,4].

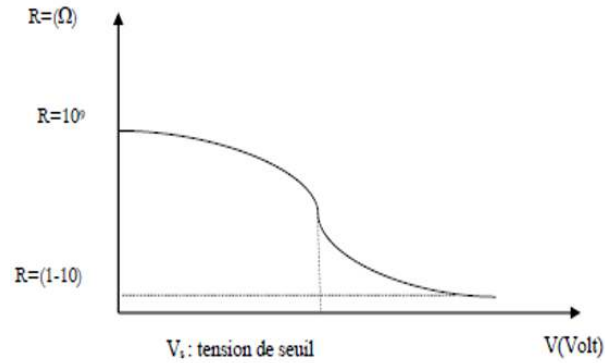


Figure 1.2: Caractéristique électrique d'une varistance ZnO

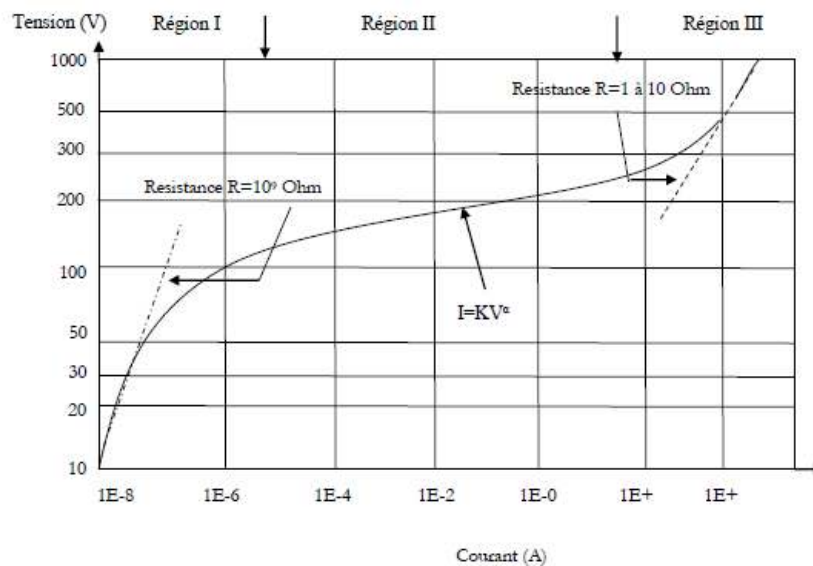


Figure 1.3 : Caractéristique $J(E)$ typique d'une varistance.

b. Interprétation de la caractéristique électrique de la varistance

En fonctionnement nominal, la varistance se trouve dans la zone de pré-avalanche. La conduction est ohmique et est contrôlée par les joints de grains de la céramique. La varistance est fortement résistive (résistivité supérieure à $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) : elle ne laisse passer qu'un faible courant, appelé « courant de fuite ». Lors d'une surtension, la tension à ses bornes augmente et la varistance se trouve dans la zone non-linéaire. Le

courant traversant la varistance augmente fortement pour une faible augmentation de tension à ses bornes : la tension aux bornes du circuit à protéger évolue peu et l'essentiel du courant est canalisé par la varistance. La conduction dans la zone de saturation est de nouveau ohmique et est contrôlée par les grains de la céramique, fortement conducteurs. L'utilisation de cette zone n'est pas recherchée, car elle voit de nouveau la tension aux bornes du système – et donc le courant à travers du circuit à protéger – s'accroître, ce qui est contraire à l'effet recherché. Lorsque la tension revient à sa valeur nominale, la varistance se trouve de nouveau dans la zone de pré-avalanche, avec un faible courant de fuite.

Plusieurs paramètres sont utilisés pour décrire l'allure de cette courbe et donc les caractéristiques électriques du matériau :

- ***Le champ de seuil E_S***

Ce paramètre marque la valeur du champ électrique pour laquelle on considère que la transition a lieu entre la zone isolante et la zone non-linéaire. Il est généralement déterminé pour une certaine valeur de densité de courant électrique, 1 mA/cm^2 [13, 1] Dans le cadre de la protection d'un circuit électrique, on s'intéresse plus à la tension de seuil U_S : celle-ci dépend du champ de seuil E_S et de l'épaisseur e de la céramique traversée par le courant.

$$U_S = E_S \cdot e \quad (1.3)$$

Cette tension est généralement choisie quelques dizaines de pourcents au-dessus de la tension nominale du circuit à protéger et peut donc varier de quelques millivolts à plusieurs dizaines de kilovolts. Le champ de seuil est donc le principal paramètre de la varistance.

- ***Le coefficient de non-linéarité α***

Le coefficient de non-linéarité α est le second paramètre d'intérêt, ce paramètre est mesuré dans la zone de fort courant, entre 0.1 et 1 mA/cm^2 . L'origine microstructurale de ce paramètre est mal connue et toujours discutée. La valeur de

coefficient de non linéarité α est déterminé dans la gamme de courant : $I_1=1\text{mA/cm}^2$ et $I_2=10\text{mA/cm}^2$ par la relation :

$$\alpha = \frac{\log\left(\frac{I_2}{I_1}\right)}{\text{Log}\left(\frac{E_2}{E_1}\right)} \quad (1.4)$$

- **Le courant de fuite J_F**

C'est un critère de choix de la varistance, il est défini comme étant le courant traversant la varistance dans les conditions normales d'utilisation. Il se mesure pour une valeur de tension de seuil $0.8U_s$ (lorsqu'elle est soumise à la tension assignée). Ce courant est associé à la perte d'énergie du système "varistance-appareil à protéger" et doit par conséquent porter la valeur la plus faible possible de l'ordre $\approx 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

1.1.2 Propriétés physiques

Les varistances à l'oxyde de zinc sont principalement constituées d'oxyde de zinc (environ 90% en poids) et de petites quantités d'autres oxydes métalliques (additifs) tels que l'oxyde de bismuth, de cobalt, d'antimoine et de manganèse.

Les varistances à oxyde de métal sont fabriquées avec une technologie de procédé céramique traditionnelle et la qualité dans toutes les étapes de fabrication est une condition préalable aux propriétés physiques résultantes des varistances. Les processus les plus critiques sont la préparation de la poudre et le frittage.

- Des matières premières de la plus haute qualité sont utilisées afin d'obtenir un faible courant de fuite à travers la varistance pendant la tension de fonctionnement appliquée en continu.
- Les différents oxydes métalliques sont soigneusement mélangés en plusieurs étapes dans un processus hautement automatisé. Seule une poudre parfaitement homogène garantit une répartition uniforme du courant dans toute la varistance. Le partage uniforme du courant dans les varistances est l'une des principales raisons de leur excellente capacité énergétique.

Pendant le traitement thermique, les disques pressés se transforment en corps céramiques solides. A la température de frittage élevée, l'oxyde de bismuth fond pour

former une phase liquide dans laquelle les autres oxydes métalliques se dissolvent. Dans ce processus, les particules de poudre sont unies par diffusion et se transforment par la suite en gros grains.

1.2 Microstructure de la varistance

Pendant le processus de frittage, la poudre d'oxyde métallique se transforme en un corps céramique dense avec des propriétés de varistance.

L'image (figure 1.4) montre un exemple réel de la microstructure d'une surface de fracture d'une varistance à l'oxyde de zinc observée au microscope électronique à balayage à un grossissement de 2400 fois. Les surfaces de la fracture inter cristalline suivent les limites des grains de ZnO. La granulométrie du ZnO est d'environ 10 μm . Les zones claires entre les grains de ZnO sont une couche intergranulaire riche en bismuth, qui s'accumule en des points triples entre les grains et forme un réseau continu. Les petites particules sont une phase spinelle ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) d'un diamètre de 1 à 4 μm .

La majeure partie du grain de ZnO est un semi-conducteur de type n avec une bonne conductivité électrique ($\delta \leq 0,1 \Omega\text{cm}$). Les frontières, en revanche, forment des couches très isolantes à basse tension ($\delta = 10^{12} \Omega\text{cm}$). L'épaisseur des couches limites est d'environ 0,2 μm . Ainsi, dans la zone de préclaquage, la tension de fonctionnement appliquée est répartie sur les couches intergranulaires uniquement. Si la tension dépasse la tension de claquage des couches, la résistance des couches intergranulaires diminue brusquement. La tension au claquage des couches (définie à $I = 10^{-6} \text{ A / mm}^2$) est d'environ 3 V / couche, indépendamment de la composition du matériau. La tension aux bornes du grain étant d'environ 3 V au claquage, la tension de claquage de la varistance est directement proportionnelle au nombre de grains entre les électrodes de la varistance. Pour cette raison, la tension de claquage V_B d'une varistance peut être contrôlée en contrôlant la croissance des grains pendant le frittage. Pour un temps de frittage donné, une température plus élevée fait croître les grains plus rapidement, ce qui signifie qu'il y aura moins de grains conduisant à un V_B plus faible.

Certains des autres additifs affectent la croissance des grains, en particulier ceux qui précipitent sous forme de fines particules de type spinelle ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$). Ces

particules inhibent la croissance des grains et favorisent une distribution uniforme de la taille des grains de ZnO.

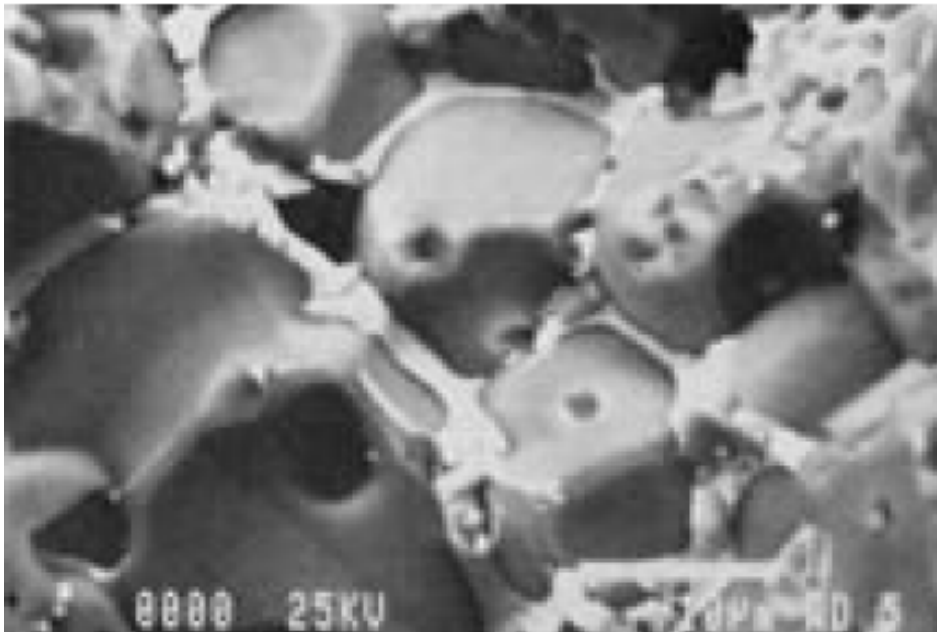


Figure 1.4 : Microstructure de varistance ZnO

1.3 Mécanisme de la conduction

Il est très difficile de comprendre et d'établir la loi qui régit la délivrance d'une substance telle que la varistance ZnO en raison du grand nombre de composants qui jouent un rôle ainsi que des nombreuses étapes qui entrent dans la fabrication de ce matériau. Les variantes à base d'oxyde de zinc peuvent être utilisées directement encourageant alternatif car ce sont des corps polycristallins aux propriétés $I(V)$ non linéaires et symétriques, et donc. Il est obtenu par frittage d'une céramique constituée principalement d'oxyde de zinc, avec de petits additifs (de 1 à 10% en masse) d'autres oxydes tels que Co_3O_4 , MnO_2 , Sb_2O_3 et Bi_2O_3 . La composition chimique et diverses normes de traitement thermique affectent de manière décisive les propriétés électriques du matériau. Cependant, depuis son émergence, de nombreuses tentatives ont été faites afin de définir une morphologie simple pour expliquer l'augmentation brutale du courant lorsque la tension appliquée dépasse un seuil.

1.3.1. Modèle de M.MATSUOKA

Cet auteur a proposé pour expliquer le comportement non linéaire, un mécanisme gouverné par le courant limité par les charges d'espace et faisant intervenir les pièges profonds situés dans le joint. Pour une tension faible, une partie des électrons injectés est neutralisée en comblant ces pièges qui ne servent pas à la conduction.

Lorsque la tension devient suffisamment grande, tous les électrons contribuent à la conduction, entraînant l'accroissement du courant. Quoique ce modèle rende bien compte de la forme générale de la caractéristique $I(V)$, il ne résiste pas aux critiques telles que l'épaisseur du joint adopté ($1\mu\text{m}$) qui dépasse très largement sa valeur établie à partir de l'observation. En outre la tension de seuil est indépendante de la composition chimique du joint. Or la densité des pièges profonds est liée à cette dernière. Enfin la constante diélectrique est de 170 dans ce modèle alors qu'elle est en réalité de l'ordre de 10.

1.3.2. Modèle de J.D.LEVINE

L'auteur propose que les électrons libres de part et d'autre d'un joint de grains migrent vers ce dernier où ils seront captés par les pièges profonds. Il en découle l'apparition de zones de désertion et par conséquent un relèvement des bandes énergétiques qualifié de double barrière inversée. D.LEVINE détermine dans un premier temps la variation de la hauteur de la barrière ϕ avec le potentiel appliqué V , puis étudie le mécanisme de conduction dû à cette variation. Il exprime une relation $\phi = f(V)$ en tenant compte de l'équilibre électrostatique entre les charges positives et négatives du grain, piégées au joint, il néglige cependant les charges situées dans l'autre grain adjacent. Il porte enfin, la variation de ϕ avec V dans l'équation relative à l'effet thermoélectronique. Malheureusement, les valeurs théoriques de α issues de ce modèle sont trop faibles devant celles obtenues par la mesure.

1.3.3. Modèle de L.M. LEVINSON

A partir d'un diagramme de bandes représenté par une double barrière inversée, les auteurs utilisent les lois de conservation des charges et du courant (à travers un ensemble grain-joint de grains, joint de grains-grain). Ils proposent [6.7] que pour une

tension inférieure à la tension de seuil, c'est l'effet thermoélectronique qui est responsable de la conduction. Au-delà de V_s la croissance du courant est expliquée par un effet tunnel. Ils supposent dans cette zone une création de trous par ionisation (effet d'avalanche) et qu'il y a neutralisation des électrons à l'interface.

1.3.4. Modèle de G.E. et G. BLATTER

Les autres proposent que des trous soient créés par avalanche (chocs ionisants) sous l'effet du champ électrique, dans les régions désertées. La non-linéarité est due selon eux à la recombinaison de ces trous avec les électrons de l'interface. La modification des densités de charge de l'interface se traduit par l'effondrement de la barrière.

1.3.5. Modèle de O. DORLANNE

Le point de départ de ce modèle est la recherche de l'expression de $\phi(V)$ pour ensuite l'intégrer aux différents mécanismes de conduction. Le but étant de désigner le modèle qui corrobore le mieux les résultats expérimentaux.

Pour ce faire, l'auteur considère une micro-varistance (deux grains séparés par un joint de grains), adopte le diagramme de bandes qualifié de double barrière inversée. Il établit la relation qui lie ϕ à V . la procédure suivie consiste à résoudre l'équation de Poisson en évaluant d'une part, les quantités de charges d'espaces positives dans les grains de gauche $Q_{e.g}$ et de droite $Q_{e.d}$ et d'autre part, la quantité de charges négatives de surface Q_s au joint de grains.

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 $I(V)$.

1.4 Circuit électrique équivalent

La varistance peut être représentée par le circuit équivalent illustré à la Figure(1.5). Ici, C_j et R_j en parallèle sont la capacité et la résistance de la couche intergranulaire, respectivement qui simule le joint de grain et représentent son comportement, et R_g est la résistance des grains de ZnO [8].

En fonctionnement nominal, la conduction est ohmique et contrôlée par la résistance des joints de grains de la céramique. Alors que, pour les forts courants la conduction est contrôlée par la résistance des grains de la varistance, fortement conducteurs. Lors d'une surtension, il y a la résistance non linéaire.

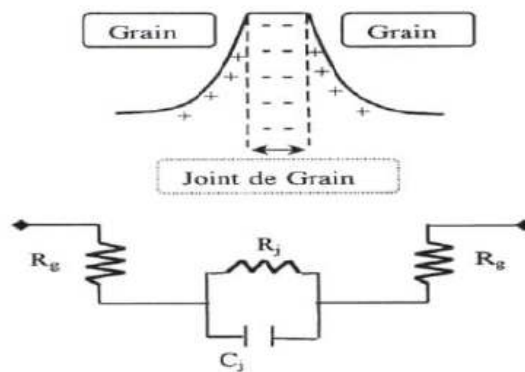


Figure 1.5: Schéma équivalent de la varistance ZnO

1.5 L'effet de Schottky

L'effet Schottky, appelé également effet thermoélectronique, est le mécanisme le plus couramment utilisé dans la littérature pour expliquer l'effondrement des barrières de potentiel formées aux joints de grains. L'hypothèse de départ, dans le cas des varistances à base de ZnO, consiste à postuler l'existence de niveaux électroniques de surface qui sont accepteur aux joints de grains. Ceci entraîne la diffusion des électrons situés de part et d'autre du joint de grain. Ces électrons vont piéger et créer deux

régions chargées positivement (zone de charge d'espace). Cette alternance de zones forme des barrières de potentiel électrostatique appelle double barrière de Schottky figure 1.6 (A). Elles se traduisent par une courbure des bandes de valence et de conduction au niveau du joint de grain dans la représentation du diagramme d'énergie. La polarisation des doubles barrières de Schottky modifie leur profil énergétique, la ZCE s'élargit du côté du grain polarise positivement et se rétrécit du côté du grain polarisé négativement.

Ce qui implique une diminution de la barrière de potentiel, et les électrons peuvent acquérir une énergie suffisante pour franchir la barrière. Ce modèle d'émission thermoélectronique explique bien la conduction dans la partie ohmique de la caractéristique $I(V)$ figure 1.6 (B) Pour expliquer la partie non linéaire une théorie améliorée a été proposée, elle est basée sur la génération de paires électron-trou par la collision d'électrons fortement accélérés et possédant une énergie cinétique importante. La création de ces porteurs de charge additionnels amplifie la non-linéarité [9]. La conduction dans la région de saturation de la courbe $I-V$ n'est plus limitée par les joints de grains, mais par les grains eux-mêmes.

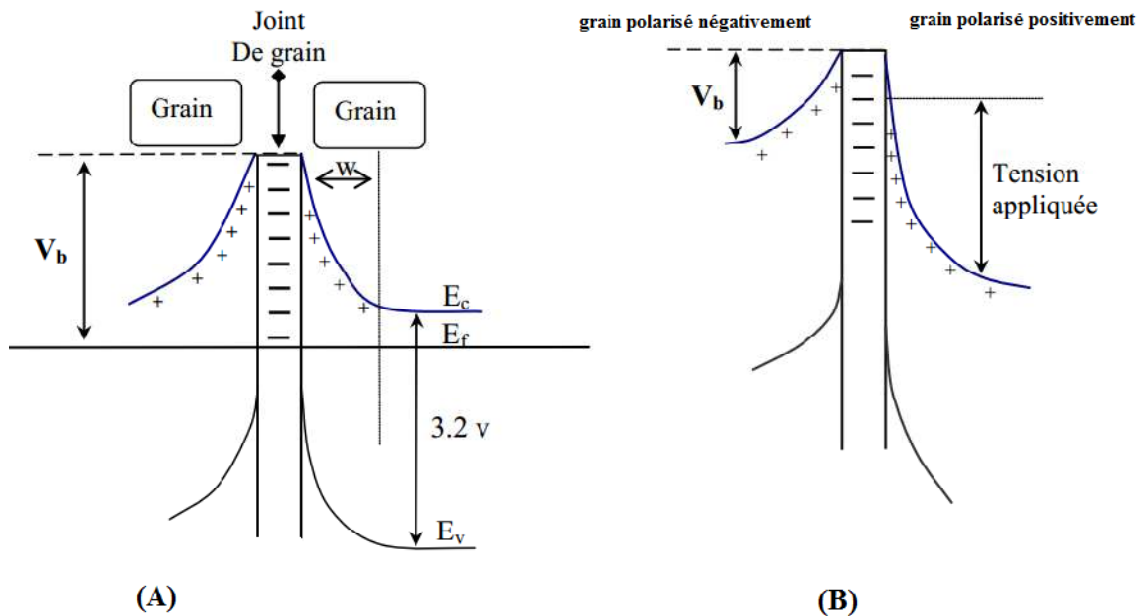


Figure 1.6 : Le modèle de la double barrière de Schottky avec et sans polarisation.

1.6 Dégradation des varistances

La dégradation des varistances à base d'oxyde de zinc se traduit par un changement remarquable de leurs caractéristiques électriques. Cette dégradation ou vieillissement du matériau conduisant à un emballement thermique par une augmentation excessive du courant de fuite. Les défauts de fabrication ou l'action de contraintes électriques, mécaniques ou atmosphériques, sont les principaux phénomènes favorisant la dégradation ou dans des cas la destruction des varistances. Les phénomènes pouvant amener à la destruction de la varistance sont :

1.6.1 Emballement thermique

Sous l'effet des contraintes créées par un champ électrique extérieur ou par des impulsions de courant de grandes intensités, le courant de fuite dans la région ohmique devient trop élevé. La varistance ne pourra plus dissiper la chaleur générée et l'emballement thermique se produira. Cet emballement provient du fait que l'augmentation de J provoque une augmentation de T et vice versa.

1.6.2 Perforation et fracture

Lors de l'application d'un courant de très grande amplitude sur la zone non linéaire de la caractéristique $I(V)$ le courant tend à se concentrer sur des chemins préférentiels ayant une faible impédance, entraînant par conséquent l'échauffement non uniforme de la varistance. Cet échauffement non uniforme, se traduisant par de petits trous qui peuvent s'étendre le long de l'épaisseur du composant.

Si ces contraintes thermiques sont assez intenses, elles peuvent provoquer la fracture de varistance. Le premier responsable de ces phénomènes est la non-uniformité du matériau due à la composition et la technique d'élaboration du composant.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons mentionné généralités sur les varistances à base de l'oxyde zinc, ainsi que leurs propriétés électriques et physiques. Nous avons également donné les principaux modèles de conduction des varistances, et finalement on a abordé les phénomènes qui pourraient conduire à la dégradation de la varistance.

Chapitre 2 :L'influence des oxydes additifs sur l'effets varistance

2. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter en première partie L'influence des oxydes additifs sur l'effets varistance. En deuxième partie nous allons présenter les différentes techniques de caractérisations des échantillons élaborés, tels que : la diffraction des rayons X (DRX), (on utilise aussi souvent l'abréviation en anglais XRD pour X-ray Diffraction) est une technique de caractérisation basée sur la diffraction des rayon X par la matière. La deuxième technique est la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la microstructure. Enfin la mesure électrique ou bien 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 .

Garino et Rodriguez ainsi que Guy [12] indiquent que les varistances actuelles sont principalement constituées d'oxyde de zinc, contenant divers ajouts en proportions variables : bismuth, antimoine, praséodyme, cobalt, manganèse, cuivre, chrome, vanadium, aluminium, sodium. Les formulations de varistance les plus répandues contiennent des oxydes de bismuth et d'antimoine.

2.1 Propriétés de l'Oxyde de zinc

L'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 [1, 3]. 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 (cf. figure 2.1) 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 (Co, Mn, etc.).

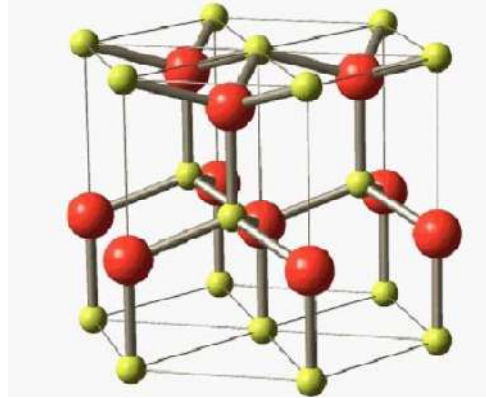


Figure 2.1. Représentation de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc (O²⁻ en rouge, Zn²⁺ en jaune) [52]

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.* [31]) du fait d'une surstoéchiométrie en zinc : des atomes de zinc métallique sont situés en position interstitielle ou sur les défauts du réseau (*e.g.* lacune d'oxygène)

[38]. La présence de défauts minoritaires accepteurs (lacunes de zinc) a également été mise en évidence. Ebrahimizadehet *al.* [20] 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[10] 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. [11] qui indique l'existence d'hydrogène dans le l'oxyde de zinc pur après synthèse par coprécipitation 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^+ , signe de l'augmentation du nombre de porteur de charges dans le matériau.

2.2 L'influence de l'oxyde de bismuth

Garino et Rodriguez [12] suggèrent que le rôle principal de l'oxyde de bismuth est d'enrichir les joints de grains en oxygène : Bi_2O_3 contribuerait ainsi à la formation des barrières de potentiel. Il présente plusieurs phases cristallines [13, 14, 15], ainsi que des phases métastables, parmi lesquelles :

- La phase α , monoclinique, est stable jusqu'à $720 \text{ }^\circ\text{C}$.
- La phase δ , cubique, est stable entre $720 \text{ }^\circ\text{C}$ et fond à $825 \text{ }^\circ\text{C}$.
- La phase β , quadratique et métastable, est issue du refroidissement de la phase δ ou de la trempe à partir de l'état liquide. L'existence de phases β sous-oxygénées a également été reportée.
- La phase γ , cubique centrée et métastable, est formée par trempe de la phase δ .

Cet oxyde diminue également la température de frittage de l'oxyde de zinc du fait de la formation d'un composé défini, constituant avec l'oxyde de zinc un mélange eutectique qui fond à basse température ($738 \text{ }^\circ\text{C}$, cf. Figure 2.2 diagramme de phases proposé par Guha et al. [16]).

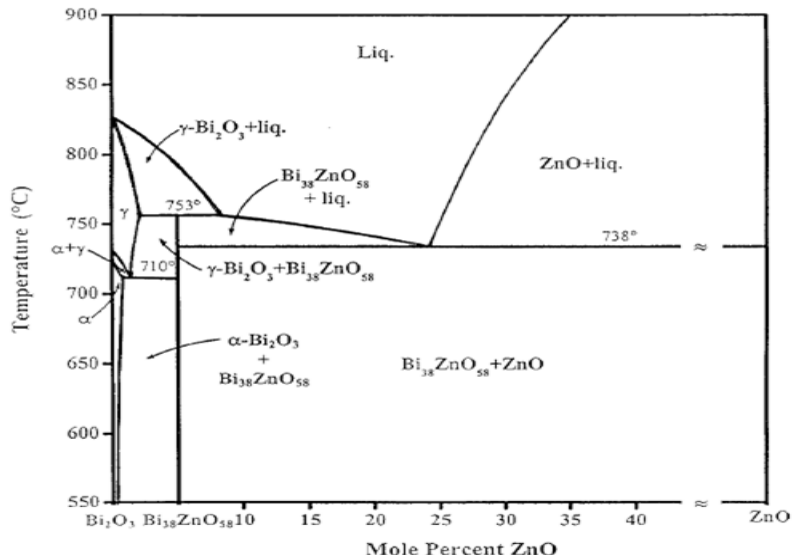


Figure 2.2 : Diagramme de phase du système binaire Bi_2O_3 -ZnO [16]

(α : solution solide monoclinique basse température, γ : solution solide cubique centrée haute température)

Cet ajout provoque donc l'apparition de mécanismes de frittage en phase liquide, qui modifient fortement le comportement au frittage de l'oxyde de zinc. La composition de cette phase a été longtemps discutée [17, 18], mais celle actuellement acceptée est $ZnBi_38O_{58}$. Ce composé ne présenterait pas de solubilité dans ZnO ni dans Bi_2O_3 . Selon Garino et Rodriguez [19], la phase cubique $ZnBi_38O_{58}$ aurait souvent été confondue avec la phase cubique γ - Bi_2O_3 , du fait de la similarité des structures cristallines de ces deux composés. La différence entre les deux phases peut être effectuée en comparant les paramètres de maille : 10,26 Å pour γ - Bi_2O_3 et 10,20 Å pour le composé mixte $ZnBi_38O_{58}$.

Tanaka *et al.* [20] ont mesuré la répartition du bismuth par spectroscopie d'électrons Auger : celui-ci est essentiellement présent au joint de grains et ne pénètre pas dans l'oxyde de zinc après un traitement thermique de frittage de 2 h à 1200 °C sous air.

L'influence de la teneur en Bi_2O_3 est étudiée par Garino et Rodriguez [19] avec des concentrations allant de 0,25 à 0,56 %mol. Dans cette étude, la teneur en dopants Mn et Co est fixée à 0,25 %mol et 300 ppm de sodium sont ajoutées ; les propriétés de ces céramiques sont évaluées après de 2 h frittage entre 675 et 825 °C. Les teneurs inférieures à 0,3 %mol de Bi_2O_3 limitent le frittage de l'oxyde de zinc et rendent le matériau plus sensible à la variation d'autres paramètres (température et durée de

frittage, mode de mélange, taux d'impureté, etc.). Inversement, l'augmentation de la teneur en Bi_2O_3 améliore la densification pour toutes les températures de frittage, sans influencer la taille de grain et provoque également la diminution de la température de début de retrait. L'amélioration de la densité (de 70 à 95 % de DTh) et la limitation de la croissance granulaire à un diamètre submicronique (environ 800 nm) ont également été rapportés par Dosh et Kimball [50] pour des teneurs d'oxyde de bismuth comprises entre 0,16 et 0,56 %mol. L'augmentation du taux d'oxyde de bismuth jusqu'à 0,56 %mol se traduisant par une augmentation de la robustesse du procédé (propriétés moins sensibles aux aléas de l'élaboration), cette teneur sera retenue par la suite.

Dans l'étude de Garino et Rodriguez [3], la poudre d'un échantillon contenant 0,56 %mol d'oxyde de bismuth est analysé par DRX *in situ* au cours d'un traitement thermique jusqu'à 825 °C. Elle présente initialement deux phases : une « bismuthite » $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ quadratique et l'oxyde de zinc ZnO. À 400 °C, la bismuthite se décompose en $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, puis cet oxyde réagit avec l'oxyde de zinc vers 700 °C pour former le composé mixte ZnBi_3O_8 , qui reste présent même après refroidissement. Vers 800 °C, le signal attribué au composé mixte diminue fortement, peut-être du fait de sa liquéfaction. Son amorphisation peut être envisagée, Luo et al. Ayant mis en évidence l'existence de phases amorphes à certains joints de grains [61].

Par ailleurs pour cette même composition, Garino et Rodriguez [12] notent que la densification de la céramique débute autour de 700 °C. Cette gamme de température correspondant à l'apparition du composé mixte, ils en concluent que la formation de cette phase est probablement l'une des conditions requises pour provoquer la densification.

2.3 L'influence de l'oxyde Cobalt

Peiteado [19] a étudié la diffusion du cobalt dans l'oxyde de zinc à l'aide de couples de diffusion, constitués de deux compacts de poudre de ZnO et de CoO mis en contact. Ces couples sont traités thermiquement entre 600 et 1000 °C pendant 12 h et la profondeur de diffusion de chaque élément est analysée par EDS.

La diffusion du cobalt dans l'oxyde de zinc se produit à des températures comprises entre 700 et 900 °C. Dans cette gamme de température, l'oxyde de cobalt se trouve en phase spinelle Co_3O_4 , dont les ions Co^{2+} diffusent facilement dans l'oxyde de zinc ; selon les auteurs, les ions Co^{3+} ne diffusent pas car ils ne sont pas stables dans la coordination tétraédrique imposée par l'oxyde de zinc. En dessous de 700 °C et au-dessus de 900 °C, le cobalt se trouve sous forme de monoxyde de cobalt CoO , dont la stabilité empêche la migration des ions Co^{2+} dans l'oxyde de zinc. La diffusion de Zn dans l'oxyde de cobalt est quant à elle uniquement gouvernée par la température et est activée à partir de 800 °C.

Peiteado [19] a étudié la possibilité de stabiliser la solution solide par un procédé d'élaboration par coprécipitation d'oxyde de zinc contenant 1 %mol d'oxyde de cobalt. La poudre ainsi obtenue est calcinée à 400 °C. La répartition du cobalt dans l'oxyde de zinc est mesurée par EDS et microscopie électronique. Avant frittage, elle comporte deux tailles de grain et est composée d'une seule phase cristalline, constituée d'une solution solide de 1 %mol de CoO dans l'oxyde de zinc. Des teneurs en oxyde de cobalt jusqu'à 20 %mol ont été étudiées mais leurs résultats ne sont pas présentés dans l'étude. L'auteur conclue toutefois qu'une seule phase, constituée d'une solution solide, est formée pour toutes les compositions étudiées.

Aucune modification de composition n'est notée après un frittage de 2 heures à 1100 °C et l'oxyde de cobalt ne semble pas ségréger aux joints de grains. Ceci indique que la précipitation de Co et Zn permet d'obtenir une solution solide stable du cobalt dans l'oxyde de zinc sans précipitation de monoxyde de cobalt, même en dehors de la gamme 700 – 900 °C.

Par ailleurs, Tanaka *et al.* [60] ont mesuré la répartition du cobalt dans l'oxyde de zinc⁹ par spectroscopie d'électrons Auger. Ce dopant n'a pas pu être détecté et cette absence de signal est attribuée à la formation d'une solution solide très homogène du cobalt dans l'oxyde de zinc, ce qui est cohérent avec les observations de Peiteado [19].

2.4 L'influence de l'oxyde Manganèse

De même que pour le cobalt, Peiteado [21] a étudié la diffusion du manganèse dans l'oxyde de zinc à l'aide de couples de diffusion, constitués de deux compacts de poudre de ZnO et de MnO₂ mis en contact. Ces couples sont traités thermiquement entre 600 et 1000 °C pendant 12 h et la profondeur de diffusion de chaque élément est analysée par EDS.

En dessous de 700 °C, aucune diffusion significative n'est observée entre les deux matériaux. À partir de 700 °C, le MnO₂ est réduit en Mn₂O₃, ce qui active l'inter-diffusion des deux composés. Toutefois, aucune solution solide stable ne se forme : une phase de type spinelle de composition variable – Zn_xMn_{3-x}O₄ – est formée. Cette phase constitue une barrière de diffusion pour les ions Zn²⁺ comme pour les ions Mn³⁺, ce qui arrête le processus de diffusion.

Peiteado [21] a ensuite étudié la possibilité de former une solution solide par le procédé d'élaboration par coprécipitation mentionné au paragraphe précédent. Une poudre d'oxyde de zinc contenant entre 1 et 20 %mol d'oxyde de manganèse est élaboré et calciné à 400 °C. La répartition du manganèse dans l'oxyde de zinc est mesurée par EDS et microscopie électronique. Avant frittage, elles comportent deux tailles de grains. Les gros grains d'environ 600 nm sont composés d'oxyde de zinc. Les petits grains d'environ 100 nm sont composées de la phase de type spinelle, contenant une proportion de zinc et de manganèse variable. Cette phase Zn_xMn_{3-x}O₄ est celle observée lors des expériences d'inter-diffusion de MnO₂ et de ZnO et sa composition exacte dépend de la composition initiale du mélange et du traitement thermique effectué.

À l'issue de 2 à 12 h d'un traitement thermique entre 400 et 1300 °C, aucune modification de composition n'est observée : seule la taille de grain évolue. Ainsi, selon Peiteado, l'obtention d'une solution solide du manganèse dans l'oxyde de zinc est très complexe, car une structure de type spinelle se forme préférentiellement entre les oxydes de zinc et de manganèse. Il estime qu'une solution solide pourrait être formée si l'état d'oxydation Mn²⁺ pouvait être obtenu.

Tanaka *et al.* [20] ont mesuré la répartition du manganèse dans l'oxyde de zinc¹⁰ par spectroscopie d'électrons Auger. Selon cette étude, ce dopant se concentre essentiellement aux joints de grains et pénètre dans l'oxyde de zinc sur environ 30 nm de profondeur.

De plus, Han *et al.* [22] indiquent que pour des teneurs en manganèse inférieures à 0,6 %mol dans l'oxyde de zinc¹¹, aucune phase secondaire ne se forme après un traitement thermique de 2 h à 1200 °C.

L'élaboration d'une solution solide de manganèse dans l'oxyde semble donc difficile, mais pas impossible, à obtenir : des différences entre les études présentées ici sont notables. Ainsi le co-dopage en cobalt et en manganèse (0,5 %mol chacun) de l'étude de Tanaka *et al.* Pourrait être à l'origine de la bonne solubilité du manganèse ; par ailleurs, les faibles teneurs en manganèse employées par Tanaka *et al.* et Han *et al.* Pourraient modifier les équilibres dans le matériau et favoriser l'obtention d'une solution solide.

2.5 L'influence de l'oxyde Aluminium

D'après Bernik et Daneu [23], l'ajout de 100 à 5000 ppm d'ions Al³⁺, sous forme de nitrate, à une céramique à base de ZnO¹² limite fortement la croissance granulaire et diminue simultanément la barrière de potentiel des joints de grains. Ces deux effets sont antagonistes mais résultent globalement en l'augmentation du champ de seuil pour des concentrations en ions Al³⁺ inférieures à 700 ppm et à une relative stagnation au-delà.

Dans le cadre de l'élaboration de varistances à fort champ de seuil¹³, Kimbal et Doughty [24] préconisent l'ajout d'au moins 100 ppm d'ions Al³⁺, ayant pour effet de diminuer la taille de grain de 3 µm à 500 nm. Cette diminution de taille de grain – également observée par Rahaman *et al.* [25] – provoque l'augmentation du champ de seuil : pour la composition sans aluminium, celui-ci est inférieur à 1,5 kV/mm, il augmente jusqu'à environ 4,5 kV/mm en présence de 150 ppm d'ions Al³⁺. Pour la même composition, Gardner *et al.* [64] indiquent qu'une teneur comprise entre 125 et

200 ppm d'ions Al^{3+} est requise pour obtenir des champs de seuil supérieurs à 3 kV/mm.

L'effet de l'aluminium sur le coefficient de non-linéarité est également mis en évidence : celui-ci s'accroît de 15 à 35 pour un ajout d'au moins 50 ppm d'ions Al^{3+} selon Kimbal et Doughty [23] ; cette gamme de valeurs correspond aux coefficients de non-linéarité (20 à 35) mesurées par Gardner *et al.* entre 1 et 10 A/cm² pour des teneurs en ions Al^{3+} de 125 à 200 ppm [26]. Bernik et Daneu [23] observent également un accroissement de la non-linéarité jusqu'à une concentration de 250 ppm

($\alpha > 45$) et une diminution au-delà. Une amélioration de la densification est également mentionnée par Gardner et Lockwood [27], ainsi que par Rahaman *et al.* [25].

Par ailleurs, Carlson et Gupta [28, 29] précisent que l'ajout de 0,02 à 1 % en masse d'alumine à une composition ternaire de varistances ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃

14 permet également de retarder l'apparition de la zone de saturation : ce dopant permet ainsi d'étendre la zone de non-linéarité et donc d'assurer une protection électrique pour des densités de courant plus importantes. Zhou *et al.* [30] proposent une explication à l'augmentation du coefficient de non-linéarité en présence d'aluminium. Ils notent qu'un ajout d'aluminium à l'oxyde de zinc pur, dosé à 363 ppm, augmente sa conductivité d'un facteur supérieur à 20 du fait de l'apparition de niveaux donneurs superficiels, proches de la bande de conduction dans la bande interdite. Ceux-ci augmentent ainsi la densité de porteurs de charge lors de l'avalanche électronique ayant lieu au début de la zone nonlinéaire : ils fournissent des électrons supplémentaires dans la bande de conduction qui augmentent la conductivité et donc la non-linéarité de la conduction.

Ces quelques exemples montrent que, dans de nombreuses compositions, l'ajout d'une faible quantité d'aluminium permet d'améliorer les caractéristiques des varistances obtenues. On observe :

- Une diminution de la taille de grain qui entraîne une augmentation du champ de seuil.

- Une augmentation du coefficient de non-linéarité et extension de la zone non-linéaire vers les forts courants.
- Une augmentation de la densité.

2.6 L'influence de l'oxyde Sodium

Gardner *et al.* [26] préconisent l'ajout de sodium dans les compositions de varistances à fort champ de seuil frittées à basse température¹⁶ pour son effet sur la stabilité électrique des varistances. Après un essai de dégradation isotherme de 5 minutes à une densité de courant de 2 à 2,5 A/cm², les varistances contenant une concentration supérieure à 130 ppm d'ions Na⁺ ne subissent aucune diminution du champ de seuil. La dégradation sous l'effet du champ électrique est expliquée par la migration des ions Zn²⁺ interstitiels via les sites interstitiels vides. Peu d'éléments sur la cristallographie du sodium dans l'oxyde de zinc sont disponibles, toutefois Gupta *et al.* [38, 67] expliquant l'effet du sodium sur cette dégradation par deux phénomènes :

- le remplacement des ions Zn²⁺ interstitiels par les ions Na⁺, qui entraîne la réduction de la concentration en ions Zn²⁺ interstitiels ;
- l'insertion des ions Na⁺ dans les sites interstitiels vides, provoquant le blocage de la migration des ions Zn²⁺ restants.

Toutes les compositions ultérieurement étudiées par Lockwood [51] contiennent 300 ppm de sodium afin d'améliorer la tenue sous champ électrique des varistances.

Peiteado *et al.* [16] ont étudié les effets d'ajouts, sous forme de bicarbonate, de 100 à 10 000 ppm d'ions Na⁺ dans une composition ternaire de varistance ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃, frittée à haute température¹⁷. Ils notent essentiellement des effets néfastes : une diminution de la densification est notée dès 1 000 ppm et un fort accroissement de la taille de grain est observé pour un ajout de 10 000 ppm d'ions Na⁺. Ces modifications structurales sont attribuées à une modification du comportement de la phase riche en bismuth (probablement ZnBi₃₈O₅₈), liée à l'incorporation du sodium, également rapportée par Hammeter et Voigt [68]. Par ailleurs, une diminution du champ de seuil et du coefficient de non-linéarité – ainsi qu'un accroissement du courant de fuite – sont rapportés dès 100 ppm d'ions sodium ajoutés.

L'ajout d'une faible quantité de sodium à la composition des varistances a été peu étudié et semble avoir des effets antagonistes : d'une part, cet ajout améliore la tenue sous fort champ électrique, mais d'autre part, une teneur trop importante a des effets négatifs sur les caractéristiques structurales et les propriétés électriques. Il est par ailleurs, généralement connu pour être un fondant dans les céramiques et pourrait donc permettre d'abaisser la température de frittage du matériau.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons parlé sur les différentes propriétés de l'oxyde de zinc comme matériaux de base dans la fabrication des varistances, ainsi que les différentes oxydes aditifs. Cette étude nous donner une idée sur le choix des oxydes.

Chapitre 3 : Elaboration et techniques de caractérisation

3. INTRODUCTION

Les résultats présentés dans ce chapitre portent sur l'échantillon réalisé élaborés par la méthode mécanique définis au chapitre précédent.

Les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes. La caractérisation $I(V)$, pour la détermination des propriétés électriques tel que le coefficient de non linéarité α , la tension de seuil, le courant de fuite I_f .

Enfin, le microscope électronique à balayage (MEB) pour la morphologie des échantillons

3.1 Elaboration des varistances

3.1.1 Procédé de préparation des échantillons

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

a. Elaboration 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. [38]

b. Elaboration par voie chimique

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

- 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. Elaboration par des procédés mécaniques

C'est un procédé de synthèse par broyage de 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.

3.1.2 Différentes étapes d'élaboration

La succession des différentes étapes de préparation des échantillons est résumée sur la (figure 3.1).

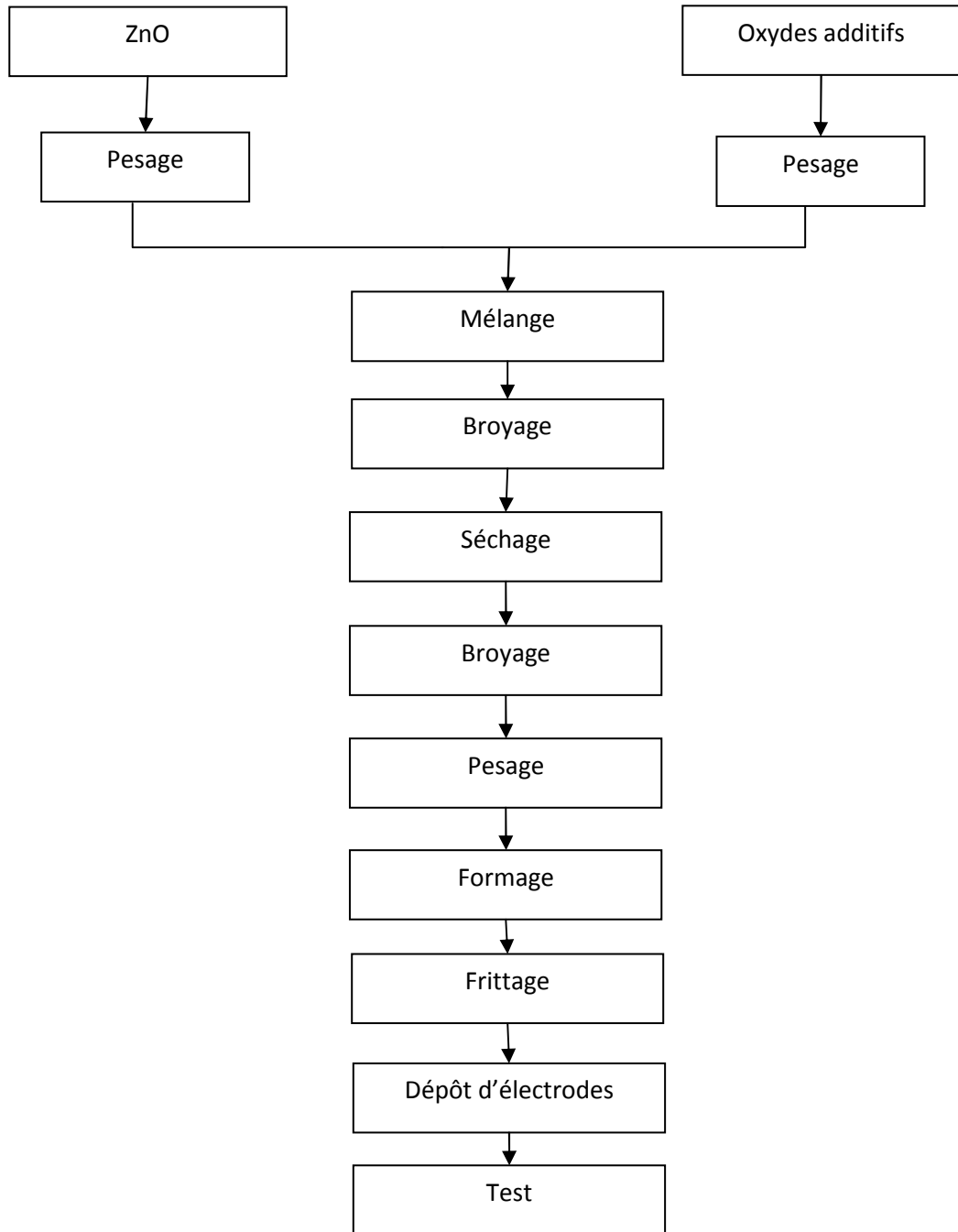


Figure 3.1: Procède de fabrication des varistances

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

Broyage : Nous avons fait deux types de broyage

- Broyage à sec pour certains échantillons pendant 1h, se fait manuellement.

- Broyage en phase humide (éthanol) 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, [40] jusqu'à évaporation complète de l'éthanol.

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

Formage des pastilles : La poudre broyée est ensuite mise dans une presse mécanique avec une pression de 1T/cm pour former des pastilles de 1 g, dont le diamètre est d'environ 12 mm et 2mm d'épaisseur.

Frittage :Les échantillons sont ensuite mis dans un four (Nabertherm, MORE THAN HEAT 30-3000 °C) (figure 3.2) à une température dite température de frittage qui suit le cycle représenté sur la figure 3.3. Cette étape est très importante dans la fabrication des varistances. Elle fait intervenir des transformations physico-chimiques complexes avec interaction des diverses constitutions. Il en résulte une structure de grains avec joints de grains qui donne l'effet varistance. [40]



Figure 3.2: Four Nabertherm [41]

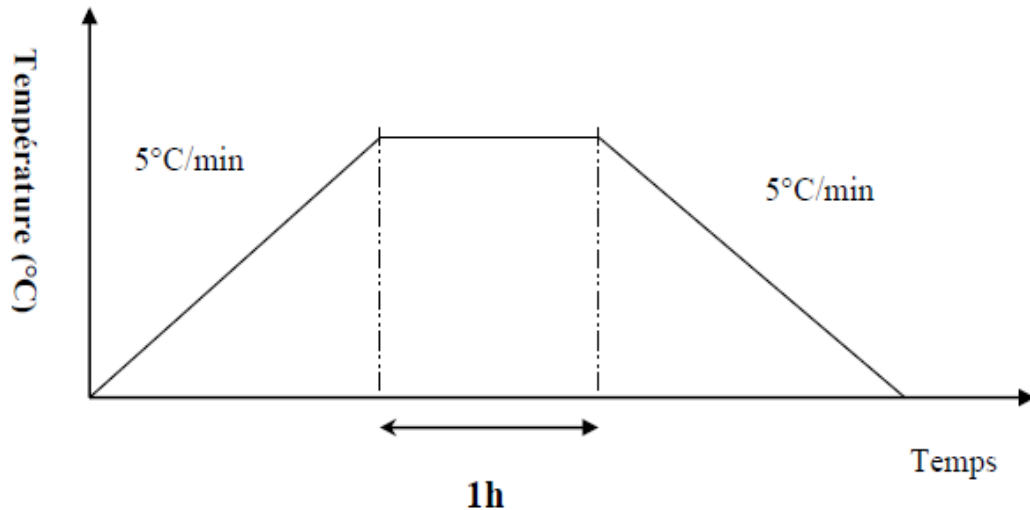


Figure 3.3: Cycle de frittage [40] [42]

Les réactions suivantes pour le développement de la microstructure des varistances 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

3.1.3 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.

3.2 Techniques de caractérisations des varistances

3.2.1 Principe des mesures de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X, est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, contient un très grand nombre de cristallites parmi ces cristallites ils y ont toujours un nombre qui sera en position de diffraction pour l'angle θ bien déterminer (figure 3.4) qui vérifie toujours la loi de Bragg : [44]

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda \quad (3.1)$$

Où :

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.

<http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/images/articles/rayonsx/reflexion-rayons-X.jpg>

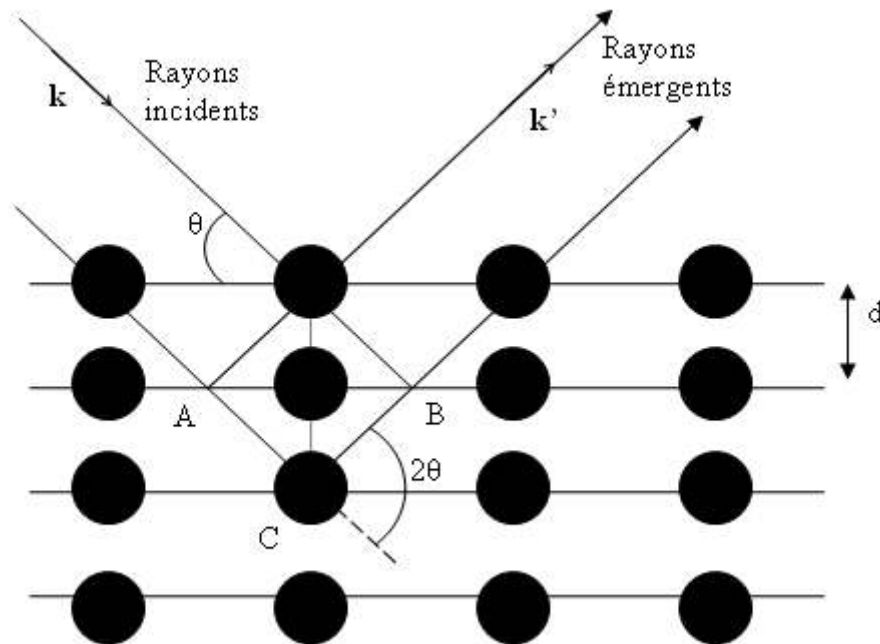


Figure 3.4: Condition de diffraction (loi de Bragg).[45]

Dans le cadre de notre étude, ont été utilisés : un diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8) en utilisant la géométrie Bragg Brentano ($\theta - 2\theta$ scans). (figure 3.5) 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 un tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA.

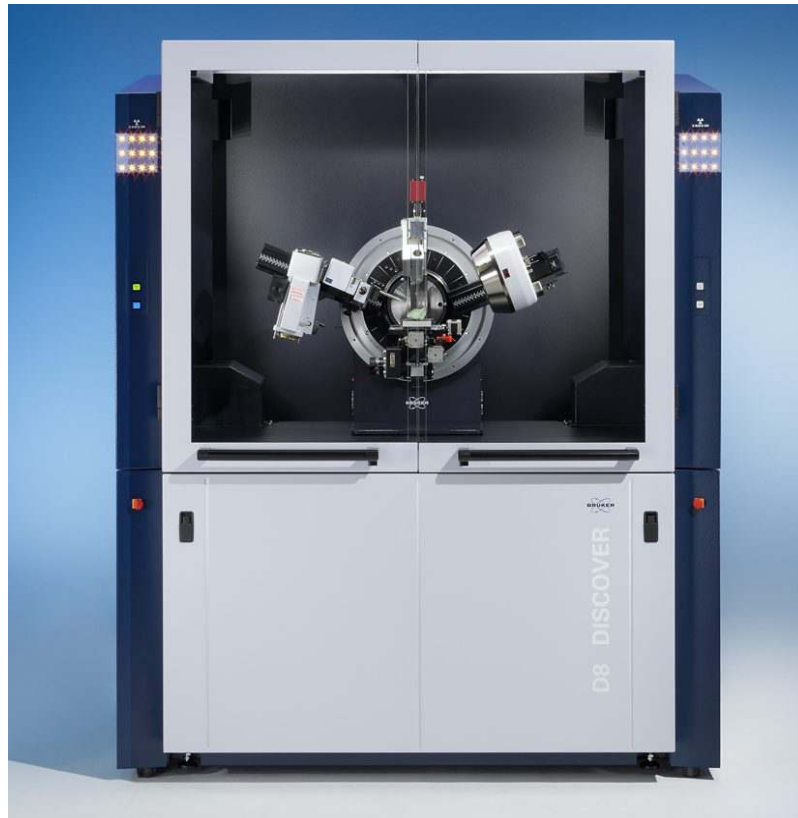


Figure 3.5: Diffractomètre de type (BRUKER – AXS type D8). [46]

Le signal arrivant au détecteur il est enregistré sur le diagramme d'abscisses 2θ et d'ordonnées I (intensité) : $I=f(2\theta)$. (Figure 3.6)

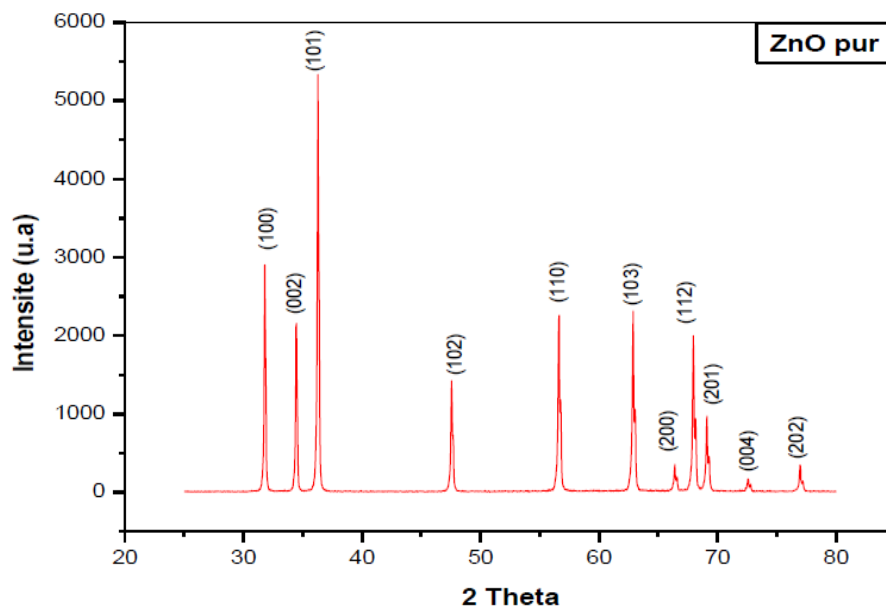


Figure 3.6: Diagramme de diffraction de ZnO pur.

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

Les raies (les pics) de diffraction des rayons X données 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 mille, 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 dhkl sont calculées au moyen de la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

On peut déterminer les paramètres de maille si on fait une comparaison entre le diffractogramme et les fiches JCPDS. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (3.3)$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec les valeurs théoriques ($a_0 = 3,249 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$ dans la fiche ASTM (the American Society for Testing Materials) No. 36-1451 donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée [

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 : [47]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta_{hkl}} \quad (3.4)$$

Où :

D : désigne la taille des cristallites en \AA .

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 3.7)

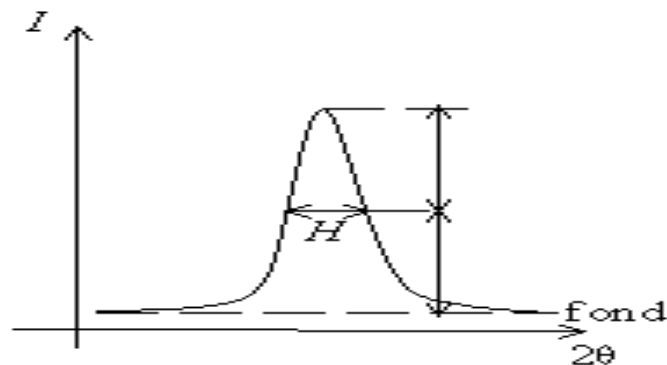


Figure 3.7: Largeur à mi-hauteur.

3.2.2 Caractérisation par microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60. Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

Le microscope électronique à balayage est un appareil PHILIPS (XL 30). (Figure 3.8)

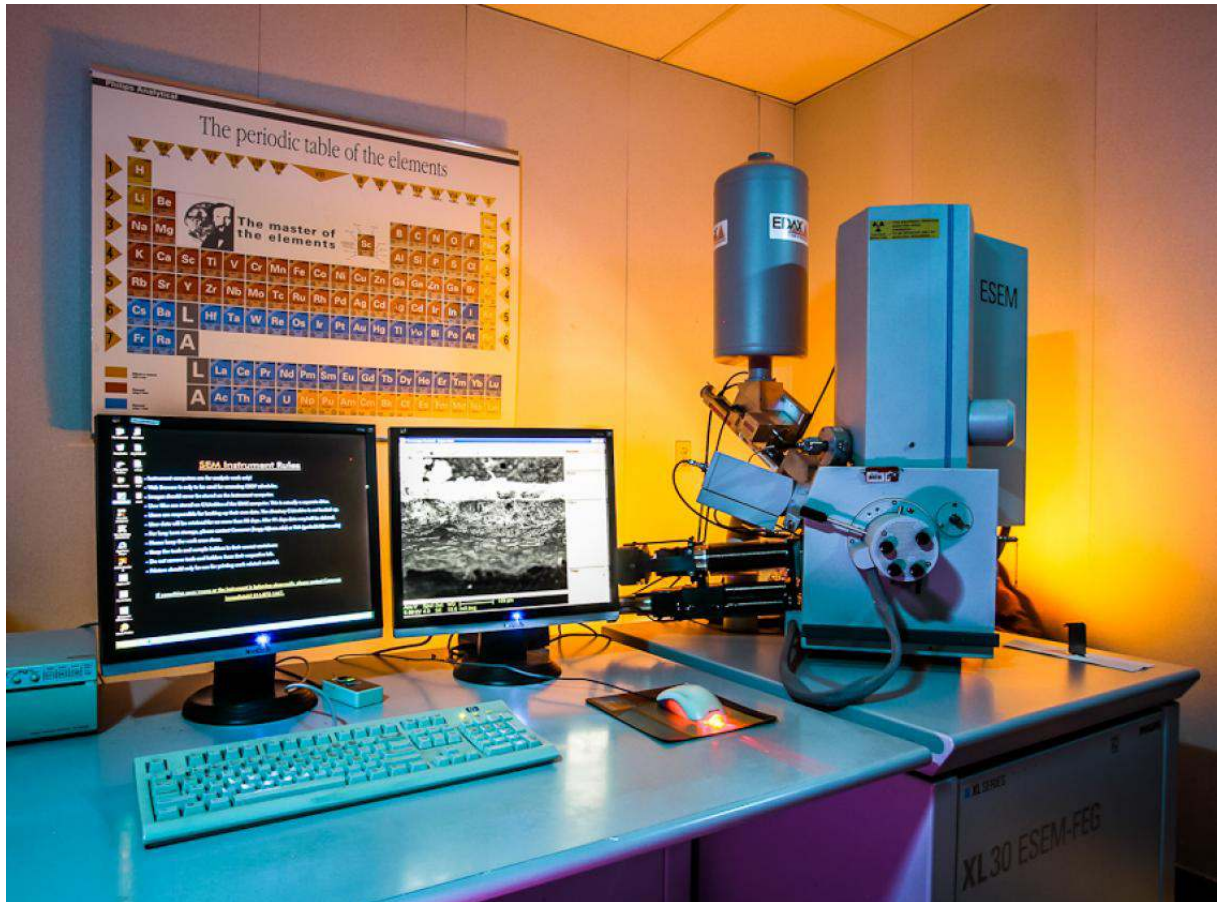


Figure 3.8: Microscope électronique à balayage PHILIPS (XL 30) [48]

a. Principe de fonctionnement du MEB

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires tels que Réémission d'électrons et de photons, Absorption d'électrons, Potentiels électriques, Élévation de température locale et Vibration du réseau.

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 3.9). 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, les varistances étant déjà conductrices, 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 placée 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.

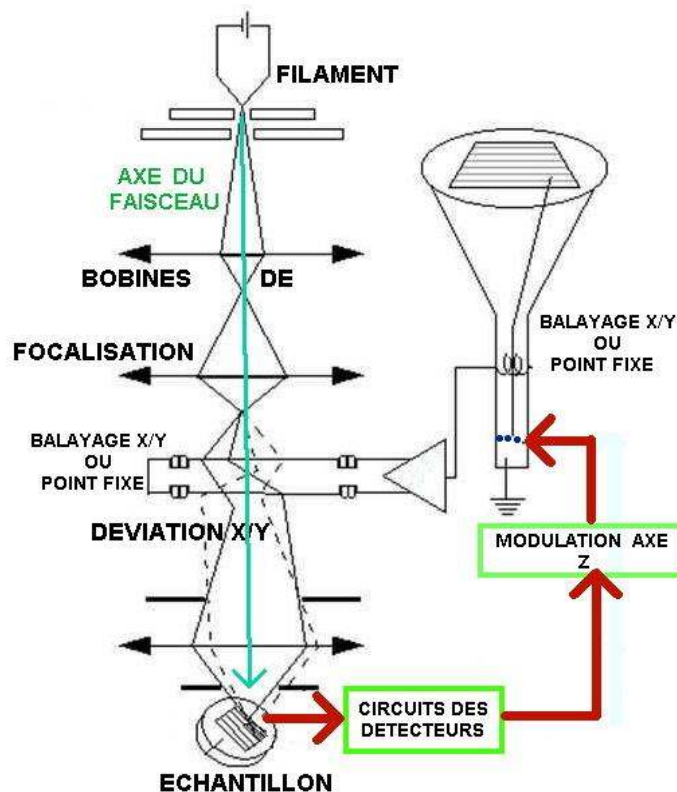


Figure 3.9: Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

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 3.10 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de cette interaction.

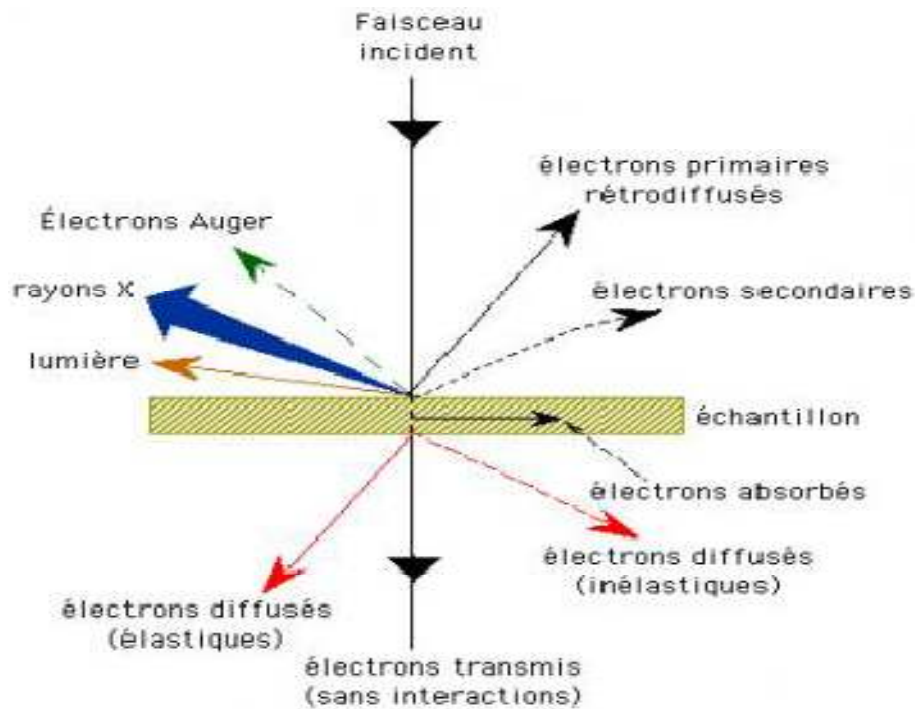


Figure 3.10: Ensemble des radiations lors de l'interaction électron matière. [49]

Le microscope Philips possède 3 détecteurs : un d'électron secondaire, 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. Echantillon

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.

3.2.3 Caractérisation courant tension I (V)

Les mesures électriques sont réalisées sur des échantillons à surfaces polies et parallèles. Les contacts sont réalisés sur les deux surfaces, avec la laque d'argent.

Les paramètres électrique des varistances tels que : le coefficient de non-linéarité, la tension de seuil, le courant de fuite ont alors pu être déterminés à partir de la caractéristique courant/tension obtenue à l'aide d'une source de tension, équipée d'un voltmètre (Extra High Voltage power supply) qui fournit une tension variant de 0

à 6000 V et un multimètre (1200 counts Dual Display multimètre FI2346MT) (figure 3.12).



Figure 3.11 : Montage des mesures courant tension $I(V)$.

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'une varistance s'écrit par l'équation (1.1)

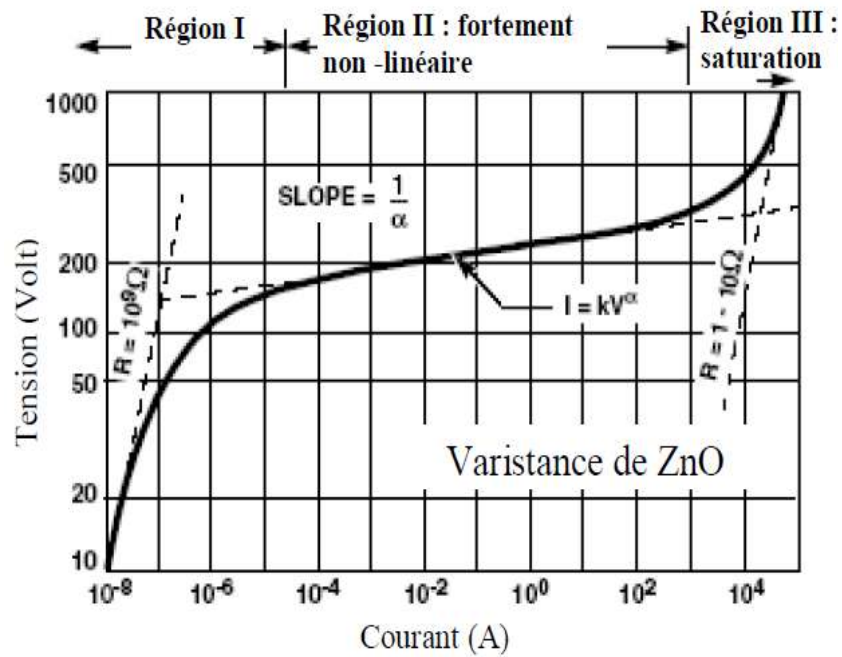


Figure 3.12: Caractéristique $I(V)$ d'une varistance ZnO

α , V_S , I_f , sont déterminés de la manière suivante :

La valeur de coefficient de non linéarité α est déterminé dans la gamme de courant $I_1=1\text{mA/cm}^2$ et $I_2=10\text{mA/cm}^2$ par la relation :

$$\alpha = \frac{\log(I_2/I_1)}{\log(V_2/V_1)} \quad (3.5)$$

L'intensité correspondante à 1mA/cm^2 donne la valeur de la tension de seuil. Par contre I_f est égale à la valeur du courant correspondante à $V=V_S/1.2$.

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté les méthodes d'élaboration des varistances à base de ZnO. Nous avons aussi montré les différentes méthodes de caractérisation, soit pour la caractérisation structural tel 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 $I(V)$

Chapitre 4 : Les résultats expérimentaux

4.1 L'échantillon réalisé :

4.1.1 Propriétés physiques des oxydes métalliques utilisés :

Avant d'en donner la composition, nous présentons dans le tableau 4.1 les principales propriétés des oxydes qui présentent 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 (°C)
Oxyde de zinc	ZnO	81.37	5.61	1975
Oxyde de bismuth	Bi ₂ O ₃	465.97	8.90	820
Oxyde de manganèse	MnO ₂	86.94	5.02	335
Oxyde de chrome	Cr ₂ O ₃	151.99	5.21	2435
Oxyde d'antimoine	Sb ₂ O ₃	291.50	5.20	656
Oxyde de silicium	SiO ₂	60.09	2.53	1600

Tableau 4.1 : principales caractéristiques des oxydes métallique utilisé

4.1.2 Compositions d'échantillon :

Des matières premières de qualité réactif ont été utilisées dans des proportions représentées dans le tableau 4.1

Le ZnO-micro commercial de haute pureté (pureté de 99,7 %) et les autres oxydes ont été mélangés et homogénéisés dans de l'éthanol absolu, en utilisant des billes de porcelaine dans une bouteille en polypropylène pendant 24 h. Le mélange a été séché à 100°C pendant 24h et calciné sous air à 750°C pendant 2h. Les poudres résultantes sont pressées en disques de 13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur à une pression

de 1000Kg/Cm². Les disques ont été frittés à quatre températures fixes différentes 1280°C,

Formulaire Moléculaire	ZnO	Bi ₂ O ₃	MnO ₂	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	SiO ₂	Totale%
% Molaire	96	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	100

Tableau 4.2 : composition d'échantillon

4.1.3 Conditions d'élaborations :

L'échantillon est porté au four (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

Nous avons utilisé le méthanol dans le procédé d'élaboration par broyage en phase humide.

4.1.4 Description des échantillons :

Nous avons réalisé un échantillon par la méthode de broyage à une température de frittage est de 1280°C.



Figure 4.1 : L'échantillon réalisé

4.2 Résultats et interprétations :

4.2.1 Analyse par diffraction des rayons X.

Le spectre de diffraction des rayons X suivant a été réalisé sur la poudre de ZnO dopé par 6 oxydes additifs et élaboré par une méthode mécanique. Dans cette technique d'élaboration et pour l'échantillon réalisé nous avons utilisé le broyage à sec.

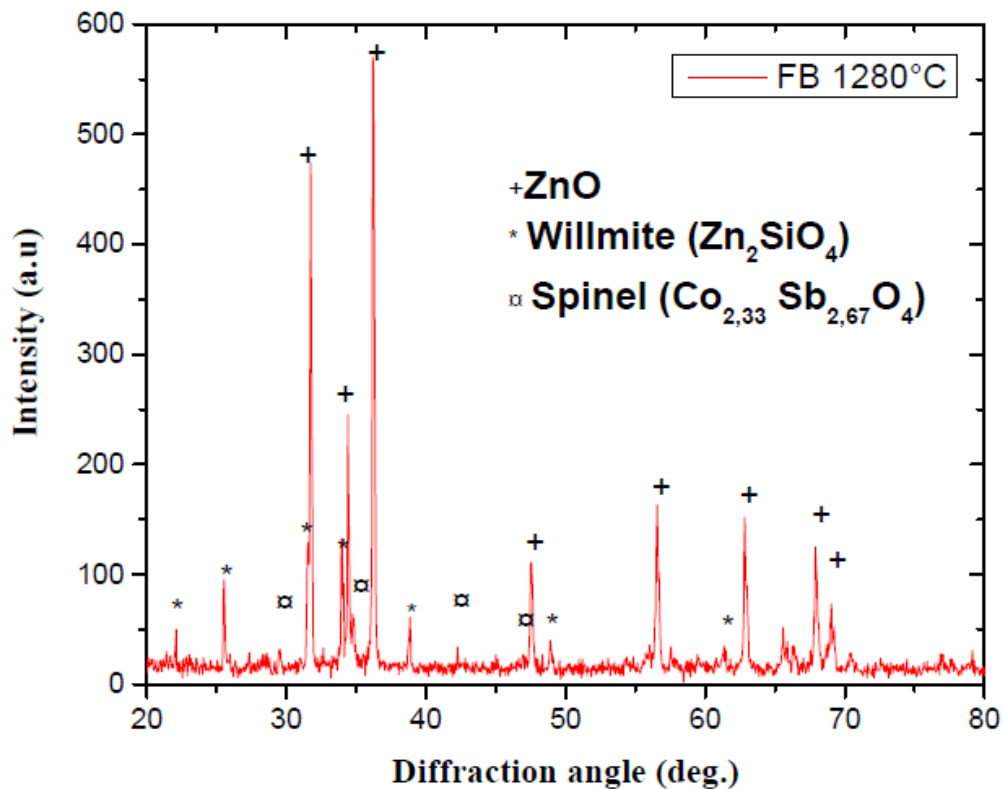


Figure 4.2 : Diffractogramme de ZnO dopé.

D'après la figure 4.2 précédentes et après l'utilisation des fiches JCDP pour tous les oxydes utilisés.

Le diagramme XRD révèle la présence de trois pics de diffraction, à savoir, la phase primaire ZnO (JCPDS No.065-3411), comme composé prédominant et les phases secondaires willemite Zn_2SiO_4 (JCPDS No.037-1485) et la phase spinelle $Co_{2,33}Sb_{2,67}O_4$ (JCDPS n°15-0517).

Le diffractogramme de pastille frittée à la température de $1280^{\circ}C$, avec une vitesse de montée en température de $5^{\circ}C/min$ est donné dans la (Figure 4. 3). 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.065-3411). Les pics de diffraction d'échantillon sont bien résolus 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 $[SiO]_4$. L'augmentation du nombre de particules de type willemite ($[Zn]_2 [SiO]_4$) peut amener la

dégradation des caractéristiques électriques des varistances. 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'emballage thermique et la varistance est considérée comme dégradée.

La troisième phase est la phase spinelle $\text{Co}_2 : 33 \text{ Sb}_2 : 6704$ (JCDPS n°15-0517). Cette phase formée pendant le frittage contribue à la formation de la barrière de potentiel aux joints des grains.

4.2.2 Observation par microscope électronique à balayage MEB :

Nous avons effectué des observations sur l'échantillon obtenu au microscope électronique à balayage type PHILIPS (XL 30)

a. Détermination de la taille des grains à partir des photos MEB.

L'observation par MEB a pour but de connaître la morphologie et l'influence de la température et le dopage sur la taille et la forme des grains.

Les observations effectuées sur l'échantillon sont représentées sur la figure suivante :

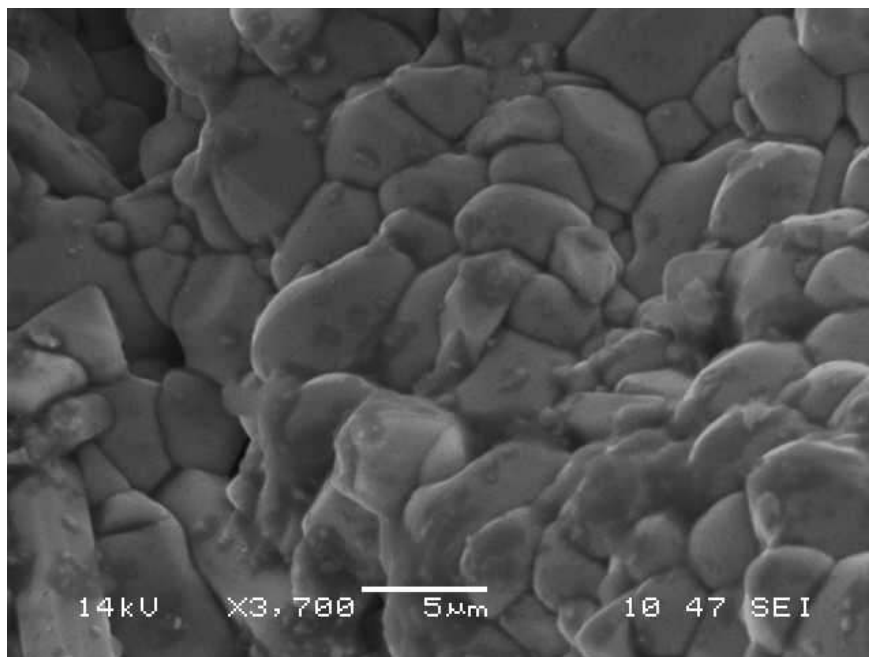


Figure 4.3: L'échantillon pour la température de frittage 1280°C

Les observations en MEB d'échantillon pour la température de frittage $T=1280^{\circ}\text{C}$ indique qu'il est difficile de déterminer la taille des grains avec exactitude à partir de Figure 4.3

Nous avons calculé la taille des grains à partir d'échantillon, et les résultats obtenus est :

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

En faisant la moyenne, on trouve la taille moyenne des grains d'échantillon, et le résultat est donné par le tableau 4.3.

T ($^{\circ}\text{C}$)	1280
D moy (nm)	49.19

Tableau 4.3 : Taille moyenne des grains d'échantillon

Nous remarquons que la taille des grains est de l'ordre de quelque micromètre

b. Etude de la microstructure d'échantillon :

Il peut distingues sur la microstructure d'une varistance industrielle, les grains d'oxyde de zinc de structure wurtzite (pd3m) plus ou moins entourés par une phase riche en bismuth. Dans les zones intergranulaires sont amassées des petits grains d'une phase de composition proche de $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ de structure spinelle (fd3m).

Dans la figure précédente. La majorité des grains sont les grains de ZnO, Les régions blanches sont la phase riche en bismuth formée par solidification du la phase liquide et malheureusement ils ne sont pas incorporés dans les joints de grains, et enfin les petits grains noirs qui sont localisées à l'intérieure des quelques grains de ZnO et dans les joints de grain, ce problème peut être à cause de broyage à sec.

On remarque que les résultats obtenus par le microscope électronique à balayage MEB sont confirmés les résultats de la diffraction des rayons X (DRX). Et parce qu'une bonne varistance à base de ZnO est constituée d'un nombre des grains de ZnO avec une petite dimension et bonne homogénéité de la microstructure, c'est-à-dire une distribution homogène d'une riche phase de bismuth dans les joints de grains.

Ces résultats permettent de dire que la technique de broyage est un facteur très important dans l'élaboration des varistances.

4.2.3 Mesures électriques :

Des varistances à base d'oxyde de zinc et contenant des additifs ont déjà été décrites, par exemple dans les travaux de C.-W. Nahm. Les compositions citées dans C.-W. Nahm contiennent comme additifs une ou plusieurs combinaisons d'oxydes de bismuth, de cobalt, de manganèse, d'antimoine, et de chrome, Ces compositions présentent généralement un bon coefficient de non linéarité mais ne permettent pas d'obtenir simultanément : une bonne caractéristique courant tension, une grande stabilité des propriétés électriques en chaleur humide.

Les résultats présentés dans ce chapitre portent sur l'échantillon réalisé,

Afin d'avoir une idée sur les caractéristiques électriques d'échantillon, ainsi l'influence de différents paramètres tel que la température de frittage, la microstructure et le dopage sur ces caractéristiques, nous avons tracé les courbes courant tension I (V) d'échantillon réalisé pour la température de frittage $T= 1280^{\circ}\text{C}$.

a. Caractérisation courant tension des varistances :

La caractéristique électrique de telles varistances est exprimée par la relation (1.1). L'effet varistance 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 $J=1\text{mA}/\text{cm}^2$, et le courant de fuite (I_f) à 80% de la tension de seuil. De plus le coefficient de non linéarité α est calculé par la relation

Suivante :

$$\alpha = \frac{\log(I_2/I_1)}{\log(E_2/E_1)} \quad (4-2)$$

Le résultat obtenu est présenté dans la figure suivante :

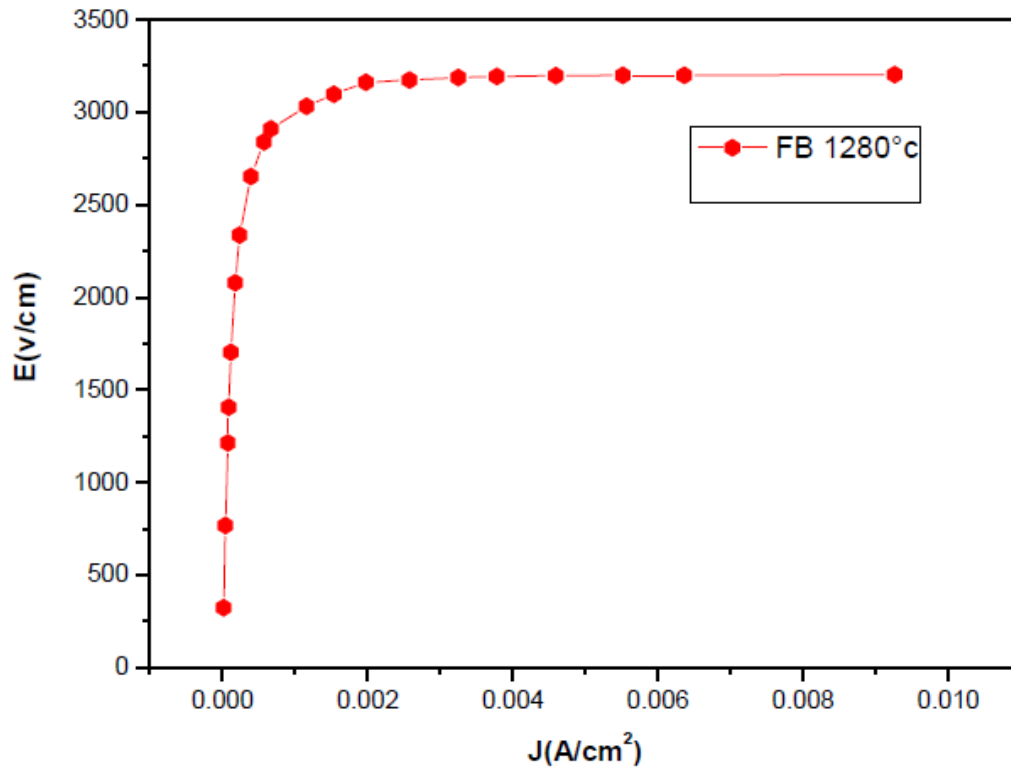


Figure 4.4 : Courbes I (V) d'échantillon réalisé en fonction de la température de frittage

On remarque que cette caractéristique a un grand rayon de courbure. Nous avons calculé le coefficient de non linéarité, la tension de seuil, le courant de fuite à partir des équations définies dans le chapitre 2.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

symbole	D(μm)	$E_B(V)$	A	$V_{gb}(V)$	$I_L (mA/cm^2)$
FB	2,57	2991,57	33,61	0,77	0,21

Tableau 4.4 : Paramètres des caractéristiques I (V) des échantillons

C.-W. Nahm. 2008, a observé que la tension de seuil diminue sur une large gamme de 4610 V/cm avec l'augmentation de la température de 1280°C. C'est-à-dire une diminution presque de 1000 V/cm pour une variation de 20°C de la température de frittage.

Le comportement de α peut être lié à la hauteur de la barrière de potentiel, 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 [73]. 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.

Le champ de seuil mesuré pour notre varistance est indiqué dans le tableau.2. L'échantillon fritté présente un champ de seuil assez importants, Ce comportement de E_{1mA} est lié à la taille des grains et à la tension de seuil dans les joints de grains.

La variation de J_f 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.

CONCLUSION :

Nous avons élaboré par la méthode mécanique une varistance à base d'oxyde de zinc dopé avec différents oxydes additifs, et déterminés grâce aux photos MEB les tailles des grains. La taille des grains augment avec l'augmentation de la température de frittage.

Les caractéristiques $I(V)$, nous ont permis de déterminer le coefficient de non linéarité, ainsi que le courant de fuite.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons cherché en priorité à élaborer des varistances à base d'oxyde de zinc. Nous avons fait des analyses pour l'identification structurale et cela pour les deux méthodes (la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB)).

Nous avons réalisé des mesures électriques pour déterminer le comportement électrique optimal. Nous avons élaboré par la méthode mécanique des varistances à base d'oxyde de zinc qui été dopé avec différents oxydes additifs. D'après l'analyse effectuée grâce aux photos MEB, nous avons déterminé les tailles des grains qui sont comprise entre $4\mu\text{m}$ et $8\mu\text{m}$. Nous avons montré que la taille des grains augmente lorsque la température de frittage augmente.

Bibliographie

- [1] Arab Louiza, 2012, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Thèse. Université de Mentouri Constantine
- [2] Tounsia Ait Ahcene, 2007, Elaboration, Etude nanostructurale et propriétés électriques de nanomatériaux du système ZnO - Bi₂O₃, Thèse. Université de Mentouri Constantine
- [3] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics," Jpn. J. Appl. Phys. 1971, 10, 736.
- [4] D. R. Clarke, "Varistor ceramics", J. Am. Cer. Soc., Vol. 83 (3), pp. 485-502, (1999).
- [5] Hairui Bai, Miaomiao Li, Zhijun Xu, Ruiqing Chu, Jigong Hao, Huaiyong Li, Chong Chen and 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.
- [6] MATTIAS Elfving. « Nanoscale characterisation of electron conduction in ZnO varistor materials », PHD Thesis, Uppsala university, Sweden 2002.
- [7] FAKKAR, « Contribution à l'étude du comportement thermique des varistances à base d'oxyde de zinc : Simulation et mesure, application aux parafoudre HT » Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 1994.
- [8] FAICAL KHARCHOUCHE. [8] "Modélisation et Elaboration des Varistances à Coefficient de
- [9] Température Positif". Thèse de Doctorat, université Ferhat Abbas - Sétif 1, Département d'électrotechnique, Algérie, 2014.
- [10] M. Ebrahimzadeh Abrishami, A. Kompany, S. M. Hosseini. "Varistor behavior of Mn doped ZnO
- [11] ceramics prepared from nanosized precursors". J Electroceram, Vol 29, pp 125-132, 2012.
- [12] 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
- [13] 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.
- [14] 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.

- [15] J. W. MEDERNACH and R. L. SNYDER, "Powder diffraction patterns and structures of bismuth oxides," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 61, no. 11-12, pp. 494-497, Nov 1978.
- [16] H. A. HARWIG and A. G. GERARDS, "The polymorphism of bismuth sesquioxide," *Thermochimica Acta*, vol. 28, no. 1, pp. 121-131, Jan 1979.
- [17] L. G. SILLEN, "X-rays studies on bismuth trioxide," *Arkivför Kemi, MineralogiochGeologi A*, vol. 12, no. 1, pp. 1-15, Jan 1937.
- [18] J. P. GUHA, Š. KUNEJ and D. SUVOROV, "Phase equilibrium relations in the binary system Bi₂O₃- ZnO," *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 2, pp. 911-918, Jan 2004.
- [19] V. KOSOV, V. A. KUTVITSKII, V. M. SKORIKOV, O. N. USTALOVA and T. I. KORYAGINA, "The phase diagram of the system Bi₂O₃-ZnO," *NeorganicheskieMaterialy*, vol. 12, no. 3, pp. 466-470, Mar 1976.
- [20] D. C. CRAIG and N. C. STEPHENSON, "Structural studies of some body-centered cubic phases of mixed oxides involving Bi₂O₃ - The structures of Bi₂₅FeO₄₀ and Bi₃₈ZnO₆₀," *Journal of solid state chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 1-8, 1975.
- [21] M. MATSUOKA, T. MASUYAMA and Y. IIDA, "Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 8, no. 10, pp. 1275-1276, Oct 1969.
- [22] S. TANAKA, N. Ohashi and K. TAKAHASHI, "Evaluation of the electrical properties and element distribution of individual grain boundaries of Bi-doped ZnO varistors containing Mn and Co oxides," *Bunseki Kagaku*, vol. 47, no. 12, pp. 1021-1026, 1998.
- [23] M. PEITEADO, "Doping of ZnO with Mn or Co: Two different behaviours for the same synthesis approach," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 49, no. 1, pp. 53-60, 2010.
- [24] J. HAN, A. M. R. SENOS and P. Q. MANTAS, "Varistor behaviour of Mn-doped ZnO ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 1653-1660, 2002.
- [25] S. BERNIK and N. Daneu, "Characteristics of ZnO-based varistor ceramics doped with Al₂O₃," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 3161-3170, 2007.
- [26] K. M. KIMBALL and D. H. DOUGHTY, "Aluminum doping studies on high field ZnO varistors," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1987.
- [27] M. N. RAHAMAN, L. C. DE JONGHE, J. A. VOIGT and B. A. TUTTLE, "Low-temperature sintering of zinc oxide varistors," *Journal of Materials Science*, vol. 25, no. 1, pp. 737-742, Jan 1990.
- [28] T. J. GARDNER, D. H. DOUGHTY, S. J. LOCKWOOD and B. A. TUTTLE, "The effect of low level dopants on chemically prepared varistor materials," *Ceramic Transactions*, vol. 3, pp. 84-92, 1989.
- [29] T. J. GARDNER and S. J. LOCKWOOD, "Scale-up of a batch-type chemical powder preparation process for high field varistor fabrication," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1987.
- [30] T. K. GUPTA, "Applications of zinc oxide varistors," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 7, pp. 1817-1840, July 1990.

- [31] W. G. CARSLON and T. K. GUPTA, "Improved varistor nonlinearity via donor impurity doping," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, pp. 5746-5753, 1982.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] T. K. GUPTA and A. C. MILLER, "Improved stability of the ZnO varistor via donor and acceptordoping at the grain boundary," *Journal of Materials Research*, vol. 3, no. 4, pp. 745-754, 1988.
- [35] S. J. LOCKWOOD, "Restart of the chemical process for the fabrication of ZnO varistors for
- [36] ferroelectric neutron generator power supplies," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2005.
- [37] W. F. HAMMETER and J. A. VOIGT, "Effect of Na on the phase relationships at Bi-rich end of the ZnO-Bi₂O₃ phase diagram," in 93th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Cincinnati, 1991.
- [38] K. SATO, Y. TAKADA, T. TAKEMURA AND M. OTOTAK, *J. Appl. Phy.* Pp. 8819-8826, (1982).
- [39] <http://deuns.chez.com/sciences/drx/d701.gif>
- [40] 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.
- [41] <https://profilab24.com/en/laboratory/laboratory-furnaces-ovens/nabertherm-compact-burnout-furnace-with-flap-door>
- [42] H.H. Hng, P.L. Chan. "Microstructure and current-voltage characteristics of ZnO-V₂O₅-MnO₂"
- [43]
- [44] E.M. El-Meliogya, Hesham I. Salehb, *, M. Selim, Sintering and characterization of bismuth-oxide-containing zinc oxide varistors, *Materials Characterization* 52 (2004) 371– 378
- [45] <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/images/articles/rayonsx/reflexion-rayons-X.jpg>
- [46] <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d8-discover-family.html>https://cemas.osu.edu/sites/default/files/styles/coe_large/public/media/legacy/esem-1%20copy.jpg?itok=NIwU3QnA://www.aif.ncsu.edu/cryo-sem/
- [47] <http://mssmat.centralesupelec.fr/en/Moyens-microscopie-principes-meb>
- [48] https://cemas.osu.edu/sites/default/files/styles/coe_large/public/media/legacy/esem-1%20copy.jpg?itok=NIwU3QnA://www.aif.ncsu.edu/cryo-sem/
- [49] <http://mssmat.centralesupelec.fr/en/Moyens-microscopie-principes-meb>

