

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS -SETIF 1
UFAS(ALGERIE)

THESE

Présentée à la Faculté de Technologie

Département d'électrotechnique

Pour l'Obtention du Diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Réseaux Electriques

Par

Mr. FAICAL KHARCHOUCHE

THEME

***Modélisation et Elaboration des Varistances à Coefficient
de Température Positif***

Soutenu le 13 / 11 / 2014 devant un Jury composé de :

Pr Bayadi Abdelhafid	Prof à l'Université de Sétif	Président
Pr Belkhiat Saad	Prof à l'Université de Sétif	Rapporteur
Pr Guemmaz Mohamed	Prof à l'Université de Sétif	Examineur
Pr Bouzid Aissa	Prof à l'Université de Constantine	Examineur
Pr Sourî Mohammed Mimoune	Prof à l'Université de Biskra	Examineur
Dr Alloui Lotfi	Doct à l'Université de Biskra	Examineur
Pr Christian Courtois	Prof à l'université de Valenciennes	Invité
Pr Sylvain Marinel	Prof à l'université de Caen	Invité
Dr Etienne Savary	Doct à l'université de Valenciennes	Invité

Résumé

Plusieurs travaux de recherche sont menés pour la mise au point de varistances, particulièrement les varistances à base d'oxyde de zinc tenant compte de leurs avantages. Le contenu de ce travail de thèse vise donc à élaborer des modèles des varistances à base d'oxyde de zinc. L'étude traite, deux parties principales : La première partie concerne la réalisation des varistances à base d'oxyde de zinc dopées à l'oxyde de titane de baryum sans autres additifs. Elles étaient élaborées par voie solide et par frittage conventionnel. La deuxième partie a été consacrée à la préparation des varistances à base de ZnO de poudre nanométrique dopées (98 mol% ZnO, 0.5 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% Sb₂O₃, 0.5 mol% Co₂O₃, 0.5 mol% MnO₂), par la voie liquide à travers deux techniques de frittage, frittage conventionnel et frittage micro onde. L'étude comparative nous a permis de déterminer les avantages et les inconvénients de chacune des deux méthodes.

Mots-clés: Varistances, Coefficient de non linéarité, Microstructure, Propriétés électriques, Frittage conventionnel, Frittage micro onde.

Abstract

Several research studies are conducted for the development of varistors , especially based zinc oxide varistors into account their advantages. This is a component having a variable electrical resistance depending on the voltage applied to its terminals. The content of this thesis therefore aims to develop models zinc oxide based varistors. Our study addresses two main parts: The first part concerns the achievement of varistors based on zinc oxide doped barium titanium oxide without other additives. They were developed through solids and conventional sintering. The second part was devoted to the preparation of ZnO-based varistors nano- powder doped (98 mol% ZnO , 0.5 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% Sb₂O₃, 0.5 mol% Co₂O₃, 0.5 mol% MnO₂) by liquid method through two sintering techniques , conventional sintering and microwave sintering. The two used techniques have been compared for determining the advantages of each one.

Keywords: Varistors, nonlinearity coefficient, Microstructure, electrical properties, conventional sintering, microwave sintering.

ملخص

تجرى العديد من الدراسات والبحوث لتطوير المقاومة المتغيرة (مقاومة الفارستور) ، بالخصوص مقاومة الفارستور من مادة أكسيد الزنك بالأخذ في الاعتبار مزاياها والتمثلة في وجود عنصر المقاومة الكهربائية المتغيرة اعتمادا على تطبيقها الجهد على محطاتها. هذا العنصر ذو خاصية الحماية له مزايا مثل حماية الدوائر الكهربائية ضد الارتفاع الزائد والعاثر للجهد المطبق على الدائرة. والمقصود بالجهد الزائد العابر هو ما يشبه البرق، قيمة عالية الجهد لنبضة تمر بسرعة. لذا يهدف مضمون هذه الأطروحة صناعة وتطوير العديد من النماذج لها مقاومة متغيرة من مادة أكسيد الزنك. تتناول دراستنا جزئين رئيسيين: الجزء الأول يتعلق بصناعة مقاومات الفارستور من مادة أكسيد الزنك مخدر بي تاينبات *الباريوم* من دون إضافات أخرى. وقد صنعة من خلال المواد الصلبة وتلبد التقليدي. وبالنسبة للجزء الثاني يتمثل في إعداد مقاومة الفارستور من مادة أكسيد الزنك عن طريق مسحوق نانومتري ذو تركيبة كيميائية

(98 mol% ZnO, 0.5 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% Sb₂O₃, 0.5 mol% Co₂O₃, 0.5 mol% MnO₂) بواسطة الأسلوب السائل من خلال التقنيات تلبد ، تلبد التقليدية و تلبد ميكرو ون، سمحة لنا هذه الدراسة بمقارنة وتحديد مزايا و عيوب كل طريقة

الكلمات الرئيسية : الفارستور ، عامل المقاومة ليس خطي ، المجهرية ، الخصائص الكهربائية، و تلبد التقليدية، تلبد ميكرو ون.

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire Dosage Analyse et Caractérisation à Haute Résolution, université Sétif I Algérie « varistance à base de ZnO dopée au BaTiO₃ », et au sein du Laboratoire de Matériaux et Procédés Associés" (LMCPA) de l'antenne de Maubeuge de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis (UVHC) (France) « varistance conventionnel » et du laboratoire CRISMAT l'université de Caen-Basse Normandie (France) « varistance micro onde ».

Je remercie Dieu pour m'avoir donné le courage et la force pour terminer ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Saâd Belkhiat, Professeur à l'université Ferhat Abbas, Sétif I, Algérie, pour les sages orientations qu'il m'a donné tout au long de ce travail. Pour l'intérêt et l'attention qu'il a continué à prêter à mes recherches. Ses encouragements ont contribué à l'aboutissement de cette thèse. Je garderai aussi en mémoire l'humanité qui le caractérise et dont il a fait preuve à mon égard durant ces années.

Je tiens à remercier, Mr. Abdelhafid Bayadi Professeur à l'université Ferhat Abbas, Sétif d'avoir accepté la présidence du jury.

J'exprime également ma profonde reconnaissance aux Pr Guemmaz Mohammed, Pr Aissa Bouzid, Pr Souri Mohammed Mimoune et Dr Lotfi Alloui de m'avoir fait le plaisir de s'intéresser à mes travaux en acceptant de faire partie du Jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame la Professeur Anne Leriche directrice du laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA) de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, pour sa confiance, qui m'a permis d'explorer les différentes techniques exposées dans ce manuscrit avec une totale liberté de recherche. Je tiens à remercier vivement mon encadreur en France le professeur Christian Courtois pour sa disponibilité, son écoute et ses conseils avisés et je suis très honoré par sa présence à ma soutenance.

Je remercie particulièrement Dr Etienne Savary, qui a suivi de très près mes travaux et d'avoir accepter l'invitation à la soutenance. Je remercie également Dr Mohamed Rguiti et Sophie D'astorg, Gérard Moreau, pour leurs aides, conseils lucides et pertinents. Merci également à vous tous, membres et personnel du LMCPA pour avoir su m'accueillir dans un environnement de travail encourageant, tout en étant agréable et même amusant et avoir mis tout en oeuvre pour que mon stage se déroule dans les meilleures conditions possibles.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à monsieur le Professeur Sylvain Marinel d'avoir accepté l'invitation et Monsieur le Docteur Anthony Thuault du laboratoire CRISMAT de m'avoir aidé.

Je remercie également Dr Djamel Eddine Chouaib Belkhiat pour leurs aides.

Je remercie aussi chaleureusement Mr Samir Tebani et Semchedine Fedala, pour leurs conseils et l'aide qu'ils m'ont apportés tout au long de ma thèse. De l'Institut d'Optique et de Mécanique de Précision. Université Ferhat Abbas, Sétif 1.

Une thèse n'est pas seulement l'occasion de se former à la recherche, c'est aussi pouvoir rencontrer des personnes formidables. Ainsi je voudrais remercier tous les membres du département d'électrotechnique de l'université Ferhat Abbas, Sétif 1, aussi à toute l'équipe de LMCPA permanents ou doctorants, pour leur présence, leurs suggestions et leur bonne humeur et leur aide durant mon stage.

Je voudrais également remercier tous les amis et collègues ayant de près ou de loin encouragé ou contribué à la réalisation de cette thèse.

J'exprime singulièrement mes chaleureux remerciements à toute ma famille, spécialement ma mère et mon père, pour leur soutien moral et financier, pour la confiance qu'elle m'a accordée et pour les prières qu'elle n'a cessé de dédier à mon rencontre.

Enfin, nombreuses sont les personnes que je voudrais remercier pour leur aide scientifique, morale et leur amitié, et que j'ai peut être oublié, que celles-ci me le pardonnent, il n'y a que Dieu tout puissant qui n'oublie aucune chose.

INTRODUCTION GENERALE	VI
<i>CHAPITRE I.</i>	<i>1</i>
GENERALITE ET ETAT DE L'ART DE LA MODELISATION DES VARISTANCES	1
I.1. Introduction	1
I.2. Différentes sortes de varistances.....	1
I.3. Composition et élaboration des varistances ZnO	2
I.4. Les applications des varistances	2
I.5. Propriétés structurales	3
I.6. Processus de fabrication de la varistance et additifs essentiels	3
I.7. Principes de fonctionnement	4
I.8. Paramètres clés d'une varistance	5
I.9. Etat de l'art de la modélisation des varistances	10
I.10. Conclusion	27
I.11. Références bibliographiques chapitre I.....	28
<i>CHAPITRE II.</i>	<i>34</i>
TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES.....	34
II.1. Introduction.....	34
II.2. Organigramme technique d'élaboration et de caractérisations associées.....	34
II.3. Partie I Varistance d'oxyde de zinc dopée au BaTiO ₃	35
II.4. Partie II Varistance à frittage conventionnel	39
II.5. Partie III Varistance à frittage micro onde	42
II.6. Techniques de caractérisation	44
II.7. Références bibliographiques chapitreII	52
<i>CHAPITRE III.</i>	<i>54</i>
RESULTATS ET ANALYSE.....	54
III.1. Introduction	54

III.2. Varistance ZnO dopée au BaTiO ₃ (BTO).....	54
III.3. Frittage conventionnel.....	57
III.4. Varistance ZnO dopée au BSCM.....	71
III.5. Frittage conventionnel.....	72
III.6. Frittage Micro onde.....	84
III.7. Conclusion	89
1. FRITTAGE CONVENTIONNEL	90
2. FRITTAGE MICRO-ONDE (MO)	90
III.8. Références bibliographiques chapitre III	92
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	94

Liste des figures

Figure I.1: Photographies de différents types de varistances commercialisées (Littel fuse)	5
Figure I.2: Schéma de fonctionnement d'une varistance ZnO	7
Figure I.3: Représentation symbolique d'une varistance	7
Figure I.4: Caractéristique électrique d'une varistance ZnO.	9
Figure I.5: Microstructures simulées de varistances ZnO	11
Figure I.6: Structure d'un joint de grains de ZnO.....	12
Figure I.7: Circuit équivalent d'un joint de grains de ZnO	12
Figure I.8: Circuit équivalent d'un échantillon de varistance ZnO	14
Figure I.9: Schéma de transfert de chaleur	16
Figure I.10: Modèle Pspice et caractéristique I-V de la varistance.....	17
Figure I.11: Modèle de Julio [18].	18
Figure I.12: Variation du courant de fuite en fonction de temps d'effort [81].	25
Figure I.13: Configuration du dispositif expérimental. (a) Circuit du générateur de tension de test et de mesure, (b) Bloc de parafoudre ZnO [76].	26
Figure II.1: Principales étapes d'élaboration de pièces céramiques par frittage.	35
Figure II.2: Broyeur planétaire Retsch	36
Figure II.3: a) un tamisage « 200µm », b) la presse uni-axiale	37
Figure II.4: Mécanisme de transfert de matière [2].	38
Figure II.5: Four au kantale super Linn programmable (température Max. 1500°C)	39
Figure II.6: (a) Broyeur planétaire Retsch, (b) Etuve	40
Figure II.7: Photo de la presse isostatique.....	41
Figure II.8: Organigramme d'élaboration des varistances par frittage micro onde.....	42
Figure II.9: Schéma général et photographie associée d'un dispositif micro-ondes monomode en cavité rectangulaire.....	43
Figure II.10: Schéma de principe d'un circulateur à ferrite permettant de dévier les différentes ondes réfléchies vers une charge à eau.....	44
Figure II.11: Photographies des différents constituants d'une cavité résonnante monomode	44
Figure II.12: Schéma du MEB.....	45
Figure II.13: Microscope Electronique à Balayage (MEB), Hitachi S3500	46
Figure II.14: Principe du diffractomètre à poudre.	47
Figure II.15: Diffractomètre Bruker D4 en configuration Bragg-Brentano.....	48
Figure II.16: Diffraction des rayons X, Rigaku + base de données ICDD Panalytical X'pert Pro	49
Figure II.17: Montage du mesure de densité par pesée hydrostatique	50
Figure II.18: Source de tension, équipée d'un nano-ampèremètre (Keithley 237, mesure source unit).....	51
Figure III.1 (a) : Micrographies, par microscopie électronique à balayage de la poudre commerciale de l'oxyde de zinc ZnO.....	55
Figure III.2: (a) Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre ZnO, (b) Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre BaTiO3.....	56
Figure III.3 : Cycles de frittage.....	57
Figure III.4: Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon numéro 1 et 2	58
Figure III.5: Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons n° 2, 3, 4 et 5 frittés à 1300 °C	59
Figure III.6: Cliché MEB des échantillons ZnO: (a) ZnO pur fritté à 1250 °C, (b) ZnO pur fritté à 1300 °C	60
Figure III.7: Cliché de MEB de l'échantillon numéro 3 fritté à 1300 °C, a) image MEB de l'échantillon numéro 3 et b) Zoom du grain choisi repéré par un symbole étoile	61
Figure III.8: Cartographie EDS de la répartition des éléments chimiques,	62
Figure III.9: Cartographie EDS de la répartition des éléments chimiques	64
Figure III.10: Image MEB de l'échantillon numéro cinq.....	65

Figure III.11: Caractéristiques J-E a) Courbes expérimentales et théoriques des varistances ZnO frittées à 1250 et 1300°C b) Courbes expérimentales et théoriques des varistances ZnO dopées au BaTiO ₃ frittées à 1300°C par rapport à la varistance ZnO frittée à 1300 °C.....	68
Figure III.12: Micrographie, par microscopie électronique à balayage de la poudre ZnO nanométrique.....	71
Figure III.13: Diffractogramme des rayons X (DRX), réalisé sur la poudre après calcination.....	72
Figure III.14: Différents cycles de frittage.....	73
Figure III.15: Photo de quelques varistances réalisées par frittage conventionnel.....	73
Figure III.16: Evolution de la densité en fonction de la température pour chaque durée de frittage.....	74
Figure III.17: Microstructure des varistances à différentes températures de frittage.....	75
Figure III.18: Taille moyenne des grains en fonction de la température.....	76
Figure III.19: Microstructures de l'échantillon ZnO-1000°C-60 min.....	78
Figure III.20: Cartographies X réalisées par EDS.....	79
Figure III.21: Diffractogramme des Rayons X de la varistance 1000°C au palier de 10min.....	80
Figure III.22: Caractéristique électrique des varistances à frittage conventionnel.....	81
Figure III.23: a) Variation du coefficient de non-linéarité en fonction de la température de frittage, b) Variation du champ de seuil en fonction de la température de frittage et c) Variation de la densité de courant de fuite en fonction de la température de frittage.....	83
Figure III.24: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage pour chaque temps.....	85
Figure III.25: Microstructure des varistances micro onde pour les différentes températures de frittage.....	85
Figure III.26: Evolution de la Taille grains en fonction de la température de frittage pour chaque temps.....	86
Figure III.27: Diagramme de diffraction de rayon X de varistance MO fritté à 1200°C pendant 10 minutes.....	87

Liste des tableaux

Tableau I-1: Coefficients de non-linéarité des céramiques binaires ZnO-MxOy [4].	3
Tableau I-2: Vb (théorique et expérimentale) des échantillons frittés à 1180°C à différents	23
Tableau II-1: Pureté des oxydes.....	35
Tableau II-2: Pureté des oxydes ZBSCM.	39
Tableau III-1: Teneur des échantillons; échantillon n°.1 frittés à 1250 °C; échantillons n°. 2 à 5 sont frittés à 1300 °C...57	
Tableau III-2: Valeurs des paramètres $J = k.E\alpha$, pour les différentes varistances et kfit est très sensible	69
Tableau III-3: Mesures électriques des varistances frittées en conventionnel	82
Tableau III-4: Répartition du champ (Eb), la densité de courant de fuite (JL) et le coefficient non-linéaire (α) des varistances après frittage micro-onde	88
Tableau III-5: Répartition de champ (Eb), la densité de courant de fuite (JL) et le coefficient (α) non-linéaire des varistances frittées par micro-ondes et recuits à 650 °C pendant 24 heures.....	89

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs décennies, 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. En même temps la nécessité d'assurer une qualité de service suffisante a suscité l'installation des moyens de protection contre les surtensions. Ces dernières provoquent en effet de nombreuses défaillances du matériel électrique et peuvent être dangereuses pour les usages.

Plusieurs travaux de recherche sont menés pour la mise au point de varistances, particulièrement les varistances 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 telle que la protection rapide et peuvent absorber de très forts surtensions sous un faible volume. Ils possèdent un fort coefficient de non linéarité, une faible perte sous tension de service. De plus, elles ont vu leur stabilité et leurs domaines d'utilisation largement augmenté [1-3].

Ces activités ont abouti à l'optimisation, au développement et à la commercialisation de varistances sous forme de céramiques à grains micrométriques. Celles-ci sont, à l'heure actuelle, largement utilisées, aussi bien comme parafoudre pour les lignes de réseaux électriques que comme protection d'appareils électroménager domestiques contre les surtensions [4]. Les joints de grains sont la clé du fonctionnement des varistances. Ils se forment entre les grains de la céramique et leur nombre, en particulier, est déterminant. Ainsi, pour une composition chimique donnée, c'est la dimension de la céramique qui détermine son application [5].

L'élaboration des varistances nécessite une grande maîtrise des procédés d'élaboration (élaboration des poudres, mise en forme, frittage, usinage, études de propriétés finales, etc...), qui permettent d'obtenir les microstructures appropriées et qui doivent conduire à la réalisation des varistances avec un bon comportement électrique [1, 5].

Notre objectif est donc d'élaborer et de caractériser un modèle de varistances, mais également de relier leurs propriétés électriques à leur composition, notamment la nature des substitutions, ainsi qu'à leur homogénéité chimique et à leur microstructure.

Le contenu de ce travail de thèse vise donc à élaborer un modèle de varistance à base d'oxyde de zinc. Dans le cadre de cette thèse, trois types de varistance ont été élaborés. Les céramiques étudiées ont été frittées de deux manières différentes.

1. Frittage conventionnel

A. Un ensemble de varistances à base d'oxyde de zinc dopées uniquement à l'oxyde de titane de baryum ont été élaborées. Dans cette partie d'étude les poudres sont préparées par réaction en phase solide puis, après mise en forme, densifiées par traitement thermique à haute température (frittage conventionnel).

B. Un ensemble de varistances à base d'oxyde de zinc nanométrique dopées par un mixage multiple d'oxydes. La synthèse, par voie liquide, et le frittage conventionnel, sont les modes appliqués au système (98 mol% ZnO, 0.5 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% Sb₂O₃, 0.5 mol% Co₂O₃, 0.5 mol% MnO₂) constituant la varistance.

2. Frittage micro onde

Le frittage micro-ondes est connu pour être une technique de frittage prometteuse. En effet, ce procédé présente comme avantages une réduction de la durée des traitements thermiques et un gain énergétique important par rapport aux procédés conventionnels. D'année en année, le frittage dans un environnement micro-ondes est étudié par un nombre croissant de chercheurs. Cependant, les raisons de l'effet bénéfique de ce type de frittage ne sont pas clairement identifiées [6]. Dans ce contexte les procédures de synthèse et les compositions chimique de poudre nanométrique sont les mêmes que ceux étudiées dans la partie B. L'objectif vise à vérifier l'influence d'un champ électromagnétique à la fréquence de 2,45 GHz sur la densification des varistances, comparativement avec le frittage conventionnel.

Les différentes phases qui apparaissent au cours du processus de fabrication des varistances à base d'oxyde de zinc sont caractérisées par diffraction de rayon X et à l'aide de la microsonde électronique. L'étude de leur évolution au cours du traitement thermique nous permet de mieux comprendre leur rôle dans la formation de la microstructure et leur influence sur les propriétés électriques du matériau.

Les paramètres électriques tels que le champ électrique E_s , la densité de courant J_L et le coefficient de non linéarité α sont alors déterminés à partir de la caractéristique courant/tension obtenue. Le manuscrit est composé de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, après avoir rappelé quelques généralités, et propriétés des matériaux utilisés, sur les varistances, nous décrivons plus particulièrement l'importance de la microstructure et son effet sur les performances de la varistance et on propose un état de l'art sur les modèles théoriques les plus utilisés qui décrivent le comportement de la varistance. Une attention particulière est faite sur les modèles des paramètres de la varistance (tension de déclenchement, facteur de non linéarité et courant de fuite). Les phénomènes de stabilité et de claquage de la varistance qui n'ont pas fait l'objet de cette thèse sont discutés également.

Le second chapitre revient sur les différents procédés de synthèse et résume les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des poudres et des varistances élaborées.

Les caractérisations microstructurale et électrique des différents varistances sont regroupées dans le troisième chapitre. On termine le manuscrit par une conclusion et les perspectives.

Bibliographie

- [1] S.M. Gheno et al. "Electric force microscopy investigations of barrier formations in ZnO-based varistors" *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 549–554
- [2] J.A. Aguilar-Martinez et al. Effect of sintering temperature on the electric properties and Microstructure of SnO₂–Co₃O₄–Sb₂O₅–Cr₂O₃ varistor ceramic *Ceramics International* 39 (2013) 4407–4412
- [3] B.-H. Lee, S.-M. Kang, Properties of ZnO varistor blocks under multiple lightning impulse voltages *Current Applied Physics* 6 (2006) 844–851
- [4] J. Banda and S. M. Shahidehpour, Surge Protection with Metal Oxide (ZnO) Surge Arresters in Multi-line Underground Power Systems, *Electric Power Systems Research*, 12 (1987) 19 - 26
- [5] R.I. Lavrov et al. "Comparative characteristics of silver and copper electrodes on ZnO varistor ceramics" *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2591–2595
- [6] A. Badev et al. "Sintering behavior and non-linear properties of ZnO varistors processed in microwave electric and magnetic fields at 2.45 GHz" *Acta Materialia* 61 (2013) 7849–7858

CHAPITRE I.

GENERALITE ET ETAT DE L'ART DE LA MODELISATION DES VARISTANCES

I.1. Introduction

Le matériau ZnO existe sous forme naturelle, sous le nom de « Zincite », mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive. C'est un semi-conducteur à large bande interdite dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stoechiométrie [1]. L'oxyde de zinc (ZnO), se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain [2, 3].

I.2. Différentes sortes de varistances

Une varistance est un élément qui protège contre les surtensions possibles d'un réseau électrique ou d'une alimentation. C'est un composant passif servant dans l'électronique et l'électrotechnique. Sa principale caractéristique est la non-linéarité élevée, La varistance, ou varistor en anglais, est un abrégé de résistance variable. Nous le rencontre aussi sous abréviation anglaise VDR (voltage dependent resistor) Les varistances sont des dispositifs semi-conducteurs en céramique polycristallins, possédant une microstructure et une composition particulière [4, 5]. Les varistances 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 varistances. Les premières varistances utilisées étaient à base de carbure de silicium (SiC). Ils étaient utilisées avant la découverte des varistances à base d'oxydes, Les varistances 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 varistances de ZnO ont été associés, tels que le dioxyde de titane (TiO₂) [6-10], et le dioxyde d'étain (SnO₂)[7, 8], Par la suite beaucoup de recherches ont été effectuées sur des systèmes de varistance à base de titanate de strontium (SrTiO₃) [11, 12], de titanate de baryum (BaTiO₃) [13, 14], de trioxyde de tungstène (WO₃) [15, 16] ou encore de dioxyde de cérium (CeO₂) [17]. Ces céramiques ont été développées en grande partie pour contourner les brevets déposés sur les

varistances de ZnO. Les varistances 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 ce sont celles qui présentent les meilleures caractéristiques et qui sont les plus largement décrites. Nous avons orienté notre étude sur les varistances de ZnO.

I.3. Composition et élaboration des varistances ZnO

Il existe actuellement sur le marché de nombreuses varistances à base d'oxyde de zinc utilisées comme parafoudres. Celle-ci est formée à environ 98 % en moles de ZnO. Les 2 % restants correspondent aux additifs. Le choix des compositions chimiques optimales conduit à l'élaboration de varistances ayant un coefficient de non-linéarité élevé résultant essentiellement de travaux empiriques ayant nécessité des quantités de plans d'expérience. L'addition des oxydes métalliques se traduit par une influence sur les caractéristiques électriques et/ou sur la microstructure du matériau final développée au cours de l'élaboration ou la mise en forme. Nous donnons dans les paragraphes suivants les principaux constituants rencontrés dans les varistances à travers les effets qu'ils ont sur les propriétés du matériau et le rôle qu'ils jouent dans leur élaboration. Les conditions d'élaboration des varistances à base d'oxyde de zinc ont notamment fait l'objet de nombreuses recherches pour aboutir à la mise en place de procédés de fabrication optimale. Trois méthodes d'élaboration sont exposées dans le chapitre III relatif à la partie expérimentale.

I.4. Les applications des varistances

I.4.1. Du courant induit à la très haute tension

La varistance est une résistance non linéaire qui chute considérablement quand la tension augmente. Par contre en fonctionnement normal et en l'absence de surtension, la résistance de la varistance est très élevée et empêche le passage du courant de la ligne électrique vers la terre. Par contre, en régime de surtension la résistance chute subitement pour dévier le courant, et donc la surtension, vers la terre. Cette particularité de la caractéristique courant-tension de la varistance est mise à profit pour être un bon dispositif de protection utilisé pour la suppression des surtensions [18, 19]. Dans la littérature Les plus anciens dispositifs de protection étaient des redresseurs au silicium, utilisés surtout dans les vieux appareils téléphoniques et pour les protéger contre l'effet de la foudre. Durant ces dernières décades, avec le développement de la technologie de l'élaboration des matériaux, ces redresseurs au silicium furent remplacés par les varistances à base de ZnO. Elles sont utilisées en très basse tension qu'en très haut tension l'amélioration des performances (tension de seuil, courant de décharge,...etc) est à l'origine de l'optimisation de la taille des varistances pour chaque application. Cette bref liste suffit à présenter l'application des varistances, à

base d'oxyde de zinc, dans tous les domaines nécessitant une absorption de surtensions accidentelles ou anormales. La demande sur ces produits est énorme et justifie ainsi le volume important de publications, de brevets et de production mondiale.

I.5. Propriétés structurales

Sous les conditions employées de pression et de température, le ZnO cristallise dans la structure Wurtzite. Tel que cette structure est une accumulation de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe [0001] appelé également axe c. [1,20]:

Les paramètres de la maille de ZnO Würtzite sont $a = 3.2495\text{Å}$, $c = 5.2069\text{Å}$, et $c/a = 1.6022$ [1,20]. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre et inversement. Ainsi que la structure wurtzite est non centro-symétrique. Le ZnO cristallisé sous cette forme est un matériau polaire suivant son axe c. La face zinc (Zn) est notée par convention (0001) ou (+c) tandis que la face oxygène (O) est notée (000-1) ou (-c). Cette structure polaire du ZnO, permet l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. Le ZnO possède donc une polarisation non nulle selon l'axe c, appelée polarisation spontanée, de valeur -0.05 C.m^{-2} [12].

I.6. Processus de fabrication de la varistance et additifs essentiels

Les varistances peuvent être considérées comme un dispositif multi-jonction composée des joints de grains en séries et en parallèle. La distribution de la taille des grains joue un rôle règle important dans le comportement électrique. Historiquement, l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) est le plus répandu; c'est aussi le premier à avoir été décrit [6]. Cependant, il peut être remplacé par d'autres oxydes tels que l'oxyde de praséodyme (Pr_6O_{11} ou Pr_2O_3) [21, 22], l'oxyde de baryum (BaO) [23, 24] ou l'oxyde de vanadium (V_2O_5) [25, 26]. Ces éléments possèdent des coefficients de non-linéarité modestes qui sont récapitulés dans le tableau I-1 et montrent peu de similitudes si ce n'est qu'aucun d'entre eux ne peut former de solution solide par insertion dans la maille de ZnO.

coefficients de non-linéarité	Bi_2O_3	Pr_6O_{11}	BaO	V_2O_5
α	2-8	4	14	13

Tableau I-1: Coefficients de non-linéarité des céramiques binaires ZnO-MxOy [4].

En plus du système de ZnO/ Bi_2O_3 , d'autres oxydes sont fréquemment ajoutés car ils sont connus pour leur rapport en coefficient de non-linéarité. Nous citons le cas des oxydes de métaux de transition tels que : les oxydes de cobalt (CoO , Co_2O_3 ou Co_3O_4) [27,28] et de manganèse (MnO ,

MnO₂ ou Mn₃O₄) [29,30]. D'autres oxyde de terre rare sont souvent utilisés comme dopant dans la formation des varistances [31, 32]. L'oxyde de lanthane (La₂O₃), l'oxyde de samarium (Sm₂O₃), l'oxyde d'yttrium (Y₂O₃), l'oxyde de cérium (Ce₂O₃), l'oxyde de dysprosium (Dy₂O₃), l'oxyde d'holmium (Ho₂O₃), sont ajoutés pour adapter sur la microstructure et les propriétés électriques de la varistance à son domaine d'application [6-15].

I.7. Principes de fonctionnement

I.7.1. Caractéristiques des joints de grains d'une varistance

Plusieurs travaux ont été effectués pour savoir le comportement électrique des varistances à base de ZnO ayant pour additif principal Bi₂O₃ à travers la mesure directe des caractéristiques électriques d'un joint de grain unique. Ces mesures ont été réalisées sur deux grains adjacents par des électrodes microscopiques. Cette expérience montre que chaque joint de grain possède une caractéristique courant-tension non-linéaire semblable à celle de la varistance macroscopique [33]. D'autres mesures électriques ont été réalisées aussi sur un grand nombre de joints de grains d'une même varistance ont donnée des variations importantes de la valeur de la tension de déclenchement entre différents joints de grains ces mesures ont permis de faire la distinction entre les bons et les mauvais joints de grains [34]. Les résultats ont montré qu'il existe un lien entre la nature des joints de grains et leurs propriétés. Mesurés individuellement, tel que la majorité d'entre eux ont une tension de déclenchement autour de 3,3 V [35]. Cependant, il a été montré qu'en moyenne, la tension de seuil globale par unité d'épaisseur (soit le champ de seuil E_b) est égale au nombre de joints de grains présents sur cette épaisseur multiplié par 2,3 V [36]. Donc on peut conclure que la non-linéarité est dépendante des joints de grains dans la mesure où chacun d'entre eux constitue une barrière au passage du courant. Par conséquent, la taille des grains d'une varistance détermine le nombre de joints de grains que va rencontrer le courant sur son passage et donc la tension de seuil de la varistance.

I.7.2. Importance du contrôle des tailles de grains et des additifs impliqués

Pour contrôler la taille des grains permettant la maîtrise du nombre de joints de grains par unité d'épaisseur, certains chercheurs se sont basés dans leur élaboration des varistances sur l'addition d'autres oxydes supplémentaires afin de limiter la croissance des grains lors du frittage ou, au contraire, de l'amplifier. L'oxyde d'antimoine (Sb₂O₃) est connu pour inhiber la croissance des grains et entraver le transfert des ions dans la phase liquide riche en bismuth lors du traitement de consolidation. Au cours du frittage, à partir de 700°C, il se forme avec les oxydes de zinc et de bismuth, une phase appelée pyrochlore de formule Zn₂Sb₃Bi₃O₁₄ [37-39]. Cette phase opère un blocage « mécanique » du front de migration des joints de grains de ZnO et est considéré comme

étant responsables du contrôle de la taille des grains. La silice (SiO_2) est connue pour inhiber la croissance des grains et modifier la stabilité des varistances sous contraintes électriques continues. Les oxydes de manganèse et cobalt sont connus pour améliorer le coefficient α de la varistance et favoriser les états d'interface. Les oxydes ferriques et de niobium ainsi que le cation Al^{3+} améliorent également le coefficient α . Enfin, l'oxyde de titane est connu pour augmenter la taille des grains. Toutefois, cet oxyde réagit avec ZnO pour former des particules de Zn_2TiO_4 qui semblent augmenter le taux de nucléation et de là, amener une distribution de la taille des grains beaucoup plus homogène. L'oxyde d'antimoine est parfois aussi associé à l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) ; le mélange donne une taille de grains encore plus réduite que lorsque Sb_2O_3 est utilisé seul [40, 41]. Cependant le dioxyde de zirconium (ZrO_2) présente un effet contrairement à ce dernier [42]. D'autres additifs tels que, les carbures, les nitrures, les nitrates et les hydrures sont choisis pour modifier la caractéristique courant-tension, modifier la résistivité des phases, réduire la courant de fuite, augmenter la capacité de dissipation d'énergie, contrôler la porosité, ralentir la croissance de grain, augmenter leur intégrité structurale, altérer le point de fusion des différentes phases et améliorer leur stabilité chimique, électrique, mécanique et thermique. Ces oxydes, carbures, nitrures, nitrates et hydrures sont de préférence à base des éléments suivants: Si, Sb, Mn, Ge, Sn, Pb, Sb, B, Al, Ti, Ta, Fe, S, F, Li, Ni, Cr, Mo, W, Be, Br.

I.8. Paramètres clés d'une varistance

Les nombreux domaines d'application des varistances nécessitent le développement des composants aux caractéristiques et aux géométries diverses afin de s'adapter aux contraintes imposées tant par le circuit à protéger, que par la nature des éventuelles surtensions (Figure I.1). Dans ce cadre, différents paramètres sont usuellement utilisés pour caractériser le comportement électrique d'une varistance. Le premier d'entre eux est le coefficient de non-linéarité α régissant le comportement courant/tension selon la relation $I = KV^\alpha$, K étant une constante du matériau.

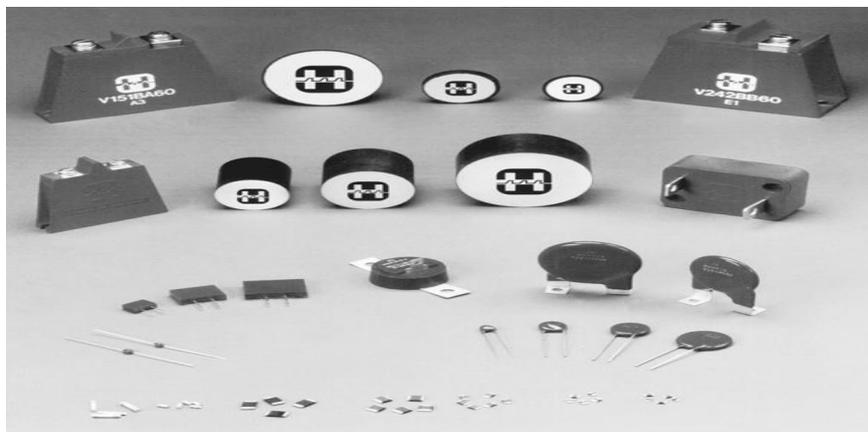


Figure I.1: Photographies de différents types de varistances commercialisées (Littelfuse)

Il définit la performance du composant : plus α est grand, plus la transition de l'état isolant à l'état conducteur est abrupte et meilleure est la protection. Il convient de souligner que cette valeur évolue avec la tension appliquée : α augmente dans la région des faibles tensions, atteint un maximum dans la zone non-linéaire, avant de décroître dans la région des fortes tensions. Ainsi, il est nécessaire de déterminer la valeur de α dans la gamme de courant appropriée à l'utilisation de la varistance [1,2, 43].

Le second paramètre essentiel à la caractérisation d'une varistance est le champ de seuil E_a (ou breakdown field). De manière idéale, cette grandeur indique le champ électrique pour lequel la varistance passe de l'état isolant à l'état conducteur. Cependant, dans la réalité, ce changement de conduction n'est pas aussi brutal et il demeure difficile d'extraire une valeur de champ électrique précise. Ainsi, on définit, par convention, le champ de seuil comme la valeur du champ électrique lorsque la varistance présente une densité de courant de 1mA/cm^2 .

Enfin, la dernière grandeur nécessaire à la bonne description du comportement électrique d'une varistance est la densité de courant de fuite J_F . Ce paramètre permet de quantifier la quantité de courant traversant le composant dans la zone des basses tensions, c'est-à-dire en fonctionnement normal du circuit. En pratique, on assimile cette valeur à la densité de courant de fuite dans le composant, pour une valeur de champ électrique de $0.8x E_S$.

I.8.1. Propriétés électriques I(V), effet varistance

Les varistances sont des éléments électroniques présentant une caractéristique courant-tension non-linéaire et sont susceptibles de ce fait, de recevoir de nombreuses applications. Les varistances sont utilisées, en général, pour la protection des circuits et des composants électriques contre les surtensions, et d'autre part, comme parafoudre sur les lignes de haute tension, comme protecteurs des fours micro-ondes, et comme récepteurs TV ...etc. Le fonctionnement des varistances est schématisé sur la figure I.2. Elles sont montées en parallèle avec l'élément à protéger, toute tension supérieure à une valeur de seuil V_s fait passer le courant à travers la varistance, au lieu de l'élément à protéger [43].

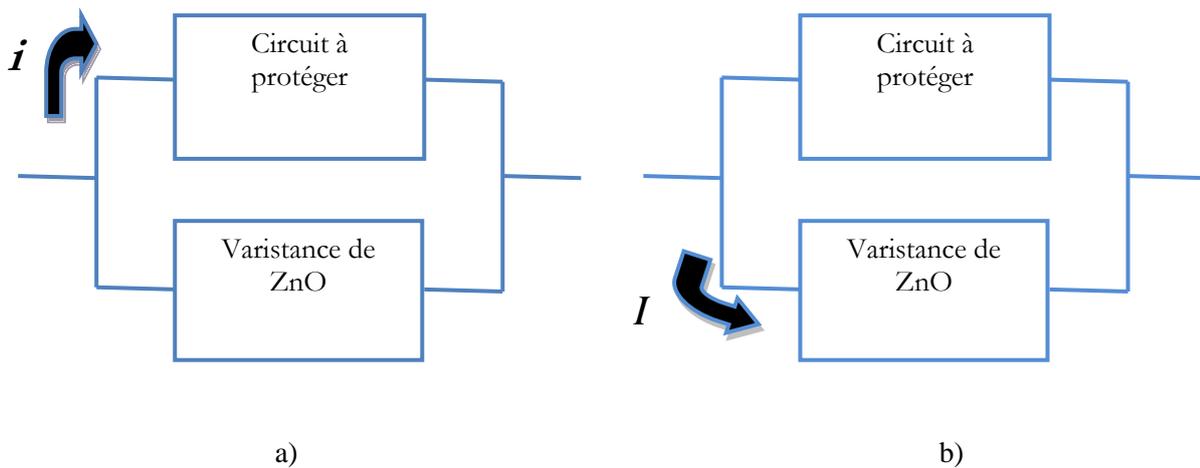


Figure I.2: Schéma de fonctionnement d'une varistance ZnO

a) Condition normale b) condition de surtension

1.8.2. Caractéristique tension-courant d'une varistance

Une varistance est un composant électrique dont la résistance varie à l'inverse de la tension appliquée. La figure I.3 présente le symbole international de la varistance ZnO.

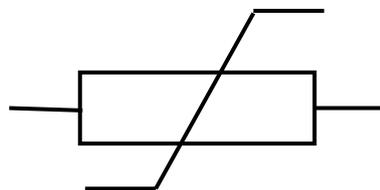


Figure I.3: Représentation symbolique d'une varistance

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

$$I = KV^\alpha \quad (\text{I-1})$$

Ou

$$J = KE^\alpha \quad (\text{I-2})$$

Où,

K est un coefficient caractérisant le matériau utilisé. **α** est un coefficient caractérisant la non-linéarité.

V est la tension appliquée aux bornes de la varistance. I est le courant traversant le composant, E le champ électrique et J la densité de courant,

La caractéristique $I(V)$ d'une varistance présente trois régions comme le montre la figure I.4.

- La première région a un caractère ohmique ; la résistivité est élevée, elle varie de 10^{10} - $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$

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 [44, 45]:

$$\rho = \rho_0 e^{\phi_B / K_B T} \quad (\text{I-3})$$

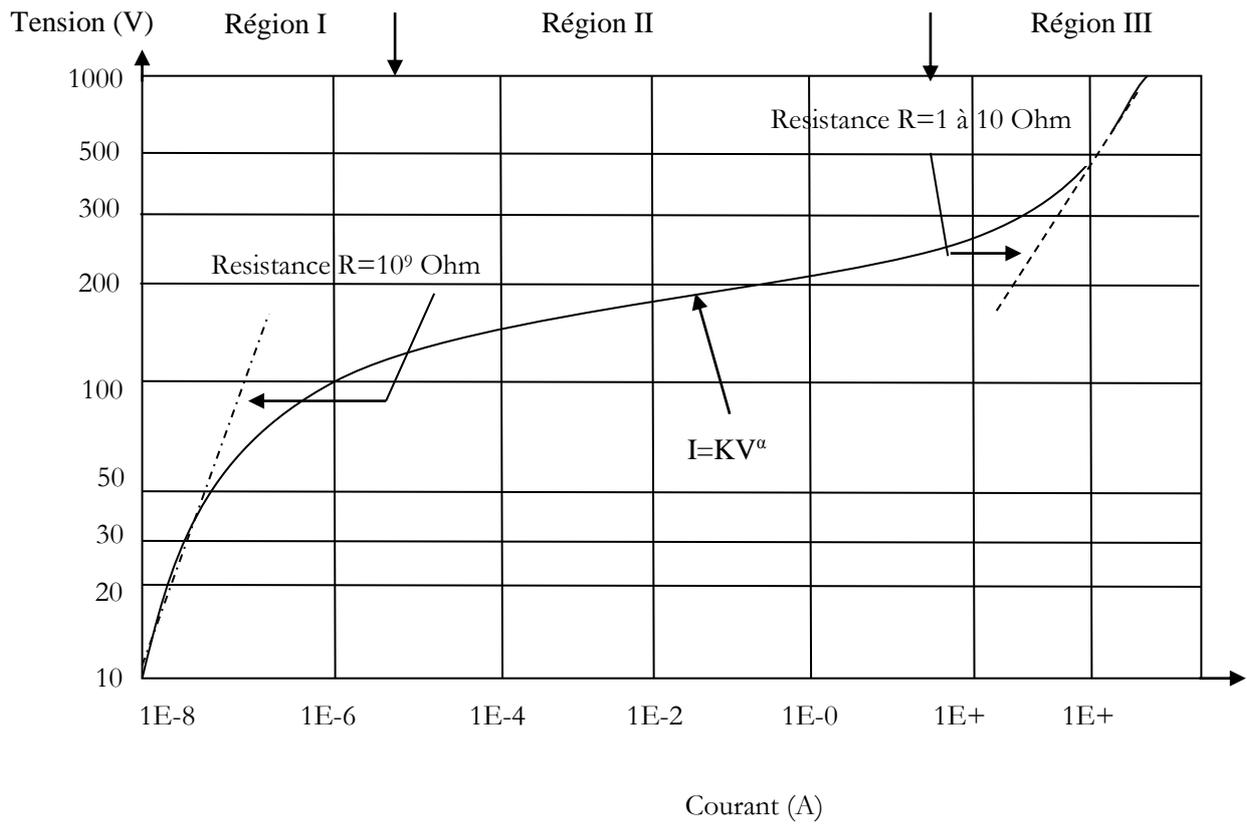
Ou :

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 ($I = KV^\alpha$ ou $J = KE^\alpha$)
- La troisième région est ohmique ; elle présente un phénomène de saturation. Elle est caractérisée par une faible résistivité de l'ordre de $10 \Omega \cdot \text{cm}$.

On peut aussi définir, l'effet varistance par la chute de la résistance (Figure I.4(b)). Le composant est donc caractérisé par une courbe $I(V)$ non linéaire (équation I-1 ou I-2). A basse tension, le matériau se comporte comme une thermistance. A partir d'une tension critique, appelée aussi tension de seuil V_b , la résistance décroît brutalement, mais il ne s'agit pas d'un claquage, car le processus est réversible (Figure I.4(a)) [6,46].



(a)

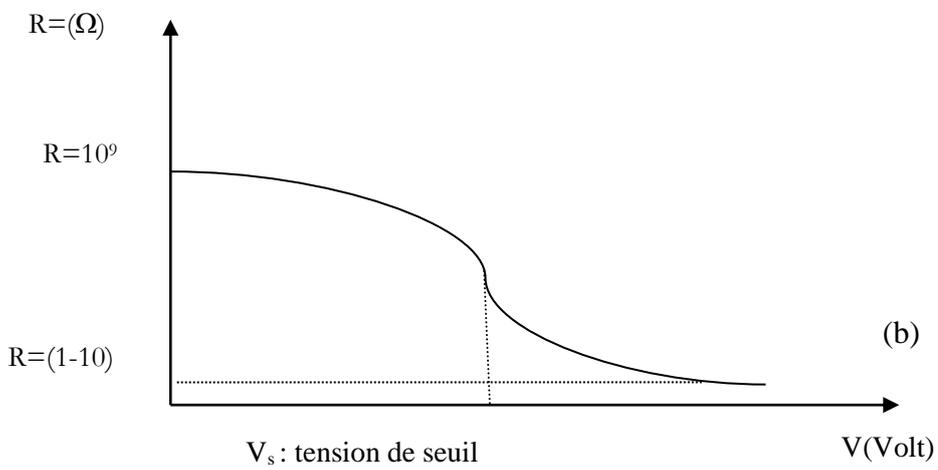


Figure I.4: Caractéristique électrique d'une varistance ZnO.

I.9. Etat de l'art de la modélisation des varistances

I.9.1. Introduction

En électronique comme en électrotechnique, la stabilité des résistances en température, tension, temps, est l'objectif permanent des fabricants de ces composants. Par opposition le développement de résistances fortement variables a donné lieu à des composants de moindre diffusion mais particulièrement bien adaptés à deux fonctions : la protection et le contrôle. Deux directions ont été explorées : les résistances en fonction de la température ou thermistances et les résistances dépendant de la tension appliquée ou varistances qui sont appelées résistances non linéaires. Parmi cette dernière catégorie, les varistances à oxyde de zinc constituent une nouvelle classe de composants passifs aux caractéristiques électriques uniques qui leur confèrent un grand intérêt pour la fonction protection de circuits ou de réseaux contre des surtensions transitoires [47, 48]. De nombreux modèles ont été développés pour étudier la modélisation des barrières intergranulaires, du comportement thermique des varistances à base d'oxyde de zinc et la modélisation des mécanismes de conduction non linéaires dans les varistances ZnO, Pour rendre compte des propriétés électriques non linéaires des céramiques à base d'oxyde de zinc, dès les premières études [49, 50], l'origine de la non-linéarité a été attribuée aux zones situées à la périphérie des grains de ZnO. Aucun champ électrique notable n'apparaît au cœur de ceux-ci, sauf aux très forts courants. Dans le système de puissance, la protection du système et les niveaux d'isolation dépendent essentiellement des tensions résiduelles de parafoudres, dont les éléments de base sont des varistances de ZnO. Les microstructures des varistances ZnO sont composées de nombreux grains de ZnO. Les caractéristiques électriques volumiques d'une varistance ZnO sont donc attribuées aux nombreux grains de ZnO et ses joints de grains connectés. Dans ce chapitre on propose un état de l'art sur un ensemble de type de modélisation et des modèles électriques.

I.9.2. Modèle de Voronoi

Le modèle de Voronoi a été étudié par plusieurs auteurs [51, 52] pour déterminer les caractéristiques électriques des varistances à base de ZnO basées sur les microstructures. Ce réseau décrit les microstructures des varistances ZnO sous forme de grains et de joints de grains répartis de façon aléatoire. Une forme de répartition très proche de la réalité. Cependant, dans les modèles existants les joints de grains ont été décrits à l'aide de formules empiriques approximatives, au lieu de leur mécanisme de conduction réel. En outre, les propriétés de capacité des joints des grains n'ont jamais été prises en considération. De ce fait, la simulation sur les performances de surtension de varistances ZnO dans la littérature n'explique pas réellement le comportement de ce composant.

Par contre, Jun Hu et al [53] propose un modèle de simulation concernant les réponses des

parafoudres (en ZnO) basé sur le réseau de Voronoi et tient compte du mécanisme réel de conduction des joints de grains, représentés par des capacités. Nous le présentons dans le paragraphe suivant.

I.9.3. Modèle de simulation

I.9.3.1. Modèles de la microstructure

Le réseau de Voronoï, est une forme de schéma géométrique, qui paraît être un modèle raisonnable pour simuler les microstructures de varistances ZnO. Comme le montre la figure I.8, chaque polygone de Voronoï dans le réseau représente un des grains de ZnO, et chaque ligne adjacente du polygone représente le joint entre deux grains de ZnO.

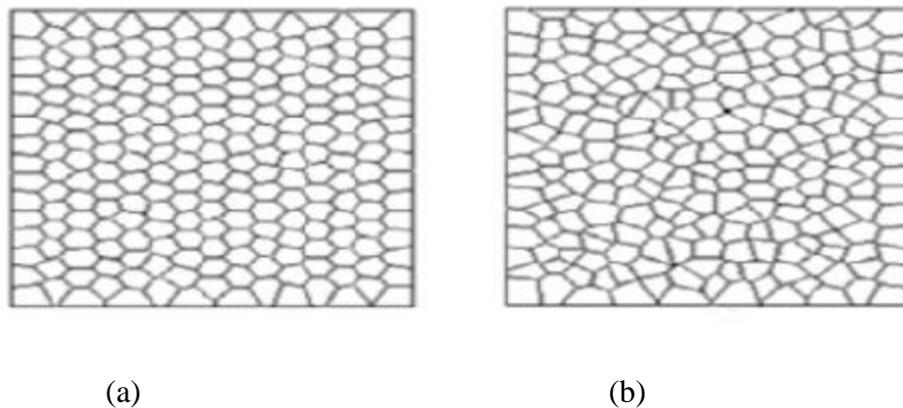


Figure I.5: Microstructures simulées de varistances ZnO

(a) avec un degré de trouble de 0,2; (b) avec un degré de trouble de 0,5

Il préconise d'ajuster le degré de désordre du réseau (Voronoi), tel que les grains de ZnO avec différentes uniformités peuvent être simulés. Quand le degré de désordre est défini comme zéro, la plupart des polygones du réseau de Voronoï sont de formes hexagones régulières. Lorsque le degré de désordre est réglé à 0,2, comme le montre la figure I.5 (a), la plupart des polygones du réseau de Voronoï sont encore hexagones, mais deviennent irréguliers. Lorsque le degré de désordre est supérieur à 0,5, comme le montre la figure I.5 (b), les polygones dans le réseau de Voronoï deviennent tout à fait irréguliers, qui sont similaires aux microstructures réelles de Varistances ZnO.

I.9.3.2. Modèle des joints des grains

Le mécanisme de conduction des joints des grains de varistances ZnO a été proposé aussi par plusieurs chercheurs [54, 55]. Le modèle de déclenchement de la varistance basé sur la double barrière de Schottky aux joints des grains de ZnO a été proposé par Blatter et Greuter [56, 57], est devenu la théorie la plus acceptée actuellement.

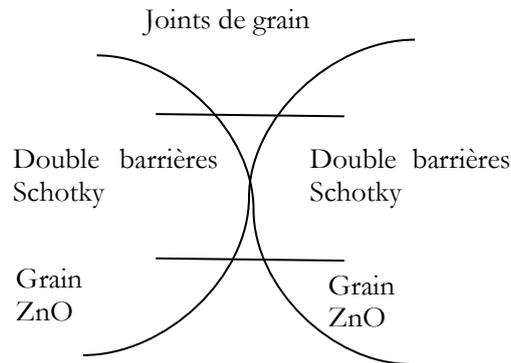


Figure I.6: Structure d'un joint de grains de ZnO

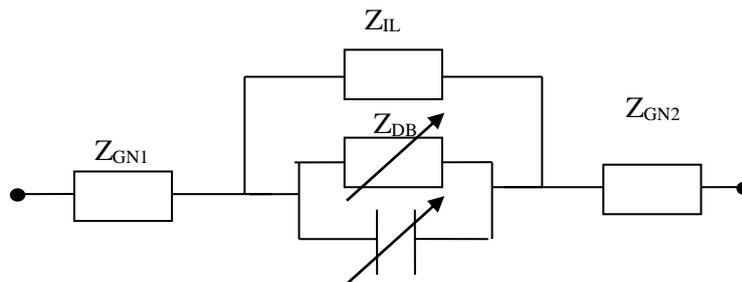


Figure I.7: Circuit équivalent d'un joint de grains de ZnO

Au lieu, des formules empiriques simples utilisées par les anciens chercheurs [53], Jun Hu et al. [Jun] préfèrent adopter le circuit équivalent d'un joint de grains de ZnO sur la base de mécanisme de conduction réel proposé par Blatter et Greuter. Comme le montre la figure I.7, où Z_{GN1} et Z_{GN2} sont les valeurs de la résistance des grains de ZnO situés de part et d'autre du joint de grain. Z_{IL} est la valeur de la résistance de la couche inter-granulaire comme le montre la figure I.6, qu'occupent les « coins » de grains de ZnO. Z_{DB} représente la double barrière de Schottky non linéaire dans la zone médiane du joint de grain. Pour chaque joint de grain, Z_{DB} est composée d'une résistance R_{DB} et d'une capacité C_{DB} non linéaires. La résistance non linéaire R_{DB} est représentée par un ensemble d'équations complexes comme suit.

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{DB} = \frac{V}{J \times S} \\ J(V) = A^* T^2 \exp\left(\frac{e\Phi_B(V) + \varepsilon\xi}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right) - \left(\frac{e\Phi_B(V) + \varepsilon\xi}{k_B T}\right) \\ \Phi_B = \frac{V_c}{4} \left(1 - \frac{V}{V_c}\right)^2 \\ V_c = \frac{Q_i^2}{2e\varepsilon_0\varepsilon N_i} \\ Q_i = e \int_{\xi_i^n}^{\infty} N_i(E) f_i(E) dE \\ f_i(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \xi_i}{k_B T}\right)} \\ \xi_i = \xi - k_B T \ln \frac{2}{1 + \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right)} \end{array} \right. \quad (I-4)$$

Dans les équations ci-dessus, V est la tension appliquée aux bornes de la double barrière de Schottky. J est la densité de courant à travers la barrière dont la surface est S . Φ_B est la hauteur de la barrière et Q_i est la densité de charge située dans les joints de grains. Ces derniers (Φ_B et Q_i) dépendent de la tension appliquée V . En outre, V_c est une variable intermédiaire qui n'a aucune signification réelle. $N_i(E)$ est la fonction de distribution de l'énergie des états de l'interface et $f_i(E)$ est la fonction de distribution de Fermi, où E est le niveau d'énergie. ξ est le niveau de Fermi volumique, et ξ_i est le niveau quasi-Fermi, qui est décalé par rapport au niveau de Fermi en raison de la tension appliquée V . ξ_i^n est le niveau de Fermi de l'interface neutre et $\varepsilon\xi$ est la différence entre le niveau de la bande de conduction E_c et le de niveau Fermi volumique ξ . A^* est la constante de Richardson, k_B est la constante Boltzmann et T est la température absolue. e est la charge électronique, ε_0 est la permittivité du vide et ε est la permittivité relative de ZnO.

La capacité non linéaire C_{DB} dépend également de l'application de la tension V selon la référence [58], où N_d est la densité des donateurs.

$$C_{DB} = \sqrt{\frac{e\varepsilon_0\varepsilon N_d}{2}} * \frac{1}{\sqrt{\Phi_B(V) + \sqrt{\Phi_B(V) + V}}} \times S \quad (I-5)$$

I.9.3.3. Circuit équivalent d'une varistanc

Sur la base de la microstructure ci-dessus et le modèle de joints de grains, le circuit équivalent « macroscopique » de l'échantillon de la varistance ZnO est représenté dans la figure I. 8, dans lequel chaque ligne adjacente des polygones de Voronoï devrait être remplacée par la branche d'un circuit équivalent d'un joint de grain comme le montre la figure I.7.

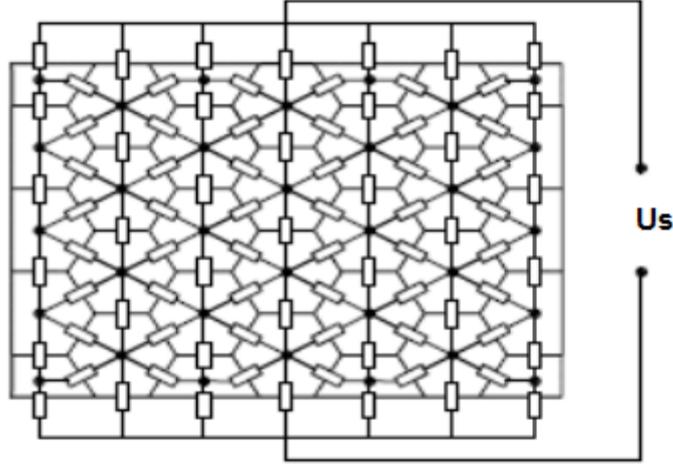


Figure I.8: Circuit équivalent d'un échantillon de varistance ZnO

Selon ce réseau de résistances non linéaires de la varistance à base de ZnO, un ensemble d'équations non linéaires peuvent être établis par la loi de Kirchoff comme ci-dessous.

$$\begin{cases} AI = 0 \\ U = A^T U_N \\ U_{N(n-1)} = U_s \quad (j = 1, 2, \dots, (b-1)) \\ I_{(j)} = f(U_{(j)}) \end{cases} \quad (\text{I-6})$$

Dans les équations ci-dessus, I et U sont les vecteurs de la branche de courants et de tensions de dimension b . b est le nombre de branches du circuit ; U_N est un vecteur de dimension $(n-1)$ des tensions de nœud tandis que n est le nombre de nœuds du circuit. Celle ci égale à la tension appliquée U_s ; A est une matrice de dimension $(n-1) \times b$ décrivant la relation de tous les nœuds et les branches ; f sont les fonctions de chaque courant et tension de la branche exclue la source de tension appliquée. Cela signifie l'exclusion des équations empiriques (I-4, et I-5). Ainsi, si la source externe appliquée est une source de courant I_s , la troisième équation dans la relation I-6 devrait être modifiée comme suit.

$$I_{(b)} = I_s \quad (\text{I-7})$$

Pour la simulation de la réponse de la surtension de la varistance, la source externe appliquée est défini comme courant de choc caractérisé par l'onde $8/20\mu s$, et est simulée par l'équation ci-dessous [59],

$$I_s(t) = 0.01243 \times I_m t^3 e^{-t/0.391} \quad (\text{I-8})$$

où t est le temps, I_m est la valeur maximale du courant de choc.

Finalement à partir de la relation des équations non linéaires ci dessus basées sur les circuits équivalents non linéaire, un algorithme a été développé par les auteurs [53] pour simuler la

caractéristique électrique de la varistance. Les résultats de simulation comparés avec les résultats expérimentaux sont reportés dans la référence suivante [53].

I.9.4. Modèle de microstructure et claquage sous fort courant

Les varistances sont vulnérables au fort courant. La fonction principale de la varistance ZnO consiste à absorber la puissance de l'énergie transitoire et limiter la surtension à un niveau de tension qui ne doit pas être nuisible à la protection des systèmes électrique et électronique. En revanche la varistance peut être endommagée. Soit par effet thermique (effet Joule) du courant résiduel (leakage current) si la température dépasse la température admissible; Soit par claquage suite à l'absorption d'une impulsion d'énergie. Dans le précédent paragraphe, le modèle de Voronoi a été utilisé pour modéliser la varistance du type massive. Ce même modèle peut aussi être utilisé pour décrire les propriétés électriques d'une varistance ZnO, élaborée sous forme de couche mince. Dans ce cadre Jinliang He et al [60] ont discuté l'effet des dimensions des grains et le caractère électrique des joints de grains, dans les varistances ZnO, sur la rupture spontanée (de la varistance). Ils se sont basés sur les résultats de simulation du courant de distribution, de la distribution de la température et la contrainte thermique sur le modèle de Voronoi.

Jinliang He et al[60] se sont alors basés sur le modèle du réseau de Voronoi bidimensionnel. Ils ont pu simuler les microstructures d'un film d'épaisseur $= h$, d'une varistance ZnO polycristalline, où chaque polygone dans le réseau représente un grain de ZnO, et chaque arête du polygone commun aux polygones adjacents i et j correspond au joint de grain (similaire à la figure I.8). La variation de l'épaisseur h a été pris en considération pour étudier son influence sur la microstructure et l'uniformité de la taille de grain de varistance ZnO. Le claquage (rupture) de la varistance était simulé [61] par un petit creux (trou) résultant de la fusion de la céramique en ce point suite à la concentration d'un fort courant qui peut provoquer un grand gradient de température et conduit par conséquence à un choc thermique local. Il était suggéré que le claquage est lié à l'hétérogénéité de la microstructure et des caractéristiques électriques des joints de grains. La relation électrique entre les grains peut être déduite en fonction du réseau de Voronoï. S'il y a un côté commun entre deux polygones, une résistance non linéaire était utilisée pour simuler la relation électrique entre le grain i et le grain j . L'intérieur du polygone était considéré comme un conducteur parfait. Le courant traversant le joint de grain était supposé proportionnel à la surface de cette dernière. Où la surface est égale à ($S_{ij} = l_{ij} \times h$).

Le flux de la densité de courant, du grain i au grain J_{ij} (U_{ij}) est déterminé par [62]

$$J_{ij}(U_i - U_j) = \begin{cases} \frac{A_1}{\rho_{gb}} e^{\left(-\frac{E_g - \beta |U_i - U_j|^{\frac{1}{2}}}{k_b T}\right) + A_2 \left(\frac{|U_i - U_j|}{V_B}\right)^\alpha}; |U_i - U_j| \leq V_U \\ \frac{A_3}{\rho_{gb}} [|U_i - U_j| - V_U] + \frac{A_1}{\rho_{gb}} e^{\left(-\frac{E_g - \beta V_U^{\frac{1}{2}}}{k_b T}\right) + A_2 \left(\frac{V_U}{V_B}\right)^\alpha}; |U_i - U_j| > V_U \end{cases} \quad (I-9)$$

où J_{ij} est la densité de courant, A_1 en $A \cdot cm^{-2}$; U_i est la tension de grain i et U_j est la tension de grain j ; A_1 et A_3 sont des constantes en $A \cdot \Omega \cdot cm^{-1}$; A_2 est une constante en $A \cdot cm^{-2}$; ρ_{gb} est la résistivité avant coupure en $\Omega \cdot cm$, et ρ_g est la résistivité dans la région de coupure en $\Omega \cdot cm$; E_g est la hauteur de barrière, ce qui équivaut à $0.8eV$, $\beta = [e^3 / 4\pi \epsilon_0 \epsilon_r]^{1/2}$ est une constante liée aux caractéristiques électriques et la structure géométrique de la couche inter-granulaire de varistances ZnO. e est la charge de l'électron, ϵ_0 est la permittivité du vide. Le potentiel externe est appliqué entre l'arête supérieure et l'arête inférieure du réseau de Voronoi, c'est à dire le potentiel de l'arête supérieure est U_s , et celle de l'arête inférieure est 0. Les équations de la tension nodale du circuit peuvent être déduites selon la loi de Kirchhoff, comme suit :

$$I_i(U) = \sum_{j=1, j \neq i}^{N+2} l_{ij} h(U_i - U_j) J_{ij}(U_i - U_j) = 0 \quad (I-10)$$

Où U est le vecteur (U_1, U_2, \dots, U_N) . l_{ij} est la longueur du coté commun entre le polygone i et le polygone j , et si le grain j n'est pas un grain voisin du grain i , $l_{ij}=0$. La tension de grain (U_1, U_2, \dots, U_N) dans les équations (I-9) peut être résolu par la méthode itérative de Newton. Alors le passage du courant par chaque arête est calculé selon l'équation (I-10). Par la suite, Jinliang He et al [60] simule le transfert de chaleur à l'intérieur de la céramique par un courant d'onde carrée, comme onde de choc. La méthode de différence finie était utilisée pour calculer la distribution de la température et du vieillissement thermique dans la céramique (ZnO). Chaque polygone dans le réseau Voronoi est divisé en plusieurs triangles (Figure I.9) en fonction du nombre d'arête du polygone

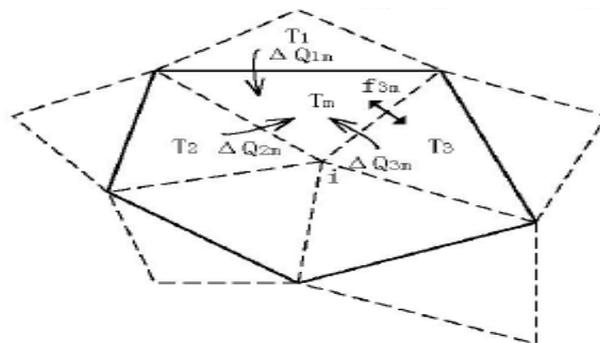


Figure I.9: Schéma de transfert de chaleur

Le transfert de la chaleur (dQ_i) dans la partie i pendant dt est déterminé par,

$$dQ_i = \sum_k (T_k - T_i) \frac{l_{ik} h}{d_{ik}} k_T dt \quad (\text{I-11})$$

où T_k est la température de la partie adjacente, l_{ik} est la longueur du coté commun des deux parties adjacentes, d_{ik} est la distance entre le centre des deux parties adjacentes, k_T est la conductivité thermique de la céramique, ($k_T=5.7\text{Wm}^{-1}\text{C}^{-1}$). La température initiale était la température ambiante. P_i peut être calculé en fonction du courant qui passe à travers ce joint de grain discuté précédemment. Ainsi l'élévation de la température (dT_i) de la partie i peut être calculée par, la relation suivante.

$$dT_i = \frac{P_i dt + dQ_i}{S_i h \rho C_p} \quad (\text{I-12})$$

où S_i est la surface du triangle i , h est l'épaisseur, ρ est la masse volumique de la céramique (ZnO), $\rho=5.6\text{gcm}^{-3}$, C_p est la capacité thermique de la varistance ZnO , $C_p=0.498\text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$ [49, 50]. Les paramètres de simulation du modèle sont donnés dans la référence [63].

D'après l'étude réalisée par Jinliang He et al[60], on conclut que les caractéristiques I-V de la varistance de ZnO , les distributions du courant, la température et le stress thermique simulés sur le modèle bidimensionnel de réseau de Voronoi montrent que la microstructure et les joints de grains de la céramique peuvent être efficacement décrits. L'uniformité de la distribution du courant, de la température et le stress thermique a été améliorée, en augmentant l'uniformité de la taille de grain et l'uniformité du joint de grain.

I.9.5. Modèle de julio Guillermo Zol

Par ailleurs, julio Guillermo Zol [64] représente, dans son article, la varistance par un circuit électrique simple (Figure I.10) basé sur le modèle Pspice.

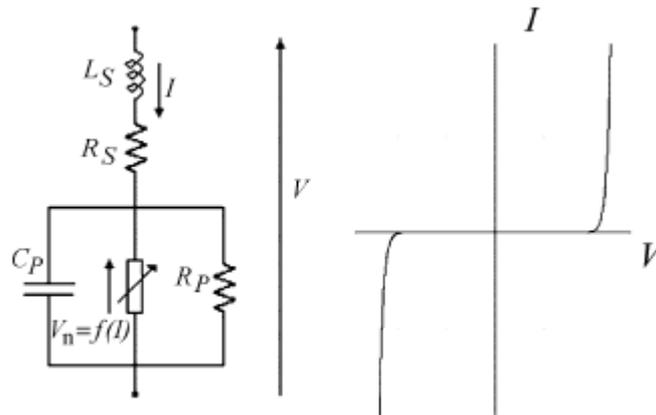


Figure I.10: Modèle Pspice et caractéristique I-V de la varistance

Le modèle de la varistance remplace le block non linéaire par seulement une diode D en série avec une source de tension contrôlée dont la valeur est proportionnelle à la tension de la diode V_D .

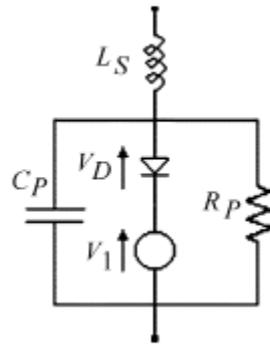


Figure I.11: Modèle de Julio [18].

Pour obtenir une caractéristique $V(I)$ du modèle similaire à celle de la varistance, l'auteur [64] impose la valeur de la tension inverse V_R telle qu'elle soit proche mais inférieure à V_R . Ainsi, la nouvelle courbe $V(I)$ augmenterait proportionnellement par V_1 pour atteindre les valeurs similaires des valeurs standards de la varistance.

$$V_1 = A \cdot V_D \quad (\text{I-13})$$

Les détails de la construction du modèle, et la validation des résultats de simulation sont donnés dans cet article. Les résultats obtenus concernant les formes d'onde (8/20 μ s, 2kA, 6kA et 4kA), étaient satisfaisants.

1.9.6. Modèle de la barrière de potentiel des joints de grains

A.B.Glot et al [65] ont proposé un modèle phénoménal de conduction non ohmique dans une varistance pour expliquer les caractéristiques $I(V)$ courant-tension. La conduction électrique dans cette partie de la courbe était contrôlée par la barrière de potentiel des joints de grains. Ce phénomène de conduction était considéré comme spécifique aux varistances à base de ZnO ou contenant du ZnO comme additif. La question est restée sans réponse pendant un certain temps laissant certains chercheurs croire que les varistances à base de ZnO sont les seules à avoir, un coefficient de non linéarité élevée, dans la gamme ($\alpha = 40 - 50$), pourtant les varistances à base de TiO₂ [66] et à base de SnO₂ [67, 68] ont été connues pendant plusieurs années. Le modèle développé et validé sur une varistance à base de SnO₂-Bi₂O₃-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃ montre qu'il est réellement établi que la conduction électrique dans les varistances à base de ZnO comme celle à base de SnO₂ (sans ZnO) est contrôlé effectivement par les barrières de potentiel des joint de grains. Par conséquent, la conduction non ohmique est due à la décroissance de la hauteur de la barrière avec le champ électrique [69, 70]. Pour valider ce modèle phénoménal, il a été comparé au modèle classique (empirique). Du point de vue application pratique, la caractéristique courant-tension de la varistance est approximée par l'expression :

$$I = A.V^\alpha \quad (\text{I-14})$$

Où I est le courant à travers la varistance, V est la tension appliquée à la varistance ; A et α sont les constantes d'approximation. Le degré de non linéarité est fréquemment estimé par le coefficient :

$$\alpha = \frac{R_s}{R_d} \frac{U}{I} \frac{dI}{dU} \quad (\text{I-15})$$

Il représentant le rapport de la résistance statique à la résistance différentielle (dynamique). L'intégration de l'équation (I-15) avec $\alpha = \text{constante}$ donne l'équation (I-14). Le coefficient de non linéarité α et le champ électrique E appliqué sont les principaux paramètres de la varistance.

Le modèle de conduction non ohmique, dans une varistance à base SnO_2 , prend la caractéristique ZnO comme référence. Dans ce cas de phénomène, la hauteur de la barrière de potentiel décroît avec le champ électrique. Se basant sur cette idée, la caractéristique courant tension a été modélisée par A.B.Glot et [65] en suivant le raisonnement suivant ;

- Les auteurs considèrent qu'à l'augmentation linéaire Δj_l de la densité Δj pour une augmentation moyenne du champ électrique ΔE , est associée une augmentation non linéaire Δj_n . La diminution de la hauteur de la barrière de potentiel avec le champ électrique est la raison de l'apparition de la valeur Δj_n ; ainsi la croissance de la densité de courant Δj à la suite de la croissance du champ électrique moyen peut donc être écrite ainsi :

$$\Delta j = \Delta j_l + \Delta j_n \quad (\text{I-16})$$

La partie linéaire de l'augmentation de la densité de courant Δj_l peut être présentée comme :

$$\Delta j_l = \sigma(E) \Delta E = \frac{j}{E} \Delta E \quad (\text{I-17})$$

Où $\sigma(E)$ est la conductivité du matériau au champ électrique moyen E . Δj_n est proportionnelle à ΔE et à la densité de courant j , Δj_n était écrite sous la forme:

$$\Delta j_n = \beta j \Delta E \quad (\text{I-18})$$

Où α est un coefficient constant, et représente le coefficient de non-linéarité. A partir, des équations (I-16) et (I-18), il est possible d'écrire l'équation suivante concernant l'augmentation de la densité de courant sous forme différentielle:

$$dj = \frac{j}{E} dE + \beta j dE \quad (\text{I-19})$$

Après l'intégration de cette équation, on peut obtenir la relation entre la densité de courant et le champ électrique moyen dans une varistance:

$$j(E) = \sigma_0 E \exp(\alpha E) \quad (\text{I-20})$$

où la constante de l'intégration σ_0 est la conductivité de matériau à faible champ électrique moyen.

La dépendance de la conductivité $\sigma(E)$ du champ électrique moyen peut être écrite dans ce cas sous la forme suivante,

$$\sigma(E) = \sigma_0 \exp(\alpha E) \quad (\text{I-21})$$

Dans l'approche présentée ci-dessus Eq.(I-18) et la relation $j(E)$ (équation (I-21)) sont supposées être valide même si les barrières de joints de grains de l'échantillon ne sont pas identiques. Le facteur de non-linéarité définit quantitativement la non-linéarité de la caractéristique courant-tension.

$$\beta = \frac{d}{dE} \ln \frac{j(E)}{E} = \frac{d(\ln \sigma(E))}{dE} \quad (\text{I-22})$$

Si $\beta = 0$, alors la caractéristique courant-tension devient linéaire et c'est la loi d'Ohm $j = \sigma_0 E$ qui est appliquée, et vice versa. Il est évident que le facteur β de non-linéarité peut naturellement caractériser la non-linéarité de la caractéristique courant-tension. Sa relation avec le coefficient empirique de la non-linéarité α , peut être trouvée à partir de l'équation (I-20) en utilisant l'équation (I-15):

$$\alpha = 1 + \beta E \quad (\text{I-23})$$

Dans le cas de la caractéristique courant-tension linéaires, $\beta = 0$ et $\alpha = 1$. Si le constante $\beta \neq 0$, α augmente avec le champ électrique (Eq. (I-23)) ; ce qui est fréquemment observé dans la pratique. Si le coefficient de non-linéarité est $\alpha \gg 1$, l'équation (I-23) devient:

$$\beta \approx \frac{\alpha}{E_1} = \alpha_E \quad (\text{I-24})$$

Où α_E est le coefficient de non linéarité normalisé. Dans l'équation (I-24), la valeur fixe du champ électrique moyen E_1 est employée au lieu de la valeur variable E pour éviter la dépendance du champ de α_E , E_1 était pris fixe puisque la variation de ΔE au niveau de la région fortement non-linéaire est beaucoup plus faible que le champ électrique, $\Delta E \ll E$. Par conséquent la valeur du coefficient de non-linéarité normalisée $\alpha_E = \alpha / E_1$ peut être utilisée pour caractériser une varistance. L'apport de la barrière de potentiel dans le modèle à travers le coefficient β , était particulièrement d'origine thermique. Excluant l'effet tunnel (dans la varistance SnO_2), il était supposé qu'au voisinage de 300°K l'émission thermoionique est le principal mécanisme du déplacement des électrons à travers la barrière des joints de grains. Dans ce cas le courant I à la tension $U \gg k_B T / q$ (où k_B est la constante du Boltzmann, T la température absolue et q est la charge) est proportionnel à la probabilité avec laquelle des électrons peuvent franchir une barrière de potentiel ayant une hauteur $\varphi(V)$:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\varphi(V)}{kT}\right) \quad (\text{I-25})$$

Où I_0 est un coefficient constant. Différenciant l'équation (I-25), la variation du courant peut être écrite comme suit:

$$dI = -\frac{1}{kT} I(U) \frac{d\varphi}{dU} dU \quad (\text{I-26})$$

En supposant que la distance moyenne entre deux barrières voisines le long de la direction du champ électrique est L . Cette valeur peut être supérieure à la taille moyenne des grains L_G si les obstacles dans un échantillon ne sont pas identiques [71].

La relation entre la tension moyenne V appliquée à une barrière et le champ électrique moyen E peut être écrite comme suit:

$$V \approx L E \quad (\text{I-27})$$

En comparant les équations (I-18) et (I-26) et en utilisant l'équation (I-27), l'expression du facteur de non-linéarité peut être présentée sous la forme:

$$\beta = \frac{L}{kT} \left(-\frac{d\phi}{dU} \right) \quad (\text{I-28})$$

Ici $d\phi/dV < 0$, parce que la hauteur de la barrière diminue avec la tension, par conséquent le coefficient de non-linéarité est $\beta > 0$. Il est clair à partir de l'équation, (I-28) que le coefficient β de non-linéarité est proportionnel au rapport de la variation de la hauteur de la barrière de tension, à la valeur absolue de la dérivée $d\phi/dV$, et elle est inversement proportionnelle à la température. Cette approche selon la référence [65], développée sur les varistances à base de SnO_2 est applicable aux varistances à base de ZnO . Il a été montré que l'équation (I-20) donne une meilleure approximation de $I(V)$ que l'équation (I-14) avec α relativement faible ($\alpha \cong 10$) concernant $\text{SnO}_2\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ [21], $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ [72] et $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ [68]. Dans le cas des varistances à base de ZnO dopée avec Bi_2O_3 , CoO et SnO_2 ($\alpha = 40 - 50$) l'équation (I-20) était aussi préférable que l'équation (I-14).

I.9.7. Tension de déclenchement de la varistance

Les varistances sont équivalentes à la diode Zener connectée en tête-bêche fonctionnant en fort courant et conviennent aux applications en haute tension. Placée dans un réseau électrique en fonctionnement normal, la varistance est soumise à une tension inférieure à sa tension de déclenchement caractéristique (V_b), et est parcourue seulement par un courant de fuite. Durant la surtension transitoire (cas de foudre par exemple) la tension excède la tension de déclenchement et la varistance transite d'un état fortement résistif à un état fortement conducteur déviant le courant de défaut vers la terre et protégeant ainsi le circuit électrique. La transition de la varistance d'une grande résistance à « un court circuit » et vice-versa est contrôlée par la tension de déclenchement (V_b). Cette tension de déclenchement dépend de la température de frittage, des grains et des joints de grains. Pour prédire V_b , Marco Peiteado et al. [73] ont développé, dans l'étude d'une varistance à base de ZnO dopée au Bi_2O_3 , une approche empirique qui décrit son évolution en fonction des variables de frittage. Cette relation a été décrite à travers une analyse cinétique, du procédé de croissance des grains. Le contrôle de la microstructure dépend effectivement de l'enrichissement des joints de grains en Bi et des dimensions des grains ZnO . Il était connu que la tension de

déclenchement diminue linéairement quand la « grosseur » moyenne des grains ZnO augmente [74].

$$V_b = \frac{m.d}{D.V_{gb}} \quad (\text{I-29})$$

Où V_b est la tension de déclenchement, d est l'épaisseur de l'échantillon ou la distance entre les deux électrodes. D est la dimension moyenne des grains ZnO. V_{gb} est la tension d'un joint entre deux grains et m est la distribution moyenne de la barrière de potentiel. Par ailleurs une autre formule indépendante de la barrière de potentiel est utilisée dans le cas de forme géométrique simple, où $V_b=(d/D)V_{gb}$ [75, 76]. Cependant la relation (I-29) est peu applicable dans le cas des formes géométriques complexes de l'échantillon. Pour palier cette difficulté Marco Peiteado et al. [73] proposent une autre formule qui ne tient compte uniquement que de la dimension des grains ZnO. Puisque la dimension des grains ZnO dépend de la température de frittage, les auteurs proposent de suivre l'évolution de V_b à travers le suivi de la cinétique de croissance des grains ZnO. Le couple température-dimension des grains ZnO est défini alors par l'analyse de la croissance du grain. Dans les solides polycristallins et denses, le processus de la croissance du grain a lieu en deux mécanismes : l'effet thermique et l'effet temps de frittage. La dimension du grain fritté à température constante et durant un palier de temps t est donnée par la relation ;

$$G(T, t) = A \exp\left\{\frac{-Q}{k_B T}\right\} + B \cdot t^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I-30})$$

n et Q sont respectivement l'exposant cinétique et l'énergie d'activation du processus de croissance du grain ZnO. A et B sont des constantes à évaluer à partir des données expérimentales (« fitting »). La combinaison des équations (I-29) et (I-30) permet d'obtenir une expression empirique de la tension de déclenchement comme suit :

$$V_b = m \frac{d.V_{gb}}{A.t^{1/n} + B \exp^{-Q/k_B T}} \quad (\text{I-31})$$

Où, k_B est la constante de Boltzmann. Cette approche empirique a été validée par ses auteurs sur des varistances ZnO dopées au Bi_2O_3 . Les résultats théoriques et expérimentaux sont reportés dans le tableau suivant (Tableau I-2)

Echantillon (°C)	0h		2h		4h		8h	
	V _{exp}	V _{calc}						
1140	5526	4898	3802	3761	3492	3343	3149	3008
1160	4492	4680	3481	3570	3254	3240	2911	2885
1180	4262	4298	3245	3343	3035	3052	2734	2735
1200	3989	3829	3155	3052	2863	2771	2471	2538
1220	3417	3119	2860	2666	2684	2452	2028	2265

Tableau I-2: Vb (théorique et expérimentale) des échantillons frittés à 1180°C à différents paliers 2h-8h [73].

I.9.8. Courant de fuite dans la varistance

Les défauts intrinsèque et extrinsèque sont à l'origine du courant de fuite et de l'éventuel comportement de la varistance. La littérature s'accorde en général sur l'existence de donneur intrinsèque dans le composant élaboré qu'elle attribue aux lacunes de l'oxygène et au zinc en position interstitiel. Ceci est un indicatif d'excès de zinc dans l'oxyde de zinc (ZnO) le rendant non stœchiométrique ($Zn_{1+x}O$). Dépendant du procédé d'élaboration de ZnO, le zinc en interstitiel et les lacunes d'oxygène sont des défauts dominants [77-79] dans l'oxyde de zinc. Les états de défaut prédominant en conjonction avec les dopants dans les grains et les joints de grains constituent la région de charge d'espace avec les grains adjacents à travers les joints de grains. Ces régions de « déplétion » contenant les états de défaut aux interfaces des grains (et des surfaces des grains) dictent la résistance de fuite, le coefficient non linéaire (α), la dégradation et (ou) la stabilité avec l'environnement et les conditions d'application.

I.9.8.1. Relation courant de fuite-température

La tension (ou le champ électrique) de déclenchement et le courant de fuite sont donc deux paramètres essentiels pour la caractérisation de la stabilité et de la dégradation de la varistance. Les deux paramètres sont dépendants de la température et par conséquent de la structure et de l'homogénéité de la distribution des divers dopants. Le courant de fuite, le champ électrique et la température sont reliés par la relation suivante [80] :

$$I = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi - \gamma\sqrt{E}}{kTB}\right) \quad (\text{I-32})$$

où A est une constante, T est la température absolue, k_B est la constante de Boltzmann, Φ est la hauteur de la barrière thermique et γ est une constante donnée par la relation (I-33)

$$\gamma = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon}} \quad (\text{I-33})$$

e est la charge électronique; ϵ_0 est la permittivité du vide ($\approx 8.85 \times 10^{-12}$ F/cm) ; et ϵ_r est la permittivité du grain de ZnO (≈ 8.5). Ainsi la valeur de γ est $2.0815 \text{ le} \times 10^{-24} \text{ V}^{1/2}\text{m}^{1/2}$ [75].

$$\ln\left(\frac{I}{T^2}\right) = \ln A - \frac{\Phi - \gamma\sqrt{E}}{kT} = \ln\left(\frac{L}{T^2}\right) = \ln A - \frac{\Phi_{eff}}{kT} \quad (\text{I-34})$$

$$\Phi_{eff} = \Phi - \gamma\sqrt{E} \quad (\text{I-35})$$

Où Φ_{eff} est appelée hauteur de la barrière thermique efficace

La relation entre le courant de fuite I et la tension appliquée V que Mohammad.A Alim et al [31] ont représenté par la tension normalisée U , où $U=V/V_{ImA}$, à une température donnée utilisant l'équation (I-30) peut s'écrire.

$$I = B \exp(b_1\sqrt{E}) \quad (\text{I-36})$$

Où

$$b_1 = \frac{\gamma}{(kT)} \quad (\text{I-37})$$

Tenant compte de l'expression de la tension normalisée U , la tension locale d'un joint de grain devient UV_{GB} où V_{GB} est la tension de déclenchement pour un joint de grain. Si l est la largeur de la zone de déplétion (zone de charges d'espace) à travers le joint de grain, le champ électrique correspondant est donné par la relation suivante :

$$E = \frac{UV_{GB}}{l} \quad (\text{I-38})$$

La combinaison entre l'équation (I-30) et l'équation (I-36) donne la relation entre le courant de fuite et la tension normalisée comme suit :

$$I = B \exp(b\sqrt{U}) \quad (\text{I-39})$$

Où

$$b = [\gamma/(kT)](\sqrt{V_{GB}/l}) \quad (\text{I-40})$$

A partir de l'équation (I-40) on obtient la largeur de la zone de déplétion :

$$l = [(\gamma^2 \cdot V_{GB})/k^2 T^2 b^2] \quad (\text{I-41})$$

1.9.8.2. Caractéristique de dégradation de la varistance

La caractéristique courant-tension d'un parafoudre (ou varistance) est dépendante de la température dans la région de faible conduction. Elle est sous la menace d'être dégradée si la température excède la limite admissible. Ce phénomène est associé à l'augmentation du courant de fuite et caractérise l'indice de dégradation. La stabilité de la varistance, du point de vue dégradation

en courant alternatif, est donc affectée par le courant de fuite. La relation entre le courant de fuite I_L et $l^{1/2}$ obéit à l'équation empirique suivante [81] :

$$I_L = L_{L0} + K_T l^{1/2} \quad (\text{I-42})$$

La stabilité des varistances peut être estimée par le coefficient (K_T). Celui ci caractérise le degré de dégradation. Plus K_T est faible, plus la stabilité est meilleure ; où l est la largeur de la zone de charge d'espace donnée par la relation suivante,

$$l = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 \Phi_b}{q^2 N_d} \right) \quad (\text{I-44})$$

q est la charge électronique, ε est la permittivité de l'oxyde de zinc ($\varepsilon = 8.5\varepsilon_0$), Φ_b est la barrière de potentiel et N_d la densité d'état du donneur. Les détails de calcul sont donnés dans la référence [81]. Les mesures de test faites sur deux varistances (Z_1 et Z_2) par [81] avant et après dégradation. Les tests de dégradation sont en général effectués continuellement à 125°C pendant des périodes de 24 heures puisque un courant de fuite circulant en permanence peut dégrader la varistance. Le rapport de tension appliquée était $1.0 V_{1\text{mA}}$ c'est-à-dire 100% de la tension est appliqué quand le courant est à 1mA. Le courant de fuite est mesuré chaque minute.

Après vieillissement thermique, la caractéristique $I(V)$ serait mesurée à température ambiante. Pour définir la stabilité des échantillons [81], les courbes seraient mesurées en termes de courant de fuite I_L en fonction du temps (Figure I.12). La figure I.12 révèle que I_L augmente avec le temps de vieillissement.

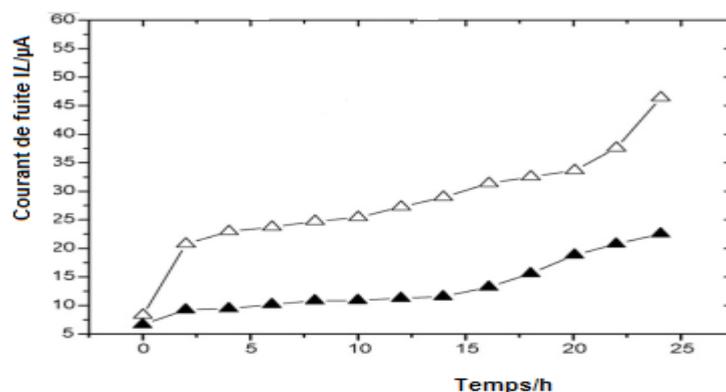
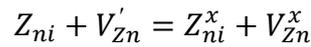


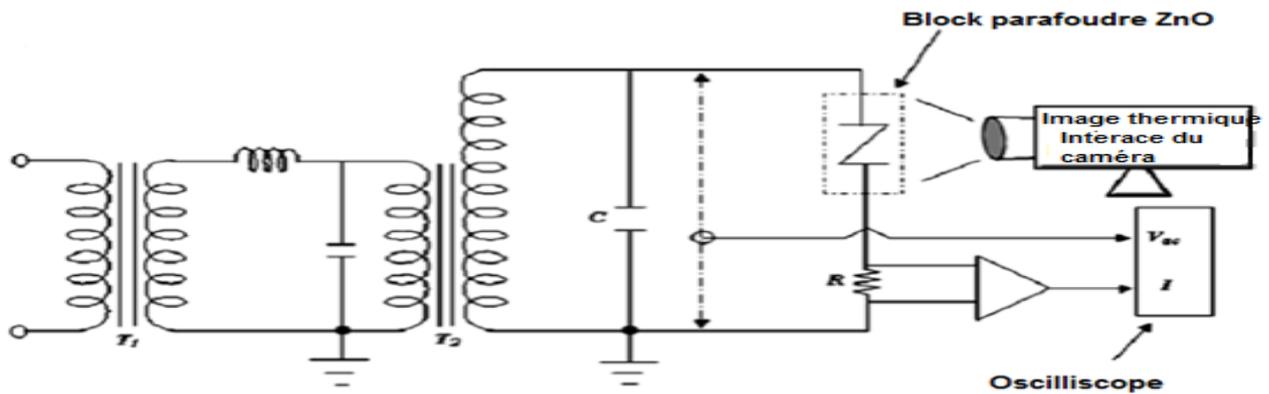
Figure I.12: Variation du courant de fuite en fonction de temps d'effort [81].

Les tests de dégradation impulsionsnels ($8/20\mu\text{s}$) sont donnés dans [76, 81]. A la base des résultats obtenus les auteurs suggèrent que les mécanismes de dégradation sont du type, capture d'électrons, orientation dipolaire, migration d'ions et désorption d'oxygène. Sous champ électrique (E), les atomes de zinc mobiles (Z_{ni}) en interstitiel dans la couche de déplétion (charge d'espace) sont entraînés à migrer vers l'interface de la barrière de Schottky, où ils sont convertis en Zn neutre en

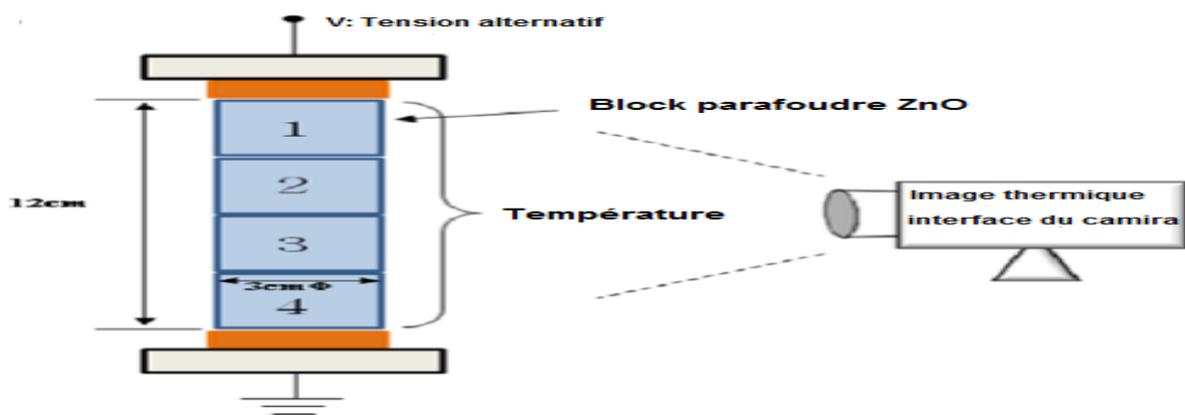
position interstitiel [Zn_i^x] par réaction avec les lacunes de zinc [V'_{Zn}] tel que :



Cette perte de charge est à l'origine de la résistance de la réduction de la hauteur de la barrière du joint de grain. Cependant l'analyse des propriétés électrique et thermique d'un bloc de parafoudre a été menée par Su-Bong Lee et al. [82]. La figure I.13 représente le circuit de mesure. Le circuit de suivi du vieillissement thermique est composé d'un bloc de parafoudre après un certain temps de service, un pyromètre à infra-rouge pour la température en temps réel et un oscilloscope pour la mesure du courant de fuite. Le tout est alimenté par un générateur HT [82]. Les mesures, menées par les auteurs indiquent que la dégradation du bloc de parafoudre ZnO, était dépendante du courant de fuite et de la température puisque les résistances du bloc ZnO varient avec la variation de leur température interne. En général la dégradation est caractérisée par une diminution de la tension de déclenchement et de l'augmentation du courant de fuite dû à l'émission thermo-ionique.



(a)



(b)

Figure I.13: Configuration du dispositif expérimental. (a) Circuit du générateur de tension de test et de mesure, (b) Bloc de parafoudre ZnO [76].

La courbe varie beaucoup dans la région qui précède le déclenchement. Cette région [76] appelée aussi région de fuite se déplace vers les faibles champs électriques et les forts densités de courant.

I.10. Conclusion

Des informations d'ordre général sur les varistances à base d'oxyde zinc sont données dans ce chapitre. Ces informations nécessaires à la compréhension du fonctionnement, à la modélisation et à l'élaboration des varistances permettent au lecteur de suivre les contenus des chapitres suivants.

La modélisation est d'une importance capitale pour étudier le comportement de la varistance dans les différentes zones de fonctionnement. La caractéristique I-V ou J-E de la varistance est composée de trois zones tel que nous l'avons décrit dans ce chapitre I. Du point de vue modélisation la zone non linéaire est la plus utilisée. Elle est caractérisée par la tension de déclenchement, le coefficient de non linéarité et le courant de fuite. Un état de l'art des modèles les plus couramment utilisés expliquant l'origine de la non linéarité de conduction est présenté. Afin de montrer l'influence de la température de frittage, du temps de frittage, des grains et joints de grains (microstructure...) sur le comportement du composant les paramètres caractérisant la varistance ont été modélisés séparément. Un aperçu est donné dans ce chapitre sur les méthodes de test de la stabilité et du vieillissement de la varistance.

I.11. Références bibliographiques chapitre I

- [1] Stéphane Brochen, 2006, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, Thèse, Université de Grenoble
- [2] Pierre-Marie Chassaing, 2009, Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO, Université de Toulouse III – Paul Sabatier
- [3] N. Bonnard, M. T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, J. C. Protois, O. Schneider, and P. Serre, Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail 187, Fiche Toxicologique No75 (2002).
- [4] 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 Sabatier Léna.
- [5] T.G. Wang et al. Electrical properties of Pr₆O₁₁-doped WO₃ capacitor–varistor ceramics *Ceramics International* 36 (2010) 1063–1067
- [6] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.* 1971, 10, 736.
- [7] S.A. Pianaro et al. "Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor" *Ceramics International* 25 (1999) 1±6
- [8] 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.
- [9] C. Zhang et al. "Influence of TiO₂/Sb₂O₃ ratio on ZnO varistor ceramics" *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 61–65
- [10] 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
- [11] 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.
- [13] T. R. N. Kutty, V. Ravi, "Varistors based on n-BaTiO₃ ceramics" *Mater. Sci. Eng., B* 1993, 20, 271.
- [14] 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
- [15] V.O. Makarov, M. Trontelj, Novel varistor material based on tungsten oxide, *J. Mater. Sci.*

Lett. 13 (1994) 937–939.

[16] X.S. Yang, Y. Wang, L. Dong, WO₃-based capacitor–varistor doped with Gd₂O₃, Mater. Chem. Phys. 86 (2–3) (2004) 253–257.

[17] V.V. Deshpande et al. “Low voltage varistors based on CeO₂” Ceramics International 32 (2006) 85–87

[18] F. A. Modine, H. M. Hyatt, “New Varistor. Material” J. Appl. Phys. 1988, 64, 4229.

[19] Q. Wang et al. “Low-voltage ZnO varistor fabricated by the solution-coating method” Ceramics International 34 (2008) 1697–1701

[20] F. Kharchouche, S. Belkhiat, D .E. C. Belkhiat, Non-linear coefficient of BaTiO₃-doped ZnO varistor, IET Sci. Meas. Technol., 2013, Vol. 7, Iss. 6, pp. 326–333

[21] C.-M. Wang et al. “Effects of Pr₂O₃ on the non linear electrical characteristics and dielectric properties of SnO₂-Co₂O₃-Ta₂O₅ “varistor systems Solid State Communications 132 (2004) 163–167

[22] B. A. Aldo, L. B. Vernon, “ The of liquid-phase sintering on the properties of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors “ J. Appl. Phys. 1991, 70, 6883.

[23] A. C. Caballero, F. J. Valle, M. Villegas, C. Moure, P. Duran, J. F. Fernandez, “Improved chemical stability of ZnO-BaO based varistors” J. Eur. Ceram. Soc. 2000, 20, 2767.

[24] Fan, J. and Freer, R., Varistor properties and microstructure of ZnO-BaO ceramics. J. Mater. Sci., 1997, 32, 415±419.

[25] H. H. Hng, K. M. Knowles, “Characterisation of Zn₃(VO₄)₂ Phases in V₂O₅-doped ZnO Varistors” J. Eur. Ceram. Soc. 1999, 19, 721.

[26] Kuo C T, Chen CH, Lin I N. “Microstructure and non linear properties of micro wave-sintered ZnO–V₂O₅ varistors. I. Effect of V₂O₅ doping”. J Am Ceram Soc 1998; 81:2942–8.

[27] W. Onreabroy and N. Sirikulrat, Effects of cobalt doping on nonlinearity of zinc oxide, Mats. Sci. Eng. B., 130 (2006) 108-113

[28] H.H. Hng, P.L. Chan “Effects of MnO₂ doping in V₂O₅-doped ZnO varistor system” Materials Chemistry and Physics 75 (2002) 61–66

[29] S. Ezhilvalavan, T. R. N. Kutty , “The effect of aluminosilicate on the delayed onset of upturn voltages of zinc oxide varistor ceramics” Materials Science and Engineering B47 (1997) 101 – 109

[30] Y. W. Hong, J. H. Kim, The electrical properties of Mn₃O₄-doped ZnO Ceram. Int. 2004, 30, 1301.

[31] C.-W. Nahm, “Microstructure and electrical properties of Dy₂O₃-doped ZnO–Pr₆O₁₁-based varistor ceramics” Mater. Lett. 2004, 58, 2252.

[32] C.-W. Nahm, “Electrical properties and stability of praseodymium oxide-based ZnO varistor

- ceramics doped with Er_2O_3 ” J. Eur. Ceram. Soc. 2003, 23, 1345.
- [33] M. Peiteado et al, “Phase evolution of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ system synthesized via oxalate precursors” Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 3915–3918
- [34] Gupta, T. K., Application of zinc oxide varistors. J. Am. Ceram. Soc., 1990,73(7), 1817–1840.
- [35] C. Leach et al, “Microwave-assisted sintering of ZnO varistors: Local microstructure and functional property variationsMaterials” Science and Engineering B 170 (2010) 15–21
- [36] H. Jinliang et al, “Non uniformity of electrical Characteristics in microstructures of ZnO surge varistors”, IEEE Trans. Power Delivery 2004, 19, 138.
- [37] S. Bernik et al. “Inversion boundary induced grain growth in TiO_2 or Sb_2O_3 doped ZnO-based varistor ceramics” Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 3703–3708
- [38] A. Badev et al. “Sintering behavior and non-linear properties of ZnO varistors processed in microwave electric and magnetic fields at 2.45 GHz”. Acta Materialia 61 (2013) 7849–7858
- [39] C.-C. Lin, W.-S. Lee, C.-C. Sun, W.-H. Whu, “The influences of bismuth antimony additives and cobalt manganese dopants on the electrical properties of ZnO-based varistors” Composites Part B 2007, 38, 338.
- [40] Choon-W. Nahm “Microstructure and varistor properties of Y_2O_3 -doped ZnO– Pr_6O_{11} CoO– Cr_2O_3 – La_2O_3 ceramics” Ceramics International 40 (2014) 2477–2481
- [41] S. Bernik et al. “The characteristics of ZnO– Bi_2O_3 -based varistor ceramics doped with Y_2O_3 and varying amounts of Sb_2O_3 ” Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1195–11989
- [42] C.-H. Kim, J.-H. Kim, Microstructure and electrical properties of ZnO– ZrO_2 – Bi_2O_3 – M_3O_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}$) varistors J. Eur. Ceram. Soc. 2004, 24, 2537.
- [43] Etienne Savary, 2011. Apport du chauffage par micro-ondes à l’élaboration de matériaux fonctionnels. Thèse. Université de Caen
- [44] 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
- [45] Tounsia Ait Ahcene, 2007, Elaboration, Etude nanostructurale et propriétés électriques de nanomatériaux du système ZnO - Bi_2O_3 , Thèse. Université de Mentouri Constantine
- [46] D. R. Clarke, “Varistor ceramics”, J. Am. Cer. Soc., Vol. 83 (3), pp. 485-502, (1999).
- [47] XU Dong, et al “Sintering process as relevant parameter for Bi_2O_3 vaporization from ZnO– Bi_2O_3 -based varistor ceramics” Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19(2009) 1526-1532
- [48] P. Manuel “Modélisation des mécanismes de conduction non linéaires dans les varistances ZnO”, Revue Phys. Appl. 22 (1987) 971-983
- [49] L.M. Levinson and H.R. Philip, “the physics of metal oxide varistors”, J. Appl. Phys. , 46,

1332 (1975).

- [50] Guastavino, J., Moulanier, G., Congrès Electrotechnique Mondial (Moscou, 21-25 juin 1977).
- [51] G. G. Zhao, R. P. Joshi and H. P. Hjalmarson, "Electrothermal Model Evaluation of Grain Size and Disorder Effects on Pulsed Voltage Response of Microstructured ZnO Varistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91(4), pp. 1188-93, 2008.
- [52] Q. H. Chen, J. L. He, K. X. Tan, and S.M. Chen, "Influences of Grain Size on Temperature and Thermal Stress in ZnO Varistor Ceramics," *Sci. China – Ser. E*, vol. 45(4), pp. 337–47, 2002.
- [53] Jun Hu, Wangcheng Long, Jinliang He and Jun Liu "Simulation on Surge Responses of ZnO Varistors by Voronoi Network with Actual Grain Boundary Model" 2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 978-1-4244-9470-5/10/2010 IEEE.
- [54] K. Eda, "Conduction mechanism of non-ohmic zinc oxide ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 49(5), pp. 2964-72, 1978.
- [55] G. E. Pike, S. R. Kurtz, A. L. Gourley., H. R. Philipp and L. M. Levinson, "Electroluminescence in ZnO varistors: Evidence for hole contributions to the breakdown mechanism," *J. Appl. Phys.*, vol. 57(12), pp. 5512-8, 1985.
- [56] G. Blatter and F. Greuter, "Electrical breakdown at semiconductor grain boundaries," *Phys. Rev. B*, vol. 34(12), pp. 8555-72, 1986.
- [57] F. Greuter and G. Blatter, "Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors." *Semicond. Sci. Technol*, vol. 5(2), pp. 111-37, 1990.
- [58] M. Kazuo, T. Kouichi and N. Ikuo, "Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors." *J. Appl. Phys.*, vol. 50(6), pp. 4475-6, 1979.
- [59] X. Q. Zhang, "Lightning protection of electronic equipment in buildings", Beijing: Electronic industry press, 2000.
- [60] Jinliang He, Jun Hu, Qingheng Chen "Microstructure Simulation on Puncturing Phenomenon of ZnO Varistor under High Current" 1-4244-0189-5/06/2006 IEEE.
- [61] M. Bartkowiak and G.D. Mahan, "Nonlinear Currents in Voronoi Network," *Phys. Rev.*, vol. B5 1, no.16, pp. 10825 -10832, 1995.
- [62] Se-Won Han, Han-Goo Cho, Young-Jong Lee, Hyung-Boo Kang, "Modeling on the Failure of MOV for High-Voltage Arresters by Voronoi Network Simulation," In: *Proceeding of 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, 1997, pp. 676-680.
- [63] R. E. Koch and H. J. Songster, "Development of a Nonfragmenting Distribution Surge Arrester", *IEEE Trans. on PAS*, vol.103, no.11, pp.3342 -3352, 1984.
- [64] Julio Guillermo Zola "Simple Model of Metal Oxide Varistor for Pspice Simulation" *IEEE Transactions on computer-aided design of integrated circuits and systems*, vol. 23, no. 10, october

2004

- [65] A.B. Glot, I.A. "Skuratovsky "Non-Ohmic conduction in tin dioxide based varistor ceramics" Materials Chemistry and Physics 99 (2006) 487–493
- [66] J. Zhu et al. "Influence of intensive milling on the microstructure and electrical properties of ZnO–Bi₂O₃-based varistors", Ceramics International 38S (2012) S463–S466
- [67] A.B. Glot et al. "Electrical conduction in SnO₂ varistors Physica B" 405 (2010) 705–711.
- [68] I. Skuratovsky et al. "Modelling of the humidity effect on the barrier height in SnO₂ varistors Materials" Science and Engineering B 128 (2006) 130–137.
- [69] G.D. Mahan, L.M. Levinson, H.R. Philipp, J."theory of conduction in ZnO varistors" Appl. Phys. 50 (1979) 2799.
- [70] F. Greuter, G. Blatter, M. Rosinelly, F. Stucky, in: L.M. Levinson (Ed.), "Advances in Varistor Technology". Ceramic Transactions, vol. 3, Am. Ceram. Soc., Westerville, 1989, p. 31.
- [71] A.B. Glot, in: L.M. Levinson (Ed.), "Advances in Varistor Technology. Ceramic Transactions, vol. 3, Am. Ceram. Soc., Westerville, 1989, p.194.
- [72] A.Ya. Yakunin, B.K. Chernyi, A.M. Chakk, A.B. Glot, "Influence of processes of glass formation and crystallization on volt— ampere characteristics of semiconducting ceramic ZnO-SnO₂ with additives," Inorganic Mater. 12 (1976) 955.
- [73] M. Peiteado et al. "Varistors based in the ZnO–Bi₂O₃ system: Microstructure control and properties" Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 3867–3872
- [74] Hozer, L., Metal-oxide varistors. Semiconductor Ceramics: Grain Bound- ary Effects . Polish Scientific Publishers, Warszawa, Poland, 1994, p. 44–109
- [75] J. He et al."Non-uniform ageing behavior of individual grain boundaries in ZnO varistor ceramics" Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 1451–1456
- [76] WWang, M.-H., Hua, K.-A., Zhaoa, B.-Y., Zhang, N.-F.: 'Electrical characteristics and stability of low voltage ZnO varistors doped with Al', Mater. Chem. Phys., 2006, 100, pp. 142–146
- [77] Mohammad A. Alim et al.:" Electrical barriers in the ZnO varistor grain boundaries" phys. stat. sol. (a) 203, No. 2 (2006)
- [78] K. Lott, S. Shinkarenko, T. Kirsanova, A. Grebennik, and A. Vishnjakov, "Atomic absorption photometry of excess Zn in ZnO" phys. stat. sol. (c) 2(3), 1200–1205 (2005).
- [79] Kyu-Seog Hwang, Yun-Ji Lee and Seung Hwangbo Growth, "structure and optical properties of amorphous or nano-crystalline ZnO thin films prepared by prefiring-final annealing" Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 8, No. 5, pp. 305-311 (2007)
- [80] Young-Hwan Lee, Ju-Hyun Jeong, Young-Sun Jeon and Kyu-Seog Hwang. "Sol-gel Derived- highly Transparent c-axis Oriented ZnO Thin Films" J. Korean Oph. Opt. Soc.Vol. 13, No. 1, pp.

71-76, March 2008

[81] Mao-hua Wanga, Chao Yaoa, Nan-fa Zhang ‘‘Degradation characteristics of low-voltage ZnO varistor manufactured by chemical coprecipitation processing’’ journal of materials processing technology 202 (2008) 406–411

[82] S.-B. Lee et al. ‘‘Analysis of thermal and electrical properties of ZnO arrester block’’ Current Applied Physics 10 (2010) 176–180

CHAPITRE II.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES

II.1. Introduction

Différentes méthodes d'élaboration, solide et chimique, sont utilisées pour la réalisation des varistances. Les performances des composants réalisés dépendent de la méthode utilisée. Nous exposons dans ce chapitre deux procédés, de réalisations de deux varistances, l'une liquide et l'autre solide utilisant soit un frittage conventionnel soit un frittage par micro-onde. Les techniques de caractérisations utilisées MEB, DRX, EDS et J-E sont aussi décrits dans ce chapitre.

L'organigramme technique d'élaboration est présenté dans le paragraphe suivant.

II.2. Organigramme technique d'élaboration et de caractérisations associées.

II.2.1. Elaboration des pièces céramiques par frittage

La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc...).

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques : la synthèse par la méthode solide (méthode céramique) et la synthèse par la méthode liquide ou chimique.

Nous nous intéressons, ici, d'utiliser les deux méthodes pour élaborer des varistances en céramique. Quelle que soit l'application visée, le procédé d'élaboration reste sensiblement le même, avec quatre grandes étapes décrites par l'organigramme de la Figure II.1 la préparation et l'activation des poudres, suivie par une étape de mise en forme, puis une étape de frittage et enfin une étape de finition et de contrôle [1]. Les matériaux utilisés dans les systèmes étudiés sont exposés dans ce tableau ci-dessous selon leur pureté. Les différentes étapes suivies pour synthétiser les varistances sont détaillées dans cette partie. Nous nous sommes limités au BaTiO_3 comme additif pour suivre son effet sur le comportement de la varistance à base de ZnO .

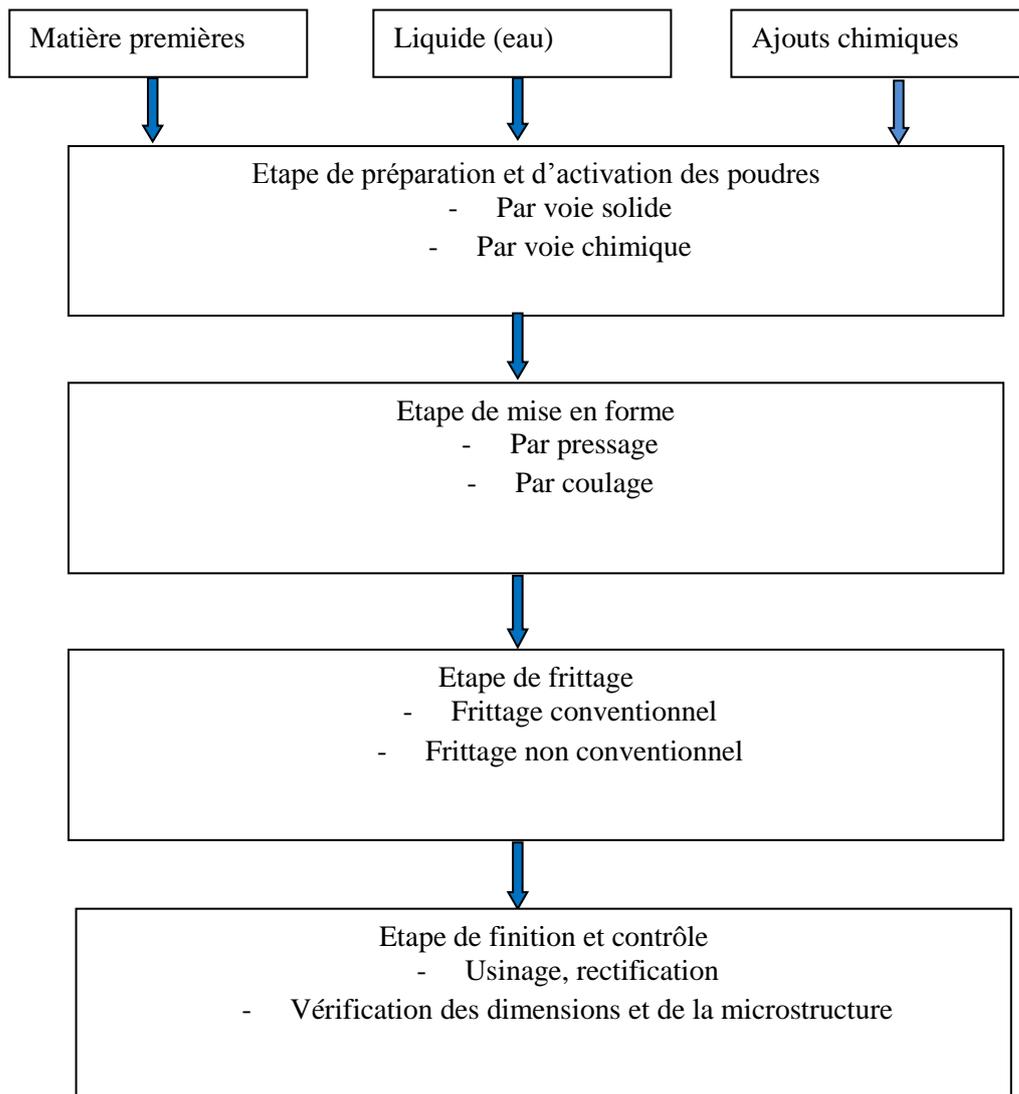


Figure II.1: Principales étapes d'élaboration de pièces céramiques par frittage.

II.3. Partie I Varistance d'oxyde de zinc dopée au BaTiO₃

II.3.1. Les matériaux de départ (initiaux)

La pureté des oxydes a été choisie comme suit :

Oxyde	Pureté
ZnO	poudre commerciale (code 00-005-0664) (wurtzite structure)
BaTiO ₃	poudre commerciale (code 01-081-2200) (perovskite structure)

Tableau II-1: Pureté des oxydes

II.3.2. Synthèse

II.3.2.1. Synthèse par voie solide d'une poudre à base d'oxyde de zinc pour application varistance

La taille des grains et l'homogénéité de la microstructure sont des éléments essentiels quant à l'élaboration de varistances performantes. Dans cette optique, le choix d'une méthode de synthèse par voie solide permet d'envisager l'obtention de grains fins ainsi qu'une bonne répartition des dopants.

II.3.2.2. Démarche expérimentale

L'élaboration des varistances à partir des deux poudres micrométriques commerciales et de densité théorique $5,61\text{g/cm}^3$ pour l'oxyde de zinc et de densité théorique $6,62\text{g/cm}^3$ pour l'oxyde de titanate de baryum du système : $\text{ZnO} + X\% \text{BaTiO}_3$ a été réalisée en trois étapes : la mise en forme par pressage, le frittage puis la rectification. La première étape consiste comme son nom l'indique à donner une forme à la céramique. La seconde a pour but la consolidation et la densification de la céramique via des mécanismes de diffusion de la matière à haute température. La rectification consiste à finaliser la géométrie de la céramique pour lui donner les dimensions nécessaires pour réaliser les mesures électriques. Avant la mise en forme par pressage des poudres du système synthétisées par voie solide, on a suivi les étapes suivantes :

Le broyage et l'homogénéisation sont effectués dans des broyeurs planétaires pendant 24h dans des pots et billes en agate. Le pot était rempli à moitié poudre et l'autre moitié en billes. La séparation du mélange et des billes est effectuée à l'aide d'un récipient en plastique au fond perforé. Le mélange du poudre étudié est laissé dans les mêmes conditions initiales sans séchage, et à la température ambiante et sans calcination pour deux raisons :

- Il n'y a pas de carbone dans le mélange
- La synthèse par voie solide dé-ionise le mélange

La poudre est par la suite tamisée à $200\mu\text{m}$



Figure II.2: Broyeur planétaire Retsch

II.3.2.3. La mise en forme

La technique consiste à mettre en forme la poudre initiale sans ajouter un liant pour avoir des échantillons denses et avec moins de porosité. Pour cela on a pris en considération le mode et la valeur de compression à laquelle la pression devient suffisante pour assurer la cohésion du compact. Le compactage des poudres a été effectué à l'aide d'une presse mécanique hydrostatique d'une matrice cylindrique basée sur la pression uni-axiale (Figure II.3(b)). La pression maximale appliquée atteint la valeur de 150MPa pendant 2min. Au-delà de cette pression, les échantillons sont fissurés. Les dimensions des compacts cylindriques préparés par pressage sont voisines de 8mm de diamètre et de 2.8mm d'épaisseur.

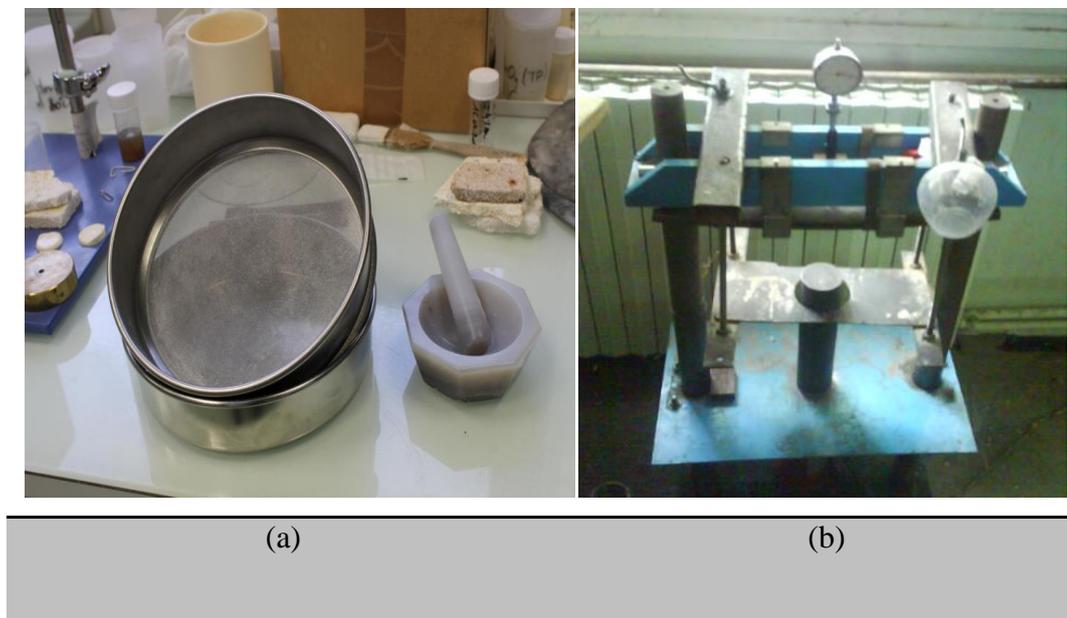
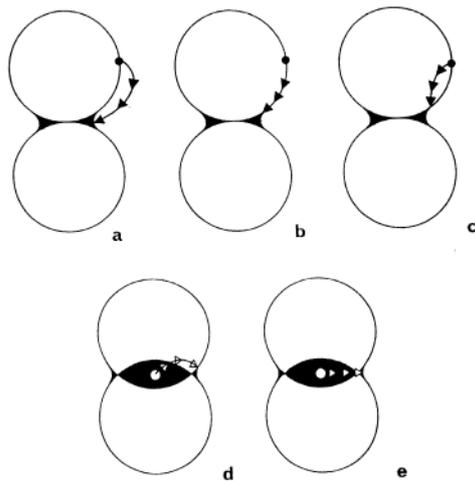


Figure II.3: a) un tamisage « 200µm », b) la presse uni-axiale

II.3.3. Le frittage

Le frittage consiste en la consolidation, par action de la chaleur, d'agglomérats granulaires plus ou moins compacts, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants. Le frittage résulte de la minimisation de l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière (Figure II.4).



- a) Evaporation / condensation et dissolution / cristallisation
- b) Diffusion en surface
- c) Diffusion en volume à partir d'une surface convexe
- d) Diffusion en volume à partir du joint de grain
- e) Diffusion intergranulaire

Figure II.4: Mécanisme de transfert de matière [2].

Dans le frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules, quelques fois favorisées par la présence d'une phase liquide. Les particules se collent entre elles en développant des zones de raccordement. Ensuite il y a densification et élimination des porosités inter-granulaires. Enfin, les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, il y a une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et au joint de grain. Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau.

II.3.4. Cycle thermique de frittage

Comme déjà mentionné auparavant, le frittage est l'étape la plus importante pour les paramètres des matériaux. Les pastilles sont posées sur une plaque en alumine. Le frittage est effectué dans un four khantale super Linn muni d'un processeur programmable. Chaque composition étudiée est frittée à différentes températures afin que le régime optimal soit choisi. Les échantillons sont frittés dans un four conventionnel sous air.



Figure II.5: Four au kantal super Linn programmable (température Max. 1500°C)

II.4. Partie II Varistance à frittage conventionnel

II.4.1. Les matériaux de départ (initiaux)

Les matériaux des systèmes étudiés sont exposés dans les tableaux ci-dessous selon leur pureté. Les différentes étapes suivies pour synthétiser les varistances sont détaillées dans ce chapitre. La pureté des oxydes a été choisie comme suit :

Oxyde	Marque	La composition « mol% »
ZnO	Chempur, 99.5 %)	98%
Bi ₂ O ₃		0.5%
Sb ₂ O ₃		0.5%
Co ₂ O ₃		0.5%
MnO ₂		0.5%

Tableau II-2: Pureté des oxydes ZBSCM.

II.4.2. Synthèse

II.4.2.1. Synthèse par voie liquide d'une poudre nanométrique à base d'oxyde de zinc pour application varistance

La méthode appliquée dans cette partie pour élaborer des varistances à frittage conventionnel est basé sur la synthèse par voie liquide. Cette méthode est actuellement la plus utilisée sur toutes les poudres nanométriques.

II.4.2.2. Démarche expérimentale

La méthode de synthèse mise en oeuvre dans cette étude est basée sur les travaux de Takehana [3] et repose sur la précipitation d'une solution d'oxalate de zinc. L'acétate de zinc (Chempur, 99.5 %) est, tout d'abord, dissous dans de l'éthanol absolu et les dopants sont ensuite ajoutés à la solution, sous forme d'oxydes métalliques, dans les proportions suivantes : 98 mol% ZnO, 0.5 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% Sb₂O₃, 0.5 mol% Co₂O₃, 0.5 mol% MnO₂. La solution est ensuite agitée à 70°C pendant une heure, puis passée quelques minutes dans un bain d'ultra-sons, afin d'obtenir une bonne dissolution des précurseurs. Une solution d'acide oxalique dihydraté est alors versée, conduisant à la précipitation de l'oxalate de zinc. Ce précipité est ensuite séché sous lampes à infra-rouges. L'élaboration des varistances à partir des poudres nanométriques «70nm » et de densité théorique 5,61g/cm³ du système : 98 mol% ZnO, 0.5 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% Sb₂O₃, 0.5 mol% Co₂O₃, 0.5 mol% MnO₂ est réalisée en trois étapes : la mise en forme par pressage, le frittage puis la rectification. La mise en forme par pressage des poudres du système synthétisées par voie liquide, a été faite selon les étapes suivantes :

Le broyage et l'homogénéisation sont effectués dans des broyeurs planétaires retsch pendant 1h dans des pots et billes en agate. De l'éthanol pur est utilisée en tant qu'agent mouillant. Les pots en agate étaient a 1/3 poudres, 1/3 billes et 1/3 éthanol pur. La séparation du mélange et des billes est effectuée à l'aide d'un récipient en plastique au fond perforé. Après séparation, le mélange est séché à température 100°C dans des récipients en verre thermorésistants dans des étuves pendant 24 heures. La calcination est effectuée dans un four superkhantal Linn à l'air avec un maintien isotherme de 2 heures à température 550°C.

Après le second broyage, le mélange est séché dans les mêmes conditions que le premier séchage avec un temps de maintien de 24 heures à température 100°C. La poudre est alors tamisée à 200µm



(a)

(b)

Figure II.6: (a) Broyeur planétaire Retsch, (b) Etuve

II.4.2.3. *Mise en forme*

La mise en forme par pressage nécessite que la poudre ait une certaine cohésion permettant l'obtention de disques compacts pressés à partir de 0,5 g de poudre. Pour cela, nous avons ajouté à la poudre un liant organique à base d'un mélange d'alcools polyvinyliques (PVA), dilué dans un milieu aqueux à 4% en poids qui favorise la tenue mécanique à cru des échantillons pressés. Le liant enrobe les grains pour former une fine couche plastique qui entraîne la formation d'agglomérats dits 'mous' facilement déformables qui aident l'arrangement des particules lors de pressage. L'incorporation se fait dans un mortier en porcelaine à raison de deux gouttes pour un lot de 10g de poudre de façon à avoir une pâte. Cette dernière est séchée à 80°C dans une étuve pendant une heure puis récupérée est broyée dans un mortier et tamisée dans un tamis à 200µm.

Notre technique consiste à mettre en forme la poudre initiale. Deux protocoles complémentaires de compression ont été mis en oeuvre : compression uniaxiale (sur une presse Sodemi RD20E équipée d'une matrice cylindrique) à une pression suffisante pour assurer la cohésion du compact, suivi d'une compression isostatique à froid à plus haute pression (Presse isostatique à froid, 4000bar, 15x15x20, Novassis).

Une pression maximale de 40 MPa est atteinte avec le pressage uniaxial. Au-delà de cette pression, les échantillons sont fissurés.

La pression isostatique atteinte est de 300 MPa pendant 5min. Ce type de mise en forme permet généralement d'atteindre des densités relatives à cru (avant frittage) de l'ordre de 60 à 70% de la densité théorique du matériau.

Les dimensions des compacts cylindriques préparés par pressage sont voisines de 8mm de diamètre et de 2mm d'épaisseur.



Figure II.7: Photo de la presse isostatique

II.4.2.4. *Cycle thermique de frittage*

Les pastilles sont posées sur une plaque en alumine. Le frittage est effectué dans un four

Nabertherm muni d'un processeur programmable. Chaque composition étudiée est frittée à quatre températures différentes afin que le régime optimal soit choisi. En préalable au frittage des échantillons, un premier traitement thermique (déliantage) en four conventionnel, sous air, à 450°C pendant 1h, est réalisé pour éliminer le liant organique (l'alcool polyvinylique), nécessaire à la mise en forme des pastilles.

II.5. Partie III Varistance à frittage micro onde

Pour les varistances à frittage micro onde on a suivi les mêmes étapes utilisées pour l'élaboration des varistances à frittage conventionnel tel que la seule différence entre eux est la technique de frittage. On peut résumer les étapes d'élaboration des varistances par frittage micro onde par l'organigramme suivant :

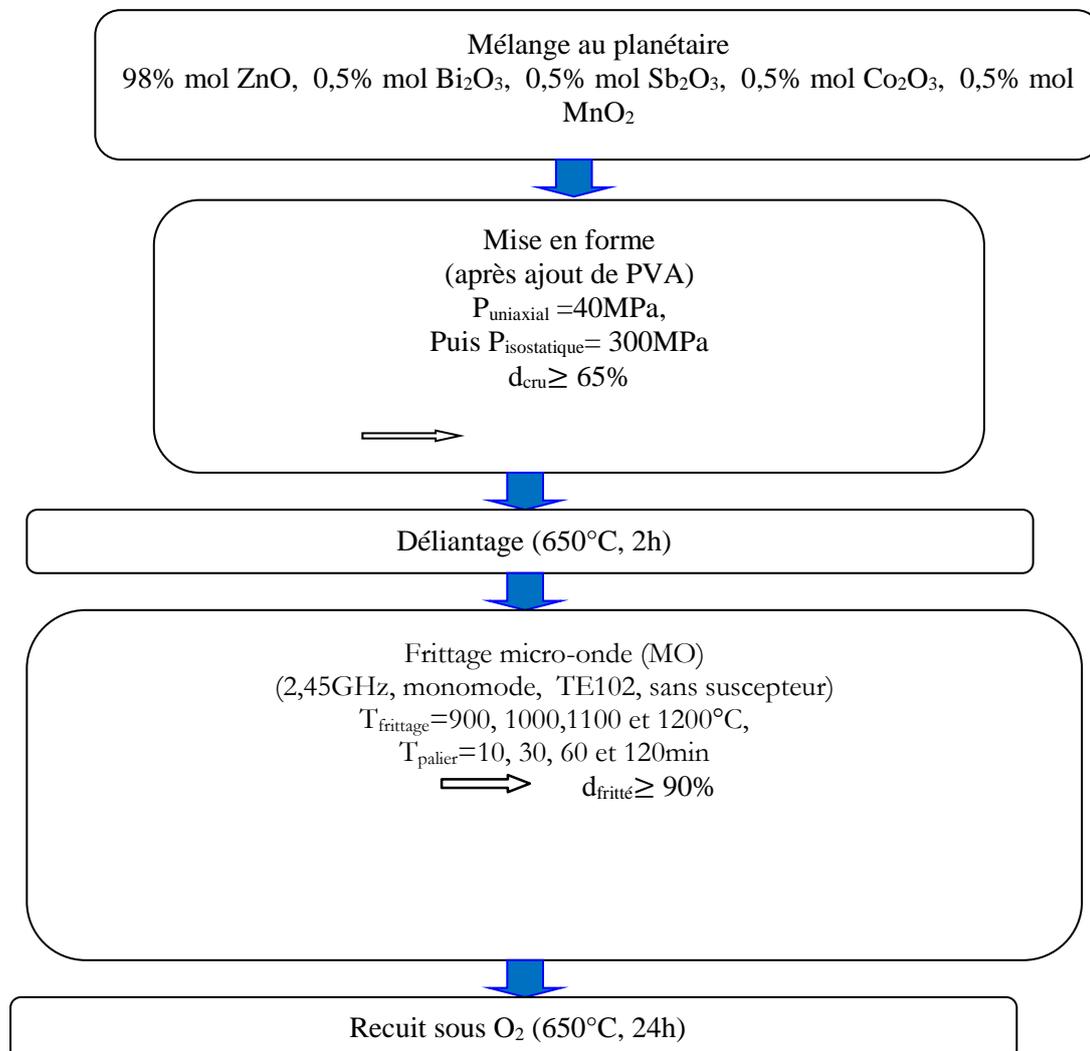


Figure II.8: Organigramme d'élaboration des varistances par frittage micro onde

II.5.1. Le montage micro-ondes monomode

Le chauffage micro-ondes des matériaux requiert un appareillage spécifique, appelé « banc micro-ondes », qui s'étend du générateur d'hyperfréquences à l'applicateur contenant l'échantillon (Figure II.9). La description suivante correspond au montage disponible au laboratoire CRISMAT.

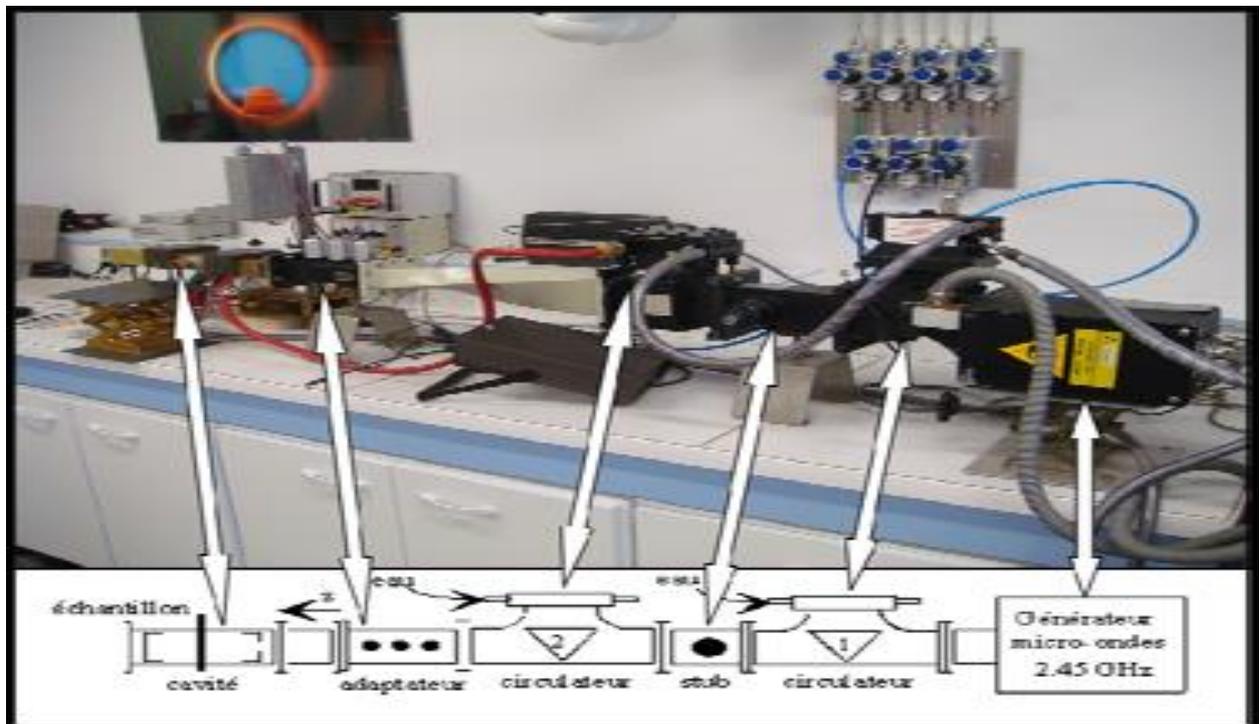


Figure II.9: Schéma général et photographie associée d'un dispositif micro-ondes monomode en cavité rectangulaire.

Le dispositif est, tout d'abord, constitué d'un générateur (SAIREM GMP 20 KSM) délivrant une puissance micro-ondes ajustable jusqu'à 2 kW, à la fréquence de 2.45 GHz. Le rayonnement se propage, ensuite, dans un guide d'ondes rectangulaire standard (modèle WR340 avec les dimensions : $a = 86.36$ mm et $b = 43.18$ mm) fonctionnant en mode TE₁₀₂ et TE₁₀₃ « les modes de résonance TE₁₀₂ et TE₁₀₃ permettent de chauffer l'échantillon respectivement par interaction avec le champ magnétique et électrique ».

Afin de protéger le générateur, un premier circulateur à ferrite [4], monté en série, impose un sens giratoire en déviant les ondes réfléchies par le stub adjacent vers une charge à eau (Figure II.10). Outre cette fonction, le stub, constitué d'une vis placée parallèlement au champ électrique, permet également d'ajuster la fraction de l'énergie incidente réfléchi, afin de travailler dans la bande de fréquence optimale du générateur. Le second circulateur est placé en amont de la cavité, afin d'absorber l'énergie réfléchi par celle-ci.

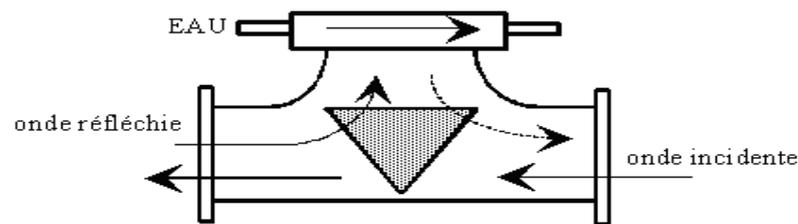


Figure II.10: Schéma de principe d'un circulateur à ferrite permettant de dévier les différentes ondes réfléchies vers une charge à eau

Un adaptateur d'impédance, constitué de trois vis disposées parallèlement au champ électrique, est, par ailleurs, utilisé pour minimiser la puissance réfléchie par la cavité. Pour des raisons de commodité, nous avons inséré un « twist » dans le montage, en aval du second circulateur, afin de procéder à une rotation de 90° de l'applicateur. Ce dernier, constituant le dernier élément du banc, est composé de deux pièces métalliques mobiles, appelées iris de couplage et piston de court-circuit (Figure II.11). La distance séparant ces deux éléments (notée L) permet de travailler en mode de résonance TE₁₀₂ ou TE₁₀₃. Une sonde à polarité négative (Hewlett Packard HP423B) munie d'antenne est enfin disposée sur chacun des deux circulateurs pour mesurer les puissances réfléchies respectivement par le stub et l'applicateur [4].

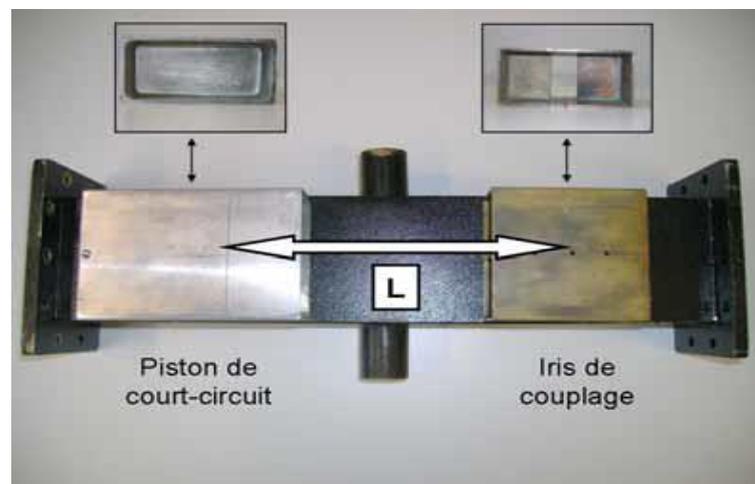


Figure II.11: Photographies des différents constituants d'une cavité résonnante monomode

II.6. Techniques de caractérisation

II.6.1. Microscopie électronique à balayage

C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires collectés après bombardement de l'échantillon. Elle permet d'obtenir une image à haute résolution et à grande profondeur de champ. La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains.

Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après le frittage et d'évaluer qualitativement la présence de porosité. Les micrographies sont réalisées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB), Hitachi S3500

La figure II. 12 est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage.

L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique [5,6].

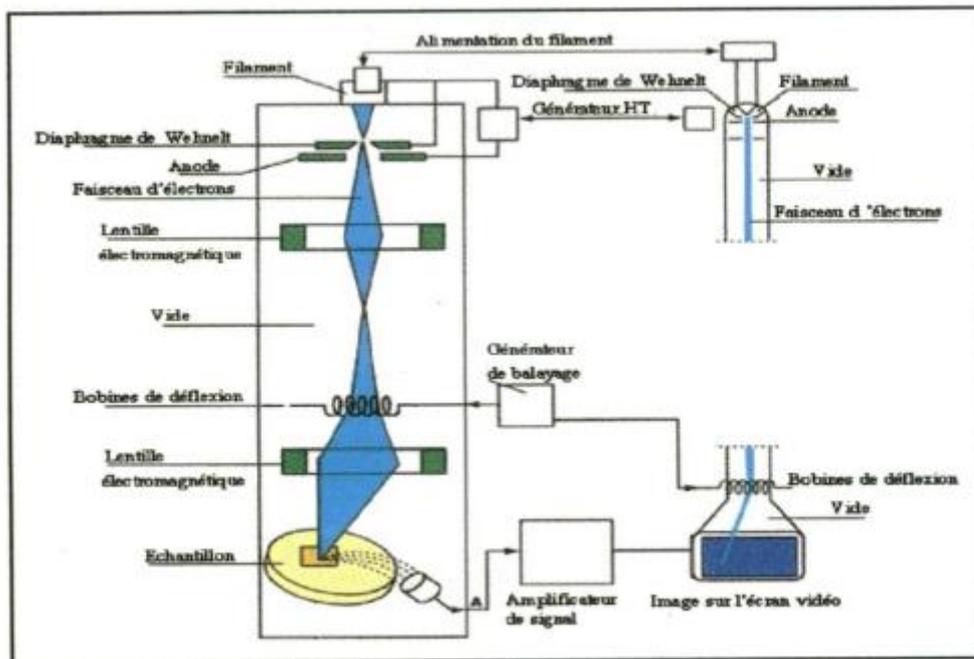


Figure II.12: Schéma du MEB

Les microstructures ont été observées par microscopie électronique à balayage (Hitachi S-3500N) équipé d'un analyseur E.D.S. (Energy Dispersive Spectroscopy, Edax Genesis) sur la poudre ZnO nanométrique, les fractures des varistances et la taille de grain moyenne déterminée par une méthode d'interception linéaire en utilisant le modèle de Mendelson [7-8-9] compte tenu de la taille de grain moyenne G en tant que:

$$G = 1,56 \times L \quad (\text{II-1})$$

Avec

L la longueur moyenne entre les grains

La poudre à observer a été déposée sur une pastille de carbone et métallisée au carbone (pour les analyses chimiques) ou à l'or. Des essais de désagglomération de poudre dans l'alcool avec passage aux ultrasons puis dépôt sur la pastille carbone et sécher quelque minute à 60°C et puis métallisé.

Les céramiques ont été observées sur fracture avec métallisation au carbone (pour les analyses) ou à l'or.

En complément, des mesures EDX (Energy Dispersive X-ray) ont également été réalisées par Micro-analyse EDS (composition chimique), Kevex (132 Kev) sur nos échantillons. Cette technique consiste à utiliser les électrons du faisceau MEB qui possèdent une énergie très supérieure aux énergies de liaison des électrons.



Figure II.13: Microscope Electronique à Balayage (MEB), Hitachi S3500

- Micro-analyse EDS (composition chimique), Kevex (132 Kev)

Ces électrons, en traversant l'échantillon, vont engendrer plusieurs effets. L'un des plus importants consiste en une émission de rayons X, caractéristique de l'atome. Le spectromètre de dispersion en énergie EDX va convertir l'énergie du photon en paires électron-trou. Ces paires électron-trou permettent le passage d'un courant électrique sous forme d'une impulsion. L'amplitude de ce courant est proportionnelle à l'énergie de chaque photon, ce qui nous permet donc de retrouver la nature des éléments constituant le matériau. Ces mesures ont montré que ces échantillons étaient composés essentiellement des éléments d'oxygène (O), zinc (Zn), baryum (Ba), titane (Ti) ou bismuth (Bi), antimoine (Sb), cobalt (Co) et manganèse (Mn). L'argent provient de la métallisation nécessaire pour réaliser cette mesure.

A l'aide du logiciel microanalyst [Micr] nous avons déterminé les proportions de ces éléments.

II.6.2. Diffraction des rayons X

Des analyses par diffraction des rayons X, sur poudre et sur matériau massif, ont été menées afin de permettre l'identification des phases en présence et la détermination des paramètres cristallins.

L'échantillon est plan, son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable ω . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2ω .

Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre, lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en position 2θ [10,11].

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples (θ, I) , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance inter-réticulaire par la formule suivante :

$$d_{hkl} = n\lambda / (2 \sin\theta) \quad (\text{II-2})$$

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

n : Nombre entier.

θ : Angle de diffraction.

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l .

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, la figure II.14.

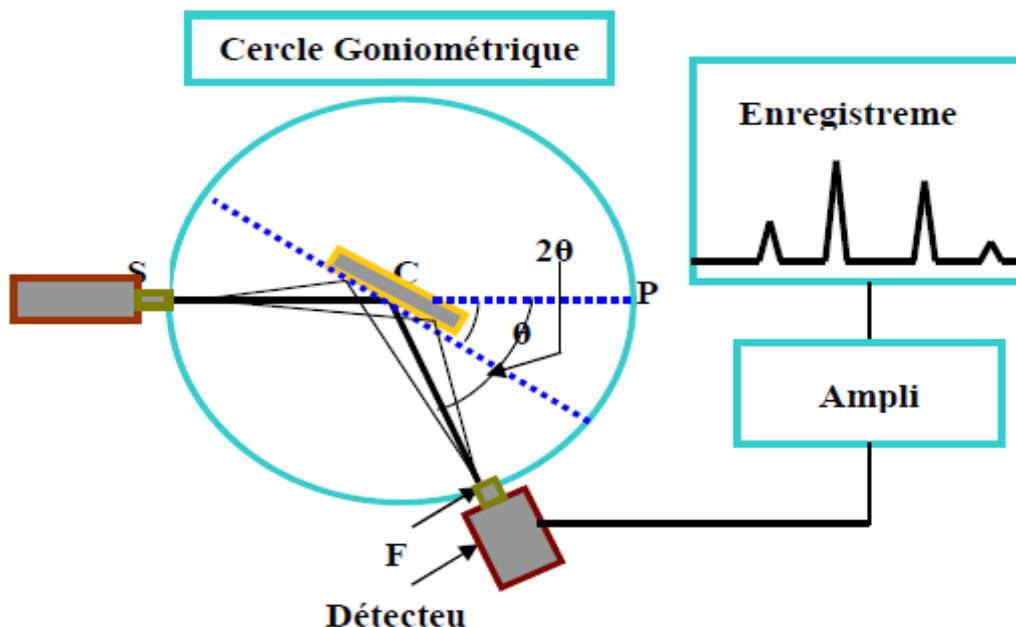


Figure II.14: Principe du diffractomètre à poudre.

Les diagrammes de diffraction obtenus sont exploités à l'aide du logiciel EVA, qui permet notamment d'utiliser la banque de données cristallographiques JCPDS pour identifier les phases présentes dans l'échantillon [12].

La structure cristallographique de la poudre et les échantillons ont été étudiées à l'aide d'un diffractomètre standard (Diffraction des rayons X, Rigaku + base de données ICDD Panalytical X'pert Pro), équipé d'un tube à anticathode de cuivre (raie $\text{CuK}\alpha$; $\lambda\text{K}\alpha=1.5418\text{\AA}$) et d'un monochromateur en graphite. Les diagrammes de diffraction ont été réalisés dans la gamme 2θ de 20 à 80° avec une vitesse de balayage de $2^\circ/\text{mn}$ et un incrément d'angle de 0.02° .

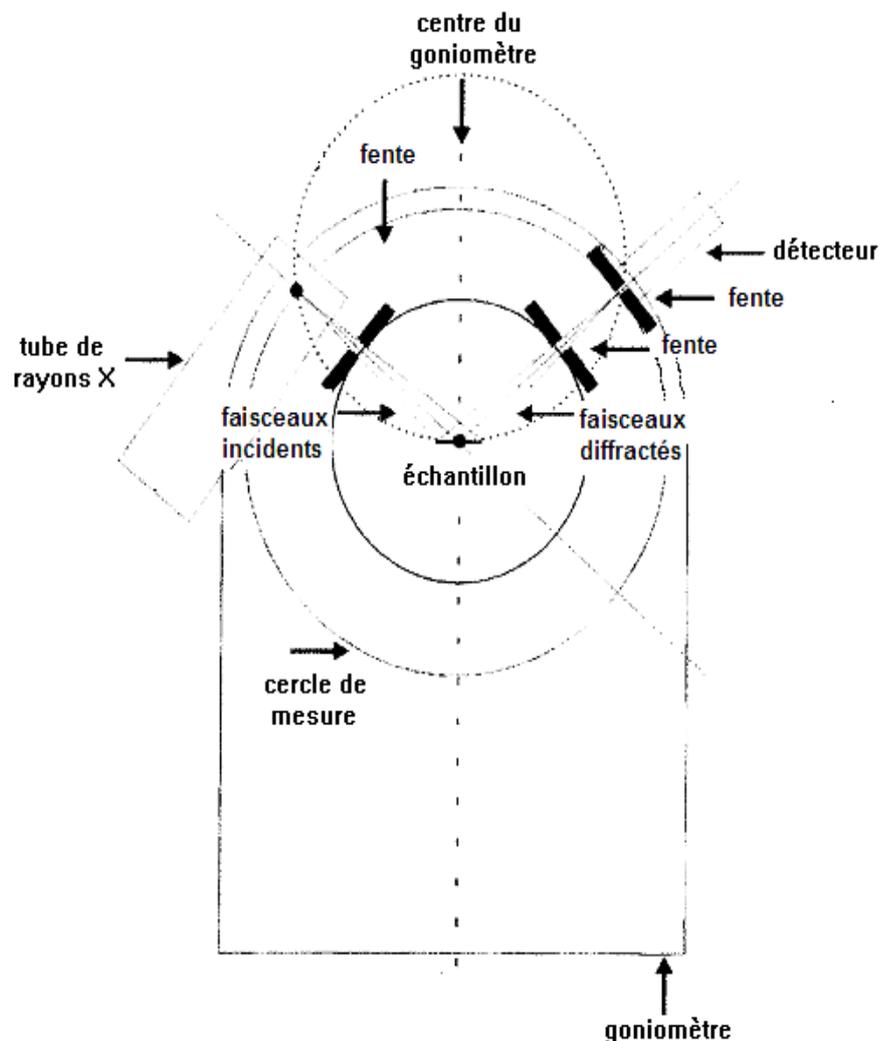


Figure II.15: Diffractomètre Bruker D4 en configuration Bragg-Brentano



Figure II.16: Diffraction des rayons X, Rigaku + base de données ICDD Panalytical X'pert Pro

II.6.3. Densité

II.6.4. Mesure de la densité

L'étude de la densité de ces différents échantillons nous permet de déterminer la température optimale de frittage.

II.6.4.1. Mode Opérateur

Le liquide utilisé pour l'immersion (de l'eau) doit être stable et contrôlé. L'eau doit être à température constante pour éviter des variations de masse volumique, pour les mesures de la masse immergée.

Les étapes de mesure sont les suivantes :

Mise à zéro de la balance (tare) avec le panier d'immersion dans l'eau. Pesée des échantillons à sec (masse sèche, M_s). Mise en place des échantillons dans le porte échantillon de la cloche et établissement du vide

Immersion, pendant le vide, des échantillons dans l'eau

Maintient du vide pendant quelques minutes

Etablissement, en alternance, de la pression atmosphérique et de la mise sous vide deux fois.

Pesée des échantillons humides hors de l'eau, après suppression de l'eau de surface avec un papier

humide (masse imprégnée M_h). Pesée des échantillons de l'eau (masse immergée (poussée d'Archimède) M_e). Cette étape est répétée 2 ou 3 fois pour vérifier la reproductibilité

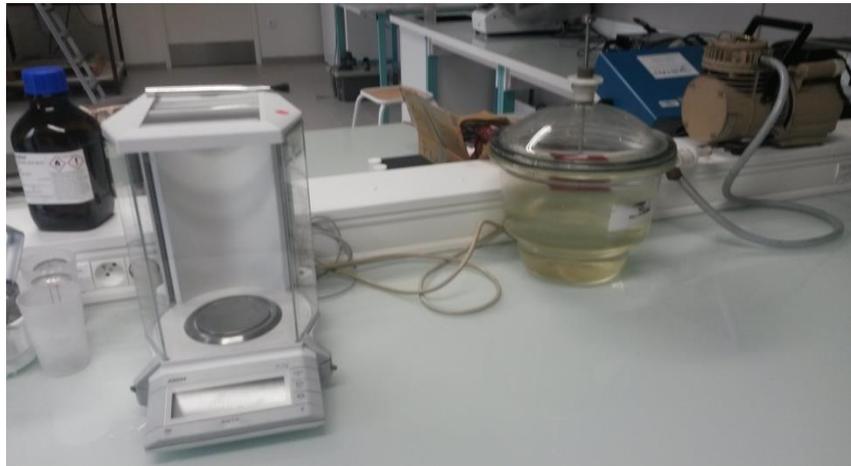


Figure II.17: Montage du mesure de densité par pesée hydrostatique

La température de l'eau est également mesurée à chaque manipulation. La densité relative D est ensuite calculée à partir des différentes masses mesurées précédemment grâce à l'équation suivante [13,14]:

$$D = (M_s \cdot 100) / ((M_h - M_e) \cdot D_{th}) \quad (\text{II-3})$$

II.6.5. Caractérisations électriques

Les varistances ont, par ailleurs, été caractérisées électriquement. Pour ce faire, des électrodes ont été réalisées sur les faces des pastilles par le dépôt d'une couche de pâte d'argent suivi d'un recuit, en four conventionnel, à 650°C pendant 10 min. Les paramètres E_b , J_L et α ont alors pu être déterminés à partir de la caractéristique courant/tension obtenue à l'aide d'une source de tension, équipée d'un nano-ampèremètre (Keithley 237, mesure source unit).

Par convention, on définit :

Le coefficient de non-linéarité α ,

$$\alpha = (\text{Log} J_2 - \text{Log} J_1) / (\text{Log} E_2 - \text{Log} E_1) \quad (\text{II-4})$$

Avec J_1 et J_2 égaux à 1 mA.cm⁻² et 10 mA.cm⁻² respectivement. Graphiquement, il correspond à la pente de la représentation $\log J = f(\log E)$.

Le second paramètre essentiel à la caractérisation d'une varistance est le champ de seuil E_b (ou breakdown field). De manière idéale, cette grandeur indique le champ électrique pour lequel la varistance passe de l'état isolant à l'état conducteur. Cependant, dans la réalité, ce changement de

conduction n'est pas aussi brutal et il demeure difficile d'extraire une valeur de champ électrique précise. Ainsi, on définit, par convention, le champ de seuil comme la valeur du champ électrique lorsque la varistance présente une densité de courant de $1\text{mA}/\text{cm}^2$.

Enfin, la dernière grandeur nécessaire à la bonne description du comportement électrique d'une varistance est la densité de courant de fuite J_F . Ce paramètre permet de quantifier la quantité de courant traversant le composant dans la zone des basses tensions, c'est-à-dire en fonctionnement normal du circuit. En pratique, on assimile cette valeur à la densité de courant de fuite dans le composant, pour une valeur de champ électrique de $0.8 \times E_b$ [15-16-17].

De plus, la caractéristique J-E est symétrique pour les tensions négatives et ne dépend donc pas de la polarisation (contrairement à une diode classique, par exemple). Cette dernière propriété constitue un avantage important par rapport aux protections intégrées sur silicium déjà existantes.

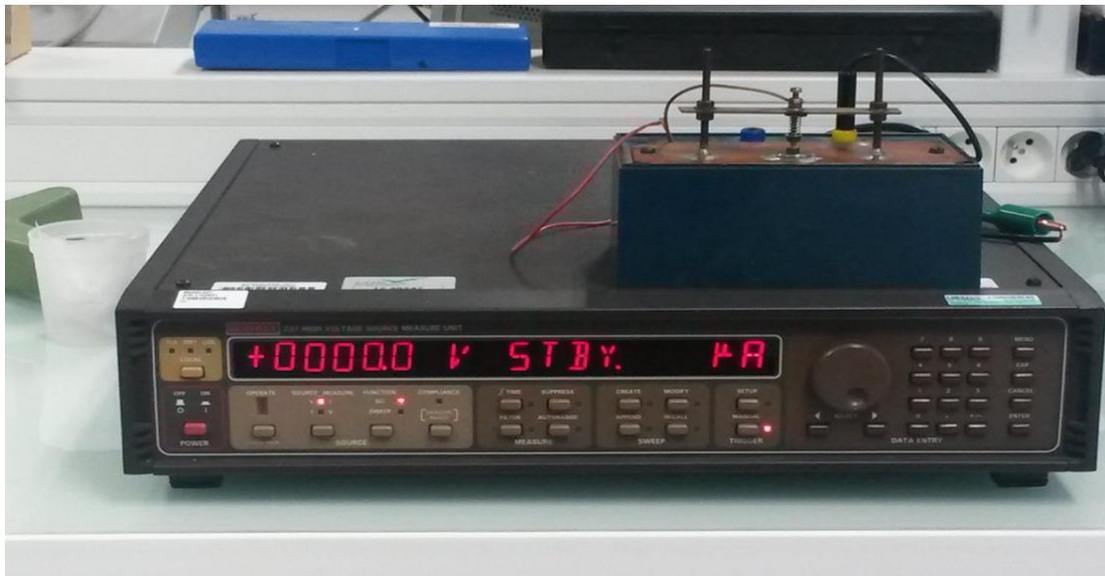


Figure II.18: Source de tension, équipée d'un nano-ampèremètre (Keithley 237, mesure source unit).

Conclusion :

Ce chapitre présente les procédés de fabrication des varistances par deux méthodes différentes : par voie solide et par voie liquide. Les étapes d'élaboration ont été décrites en détails. Les deux méthodes de frittage utilisées ont été décrites particulièrement la méthode à micro-onde afin de comparer les performances des deux méthodes. Les paramètres d'étalonnages sont donnés. Les techniques de caractérisation physico-chimiques (MEB, DRX et EDS) indispensables à l'identification, la quantification et la mesure des grains et des solutions solides formées ont été données. La méthode de caractérisation électrique I-E a été détaillée.

II.7. Références bibliographiques chapitre II

- [1] Qing LU, 2011, Caractérisation diélectrique de matériaux pulvérulents dans une large bande de fréquences micro-ondes. Thèse. Université de Lille
- [2] Luis Rafael Olmos Navarrete, 2009, Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète, Thèse. Université de Grenoble
- [3] Takehana, M. et al., 1996. Preparation of zinc oxide varistor by a wet chemical method. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 41(1), p.186-189.
- [4 «43»] Etienne Savary, 2011. Apport du chauffage par micro-ondes à l'élaboration de matériaux fonctionnels. Thèse. Université de Caen
- [5] Paull Sabatier, 2009. Etude du système $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$) sous forme de poudres et de céramiques. Structure, microstructure, propriétés magnétiques et électriques. Applications aux thermistances à Coefficient de Temperature Negatif (C.T.N.). Thèse. Université Toulouse III
- [6] Fraes Kahoul, 2013. Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP). Thèse. Université Mohamed Khider – Biskra
- [7] M.A. Ashraf et al. Microstructure and electrical properties of Sm₂O₃ doped Bi₂O₃-based ZnO varistor ceramics, *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 855–860
- [8] J.C. Wurst, J.A. Nelson, Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 55 (1972) 109–111
- [9] C.-H. Kim, J.-H. Kim, Microstructure and electrical properties of ZnO–ZrO₂–Bi₂O₃–M₃O₄ (M=Co, Mn) varistors, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2537–2546
- [10] Christophe Chlique, 2011, Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique passive et active, thèse, Université Européenne de Bretagne.
- [11] Cédric Morin, 2012, élaboration par frittage flash de composites céramique/ métal pour la protection balistique, thèse, université de Bourgogne.
- [12] Amjaad Zarefy, 2005, Nanostructure et couplage magnétique dans des couches minces (Pt=Co)₃=IrMn à anisotropie d'échange perpendiculaire, thèse, université de Rouen
- [13] Benoit Gentilleau, 2012, Modélisation et validation expérimentale du comportement thermomécanique de multicouches polymère – composite bobine application au stockage d'hydrogène hyperbare, Thèse, Université de Bordeaux
- [14] C.W. Nahm, The effect of sintering temperature on varistor properties of (Pr, Co, Cr, Y, Al)-doped ZnO ceramics, *Materials Letters* 62 (29) (2008) 4440–4442
- [15] K. Mukae, K. Tsuda, I. Nagasawa, Capacitance vs. voltage characteristics of ZnO varistors, J.

Appl. Phys. 50 (6) (1979) 4475–4476.

[16] M. Trontelj, D. Kolar, V. Krasevec, Influence of additives on varistor microstructure Advances in Ceramics, vol. 7, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1983, pp. 107–116;

[17] M.-H. Wang et al. Electrical characteristics and stability of low voltage ZnO varistors doped with Al, Materials Chemistry and Physics 100 (2006) 142–146

CHAPITRE III.

RESULTATS ET ANALYSE

III.1. Introduction

Ce chapitre regroupe trois parties. La partie A concerne les différents résultats obtenus avec des varistances réalisées par voie solide et par frittage conventionnel. Elles sont dopées au BaTiO₃ seul sans autres additifs et comparées au ZnO pur. La partie B concerne les différents résultats obtenus avec des varistances réalisées par voie chimique et par frittage conventionnel. Celles-ci sont dopées au Bi₂O₃ mixé à d'autres additifs que nous avons exposés dans le chapitre III. Cependant la partie C concerne les différents résultats obtenus avec des varistances élaborées par voie chimique et avec le composé que la partie B mais elles sont frittées par micro onde en comparaison avec la partie B.

III.2. Varistance ZnO dopée au BaTiO₃ (BTO)

Les grains d'oxyde de zinc (ZnO) liés par une fine couche mince isolante inter-granulaire sont largement utilisés comme varistance de protection dans le domaine des systèmes de protection de surtension aussi bien dans les circuits électroniques qu'on réseaux électriques. La relation entre la tension appliquée V et le courant dans la varistance I est typiquement exprimé par $I = kV^\alpha$. Le terme α dans l'équation représente le degré de non linéarité de conduction. Le type de dopant permet d'améliorer les propriétés intrinsèques de l'oxyde de zinc (ZnO). Une petite quantité d'aluminium comme dopant par exemple, augmente α mais réduit en contre partie la tension de déclenchement des joints de grains et augmente le courant de fuite [1]. D'autre part TiO₂ participe à la croissance des grains de ZnO mais réduit le degré de non-linéarité [2,3]. Les additives et les méthodes d'élaboration sont donc les critères clés dans la réalisation de ces types de composants.

L'influence de BaTiO₃ comme dopant les varistances à base de ZnO sont peu étudiées dans la littérature. C'est un céramique diélectrique ayant un matériau à coefficient de température positive (PTCR). PTCR est une variation non linéaire de la résistance avec la température dépendant du du comportement résistif du joint de grain [4,5]. Se référant aux travaux de Heywang in [6], sa densité de courant dans la phase para-électrique obéit à une loi exponentielle. BaTiO₃ comme dopant les varistances à base de ZnO peut influencer le degré de non linéarité de conduction améliore les performances thermoélectriques de ZnO. Dans les varistances à base de ZnO basse

tension, l'additive le plus utilisé est TiO_2 . Comme BTO, contient l'oxyde de titane, son addition peut contribuer par conséquent à augmenter la croissance des grains de ZnO et peut influencer le degré de non linéarité de conduction puisque l'oxyde de baryum contribue à augmenter α . BaTiO_3 comme ajout permet d'augmenter la densité dans les varistances à base de ZnO et permet d'obtenir des microstructures homogènes à grains fins, En plus des dimensions des grains et de la teneur du type de dopant, la température de frittage est un paramètre important dans la production de varistance à base de ZnO.

Le nouveau système présenté dans cette thèse est la combinaison d'un matériau ferroélectrique (structure perovskite) avec un semi conducteur (structure wurzite) afin d'étudier l'effet de la température de frittage et de BaTiO_3 comme dopant sur les performances d'une varistance à base de ZnO.

III.2.1. Matière première utilisée

Nous avons choisi de travailler sur deux poudres commerciales. Ils ont des granulométries hétérogènes, d'après l'image MEB de la figure III.1(a). On voit que l'agglomération de la poudre commerciale ZnO est composée de grains de l'ordre de $1\mu\text{m}$, et une agglomération très faible. Concernant la poudre commerciale du titanate d'oxyde de baryum (BaTiO_3) (Figure III. 1(b)), on voit que les grains sont très fins de l'ordre du nanomètre

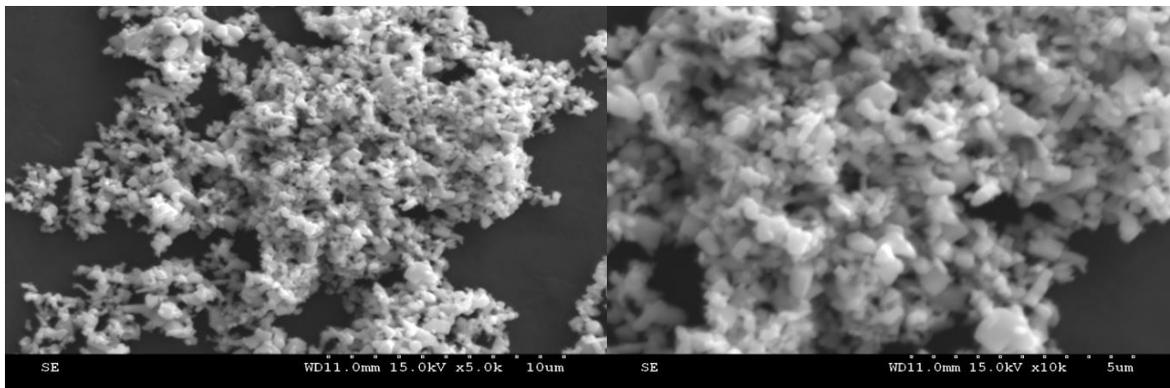
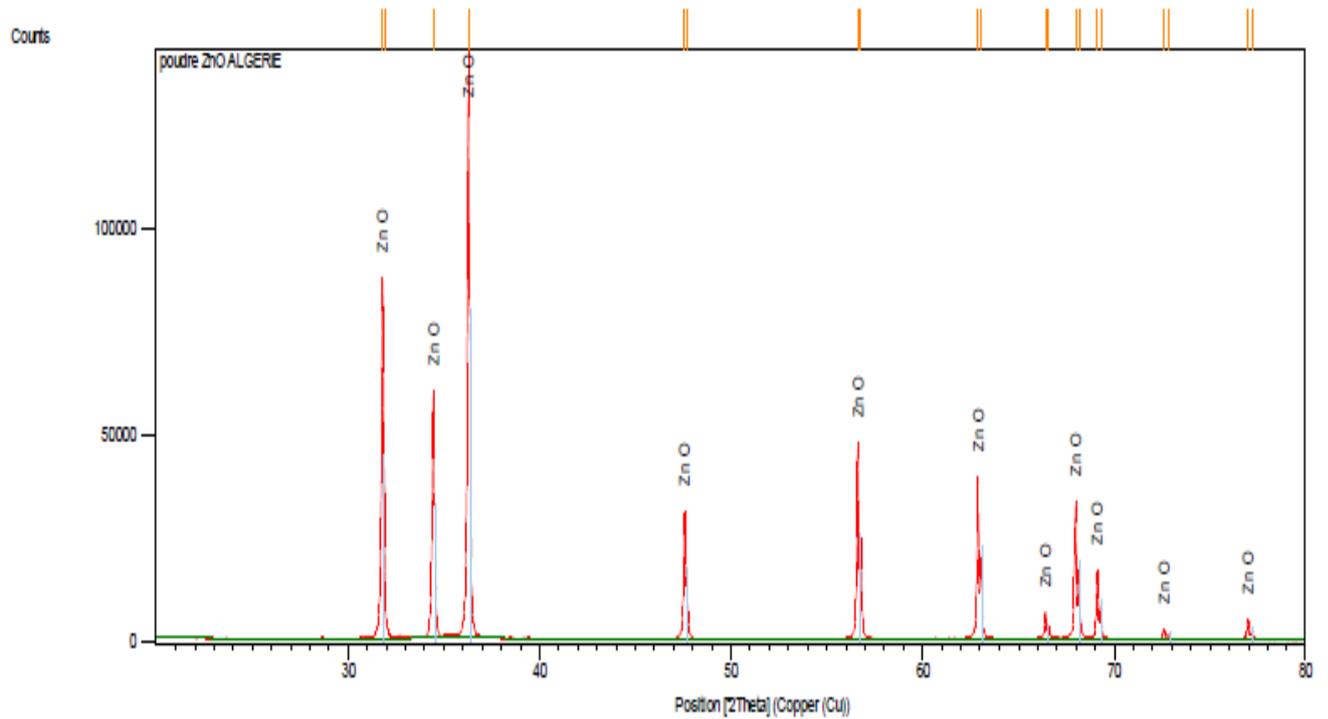
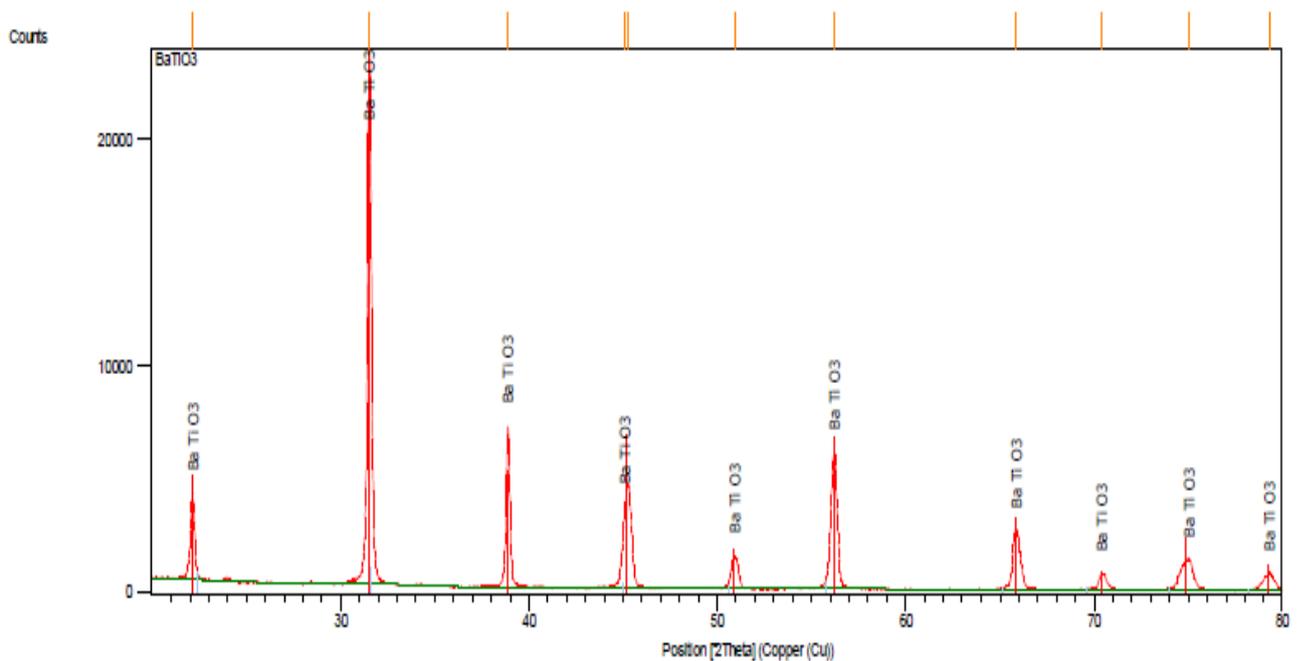


Figure III.1 (a) : Micrographies, par microscopie électronique à balayage de la poudre commerciale de l'oxyde de zinc ZnO



(a)



(b)

Figure III.2: (a) Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre ZnO, (b) Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre BaTiO₃

L'enregistrement du diagramme de diffraction des rayons X (DRX) sur ces poudres a été effectué pendant 45 min sur une plage 2θ de 20° - 80° , ce qui permet une meilleure exploitation du spectre.

- Les pics obtenus sur la poudre ZnO sont caractéristiques de la structure cristalline würtzite (Figure III. 2(a)).

Les diagrammes de diffraction obtenus sur la poudre BaTiO₃ sont caractéristiques d'une phase unique de type perovskite (Figure III. 2(b)).

III.3. Frittage conventionnel

III.3.1. Condition de frittage

Le cycle thermique utilisé pour le frittage présente un palier de durée de 2 h qui correspond à deux températures de frittage comme le montre le tableau III-1 ci-dessous : 1250°C, 1300°C, avec une vitesse de montée et de descente de 10°C/min. Cette vitesse était identique pour tous les cycles, de frittage.

Echantillon	Composition		Température °C
	ZnO, g%	BaTiO ₃ , g%	1250
1	100	--	1300
2	100	--	1300
3	98.4	1.6	1300
4	97	3	1300
5	90.4	9.6	1300

Tableau III-1: Teneur des échantillons; échantillon n°.1 frittés à 1250 °C; échantillons n°. 2 à 5 sont frittés à 1300 °C

Les différents cycles de frittage sont schématisés sur la figure III.3.

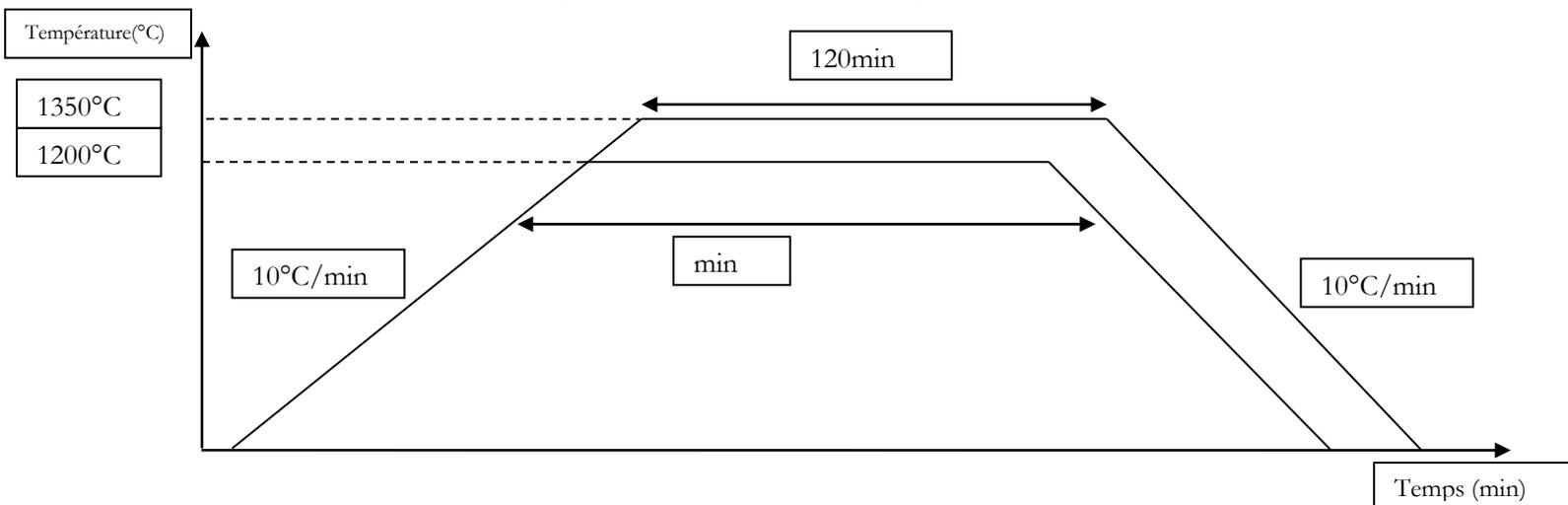


Figure III.3 : Cycles de frittage

III.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les résultats de caractérisation des échantillons par DRX et des différentes phases sont présentés dans cette section.

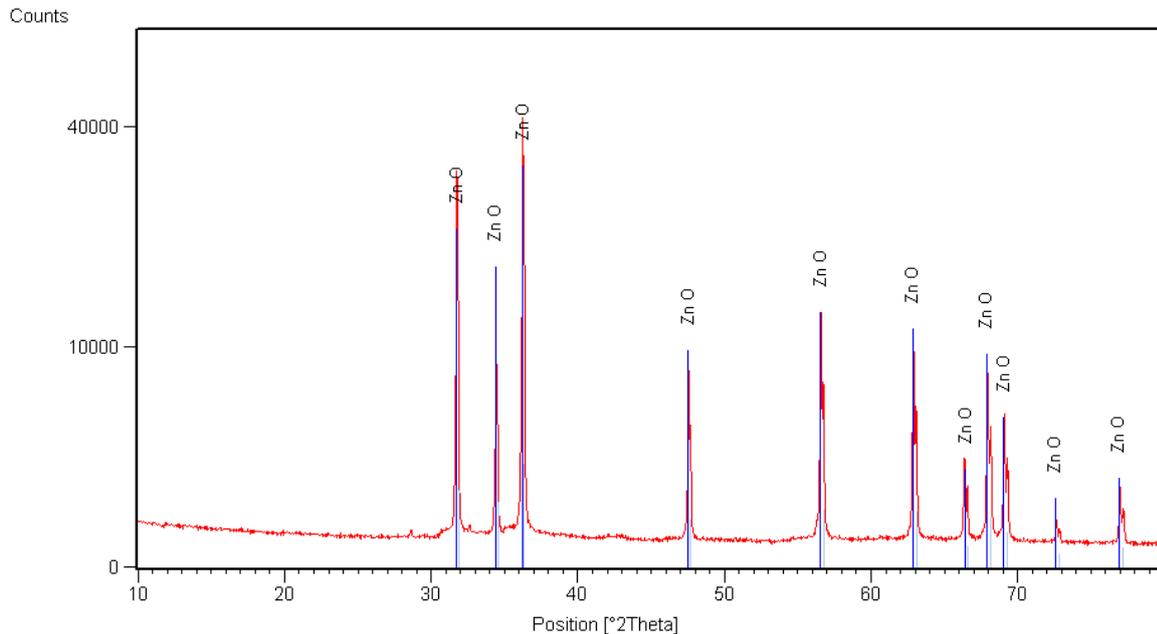


Figure III.4: Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon numéro 1 et 2

Le diagramme de diffraction des rayons X représentant les deux premiers échantillons (ZnO) pur frittés, respectivement, à 1250°C et 1300 °C est représenté sur la figure III.4. L'étude de diffraction des rayons X confirme la formation d'un système hexagonal concernant l'oxyde de zinc (ZnO). Tous les pics de diffraction coïncident avec les valeurs rapporté [7,8] ; où les paramètres de la maille $a = 32420 \text{ \AA}$ et $c = 51760 \text{ \AA}$ sont comparables à celles données dans [7]. Les pics de diffraction des échantillons sont bien résolus et très intenses.

Les diagrammes de diffraction des rayons X représentant les échantillons numéro 3, 4 et 5 frittés à 1300°C, sont présentés dans la figure III.5. Le diagramme de diffraction de rayon x de l'échantillon ZnO pur était utilisé comme référence.

Le diagramme de l'échantillon numéro 3 (Figure III.5(b)), montre que sa microstructure est composée de trois phases: grains de ZnO (phase primaire), dont le pic principal se situe à l'angle $2\theta = 36,252^\circ$ [correspondant à la réflexion (101)] d'autres phases ($\text{BaO}_{10.89}\text{Ti}_{3.93}\text{Zn}_{2.03}$) et $\text{Ba}_4\text{O}_{27}\text{Ti}_{11}\text{Zn}$ caractérisées par des pics principaux apparaissant, respectivement, à des angles $2\theta = 30,646^\circ$ et $2\theta = 28,527^\circ$ et correspondent, respectivement, aux plans de réflexion (023) et (421). Le pic (421) est moins intense.

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon numéro 4 montre, en outre des pics

caractéristiques des phases $\text{BaO}_{10.89}\text{Ti}_{3.93}\text{Zn}_{2.03}$ et $\text{Ba}_4\text{O}_{27}\text{Ti}_{11}\text{Zn}$. L'apparition d'une nouvelle phase $\text{BaO}_{10.89}\text{Ti}_{3.93}\text{Zn}_{2.03}$ a été caractérisée par un pic de faible intensité que celui de l'échantillon numéro 3 (voir diagramme Figure III.5(b)).

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon numéro 5 révèle la présence de pics caractéristiques de BaTiO_3 monophasé situé à $2\theta = 31,585^\circ$ dont le plan de réflexion est (111). En revanche, il n'y a pas de solutions solides ($\text{BaO}_{10.89}\text{Ti}_{3.93}\text{Zn}_{2.03}$ et $\text{Ba}_4\text{O}_{27}\text{Ti}_{11}\text{Zn}$) comme celles formées antérieurement dans les échantillons n° 3 et 4. Une partie de l'additif BaTiO_3 ségrège à la surface de l'échantillon et se localise près des jonctions des grains de la matrice.

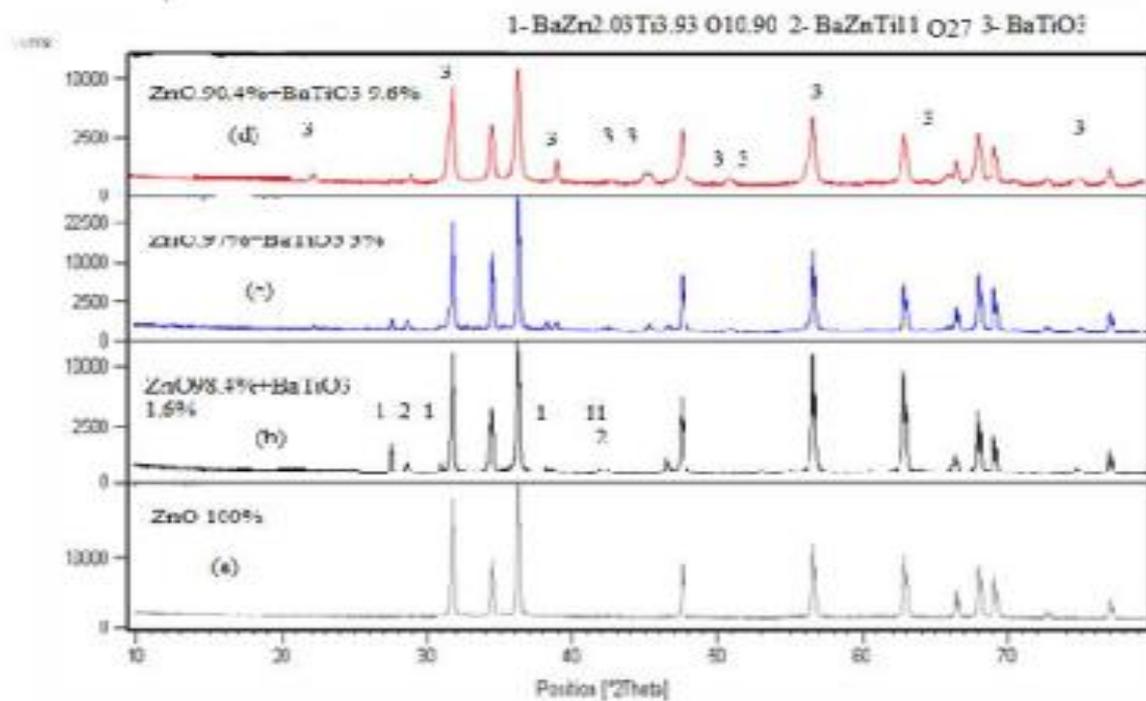
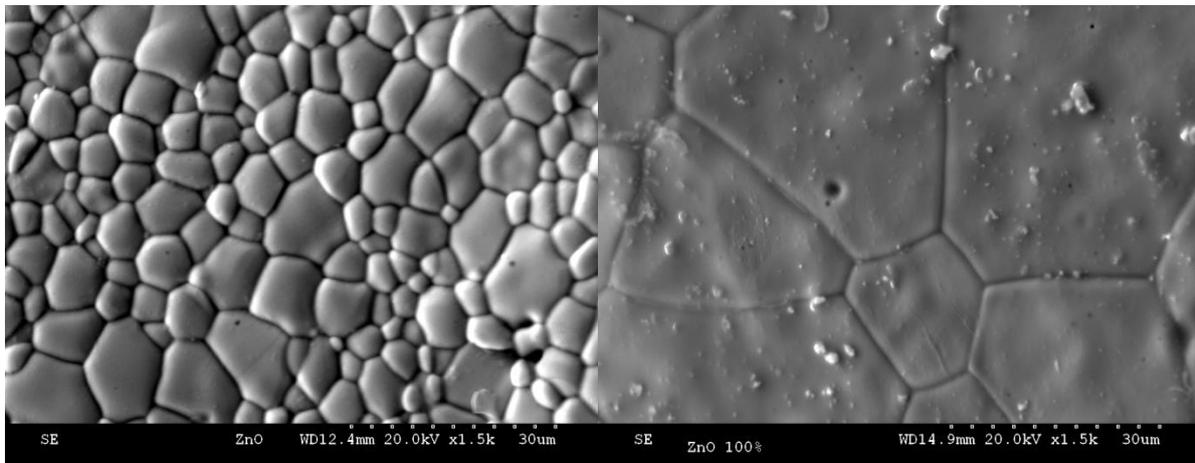


Figure III.5: Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons n° 2, 3, 4 et 5 frittés à 1300°C

III.3.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

III.3.3.1. Morphologie et propriétés structurelles de la varistance ZnO pur



(a)

(b)

Figure III.6: Cliché MEB des échantillons ZnO: (a) ZnO pur fritté à 1250 °C, (b) ZnO pur fritté à 1300 °C

L'effet de la température de frittage sur la taille des grains a été comparé entre les deux varistances ZnO pur. Les analyses effectuées par MEB sur les deux échantillons numéro 1 et 2 montrent que la morphologie de la surface révèle une forme de grain clair avec des tailles différentes. Les tailles et les formes des grains de l'échantillon numéro 1 (fritté à 1250 °C) étaient différentes. La taille maximale des grains était de 13,4 μm en longueur et 10,7 μm en largeur. La taille moyenne minimale est 1 μm (Figure III.6(a)). Le rapport de la longueur à la largeur des grains était de 1,25. Cependant, la taille maximale des grains de l'échantillon numéro deux, fritté à 1300°C, a été 38,58 et 32 μm , respectivement, en longueur et en largeur (voir Figure III.6(b)). La taille minimale était de 19 et 16 μm , respectivement, en longueur et en largeur. La taille du gros grain est trois fois plus grande que celle du plus petit grain est 19 fois supérieure à celle de l'échantillon numéro 1.

On voit clairement sur les deux images prises au MEB, dans les mêmes conditions, que la taille moyenne des grains de l'échantillon numéro 1 est plus petite que celle de l'échantillon numéro 2. On observe que le frittage à la température 1300°C améliore également la taille des grains et améliore l'uniformité de la microstructure. La microstructure se compose de deux phases: des grains de ZnO (phases volumique) et une phase inter-granulaire avec la concentration de défauts à la surface.

La microstructure de l'échantillon numéro 2 (Figure III.6(b)) confirme le second modèle décrit dans [9]. A la température de frittage, le matériau est considéré en équilibre thermodynamique. Il y a

donc une grande concentration de défauts, à savoir celles de type Schottky. Lorsque l'échantillon est refroidi, ces défauts diffusent du volume (cœur) des grains à la surface où elles seront anéanties. D'ailleurs, ces défauts ne sont pas visibles à la surface de l'échantillon numéro 1 (Figure III.6(a)) bien qu'il était fritté à la température 1250 ° C.

III.3.3.2. Morphologie et propriétés structurelles de la varistance à base de ZnO dopé au BaTiO₃

a. Echantillon trois

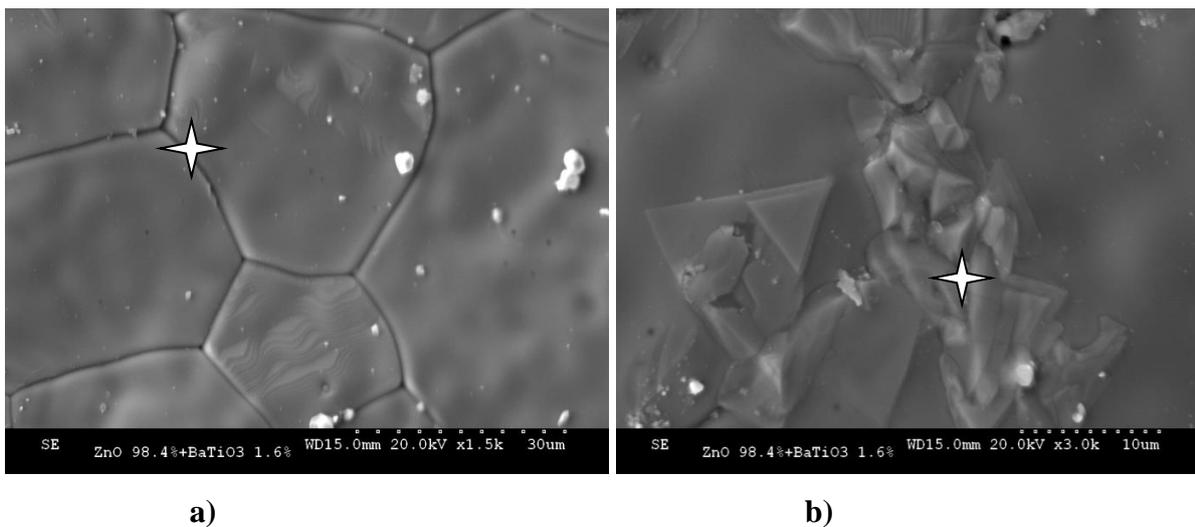
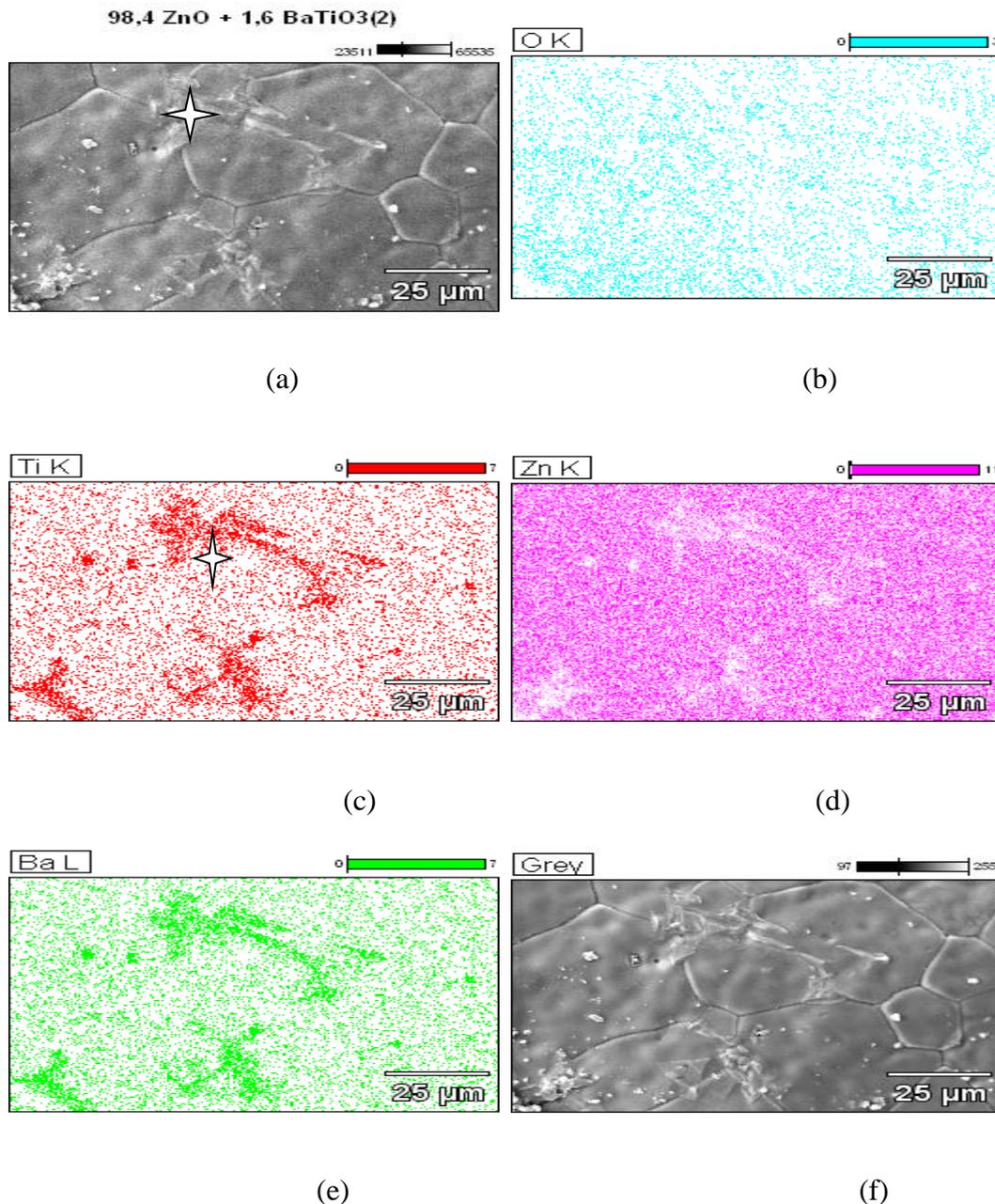


Figure III.7: Cliché de MEB de l'échantillon numéro 3 fritté à 1300 °C, a) image MEB de l'échantillon numéro 3 et b) Zoom du grain choisi repéré par un symbole étoile

Les mesures effectuées sur la taille des grains des deux échantillons (n° 2 et 3) sont données par le rapport moyen entre les gros grains et les petits grains tel que, (G_{s3}/G_{s2}) est égale à 1,18 pour les gros grains et 2 pour les petits grains ; où G_{s3} et G_{s2} , respectivement, sont la taille des grains des échantillons 3 et 2. D'après ces mesures comparatives entre les deux échantillons qui ont été élaborés dans les mêmes conditions de frittage on voit que la taille des grains de l'échantillon 3, est supérieure à celle de l'échantillon 2, puisque 1,6 % en poids BaTiO₃ comme additif contribue à l'amélioration de la croissance des grains de ZnO. La phase inter-granulaire est plus résolue. La figure III.7(a) illustre quelques défauts apparaissant à la surface de l'échantillon trois, en comparaison avec l'échantillon deux (Figure III.6(b)). Ces défauts sont plus proches des joints de grains. La figure III.7(b) montre le zoom du grain repéré par une étoile dans la figure III.7(a). La micrographie montre la structure de la partie cœur de nombreux grains ZnO. Les régions se forment comme un résultat de substitution des ions additifs dans la structure de ZnO. Ce sont les phases BaO_{10.89}Ti_{3.93}Zn_{2.03} et Ba₄O₂₇Ti₁₁Zn. Une forte proportion de ces gros grains montre que beaucoup

de particules BaTiO_3 ont été complètement dissoutes dans la solution solide pendant le processus de solution-re-précipitation. Ceci implique qu'une forte interaction entre ZnO et l'additif BaTiO_3 dans le mélange s'est produite. Cette observation est en bon accord avec Naghib-Zadeh et al [10].



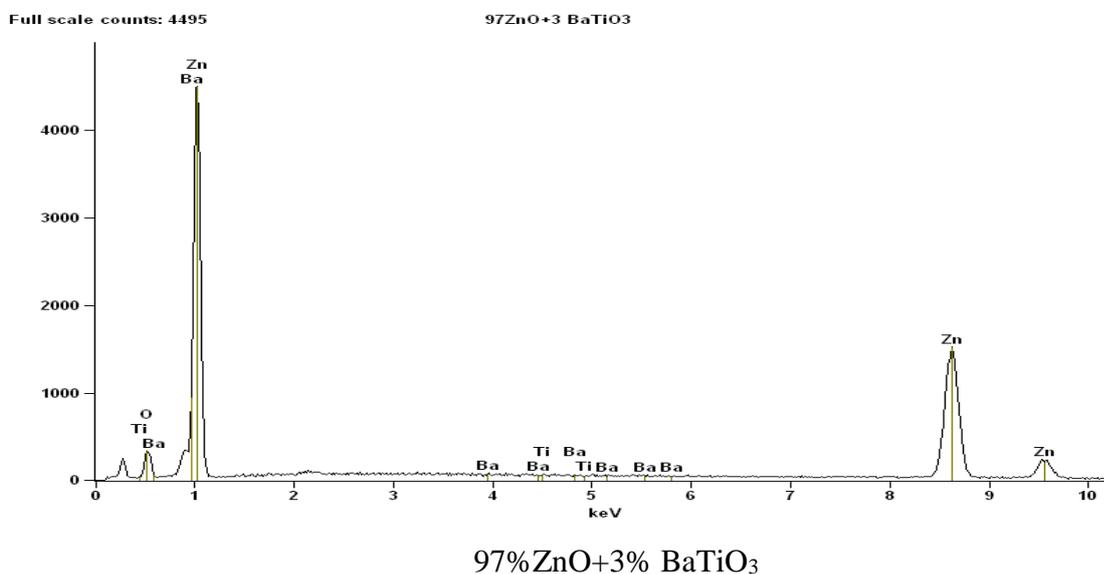
**Figure III.8: Cartographie EDS de la répartition des éléments chimiques,
b) oxygène c) titane, d) zinc, e) baryum**

Le spectre EDS, obtenu à partir du grain ZnO prouve une forte concentration d'additifs tels que le baryum et le titane. Les teneurs en Ba et Ti dans les grains de ZnO ont été évaluées, respectivement, à 0,72% at. et de 0,13% at. La cartographie EDS de répartition des éléments chimiques Ba, Ti, Zn et O montre que BaTiO_3 est fortement dispersé dans la matrice ZnO , où les phases $\text{BaO}_{10.89}\text{Ti}_{3.93}\text{Zn}_{2.03}$ et $\text{Ba}_4\text{O}_{27}\text{Ti}_{11}\text{Zn}$ sont localisés au niveau des joints de grains (Figure III.7(a)).

La répartition des éléments chimiques est homogène à l'exception des joints de grains où se trouvent les solutions solides. L'insuffisance d'homogénéité est caractérisée par une forte concentration dans ces régions. Nous pouvons voir cela dans l'image de Ti (Figure III. 8(a)), et dans l'image de Ba (Figure III.8(c)). Ces régions sont caractérisées par une faible concentration de la matrice Zn (Figure III.8(b)). Finalement, on trouve que la précipitation de la phase secondaire est située près des jonctions triples grains et des points nodaux dans les joints de grains comme on peut le voir dans la figure III.7(a). Le résultat est en accord avec celui rapporté dans la littérature [2,10,11].

Après dissolution des particules BaTiO_3 dans la solution solide pendant le processus solution-re-précipitation, une phase liquide peut se produire dans les joints de grains. Cette phase liquide mouille les joints de grains lors du frittage des échantillons. On s'attendrait à ce qu'une quantité demeure dans les joints des grains pendant le refroidissement influençant sur la résistivité des joints de grains. Les régions foncées, ont été attribués à la matière semi-conductrice, ce qui indique probablement que les grains sont conducteurs. Les régions claires, en particulier aux joints de grains, ont été attribués à la charge électrostatique produite par la barrière de potentiel telle que réalisée dans [8].

b. Echantillon quatre



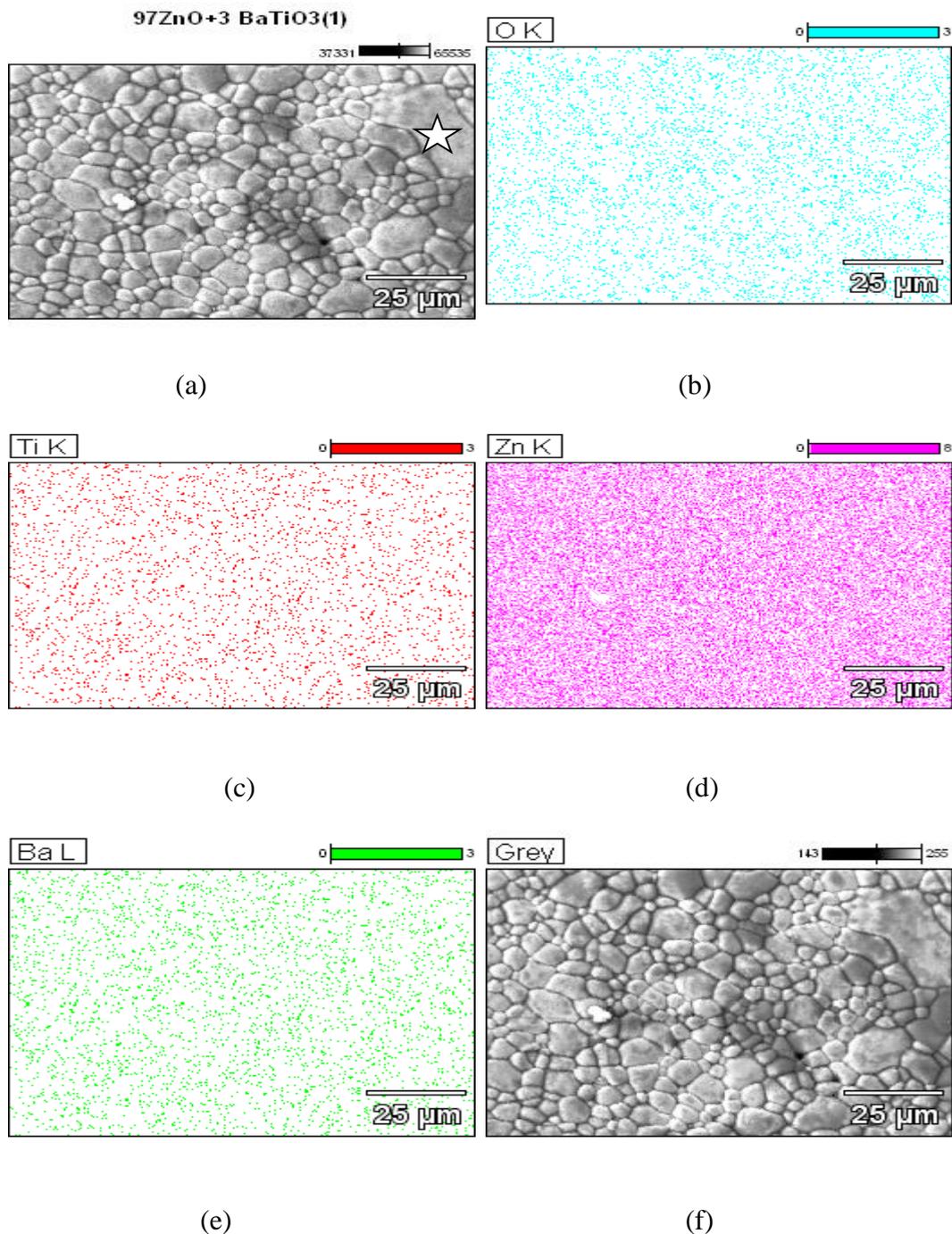


Figure III.9: Cartographie EDS de la répartition des éléments chimiques

a) Morphologie de l'échantillon quatre, b) oxygène, c) titane, d) zinc et e) baryum.

L'ordre des tailles de grains sont de 1 à 53,36 μm en longueur et 23,20 μm en largeur (voir Figure III.9(a)). Cependant, on observe un seul gros grain (repéré par une étoile) ayant 53,36 μm en longueur entre plusieurs grains dont la taille moyenne était de 1 à 25 μm . Les tailles de grains sont très hétérogènes en comparaison avec les échantillons 2 et 3 (voir Figure III.7(a)). La taille et la forme des particules sont assez comparables à celle de l'échantillon n°1, bien que celle-ci est frittée

à 1250°C et ne contient pas de dopant BaTiO₃ (voir Figure III.6(a)). L'observation de la cartographie EDS montre que les phases ne sont pas visibles dans l'image de la morphologie de l'échantillon numéro 4 (Figure III.9(a)). Le spectre EDS pour le grain ZnO confirme la faible teneur des solutions solides. Les pics caractéristiques de Ba et Ti concernent les joints de grains.

La figure III.9 montre la cartographie EDS de la répartition des éléments de baryum, titane et de zinc. On peut voir que la distribution des éléments chimiques est homogène. Il n'y a pas de précipitation visible comme on l'a vu dans l'échantillon numéro 3. Dans le cas de l'échantillon numéro 4, par conséquent, les solutions solides sont situées complètement dans les joints de grains. La diminution de la taille des grains, par rapport à l'échantillon numéro 3, peut être attribuée à la précipitation de phases secondaires dans les joints de grains et les points nodaux sont comparables aux travaux effectués dans [2, 4]. Cette phase est localisée particulièrement au niveau des jonctions triples de la matrice des grains. La morphologie est plus proche de l'échantillon numéro 1.

c. Echantillon cinq

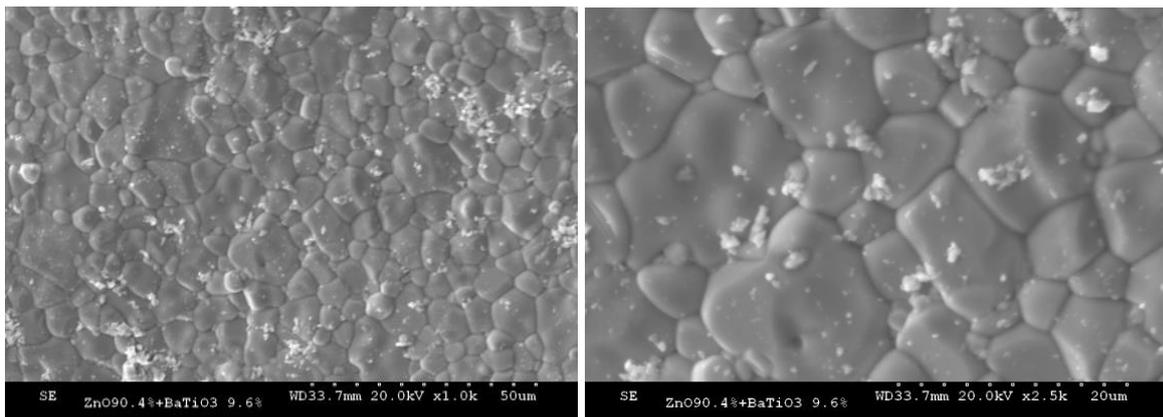


Figure III.10: Image MEB de l'échantillon numéro cinq

La taille et la forme des particules sont également comparables à celle de l'échantillon numéro 4 avec une légère différence. L'ordre des tailles de grains sont de 1 à 20µm en longueur et 12µm en largeur. Les tailles de grains sont moins hétérogènes par rapport à l'échantillon numéro 1 et 4. La différence demeure dans le fait que les précipités d'une autre phase notamment localisée près des triples jonctions des grains de la matrice apparaissent à la surface de l'échantillon (Figure III.10).

Les résultats obtenus sur les cinq échantillons analysés ont montré qu'il y a une compétition entre la dissolution et la séparation de la structure de type perovskite BTO dans les joints de grains de la structure wurtzite caractérisant l'oxyde de zinc. Cette réaction physico-chimique dépend de la température de frittage, de l'oxygène et de la quantité du soluté (BaTiO₃). Il est connu que ZnO se décompose en vapeur de zinc et d'oxygène à environ 1975°C, en raison de sa grande stabilité.

Néanmoins, une petite perte d'oxygène à la température de l'environnement de frittage peut se produire et forme un oxyde de zinc non-stoechiométrique ($Zn_{1+x}O$). Sinon, les énergies de formation des lacunes de Ba et de Ti dans $BaTiO_3$, même dans l'état d'oxydation sont aussi grandes que 2,21 et 5,65 eV, respectivement [11]. Ainsi, les résultats obtenus concernant le frittage du mélange à 1300 °C peuvent être expliqués comme suit:

(i) Dans le cas de l'échantillon numéro 3, la solution solide, après la dissolution des particules $BaTiO_3$ dans la masse fondue pendant le processus de solution, durant le processus de re-précipitation de la solution, une phase liquide peut se produire dans les joints de grains. Cette phase liquide mouille les joints de grains lors du frittage des échantillons. On s'attendrait à ce qu'une quantité demeure dans les joints des grains pendant le refroidissement et une autre quantité diffuse dans certains grains de ZnO et forme des solutions solides secondaires ($BaO_{10,89}Ti_{3,93}Zn_{2,03}$ et $Ba_4O_{27}Ti_{11}Zn$) avec l'oxyde de zinc non-stoechiométrique ($Zn_{1+x}O$). Dans le même temps, celle-ci contribue à l'augmentation de la taille des grains. Cette contribution peut être attribuée à l'oxyde de titane, en partie, présent dans $BaTiO_3$ comme dopant puisque TiO_2 peut contribuer à la croissance des grains de ZnO comme indiqué dans la référence [2].

(ii) Dans le cas de l'échantillon numéro 4, la cartographie EDS montre que la répartition des éléments de baryum, titane, zinc et l'oxygène sont homogènes. La précipitation des solutions solides ($BaO_{10,89}Ti_{3,93}Zn_{2,03}$ et $Ba_4O_{27}Ti_{11}Zn$) constitue une interface isolante entre les grains. Ils se localisent en grande partie, dans les joints de grains conduisant à une microstructure bimodale de matrice de grains fins et des gros grains anormaux.

(iii) Dans l'échantillon numéro 5, l'excès de $BaTiO_3$ (six fois plus comparativement à l'échantillon numéro 3) conduit à une croissance anormale des grains comme cela a été rapporté par Fisher et al. [4] dans le cas d' Al_2O_3 dopé au $BaTiO_3$. On peut voir dans l'image de MEB que la taille des grains de l'échantillon numéro 4 (Figure IV.10(a)) et 5 sont, respectivement, de l'ordre de 1 à 53,36 μm et de 1 à 20 μm . La microstructure bimodale de la matrice de grains fins et des gros grains anormaux est bien claire dans l'image de l'échantillon 4 (Figure III.10(a)) ainsi que l'échantillon numéro 5 alors que l'image MEB et le diagramme de diffraction des rayons X révèle la ségrégation de la phase $BaTiO_3$ sur la surface de l'échantillon.

Finalement, la réaction de ZnO avec $BaTiO_3$ dépend de la teneur de ce dernier. Avec une teneur de 1,6% en poids, l'additif diffuse dans le volume (cœur) des grains de ZnO et contribue à l'augmentation de la taille des grains. La ségrégation complète inter-granulaire de la solution solide a été observée quand la teneur en additif ($BaTiO_3$) était de 3% en poids dans la matrice ZnO. Cependant, la ségrégation inter-granulaire et à la surface de la phase $BaTiO_3$ se produit pour une teneur de 9,6% en poids et constitue une jonction ferroélectrique en tant qu'interface avec les grains

de ZnO.

III.3.3.3. Caractéristiques J-E

La figure III.11(a) montre les caractéristiques J-E de la varistance ZnO pur (échantillons n° 1 et 2) frittée à 1250°C et 1300°C. Les caractéristiques théoriques J-E ont été déterminées à partir de l'équation $J = kE^\alpha$. La caractéristique de conduction de la varistance se divise en deux régions: la partie de la caractéristique avant le champ (ou tension) de déclenchement à faible champ et la partie de la caractéristique après le champ (ou tension) de déclenchement à fort champ. La région intermédiaire caractérise la partie non linéaire (le point d'inflexion) entre les deux parties de la courbe. Les deux varistances ont une forme similaire des courbes caractéristiques et présentent une forte non-linéarité. Cependant, la caractéristique de la varistance frittée à 1250°C était moins prononcée au niveau du point d'inflexion, par conséquent, la non-linéarité a été légèrement réduite. Les paramètres détaillés des caractéristiques E-J sont résumés dans le tableau III-2.

Le champ de la varistance (également appelée champ de déclenchement) E_{1mA} , diminue de 190 à 170 Vmm^{-1} avec l'augmentation de la température de frittage. La valeur de la grandeur trouvée concernant la varistance élaborée à partir d'oxyde de zinc pur est supérieure à celle réalisée dans [12] où le champ de déclenchement augmente considérablement dans l'intervalle de 36,9 à 90,8 Vmm^{-1} avec l'augmentation de l'ajout de l'Al et d'autres additifs. Comme la varistance frittée à 1250°C fournit un champ de déclenchement élevé, la diminution de ce dernier (concernant l'échantillon N°2) est attribuée à la microstructure homogène des joints de grains causée par l'augmentation des dimensions des grains. L'effet de l'augmentation de la taille de grain est en accord avec les travaux obtenus par Nahm [13] sur les varistances ZnO dopées PCCL.

La figure III.11(b) montre les caractéristiques J-E des varistances à base de ZnO dopé au BaTiO₃ et de l'échantillon numéro 2 fritté à 1300°C.

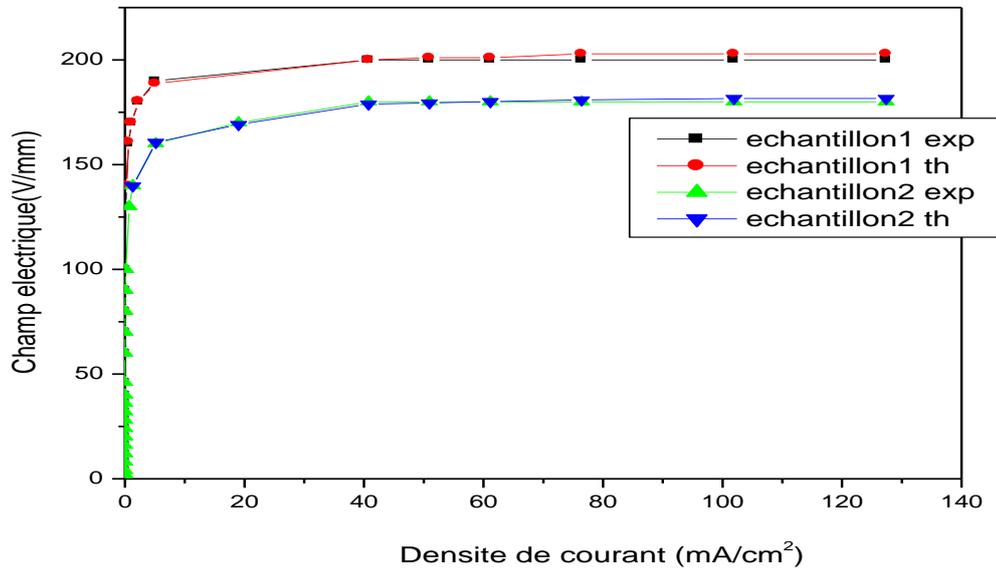
On peut clairement voir l'effet de BaTiO₃ sur les caractéristiques tension-courant. On voit que le champ électrique de déclenchement (ou seuil) (E_{1mA}) augmente remarquablement, de 170 à 470 V/mm , avec l'augmentation de l'additif BaTiO₃, puisque cette dernière augmente avec la diminution de la taille des grains. On rappelle que la taille des grains de l'échantillon numéro 3 était plus grande que celle de tous les échantillons et pourtant son champ (E_{1mA}) de déclenchement augmente comparativement avec les échantillons numéro 1 et 2.

On peut dire que l'additif BaTiO₃, réduit la taille des grains, mais augmente le champ de déclenchement des varistances et le coefficient de la non-linéarité comme illustré dans les courbes.

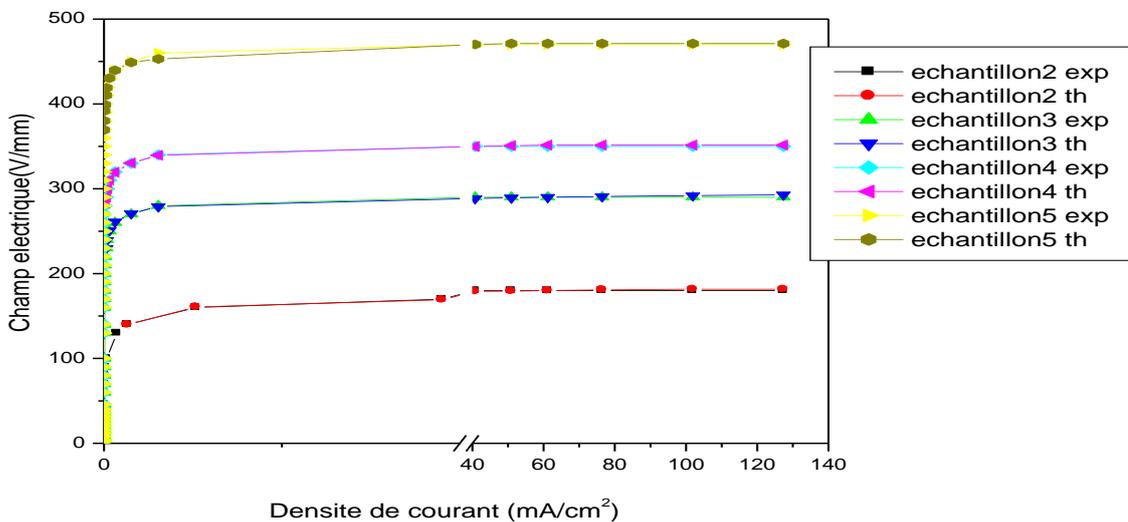
Le tableau III-2 donne les valeurs de α_{exp} calculée à partir de l'équation $J = kE^\alpha$ utilisant les courbes expérimentales et ceux extraites par « fitting » à partir des courbes expérimentales.

Le champ de la varistance (E_{1mA}) a été mesuré à $1,05 \text{ mAcm}^{-2}$ et le courant de fuite (I_{L0}) a été défini comme le courant de $0,80 E_{3mA}$. En outre, le coefficient de non linéarité (α) est défini par l'équation suivante [12,13].

$$\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_2 - \log E_1) \tag{III-1}$$



a)



b)

Figure III.11: Caractéristiques J-E a) Courbes expérimentales et théoriques des varistances ZnO frittées à 1250 et 1300°C b) Courbes expérimentales et théoriques des varistances ZnO dopées au BaTiO₃ frittées à 1300°C par rapport à la varistance ZnO frittée à 1300 °C

où E_1 et E_2 sont les champs électriques correspondant à $J_1 = 3,05 \text{ mAcm}^{-2}$ et $J_2 = 40,76 \text{ mAcm}^{-2}$,

respectivement. Les courbes théoriques sont représentées dans la même figure que les courbes expérimentales (Figure III.11(b)). I_{L0} est le courant de fuite.

N°	$E_{1mA}[V/m]$ m]	α_{exp}	Fit α_{th}	k_{fit}	$V_{gb}[V/gb]$	$I_{L0}[\mu A]$	J_{L0} (mA/cm ²)
1	190	50.47	44.44	$2.24e^{-101}$	0.038- 0.509	120.5	0.240
2	170	45.38	42.91	$1.81.e^{-118}$	0.64 - 1.31	106.5	0.212
3	280	74.05	76.92	$2.32.e^{-188}$	1.34 - 2.54	22.85	0.0455
4	340	89.33	85.47	$1.71.e^{-216}$	1.7 - 3.46	8.94	0.0178
5	460	121.03	86.33	$2.34.e^{-237}$	0.092 - 1.84	1.79	0.00357

Tableau III-2: Valeurs des paramètres $J = k.E\alpha$, pour les différentes varistances et k_{fit} est très sensible

Le Tableau III-2 donne les paramètres électriques des varistances, avec et sans divers teneurs de BaTiO₃. On peut voir que la région de déclenchement des caractéristiques E-J concernant les échantillons contenant BaTiO₃ est beaucoup plus grande (du point de vue champ de la varistance) que celle sans BaTiO₃. L'incorporation de BaTiO₃ améliore énormément les propriétés non-linéaires de varistances. La tension de déclenchement augmente avec l'augmentation de la teneur en additif. La tension de déclenchement par joints de grains (V_{gb}) en série entre les électrodes, dite tension de la micro-varistance, est calculée selon la formule suivante:

$$V_{gb} = (d / D) V_{1mA}, \quad (III-2)$$

Où

d est la taille moyenne des grains et D est l'épaisseur de l'échantillon [12].

En d'autres termes, plus la taille des grains, augmente, plus la tension de la varistance diminue. La tension V_{gb} était dans les plages de 1,34 à 2,54 V/gb, de 1,7 à 3,46 V/gb et 0,092 à 1,84 V/gb, respectivement, par ordre croissant de la teneur en BaTiO₃. Ceci est en accord avec la valeur 2-3,5 V/gb (bien connue) trouvée dans les références [12-14]. Cependant, la tension V_{gb} des varistances sans additif (n° 1 et 2) était, respectivement, de 0,038 à 0,509 V/gb et de 0,64 à 1,31 V/gb. La valeur 0,509 V/gb a été obtenue par Nahm [14] pour la varistance à base de ZnO frittée à 900°C. Evidemment, la varistance sans additif contient moins de joints de grains.

Dans le tableau III-2 on peut voir la variation du coefficient non linéaire (α) et le courant de fuite (I_{L0}) avec différentes teneurs en additifs. α_{exp} augmente fortement dans la gamme de 50,47 à

121,032 avec BaTiO_3 . La forme des courbes théoriques et α_{th} évoluent de la même manière que celle des courbes expérimentales. On note la différence de valeur concernant α_{th} , en comparaison avec α_{exp} . Il est connu que le coefficient de non linéarité de conduction (α) maximal de l'oxyde de zinc (ZnO) est de l'ordre de 45. Nous le trouvons égal à 50,47 pour l'échantillon numéro un ; un peu loin de la valeur escomptée. Cependant, α est de 45,38, concernant l'échantillon numéro deux fritté à 1300°C . Il est juste égale à la limite de la valeur maximale attendue. Ce qui justifie encore le choix de la température 1300°C comme température de frittage.

Cet écart est dû à son couplage et sa sensibilité avec la constante k_{fit} (voir le tableau III-2). α_{th} , k_{fit} sont obtenus après lissage des courbes expérimentales. k_{fit} paraissait très faible et semble tendre vers une valeur nulle mais comme E varie de 2 V/m à 470 V/m et α de 42 à 121, k_{fit} doit être de cet ordre de grandeur pour obtenir la densité de courant de l'ordre du micro au milliampère. Prenant l'exemple de $0,00357 = k_{\text{ef}} \cdot 460^{121,03}$, on trouve effectivement la valeur k_{fit} de l'échantillon 5 donné dans le tableau. Les deux paramètres dépendent de la matière. L'addition de BaTiO_3 comme ajout améliore la non-linéarité et augmente la tension de déclenchement. Toutefois, il est bien connu que TiO_2 largement utilisés dans la production des varistances à base de ZnO en basse tension, peut améliorer la croissance des grains, mais limite la non linéarité [5]. Néanmoins, dans cette étude, l'oxyde de titane présent dans la structure de type perovskite BTO semble agir en inverse puisque α augmente fortement avec le contenu BaTiO_3 . Le baryum contribue fortement à l'augmentation de la non-linéarité, et son effet est prépondérant en comparaison avec l'effet de l'oxyde de titane dans ce domaine.

La valeur I_{L0} dans les varistances sans additif est de 120,5 et $106,5\mu\text{A}$, alors que la valeur I_L des varistances dopées au BaTiO_3 diminue de 22,85 à $1,79\mu\text{A}$. La valeur minimale I_{L0} a été obtenue avec l'échantillon contenant 9,6% en poids de BaTiO_3 . Les varistances numéro 3, 4 et 5 présentent, respectivement, $22,85\mu\text{A}$, $8,94\mu\text{A}$ et $1,79\mu\text{A}$, comme courant de fuite. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans [13], alors que les champs de déclenchement respectifs étaient de 280, 340 et 460 V/mm. Cependant les valeurs des courants de fuite escomptés dans les varistances à base de ZnO sont plutôt inférieures à $8\mu\text{A}$. Les valeurs de I_{L0} relatives aux échantillons 4 et 5 semblent être dans la limite escomptée tenant compte d'une erreur de mesure $\pm 5\%$. Cependant, I_{L0} de la varistance numéro cinq semble être dans les normes requises puisque I_{L0} est égal à $1,79\mu\text{A}$.

Plus la taille moyenne est petite, plus le nombre de joints de grains est élevé et plus la tension de la varistance est élevée. Le résultat est en accord avec les résultats de Han et al. [15]. Les valeurs $120,5\mu\text{A}$ et $106,5\mu\text{A}$ sont attribués notamment aux joints de grains et l'absence de dopant qui joue un grand rôle dans la technologie des varistances. Dans ces varistances (n° 1 et 2), le courant de

fuite diminue avec l'augmentation de la taille des grains évidemment, puisque la quantité de joints de grain diminue. Sinon, les valeurs de J_{L0} (concernant les échantillons dopés) sont inférieures à celles que l'on trouve dans [16], car leurs varistances ont été frittées à 800-950 °C, alors que nos valeurs (voir le tableau III-2) 0,240 mA.cm² et 0,212 mA. cm² (pour ZnO pur fritté à 1250 et 1300 °C, respectivement) sont proches de celles obtenues à 850°C (0,27 mA.cm² [14]). Ces valeurs confirment le rôle important de la taille des grains et de la température de frittage.

III.4. Varistance ZnO dopée au BSCM

III.4.1. Matière première utilisée

Le matériau utilisé était composé de : 98 mol% ZnO, 0.5 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% Sb₂O₃, 0.5 mol% Co₂O₃, 0.5 mol% MnO₂ (BSCM). La poudre était d'ordre nanométrique «70nm » et de densité théorique 5,61g/cm³.

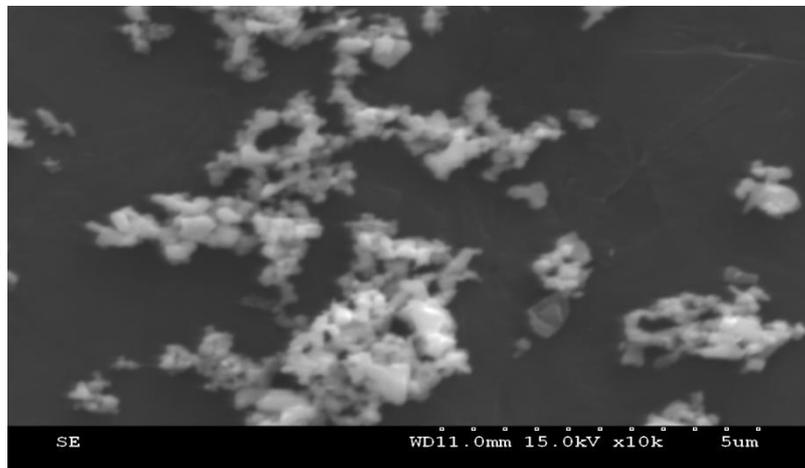


Figure III.12: Micrographie, par microscopie électronique à balayage de la poudre ZnO nanométrique

III.4.2. Diffraction des rayons X de la poudre

Le diffractogramme des rayons X (DRX), réalisé sur la poudre après calcination, confirme la synthèse de l'oxyde de zinc (Figure III.13) ; la phase d'oxyde de bismuth (Bi₂O₃) et la phase de dioxyde de manganèse (MnO₂) sont en outre, également détectée. De plus, la largeur importante des pics du ZnO suggère une taille de cristallites nanométriques. Cette hypothèse a, tout d'abord, été confirmée par l'observation de cette poudre au microscope électronique à balayage (M.E.B.).

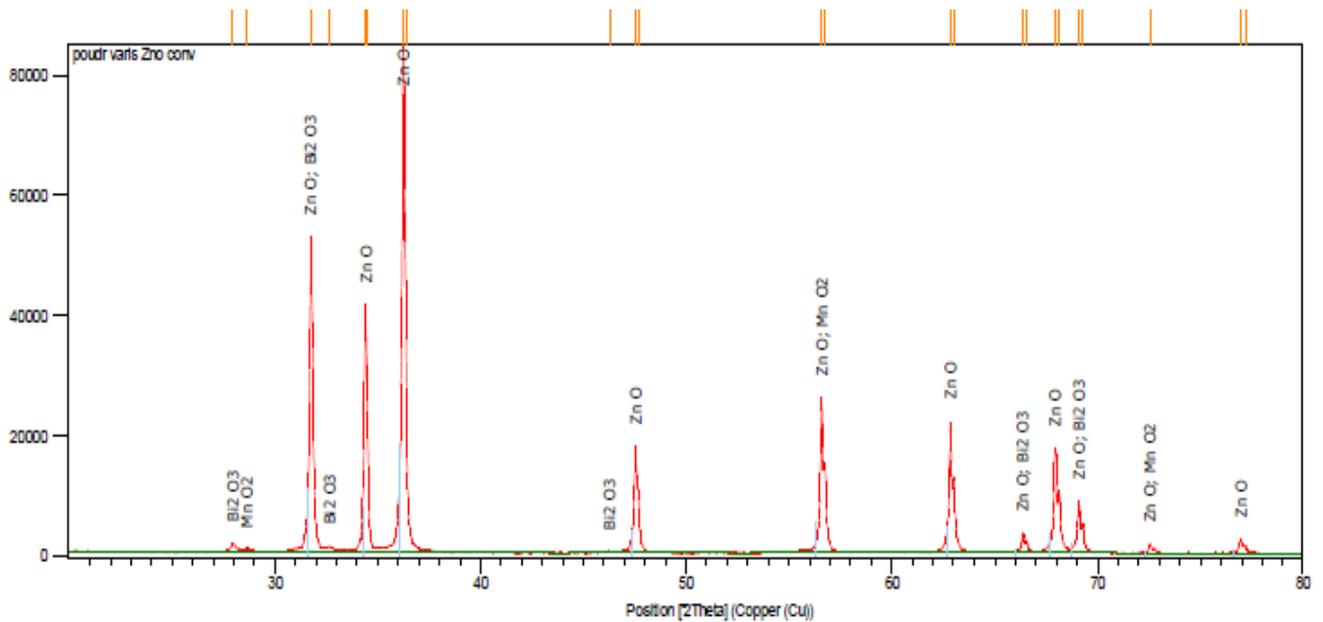


Figure III.13: Diffractogramme des rayons X (DRX), réalisé sur la poudre après calcination

III.5. Frittage conventionnel

III.5.1. Condition de frittage

Au préalable du frittage des échantillons, un premier traitement thermique en four conventionnel, sous air, à 450°C pendant 1h, est réalisé pour éliminer le liant organique (l'alcool polyvinylique), nécessaire à la mise en forme des pastilles. Les échantillons sont ensuite frittés dans un four conventionnel sous air.

Les cycles thermiques utilisés pour le frittage présentent un palier de différentes durées : 10min, 30min, 60min et 120min qui correspond à différentes températures de frittage : 900°C, 1000°C, 1100°C et 1200°C, avec une vitesse de montée et de descente de 250°C/h identique pour tous les cycles. L'alcool polyvinylique comme liant a été éliminé sous une température de 450°C/1h.

Les différents cycles de frittage sont schématisés sur la figure III.14.

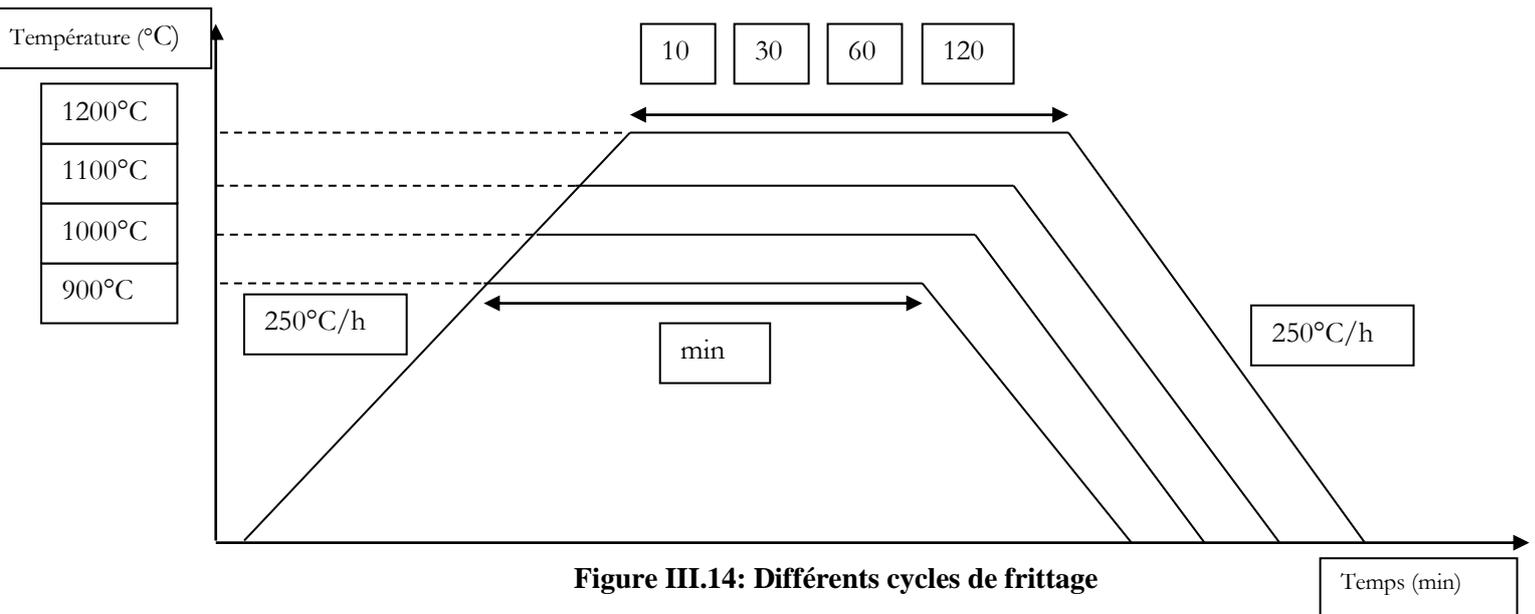


Figure III.14: Différents cycles de frittage



Figure III.15: Photo de quelques varistances réalisées par frittage conventionnel

III.5.2. Densité

La mesure de la densité des pastilles frittées avec différentes échelles de températures révèle bien que, pour tous les échantillons, la variation s'est stabilisée durant le palier. Les échantillons ne possèdent pas la même densité. Les variations de la densité sont représentées dans la figure III.16. On remarque que les taux de densification les plus élevés, 98.56%, sont obtenus à la température de 1200°C. On remarque que le taux de densification (D) varie entre 95 et 98 % pour les différentes échelles de températures. On peut donc conclure que les matériaux obtenus sont denses. Sur la figure III.16, l'évolution de la densité est représentée en fonction de la température pour chaque durée de frittage.

On constate que l'augmentation de la densité en fonction de la durée du frittage (entre 10 et 120 min) est respectée pour les températures de frittage 900, 1000 et 1200°C (sauf pour l'échantillon

soumis à un cycle de 10 min pour un frittage de 1200°C la densité est un peu élevée).

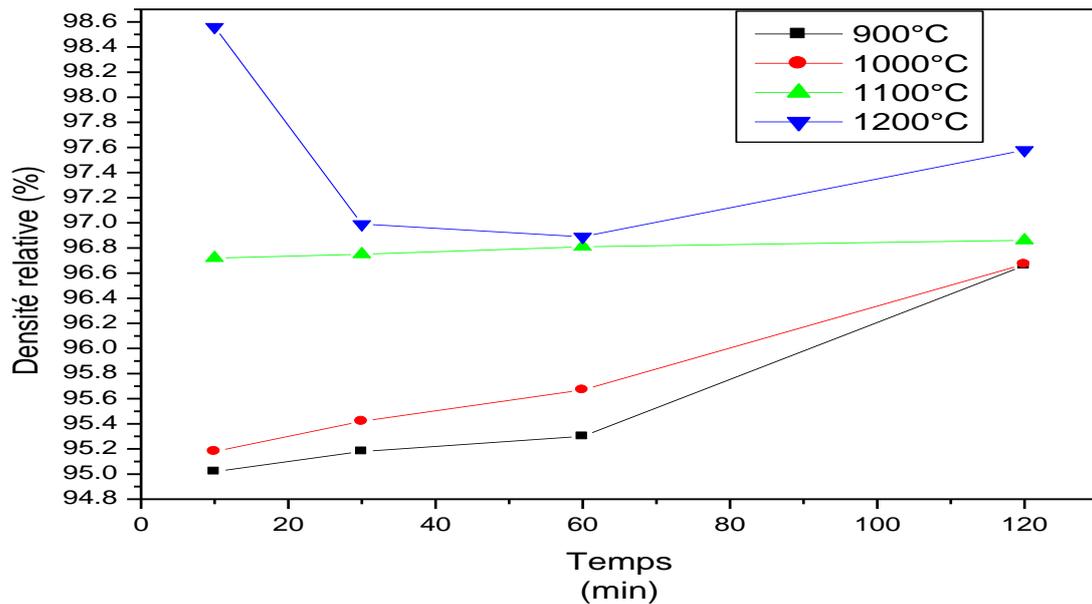


Figure III.16: Evolution de la densité en fonction de la température pour chaque durée de frittage

III.5.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La figure III.17, présentant les images de fracture des varistances, met en évidence une répartition homogène des grains en taille et en forme. Des différences sensibles apparaissent cependant entre les échantillons. Les échantillons frittés à 900°C et 1000°C sont constitués de grains de taille moins homogène que les échantillons frittés à 1100 et 1200°C. En ce qui concerne l'échantillon fritté à plus de 900°C, on observe une microstructure régulière formée par des grains plus gros mais de taille homogène ($> 1 \mu\text{m}$). De plus, les grains apparaissent plus intimement « soudés » dans les échantillons frittés à plus haute température.

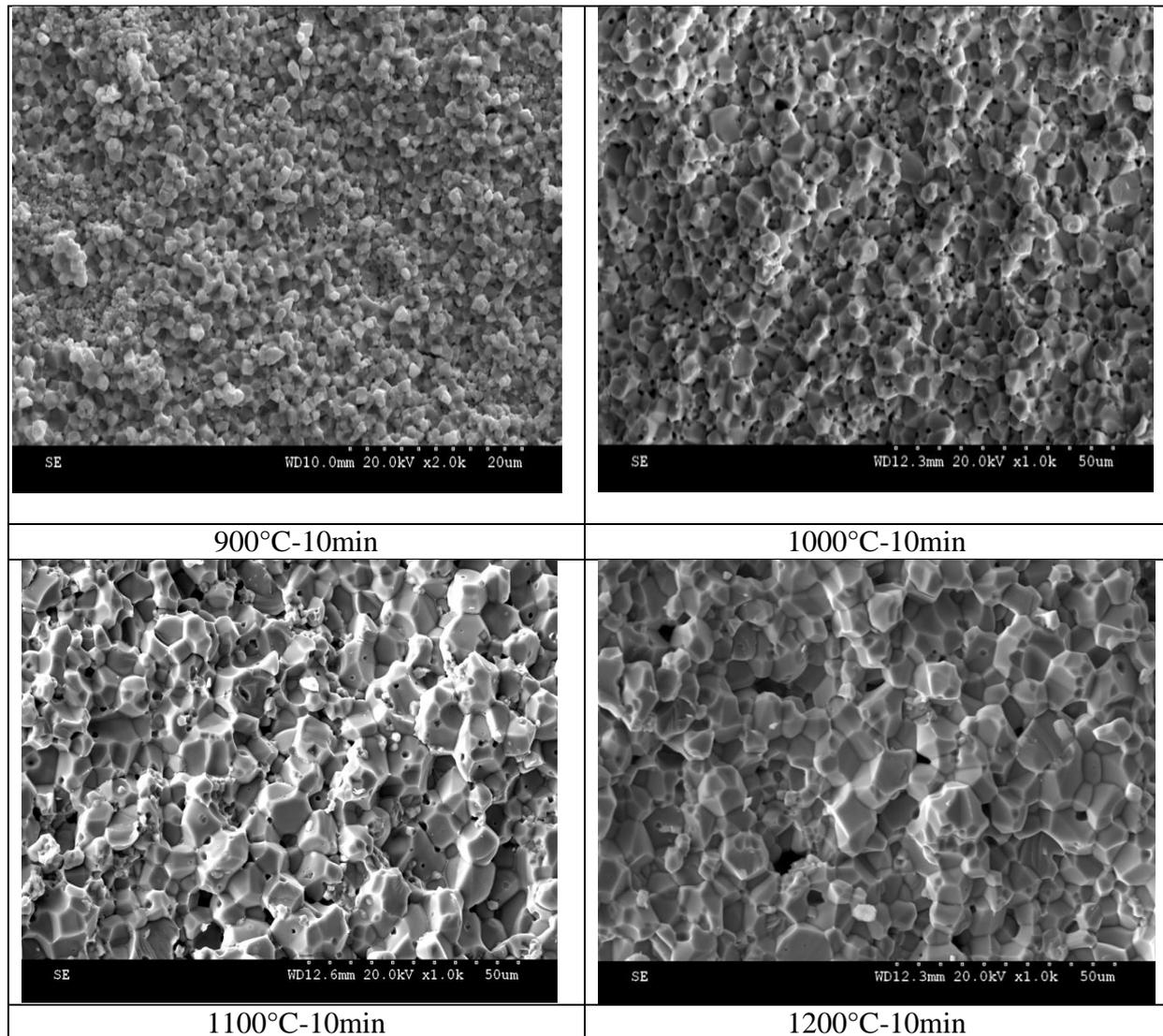


Figure III.17: Microstructure des varistances à différentes températures de frittage

La microstructure de la fracture des varistances à base ZnO dopé, montre que les tailles des grains sont supérieures à $1\mu\text{m}$ et varient peu d'un échantillon à l'autre pour toutes les températures de frittage (méthode conventionnelle).

Dans la gamme de température comprise entre 900 et 1200°C , la densité augmente légèrement avec la température de frittage (de 95.02% à 98.56%). La taille des grains aussi augmente d'un ordre de grandeur. Donc il y a un effet direct sur la croissance des grains qui peut s'expliquer par les valeurs maximales qui évoluent selon la température de frittage et le temps du palier. Les varistances sont denses parce que la porosité est négligeable et on remarque au même temps dans la microstructure l'apparition de la phase liquide bien apparente sur les échantillons frittés à la température de 900°C telle que la présence de Sb_2O_3 , Bi_2O_3 entre les joints de grains. Cela peut s'expliquer par la forte tension de déclenchement, la structure des grains qui est assez homogène pour tous les échantillons.

Ces microstructures sont finalement caractéristiques des varistances en fin de frittage. Elles sont caractéristiques d'abord de par la forme des grains ; en effet, pour le frittage en phase solide, la densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ensuite, de part la microstructure lors de l'élimination de la porosité isolée, pendant le stade final, elle évolue avec des phénomènes plus ou moins marqués de croissance granulaire. Dans notre cas, nous observons bien un grossissement des grains à plus haute température; cependant, la microstructure obtenue se caractérise par une répartition homogène en taille et en forme des grains.

III.5.4. Taille moyenne des grains

Les microstructures des varistances ont, tout d'abord, été observées au M.E.B. La taille des grains a alors pu être déterminée, par la méthode de Mendelson. C'est le même procédé que le procédé d'interception linéaire, cité précédemment « chapitre II ».

Les observations MEB (Figure III.17) ont permis d'estimer la taille des grains constitutifs des varistances réalisées. Les variations de taille sont résumées dans le graphe de la figure III.18.

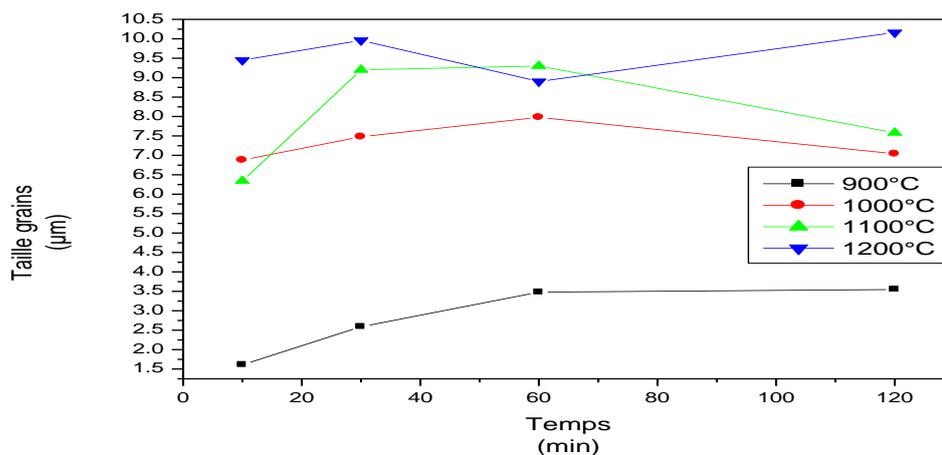


Figure III.18: Taille moyenne des grains en fonction de la température

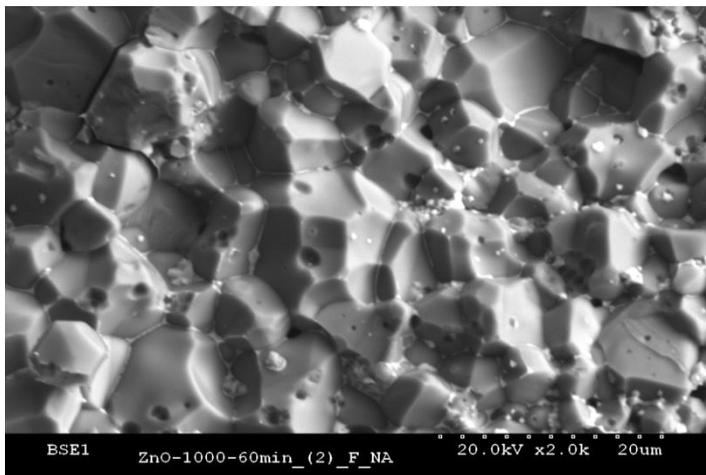
La taille des grains des pastilles réalisées à une température égale ou supérieure à 900°C sont micrométriques. On constate que la taille moyenne des grains augmente en fonction de la température de frittage. Cette taille moyenne est comprise entre 1,61µm et 3,55µm pour la température 900°C par contre elle est comprise entre 9,45µm à 10,16µm à 1200°C.

III.5.4.1. Analyse et conclusion

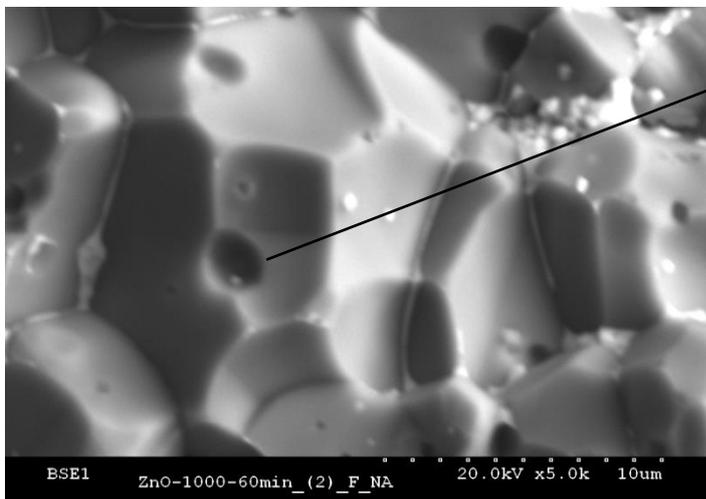
III.5.4.2. Observation de la fracture

La microstructure est assez homogène (pas de distribution bimodale). La fissuration est intergranulaire. En fait nous n'avons vu que des porosités extragranulaires puisque les porosités intragranulaires sont spécifiquement sphériques et localisées dans les grains. Nous avons donc affaire à une croissance normale de la microstructure sans séparation pore-joint de grains puis croissance anormale.

On observe des petites porosités aux joints de grains et sur les faces des grains ainsi qu'une phase liquide (blanche) aux points triples et aux joints de grains.



- Grains font de 20 à 5 μ m environ
- Microstructure assez homogène
(pas de distribution bimodale)



Porosité extragranulaire

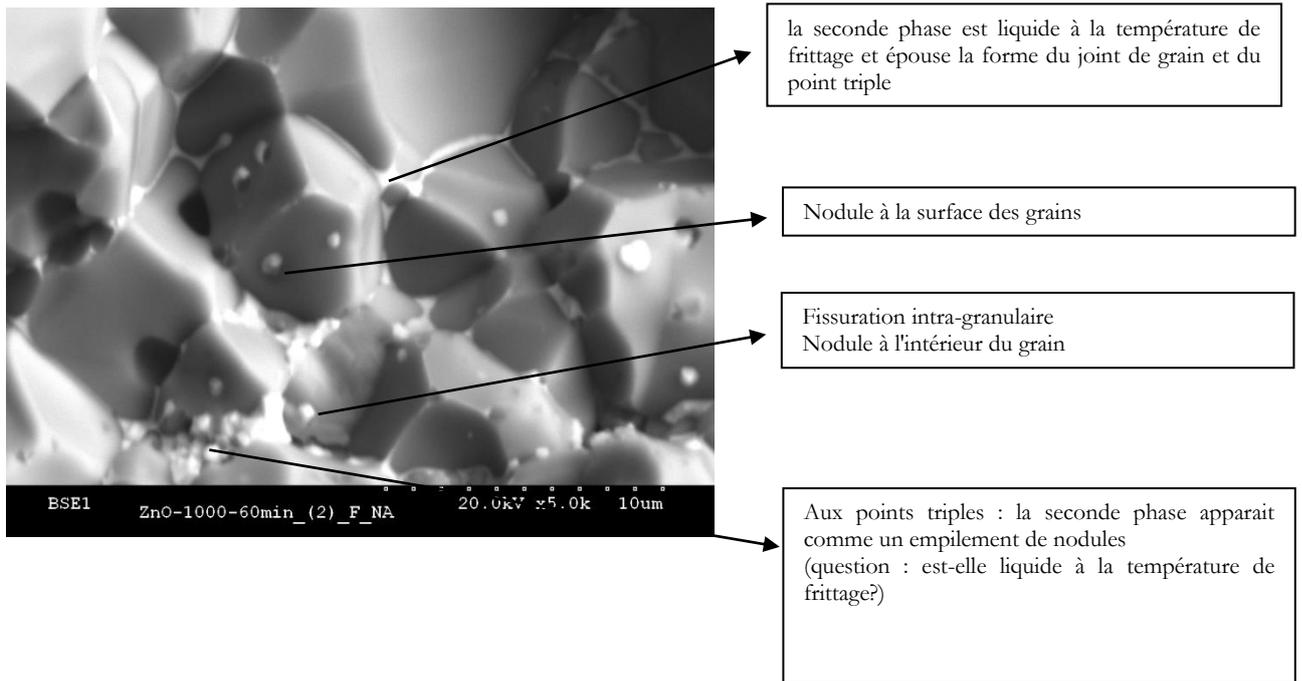
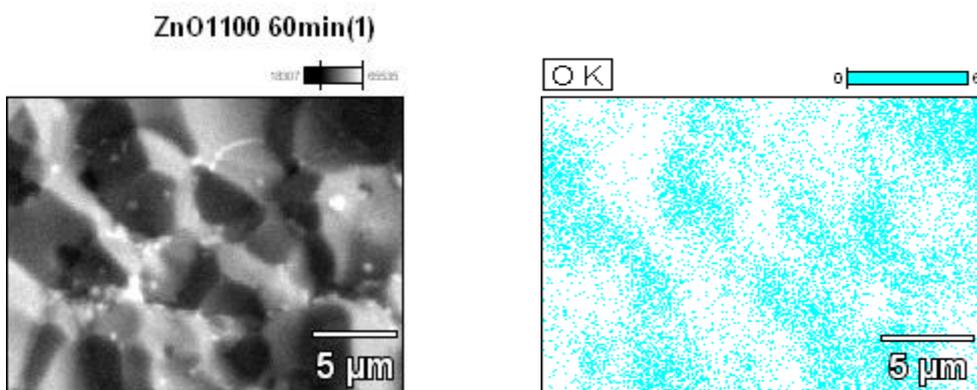


Figure III.19: Microstructures de l'échantillon ZnO-1000°C-60 min

On observe des nodules blancs aux milieux des faces des grains et peut être à l'intérieur des grains.
Remarque : il est difficile de dire si les nodules blancs sont à l'intérieur des grains puisque la fracture est essentiellement inter-granulaire.

La phase liquide est observée aux joints de grains mais pas entre les grains. Par contre les nodules blancs sont localisés sur les faces des grains et parfois aux points triples. L'hypothèse qu'on peut émettre c'est que les nodules ont une composition différente de la phase liquide.



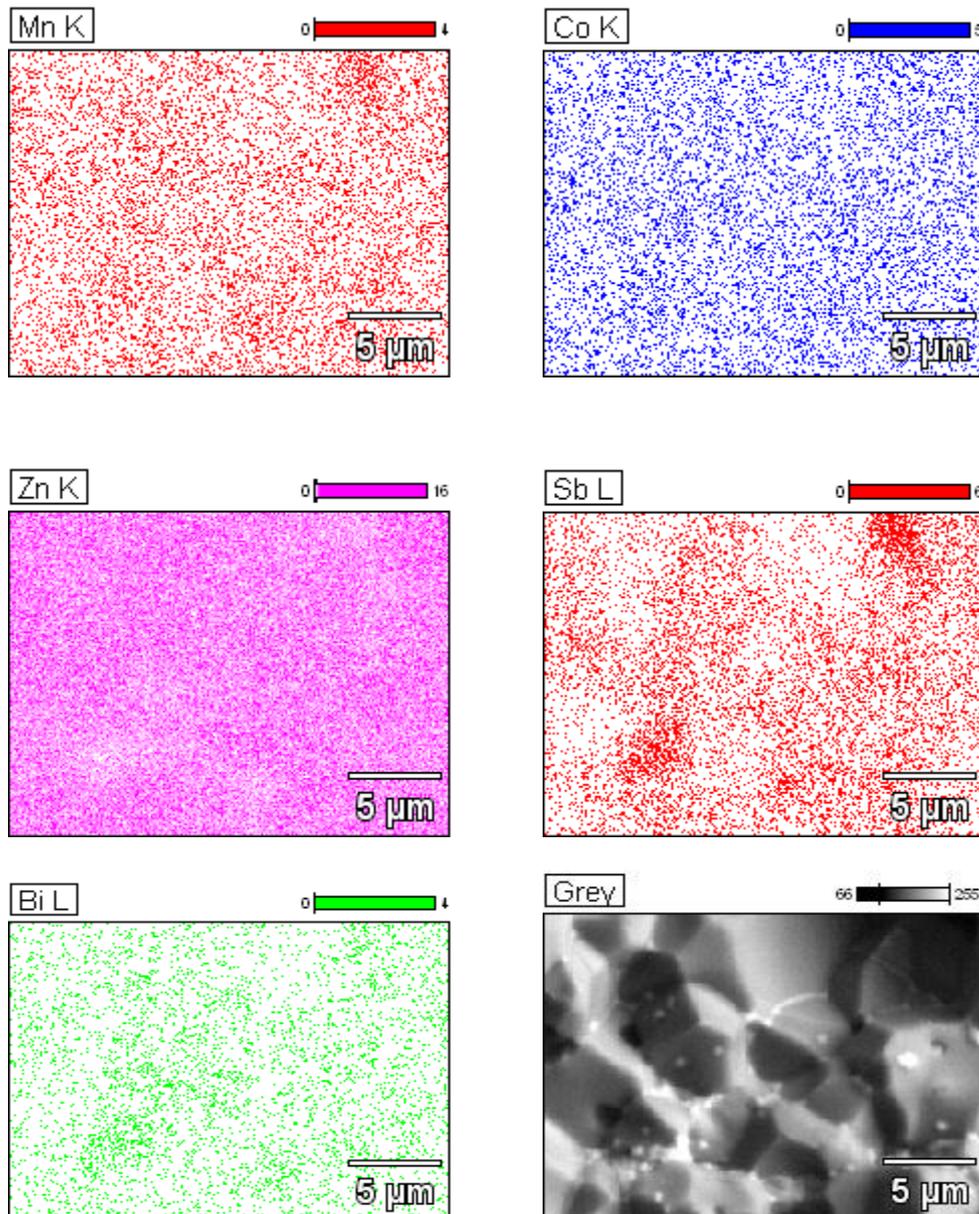


Figure III.20: Cartographies X réalisées par EDS

L'analyse des joints de grains par EDS indique que le joint de grain et entre les grains sont plus riche en Sb et Bi et parfois aux points triples par rapport aux autres éléments (Zn, Mn, Co et O), il y a donc la possibilité d'une réaction chimique au niveau du joint du grain.

III.5.5. Diffraction des rayons X des pastilles

La Figure III.21 présente un diffractogramme des rayons X typique d'une varistance à base d'oxyde de zinc, enregistré sur l'échantillon 1000°C à palier de 10min. Les phases ZnO, Bi₂O₃ ainsi que le spinelle Zn₇Sb₂O₁₂ ont pu être mises en évidence pour chacun des échantillons. L'analyse par Diffraction des rayons X des pastilles montre, en plus de ceux de l'oxyde de zinc ZnO (à $2\theta =$

36.2°), la présence d'une phase spinelle $Zn_7Sb_2O_{12}$ (dont le pic principal se situe à $2\theta = 29.5^\circ$).

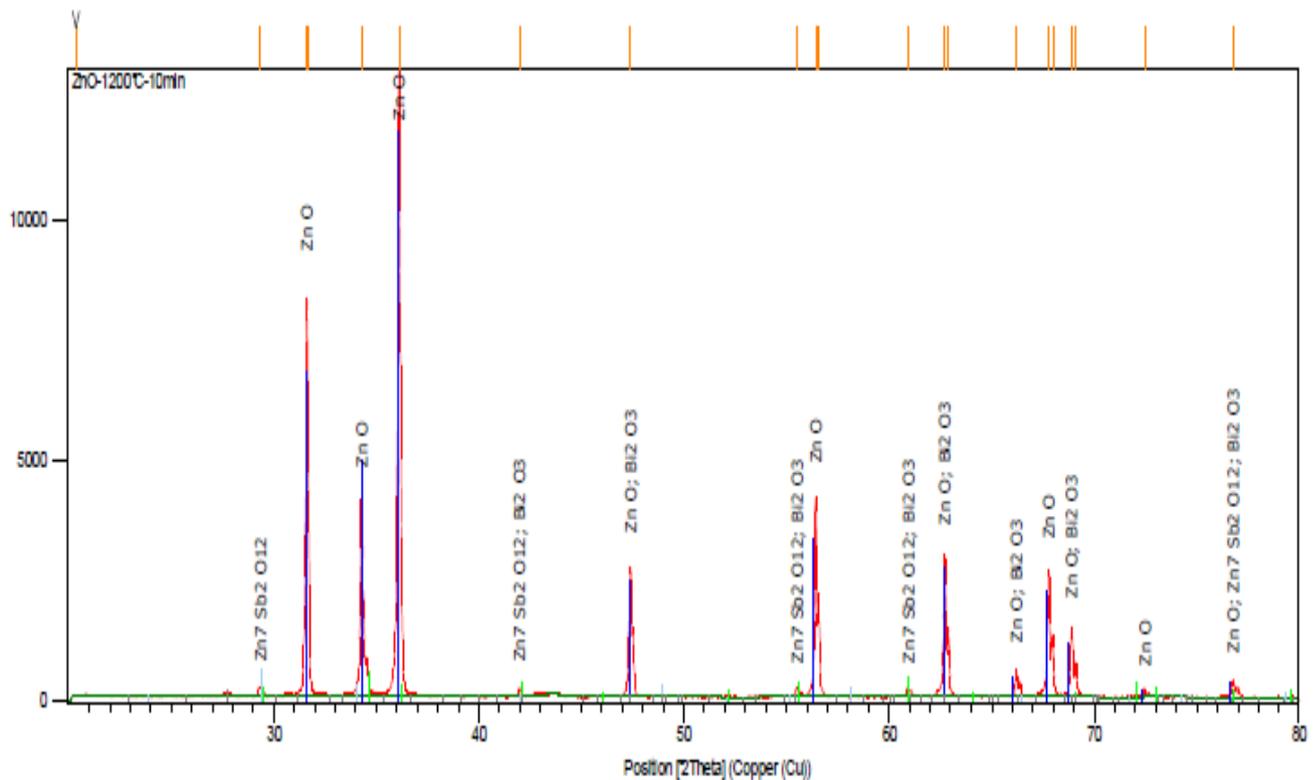


Figure III.21: Diffractogramme des Rayons X de la varistance 1000°C au palier de 10min

III.5.5.1. Comportement électrique

Nous présentons les caractéristiques électriques (J-E), le champ électrique (en $V \cdot mm^{-1}$) en fonction de la densité de courant (en $mA \cdot cm^{-2}$). Cette variation provient du fait qu'il est désormais possible de mesurer l'épaisseur avant métallisation et que, de plus, la surface à travers laquelle passe le courant est connue et correspond à la surface de métal déposée. Cette représentation permet de s'affranchir des variations de la géométrie (comme les différences d'épaisseur, par exemple) et ainsi, de comparer directement les caractéristiques électriques des pastilles entre elles. A titre indicatif, toutes les valeurs de l'épaisseur des pastilles présentées sont de l'ordre du millimètre.

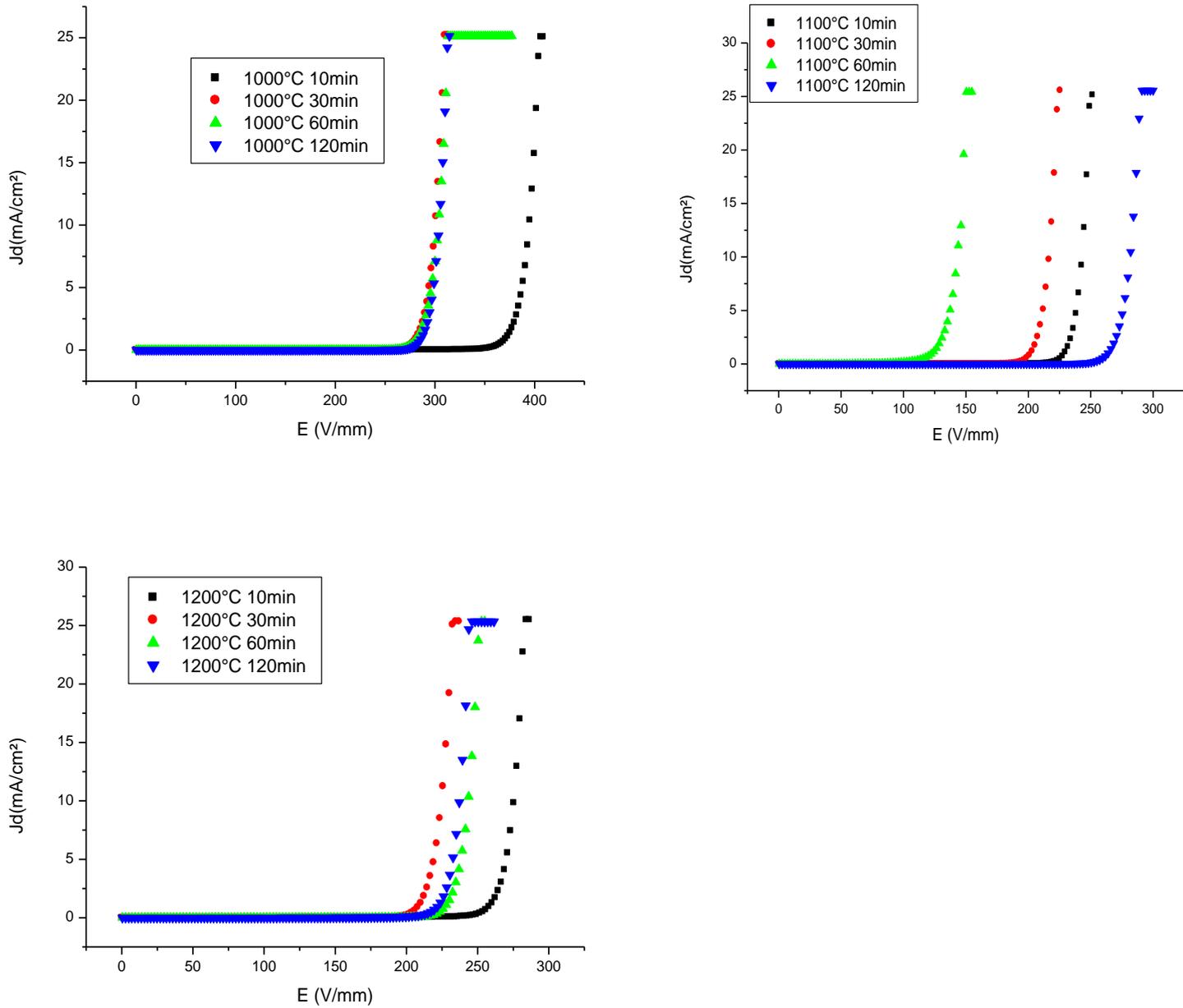


Figure III.22: Caractéristique électrique des varistances à frittage conventionnel

Varistances frittées en conventionnel				
Tx (°C)	Temps (min)	A	E _b (V/mm)	J ₁ (mA/cm ²)
900	10	----	----	----
	30	----	----	----
	60	----	----	----
	120	----	----	----
1000	10	38.97	373	0.0058
	30	40.27	281.41	0.006
	60	37.75	282	0.0046
	120	43.93	288	0.006
1100	10	39.98	229.69	0.007
	30	35.75	200	0.0033
	60	23.0	188	0.002
	120	35.26	263.96	0.011
1200	10	30.55	258	0.027
	30	35.84	210	0.012
	60	34.39	227.9	0.015
	120	21.01	221.7	0.037

Tableau III-3: Mesures électriques des varistances frittées en conventionnel

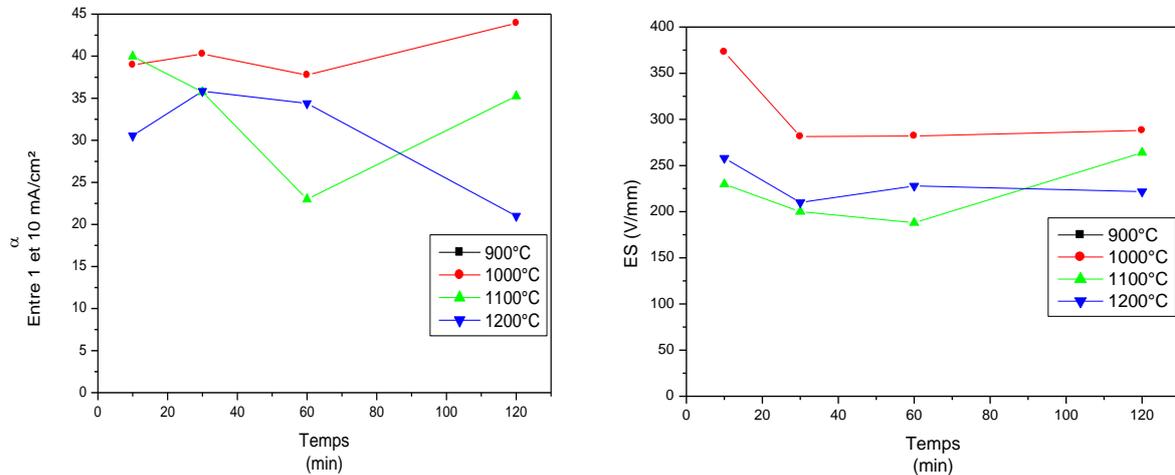
Pour caractériser la non-linéarité des varistances, deux grandeurs sont définies : le champ de déclenchement et le coefficient de non-linéarité. Le champ de déclenchement correspond, par convention, au champ électrique pour lequel la densité de courant atteint 1 mA.cm⁻²

Pour les varistances frittées à 900°C, la tension de déclenchement et le coefficient de non-linéarité ne peuvent donc pas être calculés car la densité de courant n'atteint pas 1 mA.cm⁻².

Par contre, les mesures électriques effectuées sur les varistances frittées à plus de 900°C montrent que l'effet varistance est accentué avec la taille des grains : plus la taille des grains est petite, plus l'effet varistance est important, on observe que le coefficient de non linéarité a des valeurs élevées pour la majorité des varistances frittés à température de 1000°C et 1100°C tel que $\alpha > 35$ et la densité du courant très faible qui donne un bon comportement électrique. Par contre les varistances frittées à température de 1200°C présentent des valeurs de densité de courant un peu élevées qui réduisent les performances de l'effet varistance.

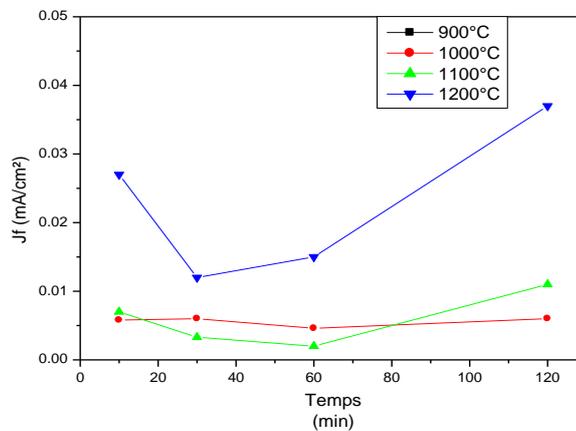
Les réponses E(J) des différentes varistances sont tracées figure III.22. Dans un premier temps, il peut être observé que toutes les courbes des échantillons sont similaires. Les valeurs du champ de

déclenchement (E_a) sont presque identiques pour toutes les températures de frittage ; seulement on voit que les valeurs des champs électriques pour le frittage à 1000°C sont un peu élevées aux environs de $373 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$ comme valeur maximale, $263 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$ pour le frittage à 1100°C et $258 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$ pour le frittage à 1200°C .



(a)

(b)



(c)

Figure III.23: a) Variation du coefficient de non-linéarité en fonction de la température de frittage, b) Variation du champ de seuil en fonction de la température de frittage et c) Variation de la densité de courant de fuite en fonction de la température de frittage

III.6. Frittage Micro onde

III.6.1. Condition de frittage

Pour le frittage micro onde les pastilles ont été calcinés à l'air à 650 °C pendant 2 h afin d'éliminer toutes organiques. Il a été réalisé dans une cavité monomodale de 2,45 GHz résonnant excitée au sein de la TE102 c'est-à-dire que l'échantillon est situé dans un maximum de champ H. Le culot a été placé dans une boîte de fibres d'alumine-silicate (Fiberfrax , Duraboard) qui est transparent aux micro-ondes de façon à obtenir un chauffage homogène de l'échantillon en assurant une bonne isolation thermique autour de lui. Quatre températures de frittage (900°C, 1000 °C, 1100 °C, et 1200 °C) et quatre temps de séjour (10min, 30min, 60min et 120min) ont été choisis de manière à obtenir des varistances denses avec différentes microstructures. Les vitesses de chauffage et de refroidissement ont été fixées à environ 150 °C/minute. La température a été mesurée au moyen d'un pyromètre à infra-rouge (Ircon Modline 5) placé au-dessus de la cavité.

III.6.2. Densité

Les densités relatives (la densité théorique de ZnO pur a été fixée à 5.61g/cm³) des échantillons après frittage ont tout d'abord été mesurées, par la méthode d'ARCHIMED, puis reportées dans le tableau III-6. On peut remarquer que quelle que soit la température de frittage et le temps de palier, les densités relatives des varistances sont supérieures à 90%. Comme prévu, les densités relatives augmentent avec le temps de palier. Ils montrent alors clairement que les micro-ondes favorisent de manière substantielle la densification. Ce phénomène peut s'expliquer par les profondeurs de pénétration des rayons infrarouges et des micro-ondes dans les différentes matières. Ainsi, la faible profondeur de pénétration des infra-rouges, conduit à un chauffage périphérique de la pastille. Les micro-ondes pénètrent plus facilement à l'intérieur de l'échantillon, favorisant alors l'homogénéité du chauffage et ainsi le processus de frittage. De plus, la mise en œuvre du processus micro-ondes renforce l'uniformité de la distribution de température.

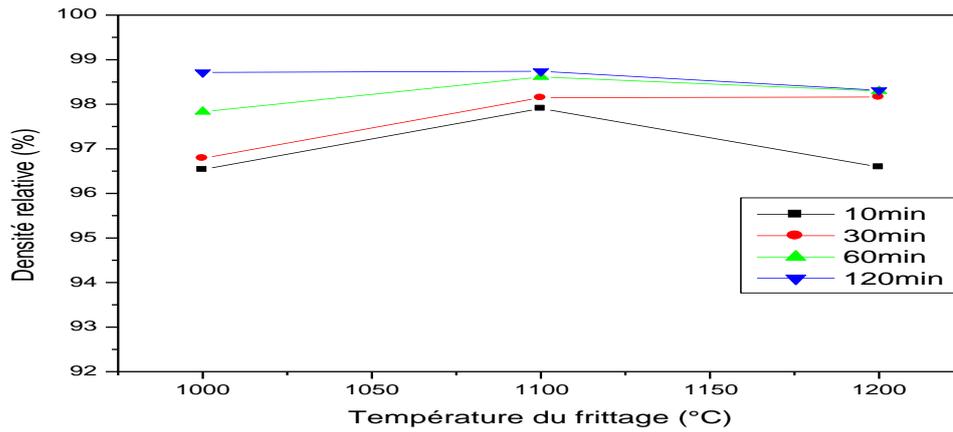


Figure III.24: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage pour chaque temps

III.6.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

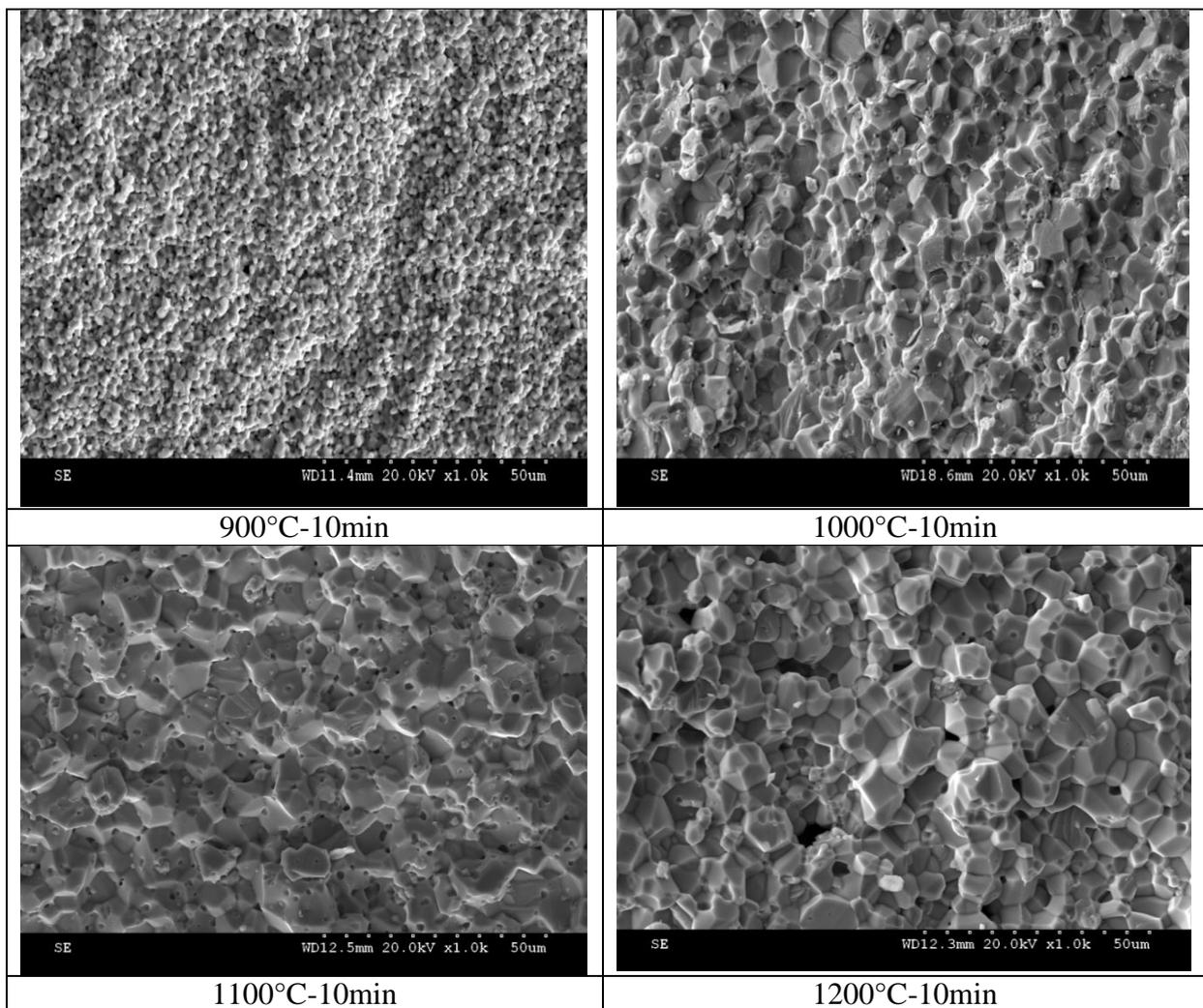


Figure III.25: Microstructure des varistances micro onde pour les différentes températures de frittage

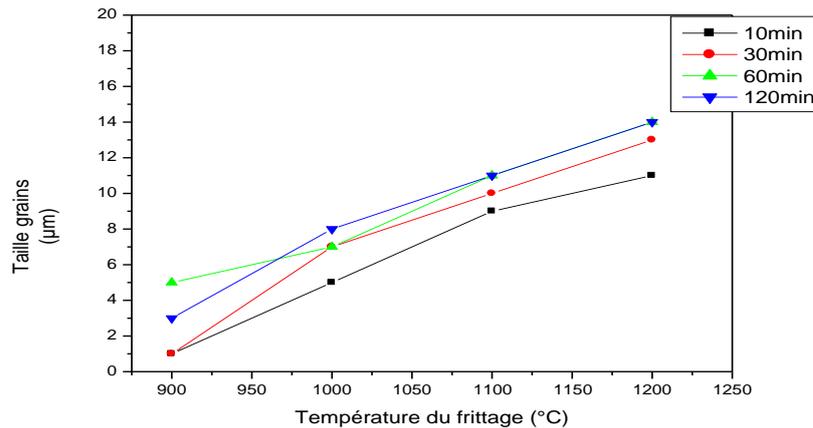


Figure III.26: Evolution de la Taille grains en fonction de la température de frittage pour chaque temps

La figure III.25 montre la microstructure des varistances observées par microscope électronique à balayage sur les fractures après métallisation à l'or. Les micrographes des varistances, montre que les varistances sont bien denses. Celles-ci justifient les densités élevées obtenues. Elles montrent aussi des joints de grains distincts, une porosité inter-granulaire très faible et une distribution homogène des grains dans chaque échantillon. Les tailles moyennes des grains sont représentées sur la figure III.26. La taille des grains suit une tendance habituelle car elle augmente à la fois avec la température de frittage et le temps de séjour. Par exemple, les échantillons frittés à 1000 °C pendant 10 minutes et à 1200 °C pendant 2 heures, ont une taille de grain de 5.8μm et 14.3μm respectivement (Figure III.25). Ces valeurs sont typiques pour les varistances à base de ZnO frittées classiquement [17].

un excès de défauts intrinsèques. Dans le cas de l'oxyde de zinc, ces défauts sont principalement le zinc en position interstitiel et des lacunes d'oxygène, qui sont formés selon les relations chimiques suivantes:



Paramètres du frittage	$E_b(\text{V/mm}) \pm 2\text{V/mm}$	$J_1(\text{mA/cm}^2) \pm 0.005\text{mA/cm}^2$	$\alpha \pm 0.2$
1000°C-10min	485	0.107	16.3
1000°C-30min	392	0.143	16.5
1000°C-60min	353	0.181	14.9
1000°C-120min	339	0.144	22.5
1100°C-10min	305	0.056	22.6
1100°C-30min	257	0.169	20.7
1100°C-60min	220	0.088	28.8
1100°C-120min	272	0.122	29.2
1200°C-10min	229	0.155	21.1
1200°C-30min	183	0.13	25.5
1200°C-60min	76	0.475	4.4
1200°C-120min	10	0.618	2.2

Tableau III-4: Répartition du champ (E_b), la densité de courant de fuite (J_1) et le coefficient non-linéaire (α) des varistances après frittage micro-onde

En fait, deux hypothèses peuvent être formulées: premièrement, on peut supposer que les champs de micro-ondes directionnelles induisent davantage de concentrations de défauts ponctuels, que sur le processus de chauffage conventionnel. Deuxièmement, les taux élevés de refroidissement associés aux processus de micro-ondes (≈ 150 °C/minute) ne permettent pas d'atteindre l'état d'équilibre thermodynamique. A ce stade, il est très difficile de distinguer l'une de ces hypothèses, mais il semble clair que pratiquement, le processus de micro-ondes serait déplacer les équilibres des équations précédentes dans la direction "1" entraînant une hausse des concentrations des défauts ponctuels. Cette caractéristique du chauffage des micro-ondes a également été discutée sur l'oxyde de titane [18]. Dans le cas contraire, la diffusion de l'oxygène est connue comme étant le facteur limitant de l'opération de frittage de plusieurs oxydes. Dans notre cas, la probable concentration élevée des points de défauts induite par micro-ondes permet à la cinétique de densification à être augmenté. Par la suite, des pastilles denses sont obtenues après seulement 10 minutes de traitement thermique.

III.6.5. Varistances frittées par micro-ondes (H) après recuit sous atmosphère d'oxygène

Afin de récupérer un comportement plus résistif, les échantillons frittés en micro-ondes ont été

oxydés dans un four traditionnel à 650 °C pendant 24 heures sous atmosphère d'oxygène. Cette température a été choisie de manière à éviter toute évolution de la microstructure, tout en modifiant l'état des réactions mettant en jeu l'équilibre des défauts intrinsèques. Les échantillons ont été chauffés pendant une longue période pour atteindre l'état d'équilibre thermodynamique. Une atmosphère d'oxygène est préférable de s'assurer que la concentration en oxygène est suffisamment élevée pour abaisser la concentration des lacunes d'oxygène. Les propriétés électriques obtenues après ce post-traitement sont listés dans le tableau III-5. A première vue, nous pouvons voir que les courants de fuite ont été considérablement réduits par un facteur de 20 révélant que la conductivité des varistances a diminué. Dans le même temps, les tensions de déclenchement ont augmenté confirmant l'augmentation de la résistivité des joints de grains. La résistivité élevée à faibles tensions finalement permet d'augmenter le coefficient de non-linéarité.

Paramètres du frittage	$E_b(\text{V/mm}) \pm 2\text{V/mm}$	$J_1(\text{mA/cm}^2) \pm 0.005\text{mA/cm}^2$	$\alpha \pm 0.2$
1000°C-10min	619	0.005	31.2
1000°C-30min	473	0.007	22.5
1000°C-60min	423	0.008	28.9
1000°C-120min	373	0.006	31.0
1100°C-10min	347	0.009	31.7
1100°C-30min	318	0.014	29.3
1100°C-60min	234	0.014	30.0
1100°C-120min	283	0.005	34.6
1200°C-10min	251	0.090	25.8
1200°C-30min	193	0.088	27.8
1200°C-60min	190	0.029	27.5
1200°C-120min	20	0.065	2.8

Tableau III-5: Répartition de champ (E_b), la densité de courant de fuite (J_L) et le coefficient (α) non-linéaire des varistances frittées par micro-ondes et recuits à 650 °C pendant 24 heures

Ces valeurs sont comparables à ceux habituellement obtenus après frittage conventionnel [17]. Considérant la température de recuit, il est raisonnable d'avancer que ni la croissance des grains, ni des changements significatifs dans la composition (nature et proportion des phases secondaires) ne sont produites au cours de ce traitement. L'oxydation après frittage permet seulement d'atteindre l'état d'équilibre thermodynamique par ré-oxydation des différentes phases (ZnO et de phases secondaires à base de ZnO situées au niveau des joints de grains) qui ont été préalablement formés lors du frittage à micro-ondes. Par la suite, la concentration des défauts ponctuels devrait être réduite.

III.7. Conclusion

L'objectif des analyses et caractérisations électriques développées dans ce chapitre a consisté à valider trois types des varistances élaborées avec des techniques différentes. :

a. Varistance ZnO dopée au BaTiO₃ (BTO)

Dans cette partie l'effet de l'addition d'oxyde de titanate de baryum sur les varistances à base d'oxyde de zinc avec différents pourcentages est analysé et évalué. Le processus de frittage a été programmé à 1300°C. Cette étude nous a permis de déterminer les résultats suivants :

- L'addition de BaTiO₃ améliore les couches inter-granulaires

L'apparition des phases secondaire (BaO_{10.89}Ti_{3.93}Zn_{2.03}) et Ba₄O₂₇Ti₁₁Zn constitue une interface isolante entre les grains et l'additif BaTiO₃ s'est localisé à la surface de l'échantillon près des jonctions de grains de la matrice

- Le coefficient de la non-linéarité a été grandement amélioré de 74.05 à 121,03
- La tension de déclenchement est augmentée avec l'addition de la teneur en BaTiO₃
- La plus faible densité de courant de fuite a été obtenue pour l'échantillon fortement dopé.

b. Varistance ZnO dopée au BSCM

1. Frittage conventionnel

La préparation des varistances à base de ZnO de poudre nanométrique de composition chimique 98 mol% ZnO, 0.5 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% Sb₂O₃, 0.5 mol% Co₂O₃, 0.5 mol% MnO₂ (BSCM) , par voie liquide et dans un cycle de température de frittage compris entre de 900°C à 1200°C avec différent temps de frittage allant jusque 120mn a donné des résultats satisfaisants et un bon comportement électrique. Le résumé des résultats est le suivant :

- La densité relative était plus de 95% pour tous les échantillons
- La taille des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage de 1µm à 10µm
- La présence d'une phase spinelle Zn₇Sb₂O₁₂ ainsi que Bi₂O₃
- Le coefficient de non linéarité a été élevé pour la majorité des varistances frittés à température de 1000°C et 1100°C tel que $\alpha > 35$
- La densité du courant de fuite était très faible

2. Frittage micro-onde (MO)

Les microstructures (densité – taille de grain – nature des phases secondaires) sont comparables à celles classiquement obtenues par voie conventionnelle. En revanche, à l'issue du procédé MO, les échantillons présentent une conductivité électrique trop élevée due à une concentration trop importante de défauts ponctuels. Un recuit sous O₂ à une température bien inférieure à la température de frittage permet de retrouver l'état d'équilibre thermodynamique et ainsi d'obtenir

des caractéristiques électriques satisfaisantes. L'anisotropie des champs électromagnétiques semble donc provoquer un déplacement des états d'équilibre vers l'augmentation de la concentration en défauts ponctuels.

III.8. Références bibliographiques chapitre III

- [1] Bernik, S., Daneu, N.: ‘Characteristics of ZnO-based varistor ceramics doped with Al₂O₃’, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, 27, pp. 3161–3170
- [2] Wang, M.-H., Hu, K.-A., Zhao, B.-Y., Zhang, N.-F.: ‘Electrical characteristics and stability of low voltage ZnO varistors doped with Al’, *Mater. Chem. Phys.*, 2006, 100, pp. 142–146
- [3] Wang, M.-h., Yao, C., Zhang, N.-f.: ‘Degradation characteristics of low-voltage ZnO varistor manufactured by chemical coprecipitation processing’, *J. Mater. Process. Technol.*, 2008, 202, pp. 406–4011
- [4] Fisher, J.G., Lee, B.-K., Choi, S.-Y., Wang, S.-M., Kang, S.-J.L.: ‘Inhibition of abnormal grain growth in BaTiO₃ by addition of Al₂O₃’, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, 26, pp. 1619–1628
- [5] Liang, C.-K., Tsai, C.-C.: ‘Evaluation of a novel PTC thermistor for telecom overcurrent protection’, *Sens. Actuators A*, 2005, 121, pp. 443–449
- [6] Kolodiaznyl, T., Petric, A., Johari, G.P.: ‘Models of the current– voltage dependence of BaTiO₃ with positive temperature coefficient of resistivity’, *J. Appl. Phys.*, 2001, 89, pp. 3939–3946
- [7] Soosen Samuel, M., Koshy, J., Chandran, A., George, K.C.: ‘Dielectric behavior and transport properties of ZnO nanorods’, *Phys. B*, 2011, 406, pp. 3023–3029
- [8] Gheno, S.M., Kiminami, R.H.G.A., Morelli, M.R., Paulin Filho, P.I.: ‘Electric force microscopy investigations of barrier formations in ZnO-based varistors’, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, 30, pp. 549–554
- [9] Mantas, P.Q., Baptista, J.L.: ‘The barrier height formation in ZnO varistors’, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, 15, pp. 605–615
- [10] Naghib-zadeh, H., Glitzky, C., Oesterle, W., Rabe, T.: ‘Low temperature sintering of barium titanate based ceramics with high dielectric constant for LTCC applications’, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, 31, pp. 589–5961
- [11] Moriwake, H.: ‘First-principles calculation of formation energy of neutral point defects in perovskite type BaTiO₃’, *Int. J. Quantum Chem.*, 2004, 99, pp. 824–827
- [12] Wang, M.-H., Hua, K.-A., Zhao, B.-Y., Zhang, N.-F.: ‘Electrical characteristics and stability of low voltage ZnO varistors doped with Al’, *Mater. Chem. Phys.*, 2006, 100, pp. 142–146
- [13] Nahm, C.-W.: ‘The effect of sintering temperature on electrical properties and accelerated aging behavior of PCCL-doped ZnO varistors’, *Mater. Sci. Eng. B*, 2007, 136, pp. 134–139
- [14] Nahm, C.-W.: ‘Effect of sintering temperature on varistor properties and aging characteristics of ZnO–V₂O₅–MnO₂ ceramics’, *Ceram. Int.*, 2009, 35, pp. 2679–2685

- [15] Han, S.-W., Cho, H.-G.: 'The effect of geometrical nonuniformity on electrical characteristics of ZnO varistors with Al₂O₃ dopant'. IEEE Proc. 2001 Annual Report Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (Cat. No. 01CH37225), 14–17 October 2001, pp. 63–66
- [16] Arlt, G., Hennings, D., De With, G.: 'Grain size effect on the dielectric nonlinearity of BaTiO₃ ceramics', J. Appl. Phys., 1985, 58, pp. 1619
- [17] E. Savary, S. Marinel, F. Gascoin, Y. Kinemuchi, J. Pansiot, R. Retoux, Peculiar effects of microwave sintering on ZnO based varistors properties, J. Alloys Compd. 509 (2011) 6163 – 6169.
- [18] S. Marinel, D.H. Choi, R. Heuguet, D. Agrawal, M. Lanagan, Broadband dielectric characterization of TiO₂ ceramics sintered through microwave and conventional processes, Ceram. Int. 39 (1) (2013) 299–306

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous avons cherché en priorité à élaborer des varistances à base d'oxyde de zinc, c'est-à-dire des échantillons « modèles », indispensables ayant des propriétés chimiques et physiques d'une grande fiabilité. Plusieurs analyses ont été utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB) afin de s'assurer de l'homogénéité et la conformité de la composition chimique des échantillons, et la diffraction des rayons X. Des mesures électriques ont été réalisées pour déterminer le comportement électrique optimal. Cette évaluation s'est basé sur l'étude des modèles proposés dans le chapitre II afin d'optimiser l'influence de la microstructure et les propriétés électriques des varistances élaborées. Notre étude traite, deux parties principales :

- La première partie concerne la réalisation des varistances à base d'oxyde de zinc dopées à l'oxyde de titane de baryum sans autres additifs. Elles étaient élaborées par voie solide et par frittage conventionnel.

L'analyse effectuée par diffraction des rayons X et la cartographie EDS montrent que les échantillons des varistances à base d'oxyde de zinc dopées par oxyde de titane de baryum, du point de vue microstructure, sont composées de trois phases: grains de ZnO (phase primaire), dont le pic principal se situe à l'angle $2\theta = 36,252^\circ$ (correspondant à la réflexion (101)) d'autres phases ($\text{BaO}_{10.89}\text{Ti}_{3.93}\text{Zn}_{2.03}$) et $\text{Ba}_4\text{O}_{27}\text{Ti}_{11}\text{Zn}$ caractérisées par des pics principaux apparaissant, respectivement, à des angles $2\theta = 30,646^\circ$ et $2\theta = 28,527^\circ$ et correspondent, respectivement, aux plans de réflexion (023) et (421). Le pic (421) est plus petit, la précipitation des solutions solides ($\text{BaO}_{10.89}\text{Ti}_{3.93}\text{Zn}_{2.03}$ et $\text{Ba}_4\text{O}_{27}\text{Ti}_{11}\text{Zn}$) constitue une interface isolante entre les grains. Ils se localisent en grande partie, dans les joints de grains conduisant à une microstructure bimodale de la matrice de grains fins et des gros grains anormaux. Cette microstructure concerne seulement les échantillons à faible quantité d'oxyde de titane de baryum. Par contre l'échantillon numéro 5 « 90,4g % ZnO+9,6g %BaTiO₃ » était caractérisé par la présence de pics caractéristiques de BaTiO₃ monophasé situé à $2\theta = 31,585^\circ$ correspondant au plan de réflexion (111). Cet échantillon était dépourvu de solutions solides ($\text{BaO}_{10.89}\text{Ti}_{3.93}\text{Zn}_{2.03}$ et $\text{Ba}_4\text{O}_{27}\text{Ti}_{11}\text{Zn}$) formées antérieurement dans les échantillons n° 3 et 4. L'additif BaTiO₃ s'est localisé à la surface de l'échantillon près des jonctions de grains de la matrice. Cet état de microstructure révèle que les performances des varistances réalisées s'améliorent au fur et à mesure que la quantité du dopant augmente ; la

tension de déclenchement et le coefficient de non linéarité augmentent alors que le courant de fuite diminue. L'incorporation du BaTiO₃ améliore grandement le coefficient de non-linéarité de la varistance.

- La deuxième partie a été consacrée à la préparation des varistances à base de ZnO de poudre nanométrique dopées, par la voie liquide à travers deux techniques de frittage.

A. Frittage conventionnel :

Cette technique a été réalisée à des températures de frittage entre 1000°C et 1200°C avec différents temps de frittage allant jusqu'à 120mn. L'étude nous a permis d'analyser les propriétés structurales et de déterminer les propriétés électriques. L'effet de la température de frittage sur la densité et la taille des grains a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. La densité relative était de l'ordre de 96%, en revanche l'observation par MEB montre que la répartition des grains est homogène, la taille des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage de 1µm à 10µm et l'analyse par diffraction des rayons X montre, en plus de ceux de l'oxyde de zinc ZnO, la présence d'une phase spinelle Zn₇Sb₂O₁₂ ainsi que Bi₂O₃. Les mesures électriques effectuées sur les varistances frittées à plus de 900°C montrent que l'effet varistance est accentué. Le coefficient de non linéarité a été élevé pour la majorité des varistances frittées à température de 1000°C et 1100°C tel que la densité du courant était très faible. La caractéristique électrique obtenue convient donc à la protection des circuits électroniques utilisés en communication. Par contre les varistances frittées à 1200°C présentent des valeurs de densité de courant un peu plus élevées ce qui réduit les performances de l'effet de varistance.

B. Frittage micro onde :

Dans le cadre de cette étude, des varistances à base de ZnO ont été frittées par micro-ondes en des temps très courts. Le cycle de frittage est similaire au frittage conventionnel, les résultats obtenus après analyse microstructurale présente une densité élevée avec une répartition homogène des grains mais les tailles des grains étaient un peu élevées par rapport à celles trouvées par frittage conventionnel. Les caractéristiques électriques réalisées après densification ont montré que le matériau ne présente pas les propriétés fonctionnelles satisfaisantes; en particulier une conductivité électrique trop importante. Un poste-traitement thermique sous oxygène à 650°C pendant 24h des échantillons frittés par micro-onde a ensuite été réalisé et a conduit à une amélioration substantielle des caractéristiques courant-tension des varistances. Cette amélioration peut être due à un déplacement des équilibres décrits ci-dessus. En effet, comme il a été déjà avancé par ailleurs sur d'autres oxydes, il est envisageable que le procédé micro ondes engendre un déplacement des équilibres vers l'augmentation des défauts ponctuels. Les atomes de zinc en positions interstitielles

et les lacunes d'oxygène conduisent à une augmentation de la conductivité des varistances. Le recuit en four conventionnel permet de revenir vers l'état d'équilibre thermodynamique. C'est-à-dire de diminuer la quantité de défauts et ainsi d'obtenir les propriétés électriques attendues.

Ce travail ouvre également des perspectives de recherche fondamentale. Par exemple, les phénomènes physiques responsables du comportement de varistance de céramiques à grains nanométriques restent à explorer. D'autres méthodes de frittage telles que la méthode laser et la méthode de frittage flash (Spark Plasma Sintering) seront envisagées. Les varistances dopées au BaTiO₃ sont à améliorer en incorporant d'autres dopants tel que MnO₂, afin d'augmenter la tension de déclenchement et d'autres oxydes pour améliorer la forme de la caractéristique courant-tension. En effet, plusieurs questions restent en suspens. Ainsi, les modèles de double barrière de Schottky sont-ils toujours applicables ? Comment, alors, définir l'extension de la zone de charge d'espace ? Quels autres mécanismes pourraient intervenir ?

Articles publiés

- 1- Faical Kharchouche, Etienne Savary, Anthony Thuault, Sylvain Marinel, Sophie d'Astorg, Mohamed Rguiti, Saâd Belkhiat, Christian Courtois, Anne Leriche "Effects of microwave sintering on intrinsic defects concentrations in ZnO-based varistors", *Ceramics International*, (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.142>
- 2- Fayçal Kharchouche, Saâd Belkhiat, Djamel Eddine Chouaib Belkhiat, Non linear coefficient of BaTiO₃-doped ZnO varistor, *IET Sci. Meas. Technol.*, 2013, Vol. 7, Iss. 6, pp. 326–333

Communications dans le cadre de manifestations scientifiques

- 1- F.KHARCHOUCHE, S.BELKHIAT
Third international Meeting on dielectric Materials IMDM'3 December 14-18, 2011 TUNISIA_IMDM'3 - TUNISIA_ "Etude des propriétés diélectriques de la résine époxyde dopée au BaTiO₃, Al₂O₃".
- 2- F.KHARCHOUCHE, S.BELKHIAT
Third international Meeting on dielectric Materials IMDM'3 December 14-18, 2011 TUNISIA_IMDM'3 - TUNISIA_ Etude des propriétés diélectriques de varistance ZnO dopée aux oxydes Al₂O₃, MnO₂ et BaTiO₃
- 3- F.KHARCHOUCHE, S.BELKHIAT
2ème Colloque National sur l'Inductique CNI'02 - 2011 - : Application de l'Induction Electromagnétique" STUDY OF CHARACTERISTICS OF FERROELECTRIC BATIO₃ COMPOSITE EPOXY RESIN"
- 4- F.KHARCHOUCHE, S.BELKHIAT
2ème Colloque National sur l'Inductique CNI'02 - 2011 - : Application de l'Induction Electromagnétique"ETUDE ET MESURE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES D'UNE THERMISTANCE BATIO₃"