

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mentouri-Constantine
Faculté des sciences de l'ingénieur
Département d'électronique

N° d'ordre :200/Ds/2018
Série : 14/Elec/2018

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences

Spécialité : Electronique

Présenté par

BOUCHEKHLAL Ahmed

**Etude, conception et réalisation de capteurs à base de
matériaux céramiques**

Soutenue publiquement le 08/11/2018 devant le jury

| | | |
|------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| Présidente : | Prof. MOHAMED BOUCHEMAT | Université Mentouri, Constantine. |
| Directrice de thèse : | Prof. HOBAR Farida | Université Mentouri, Constantine. |
| Examineurs : | Prof. SALAH TOUMI | Université Badji Mokhtar Annaba. |
| | Prof. DIBI Zoheir | Université de Batna. |

REMERCIEMENTS

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse de doctorat en science. Il a été effectué au sein du Laboratoire microsystème et Instrumentation (LMI) de la Faculté des Sciences et Technologies, université des frères Mentouri de Constantine.

Je remercie Dieu pour m'avoir donné le courage et la force pour terminer ce travail. Ces travaux de recherche ont été effectués sous la direction du Professeur HOBAR Farida. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son équipes, pour son encadrement de qualité et pour m'avoir accordé sa confiance. Je les remercie également pour avoir toujours été disponible, pour m'avoir guidée tout en me laissant libre dans mes choix et pour son soutien scientifique et moral.

Je tiens à remercier, Mr. MOHAMED BOUCHEMAT Professeur à l'université des frères Mentouri, Constantine, de m'avoir fait l'honneur et le plaisir d'accepter de présider le jury de soutenance.

J'adresse mes profonds remerciements à Messieurs DIBI Zoheir Professeur à l'Université de Batna, et Toumi Salah Professeur à l'université d'Annaba pour avoir évalué mon travail de thèse et pour d'avoir accepté de l'examiner.

Un grand Merci à Mme T. BOUCHEMAT, Prof. Université de Constantine et ma promotrice pour l'ingénierat pour sa gentillesse et pour sa contribution à ma formation pour la recherche.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire LMI, et à leur tête son directeur, le Professeur Sahli Salah pour leur aide durant toutes les analyses effectuées dans ce laboratoire.

Sur un plan plus personnel, je voudrais remercier l'ensemble de ma famille de m'avoir constamment encouragé et aidé à franchir les obstacles surtout pendant les moments de doute. Que mes parents et ma femme, qui seront les seuls désignés par pudeur, y trouvent une pensée pleine d'affection. Les mots sont insuffisants pour exprimer combien je leur suis reconnaissant, Merci est bien trop faible pour témoigner votre impact sur l'aboutissement de cette thèse.

Que tous mes proches (qui ne seront encore là non plus pas désignés, mais ils/elles se reconnaitront j'en suis sûr), reçoivent toute mon affection pour être restés toujours présents pendant cette période de vie en ermite.

Table des matières

| | |
|--|------------|
| Abréviations | vii |
| INTRODUCTION GENERALE | 3 |
| I Etat de l'art sur les matériaux céramiques | 6 |
| I.1 Introduction | 7 |
| I.2 Généralité sur les céramiques | 7 |
| I.3 Classifications des matériaux céramiques | 8 |
| I.3.1 Céramiques traditionnelles | 8 |
| I.3.2 Céramiques techniques | 8 |
| I.4 Technique de préparation | 9 |
| I.4.1 Méthode céramique | 10 |
| I.4.2 Méthode sol-gel | 10 |
| I.4.3 Méthode SPVD (Solar Physical Vapor Deposition) | 11 |
| I.5 Propriétés générales de l'oxyde de zinc | 13 |
| I.5.1 introduction | 13 |
| I.5.2 Propriétés structurales | 13 |
| I.5.3 Propriétés électriques de ZnO | 14 |
| I.5.3.1 Cations interstitiels | 15 |
| I.5.3.2 Lacunes d'oxygène | 15 |
| I.5.3.3 Effet des impuretés | 16 |
| I.5.4 Propriétés optiques de ZnO | 16 |
| I.5.5 Propriétés électromécaniques du ZnO | 17 |
| I.5.6 Propriétés chimiques et catalytiques | 18 |
| I.6 Applications du matériau ZnO | 18 |
| I.6.1 Cellules Photovoltaïques | 18 |
| I.6.2 Diodes électroluminescentes | 19 |
| I.6.3 Détecteur de gaz à base de ZnO | 20 |
| I.6.4 Applications en spintronique | 21 |
| I.6.5 Biocapteur(biodétecteur) | 22 |
| I.6.5.1 Classification des biocapteurs | 23 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| I.6.6 | Varistance à base de matériaux céramiques | 24 |
| I.6.6.1 | Microstructure | 25 |
| I.6.6.2 | Application des varistances | 25 |
| I.6.7 | Photocatalyseurs | 27 |
| I.7 | Conclusion | 28 |
| II | Etude des capteurs-cas des varistances | 29 |
| II.1 | Introduction | 30 |
| II.2 | Généralité sur les capteurs | 30 |
| II.3 | Classification des capteurs | 30 |
| II.4 | Classification selon la consommation énergétique | 31 |
| II.4.1 | Les capteurs actifs | 31 |
| II.4.2 | Les capteurs passifs | 34 |
| II.5 | Classification selon l'information délivrée | 35 |
| II.5.1 | Les capteurs analogiques | 35 |
| II.5.2 | Les capteurs numériques | 35 |
| II.5.3 | Les capteurs logiques | 36 |
| II.6 | Grandeurs d'influence | 36 |
| II.7 | Caractéristiques d'un capteur | 37 |
| II.8 | Dispositifs de protection utilisés contre les surtensions | 38 |
| II.8.1 | Les éclateurs | 38 |
| II.8.2 | Les diodes Zener | 39 |
| II.8.3 | Les varistances | 39 |
| II.8.3.1 | Caractéristiques courant-tension des varistances à base de ZnO | 40 |
| II.8.3.2 | Définitions des paramètres électriques | 42 |
| II.8.3.3 | Microstructure de la varistance ZnO | 43 |
| II.8.3.4 | Circuit électrique équivalent | 44 |
| II.8.3.5 | L'effet Schottky | 44 |
| II.8.3.6 | Mécanisme de conduction | 45 |
| II.8.3.7 | Dégradation des varistances | 46 |
| II.8.4 | Mécanismes de dégradation | 46 |
| II.8.4.1 | Modèle de Ken Sato | 46 |
| II.8.4.2 | Modèle de Kazuo Eda | 47 |
| II.8.4.3 | Synthèse | 47 |
| II.9 | Conclusion | 48 |
| III | Conception et réalisation des varistances | 49 |
| III.1 | Introduction | 50 |
| III.2 | Elaboration des échantillons par frittage | 50 |
| III.2.1 | Définition du frittage | 50 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| III.2.2 | Différentes étapes d'élaboration | 51 |
| III.2.2.1 | Le choix des oxydes | 51 |
| III.3 | Techniques de caractérisations des varistances | 59 |
| III.3.1 | Diffraction des rayons X | 59 |
| III.3.1.1 | Analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX) | 60 |
| III.3.1.2 | Identification des phases | 61 |
| III.3.1.3 | Détermination des paramètres cristallins | 61 |
| III.3.1.4 | Détermination de la taille des grains | 62 |
| III.3.2 | Microscope électronique à balayage MEB | 62 |
| III.3.2.1 | Principe de fonctionnement et description de la technique | 63 |
| III.3.2.2 | Paramètres influant sur la résolution des images | 65 |
| III.3.2.3 | Avantages et inconvénients | 66 |
| III.3.3 | Caractérisation courant tension $I(V)$ | 66 |
| III.4 | Conclusion | 67 |
| IV | Résultats expérimentaux de mesures | 68 |
| IV.1 | Introduction | 69 |
| IV.2 | Poudre de base et mise en forme des échantillons | 69 |
| IV.3 | Résultats des caractérisations | 70 |
| IV.3.1 | Caractérisation par diffraction des rayons X | 70 |
| IV.3.2 | Observations microstructurales | 72 |
| IV.3.3 | Caractérisation courant tension des varistances | 74 |
| IV.3.3.1 | Champ de seuil | 75 |
| IV.3.3.2 | Coefficient de non linéarité | 77 |
| IV.3.3.3 | Courant de fuite | 78 |
| IV.4 | conclusion | 78 |
| | CONCLUSION GENERALE | 80 |
| | Bibliographie | 82 |

Abréviations

| | |
|-------|--|
| MEB | Microscope électronique à balayage . |
| DRX | Diffraction des rayons X. |
| MOV | Métal oxyde varistance . |
| TCO | Oxydes transparents conducteurs . |
| DEL | Diode électroluminescente. |
| SPVD | Solar Physical Vapor Deposition. |
| PVD | Physical Vapor Deposition. |
| YSZ | Yttria Stabilized Zirconia . |
| STEM | Scanning transmission electron microscope. |
| GMR | Giant MagnetoResistance. |
| MRAM | Magnetoresistive Random Access Memories. |
| TMR | Tunnel MagnetoResistance . |
| SLARC | Single layer anti-reflective coating. |
| DLARC | Double layer anti-reflective coating . |

Liste des figures

| | | |
|------|--|----|
| I.1 | Microstructure d'une surface céramique. [1] | 7 |
| I.2 | Principe piézoélectrique | 9 |
| I.3 | Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel. | 10 |
| I.4 | Réacteur solaire appelé "Heliotron" (Laboratoire PROMES à Odeillo/Font Romeu, France)[9]. | 12 |
| I.5 | Nanophases de ZnO obtenues par SPVD.[9] | 12 |
| I.6 | Les images STEM de ZrO ₂ préparé par Sol Gel à gauche et SPVD à droite.[11] | 12 |
| I.7 | Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle. | 13 |
| I.8 | Représentation structurale de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc Blende et (c) hexagonal würtzite [13]. | 14 |
| I.9 | Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [14]. | 15 |
| I.10 | Bande interdite de ZnO avec les différents niveaux de défauts.[17] | 16 |
| I.11 | Structures de la cellule solaire avec ZnO SLARC (a,c) et SiO ₂ / Si ₃ N ₄ DLARC (b,d) [24]. | 19 |
| I.12 | La structure de base de la DEL. | 20 |
| I.13 | Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO. | 20 |
| I.14 | Constitution du capteur de gaz MOX | 21 |
| I.15 | Schéma représentant les mécanismes de la GMR pour un système métal ferromagnétique/ couche non magnétique/ métal ferromagnétique | 22 |
| I.16 | Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un biocapteur | 23 |
| I.17 | Schéma de fonctionnement d'une varistance ZnO a)Condition normale b) condition de surtension | 24 |
| I.18 | les CTN et les CTP. | 25 |
| I.19 | Représentation approximative de la microstructure réelle d'une varistance[45]. | 25 |
| I.20 | Coupe d'un parafoudre | 26 |
| I.21 | Forme du courant de la foudre[45] | 27 |
| I.22 | Principe de La photocatalyse. | 28 |
| II.1 | Schéma de principe d'un capteur | 30 |
| II.2 | Exemple d'évolution d'un mesurande (m) et de la réponse (s) correspondante du capteur. | 31 |
| II.3 | Couple thermoélectrique (effet Seebeck). | 32 |

II.4 L’effet piézoélectrique direct et inverse [51]. 33

II.5 Principe de l’induction électromagnétique. 33

II.6 Effet photoélectrique 34

II.7 Principe de l’effet Hall. 34

II.8 signal de sortie d’un capteur analogique 35

II.9 signal de sortie d’un capteur numérique 36

II.10 Signal de sortie d’un capteur logique (TOR) 36

II.11 Eclateur anti-oiseaux [56]. 39

II.12 Caractéristiques I-V de la diode Zener (N-GQD) mesurées à la température ambiante (a) polarisation directe, (b) polarisation inverse[57]. 39

II.13 varistance 40

II.14 Caractéristique I(V) d’une varistance ZnO 41

II.15 Variation de la résistivité d’une varistance ZnO en fonction de la tension 41

II.16 Microstructure des varistances ZnO 43

II.17 Schéma équivalent de la varistances ZnO 44

II.18 Le modèle de la double barrière de Schottky avec et sans polarisation 45

II.19 Diagramme des bandes d’énergie pour expliquer le phénomène de dégradation (a) sans polarisation (b) polarisation direct (c) polarisation inverse. [49]. 47

II.20 Diagramme schématique (a) de la perte d’oxygène due au champ électrique (b) de la déformation de la barrière de Schottky [72]. 47

III.1 Un schéma des modifications de la microstructure au cours du frittage LPS [73] 50

III.2 L’influence de la teneur en Bi₂O₃ (A) et le rapport $\frac{Sb}{Bi}$ (B) sur le coefficient de non linéarité et la tension de seuil. [75] 51

III.3 Caractéristiques courant tension des varistances ZnO pour différentes concentration d’oxyde d’antimoine (a) 100ppm, (b) 0,2%, (c) 1%,(d) 2% et (e) 5%. [77] 52

III.4 Les caractéristiques J-E des varistances ZnO avec différentes teneurs en cobalt. [78] 53

III.5 Effet de la concentration de Cr₂O₃ sur (a) la taille des grains de ZnO, (b) la tension de seuil, (c) le courant de fuite, (d) le coefficient de non linéarité [78]. 53

III.6 Effet de la concentration de Al₂O₃ sur le coefficient de non linéarité, Température de frittage = 1150°C. et temps de frittage = 1 h. [80]. 54

III.7 Caractéristiques non linéaires densité de courant-champ électrique des varistances à base de ZBM dopées SiO₂. [82]. 55

III.8 Courbes Champ électrique-densité de courant des varistances ZnO avec différentes teneurs en manganèse. [83]. 55

III.9 Effet de la taille des grains sur les l’effet varistance . [85]. 56

III.10 Etapes de fabrication des varistances 57

III.11 Four pour frittage et calcination de céramiques. 58

III.12 Cycle de frittage. [90] [91] 58

III.13 Condition de diffraction (loi de Bragg). 60

| | | |
|--------|---|----|
| III.14 | Diffractionmètre de type (BRUKER - AXS type D8). | 60 |
| III.15 | Diagramme de diffraction ZnO pur. | 61 |
| III.16 | Largeur à mi-hauteur | 62 |
| III.17 | Microscope Electronique à Balayage Jeol JSM 6360LV. | 63 |
| III.18 | Poire de diffusion. | 64 |
| III.19 | Schéma de principe du microscope électronique à balayage. | 65 |
| III.20 | Montage des mesures courant tension $I(V)$ | 66 |
| IV.1 | Photos des céramiques réalisées après frittage | 69 |
| IV.2 | Diffractiongramme des échantillons pour les quatre températures de frittage. | 71 |
| IV.3 | Spectres DRX des échantillons dans la gamme (36-36,5°). | 72 |
| IV.4 | Photos des deux céramiques FB1 et FB2 réalisées après frittage (Un agrandissement de $20\mu m$). | 72 |
| IV.5 | Schéma représentatif de la mesure des tailles de grain. | 73 |
| IV.6 | Micrographie des échantillons pour les quatre températures de frittage. | 74 |
| IV.7 | Courbes $I(V)$ des échantillons en fonction de la température de frittage. | 75 |
| IV.8 | Variation de la tension de seuil en fonction de la température de frittage. | 76 |
| IV.9 | Variation du coefficient de non linéarité en fonction de la température de frittage | 77 |

Liste des tableaux

| | | |
|-------|---|----|
| I.1 | Caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc comparées au silicium. | 15 |
| I.2 | Comparaison de ZnO avec quelques semi-conducteurs utilisés dans l'industrie de la microélectronique. | 17 |
| I.3 | Les propriétés chimiques de l'oxyde de zinc. | 18 |
| I.4 | Principaux oxydes métalliques étudiés dans le domaine de la détection de gaz. | 21 |
| I.5 | Le choix du transducteur et du biorécepteur. | 23 |
| II.1 | Capteurs actifs : principes physiques de base. | 31 |
| II.2 | Type de matériau utilisé et caractéristiques électriques des capteurs passifs. | 35 |
| III.1 | Composition nominale des varistances. | 56 |
| IV.1 | Taille des grains pour différent température de frittage | 73 |
| IV.2 | Les paramètres détaillés des caractéristiques E J des échantillons pour différentes température de frittage | 76 |

INTRODUCTION

Les matériaux céramiques sont de mauvais conducteurs d'électricité et de chaleur, mais ils ont une grande résistance aux conditions extérieures et aux températures élevées mieux que les métaux. L'oxyde de zinc ZnO, est un semiconducteur de type N qui trouve déjà, à ce jour, de multiples applications dans l'industrie pour ses propriétés photocatalytiques, piézoélectriques, antibactériennes, et de capteur (varistance). Ce dernier est utilisé pour protéger les circuits contre les surtensions comme nous allons le présenter dans notre travail.

Les deux grandes familles de perturbations électriques susceptibles de se produire sont les surtensions et les surintensités. Les surtensions sont généralement dues à l'alimentation électrique ou à la foudre. Les surintensités sont généralement dues à l'alimentation électrique et les surintensités sont généralement la conséquence d'une défaillance de la charge provoquant la mise en court-circuit de l'alimentation.

La protection contre les surtensions est couramment réalisée par un dispositif connecté en parallèle (varistance) sur l'alimentation électrique. Les surintensités sont évitées par un composant (thermistance) connecté en série avec le circuit à protéger. Les dispositifs de protection existent, mais leurs performances sont limitées. Depuis des années, des varistances à base d'oxyde de zinc à caractéristiques électrique fortement non linéaire ont été mises au point. Les applications de l'oxyde de zinc (ZnO) à la fabrication des varistances ont été historiquement importantes. Les poudres d'oxyde métallique sont assemblées par frittage sous la forme de bloc de céramique, le plus souvent sous forme de cylindre ou de disque. Les études faites sur ce matériau ont pour but d'améliorer les caractéristiques de ces varistances telles que le coefficient de non linéarité, la tension de seuil V_s , et le courant de fuite I_f déterminées sur les courbes-courant tension $I(V)$.

Les objectifs de ce travail sont d'étudier l'influence de la température de frittage sur les propriétés électriques du matériau. Ces dernières ne sont excellentes que si la distribution des dopants est homogène et la microstructure est régulière.

Ce mémoire est scindé en quatre chapitres :

Le premier chapitre sera consacré au contexte dans lequel s'inscrit notre étude. Nous présenterons tous ce qui concerne les matériaux céramiques, nous ferons un rappel sur les définitions des propriétés physiques, chimiques, piézoélectriques et électroniques des matériaux céramiques et leurs techniques de préparation. Nous présenterons une étude bien détaillée sur l'oxyde de zinc. Nous étudierons en particulier ses caractéristiques, puis nous montrerons quelques applications de ce matériau.

Le chapitre 2 présentera d'une manière très générale les capteurs à base de matériaux céramique et plus précisément les varistances à base de ZnO. Les différentes grandeurs électriques propres aux varistances y seront définies ainsi que leur structure. Nous reviendrons également sur les principaux mécanismes de conduction et de dégradation évoqués dans la littérature.

L'objet du chapitre 3 sera une étude bien détaillée sur la méthode d'élaboration qu'on a utilisée dans la réalisation de nos propres échantillons. Puis nous effectuerons une présentation de nos dispositifs de caractérisations tels que Le microscope électronique à balayage (MEB) pour La caractérisation morphologique, la diffraction des rayons X (DRX) pour l'analyse des phases, et la caractérisation courant tension $I(V)$ pour les propriétés électriques. Nous montrerons par ailleurs l'influence des oxydes additifs sur les propriétés électriques des varistances ZnO.

Le chapitre 4 sera consacré aux résultats expérimentaux. Les mesures ont été effectuées sur une série

d'échantillons à différentes températures, ces échantillons ont été analysés à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation. L'objectif visé ici est d'avoir une varistance miniaturisée avec un coefficient de non linéarité élevé. Enfin, nous verrons quelle influence peut avoir la taille des grains sur le coefficient de non linéarité et les autres paramètres électriques des varistances frittées avec des températures élevées.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion pour montrer les points principaux dégagés de ce travail.

.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART SUR LES MATÉRIAUX CÉRAMIQUES

I.1 Introduction

Dans ce premier chapitre, nous allons d'abord présenter un bref historique sur les matériaux céramiques en mettant l'accent sur le cas particulier l'oxyde de zinc, matériau le plus utilisé dans la fabrication des capteurs . Après, nous présenterons ses différentes propriétés, telles que les propriétés cristallines, optiques, chimiques et catalytiques et notamment électroniques et électriques.

I.2 Généralité sur les céramiques

Le terme céramique a pour origine le mot grec "keramikos", qui fait référence à la poterie et à la « terre brûlée ». Les céramiques constituent une gamme très étendue de matériaux non métalliques. Une céramique est un matériau inorganique polycristallin, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme l'illustre la figure I.1, et élaborée par une technologie particulière appelée technologie céramique.

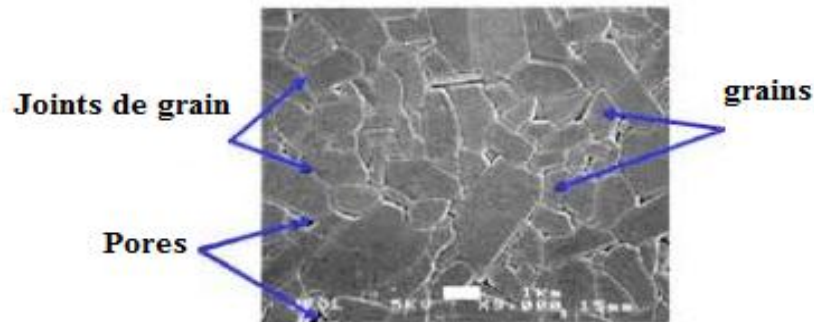


Figure I.1 — Microstructure d'une surface céramique. [1]

Ce matériau est synthétisé sous forme de verre (polycristallin et monocristallin), des poudres fines et des couches minces. Il est également intégré avec d'autres matériaux dans des structures avancées et des composants.

Les céramiques sont des matériaux, nécessitant de hautes températures lors de leur fabrication. Il s'agit en général d'oxydes métalliques et plus généralement de métaux oxydés, mais pas uniquement. Les céramiques ont en général une structure cristalline, parfois associée à une phase amorphe. Lorsque la majorité de la structure est amorphe, on parle de vitrocéramique ; lorsque la totalité est amorphe, on parle du verre.

En raison de l'importance scientifique et technologique des matériaux céramiques, la recherche en céramique couvre de nombreux domaines, y compris l'électronique, génie chimique, génie mécanique, aérospatial, biomatériaux et physique des matériaux.

I.3 Classifications des matériaux céramiques

On peut classer les céramiques selon leur application, selon leur mode d'élaboration et la forme finale et selon leur composition chimique :

I.3.1 Céramiques traditionnelles

Les céramiques traditionnelles sont celles qu'on trouve dans notre environnement quotidien : arts de la table, sanitaires. Le choix de la température de cuisson est le principal problème dans le développement de la poterie. La transformation de l'argile, d'une masse de particules individuelles liées entre elles par de l'eau, en un solide cohérent repose sur un processus appelé frittage . Les techniques traditionnelles se sont largement adaptées et améliorées. Les techniques de purification des matières premières ont été également nettement améliorées, permettant de réduire les rebuts et les risques de fissures.

Les techniques de broyage et d'atomisation ont permis une meilleure dispersion des poudres et une amélioration de l'homogénéité des mélanges. Enfin, la robotisation a permis d'améliorer la vitesse de production ainsi que la précision des pièces obtenues.

I.3.2 Céramiques techniques

Les matériaux céramiques haute performance rendent aujourd'hui et demain possibles les applications qui passaient hier encore pour quasiment impossibles. Grâce à leurs propriétés de matériaux uniques en leur genre, les céramiques techniques sont considérées comme l'un des matériaux les plus efficaces de notre temps. Ce matériau s'applique aussi aux céramiques techniques, à la céramique en matière d'ingénierie ou aux céramiques industrielles. Ces termes recouvrent différents matériaux céramiques et pour la plupart hautement spécialisés avec des propriétés mécaniques, électriques, thermiques et biochimiques uniques et une grande combinaison de propriétés. Ces caractéristiques spécifiques peuvent en outre être développées, optimisées et complétées pour une utilisation dans des applications techniques.

Il est également possible de combiner différentes propriétés. De tels matériaux peuvent être utilisés pour concevoir des composants de haute performance qui remplissent les tâches requises avec une précision optimale et peuvent être des années en avance sur les matériaux concurrents tels que le métal ou le plastique dans leurs champs respectifs d'application [2]. Les composants réalisés à partir de matériaux céramiques sont de plus en plus la seule solution disponible pour des défis techniques qui ne peuvent être surmontés avec des matériaux conventionnels. Les céramiques à usage électronique sont les plus variées par leur composition et leur propriété d'usage. Elles peuvent être isolants électriques (Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , Si_3N_4 , AlN), semi-conducteurs (SiC , Cu_2O , ZnO , TiO_2), conducteurs électriques (ReO_3 , $MoSi_2$, LaB_6 , Ti_3SiC_2) ou conducteurs ioniques (YSZ), céramiques magnétiques avec les ferrites (Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$).

Ce type peut être divisé en quatre groupes :

- A) **Les céramiques silicatées** : Les céramiques silicatées représentent le type le plus ancien de matériaux céramiques pour des applications techniques et sont fabriquées principalement à partir de matières premières en combinaison avec les alumines (oxyde d'aluminium, silicate d'aluminium).
- B) **Les céramiques non oxydées** : Les céramiques non-oxydes comprennent les carbures de silicium

(SiC), de titane (TiC) ou encore de bore (B_4C)[3]. Certaines d'entre elles, comme les carbures de bore et de silicium, ont la dureté la plus élevée de tous les matériaux actuellement connus, diamant mis à part. Les nitrures sont surtout à base de silicium (Si_3N_4), de titane (TiN), de bore (BN) ou d'aluminium (AlN). À cette grande famille des céramiques du type poudre, il convient d'ajouter les céramiques fibres, très prometteuses (SiC et SiCN) : le carbure de silicium joue le rôle de fibre et de matrice dans les matériaux composites SiC/SiC[4].

- C) **Les céramiques oxydées** : Le groupe des céramiques oxydées contient des matériaux qui se composent principalement d'oxyde de métal tel que l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium, le titanate d'aluminium.
- D) **Les céramiques piézoélectriques** : Les matériaux piézoélectriques sont très nombreux. Le plus connu est sans doute le quartz, toujours utilisé aujourd'hui dans les montres, pour créer des impulsions d'horloge. Mais ce sont des céramiques synthétiques, les PZT (Titanate Zirconate de Plomb) qui sont le plus largement utilisées aujourd'hui dans l'industrie[5].

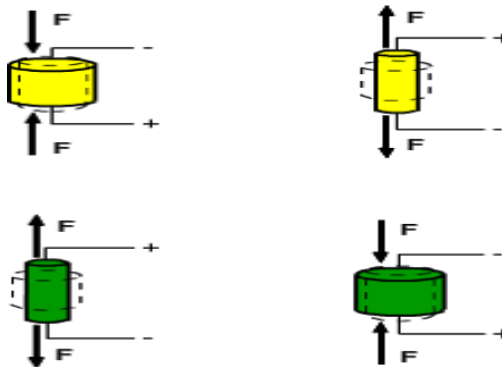


Figure I.2 — Principe piézoélectrique

La piézoélectricité est la propriété que présentent certains corps de se polariser électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Ce comportement, spontané dans plusieurs cristaux naturels ou synthétiques tels que le quartz ou le sel de Seignette, se manifeste à l'échelle de la maille cristalline de la manière suivante : une action mécanique provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans chaque maille du matériau par déplacement des centres des charges positives et négatives. C'est l'effet piézoélectrique direct. Réciproquement, l'application d'un champ électrique induit une déformation mécanique du matériau, c'est l'effet inverse (voir figure I.2).

I.4 Technique de préparation

Il existe plusieurs méthodes de synthèse. Nous allons citer quelques-unes d'entre elles avec leurs applications :

I.4.1 Méthode céramique

Dans ces procédés, les poudres céramiques sont dispersées dans un solvant (eau, alcool) pour aboutir à une suspension aux propriétés souhaitées. La consolidation de la structure granulaire, est assurée par un processus à haute température appelé (frittage). Au début du frittage les grains constituant l'objet (se soudent) les uns aux autres pour former des ponts assurant une consolidation de la structure granulaire. La porosité de cette structure étant typiquement de 40%, la poursuite du frittage conduit à sa densification (réduction de la porosité) qui s'accompagne d'une réduction du volume de la pièce (retrait dimensionnel)[6]. Comme la plupart des techniques d'élaboration, la méthode céramique présente plusieurs inconvénients :

- Une grande consommation d'énergie pour assurer des températures élevées.
- Le temps de réactions à l'état solide est très lent, et dépend du cycle thermique.

Pour éviter ces inconvénients, il est important que les matériaux de départ soient bien broyés. Alors, la maîtrise de ces techniques (broyage et frittage) revêt une importance considérable puisqu'ils agissent directement sur la microstructure des échantillons (taille et forme des grains, présence de défauts) et donc sur ses propriétés finales.

I.4.2 Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation "solution-gélification", est à priori très simple. Il s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère (la polymérisation). Cette polymérisation se base sur la transformation en phase solide d'une solution liquide à base de précurseurs.

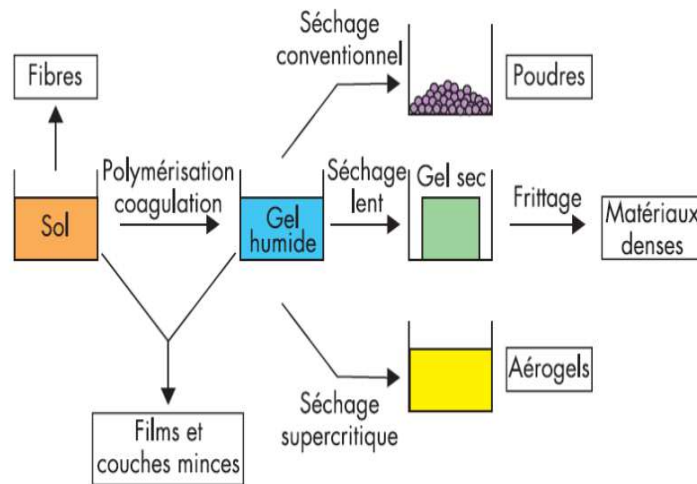


Figure I.3 — Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

Le "sol", ou suspension colloïdale, est constitué d'une phase solide, de granulométrie comprise entre un nanomètre et un micromètre, dispersée dans un liquide.

Un gel est un solide semi rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui

peut être colloïdal. À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces figure I.3.[7]

Le procédé sol-gel est préféré pour les avantages suivants :

- Les gels peuvent être obtenus à basse température ;
- Le sol gel permet d'élaborer des matériaux sous plusieurs formes : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs ;
- Grande homogénéité et pureté du matériau ;

Actuellement le sol-gel reste d'un emploi marginal dans l'industrie et ne fait l'objet que d'une très faible diffusion commerciale. Car il présente plusieurs inconvénients tels que : temps de processus longs, coût de production parfois élevé, maîtrise du procédé souvent délicate.

Les applications des matériaux sols gels sont nombreuses. Ils trouvent des applications dans différents domaines.

- **Optique** : Couche hybride de grande pureté pour des miroirs, optique pour les lasers, UV ;
- **Médicale** : Les plombages et antifissurants dentaires ;
- **Aéronautique** : Les solutions anticorrosion pour le fuselage ;
- **Automobile** : Revêtements des parebrise, rétroviseur ;
- **Electronique** : Films diélectriques (BaTiO_3), mémoires ferromagnétiques, les varistances ;

I.4.3 Méthode SPVD (Solar Physical Vapor Deposition)

Le procédé SPVD (Solar Physical Vapor Deposition) dont le principe est donné par la figure I.4, est basé sur le principe de vaporisation-condensation, qui est une technique de PVD (Physical Vapor Deposition), utilisant un four solaire (Odeillo, France).

Le réacteur est un ballon en verre transparent, où règne une atmosphère contrôlée, ce réacteur est placé au foyer du miroir parabolique, sous un flux solaire important. La température peut atteindre 3000°C en un temps très court au niveau du foyer.[8] La SPVD est un procédé qui permet d'élaborer des poudres dont les grains ont des dimensions nanométriques ($\sim 100\text{nm}$). C. Monty et al, ont réalisé avec cette technique des nanophases de ZnO de l'ordre de 40nm , cela est montré dans la figure I.5[9]. Cette technique a beaucoup d'avantage :

- On peut avoir des températures supérieures à $3\ 500^\circ\text{C}$ en quelques secondes ce qui nous permet d'étudier l'effet des chocs thermiques.
- L'énergie est gratuite et non polluante.

Le premier problème de ce réacteur c'est la production insuffisante de poudres, le deuxième est dû au fait que le dépôt se fait sur le ballon, le rend opaque au bout d'un certain temps, le rayonnement solaire passe moins à travers ce ballon augmente sa température. [10].

Krisjanis Smits et al, ont fait des études sur des échantillons dioxyde de zirconium ZrO_2 préparés par deux méthodes (Sol Gel et SPVD), ils ont montrés que les nanocristaux synthétisés par la deuxième

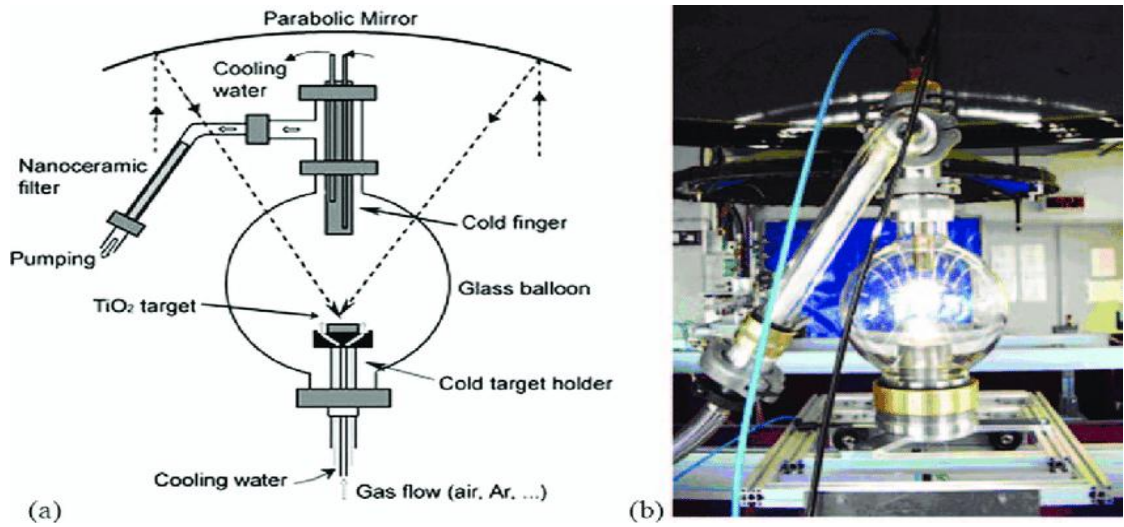


Figure I.4 — Réacteur solaire appelé "Heliotron" (Laboratoire PROMES à Odeillo/Font Romeu, France)[9].

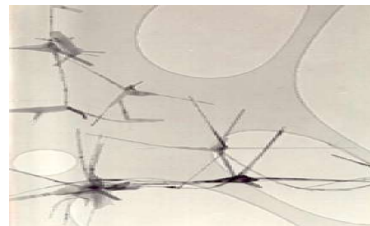


Figure I.5 — Nanophases de ZnO obtenues par SPVD.[9]

méthode présentent une meilleure cristallite et moins d'agglomération comme il est montré dans les images microscopiques de la figure I.6[11].

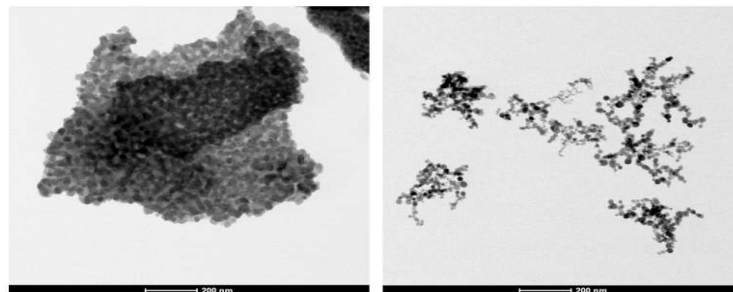


Figure I.6 — Les images STEM de ZrO_2 préparé par Sol Gel à gauche et SPVD à droite.[11]

I.5 Propriétés générales de l'oxyde de zinc

I.5.1 introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène. Le matériau ZnO se trouve à l'état naturel sous forme de Zincite figure I.7 . Généralement il apparaît comme une poudre blanche, il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications.

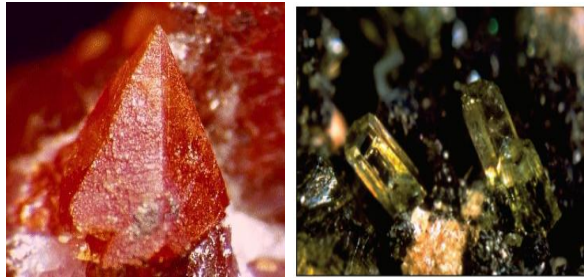


Figure I.7 — Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle.

Depuis 1912, l'oxyde de zinc est étudié comme semi-conducteur. En 1960, ses bonnes propriétés piézoélectriques ont conduit à la première application électronique sous forme de couches minces dans les dispositifs à ondes acoustiques.

Dans les années 85, la difficulté de doper ZnO en type P c'est-à-dire en déficit d'électrons, a ralenti les recherches sur ce matériau. A l'heure actuelle, des recherches intenses ont été relancées sur l'oxyde de zinc et son utilisation comme semiconducteur à large bande interdite pour les dispositifs de protection contre les surtensions. On peut considérer que l'oxyde de zinc est l'un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui.

I.5.2 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (würtzite). Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10- 15 GPa) au ZnO de structure würtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable [12]. ZnO est fortement ionique, un cation de zinc (Zn) est lié à quatre anions d'oxygène (O) dans une configuration tétraogonale. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente sp^3 . La stabilité de la structure würtzite dépend du rayon ionique de l'anion et de celui du cation. les paramètres de la maille de ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont : $a=3.249 \text{ \AA}$ et $c=5.2042 \text{ \AA}$ [13], avec un rapport de $c/a=1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$). Il est possible que dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent occuper les espaces vides de rayons 0.95 \AA c'est-à-dire en position interstitielle, parceque les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal.

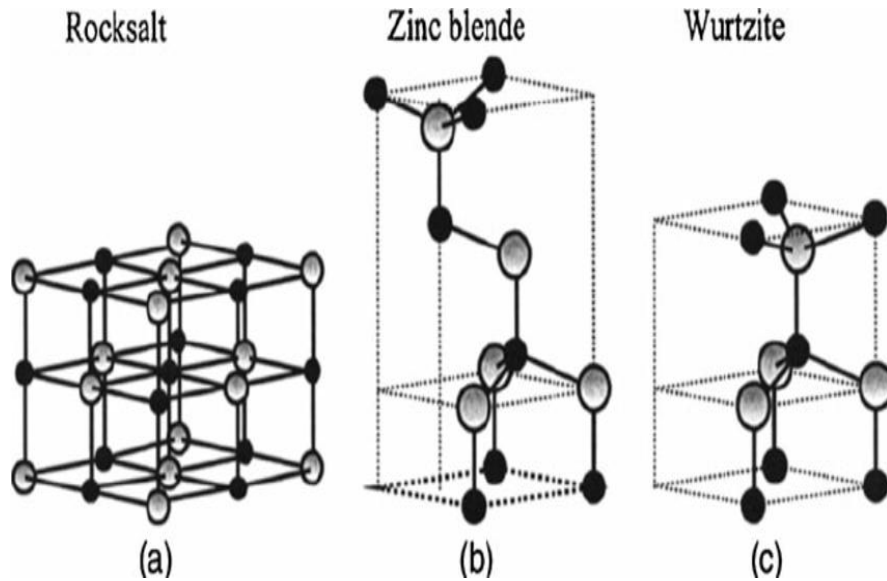
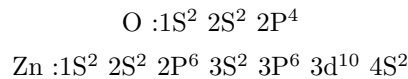


Figure I.8 — Représentation structurale de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc Blende et (c) hexagonal würtzite [13].

I.5.3 Propriétés électriques de ZnO

L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur à gap direct. Les structures de bandes de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbitale 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



Les valeurs de la bande interdite du ZnO données par la littérature se situent entre 3.1 eV et 3.3 eV, pour une température $T=300\text{K}$ [14]. La figure I.9 montre le diagramme de bande du composé ZnO de type würtzite .

La conductivité observée du ZnO est généralement de l'ordre de 1 à 0,1 $(\Omega.cm)^{-1}$. Ceci est dû à :

- a** : soit à un excès de la composante métallique (sous la forme d'atomes de zinc en positions interstitielles ou sous la forme de lacunes d'atomes d'oxygène)
- b** : soit à des impuretés résiduelles non identifiées.

Pour présenter l'importance de ZnO par rapport aux autres matériaux, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc comparées à d'autres oxydes transparents conducteurs (TCO)(voir tableau I.1.

I.5.3.3 Effet des impuretés

l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi conducteur de type N, l'introduction des atomes de zinc en excès en position interstitielle peut modifier sa résistivité électrique. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créées se comportent comme des donneurs d'électrons, et ils conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [15].

L'incorporation d'oxydes additifs crée des défauts atomiques dans les grains et les joints de grains [17]. Les défauts donneurs (les lacunes d'oxygène V_O^0 et V_O^{00} et principalement les cations de zinc en positions interstitielles Zn_i^0 et Zn_i^{00}) se concentrent dans les zones de déplétion des grains et les accepteurs (les lacunes de zinc V_{Zn}' et V_{Zn}'') à la surface du joint de grains [16]. Si on considère uniquement les défauts les plus fréquents, c'est-à-dire les lacunes ou les atomes interstitiels de zinc et/ou d'oxygène, on peut déjà obtenir des niveaux d'énergie très différents comme le montre la figure I.10

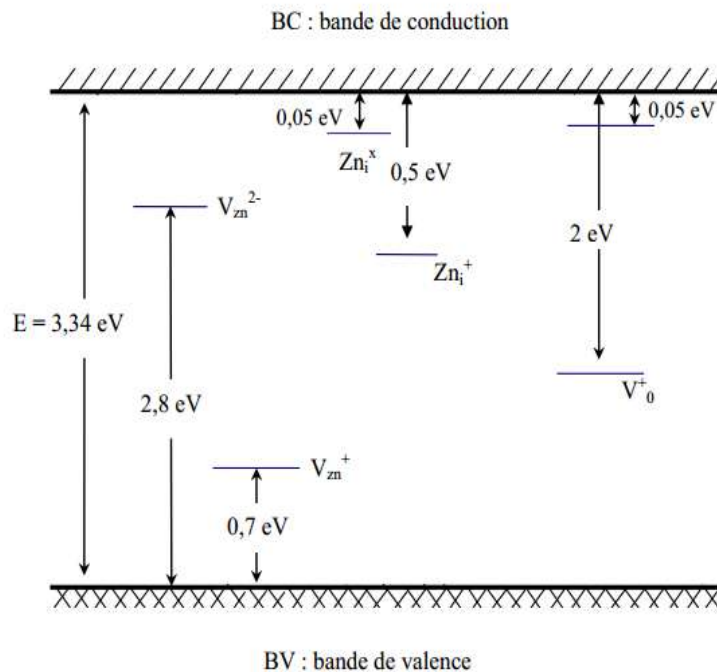


Figure I.10 — Bande interdite de ZnO avec les différents niveaux de défauts.[17]

D'où :

V_O^0 et V_O^{00} : Lacune d'oxygène simplement et doublement chargée.

V_{Zn}' et V_{Zn}'' : Lacunes de zinc simplement et doublement chargées.

Zn_i^0 et Zn_i^{00} : Zinc interstitiel simplement et doublement chargé.

I.5.4 Propriétés optiques de ZnO

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Dans ce paragraphe, nous allons donner quelques

valeurs typiques sur l'absorption du ZnO et sur son indice de réfraction qui sont aujourd'hui des propriétés bien connues du ZnO.

Absorption : Le ZnO, lorsqu'il est de qualité cristalline suffisante, laisse passer jusqu'à 80% de la lumière visible, c'est pourquoi il est aujourd'hui utilisé comme oxyde transparent conducteur.

Jellison et al. ont pu montrer que les deux parties du coefficient sont faibles pour des énergie inférieures à 3 eV ($< 10^3 \text{ cm}^{-1}$) et augmentent rapidement pour atteindre un maximum d'environ $2 * 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à 3.3 eV pour la partie réelle et 3.34 eV pour la partie imaginaire, se stabilisant pour des énergies supérieures [18].

Indice de réfraction : L'indice de réfraction (n) est un paramètre important des semi-conducteurs. La structure wurzite du ZnO, de par son asymétrie, implique une anisotropie de son indice de réfraction selon la polarisation de la lumière par rapport à l'axe c du matériau [19].

Comme cela est présenté dans le tableau I.2 le gap de ZnO pur est d'environ 3,37 eV. Cette valeur correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). On peut remarquer aussi que l'énergie d'excitation de ZnO est supérieure à celle des matériaux semiconducteurs classiques, ces deux paramétrés sont des paramètres essentiels dans les applications de type émission de lumière [20].

Tableau I.2 — Comparaison de ZnO avec quelques semi-conducteurs utilisés dans l'industrie de la microélectronique.

| Composé | Si | AsGa | ZnO | GaN |
|-------------------------------|------|------|------|------|
| Energie du Band-Gap (ev) | 1,12 | 1,41 | 3,37 | 3,50 |
| Energie de l'excitation (mev) | 15 | 4,2 | 60 | 25 |

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc très peu dopé émet des photons : c'est l'effet luminescent. Suivant les conditions d'élaboration, on peut avoir différentes bandes de photoluminescence, ultraviolet, visible, etc.

I.5.5 Propriétés électromécaniques du ZnO

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques. Il présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75) [21]. La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline, car les atomes d'oxygènes et de zinc forment des tétraèdres non centro-symétriques, ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). L'interaction de ce dipôle électrique avec un champ électrique extérieur peut aussi déformer le cristal (effet piézoélectrique inverse). Ce qui en fait un matériau intéressant techniquement, pour la réalisation des résonateurs d'onde acoustique et les modulateurs acousto-optique.

I.5.6 Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc est considéré comme un excellent catalyseur de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfuration. Elle est due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels). L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). L'oxyde de zinc est pratiquement insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans la plupart des acides, comme l'acide chlorhydrique, donc c'est un oxyde amphotère[22].

Les propriétés chimiques de l'oxyde de zinc sont présentées dans le tableau I.3 :

Tableau I.3 — Les propriétés chimiques de l'oxyde de zinc.

| | |
|----------------------------|---|
| Symbole chimique | ZnO |
| CAS No | 1314-13-2 |
| Groupe | Zinc 12 Oxygène 16 |
| Configuration électronique | Zinc : $3d^{10} 4s^2$, Oxygène : $2s^2 2p^4$ |

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavité acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [23].

I.6 Applications du matériau ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de large gap par conséquent, transparent, non toxique et très abondant ; il possède une grande stabilité thermique, mécanique, chimique. Grâce à ses propriétés semi conductrices, piézo électriques et optiques, il joue un rôle très important dans une large gamme d'applications, allant du pneus à la céramique, de produits pharmaceutiques à l'agriculture, de l'électronique, l'optoélectronique aux produits chimiques. Nous nous intéressons dans ce travail au domaine électronique.

I.6.1 Cellules Photovoltaïques

Lorsqu'un matériau est exposé à la lumière du soleil, les photons constituant la lumière attaquent les atomes exposés au rayonnement. Les électrons des couches électroniques supérieures, appelés aussi électrons de valence ont tendance à être arrachés. Dans les cellules PV, une partie des électrons ne revient pas à son état initial et les électrons (arrachés) créent une tension électrique continue et faible.

La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure I.11 ,de manière générale, les cellules photovoltaïques peuvent être vues comme un empilement de matériaux figure : Le dessous de la cellule est recouvert par une couche de conductrice alors que le dessus est recouvert par une grille métallique pour

ne pas bloquer les photons. De plus le silicium est très réflécheur, le but étant de capter un maximum de soleil on place donc un revêtement anti réflexion sur le dessus de la cellule. Enfin une couche de verre est placée sur le dessus de la cellule pour protéger la cellule qui est très fragile. L'épaisseur totale de la cellule est de l'ordre du millimètre.

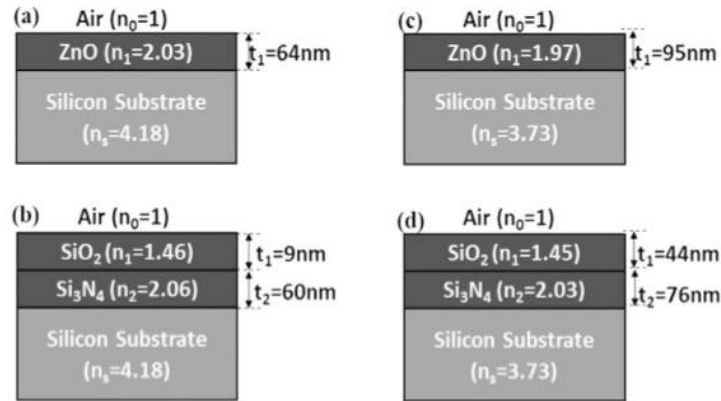


Figure I.11 — Structures de la cellule solaire avec ZnO SLARC (a,c) et SiO₂/ Si₃N₄ DLARC (b,d) [24].

Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchrice ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule. Les cellules solaires à base de matériaux organiques peuvent, avec les développements des technologies d'élaboration microélectronique et de la chimie organique, constituer des dispositifs prometteurs dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Le choix et l'utilisation de nouvelles structures électroniques et l'utilisation de matériaux TCO tel que SnO₂, le TiO₂ et le ZnO, le dépôt des couches antireflets et des couches interfaciales de protection constituent un moyen de contribuer à l'amélioration du rendement de conversion[25].

I.6.2 Diodes électroluminescentes

Une diode électroluminescente (DEL) est un composant constitué de semi-conducteurs qui émet de la lumière lorsqu'il est traversé par un courant électrique. La structure de base de la DEL est une jonction PN. Le GaN et le ZnO cristallisent le plus couramment sous la forme wurtzite qui est thermodynamiquement stable, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN.

Vu sa grande énergie de liaison de l'exciton (60meV contre 21meV pour le GaN), le ZnO présente une bonne capacité d'émission lumineuse à température ambiante. Mais de l'autre côté le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type P, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. L'obtention d'un semi-conducteur ZnO type P peut être soit :

1. la réaction des lacunes de zinc.
2. la substitution des atomes du groupe I (Li, Na et K) dans les sites de zinc.

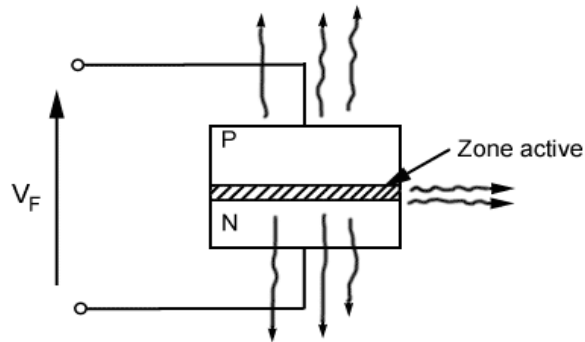


Figure I.12 — La structure de base de la DEL.

3. la substitution des atomes du groupe V (N, P et As) dans les sites d'oxygène.

Par conséquent de nombreux chercheurs ont rapporté les LED à hétérojonction ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN. En 2006, Jiming Bao et al. ont construit une diode électroluminescente à base de nano-fils de ZnO[26]. Quelques années plus tard, une diode électroluminescente ZnO (LED) a été mise au point utilisant du ZnO type P déposé sur un substrat monocristallin de GaAs[27].

La figure I.13 présente une telle hétéro-structure élaborée par Min-Yung Ke et al [28] qui ont étudié l'impact du recuit de la structure sur les performances optiques de cette diode. Ils ont montré qu'aucune émission de lumière n'a pu être observée sans traitement. Par contre lorsque la structure est recuite sous azote, des émissions de lumière bleue et violette apparaissent. À l'opposé lorsque la structure est recuite à l'air, on observe une émission de lumière jaune.

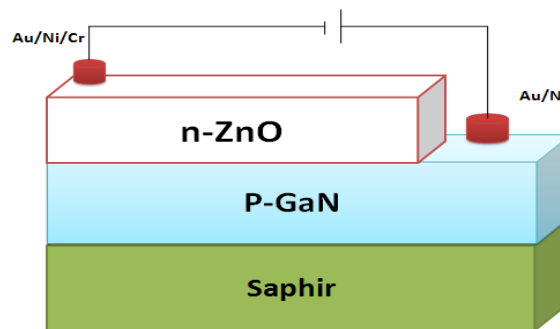


Figure I.13 — Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO.

I.6.3 Détecteur de gaz à base de ZnO

Un capteur de gaz est défini comme étant un composant dont au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. Le principe de fonctionnement des capteurs à base d'oxyde métallique est basé sur sa conductivité, car l'adsorption d'un gaz à la surface de ces oxydes provoque des variations de propriétés électriques. Pour les oxydes métalliques de type N, le

tableau I.4 présente les principaux oxydes métalliques utilisés dans les capteurs de gaz [29] [30] .

Tableau I.4 — Principaux oxydes métalliques étudiés dans le domaine de la détection de gaz.

| Oxydes étudiés | Gaz détectés |
|-------------------------|---|
| SnO_2 | Ethanol, monoxyde de carbone, dioxyde d'azote |
| TiO_2 | Monoxyde de carbone, dioxyde d'azote, dioxygène |
| In_2O_3 | Dioxyde d'azote |
| WO_3 | Dioxyde d'azote, ammoniac |
| ZnO | Ethanol, méthanol, acétone, ammoniac. |

La conductivité augmente en présence d'un gaz réducteur alors qu'elle diminue en présence d'un gaz oxydant à cause d'un ensemble de réactions physico-chimiques entre la couche sensible du capteur et les molécules de gaz adsorbées à sa surface (figure I.14). En 1953 Brattain et Bardeen ont, les premiers, publié sur la sensibilité au gaz du Germanium. Suite à ces travaux [31], en 1962 Seiyama a montré que des couches minces de ZnO, chauffées à 300°C dans l'air, ont une conductivité qui change en présence de gaz réactifs [32]. Dans la même période, Taguchi a mis en évidence des propriétés similaires pour SnO_2 avec l'avantage d'une plus grande sensibilité [33].

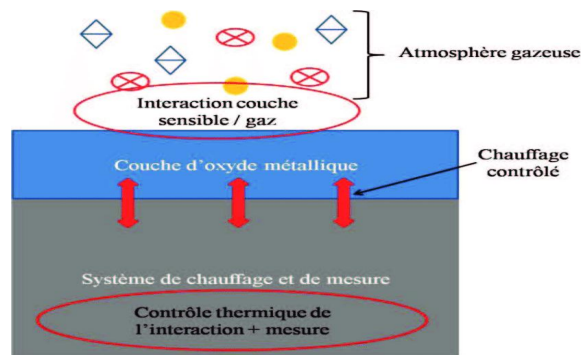


Figure I.14 — Constitution du capteur de gaz MOX

I.6.4 Applications en spintronique

L'électronique utilise les propriétés des électrons, ce dernier est caractérisé aussi par un spin. La spintronique se propose d'utiliser le spin de l'électron en plus de sa charge pour guider les électrons et créer des courants. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe [34]. Pour avoir des matériaux fortement polarisés en spin à température ambiante, on doit faire le dopage des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques, on obtient à la fin des oxydes magnétiques dilués (DMS). Parmi ceux utilisés, on trouve le TiO_2 , ou le ZnO dopé Co.

La spintronique possède des applications importantes dans tous les domaines tels que :

l'informatique : La lecture des disques durs par la GMR et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs, la magnétorésistance tunnel TMR [35] ;

la magnétorésistance géante ou GMR (Giant MagnetoResistance) a été observé pour la première dans les systèmes à base de multicouches, métal ferromagnétique/métal non magnétique. Pour bien comprendre les mécanismes de la GMR pour un système métal ferromagnétique/ couche non magnétique/ métal ferromagnétique, considérons le schéma de la Figure I.15

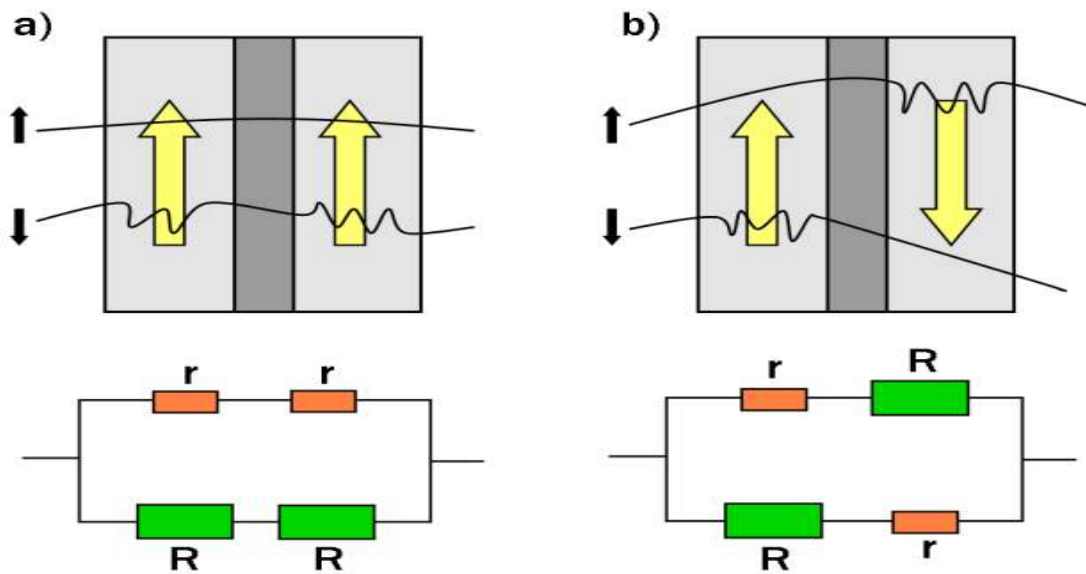


Figure I.15 — Schéma représentant les mécanismes de la GMR pour un système métal ferromagnétique/ couche non magnétique/ métal ferromagnétique

On a deux cas :

1. Si le spin des électrons qui traversent ce système et l'aimantation du matériau ont le même sens, alors la résistance est faible.
2. Si le spin des électrons et l'aimantation du matériau ont une orientation antiparallèle, la résistance est plus importante.

L'électronique : Le Transistor de spin à effet de Champ pour éviter le problème de dopage de type P de ZnO ;

La supraconductivité : Les trains à sustentation magnétique ;

La médecine : La détection des cellules cancéreuses dans le corps humain ;

I.6.5 Biocapteur(biodétecteur)

Le concept de biocapteur a débuté dans les années 1950 grâce à l'élaboration par L. Clark de la première électrode capable de mesurer la concentration en oxygène dissout dans le sang[36]. Depuis cette date, les

chercheurs ont contribué au développement de ces biodétecteurs, ce qui a permis le développement de dispositifs implantables chez des animaux de laboratoire et même chez des patients.

Un biocapteur, parfois un biodétecteur, est un dispositif intégré constitué d'un élément de reconnaissance d'origine biologique (enzymes, cellules, anticorps, etc.) en contact direct avec un élément de transduction[37]. Le principe de fonctionnement est simple : il associe un composé biologique, le biorécepteur, à un système physique, le transducteur, qui convertit en signal électrique la modification biochimique survenue au niveau du biorécepteur. Le choix du transducteur et du biorécepteur dépend de

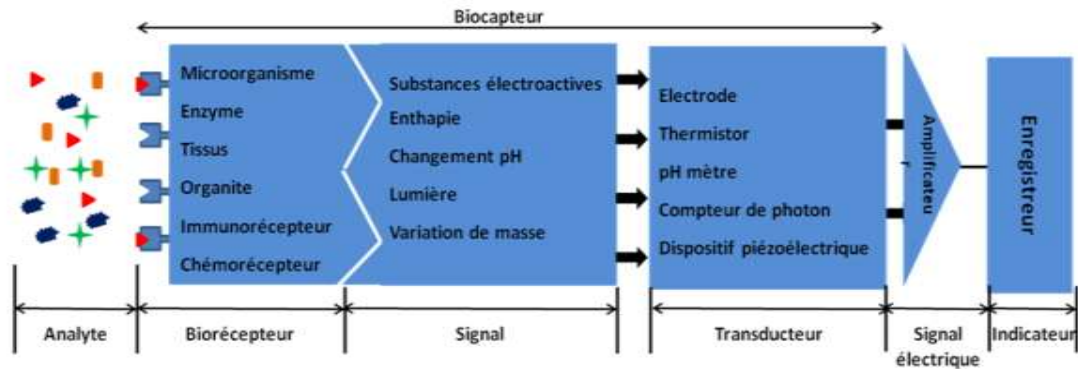


Figure I.16 — Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un biocapteur

plusieurs facteurs présentés dans le tableau I.5[38].

Tableau I.5 — Le choix du transducteur et du biorécepteur.

| Le transducteur | Le biorécepteur |
|-----------------------------------|------------------------------|
| type de réaction et de substances | la spécificité de sa réponse |
| hline l'utilisation du biocapteur | sa durée de vie |
| Possibilité d'interférences | sa stabilité opérationnelle |

I.6.5.1 Classification des biocapteurs

Les biocapteurs peuvent être classés suivant :

Le type de biorécepteur : biocapteurs enzymatiques, immunologiques, à cellules entières ;

Le type de transducteur : biocapteurs électrochimiques, potentiométriques, ampérométriques, conductimétriques, à fibre optique, piézoélectriques ;

Le type de réaction suivie : biocapteurs à affinité, à catalyse, à hybridation, à empreinte moléculaire ;

Le biorécepteur est l'élément du biocapteur qui doit assurer la reconnaissance moléculaire, alors, il doit présenter une bonne affinité, une bonne spécificité[39].

Le transducteur est l'élément physique qui sert à exploiter la modification biochimique issue de l'interaction entre l'analyte et le biorécepteur pour le transformer en un signal mesurable, L'information

donnée par le transducteur doit, tout comme le biorécepteur, être spécifique et ne doit correspondre qu'à la reconnaissance biologique[40].

I.6.6 Varistance à base de matériaux céramiques

Une varistance est un élément passif qui protège les circuits électroniques et électrotechniques contre les surtensions. La varistance, ou varistor en anglais, désignée aussi sous par l'abréviation anglaise VDR (voltage dependent resistor) sont des dispositifs semi-conducteurs en céramique polycristallins, possédant une microstructure et une composition particulière, Sa principale caractéristique est la non-linéarité élevée [41]. On rencontre dans la littérature, plusieurs types des varistances. Les premières varistances utilisées étaient à base de carbure de silicium (SiC), mais les varistances les plus connues et les plus répandues sont constituées d'oxyde de zinc (ZnO). Ce type a été développées par Matsuoka et son groupe de recherche à Matsushita Electric (Japon) en 1968 . La varistance est montée en parallèle dans les circuits à protéger,

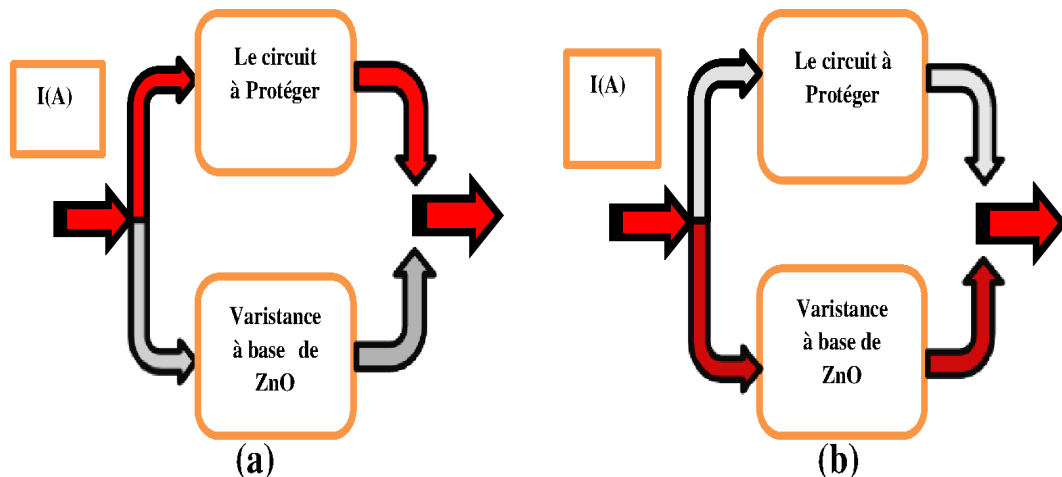


Figure I.17 — Schéma de fonctionnement d'une varistance ZnO a)Condition normale b) condition de surtension

Elle est caractérisée par une résistance non linéaire qui chute considérablement quand la tension augmente. en régime de surtension la résistance chute subitement pour dévier le courant, et donc la surtension, vers la terre. 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 électrique figure I.17 . On peut aussi définir, l'effet varistance par la chute de la résistance . Le composant est donc caractérisé par une courbe $I(V)$ non linéaire. À basse tension, le matériau se comporte comme une thermistance. Les principaux capteurs de température utilisés en électronique sont basés sur la loi de variation d'une résistance.

Une thermistance (ou thermistor, version anglaise dérivée de resistor) est un composant passif qui a pour caractéristique de voir sa résistance (la résistance d'oxydes métalliques) varier en fonction de la température à laquelle elle est exposée. Il existe deux types de thermistance figure I.18 :

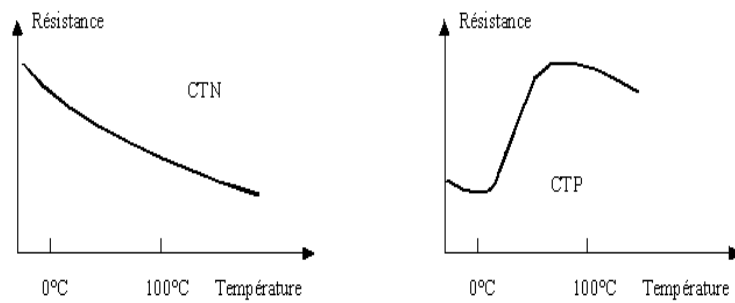


Figure I.18 — les CTN et les CTP.

- Les CTN (Coefficient de Température Négatif, en anglais NTC, Negative Temperature Coefficient) sont des thermistances dont la résistance diminue de façon uniforme avec la température [42].
- Les CTP (Coefficient de Température Positif, en anglais PTC, Positive Temperature Coefficient) sont des thermistances dont la résistance augmente fortement avec la température [43].

I.6.6.1 Microstructure

La microstructure des varistances à base d'oxyde de zinc peut être assimilée à un modèle simple dans lequel chaque grain de ZnO (semi-conducteur de type N) de conductivité très élevée et de taille presque homogène est entouré par une couche inter granulaire (d'un diamètre moyen d'environ $10\mu m$) fortement isolant (figure I.19). Ces interfaces déterminent les propriétés non linéaires des céramiques [44].

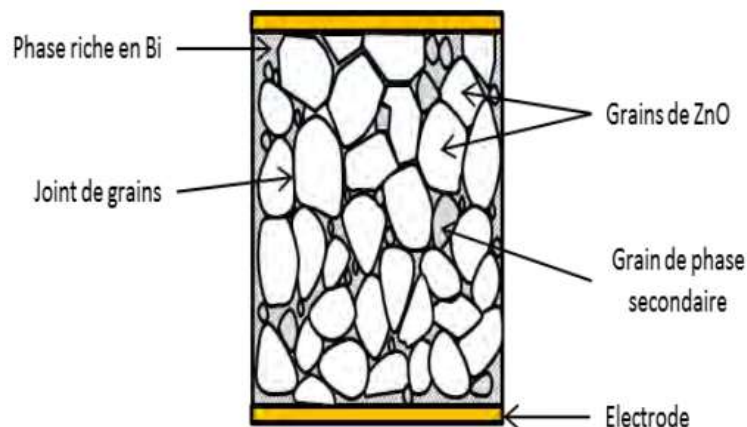


Figure I.19 — Représentation approximative de la microstructure réelle d'une varistance [45].

I.6.6.2 Application des varistances

Les caractéristiques non linéaires des varistances les rendent idéales pour une utilisation en tant que dispositifs de protection contre les surtensions.

Les varistances sont utilisées dans toutes applications nécessitant la limitation d'une surtension, par absorption de l'énergie correspondante, par exemple :

- Protection des contacts (contacteurs, relais) par diminution de l'énergie destructrice des étincelles de coupure
- Protection des ensembles statiques qui alimentent les excitations de machines tournantes,
- Démagnétisation rapide des alternateurs hydrauliques et thermiques de grande puissance,
- Limitation des surtensions produites lors de la coupure de circuits fortement inductifs (électro-aimants, excitation de machines, bobines...),
- Protection de tout matériel électronique contre les surtensions (les parafoudres).

Les Parafoudres à ZnO : Un coup de foudre est une décharge électrique caractérisée par des courants de hautes fréquences, de fortes amplitudes et de courtes durées. Le tonnerre n'est autre que l'onde de choc sonore qui accompagne cette décharge.

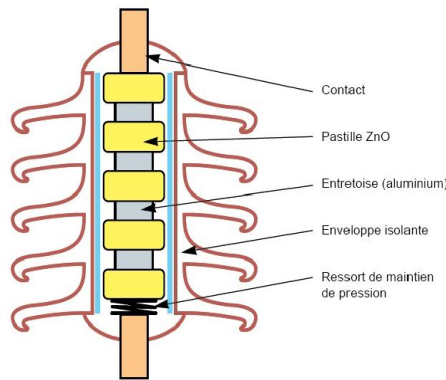


Figure I.20 — Coupe d'un parafoudre

Les parafoudres sont constitués d'un empilement en série ou en parallèle des varistances ZnO, ces composants ont été conçus dans le but d'assurer une meilleure protection des installations électrique et électronique et une bonne continuité de service figure I.20.

les parafoudres à oxyde de zinc (ZnO) réagissent comme des résistances fortement non-linéaires. dans des conditions normales de service, la résistance de plusieurs Mégohms et le courant qui reste faible (de l'ordre du mA) limite la puissance dissipée. dans des conditions de surtension, la résistance chute de manière importante (jusqu'à environ 5 ou 10 ohms), limitant ainsi la tension aux bornes du parafoudre et donc de l'équipement pendant la durée d'écoulement du courant de foudre vers la terre [6][46].

Caractéristiques du courant foudre : Le coup de foudre est équivalent à un générateur de courant.

Un coup de foudre est en général constitué de plusieurs décharges partielles s'écoulant par le même canal ionisé. Lorsque la décharge principale est terminée, après une durée d'environ 100 ms il apparaît une ou plusieurs décharges secondaires figure I.21.

Effets de la foudre : Les effets de la foudre, de par leur origine, peuvent être identifiés suivant deux catégories :

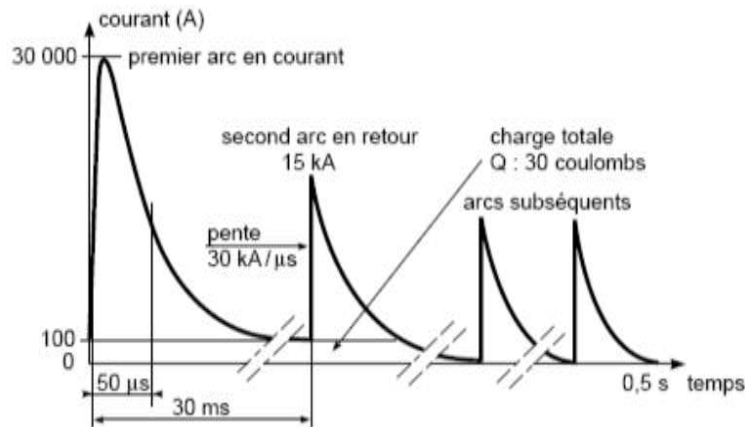


Figure I.21 — Forme du courant de la foudre[45]

1. les effets directs liés à la circulation du courant de foudre ;
2. les effets indirects se traduisant par des surtensions dans les éléments conducteurs

I.6.7 Photocatalyseurs

La catalyse est un domaine important en chimie, puisque 90 % des processus chimiques impliquent un procédé catalytique dans au moins une de leurs étapes.

Le développement de matériaux photocatalytiques efficaces permettrait d'utiliser de manière plus rationnelle l'énergie solaire et d'apporter ainsi des solutions à de nombreux problèmes environnementaux [47].

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Son principe consiste à provoquer, sous l'action d'un rayonnement lumineux (solaire ou artificiel), en présence d'oxygène et d'humidité, la dégradation des matières, principalement organiques, solides, liquides ou gazeuses [48]. Son principe inclut trois étapes :

Production de paires électron/lacune positive : Lorsque le semi-conducteur est irradié avec une source lumineuse adéquate, dont l'énergie est supérieure ou égale au gap, des électrons se libèrent en passant de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi de former des paires électron/trou.

Séparation des électrons et des lacunes : La durée de vie de ces paires électron/trou est suffisante pour former un système d'oxydo-réduction et permettre la capture des e⁻ par des accepteurs et le remplissage des trous par des donneurs.

Réactions d'oxydation et de réduction : les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons.

Plusieurs semi conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse comme : TiO₂, SnO₂ et ZnO.

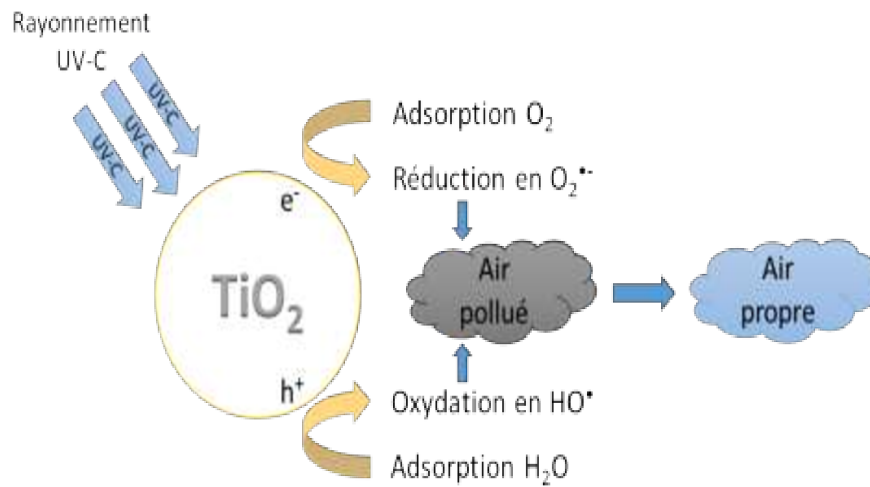


Figure I.22 — Principe de La photocatalyse.

I.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté tout d'abord quelques généralités concernant les matériaux céramiques. Ces généralités incluent les différentes caractéristiques de ces matériaux, ainsi que leurs applications, surtout dans le domaine électrique et électronique. Ensuite, nous avons pris l'oxyde de zinc comme cas particulier et nous avons terminé par une présentation bien détaillé sur les propriétés de cet oxyde et bien sûr quelques applications de ce matériau. Dans le chapitre qui suit, nous allons procéder à une étude détaillée sur les capteurs à base de matériau céramique.

CHAPITRE II

ETUDE DES CAPTEURS-CAS DES VARISTANCES

II.1 Introduction

Les circuits électroniques permettent d’amplifier de faibles tensions ou de faibles courants et de les rendre capables d’actionner des dispositifs de puissance, de signalisation ou détection de défauts. Il est possible de produire des courants à partir de phénomènes mécaniques (pression, déplacement), de phénomènes sonores, de phénomènes lumineux, de phénomènes chimiques, de phénomènes calorifiques,.... etc. C’est le rôle des transducteurs ou ” Capteurs ” convertissent, en variation de courant électrique, les variations des divers phénomènes.

Les détecteurs de proximité, les microphones, les cellules lectrices de disques, les thermocouples, les dispositifs photo-électriques les résistances non linéaires telle que les thermistances (CNT et CNP) et les varistances (VDR) que nous venons de détailler, sont des capteurs.

II.2 Généralité sur les capteurs

Un capteur est un organe de prélèvement d’informations qui élabore à partir d’une grandeur physique (déplacement, température, pression, etc) désignée comme le mesurande une autre grandeur physique de nature différente (Information sortante : très souvent électrique). Cette grandeur, représentative de la grandeur prélevée, est utilisable à des fins de mesure ou de commande figure II.1.

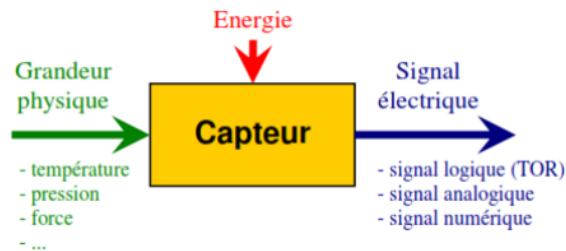


Figure II.1 — Schéma de principe d’un capteur

Le capteur est le composant qui, soumis à l’action d’un mesurande non électrique (m) présente une caractéristique de nature électrique (charge, tension, courant ou impédance) désignée par (s) et qui est fonction de le mesurande [49] :

$$s = F(m) \tag{II.1}$$

ou :

s : La réponse du capteur ;

m : La grandeur d’entrée (excitation),

La mesure de (s) doit permettre de connaître la valeur de (m) (voir figure II.2).

II.3 Classification des capteurs

D’une façon générale, les capteurs peuvent être classés selon deux critères :

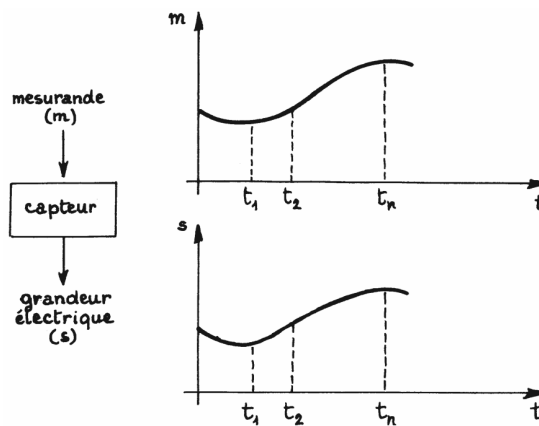


Figure II.2 — Exemple d'évolution d'un mesurande (m) et de la réponse (s) correspondante du capteur.

1. **La consommation énergétique** : Les capteurs actifs et les capteurs passifs.
2. **Caractère de l'information délivrée** : Capteurs logiques appelés aussi capteurs tout ou rien (TOR), capteurs analogiques ou numériques.

II.4 Classification selon la consommation énergétique

II.4.1 Les capteurs actifs

Un capteur actif est un convertisseur de la forme d'énergie à la grandeur physique à prélever, énergie thermique, mécanique ou de rayonnement en énergie électrique. Les plus importants parmi ces effets sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 — Capteurs actifs : principes physiques de base.

| Mesurande | Effet utilisé | Grandeur de sortie |
|-------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| Température | Thermoélectricité | Tension |
| Flux de rayonnement optique | Effet photovoltaïque | Tension |
| Force, Pression, Accélération | Piézoélectricité | Charge |
| Vitesse | Induction électromagnétique | Tension |
| Position (aimant) | Effet Hall | Tension |

Les effets physiques les plus rencontrés en instrumentation sont :

Effet thermoélectrique : Les effets thermoélectriques ont été mis en évidence au cours du XIXème siècle, les plus connus étant l'effet Seebeck. Considérons un circuit composé de deux semi-conducteurs l'un de type P et l'autre de type N, les deux jonctions sont portées à des températures

différentes figure II.3[50]. On constate alors une différence de potentiel $\Delta V > 0$. Celle-ci est fonction de la différence de température $\Delta T = T_2 - T_1$.

Le coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique est alors défini par :

$$\Delta S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{II.2})$$

L'application principale de cet effet est la mesure de température.

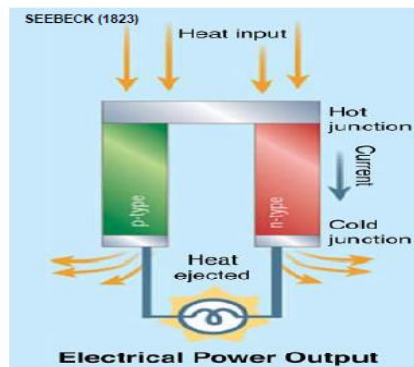


Figure II.3 — Couple thermoélectrique (effet Seebeck).

Effet piézoélectrique : Les travaux des frères Pierre et Jacques Curie en 1880 sont considérés comme étant la découverte de l'effet piézoélectrique . Comme l'illustre la figureII.4, les matériaux dits piézoélectriques ont la propriété de convertir l'énergie mécanique en énergie électrique et vice versa[51]. La piézoélectricité est un phénomène propre à certains types de cristaux (le quartz est le plus connu), Une maille de cristal de quartz est composée d'atomes de silicium portant une charge électrique positive et d'atomes d'oxygène portant une charge électrique négative . Si maintenant on applique une force de compression, le barycentre des charges positives et celui des charges négatives vont s'écarter. Lorsque ces barycentres sont distincts, il y a polarisation (électrique) du cristal, c'est l'effet direct[52].

Si au contraire on apporte des charges électriques, sous l'effet de forces électrostatiques, la maille va se déformer : c'est l'effet inverse.

Application :La première application industrielle et la plus présente de nos jours de la Piézoélectricité c'est la réalisation de capteurs, appelés également transducteurs piézoélectriques.Ils sont utilisés pour une grande variété d'applications : Accéléromètres, capteurs de vibration, générateurs de son audible, générateurs d'ultrasons, horloges.

Effet d'induction électromagnétique : L'induction électromagnétique est à l'origine du fonctionnement des générateurs, des transformateurs et à la base de la production d'ondes électromagnétiques telles que, par exemple, la lumière et les ondes radio.

Lorsqu'un conducteur se déplace dans un champ d'induction fixe, il est le siège d'une f.é.m. proportionnelle à sa vitesse de déplacement.

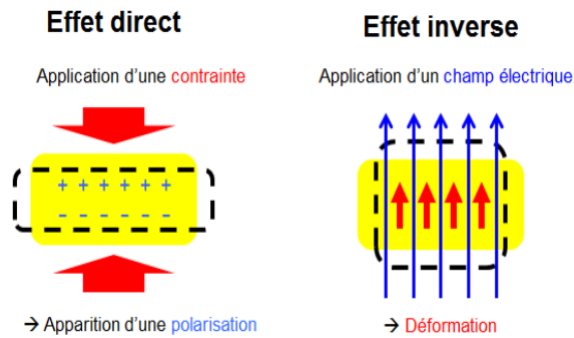


Figure II.4 — L'effet piézoélectrique direct et inverse [51].

De même, lorsqu'un circuit fermé est soumis à un flux d'induction variable du fait de son déplacement, la f.é.m. dont il est le siège est égale (et de signe contraire) à la vitesse de variation du flux d'induction.

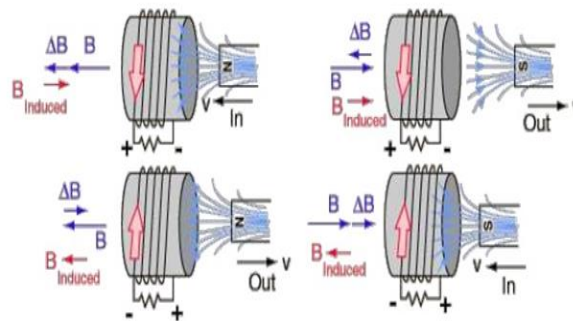


Figure II.5 — Principe de l'induction électromagnétique.

Effets photoélectriques : En 1886, le physicien allemand Heinrich Rudolf Hertz a montré expérimentalement qu'un matériau métallique exposé à la lumière pouvait générer des électrons libres. Cette découverte fut baptisée au nom de l'effet photoélectrique.

Pour générer des électrons de la structure, il faut fournir de l'énergie aux électrons. Dans ce phénomène, l'énergie acquise par les électrons provient du champ électromagnétique de la lumière. Après absorption de la lumière, l'électron se déplace plus rapidement et sera libre si son énergie est suffisante. De nos jours, l'effet photoélectrique est utilisé dans plusieurs composants électroniques tels que : Capteur photosensible, Cellule photovoltaïque, etc[53].

Effet Hall : En 1879, Edwin Hall découvre l'effet Hall : si l'on introduit un élément conducteur de courant dans un champ électromagnétique, il apparaît alors une force électromotrice proportionnelle au champ magnétique appliqué et au courant qui traverse le conducteur. C'est l'effet Hall (voir figureII.7 [54]).

Application : Jacques Vermot Gaud a étudié la possibilité d'utilisation de l'effet Hall dans les

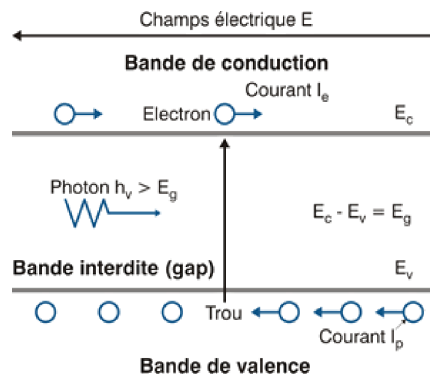


Figure II.6 — Effet photoélectrique .

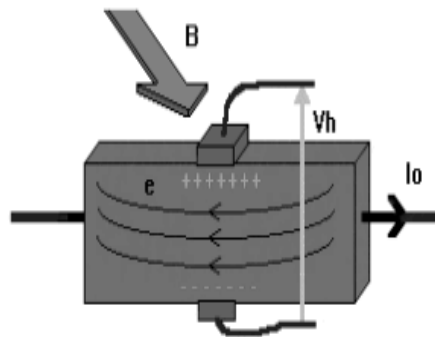


Figure II.7 — Principe de l'effet Hall.

machines à calculer numériques et dans les automatismes à séquences où le fonctionnement repose essentiellement sur la manipulation d'impulsions[55].

II.4.2 Les capteurs passifs

Il s'agit généralement d'impédances (résistance, inductance, capacité) dont l'un des paramètres déterminants est sensible à la grandeur mesurée. La variation d'impédance peut donc être due à l'action du mesurande :

- soit sur les caractéristiques géométriques ou dimensionnelles ;
- soit sur les propriétés électriques des matériaux ;
- soit plus rarement sur les deux simultanément.

Le tableau suivant est un aperçu des divers mesurandes susceptibles de modifier les propriétés électriques de matériaux.

Et comme ce type de capteur est passif, les variations de son impédance ne sont mesurables qu'en intégrant le capteur dans un circuit électrique alimenté qui est son conditionneur. Les types de conditionneurs le plus généralement utilisés sont : le montage potentiométrique, le pont d'impédances, les circuits oscillants.

Tableau II.2 — Type de matériau utilisé et caractéristiques électriques des capteurs passifs.

| Mesurande | Caractéristiques électriques sensibles | Types de matériaux utilisés |
|-----------------------------|--|--|
| Température | Résistivité | Métaux : platine, nickel, cuivre |
| Très basse température | Constante diélectrique | Verre |
| Flux de rayonnement optique | Résistivité | Semi-conducteur |
| Déformation | Perméabilité | Alliage ferromagnétique |
| Position (aimant) | Résistivité | Matériaux magnéto résistants : bismuth, antimoine d'indium |
| Humidité | Résistivité | Chlorure de lithium |

II.5 Classification selon l'information délivrée

II.5.1 Les capteurs analogiques

La grandeur de sortie est en relation directe avec la grandeur d'entrée. Dans ce cas le capteur doit être linéaire, sinon nous aurons un signal déformé. La sortie peut prendre une infinité de valeurs continues comme le montre la figure II.8. Le signal des capteurs analogiques peut être du type : sortie tension, sortie courant.

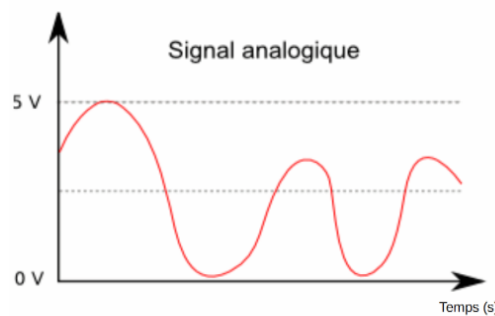


Figure II.8 — signal de sortie d'un capteur analogique

II.5.2 Les capteurs numériques

Ce type de capteur produit un nombre binaire N qui dépend directement de la grandeur physique à capter. Le signal des capteurs numériques peuvent être du type (voir figure II.9) :

- train d'impulsions, avec un nombre précis d'impulsions ou avec une fréquence précise ;
- code numérique binaire ;

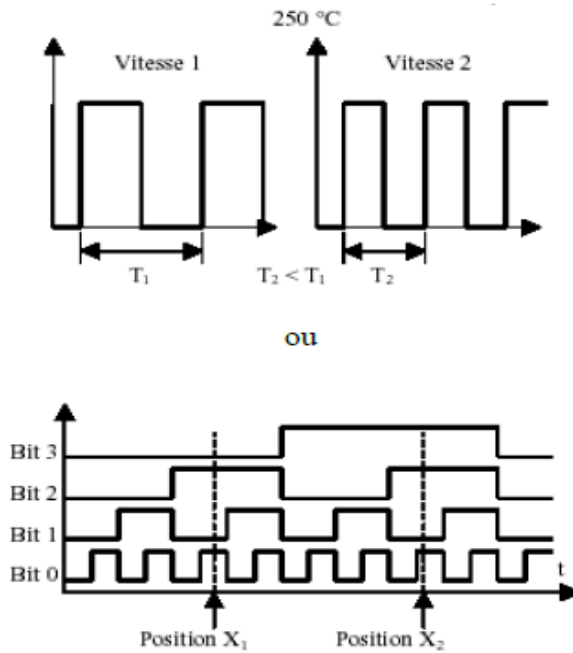


Figure II.9 — signal de sortie d'un capteur numérique

II.5.3 Les capteurs logiques

On l'appelle aussi détecteur ou capteur TOR (Tout Ou Rien). Le signal en sortie de ce capteur est de type logique : il ne prend que deux niveaux, ou deux états (vrai ou faux) qui s'affichent par rapport au franchissement de deux valeurs (voir figure II.10). Ce signal correspond à une information binaire, qui n'a que deux niveaux logiques : 0 ou 1.

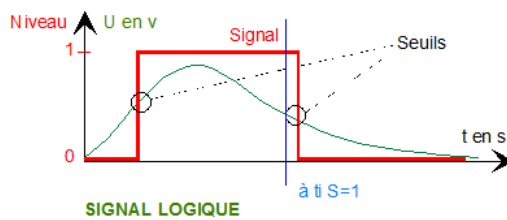


Figure II.10 — Signal de sortie d'un capteur logique (TOR)

II.6 Grandeurs d'influence

Le capteur peut être soumis à d'autres grandeurs physiques susceptibles d'influencer la grandeur électrique de sortie, qu'il n'est pas possible de distinguer de l'action du mesurande. Ces grandeurs physiques " parasites " auxquelles la réponse du capteur peut être sensible sont les grandeurs d'influence. Les principales grandeurs d'influence sont :

La température : qui modifie les caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles des composants du capteur ;

La pression et l'accélération : La pression, l'accélération et les vibrations susceptibles de créer dans certains éléments constitutifs du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse ;

L'humidité : L'humidité influence directement sur les propriétés électriques (constante diélectrique ou résistivité), donc une dégradation de l'isolation électrique entre composants du capteur ou entre le capteur et son environnement ;

Les champs magnétiques : Création de f.é.m d'induction pour les champs variables qui se superposent au signal utile, ou modifications électriques (résistivité) pour les champs statiques lorsque le capteur utilise un matériau magnétorésistant ;

La tension d'alimentation : Dans le cas où la grandeur électrique de sortie du capteur est dépende de la tension d'alimentation (amplitude et fréquence) comme pour le transformateur différentiel ;

Ces grandeurs d'influence ensemble peuvent modifier et dégrader les caractéristiques d'un capteur. Et pour minimiser ses effets, il est donc nécessaire :

- D'utiliser un isolement adéquat : supports antivibratoires, blindages magnétiques ;
- Compenser l'influence des grandeurs parasites par des montages adaptés ;

II.7 Caractéristiques d'un capteur

Il est important de connaître les caractéristiques d'un capteur afin de pouvoir déterminer les limites de fonctionnement de celui-ci. Certains paramètres sont communs à tous les capteurs. Ils caractérisent les contraintes de mise en oeuvre et permettent le choix d'un capteur. Les limites de fonctionnement d'un capteur conditionnent les limites de fonctionnement du système dont il fait partie :

L'étendue de la mesure : C'est la différence algébrique entre le plus petit signal détecté et le plus grand perceptible sans risque de destruction pour le capteur. A titre d'exemple, Pour un intervalle nominal des indications de -10 V à +10 V, l'étendue de mesure est de 20 V

Sensibilité : La sensibilité d'un capteur est une grandeur qui donne la valeur de la grandeur de sortie en fonction du mesurande. ce paramètre caractérise la capacité du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer. C'est le rapport entre la variation Δg du signal électrique de sortie pour une variation donnée Δm de la grandeur physique d'entrée : $S = \frac{\Delta g}{\Delta m}$

Résolution : Elle correspond à la plus petite variation de la grandeur que le capteur est susceptible de déceler. La résolution dépend de la caractéristique des instruments de mesure associés au capteur et aussi du rapport signal sur bruit du capteur.

La fidélité : Un capteur est dit fidèle si le signal qu'il délivre en sortie ne varie pas dans le temps pour une série de mesures concernant la même valeur de la grandeur physique d'entrée, si des valeurs aléatoires se présentent, le capteur perd en fidélité. La fidélité caractérise l'influence du vieillissement.

Le temps de réponse : Le temps de réponse sert à quantifier la rapidité du capteur c'est à dire à apprécier son aptitude à suivre les variations de la grandeur captée d'entrée de la chaîne de mesure. Si le temps de réponse était nul, le capteur serait capable de suivre instantanément les variations de la grandeur captée. Sinon, Il s'ensuit un régime transitoire qu'il convient de connaître.

Justesse : C'est l'aptitude d'un capteur à délivrer une réponse proche de la valeur vraie. Elle est liée à la valeur moyenne obtenue sur un grand nombre de mesures par rapport à la valeur réelle.

Précision : Elle définit l'écart en pourcent que l'on peut obtenir entre la valeur réelle et la valeur obtenue en sortie du capteur.

II.8 Dispositifs de protection utilisés contre les surtensions

L'appareillage électrique, peut présenter des anomalies de fonctionnement, voire une dégradation partielle ou totale à la suite de phénomènes perturbateurs, telle que les surtensions. Les protections de circuit peuvent être placées soit en série, soit en parallèle avec le circuit considéré. Pour que la protection soit idéale : L'élément de protection doit limiter sans délai la tension à un niveau inférieur à la tension maximale admissible par le circuit protégé.

Les protections en série : Cette catégorie regroupe trois composants

- Les fusibles ;
- Les filtres ;
- Les thermistances ;

Le niveau de protection n'étant pas assez efficace contre les perturbations, ils réagissent de manière lente et peu sensible, ces types de composants ne feront pas l'objet de notre travail.

Les protections en parallèle : Cette catégorie regroupe les composants suivants :

- Les éclateurs ;
- Les diodes Zener ;
- Les varistances ;

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux protections de type parallèles, utilisées dans les cas de courants transitoires rapides et de faible durée.

II.8.1 Les éclateurs

Un éclateur est dispositif simple constitué de deux électrodes séparées par un intervalle d'air, l'une reliée au conducteur ou à l'appareil à protéger et l'autre reliée à la terre figure II.11. Le principal avantage de l'éclateur est son faible prix. Il est aussi très robuste et très facilement réglable de sorte que ses caractéristiques peuvent être ajustées suivant sa fonction. Malheureusement, ils présentent de nombreux inconvénients, à cause de leur temps de réponse de l'ordre de la microseconde qui nécessite souvent de les associer à un composant à temps de réponse plus rapide (diode ou varistance) et de leur conductivité élevée après amorçage, ils subissent cependant un vieillissement très rapide [56].

de plus leur niveau d'amorçage est peu précis et dépend des conditions atmosphériques (température, humidité, pression...).

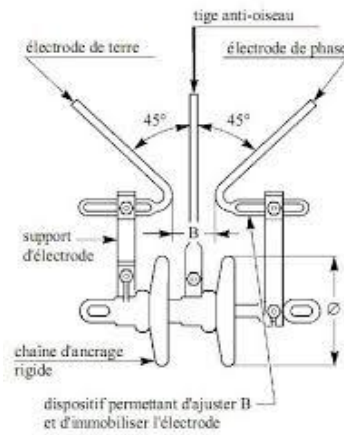


Figure II.11 — Eclateur anti-oiseaux [56].

II.8.2 Les diodes Zener

En 2017, Jadupati Nag et al. ont étudié le comportement d’une diode Zener à base des puits quantiques de graphène hautement fluorescent (N-GQD) dopé à l’azote. Ce composant présente un courant de polarisation directe variant de 100-200 mA et un courant de polarisation inverse plus petit, généralement inférieur à la moitié de cette valeur[57].

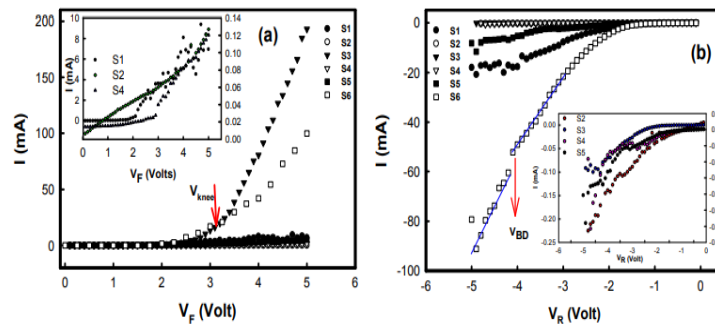


Figure II.12 — Caractéristiques I-V de la diode Zener (N-GQD) mesurées à la température ambiante (a) polarisation directe, (b) polarisation inverse[57].

II.8.3 Les varistances

La protection des circuits électriques et électroniques contre les surtensions permet d’augmenter leur durée de vie et d’améliorer la robustesse des systèmes qui en comportent. Il existe deux grandes catégories de dispositifs de protection : les protections montées en parallèle et les protections montées en série. Le choix de l’une par rapport à l’autre dépend du type de surtensions rencontrées (intensité, durée, vitesse de perturbation, etc.)

Les varistances appartiennent à la première catégorie, de même que les éclateurs à gaz et les diodes

Zener. La protection de cette catégorie est plus adaptée aux courants transitoires rapides. Tandis que la deuxième catégorie est utilisée pour prévenir les perturbations transitoires plus lentes.

Les varistances à base de carbure de silicium ont été largement développées dans les années cinquante pour la protection et l'adaptation de circuits téléphoniques. Ces composants présentent des coefficients de non linéarité α faible. C'est au cours des années soixante que des varistances constituées d'une céramique à base d'oxyde de zinc sont apparues sur le marché pour la protection des circuits électroniques[58]. Ces composants présentent des avantages essentiels figure II.13 :

- Un coefficient de non-linéarité important ;
- Leur capacité d'absorption de l'énergie est élevée ;
- Le temps de réponse des varistances ZnO est très court (quelques dizaines à quelque centaines de nanosecondes au maximum ;



Figure II.13 — varistance

II.8.3.1 Caractéristiques courant-tension des varistances à base de ZnO

L'effet varistance est habituellement décrit par la formule empirique [59]

$$I = KV^\alpha \quad (\text{II.3})$$

ou :

I : courant électrique ou densité de courant

V : Tension appliquée

K : constante qui dépend de la géométrie de la varistance

α : Coefficient de non linéarité

La caractéristique $I(V)$ d'une varistance présente trois régions comme le montre la figure II.14 :

Région I : La première région a un caractère ohmique, dans cette région la tension appliquée est inférieure à la tension de seuil, la résistivité est élevée, elle varie de 10^{10} à $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$. Le courant dans cette région varie en fonction de la température, de l'ordre ou inférieur à 10^{-4} A/cm^2 [60] et appelé courant de fuite.

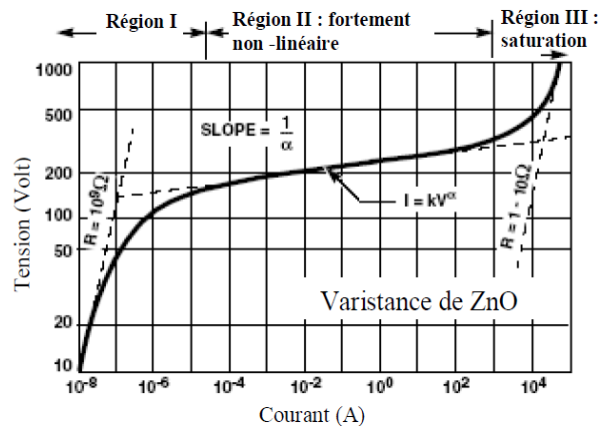


Figure II.14 — Caractéristique I(V) d’une varistance ZnO

Région II : C’est la région qui présente la propriété la plus importante des varistances. Lors d’une surtension, Le courant traversant la varistance augmente fortement pour une faible augmentation de tension, et le passage de la phase isolante à la phase conductrice se fait très rapidement 50ns [60]. L’effet varistance sera d’autant plus important que la valeur du coefficient de non linéarité sera élevée, celui ci traduisant directement la pente de la courbe dans cette zone. La tension aux bornes du circuit à protéger évolue peu et l’essentiel du courant est canalisé par la varistance. La varistance agit alors comme un écrêteur de surtension.

Pour avoir une caractéristique de source de tension quasi idéale, il faut que la pente qui présente la variation du courant en fonction de la tension des échantillons soit la plus abrupte possible.

Région III : La conduction dans cette zone (zone de saturation) est de nouveau ohmique et est contrôlée par la faible résistance de la phase principale d’oxyde de zinc (environ $10^{-2} \Omega.cm$)

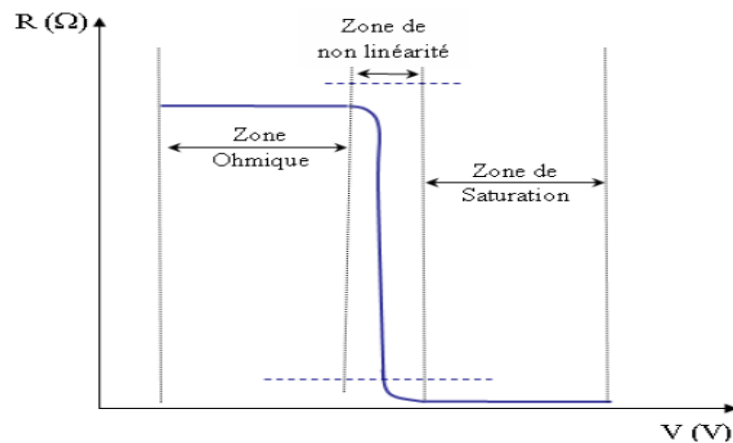


Figure II.15 — Variation de la résistivité d’une varistance ZnO en fonction de la tension

II.8.3.2 Définitions des paramètres électriques

Plusieurs paramètres sont utilisés pour décrire les caractéristiques électriques des varistances, La plupart des fabricants fournissent les principales grandeurs caractéristiques des varistances qui sont :

Le tension de seuil V_s (ou champ de seuil E_s) : Ce paramètre présente la valeur du champ électrique pour laquelle une densité de courant de 1 mA/cm^2 traverse la varistance [61]. Pratiquement, elle se situe après le premier coude de la caractéristique $I(V)$ dans la zone de fonctionnement de la varistance. La tension de seuil V_s est définie de la façon suivante :

$$V_s = E_s \times e \quad (\text{II.4})$$

Où :

- E_s : le champ de seuil ;
- e : l'épaisseur de la céramique traversée par le courant ;

La valeur de cette tension est généralement choisie de 20 à 30% au dessus de la tension nominale du circuit à protéger, donc la tension de seuil est le paramètre d'une varistance. Le champ de seuil est lié au nombre de joints de grains et à la tension de seuil d'un joint de grains V_{gb} , ce dernier est facilement calculé à partir de l'expression suivante :

$$V_s = N_j * V_{gb} \quad (\text{II.5})$$

Où N_j est le nombre de joints de grains entre les deux électrodes de la varistance. L'épaisseur des joints de grains est de quelques nm, alors que la taille moyenne des grains (D) est de quelques micromètres, et si d est l'épaisseur de la varistance, V_s peut être calculée par :

$$V_s = \frac{d}{D} V_{gb} \quad (\text{II.6})$$

Quelle que soit la composition chimique et procédé de fabrication des varistances, la valeur de V_{gb} se situe toujours autour de $3V$. Si nous cherchons des varistances miniaturisées tout en gardant la même tension de seuil, il nous faut jouer sur la technique d'élaboration pour diminuer la taille des grains afin d'augmenter le nombre de barrières de potentiel. Il s'agit de l'idée principale qui nous a guidé dans ce travail.

Coefficient de non linéarité α : Graphiquement , il correspond à la pente de la caractéristique courant-tension tracée en échelle logarithmique $\log J = f(\log E)$, représenté par la relation suivante :

$$J = k * E^\alpha$$

Dans la pratique, le coefficient de non-linéarité α est souvent déterminé entre deux valeurs de densité de courant : $J_1 = 1 \text{ mA/cm}^2$ and $J_2 = 10 \text{ mA/cm}^2$ [62]. alors :

$$\alpha = \frac{\log(\frac{J_2}{J_1})}{\log(\frac{E_2}{E_1})} = \frac{1}{\log(E_2 - E_1)} \quad (\text{II.7})$$

Plus la valeur de Coefficient de non linéarité α est élevée, plus la vitesse de transition entre la zone isolante et la zone non linéaire est marquée. Ce paramètre caractérise l'efficacité de la varistance, α doit être le plus élevé possible. Les valeurs courantes pour des varistances à base de ZnO sont dans la fourchette 40 à 100.

Le courant de fuite $I_f(J_f)$: Dans des conditions normales d'utilisation par exemple, pour une tension appliquée égale à la moitié de la tension de seuil, ce paramètre représente la perte d'énergie électrique. La densité de courant de fuite est mesurée pour une valeur de champ électrique égale à 80% de la tension de seuil. Il est également responsable de l'échauffement de la varistance par effet joule [63, 64]. Le courant de fuite doit donc être le plus faible possible pour éviter la dégradation des varistances.

Le coefficient de dégradation D : La détection de dégradation ou vieillissement prématuré s'effectue généralement sous une tension constante égale à 0,8 ou 0,9 fois la tension de seuil à une température de 85 °C. Si la valeur du courant de fuite dépasse le mA, la varistance est considérée comme dégradée. Le coefficient de dégradation d'une varistance est donné par la formule suivante :

$$D = \frac{\Delta V_s}{V_s} \quad (\text{II.8})$$

Où :

ΔV : la différence entre la tension seuil d'une varistance avant et après dégradation

II.8.3.3 Microstructure de la varistance ZnO

Toutes les propriétés électriques physiques et chimiques des varistances ZnO résultent de leur microstructure. Après frittage ces céramiques présentent une structure polycristalline, constituée de grains entourés par de minces couches intergranulaires figure II.16. La microstructure d'une varistance frittée est alors

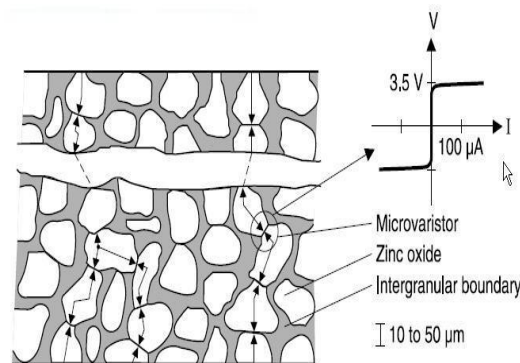


Figure II.16 — Microstructure des varistances ZnO

constituée de trois éléments[65] :

Grains de ZnO : généralement dopés par d'autres éléments métalliques, leur taille moyenne peut être de 20 μm .

Couches intergranulaires : des couches intergranulaires d'une phase très riche en oxyde de bismuth et d'épaisseur très variable (au plus quelques micromètres, mais parfois inférieure à la résolution des microscopes à balayage les plus performants, soit environ 1 nm).

Grains de spinelles : des petits grains de phases isolantes précipitées entre les grains d'oxyde de zinc, et de taille voisine de 5 μm .

II.8.3.4 Circuit électrique équivalent

Électriquement, la varistance peut être représentée par le circuit équivalent illustré à la Fig. 3. Ici, C_j et R_j en parallèle sont la capacité et la résistance de la couche intergranulaire, respectivement qui simule le joint de grain et représentent son comportement, et R_g est la résistance des grains de ZnO [66].

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

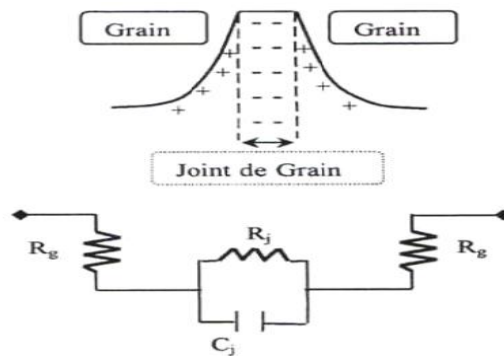


Figure II.17 — Schéma équivalent de la varistances ZnO

II.8.3.5 L'effet Schottky

L'effet Schottky, appelé également effet thermo-électronique, est le mécanisme le plus couramment utilisé dans la littérature pour expliquer l'effondrement des barrières de potentiel formées aux joints de grains. L'hypothèse de départ, dans le cas des varistances à base de ZnO, consiste à postuler l'existence de niveaux électroniques de surface qui sont accepteur aux joints de grains. Ceci entraîne la diffusion des électrons situés de part et d'autre du joint de grain. Ces électrons vont piéger et créant deux régions chargées positivement (zone de charge d'espace). Cette alternance de zones forment des barrières de potentiel électrostatique appelle double barrière de Schottky figure II.18 (A). Elles se traduisent par une courbure des bandes de valence et de conduction au niveau du joint de grain dans la représentation du diagramme d'énergie. La polarisation des doubles barrières de Schottky modifie leur profil énergétique, la ZCE s'élargit du côté du grain polarisé positivement et se rétrécit du côté du grain polarisé négativement. Ce qui implique une diminution de la barrière de potentiel, et les électrons peuvent acquérir une énergie suffisante pour franchir la barrière. Ce modèle d'émission thermoélectronique explique bien la conduction

dans la partie ohmique de la caractéristique $I(V)$ II.18 (B). Pour expliquer la partie non linéaire une théorie améliorée a été proposée, elle est basée sur la génération de paires électron-trou par la collision d'électrons fortement accélérés et possédant une énergie cinétique importante. La création de ces porteurs de charge additionnels amplifie la non-linéarité [67]. La conduction dans la région de saturation de la courbe $I-V$ n'est plus limitée par les joints de grains mais par les grains eux-mêmes.

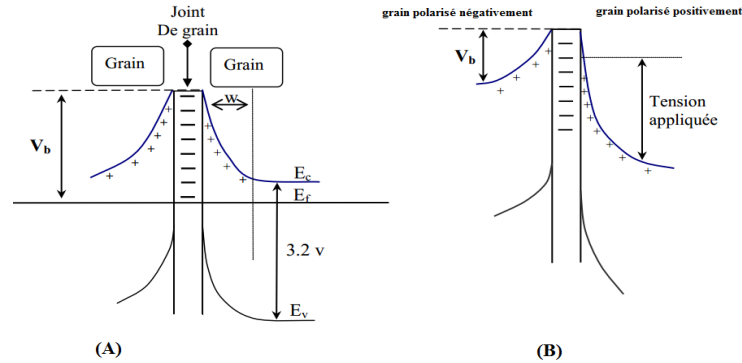


Figure II.18 — Le modèle de la double barrière de Schottky avec et sans polarisation

II.8.3.6 Mécanisme de conduction

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer l'effet varistance et les mécanismes de conduction dans les varistances. Ils s'appuient tous sur l'existence d'une barrière électrostatique au niveau des joints de grains.

Une première solution avait été proposée dès 1971 par Matsuoka. Qui considère la présence d'électron dans la phase isolante aux joints de grains contenant une densité élevée de pièges profonds. Ce mécanisme ne permet pas d'expliquer la faible dépendance vis-à-vis de la température de la caractéristique courant-tension dans la zone non linéaire [68].

Le modèle présenté en 1975 par Levinson et ses collaborateurs, attribue le phénomène correspondant à la première zone non ohmique à un abaissement de l'énergie d'ionisation des électrons des centres donneurs en présence d'un champ électrique élevé.

Puis Levinson L.M. et al (1978, 1979 et 1986) présentent plusieurs publications sur le mécanisme de conduction dans les varistances de ZnO. Ils présentent leur dernier modèle dans lequel ils décrivent l'effet de varistance par deux processus. Lorsque la tension est inférieure à la tension de seuil V_s , c'est l'effet thermoélectronique qui est prépondérant. Lorsque la tension atteint ou dépasse la tension de seuil, l'effet tunnel devient responsable de la forte non-linéarité [69].

Pike G.E et al, en 1984 expliquent la non-linéarité par le mouvement des trous créés par ionisation de chocs sous l'influence du champ électrique, dans les régions désertées et vers l'interface où ils restent piégés avant de se recombiner avec les électrons de l'interface. Cette modification dans l'équilibre des charges produit une forte diminution de la hauteur de barrière d'où une forte augmentation du courant [70].

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

- Lorsque la tension appliquée est inférieure à la tension de seuil V_s , la résistance est due à l'effet thermoélectronique. ;
- Lorsque la tension appliquée atteint ou dépasse la tension de seuil, l'effet tunnel ou la création de trous par avalanche électronique expliquent la forte non-linéarité de la caractéristique $I(V)$.

II.8.3.7 Dégradation des varistances

La dégradation des varistances à base d'oxyde de zinc se traduit par un changement remarquable de leurs caractéristiques électrique. Cette dégradation ou vieillissement du matériau conduisant à un emballement thermique par une augmentation excessive du courant de fuite.

Les défauts de fabrication ou l'action de contraintes électriques, mécaniques ou atmosphériques, sont les principaux phénomènes favorisant la dégradation ou dans des cas la destruction des varistances. Les phénomènes pouvant amener à la destruction de la varistance sont :

1. **Emballement thermique** : Sous l'effet des contraintes créées par un champ électrique extérieur ou par des impulsions de courant de grandes intensités, le courant de fuite dans la région ohmique devient trop élevé. La varistance ne pourra plus dissiper la chaleur générée et l'emballement thermique se produira. Cet emballement provient du fait que l'augmentation de J provoque une augmentation de T et vice versa.
2. **Perforation et fracture** : Lors de l'application d'un courant de très grande amplitude sur la zone non linéaire de la caractéristique $I(V)$ le courant tend à se concentrer sur des chemins préférentiels ayant une faible impédance, entraînant par conséquent l'échauffement non uniforme de la varistance. Cet échauffement non uniforme, se traduisant par de petits trous qui peuvent s'étendre le long de l'épaisseur du composant.

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

II.8.4 Mécanismes de dégradation

La plupart des travaux qu'ils ont réalisés jusqu'à présent sur le mécanisme de dégradation des varistances suggèrent que ce phénomène est associé à un changement de la barrière de Schottky dans la zone intergranulaire. Nous allons présenter les plus connus :

II.8.4.1 Modèle de Ken Sato

En 1982, Ken Sato et al. ont étudiés le mécanisme de dégradation des varistances sous l'effet du champ électrique en courant alternatif. Selon le diagramme des bandes énergétique illustré dans la figure II.19, la partie des porteurs piégés pendant la demi-période où la polarisation est directe serait libérée dans la demi-période suivante où la polarisation est inverse. En conséquence, un accroissement des charges négatives dans les zones désertées, ce qui traduit par une modification de la courbure des bandes d'énergie et entraînerait l'augmentation du courant de fuite dans le matériau[71].

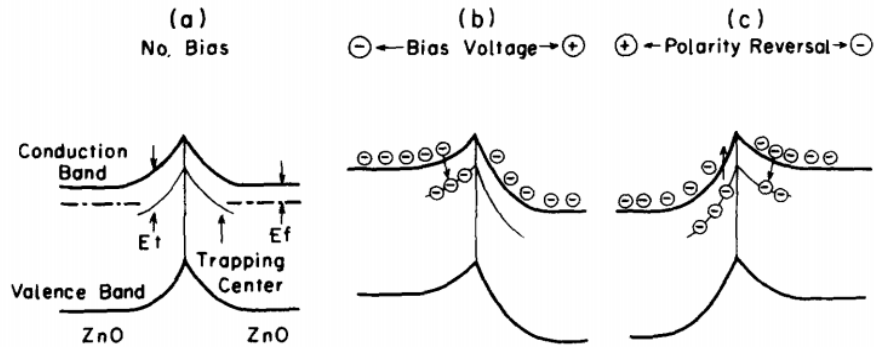


Figure II.19 — Diagramme des bandes d'énergie pour expliquer le phénomène de dégradation (a) sans polarisation (b) polarisation direct (c) polarisation inverse. [49].

II.8.4.2 Modèle de Kazuo Eda

En 1989, Kazuo Eda et al. ont montré (voir figure II.20) que la réduction de l'oxygène dans la couche intergranulaire riche en Bi_2O_3 est due à l'immigration des ions d'oxygène vers les parties positives et plus volumineuses de cette couche sous l'effet du champ électrique. Il en résulte un abaissement de

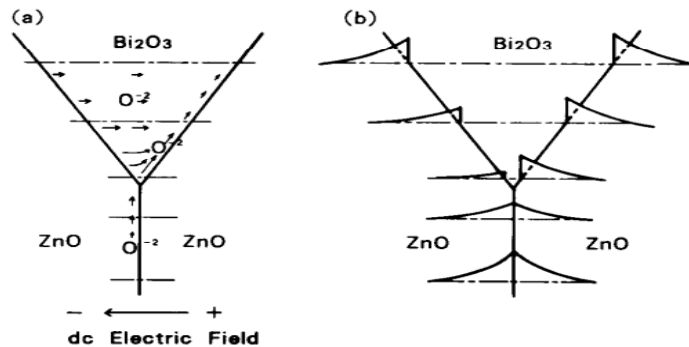


Figure II.20 — Diagramme schématique (a) de la perte d'oxygène due au champ électrique (b) de la déformation de la barrière de Schottky [72].

la hauteur de barrière de Schottky et une déformation asymétrique de cette dernière lorsque la tension appliquée est continue et symétrique en alternatif [72].

II.8.4.3 Synthèse

Malgré la diversité des modèles, toutes les recherches s'accordent sur le fait que la dégradation et un phénomène qui se manifeste au niveau des joints de grains, à travers la caractéristique $I(V)$ dans les régions à courants faibles.

II.9 Conclusion

Des informations d'ordre général sur les capteurs sont données dans ce chapitre. Une grande partie de ce chapitre est consacré aux généralités sur les varistances ZnO, met en évidence que ces composants connus depuis les années 1970 ont vu différentes théories se succéder afin d'expliquer leurs mécanismes de conduction.

Leurs bonnes caractéristiques ont permis de les utiliser partout où la protection contre les surtensions est nécessaire. Ces caractéristiques sont tension de seuil, le coefficient de non-linéarité et le courant de fuite, elles sont sensibles aux plusieurs paramètres tels que la température de frittage, le temps de frittage, les grains et joints de grains (microstructure) et les oxydes additifs.

Un aperçu est donné dans ce chapitre sur le mécanisme de dégradation et du vieillissement de la varistance. Le chapitre suivant présente en détail le procédé de synthèse des échantillons et les techniques de caractérisation.

CHAPITRE III

CONCEPTION ET RÉALISATION DES VARISTANCES

III.1 Introduction

Nous avons évoqué précédemment les différentes méthodes pour la réalisation de varistances. Dans notre cas, nous avons fait le choix de nous intéresser principalement à la méthode céramique, cette méthode est une technique de frittage conventionnelle. Je présenterai dans la première partie de ce chapitre et en détail cette méthode de frittage. Après avoir présenté notre méthode d'élaboration, l'étude de l'influence des oxydes additifs sur les caractéristiques électriques des varistances sera effectuée. Nous présenterons ensuite, dans la deuxième partie les différentes techniques de caractérisation telles que la diffraction de rayons X (DRX) et les observations sous microscopie électronique à balayage (MEB) qui nous permettront d'avoir une idée sur la morphologie des échantillons. D'autres techniques de caractérisation sont nécessaires pour extraire les paramètres électriques des varistances.

III.2 Elaboration des échantillons par frittage

III.2.1 Définition du frittage

Le frittage consiste en un traitement thermique, d'un système de particules individuelles agglomérées, sous une température inférieure à la température de fusion, ce qui permet d'obtenir un solide relativement dense.

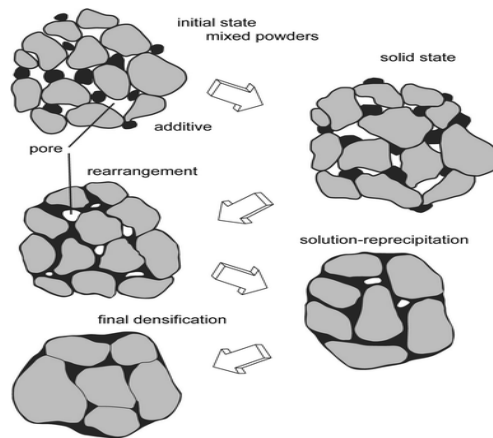


Figure III.1 — Un schéma des modifications de la microstructure au cours du frittage LPS [73]

Le frittage peut être effectué à partir de particules d'une seule espèce ou d'espèces différentes. il comporte trois étapes (voir la figure III.1) :

1. Au cours de la première phase de frittage l'évolution d'un système formé par deux granules de poudres consiste en la formation de zones de raccordement entre ces deux granules. Ces zones portent le nom de (ponts) ou de (cous).
2. Au cours de la deuxième phase du frittage on assiste à un grossissement des grains, qui provoque la diminution du volume des pores entre les particules.

3. La dernière étape du frittage est caractérisée par l'élimination presque totale de la porosité.

III.2.2 Différentes étapes d'élaboration

III.2.2.1 Le choix des oxydes

Les varistances sont généralement élaborées par une voie céramique conventionnelle, elles sont principalement constituées d'oxyde de zinc, contenant divers ajouts en proportions variables : bismuth, antimoine, praséodyme, cobalt, manganèse, cuivre, chrome, vanadium, aluminium, sodium. Le bon choix des oxydes additifs pour la réalisation des varistances est un paramètre important, parce que les propriétés électriques des varistances à base d'oxyde de zinc sont très liées à la composition et à la micro structuration. Les paramètres électriques de ces composants sont contrôlés par les différents ajouts.

Une revue des effets attribués aux divers constituants est effectuée dans les paragraphes suivants.

1. **L'oxyde de bismuth :** Le rôle principal de l'oxyde de bismuth est d'enrichir les joints de grains en oxygène : Bi_2O_3 contribue ainsi à la formation des barrières de potentiel. Cet oxyde diminue également la température de frittage de l'oxyde de zinc, cet ajout provoque donc l'apparition de mécanismes de frittage en phase liquide, qui modifient fortement le comportement du frittage de l'oxyde de zinc.

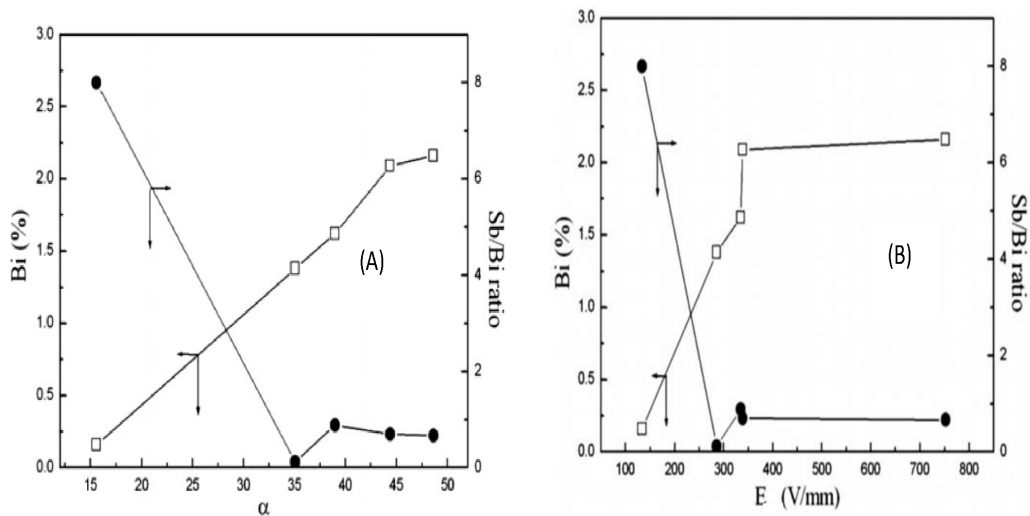


Figure III.2 — L'influence de la teneur en Bi_2O_3 (A) et le rapport $\frac{\text{Sb}}{\text{Bi}}$ (B) sur le coefficient de non linéarité et la tension de seuil. [75]

E.M. El-Meliegy et al. Ont montré que les propriétés physiques, la microstructure et le coefficient de non linéarité sont améliorés avec l'ajout de 1,0°C molaire de Bi_2O_3 [74].

L'influence de la teneur en Bi_2O_3 sur le champ de claquage et le coefficient de non linéarité est étudiée par Chiung-Chih Lin et al. Ils ont montré que le bismuth est un élément important pour la formation de la phase liquide pendant le frittage dans les varistances à base de ZnO [75].

Ils ont également montré que la tension de seuil augmentait avec l'augmentation de la teneur en Bi mais n'augmentait pas avec l'augmentation du rapport $\frac{\text{Sb}}{\text{Bi}}$ et que la valeur maximale pour α

n'était pas atteinte pour la teneur en Bi la plus élevée et le rapport $\frac{Sb}{Bi}$ le plus faible (voir figure III.2), comme il est indiqué dans les travaux de J. OTT et ses collaborateurs [76].

2. **L'oxyde d'antimoine** : L'effet de l'oxyde d'antimoine sur la non-linéarité des varistances ZnO a été étudié par S. Ezhilvalavan et T.R.N. Kutty. Ils ont montré que l'oxyde d'antimoine présente plusieurs sous-oxydes qui influent différemment sur les caractéristiques courant-tension des varistances. Leurs résultats montrent que la concentration en oxyde d'antimoine est plus importante pour améliorer les coefficients de non-linéarité [77].

La raison est que, à de faibles concentrations, les ions Sb pénètrent dans le réseau, augmentant la résistance interne du grain. Alors que, pour des concentrations plus élevées, ils se répartissent dans les joints des grains et les phases secondaires (voir figure III.3).

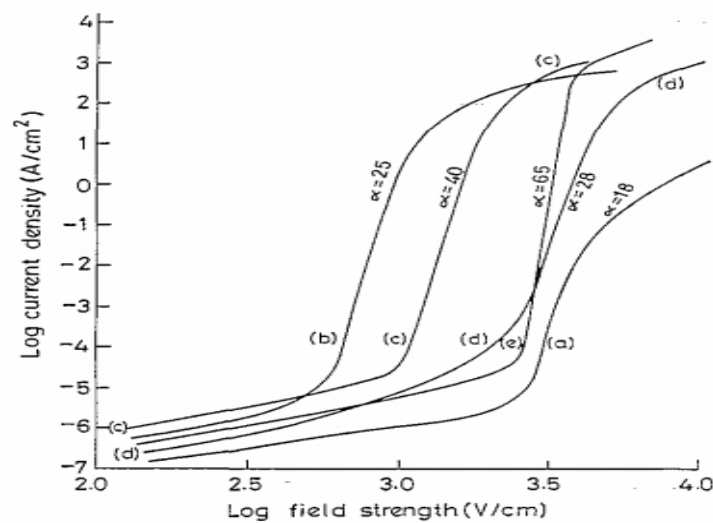


Figure III.3 — Caractéristiques courant tension des varistances ZnO pour différentes concentration d'oxyde d'antimoine (a) 100ppm, (b) 0,2%, (c) 1%, (d) 2% et (e) 5%. [77]

3. **L'oxyde de Cobalt** : L'influence de la teneur en Co_2O_3 , est étudiée par Wangcheng Long et al [78]. Avec des concentrations allant de 1 à 5 mol%. Dans cette étude, les propriétés de ces céramiques sont évaluées après 4,5 h de frittage à la température $1200^{\circ}C$. Avec l'augmentation de la teneur en cobalt, le courant de fuite des varistances est inhibé et leurs coefficients de non-linéarité augmentent de manière remarquable. Avec une faible augmentation de la tension de seuil (voir figure III.4.

Lorsque la teneur en cobalt est supérieure à 3 mole% la phase Willemite disparaît et la caractéristique électrique de l'échantillon est dégradée en même temps .

4. **L'oxyde de chrome** : L'influence de la teneur en Cr_2O_3 , est étudiée par H.H. Hng et P.L. Chan [79]. Avec des concentrations allant de 0 à 4 mol%. Dans cette étude, les propriétés de ces céramiques sont évaluées après 2 h de frittage à la température $900^{\circ}C$.

L'oxyde de chrome influe sur les caractéristiques I (V) de la varistance, la valeur de la tension de

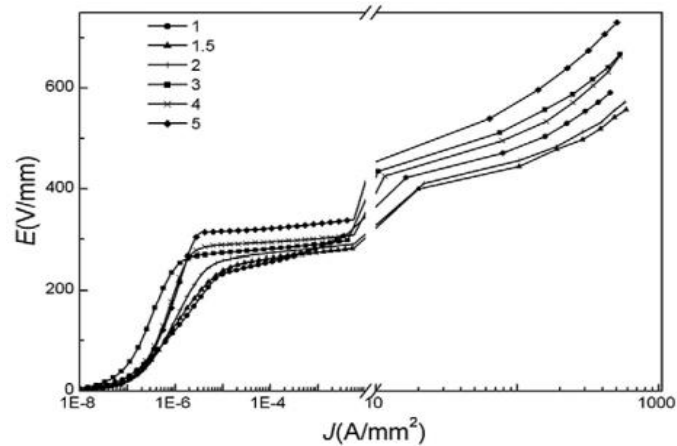


Figure III.4 — Les caractéristiques J-E des varistances ZnO avec différentes teneurs en cobalt. [78]

seuil augmente et passe de la valeur de 80 V/cm à 2000 V/cm ; plus la teneur en Cr_2O_3 augmente plus la tension de seuil augmente, la taille des grains de ZnO passe aussi par un maximum pour une teneur de 0.5mol%. Le coefficient de non linéarité est proportionnel à la concentration de Cr_2O_3 et passe par un maximum pour une teneur de 3mol%, par contre le courant de fuite I_F est inversement proportionnel à la concentration de l'oxyde de chrome (voir figure III.5).

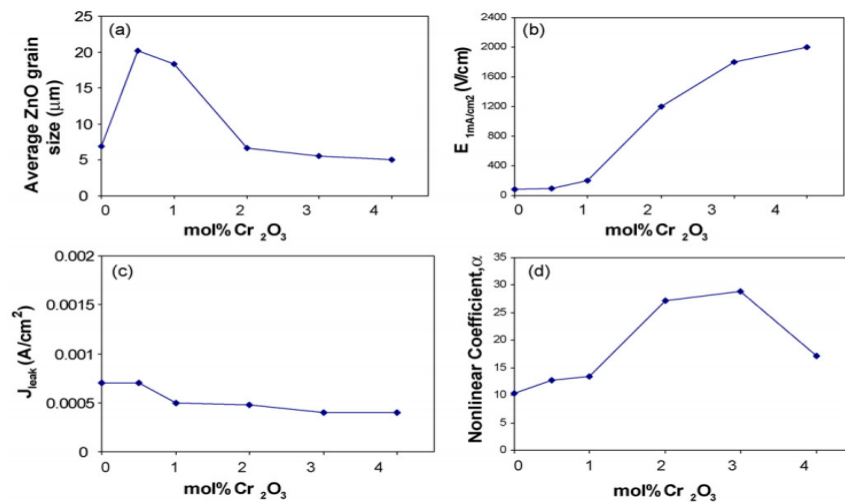


Figure III.5 — Effet de la concentration de Cr_2O_3 sur (a) la taille des grains de ZnO, (b) la tension de seuil, (c) le courant de fuite, (d) le coefficient de non linéarité [78].

5. **L'oxyde d'aluminium** :L'influence de la teneur en aluminium, de la température de frittage et du temps de frittage sur la conductivité et la taille des grains de ZnO a été étudiée par Mourad Houabes et al[80] (voir figure III.6). Ils ont montré que :

l'aluminium pénètre dans la phase spinelle $Zn_7Sb_2O_{12}$ avec une quantité proportionnelle à celle ajoutée dans la formulation chimique de départ. Néanmoins, la teneur en aluminium n'influence que très peu la taille des grains de ZnO.

L'aluminium a un effet ambivalent sur la conductivité des grains de ZnO quel que soit le paramètre : temps de frittage ou teneur en Al, un comportement similaire est observé : Al agit comme donneur puis comme accepteur. Cela pourrait s'expliquer par la saturation thermodynamique des sites de zinc dans la structure wurtzite de ZnO .

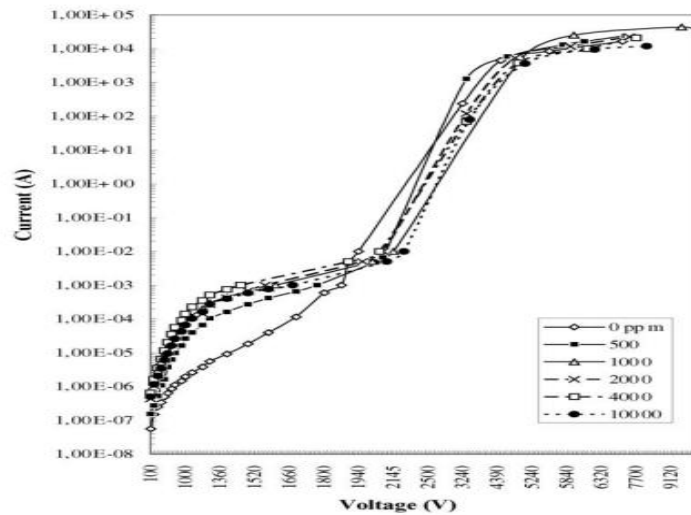


Figure III.6 — Effet de la concentration de Al_2O_3 sur le coefficient de non linéarité, Température de frittage = $1150^\circ C$. et temps de frittage = 1 h. [80].

Zhou et al [81]. Ont expliqué l'augmentation du coefficient de non-linéarité en présence d'aluminium par l'augmentation de sa conductivité du fait de l'apparition de niveaux donneurs superficiels, proches de la bande de conduction dans la bande interdite.

6. **L'oxydes de silice** : Hairui Bai et al[82]. préconisent l'ajout de SiO_2 dans les compositions de varistances à fort champ de seuil frittées à basse température $880^\circ C$. Ils ont montré que la croissance du grain de ZnO est restreinte par l'introduction de SiO_2 ; et la taille des grains diminue de $4,68 \mu m$ à $2,98 \mu m$. La tension de claquage E_{1mA} présente une variation simultanée de $608,11 V/mm$ à $1232,88 V/mm$ (voir figure III.7). Il est également révélé que le SiO_2 a un effet significatif sur la structure de la barrière de Schottky .
7. **L'oxydes de Manganèse** :En 1999, tanka et al ont utilisé la spectroscopie d'électrons Auger pour mesurer la répartition du manganèse dans l'oxyde de zinc, MnO_2 se concentre aux joints de grains et pénètre dans l'oxyde de zinc sur environ 30 nm de profondeur.

Long Wang Cheng et al[83]. Ont ensuite étudié les effets de MnO_2 sur les caractéristiques électriques des varistances à base de ZnO. Une poudre d'oxyde de zinc contenant entre 0.5 et 2 mol% d'oxyde de manganèse est élaborée et frittée à $1200^\circ C$ pendant 4.5 h. Pour des concentrations de MnO_2 entre 0.5 et 2 mol% Les densités de courant de fuite des échantillons diminuent, puis augmentent

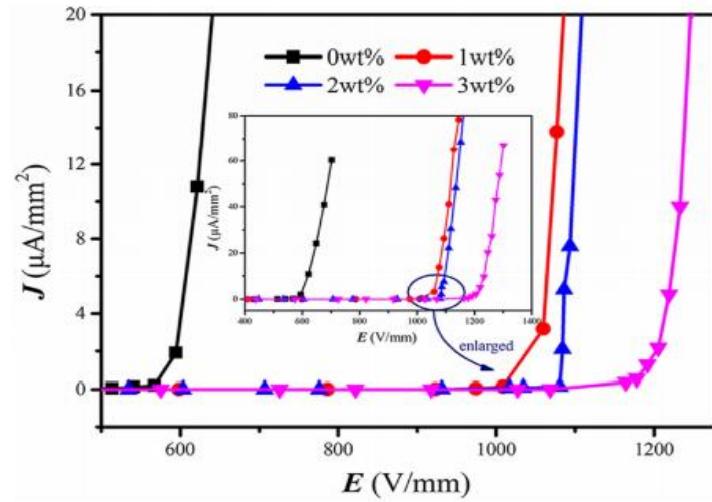


Figure III.7 — Caractéristiques non linéaires densité de courant-champ électrique des varistances à base de ZBM dopées SiO_2 . [82].

à nouveau lorsque le teneur en manganèse dépasse les 2 mol% (voir figure III.8).

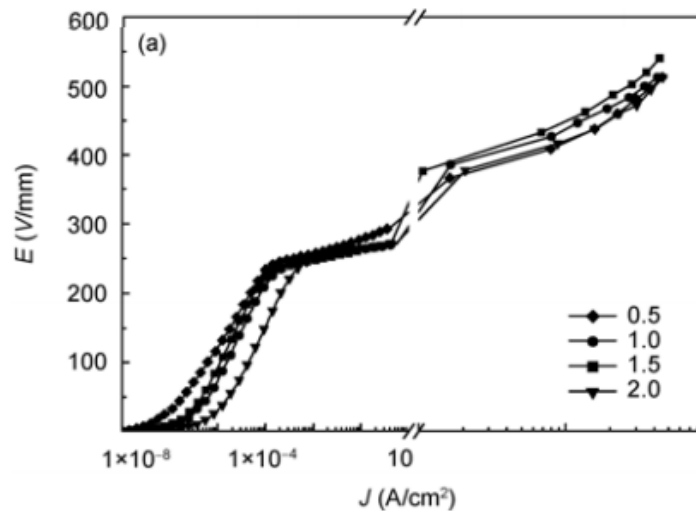


Figure III.8 — Courbes Champ électrique-densité de courant des varistances ZnO avec différentes teneurs en manganèse. [83].

De manière similaire, le coefficient de non linéarité des échantillons continue à augmenter, puis diminue.

De plus, Han et al [84]. indiquent que pour des teneurs en manganèse inférieures à 0,6 mol% dans l'oxyde de zinc, aucune phase secondaire ne se forme après un traitement thermique de 2 h à 1200 °C.

8. **L'influence de la taille des grains sur l'effet varistance :** Le facteur taille de grains est un paramètre très important dans les varistances, il est contrôlé par les oxydes additifs qui se

précipitent aux joints de grain et peuvent jouer le rôle de limiter le grossissement des grains, comme le cas d'oxydes de chrome qui permet l'inhibition de la taille des grains de ZnO et l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) pour son amplitude à générer les phases spinelle et pyrochlore, ces deux phases jouent le rôle d'un régulateur de taille des grains de ZnO et par conséquent le contrôle de seuil pour une épaisseur donnée.

Hingorani S et al [85] rapportent que pour les céramiques l'effet varistance est accentué avec la taille des grains, de plus ils ont montré que le coefficient de non linéarité α augmente et passe de 29 à 83 pour deux poudres, la première est préparée par la méthode conventionnelle dont la taille des grains est de l'ordre de 20nm, et la deuxième par la méthode chimique par microémulsion dont la taille est de 14 nm (voir figure III.9).

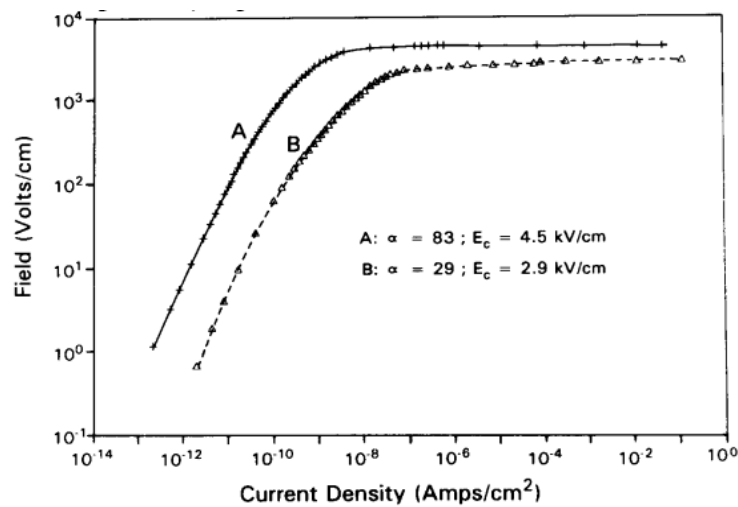


Figure III.9 — Effet de la taille des grains sur les l'effet varistance . [85].

Après avoir terminé cette étude sur l'influence des oxydes additifs, et en nous référant la littérature nous avons choisi les oxydes présents dans le tableau III.1 pour réaliser nos propres échantillons.

Tableau III.1 — Composition nominale des varistances.

| Oxyde | ZnO | Bi_2O_3 | MnO_2 | Cr_2O_3 | Sb_2O_3 | Co_3O_4 | SiO_2 |
|--------------------------------|-----|-------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|
| La composition (mol%) | 96 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1 | 0.5 | 1 |

La succession des différentes étapes de préparation des échantillons est résumée en (figure III.10) et qui se résume comme suit :

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

Broyage : L'étape appelée broyage est plus exactement un mélange des additifs avec l'oxyde de zinc. L'opération s'effectue dans un broyeur contenant des billes de zircone et de l'éthanol. Le broyage dure 20 heures.

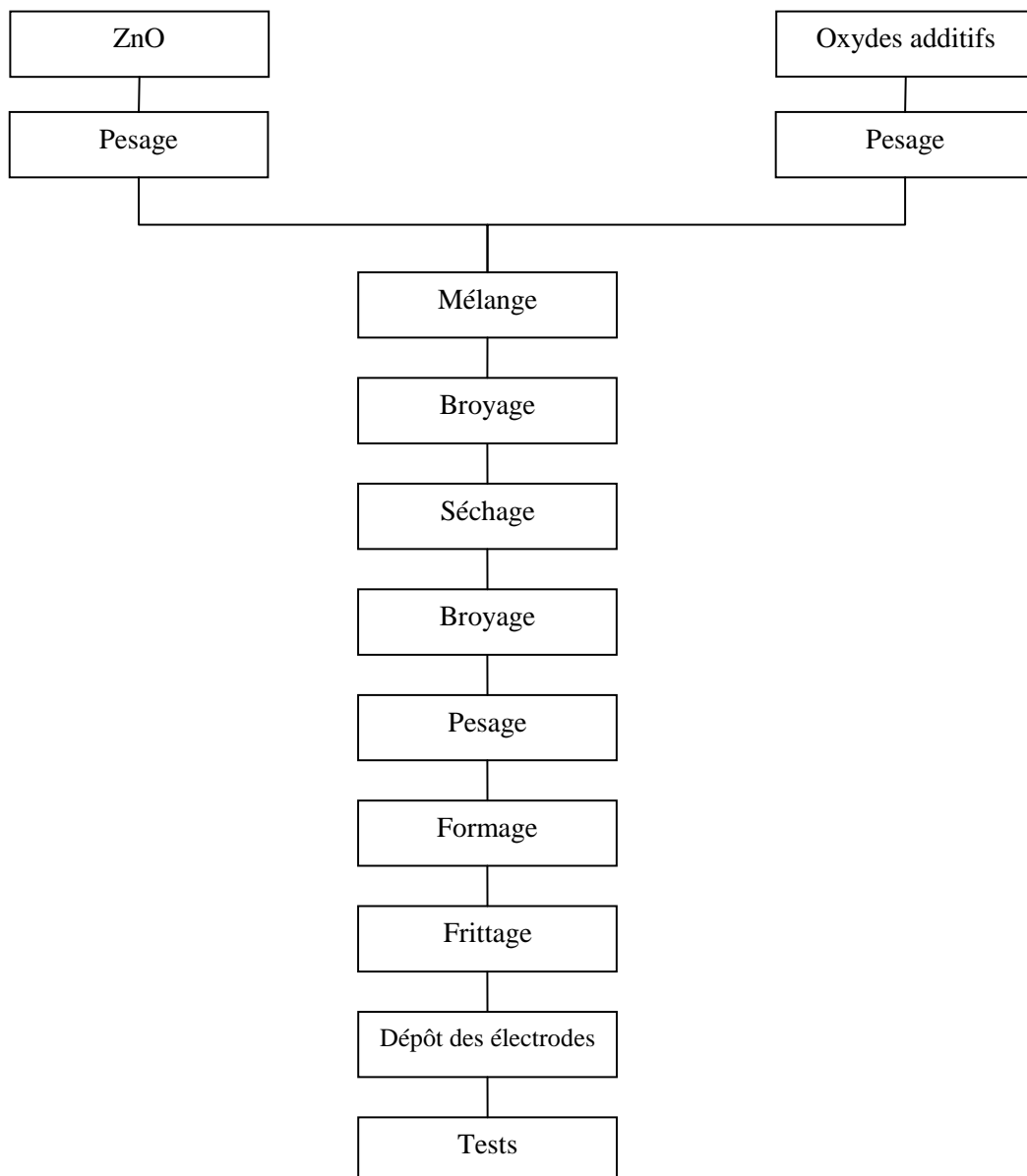


Figure III.10 — Etapes de fabrication des varistances

Séchage : La poudre broyée est ensuite mise dans une étuve à la température de 750°C durant 2h, [90] jusqu'à évaporation complète de l'éthanol. Après cette opération la poudre est plus ou moins agglomérée, ce qui nécessite une seconde broyage à sec pendant 1h.

Formage des pastilles : Quelle que soit la méthode de préparation de la poudre de base, la préparation d'échantillons massifs en vue de l'étape de frittage nécessite une mise en forme par pressage. Cette étape permet non seulement la mise en forme des matériaux, mais aussi leur compactage à une densité suffisante pour permettre une bonne tenue mécanique.

La poudre broyée est ensuite mise dans une presse mécanique avec une pression de 1000kg/cm² pour former des pastilles, dont le diamètre est d'environ 13 mm et 2mm d'épaisseur.

Frittage : Le frittage est la transformation d'un matériau pulvérulent compacté en un matériau cohérent et consolidé sous l'action de la chaleur. Cette évolution conserve la forme générale du matériau et prend place par la formation de liaisons entre les grains de poudre.

Les échantillons sont ensuite mis dans un four (Nabertherm, MORE THAN HEAT 30-3000 °C) (figure III.11) à une température dite température de frittage qui suit le cycle représenté sur la figure III.12. Cette étape est très importante dans la fabrication des varistances. Elle fait intervenir des transformations physico-chimiques complexes avec interaction des diverses constituants. Il en résulte une structure de grains avec joints de grains qui donne l'effet varistance. [90]



Figure III.11 — Four pour frittage et calcination de céramiques.

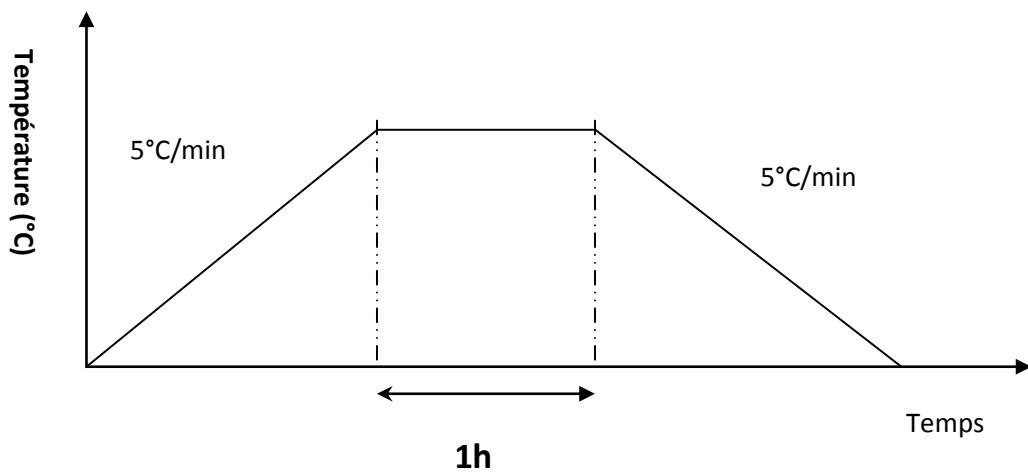
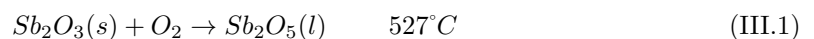
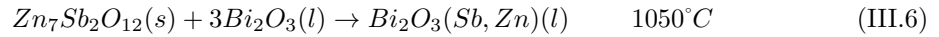
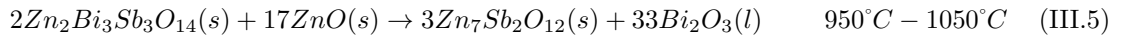
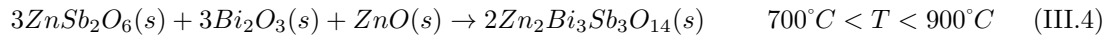
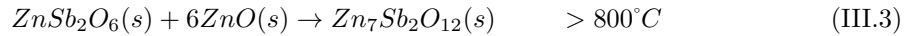


Figure III.12 — Cycle de frittage. [90] [91]

Les réactions entre le ZnO et les oxydes additifs pour le développement de la microstructure des varistances pendant la phase de frittage pour une gamme de température allant de 500 à 1050 °C sont données par les équations suivantes : [92] [93]





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

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

III.3 Techniques de caractérisations des varistances

III.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais " X-ray diffraction ") est une puissante technique destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur la structure des cristallites (paramètres de la maille), la composition, de la taille moyenne des grains et la texture.

Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau.

Loi de Bragg Lorsqu'on envoie un faisceau de rayon X sur un cristal, les plans réticulaires se comportent comme des réseaux de fentes de diffraction, ils réfléchissent les rayons X. La loi de bragg permet de relier : l'angle d'incidence θ des rayons X, l'écartement d entre les plans réticulaire et la longueur d'onde λ des rayons X (voir figureIII.13). Il y a interférence constructive lorsque le retard entre deux rayons successifs (la différence de marche) est un multiple de la longueur d'onde des rayons X[94]. La différence de marche vaut : $2 d \sin \theta$.

La loi de bragg donne les conditions d'interférence constructive.

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (III.7)$$

Où :

- d_{hkl} : est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l)
- θ : l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans.
- λ : la longueur d'onde de rayonnement diffracté.
- n : l'ordre de diffraction.

Dans le cadre de notre étude, ont a utilisé : un diffractomètre de type (BRAGG-BRENTANO type D8) en utilisant la géométrie Bragg Brentano ($\theta - 2\theta$ scans). (figure III.14) les rayons-X ont été produits

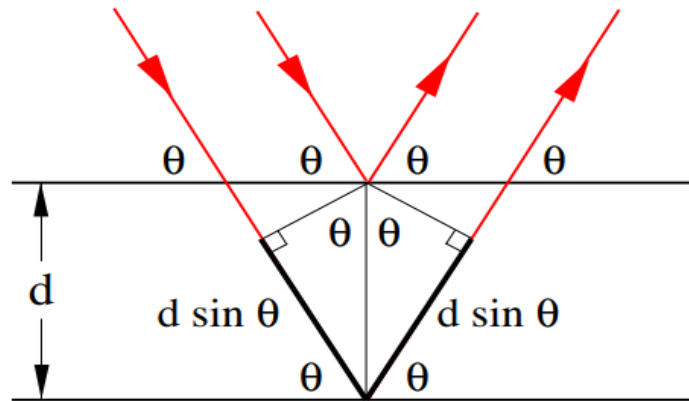


Figure III.13 — Condition de diffraction (loi de Bragg).

à partir d'une source de radiation CuK_{α} , ayant une longueur d'onde de 1.541838\AA , avec une tension d'accélération de $40kV$ et un courant de $40mA$.



Figure III.14 — Diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8).

Le signal arrivant au détecteur est enregistré sur le diagramme d'abscisses 2θ et d'ordonnées I (intensité) : $I = f(2\theta)$. (Figure III.15)

III.3.1.1 Analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX)

Les raies (les pics) de diffraction des rayons X données par un rayonnement de longueur d'onde λ , sont caractérisées par un angle de diffraction θ_{hkl} et une intensité I_{hkl} . Les indices hkl indiquent la famille de plans cristallographiques qui réfléchissent et produisent cette raie.

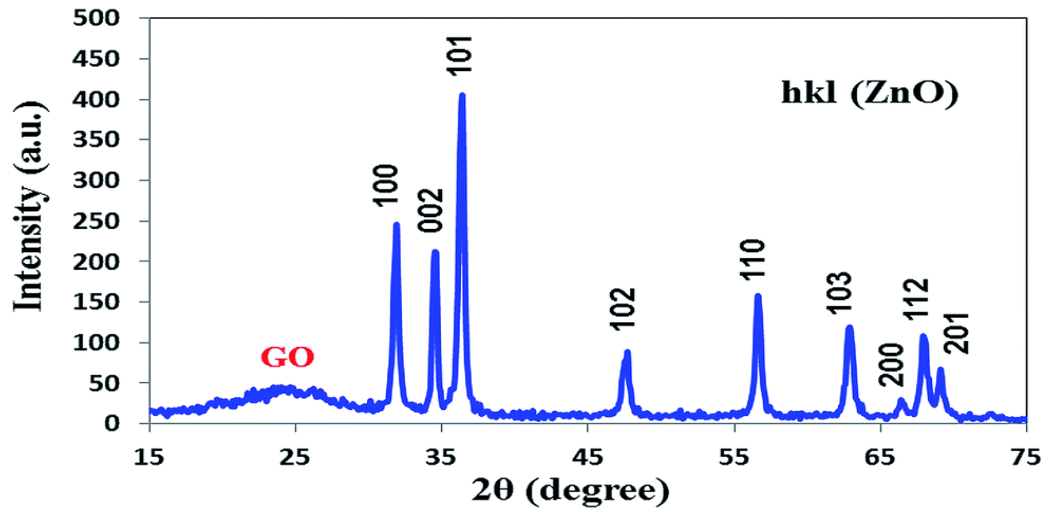


Figure III.15 — Diagramme de diffraction ZnO pur.

III.3.1.2 Identification des phases

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

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

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

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

III.3.1.3 Détermination des paramètres cristallins

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan d_{hkl} sont calculées au moyen de la relation de Bragg (équation III.7

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

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{III.8})$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec les valeurs théoriques ($a_0 = 3,249\text{Å}$ et $c_0 = 5,206\text{Å}$) dans la fiche ASTM (the American Society for Testing Materials) No. 36-1451 donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée. [95]

III.3.1.4 Détermination de la taille des grains

La formule de Scherrer permet de déterminer la taille des grains des différents échantillons à partir des spectres des diffractions. Cette formule est donnée par la relation suivante : [96]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{III.9})$$

Où :

- D : désigne la taille des cristallites en Å .
- λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X .
- θ_{hkl} : la position du pic de diffraction considéré.
- β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (en anglais *full width at half maximum* FWHM), c.-à-d. la largeur du pic à mi-chemin entre la ligne de fond continue et le sommet du pic. (Figure III.16)

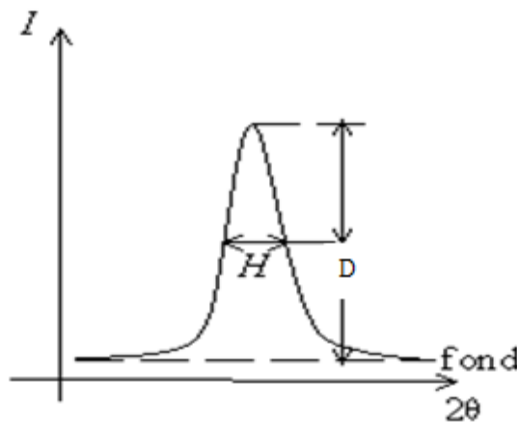


Figure III.16 — Largeur à mi-hauteur

III.3.2 Microscope électronique à balayage MEB

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'oeil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des

lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de $0,1$ à $0,2\mu m$. Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

La microscopie électronique à balayage (MEB), ou l'abréviation en anglais (SEM) pour Scanning Electron Microscopy, est une technique de caractérisation basée sur l'interaction électron-matière. Elle permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qui peuvent aller jusqu'à 100 000 fois, avec une profondeur de champ importante, ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux.

Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.

Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

Nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage de marque Jeol JSM 6360LV avec une résolution maximale de 50 nm (voir figure III.17).



Figure III.17 — Microscope Electronique à Balayage Jeol JSM 6360LV.

III.3.2.1 Principe de fonctionnement et description de la technique

Le principe du MEB est de balayer un échantillon avec un faisceau d'électrons d'énergie E_0 appelés électrons primaires. Les électrons primaires pénètrent dans l'échantillon et interagissent avec la matière de façon à réémettre des électrons. Ces interactions sont de deux types : élastiques, c'est-à-dire sans perte d'énergie ; et inélastiques, avec perte d'énergie. Ces différentes interactions conduisent les électrons sur des trajectoires aléatoires qui sont comprises dans un volume limité appelé poire d'interaction schématisé en figure III.18.

Les principales émissions électroniques et électromagnétiques résultantes de ces interactions, et apparais-

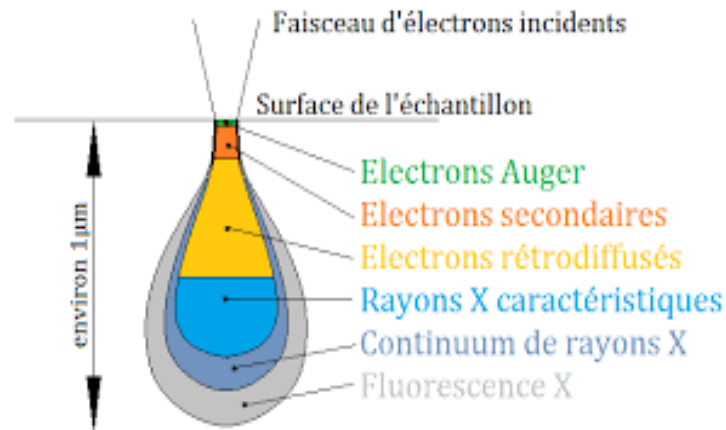


Figure III.18 — Poire de diffusion.

sant sur la figure III.18 sont listées ci-dessus :

Les électrons secondaires : Les électrons secondaires sont issus de l'interaction inélastique du faisceau d'électrons primaires avec les électrons orbitaux des éléments constituant localement le matériau. L'ordre de grandeur de l'énergie de ces électrons est de quelques électronvolts. L'émission secondaire est le signal privilégié pour obtenir une image de contraste topographique.

Les électrons rétrodiffusés : Les électrons rétrodiffusés sont issus du choc élastique entre le faisceau d'électrons primaires et la matière. Cette émission est sensible au numéro atomique de l'élément ciblé. Cela permet donc d'acquérir des images de contraste chimique, c'est-à-dire avec la possibilité de distinguer des phases de compositions chimiques différentes.

Les électrons Auger : L'interaction inélastique d'un électron primaire avec un électron d'un niveau de coeur du matériau provoque l'émission d'un électron secondaire et la création d'une lacune dans les niveaux de coeur. L'élément ainsi excité revient à son état stable avec le transfert d'un électron d'un niveau externe vers la lacune, transfert s'effectuant soit par une transition radiative, soit par l'émission d'un électron appelé électron Auger.

Les photons X : les photons X, UV, visibles ou IR sont obtenus par transfert de l'énergie des électrons primaires aux électrons des orbitales atomiques qui provoque l'excitation, l'ionisation et enfin la désexcitation émissive des atomes mis en jeu. Les rayonnements X peuvent également provenir de l'interaction des électrons avec le noyau et sont alors appelés rayonnement de freinage.

Les deux premiers types d'électrons cités sont ensuite collectés grâce à des détecteurs spécifiques à leurs énergies pour chaque point xy afin de former une image.

Le MEB est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier (figure III.19). Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires).

Dans notre cas, les varistances étant déjà conductrices, l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons

issu d'un filament en tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques. [97]

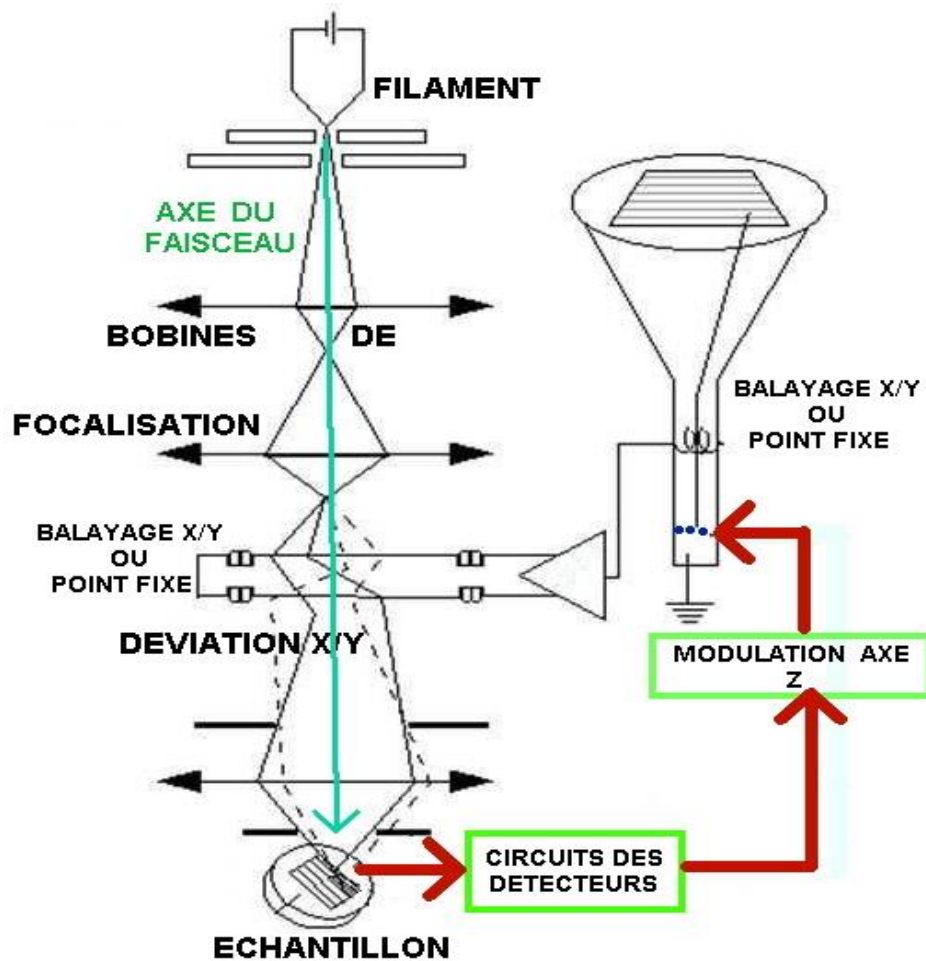


Figure III.19 — Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

III.3.2.2 Paramètres influant sur la résolution des images

les paramètres influant sur la résolution des images sont :

- La tension d'accélération des électrons ;
- La courant de sonde : plus il est élevé, plus le diamètre du faisceau est grand ;
- La distance de travail : c'est la distance entre l'échantillon et la lentille objectif. Plus la distance est courte, meilleure est la résolution. La plus grande profondeur de champ est obtenue à grande distance

de travail.

III.3.2.3 Avantages et inconvénients

Le principal avantage du MEB est sa grande versatilité : il permet d'étudier des échantillons de taille microscopique.

En revanche, il souffre d'un certain nombre d'inconvénients.

- La nécessité de travailler sous vide (au moins partiel).
- L'échantillon doit être conducteur ou rendu conducteur par un dépôt métallique afin d'éviter l'accumulation des charges électriques à la surface de celui-ci pouvant créer des champs parasites et donc perturber l'image obtenue.
- Les échantillons étudiés doivent supporter le bombardement électronique intense.
- La déflexion du faisceau peut légèrement dévier temporellement et entraîner des perturbations de l'image finale.

III.3.3 Caractérisation courant tension $I(V)$

Les mesures électriques sont réalisées sur des échantillons à surfaces polies et parallèles. Le contact ohmique est réalisé sur les deux surfaces avec la laque d'argent, suivi d'un recuit, en four conventionnel, à $650^{\circ}C$ pendant 10 mn.

Les paramètres électrique des varistances tels que : le coefficient de non linéarité, la tension de seuil, le courant de fuite ont alors pu être déterminés à partir de la caractéristique courant/tension obtenue à l'aide d'une source de tension, équipée d'un voltmètre (Extra High Voltage power supply) qui fournit une tension variant de 0 à 6000 V et un multimètre (1200 counts Dual Display multimètre FI2346MT)(voir figure III.20).



Figure III.20 — Montage des mesures courant tension $I(V)$.

En traçant la courbe de la variation du courant I en fonction de la tension appliquée V , on peut déterminer à partir de l'équation (II-7) le coefficient de non linéarité.

Le champ de seuil E_B (ou breakdown field) qui est un paramètre essentiel de la varistance est le champ électrique pour lequel la varistance passe de l'état isolant à l'état conducteur. Cette grandeur est mesurée lorsque la varistance présente une densité de courant de $1\text{mA}/\text{cm}^2$.

La densité de courant de fuite J_f 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, cette valeur est mesurée pour une valeur du champ électrique de $0.8 \times E_B$.

Enfin, il faut noter que la caractéristique J-E est symétrique pour les tensions négatives et ne dépend donc pas de la polarisation, cette propriété donne aux varistances un avantage important par rapport aux protections intégrées sur silicium déjà existants.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté en détaille la méthode d'élaboration des varistances à base de ZnO qu'on a utilisé. Nous avons aussi montré les différentes méthodes de caractérisation, soit pour la caractérisation structural tel que la diffraction des rayons X (DRX) et le microscope électronique à balayage (MEB), ou bien pour la caractérisation électrique tel que les mesures courant tension $I(V)$, est tous les paramètres qu'on peut les déterminer à partir de chaque type de caractérisation.

CHAPITRE IV

**RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE
MESURES**

IV.1 Introduction

Après la phase de conception décrite dans le chapitre précédent, un premier lot de composants a été fabriqué. La description de ces échantillons sera présentée dans la première partie de ce chapitre avant la caractérisation des composants qui apparaît dans la deuxième partie.

Les résultats présentés dans ce chapitre portent sur les échantillons réalisés à partir de ZnO et les autres oxydes additifs. Dans ce qui suit nous présenterons les points essentiels de discussion qui sont : la taille des grains de ZnO en fonction de la température, la caractérisation courant-tension des échantillons qui nous permet de déterminer la tension de seuil, le courant de fuite et le coefficient de non linéarité.

L'évaluation des caractéristiques électriques des échantillons réalisés est une étape importante de leur étude. Celle-ci permet non seulement de les comparer entre eux, mais aussi, d'opérer un retour sur expérience, tant au niveau de la synthèse que de la mise en forme. Ce va-et-vient entre structure, composition et propriétés est essentiel pour l'amélioration des propriétés des matériaux pour l'application visée. Ainsi, cette partie s'inscrit-elle dans le processus de mise au point des varistances.

IV.2 Poudre de base et mise en forme des échantillons

la composition qu'on a utilisée pour réaliser nos échantillons a été présentée dans le tableau III.12.

Les échantillons sont mis au four (Nabertherm, MORE THAN HEAT 30-3000 °C) à une température de frittage qui suit le cycle représenté sur la figure 2.3. Nous avons utilisé les températures 1280°C, 1300°C, 1320°C, et 1350°C.

Les échantillons obtenus sont approximativement des disques, mesurant de 13 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, pour une masse d'environ 1 g (voir figure IV.1).



Figure IV.1 — Photos des céramiques réalisées après frittage .

Nous avons réalisé quatre échantillons pour les différentes températures de frittage, les échantillons sont nommés en fonction de leur température de frittage . Dans la suite de notre travail nous appellerons :

FB1 : l'échantillon fritté dans la température de 1280°C.

FB2 : l'échantillon fritté à la température de 1300°C.

FB3 : l'échantillon fritté à la température de 1320°C.

FB4 : l'échantillon fritté à la température de 1350°C.

IV.3 Résultats des caractérisations

Dans un premier temps, les analyses structurales des varistances sont discutées : analyse des phases cristallines par DRX, observations au MEB et la taille de grain. Puis leur évolution en fonction de la température de frittage est abordée. Les deux réponses électriques (champ de seuil et coefficient de non-linéarité) sont ensuite évaluées en fonction de la température de frittage.

IV.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de pastilles frittés à des températures allant de 1280 à 1350°C, avec une vitesse de montée en température de 5°C/min sont donnés dans la figure IV.2. Les diagrammes ont été enregistrés pour des valeurs de 2θ variant de 20° à 80° afin d'observer les pics les plus significatifs.

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

La deuxième phase est la phase spinelle $\text{Co}_{2.33}\text{Sb}_{2.67}\text{O}_4$ identifiée par la fiche (JCPDS No.15-0517), elle est formée pendant le frittage des échantillons à travers la réaction entre Sb_2O_3 , ZnO et Co_3O_4 . La phase spinelle formée pendant le frittage contribue à la formation de la barrière de potentiel aux joints des grains. Comme on peut le voir sur la figure IV.2, il est révélé que la phase spinelle existe en tant que phase mineure pour tous les échantillons. L'intensité de ces pics diminue avec l'augmentation de la température de frittage. Cette phase peut inhiber la croissance des grains pendant le processus de frittage de la varistance [98].

La troisième phase est la phase Willemite Zn_2SiO_4 identifiée par la fiche (JCPDS No.037-1485), cette phase est créée par la combinaison de ZnO et SiO_2 . L'augmentation du nombre de particules de type willemite (Zn_2SiO_4) ou la diminution du nombre de particules de type spinelle ($\text{Co}_{2.33}\text{Sb}_{2.67}\text{O}_4$) peut amener la dégradation des caractéristiques électriques des varistances [99]. La détection de dégradation ou de vieillissement prématuré s'effectue généralement à 85°C sous une tension constante égale à 0,8 ou 0,9 fois la tension de seuil. Si la valeur du courant de fuite dépasse le mA, ceci est signe d'emballement thermique et la varistance est considérée comme dégradée.

Il a été montré que l'excès de l'oxygène aux joints de grain est nécessaire pour développer des jonctions électriquement actives formée par une phase intergranulaire riche en Bi_2O_3 qui sépare les grains de ZnO. De plus, la formation de la phase spinelle se produit à travers l'oxydation de Sb. Par conséquent le Bi joue un rôle prédominant dans le transport de l'oxygène [102]. L'intensité de cette phase est très basse par rapport à ZnO, à cause de la concentration de l'oxyde de bismuth qui est de (0.5) et de la vaporisation de cette oxyde.

R. Metz et al. ont fait une étude sur la vaporisation de l'oxyde de bismuth et montré que la première

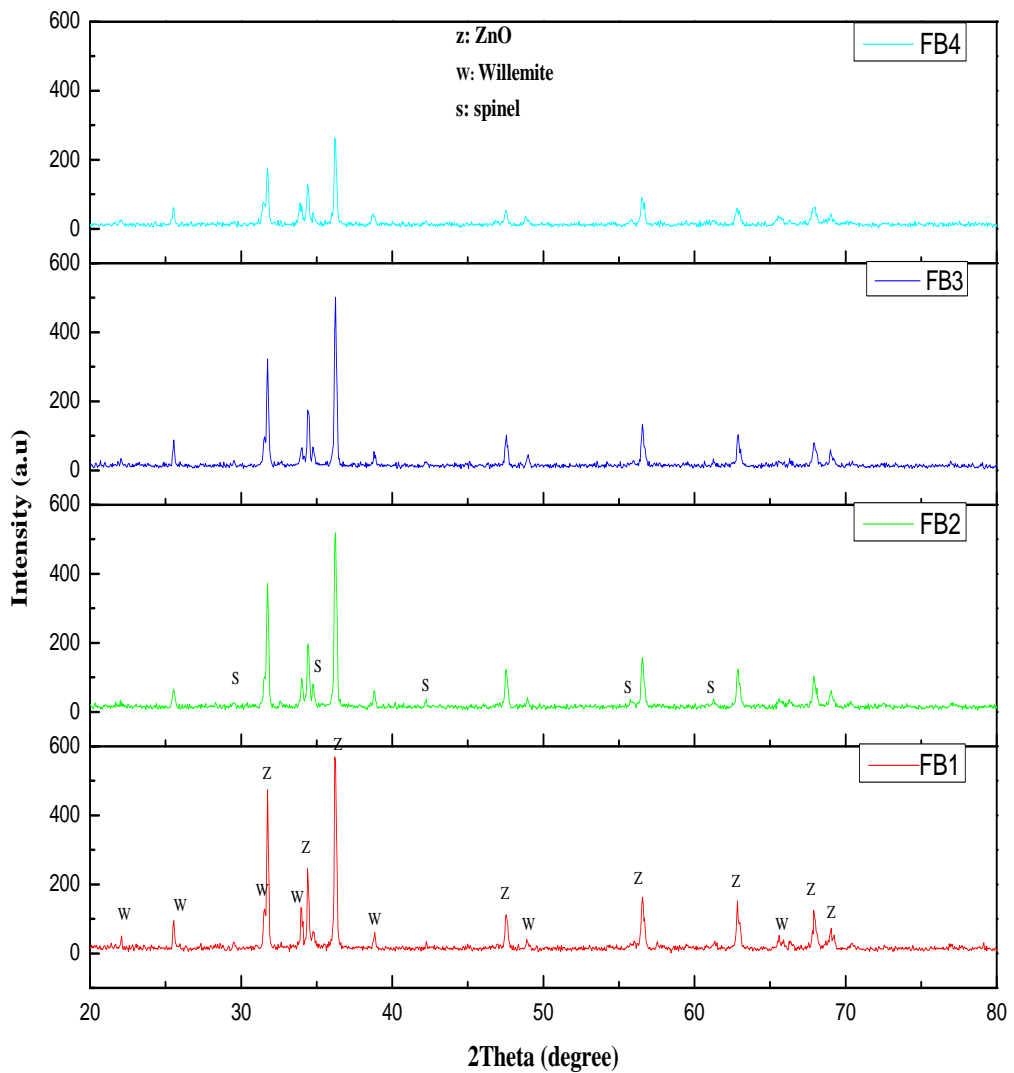


Figure IV.2 — Diffractogramme des échantillons pour les quatre températures de frittage.

perte est détectée à la température de frittage $T=1123^{\circ}\text{C}$. Le cinétique de perte du bismuth est augmentée jusqu'à $T=1350^{\circ}\text{C}$ pour arriver à un taux de -0.05 mg/min [101].

En 2001 C.W .Nahm, a reporté que la température de frittage joue un rôle sur la stabilité des propriétés des varistances ZnO ainsi que sur leur évolution de dégradation (courant, permittivité, pertes diélectriques). Les spectres DRX enregistrés sur ces échantillons sont illustrés sur la figureIV.3 dans le domaine angulaire en 2θ de 36 à $36,5^{\circ}$. Ces spectres montrent l'influence de la température de frittage sur la largeur des raies par conséquent sur la taille des grains.

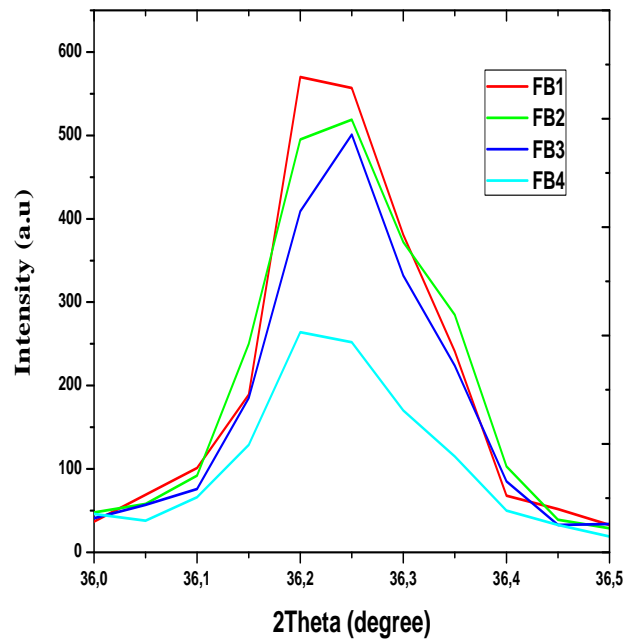


Figure IV.3 — Spectres DRX des échantillons dans la gamme (36-36,5°).

IV.3.2 Observations microstructurales

Pour l'ensemble des quatre expériences, des micrographies à faible grandissement (20µm) sur des surfaces polies sont enregistrées. Les micrographies des échantillons FB1 et FB3 sont représentées en figure IV.4

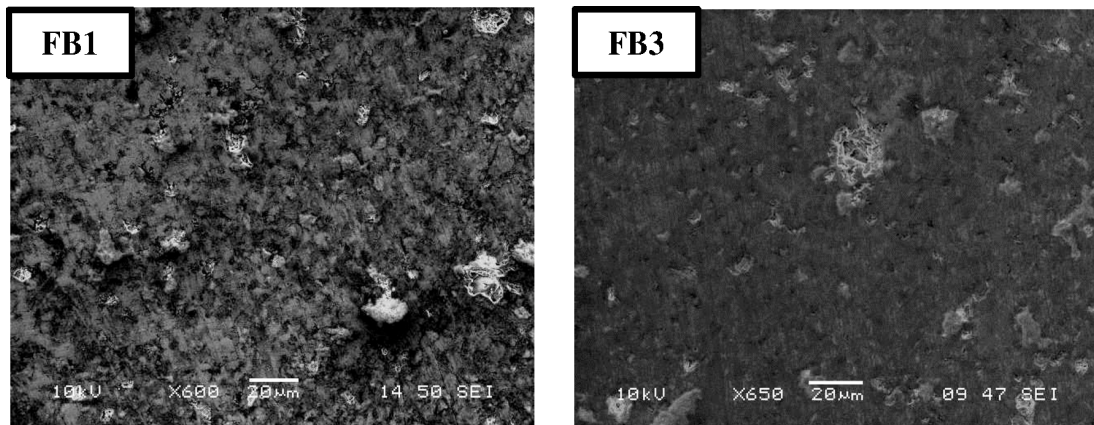


Figure IV.4 — Photos des deux céramiques FB1 et FB2 réalisées après frittage (Un agrandissement de 20µm).

En termes de porosité, les échantillons apparaissent beaucoup plus denses qu'en théorie. L'observation par image MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de chaque varistance met en

évidence les 3 phases composées des grains principaux, des grains de taille plus petite (grains de phase secondaire) et une phase localisée aux joints de grains (en blanc).

En corrélation avec l'analyse par diffraction des rayons X, les grains principaux correspondent donc à la phase ZnO, les grains plus petits (grains de phase secondaire) correspondent à la phase $Co_{2.33}Sb_{2.67}O_4$ et la phase localisée aux joints de grains correspond à Zn_2SiO_4 .

La mesure des tailles de grains par la méthode des interceptions, est effectuée sur les micrographies par électrons secondaires de fort grandissement ($2\mu m$)(voir figure IV.6).

La méthode d'interception consiste à compter, avec des lignes de mesure de longueur L connue, sur des images de grandissement M déterminé, le nombre N de grains interceptés (voir figureIV.5). La longueur moyenne d'interception est obtenue en divisant la longueur totale des lignes de mesure L par le nombre total d'interceptions N la taille moyenne de grain D est obtenue en multipliant la longueur moyenne d'interception par le grandissement M de la micrographie utilisée.

$$D = 1.56 \frac{L}{MN} \tag{IV.1}$$

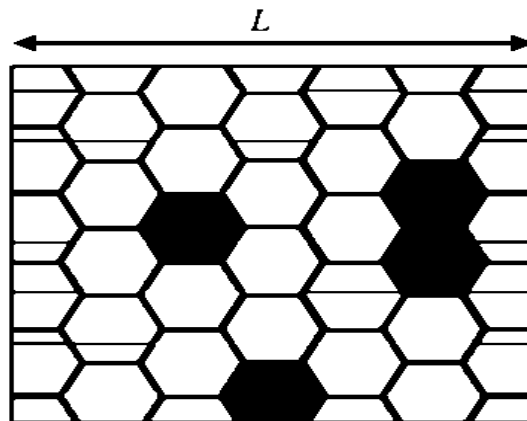


Figure IV.5 — Schéma représentatif de la mesure des tailles de grain.

L'effet de la température de frittage sur la taille des grains a été comparée entre les quatre varistances à base de ZnO. Les photos MEB des échantillons montrent que la morphologie de la surface révèle une forme de grain claire avec des tailles différentes (voir figureIV.6).

Les valeurs de la taille des grains de chaque échantillon sont détaillées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 — Taille des grains pour différent température de frittage .

| Varistances | FB1 | FB2 | FB3 | FB4 |
|-----------------------------|------|------|------|------|
| Taille de grain (μm) | 2.57 | 3.61 | 4.50 | 6.84 |

D'après ces mesures comparatives entre les quatre échantillons FB1,FB2,FB3 et FB4 qui ont été élaborées par la même méthode céramique et frittée avec les températures 1280°c, 1300°c, 1320°c, et 1350°c respecti-

vement ,on voit que la taille des grains augmente de 2.57 à 6.84 μm avec l'augmentation de la température de frittage.

De l'autre côté, on observe que l'augmentation de la température de frittage non seulement augmente la taille des grains mais aussi améliore l'uniformité de la microstructure. De plus le meilleure tension de seuil (de l'ordre de 2991V/cm) est atteinte pour une température de frittage de 1280 °c car la tension de seuil V_s de la varistance est la somme des tensions de seuil des n joints de grains (barrières) en série. C'est-à-dire si nous cherchons à augmenter la tension de seuil de la varistance tout en gardant la même épaisseur, il nous faut alors diminuer la taille des grains afin d'augmenter le nombre de barrières de potentiel.

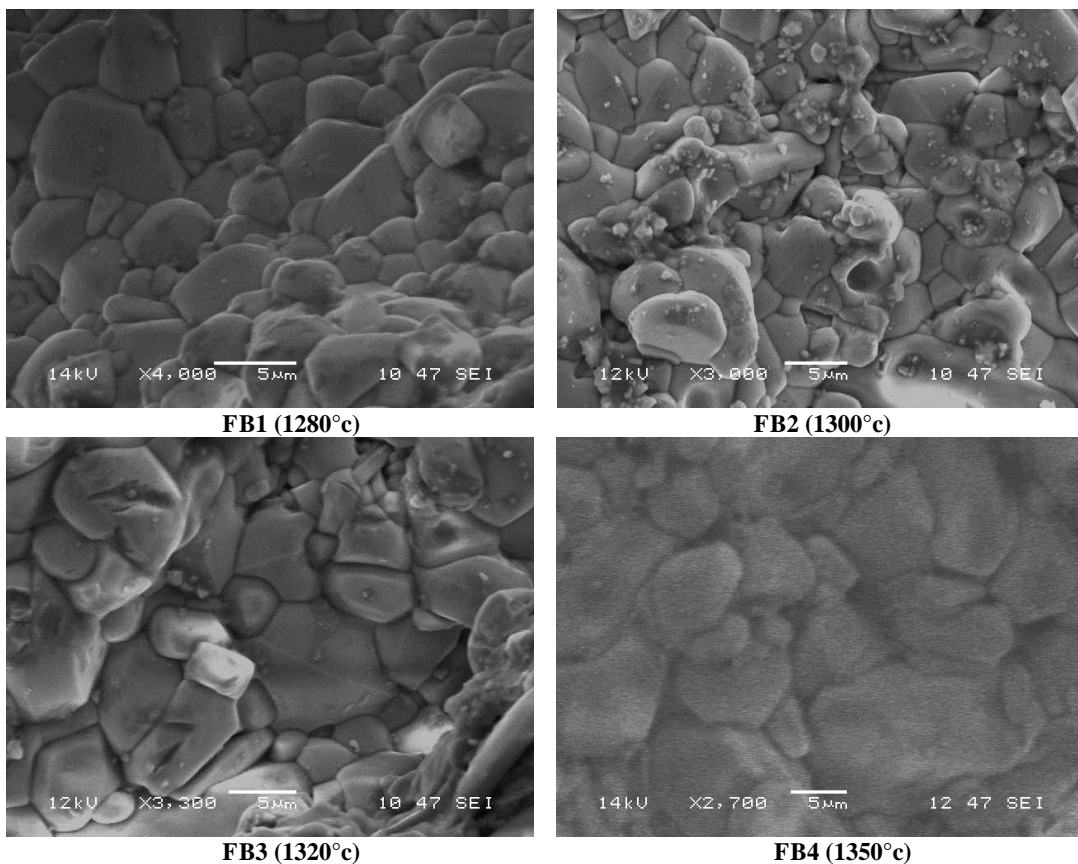


Figure IV.6 — Micrographie des échantillons pour les quatre températures de frittage.

IV.3.3 Caractérisation courant tension des varistances

Les résultats présentés dans cette partie portent sur les échantillons FB1, FB2, FB3 et FB4 définis dans le paragraphe précédent. Afin d'avoir une idée sur les caractéristiques électriques de ces échantillons, que sur l'influence de la température de frittage sur les paramètres électriques des varistances, quatre varistances sont élaborées et caractérisées. Les courbes courant-tension $J(E)$ de tous les échantillons pour

les températures de frittage $T = 1280, 1300, 1320, \text{ et } 1350 \text{ } ^\circ\text{C}$ sont présentées dans la figure IV.7.

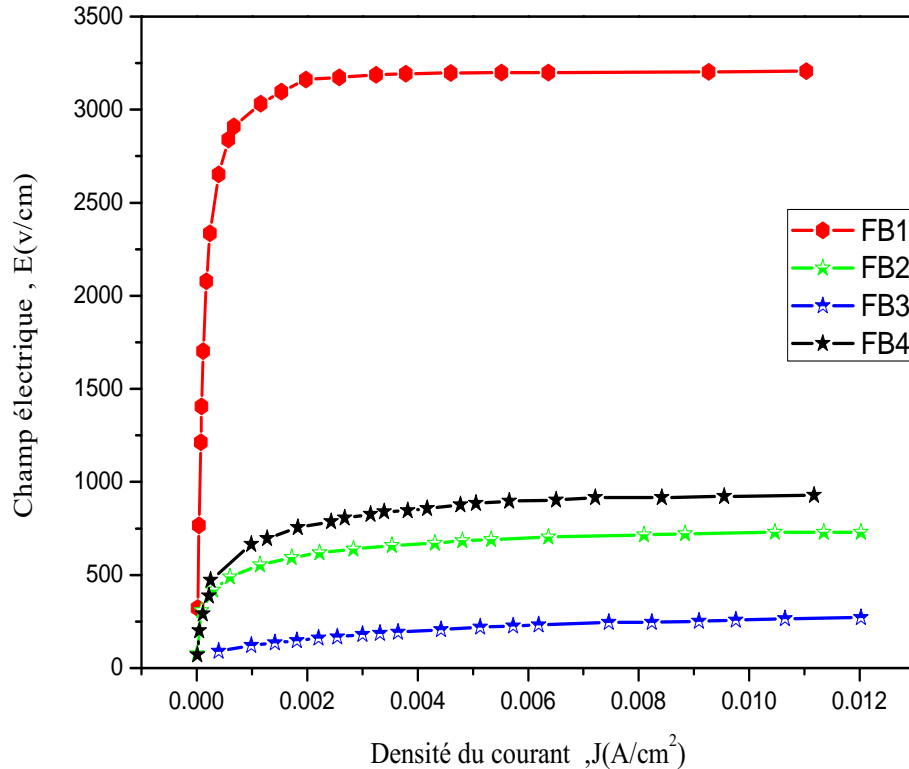


Figure IV.7 — Courbes I (V) des échantillons en fonction de la température de frittage.

Les trois paramètres électriques (tension de seuil E_S (E_{1mA}), courant de fuite J_f et coefficient de non linéarité α) sont obtenus à partir des courbes $J(E)$. On voit clairement que tous les échantillons ont une propriété de varistance et toutes les courbes peuvent être divisées en trois régions : la première partie c'est la région où la résistance des échantillons est élevée. La deuxième partie est la région de fort champ électrique, caractérisée par une faible résistance entre les deux régions se trouvent la partie non linéaire. Les paramètres détaillés des caractéristiques E-J sont résumés dans le tableau IV.2

On peut voir que la température de frittage a un effet significatif sur les caractéristiques E-J de la distribution et de la forme des courbes caractéristiques. Parmi les courbes caractéristiques, l'échantillon fritté à $1280 \text{ } ^\circ\text{C}$ présentait un grand rayon de courbure au voisinage de la région de coude.

IV.3.3.1 Champ de seuil

Les champs de seuil mesurés pour chaque varistance sont indiqués dans le tableau IV.2. Tout d'abord, tous les échantillons frittés présentent des champs de seuil assez importants, compris entre 127.84 et 2991.57 V/cm .

Tableau IV.2 — Les paramètres détaillés des caractéristiques E J des échantillons pour différentes température de frittage .

| Echantillons | T [°] c | D(μm) | E _s (v/cm) | α | V _{gb} (v) | J _L (mA/cm ²) |
|--------------|------------------|-------|-----------------------|-------|---------------------|--------------------------------------|
| FB1 | 1280 | 2,57 | 2991.57 | 33.61 | 0.77 | 0.21 |
| FB2 | 1300 | 3.61 | 543.94 | 7.87 | 0.19 | 0.27 |
| FB3 | 1320 | 4.5 | 127.84 | 3.19 | 0.05 | 0.56 |
| FB4 | 1350 | 6.84 | 664.79 | 6.96 | 0.45 | 0.33 |

Ce champ E_{1mA}, diminue considérablement de 2991.57 V/cm pour la température de 1280 °c à 127.84 V/cm pour une température de frittage de 1320°c, puis augmente de nouveau à 664.79 V/cm pour la température 1350°c.

Ce comportement de E_{1mA} en fonction de la température de frittage est lié à la taille des grains et à la tension de seuil dans les joints de grains, comme décrit dans la formule :

$$V_s = \frac{V_{gb}}{D} \quad (\text{IV.2})$$

D étant la taille moyenne des grains et V_{gb} étant la tension de seuil par joints de grains[102]. Avec une augmentation de la température de frittage, la diminution de E_{1mA} jusqu'à 1320 °c est attribuée à l'augmentation de D et à la diminution de V_{gb}, de plus l'augmentation de E_{1mA} jusqu'à 1350 °c est due au fait que le taux d'augmentation de V_{gb} est supérieur au taux d'augmentation de D (voir la figureIV.8.

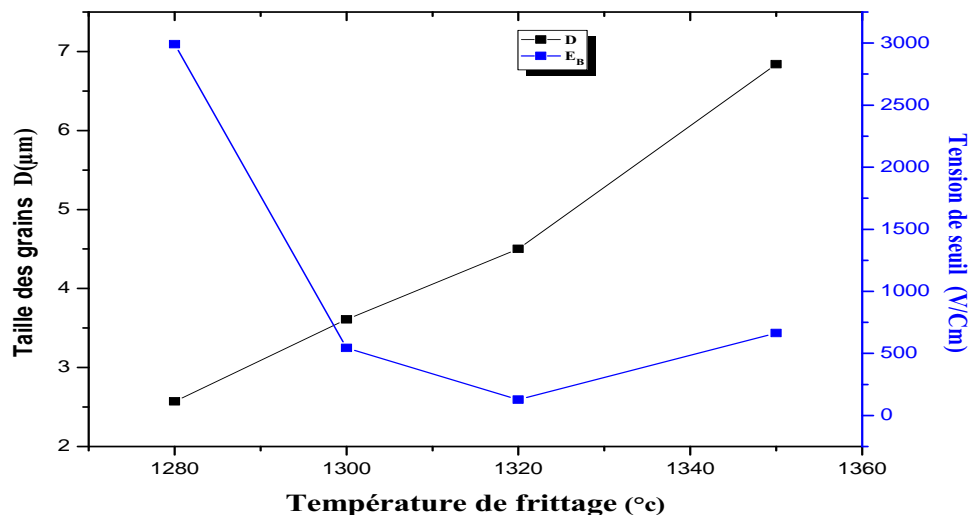


Figure IV.8 — Variation de la tension de seuil en fonction de la température de frittage.

L'effet de l'augmentation de la tension de seuil en fonction de la température de frittage est en accord avec les travaux obtenus par Choon-W Nahm sur les varistances ZnO dopées (V₂O₅-Mn₃O₄-Er₂O₃) [102].

IV.3.3.2 Coefficient de non linéarité

La caractéristique électrique de telles varistances est exprimée par la relation (I.1). L'effet varistance est d'autant plus prononcé que la valeur du coefficient de non linéarité α est élevée. On remarque que tous les échantillons ont une caractéristique non linéaire

Les coefficients de non-linéarité (α) et les courants de fuite (J_L) mesurés pour chaque varistance en fonction de la température de frittage sont indiqués dans le tableau IV.2 . Le coefficient de non-linéarité (α) a diminué de 33.61 à 3.19 lorsque la température de frittage est passée de 1280 à 1320 °c puis augmenté jusqu'à 6.96 pour une température de 1350°c .

Le comportement de α peut être lié à la hauteur de la barrière de potentielle, qui est induit par les états de défauts électroniques tels que l'oxygène, les lacunes d'oxygène, les lacunes de zinc, etc. aux joints de grains affectés par la température de frittage. La température de frittage affectera la densité des états d'interface aux joints de grains.

Garino et Rodriguez ont rapporté que le rôle principal de l'oxyde de bismuth est d'enrichir les joints de grains en oxygène. L'oxyde de bismuth contribuerait ainsi à la formation des barrières de potentiel, sans oublier que la température de fusion de Bi_2O_3 est 817 °c [103]. Alors, pour des températures 1300 °c et plus on peut avoir l'évaporation complète de l'oxyde de bismuth et par conséquent un coefficient de non-linéarité plus faible.

Par conséquent, le maximum pour le coefficient de non linéarité α (33.61) a été obtenu pour l'échantillon FB1 fritté à une température de 1280°c .

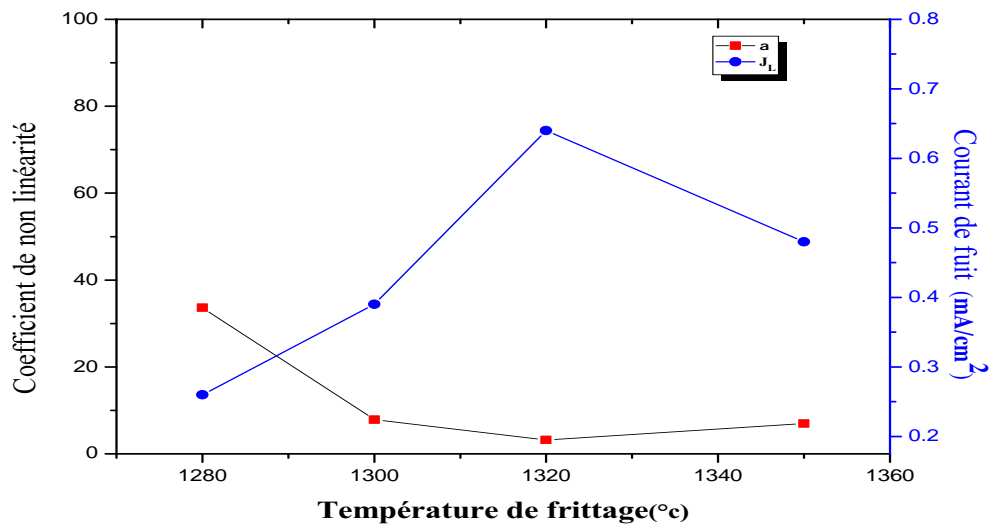


Figure IV.9 — Variation du coefficient de non linéarité en fonction de la température de frittage .

IV.3.3.3 Courant de fuite

La figure IV.9 montre la variation du courant de fuite et du coefficient de non-linéarité en fonction de la température de frittage. La variation de J_L montre une relation inverse avec la variation du coefficient de non-linéarité α en fonction de la température de frittage. La densité de courant de fuite (J_L) a augmenté de 0.21 à 0.56 mA/cm^2 avec l'augmentation de la température de frittage de 1280 à 1320 °C et une augmentation supplémentaire a entraîné une diminution de J_L à 0.33 mA/cm^2 à 1350 °C.

Les paramètres électriques détaillés sont résumés dans le tableau IV.2

Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans les travaux de Choon-Woo Nahm sur l'effet de la température de frittage sur le comportement de vieillissement pour des varistances à base de ZnO [104]. Le courant de fuite dans la zone de champ électrique en dessous du champ de seuil est due à l'émission thermoionique sur la barrière Schottky. Par conséquent, la hauteur de barrière la plus élevée conduit à la plus haute α et donc au courant de fuite plus faible. Il est clair que les valeurs de α et J_L ont été affectées par la température de frittage.

IV.4 conclusion

L'effet de la température de frittage sur les propriétés électriques des varistances à base de ZnO dopées aux Bi_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 et SiO_2 a été étudié. Cette étude a été faite pour mettre en évidence l'effet de la température de frittage sur les paramètres électriques des varistances.

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

Les résultats expérimentaux indiquent que la faible variation de la température de frittage affecte de manière significative les caractéristiques de la varistance. L'augmentation de la température de frittage a diminué le champ de seuil en raison de l'augmentation de la taille moyenne des grains. Cependant, le maximum du coefficient de non-linéarité α a été obtenu à 1280 °C.

CONCLUSION

Les varistances sont obtenues par frittage, sous forme de pastille, d'une céramique constituée essentiellement d'oxyde de zinc ZnO, avec de faibles ajouts (0,1 à 5 en masse) d'autres oxydes, Cette étude avait pour objectif d'étudier l'influence de la composition chimique et les divers paramètres du traitement thermique sur les propriétés électriques du matériau. Plusieurs travaux récents sur la conception des varistances indiquent la relation entre le choix des dopants et les propriétés électriques des varistances..

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

Cette thèse s'organise suivant 4 chapitres principaux accompagnés d'un chapitre introductif, d'un chapitre de conclusions générales avec en annexe les travaux scientifiques (articles publiés et communication). Après l'introduction qui présente essentiellement les motivations et le contexte de ce travail, le chapitre I intitulée " état de l'art sur les matériaux céramiques " traite les caractéristiques fondamentales des matériaux céramiques, leurs méthodes et procédures de fabrication. Je présente également les Propriétés générales de l'oxyde de zinc ainsi que leurs applications dans les différents domaines. Le chapitre II présente une étude bien détaillée sur les capteurs céramiques et spécialement les varistances à base de ZnO, la principale caractéristique des varistances est leur conductivité électrique variable, dépendante de la tension appliquée à leurs bornes : à basse tension, dans la gamme de fonctionnement normale du système, la varistance est isolante et ne perturbe donc pas le circuit. Lorsqu'une surtension apparaît dans le système, ce composant devient alors fortement conducteur et permet de dévier la surcharge électrique, sans que celle-ci n'affecte le circuit à protéger.

Je présente aussi les différentes grandeurs électriques d'une varistance, leur mécanisme de conduction et les différents facteurs qui provoquent la dégradation de ces composants. Le chapitre III concerne la réalisation des varistances à base d'oxyde de zinc dopées avec d'autres oxydes additifs tels que : Bi_2O_3 MnO_2 Cr_2O_3 Sb_2O_3 Co_3O_4 and SiO_2 . Elles étaient élaborées par voie solide et par frittage conventionnel avec les températures 1280°C , 1300°C , 1320°C , 1350°C . Je présente une étude descriptive sur les dispositifs de caractérisation qu'on a utilisés dans ce travail tels que le diffractomètre (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB), et I(V). Le chapitre IV présente les résultats expérimentaux. Nous avons démontré que plus on utilise une température de frittage haute plus on obtient une taille des grains élevée. ($2.57\mu\text{m}$ pour $T= 1280^\circ\text{C}$ et $6.84\mu\text{m}$ pour $T= 1350^\circ\text{C}$), Comme annoncé dans la littérature, les caractérisations microscopique MEB de notre échantillons montre la structure d'une varistance qui contient les grains de ZnO et les joint de grain.

La diffraction des rayons X montre la présence de trois phases dans tous les échantillons, le ZnO, la phase spinel $\text{Co}_{2.33}\text{Sb}_{2.67}\text{O}_4$ et la phase de willmite Zn_2SiO_4 . Le coefficient de non-linéarité est très variable, Il semble toutefois dépendre de la température : le coefficient le plus élevé, supérieur à 33, a été atteint pour la température de frittage de 1280°C . Avec une tension de seuil de 2.9Kv/cm .

Bibliographie

- [1] Abdelhedi AYDI . " *Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M=\text{Ba, Ca}$)*". Thèse de Doctorat, Université Sciences et Technologies Bordeaux I, Français, 2005.
- [2] Mani Diba , Ourania-Menti Goudouri, Felipe Tapia et Aldo R. Boccaccini. " *Magnesium-containing bioactive polycrystalline silicate-based ceramics and glass-ceramics for biomedical applications* ". Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol.xx, 2014.
- [3] R. Landfried , F. Kern, R. Gadow. " *Electrically conductive ZTA-TiC ceramics : Influence of TiC particle size on material properties and electrical discharge machining* ". Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol.xx,2014.
- [4] J.Zhang, D.Y.Xu , L.Tong , H.C.Qi, D.L.Zhang, C.C.Wang. " *Surface layer and its effect on dielectric properties of SiC ceramics*". Journal of Alloys and Compounds, vol.734, pp 16-21,2018.
- [5] YingweiTian, Guimiao Li, Zhiran Yi, Jingquan Liu , Bin Yang. " *A low-frequency MEMS piezoelectric energy harvester with a rectangular hole based on bulk PZT film*". Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol.117, pp 21-27,2018.
- [6] José Ribeiro. " *Etude des risques de défaillances d'un réseau de télécommunications soumis aux effets directs ou indirects de la foudre*". Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal Clermont Ferrand II, Français, 2005.
- [7] J. BRINKER, G. W. SCHERER." *Sol - Gel Science*". Academic Press, New York le 22 October 2013.
- [8] TOUNSIA AIT AHCENE. " *Élaboration, étude nano structurale et propriétés électriques de nanomatériaux du système $\text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$* ". Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine ,Faculté des Sciences, Département de Physique,2007.
- [9] J.Kouam , T.Ait-Ahcene, A.G.Plaiasu, M.Abrudeanu, A.Motoc, E.Beche, C.Monty. " *Characterization and properties of ZnO based nanopowders prepared by solar physical vapor deposition (SPVD)*". Solar Energy, vol.82, pp 226-238,March 2008.
- [10] Adriana-Gabriela PLAIASU,Daniela Monica IORDACHE . " *Morphological characterization of oxide nanopowders* ".Revue Roumaine de Chimie,vol 62,no10,pp 749-754,2017.
- [11] Krisjanis Smits , Larisa Grigorjeva , Donats Millers , Karlis Kundzins , Reinis Ignatans , Janis Grabis ,Claude " *Luminescence properties of zirconia nanocrystals prepared by solar physical vapor deposition*". Optical Materials, vol.37, pp 251 256,March 2014.

- [12] R W G Wyckoff , K. " *Crystal Structures*". Rapport technique, New York : Interscience Publishers, (1963).
- [13] OZGUR, U., Y. I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M. A. RESHCHIKOV, S. DOGAN, V. AVRUTIN, S. CHO et H. MORKOC, " *A comprehensive review of ZnO materials and devices*" ,Journal of Applied Physics, vol. 98, no.9, pp. 1–8, 2005.
- [14] Tapan K. Gupta. " *Application of Zinc Oxide Varistors*". J. Am. Ceram. Soc,vol. 73, no.9, pp. 1817-1840, 1990.
- [15] A. Moustaghfir. " *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*". Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal,2006.
- [16] Magnus Willander , Omer Nur, Jamil Rana Sadaf, Muhammad Israr Qadir, Saima Zaman, Ahmed Zainelabdin, Nargis Bano and Ijaz Hussain. " *Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices*".Materials,vol. B3, pp. 2643 - 2667, 2010.
- [17] Djuriscic et Leung, Y. H. " *Optical properties of ZnO nanostructures*". Small,vol. 2, pp. 944 961, 2006.
- [18] G. E. Jellison, Jr. and L. A. Boatner. " *Optical functions of uniaxial ZnO determined by generalized ellipsometry*". Phys. Rev,vol. B58, no.9, pp. 3586, 1998.
- [19] J. Billa. " *Index of Refraction of ZnO*". Journal of Applied Physics,vol. 39,pp. 3049, 1968.
- [20] Kévin Laurent. " *Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques d Bi_2O_3 et ZnO synthétisés par voie électrochimique*".Thèse de Doctorat, Université Paris Est, France,2008.
- [21] S.J. Chen, Y.C. Liuc, H. Jiang, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan. " *Raman and photoluminescence studies on nanocrystalline ZnO grown on GaInPAs substrates*".Journal of Crystal Growth,vol. 285,pp. 24-30, 2005.
- [22] GHOMRI Rim. " *Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé*".Thèse de Doctorat,Université Badji Mokhtarr Annaba, Faculté des Sciences, Département de Physique,2017 ;
- [23] Amara Saâd. " *Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques* ".Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2015.
- [24] Kuan W.A.Chee , ZiqiangTang, Hong Lü, FengHuang. " *Anti-reflective structures for photovoltaics : Numerical and experimental design*".Energy Reports , Vol. 4, P.266-273,2018.
- [25] Qing-lanMa, ShuqingMa and Yuan MingHuang. " *Enhanced photovoltaic performance of dye sensitized solar cell with ZnO Nano honeycombs decorated TiO_2 photoanode*".Materials Letters, Vol. 218, P.237 240,2018.
- [26] Jiming Bao, Mariano A. Zimmler et Federico Capasso. " *Broadband ZnO Single-Nanowire Light-Emitting Diode*".NANO LETTERS, Vol. 6, pp.1719-1722,2006.
- [27] L. J. Mandalapu, Z. Yang, S. Chu et J. L. Liu. " *Ultraviolet emission from Sb-doped P-type ZnO based heterojunction light-emitting diodes*". Appl. Phys. Lett, Vol. 92, pp.122101,2008.
- [28] J.Y. LEE, J.H. LEE, H.S. KIM, C.-H. LEE, H. -S. AHN, H.K. CHO, Y.Y. KIM, B.H. KONG, H.S. LEE, . " *A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED*". Thin Solid Films,vol. 517, pp. 5157-5160, 2009.

- [29] Z. Bai, C. Xie, S. Zhang, L. Zhang, Q. Zhang, W. Xu, and J. Xu. " *Microstructure and gas sensing properties of the ZnO thick film treated by hydrothermal method*".Sensors and Actuators B,vol.151,pp 107 113, 2010.
- [30] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits. " *Detection of CO and O₂ using TiO₂ Nanowire sensors*".Advanced Materials,vol.15,pp 997 1000, 2003.
- [31] Brattain, Walter H, Bardeen, John. " *Surface Properties of Germanium*".Bell System Technical Journal, vol.32,no 1, pp 1-41,January 1953.
- [32] Tetsuro Seiyama, Akio Kato, Kiyoshi Fujiishi, and Masanori Nagatani. " *A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films*".Analytical Chemistry, vol. 32, pp 1502-1503,1962.
- [33] N.Taguchi. " *A Metal Oxide Gas Sensor*".Japanese Patent, No.45-38200, 1962.
- [34] F. PAN, C. SONG, X.J.LIU, Y.C. YANG, F. ZENG. " *Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition metal doped ZnO films*".Materials Science and Engineering : R : Reports,vol.62,pp 1 35, 2008.
- [35] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri. " *Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers*".Physical Review B,vol.43,pp 1297, 1991.
- [36] L. C. Clark. " *Monitoring and control of blood and tissue O₂ tensions*".Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs,vol.2,pp 41 48, 1956.
- [37] Mariana Emilia Ghica, Christopher M.A. Brett. " *A glucose biosensor using methyl viologen redox mediator on carbon film electrodes*".Analytica Chimica Acta,vol.532,pp 145 151, 2005.
- [38] Christiane Ziegler, Wolfgang Göpel. " *Biosensor development*".Current Opinion in Chemical Biology,vol.2,pp 585 591, 1998.
- [39] Corinne Dejours." *Contribution à l'étude de microcapteurs à ondes acoustiques visant la biodétection rapide sur site*".Thèse de Doctorat ,Université Sciences et Technologies Bordeaux I, Micro et nanotechnologies , 2005.
- [40] TLILI Chaker." *Etude et réalisation de biocapteurs impédancemétriques en utilisant différentes approches d'immobilisation*".Thèse de Doctorat, Université paris 11, paris, 2006.
- [41] Rabab Khalid Sendi. " *Effects of different compositions from magnetic and nonmagnetic dopants on structural and electrical properties of ZnO nanoparticlesbased varistor ceramics*".Solid State Sciences,vol.77,pp 54-61, 2018.
- [42] Guang Liu,Liang Guo,Chunlong Liu,Qingwen Wu. " *Evaluation of different calibration equations for NTC thermistor applied to high-precision temperature measurement*". Measurement, Vo 120, pp 21-27, May 2018.
- [43] S.Kutluay,A.Esen. " *Finite element approaches to the PTC thermistor problem*".Applied Mathematics and Computation,Vol 163, Issue 1, pp 147 16, 25 April 2005.
- [44] Z. ZHOU, K. KATO, T. KOMAKI, M. YOSHINO, H. YUKAWA, M. MORINAGA and K. MORITA. " *Effects of different compositions from magnetic and nonmagnetic dopants on structural and electrical properties of ZnO nanoparticlesbased varistor ceramics*".Journal of the European Ceramic Society,vol.24,pp 139-146, 2004.

- [45] Perel, Thomas. "Protection des circuits électriques des avions plus composites et plus électriques : propriétés électriques des varistances élaborées par "Spark Plasma Sintering"". Thèse de Doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Laboratoire PLASMA et Conversion d'Énergie (LAPLACE), France, 2014.
- [46] M. Manuel SERRANO SERVIN. "Etude du Comportement Electrique et Thermique de Parafoudres à ZnO". Thèse de Doctorat, L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON, Français, 1988.
- [47] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri. "Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process". J. Hazard. Mater, Vol 173, pp 445-449, 2010.
- [48] N.V. Kaneva, D.T. Dimitrov, C.D. Dushkin. "Effect of nickel doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films under UV and visible light". Appl. Surf. Sci. Vol 257, pp 8113-8120, 2011.
- [49] Wolfgang Granig, Lisa-Marie Faller, Hubert Zangl. "Sensor system optimization to meet reliability targets". Microelectronics Reliability, Vol 87, pp 113-124, 2018.
- [50] M. Chung Nguyen, V. Hung Nguyen, Huy-Viet Nguyen, J. Saint-Martin, P. Dollfus. "Enhanced Seebeck effect in graphene devices by strain and doping engineering". Physica E, Vol 73, pp 207-212, 2015.
- [51] Julie Abergel. "Matériaux piézoélectriques à forte déformation pour l'actionnement microsysteme". Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, 2014;
- [52] Caterina Lamuta, Sebastiano Candamano, Fortunato Crea, Leonardo Pagnotta. "Direct piezoelectric effect in geopolymeric mortars". Materials and Design, Vol 107, pp 57-64, 2016.
- [53] Gavin R. Bell, Yorck A. Ramachers. "Photoelectric Solar Power Revisited". Joule, Vol 1, pp 639-642, 2017.
- [54] Ashcroft, Neil W. and N. David Mermin. "Solid State Physics". Livre, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [55] Jacques Vermot-Gaud. "Étude d'une application de l'effet Hall la réalisation d'éléments de circuits logiques". Annales des Télécommunications, Vol 16, pp 133-151, March 1961.
- [56] M. Manuel SERRANO SERVIN. "Etude du Comportement Electrique et Thermique de Parafoudres à ZnO". Thèse de Doctorat, L'école centrale de Lyon, France, 1988.
- [57] Jadupati Nag, Kamla Rawat, K. Asokan, D. Kanjilal, H.B. Bohidar. "Zener diode behavior of nitrogen-doped graphene quantum dots". Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures, Vol 104, pp 36-41, March 2018.
- [58] K. Hembram, T.N. Rao, M. Ramakrishna, R.S. Srinivasa, A.R. Kulkarni. "A novel economical grain boundary engineered ultra-high performance ZnO varistor with lesser dopants". Journal of the European Ceramic Society, Vol xx, pp xxxx, 2018.
- [59] T.G. Wang, G.Q. Shao, W.J. Zhang, X.B. Li. "Electrical properties of Pr₆O₁₁ doped WO₃ capacitor varistor ceramics". Ceramics International, Vol 36, pp 1063-1067, January 2010.
- [60] David R. Clarke. "Varistor Ceramics". Journal of the American Ceramic Society, Vol 82, pp 485-502, March 1999.

- [61] Hairui Bai, Miaomiao Li, Zhijun Xu, Ruiqing Chu, Jigong Haoa , Huaiyong Li, Chong Chen and Guorong Li. " *Influence of SiO_2 on electrical properties of the highly nonlinear ZnO Bi_2O_3 MnO_2 varistors* ".Journal of the European Ceramic Society, Vol 37,pp3965-3971, 2017.
- [62] H. W. Zhongqiu Hua , Liang Dong and S. Peng. " *Varistor behavior study in undoped tungsten trioxide ceramic* ".Physica B, Vol 406,pp 2807, 2011.
- [63] J.A. Park. " *Effect of Al_2O_3 on the electrical properties of ZnO- Pr_6O_{11} -based varistor ceramics* ".Physica B, Vol 403,pp 639, 2008.
- [64] M. Ashraf and A. Bhuiyan. " *Microstructure and electrical properties of Ho_2O_3 doped Bi_2O_3 -based ZnO varistor ceramics* ".Physica B, Vol 405,pp 3770, 2010.
- [65] C. W. NAHM . " *Effect of sintering temperature on microstructure and varistor properties of Zn-V-O-based ceramics incorporated with Mn-Nb-Tb* ". Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol 25,pp4040-4045, 2015.
- [66] FAICAL KHARCHOUCHE . " *Modélisation et Elaboration des Varistances à Coefficient de Température Positif* ".Thèse de Doctorat, université Ferhat Abbas -Sétif 1, Département d'électrotechnique, algerie, 2014.
- [67] M. Ebrahimizadeh Abrishami, A. Kompany, S. M. Hosseini. " *Varistor behavior of Mn doped ZnO ceramics prepared from nanosized precursors* ". J Electroceram, Vol 29,pp125-132, 2012.
- [68] Michio Matsuoka. " *Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics* ".Japanese Journal of Applied Physics , Vol 10,pp 736, 1971.
- [69] G. D. Mahan, Lionel M. Levinson, and H. R. Philipp. " *Theory of conduction in ZnO varistors* ".Journal of Applied Physics, Vol 50,pp 2799, 1979.
- [70] J. P. Gambino and W. D. Kingery. " *Grain boundary electronic states in some simple ZnO varistors* ".Journal of Applied Physics, Vol 61,pp 2571, 1987.
- [71] Ken Sato, Yoshio Takada, Taketoshi Takemura, and Masafumi Ototake . " *A mechanism of degradation in leakage currents through ZnO varistors* ". Journal of Applied Physics, Vol 53,pp 8819-8826, 1982.
- [72] Kazuo Eda . " *Zinc Oxide Varistors* ".Electrical Insulation Magazine, Vol 5,pp 28-41, 1989.
- [73] Randall M. German, Pavan Suri, Seong Jin Park. " *Review : liquid phase sintering* ".Journal of Materials Science, Vol 44,pp 1-39, 2009.
- [74] E. M. El-Meliegy, Hesham I. Saleh et M. Selim. " *Sintering and characterization of bismuth-oxide-containing zinc oxide varistors* ".Materials Characterization, Vol 52,pp 371-378, 2004.
- [75] Chiung-Chih Lin , Woei-Shyong Lee , Chang-Chun Sun et Wen-Hwa Whu. " *The influences of bismuth antimony additives and cobalt manganese dopants on the electrical properties of ZnO-based varistors* ".Composites : Part B, Vol 38,pp 338-344, 2007.
- [76] J. OTT, A. LORENZ, M. HARRER, E.A. PREISSNER, C. HESSE, A. FELTZ, A.H. WHITEHEAD et M. SCHREIBER. " *The Influence of Bi_2O_3 and Sb_2O_3 on the Electrical Properties of ZnO-Based Varistors* ".Journal of Electroceramics , Vol 6,pp 135-146, 2001.

- [77] S. Ezhilvalavan, T.R.N. Kutty . " *Effect of antimony oxide stoichiometry on the nonlinearity of zinc oxide varistor ceramics*". *Materials Chemistry and Physics* , Vol 49,pp 258-269, 1997.
- [78] Wangcheng Long, Jun Hu, Jun Liu et Jinliang He . " *Effects of cobalt doping on the electrical characteristics of Al-doped ZnO varistors*". *Materials Letters* , Vol 64,pp 1081-1084, 2010.
- [79] H.H. Hng et P.L. Chan . " *Cr₂O₃ doping in ZnO-0.5 mol% V₂O₅ varistor ceramics*". *Ceramics International*, Vol 35,pp 409-413, 2009.
- [80] Mourad Houabes, Slavko Bernik, Chabane Talhi et Ai Bui. " *The effect of aluminium oxide on the residual voltage of ZnO varistors*". *Ceramics International* , Vol 31,pp 783-789, 2005.
- [81] Z. ZHOU, K. KATO, T. KOMAKI, M. YOSHINO, H. YUKAWA, M. MORINAGA et K. MORITA. " *Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO*". *Journal of the European Ceramic Society*, vol 24, pp 139-146, 2004.
- [82] Hairui Bai , Miaomiao Li , Zhijun Xub, Ruiqing Chu, Jigong Hao, Huaiyong Li , Chong Chen, Guorong Li. " *Influence of SiO₂ on electrical properties of the highly nonlinear ZnO-Bi₂O₃-MnO₂ varistors*". *Journal of the European Ceramic Society*, vol 37, pp 3965-3971, 2017.
- [83] LONG WangCheng, HU Jun, HE JinLiang, LIU Jun et ZENG Rong. " *Effects of manganese dioxide additives on the electrical characteristics of Al-doped ZnO varistors*". *Science China Technological Sciences*, vol 54, pp 2204-2208, 2011.
- [84] Damien CHORON . " *Élaboration et caractérisation de varistances à fort champ de seuil à base d'oxyde de zinc* ". Thèse de Doctorat, université de Caen Basse-Normandie, École doctorale SIMEM, France , 2015.
- [85] S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M. S. Multani et D. O. Shah. " *The relation between residual voltage ratio and microstructural parameters of ZnO varistors*". *Materials Letters*, vol 59, pp 302-307, 2005.
- [86] E.M. El-Meliegy, Hesham I. Salehb. " *Sintering and characterization of bismuth-oxide-containing zinc oxide varistors*". *Materials Characterization*, Vol 52,pp 371- 378, 2004.
- [87] H.H. Hng , P.L. Chan. " *Cr₂O₃ doping in ZnO-0.5 mol V₂O₅ varistor ceramics*". *Ceramics International*, Vol 35,pp 409-413, 2009.
- [88] C.W.Nahm. " *Effect of MnO₂ addition on microstructure and electrical properties of ZnO-V₂O₅-based varistor ceramics*". *Ceramics International*, Vol 35,pp 541-546, 2009.
- [89] T. Ait Ahcene , C. Monty a, J. Kouama, A. Thorel , G. Petot-Ervas , A. Djemel . " *preparation by solar physical vapour deposition (SPVD) and nanostructural study of pure and Bi doped ZnO nanopowders* ". *J.Eur.Ceram.Soc*, Vol 27,PP 3413-3424, 2007.
- [90] Choon-W. Nahm. " *Electrical behavior against current impulse in ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics with terbium addition*" ., *Ceramics International*,Vol 36, PP 1495-1501,2010.
- [91] H.H. Hng, P.L. Chan. " *Microstructure and current-voltage characteristics of ZnO-V₂O₅-MnO₂ varistor system*". *Ceramics International*,Vol 30, PP 1647-1653,2004.
- [92] XU Dong. " *Sintering process as relevant parameter for Bi₂O₃ vaporization from ZnO-Bi₂O₃-based varistor ceramics*". *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*,Vol 19,PP 1526-1532,2009.

- [93] Mohammad Lutful Arefin, Friedrich Raether, David Dolejs, Andreas Klimera. "Phase formation during liquid phase sintering of ZnO ceramics". *Ceramics International*, Vol 35, PP 3313-3320, 2009. 3313-3320.
- [94] René Guinebretière. "X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials". Livre, First published in Great Britain and the United States in 2007.
- [95] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles. "Highly oriented and conducting ZnO :Ga layers grown by chemical spray pyrolysis". *Surf. and Coat. Techn.* Vol 151-152, PP 110-113, 2002.
- [96] L. A. Goodman. "Liquid-Crystal Displays-Electro-Optic Effects and Addressing Techniques". Introduction to Liquid Crystals, pp 241-279, 1974.
- [97] Adda, Y., Dupouy, J.-M., Philibert. "Techniques du laboratoire de science des matériaux". Livre, tome 2, INSTN CEA Collection enseignement, Gif-sur-Yvette, 1993.
- [98] Ahmed Bouchehlal et Farida Hobar. "Effect of sintering temperature on microstructure and nonlinear electrical characteristics of ZnO varistor". *JOURNAL OF ADVANCED DIELECTRICS*. Vol 8, PP 1850014, 2018.
- [99] Yuji Akiyama , Ai Fukumori , Masayuki Takada , Yuuki Sato et Shinzo Yoshikado. "Effects of Zr and Y Addition on the Electrical Degradation Characteristics of ZnO Varistors". *Key Engineering Materials*. Vol 445, PP 237-240, 2010.
- [100] F. Stucki et F. Greuter. "Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries". *Applied Physics Letters*. Vol 57, PP 446 , 1990.
- [101] R. Metz , H. Delalu, J.R. Vignalou, N. Achard, M. Elkhatib. "Electrical properties of varistors in relation to their true bismuth composition after sintering". *Materials Chemistry and Physics*. Vol 63, PP 157-162 , 2000.
- [102] Choon-W. Nahm . "Sintering effect on electrical properties and pulse aging behavior of (V₂O₅-Mn₃O₄-Er₂O₃)-doped zinc oxide varistor ceramics ". *JOURNAL OF RARE EARTHS*. Vol 32, PP 29 , 2014.
- [103] T. J. GARINO et M. A. RODRIGEZ . "The Effect of Composition, Temperature and Sample Size on the Sintering of Chem-Prep High Field Varistors ". Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2007.
- [104] Choon-W. Nahm . "Sintering effect on ageing behavior of rare earths (Pr₆O₁₁-Er₂O₃-Y₂O₃)-doped ZnO varistor ceramics ". *JOURNAL OF RARE EARTHS*. Vol 30, PP 1028 , 2012.

ABSTRACT

Varistors are electrical components with variable resistivity depending on the electric field applied to them. These components are typically used in surge protection devices.

The objectives of this work are to study the influence of the sintering temperature on the electrical properties of the material as well as to show the advantages and disadvantages compared to a conventional sintering method. To do this, zinc oxide varistors doped with Bi_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 and SiO_2 were developed by a ceramic method and were sintered for different temperatures (1280, 1300, 1320, and 1350°C). Their characterization was done by DRX, MEB, and I (V).

The samples obtained depend strongly on the production conditions (sintering temperature), the more the sintering temperature increases, the more the grain size increases. The grain size of the doped ZnO varistors obtained varies from 2.57 to 6.84 μm .

The electrical characterization of these samples shows that they exhibit a non-linear behavior of varistor with a coefficient of 33.61. In addition, the threshold field is 2991.56v / cm for the temperature of 1280 ° C. These results validate the possibility of miniaturization of varistors for their application in microelectronics.

Key words: Varistor, Coefficient of nonlinearity, Microstructure, Electrical properties, sintering temperature.

RESUME

Les varistances sont des composants électriques à résistivité variable en fonction du champ électrique qui leur est appliqué. Ces composants sont généralement utilisés dans les dispositifs de protection contre les surtensions.

Les objectifs de ce travail sont d'étudier l'influence de la température de frittage sur les propriétés électriques du matériau ainsi que de montrer les avantages et les inconvénients par rapport à une méthode de frittage conventionnel. Pour ce faire, Des varistances d'oxyde de zinc dopé par Bi_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 et SiO_2 ont été élaboré par une méthode céramique et ont été fritté par différente température (1280, 1300, 1320, et 1350°C). Leur caractérisation a été faite par DRX, MEB, et I (V).

Les échantillons obtenues dépendent fortement des conditions d'élaboration (température de frittage), plus la température de frittage augmente plus la taille des grains augmente. La taille des grains des varistances de ZnO dopé obtenues varie de 2.57 à 6.84 μm . La caractérisation électrique de ces échantillons montre qu'ils présentent un comportement non-linéaire de varistance avec un coefficient de 33.61. De plus, le champ de seuil est de 2991.56v/cm pour la température de 1280°C. Ces résultats valident la possibilité de miniaturisation des varistances pour leur application en microélectronique.

Mot clés : Varistance, Coefficient de non linéarité, Microstructure, Propriétés électriques, température de Frittage.

ملخص

المقاومة المتغيرة (مقاومة الفار يستور) هي مركبات كهربائية مقاومتها تتغير بتغير المجال الكهربائي المطبق عليها. عادة ما يتم استخدام هذه المركبات في أجهزة الحماية من زيادة التيار.

تتمثل أهداف هذا العمل في دراسة تأثير درجة حرارة التلبيد على الخواص الكهربائية للمادة. للقيام بذلك ، تم تطوير مقاومة متغيرة من أكسيد الزنك المشبعة بـ Bi_2O_3 ، MnO_2 ، Cr_2O_3 ، Sb_2O_3 ، SiO_2 و Co_3O_4 بطريقة خزفية وتم تليبيدها لدرجات حرارة مختلفة (1280 ، 1300 ، 1320 ، و 1350 درجة مئوية). تم دراسة خصائصها بواسطة DRX و MEB و (V)I

تعتمد العينات التي يتم الحصول عليها بشكل كبير على ظروف الإنتاج (درجة حرارة التلبيد) ، حيث كلما زادت درجة حرارة التلبيد ، كلما زاد حجم الحبيبات. يتراوح حجم حبيبات ZnO المستخرجة من 2.57 إلى 6.84 ميكرومتر.

يبين التوصيف الكهربائي لهذه العينات أنها تعرض سلوك غير خطي بمعامل 33.61. بالإضافة إلى ذلك ، فإن حقل العتبة هو 2991.56 فولت/سم لدرجة حرارة 1280 درجة مئوية. هذه النتائج التحقق من صحة التصغير من الفار يستور لتطبيقاتها في الالكترونيات الدقيقة.

الكلمات الرئيسية : الفار يستور ، معامل اللاخطية ، المجهرية ، الخصائص الكهربائية، وحرارة التلبيد

Annexes

Effect of sintering temperature on microstructure and nonlinear electrical characteristics of ZnO varistor

Ahmed Bouchehlal* and Farida Hobar
Microsystems and Instrumentation Laboratory
University of Constantine 25017, Algeria
*bouchehlalahmed@umc.edu.dz

Received 1 March 2018; Revised 29 March 2018; Accepted 3 April 2018; Published 7 May 2018

The nonlinear properties of ZBMCCS-based varistors, which are composed of ZnO–Bi₂O₃–MnO₂–Cr₂O₃–Sb₂O₃–Co₃O₄ and SiO₂ are studied in relation to sintering temperature, in the range of 1280–1350°C. The samples are investigated for grain morphology by using scanning electron microscope (SEM). These samples were examined by using X-ray diffraction patterns (XRD) and DC electrical measurements. X-ray diffraction analysis of the samples show the presence of ZnO, Zn₂SiO₄ willemite phase and Co_{2.33}Sb_{0.67}O₄ spinel phases. The average grain size of ZnO increased as the sintering temperature increased from 2.57 to 6.84 μm. In the examined temperature range, the breakdown field decreased from 2992 to 127 V/cm with the increase of sintering temperature. This system gives a relatively high nonlinearity coefficient $\alpha = 33.61$ (at a sintering temperature of 1280°C) with a low leakage current of 0.21 mA/cm².

Keywords: ZnO varistor ceramics; microstructure; nonlinear coefficient; sintering temperature.

1. Introduction

Zinc oxide varistors are ceramic semiconductor devices with high nonlinear current–voltage characteristics. This latter and the energy absorption capability are the two most important parameters of the ZnO varistor.¹ The nonlinearity coefficient is defined as:

$$I = KV^\alpha, \quad (1)$$

where K is a constant, α is the nonlinear coefficient. ZnO varistors are used as surge protection devices in different electrical and electronic circuits, where many studies have already focused on electrical properties of varistor. Various techniques of elaboration have been used, such as ceramic method and chemical method. The size of the grains and the homogeneity of the microstructure are essential elements for the development of efficient ZnO varistors. In this context, the choice of a ceramic method makes it possible to envisage obtainment of fine grains as well as a good dopant distribution. The varistor devices were formed by sintering ZnO powder with a number of other metal oxides of small amount (Bi₂O₃, MnO₂, Co₃O₄, Cr₂O₃, Sb₂O₃, Al₂O₃ and SiO₂, etc) where all these oxides are milled together before sintering.² Each of them has a special function both in the sintering temperature and in the resulting varistor. The addition of Bi₂O₃ and Cr₂O₃ were needed to increase the breakdown voltage,^{3–5} and manganese and cobalt dopants enhance the degree of nonlinearity.^{4,6} Al₂O₃ was added to increase the electrical conductivity of the zinc oxide grains.⁷ Shuai *et al.* have reported that Cr₂O₃ did not react with ZnO at such low

sintering temperature of 950°C.⁸ The reactions between ZnO and oxide additives in high-temperature lead to the formation of different phases in the ZnO grain boundary.⁹ These phases are the spinel phase and the willemite phase.¹⁰ For this reason, sintering temperature is one of the most important parameters in making varistors, because approximately all properties of varistors are affected by temperature. More recently, published research has shown that the addition of SnO₂ significantly influences ZnO grain growth, and nonlinear properties.¹¹ In 2014, Guangliang Hu *et al.* studied the microstructure and the electrical properties of MgO-doped SnO₂ varistor ceramics. It indicates that 1350°C is the best sintering temperature for this system.¹² Thus, Nahm investigated the microstructure and electrical properties of the ZnO–Pr₆O₁₁–Bi₂O₃-based varistor ceramics with sintering changes in the range of 1100–1250°C.¹³ There are no published reports studying the effect of the sintering temperature on the varistor properties in ZBMCCS-based varistor ceramics, especially, in the range of 1280–1350°C.

The aim of this work is to investigate the effect of sintering temperature on the microstructure and electrical properties of the ZBMCCS-based varistors.

2. Experimental Procedure

2.1. Sample preparation

Reagent-grade raw materials were used in proportions of 96 mol% ZnO, 0.5 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% MnO₂, 0.5 mol% Cr₂O₃, 1 mol% Sb₂O₃, 0.5 mol% Co₃O₄ and 1 mol% SiO₂.

High-purity commercial ZnO-micro (purity of 99.7%), and the other oxides were mixed and homogenized in absolute ethanol, using porcelain balls within a polypropylene bottle for 24 h. The mixture was dried at 100°C for 24 h and calcined in air at 750°C for 2 h. The resulting powders are pressed into discs of 13 mm in diameter and 2 mm thickness at a pressure of 1000 kg/cm². The discs were sintered at four fixed different temperatures 1280°C, 1300°C, 1320°C, 1350°C, for 2 h with heating and cooling rates of 5°C/min. These samples are labeled FB1, FB2, FB3 and FB4, respectively, in the following parts of the text. The size of the final samples were about 8 mm in diameter and 1.0 mm in thickness. Both sides of the sintered samples were polished and coated in a silver paste and ohmic contacts were formed by heating at 600°C for 10 min in air. The electrodes were 5 mm in diameter.

2.2. Microstructure examination

The microstructures of samples were examined via the scanning electron microscope (JEOL, JSM-6360LV). The average grain size (D) was determined by the lineal intercept method using the following equation:

$$D = 1.56 \frac{L}{MN} \quad (2)$$

where L is the random line length on the micrograph, M is the magnification of the micrograph, and N is the number of grain boundaries intercepted by the lines.^{14,15}

The phase composition of samples was characterized by means of X-ray diffraction (XRD) in D8 advance BRUKER diffractometer with Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

2.3. Electrical measurement

The electrical properties for sintered samples were performed with a Keithley 2015 digital multimeter and an Extra high voltage (Power supply) (LB2615-001, Australia). The current was recorded by increasing the applied voltage manually to characterize the electric field current density (E, J) behavior of all samples. The nominal breakdown field $E_B = V_1 \text{ mA}$ (V/cm) was measured when the current flowing through the varistor is 1 mA/cm². Breakdown electrical field of varistors can be expressed by the following equation:

$$E_B = \left(\frac{V_{gb}}{D} \right), \quad (3)$$

where V_{gb} is the average breakdown voltage per grain boundaries. From the measured values of E_B and D , V_{gb} could be obtained.¹⁶

The leakage current (I_L) is measured at 0.8 V_B .^{15,17} The nonlinear coefficient α is obtained by the following equation:

$$\alpha = \frac{\log \left(\frac{J_2}{J_1} \right)}{\log \left(\frac{E_2}{E_1} \right)} = \frac{1}{\log(E_2 - E_1)}, \quad (4)$$

where E_1 and E_2 are the electric fields corresponding to $J_1 = 1 \text{ mA/cm}^2$ and $J_2 = 10 \text{ mA/cm}^2$,¹⁸ respectively.

3. Results and Discussion

3.1. Microstructure analyses

Figure 1 shows SEM micrographs of ZBMCCSS-based varistors sintered at different temperatures. The grain sizes of ZBMCCSS ceramic varistors were shown to increase from 2.57 to 6.84 μm when the sintering temperature increases from 1280°C to 1350°C. The detailed microstructural parameters are summarized in Table 1. It is clear that the sample FB1 has smaller average grain size than the others, which demonstrates that the higher sintering temperature has played an effective role in controlling the growth of the grains.

3.2. X-ray powder diffraction

The XRD patterns for all samples sintered with four different temperatures are given in Fig. 3. The XRD pattern reveals the presence of three diffraction peaks, namely, primary phase ZnO (JCPDS No. 065-3411), as the predominant compound and secondary phase willemite Zn₂SiO₄ (JCPDS No. 037-1485) and spinel phase Co_{2.33}Sb_{2.67}O₄ (JCPDS No. 15-0517). As can be seen in Fig. 3, it is revealed that the spinel

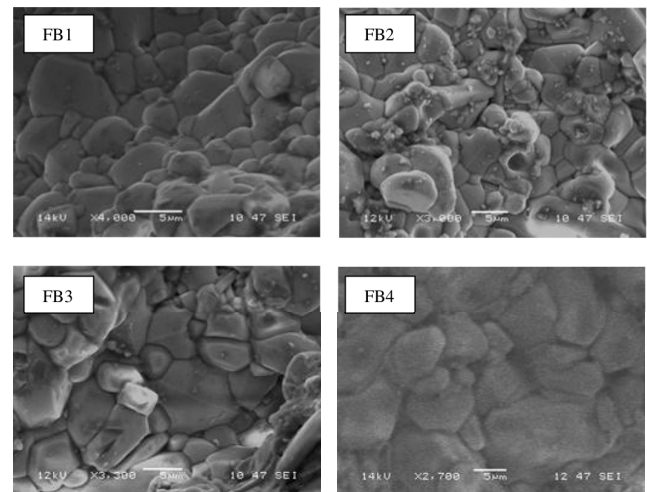


Fig. 1. SEM micrographs of the samples for different sintering temperatures.

Table 1. E - J and microstructure characteristic parameters of the samples for different sintering temperatures.

| Samples | T°C | D (μm) | E_B (v/cm) | α | V_{gb} (v) | I_L (mA/cm ²) |
|---------|------|---------------------|--------------|----------|--------------|-----------------------------|
| FB1 | 1280 | 2.57 | 2991.57 | 33.61 | 0.77 | 0.21 |
| FB2 | 1300 | 3.61 | 543.94 | 7.87 | 0.19 | 0.27 |
| FB3 | 1320 | 4.5 | 127.84 | 3.19 | 0.05 | 0.56 |
| FB4 | 1380 | 6.84 | 664.79 | 6.96 | 0.45 | 0.33 |

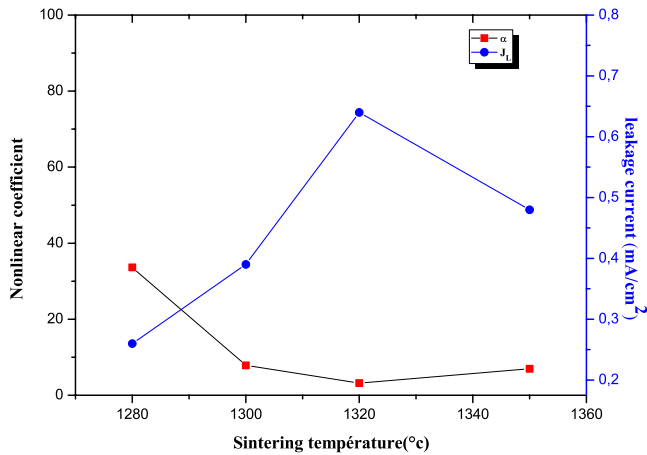


Fig. 2. Variation of nonlinear coefficient α and leakage current I_L with different sintering temperature.

phase exists as a minor phase for all the samples. The intensity of these peaks decreases with the increase of sintering temperature. This phase can inhibit the grain growth during the sintering process of the varistor.¹⁸

3.3. Current–voltage characteristics

Figure 5 shows the electric field and current density (E - J) curves of samples with different sintering temperatures. It is

clearly seen that all the samples have varistor property. The (E - J) curves of ZBMCCSS-based varistor ceramics can be divided into two regions. The first region is in the low-field, where the varistor is an insulator, which allows low leakage current. The second region clearly shows nonlinear behavior (upturn region). The (E - J) characteristic parameters with various sintering temperatures are summarized in Table 1.

The breakdown field E_B decreased over a wide range from 2991.57 to 127.84 V/cm with the increase of sintering temperature. This fact can be explained by: firstly, the increase in the average grain size, equivalent to a reduction of the number of grain boundaries as shown in Fig. 4. Secondly, the decrease of varistor voltage per grain boundary V_{gb} , as shown in Table 1. In general, smaller the grain size, higher the varistor voltage.

The nonlinearity coefficient α decreased sharply from 33.61 to 7.87 until the sintering temperature is 1280°C. However, when the sintering temperature exceeded 1300°C, α increased to a slight extent from 3.19 to 6.96, the tendency of change in α is very unusual because of sharp change of α between 1280°C and 1350°C. So the sample sintered at 1280°C exhibited the breakdown field as high as 2991 V/cm and the non-ohmic coefficient as high as 33. For the sintering temperature used in this work, the best value of α was found for FB1 varistor sintered with 1280°C.

Figure 2 shows the variation of α and leakage current I_L as a function of sintering temperature. The variation of I_L value

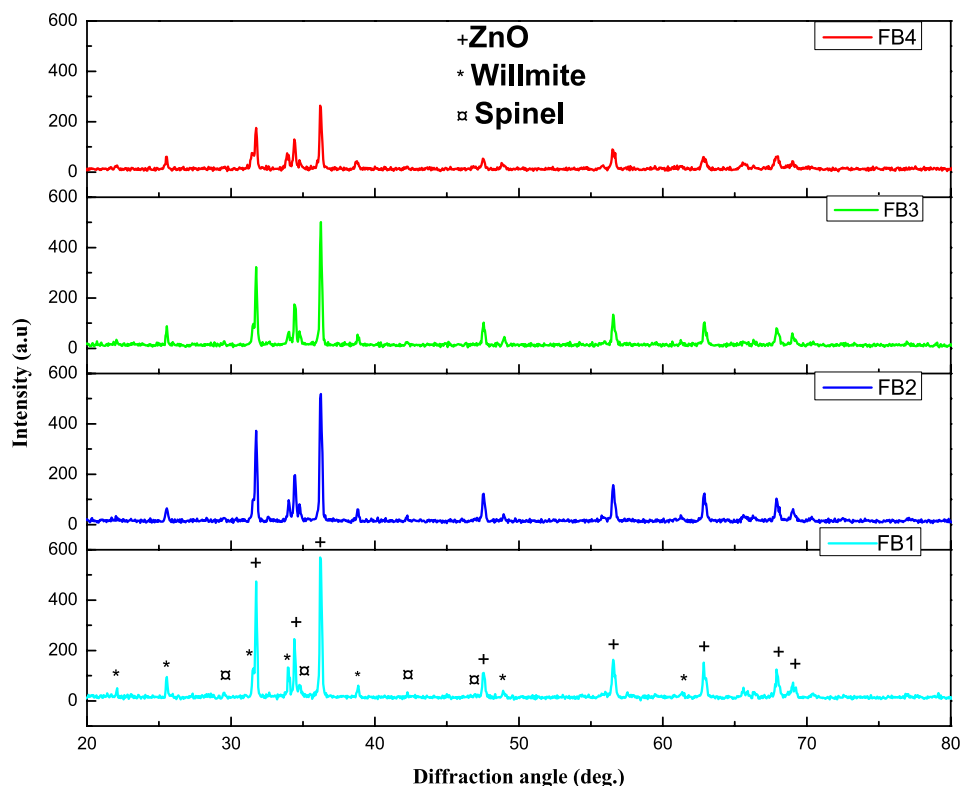


Fig. 3. XRD patterns of the samples for different sintering temperatures.

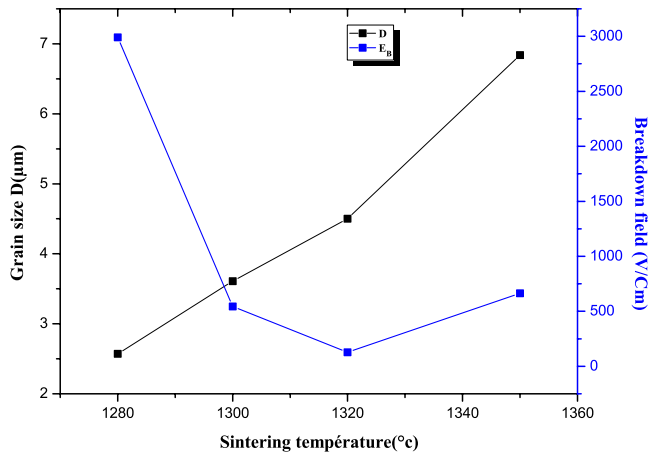


Fig. 4. Variation of grain size D and breakdown field E_B with different sintering temperature.

is observed to be opposite to α . The minimum value of leakage current I_L was found for FB1 varistor ceramic. The V_{gb} was in the range of 0.76 to 0.06 V/gb.

Many researchers have been studying the impacts of microstructure, metal oxide additives and processing methods on the degradation of ZnO varistors.¹⁹ Nahm *et al.* reported the degradation behavior by DC-accelerated stress and pulse-current stress of varistors with different sintering temperatures. They have found that the sample sintered at 1300°C exhibited the highest stability for E - J characteristics after application of the DC-accelerated stress state and they confirmed that the sintering temperature has a strong effect on degradation behavior by the stress.²⁰ The degradation phenomena in ZnO varistors occurs under ac, dc, and pulse electric field resulting in changes in nonlinear coefficient and leakage current.

As a result, the best sample exhibits low leakage current, high nonlinear coefficient and high breakdown voltage. The

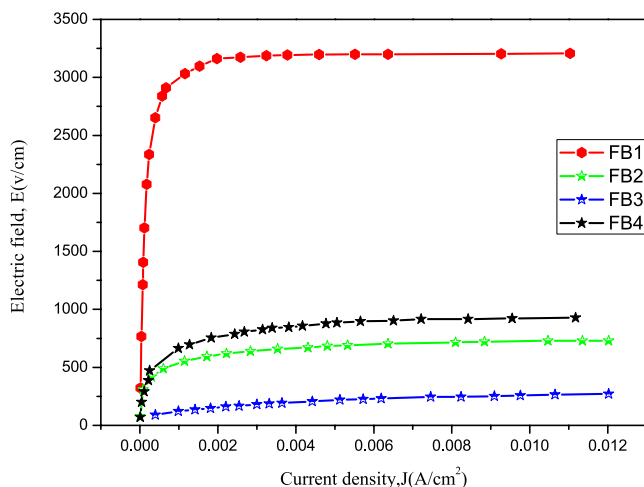


Fig. 5. E - J characteristics of the samples for different sintering temperatures.

varistor FB1 sintered at 1280°C is better than FB2, FB3 and FB4. The nonlinear coefficient α is above 33, the breakdown field E_B is 2991.57 v/cm, and leakage current is $J_L = 0.21$ mA/cm².

4. Conclusions

The properties of ZBMCCSS-based varistor prepared by the ceramic method, which was discussed in the preparation section of the samples, were investigated as a function of different sintering temperatures, and investigated for phase identification and grain morphology by using XRD and SEM techniques. The XRD pattern showed the presence of ZnO, Zn₂SiO₄ willemitte and Co_{2.33} Sb_{2.67}O₄ spinel.

For sintering temperatures ranging from 1280°C to 1350°C, the average grain size increased from 2.57 to 6.84 μm, which leads to a substantial decrease in breakdown field of the varistors from 2991 to 127 v/cm. The nonlinearity coefficient α measured for the material sintered at 1280°C was 33.61. This coefficient decreased with the increase of sintering temperature.

Finally, it can be inferred from the above results that the ZBMCCSS ceramic varistors sintered at 1280°C would be very useful in the fabrication of a good varistor, because, first, they exhibit excellent electrical properties of 2991.57 v/cm, $\alpha = 33.61$ and $J_L = 0.21$ mA/cm², second, the electrical characteristics of the degraded sample are partially restored after heat treatment in an oxygen-rich atmosphere. Hence, these varistors could be applied to the nonlinear resistors for high-voltage field.

References

- M. Matsuoka, Non ohmic properties of zinc oxide ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* **10**, 736 (1971).
- A. Banerjee and T. Ramamohan, Smart technique for fabrication of zinc oxide varistor, *Mater. Res. Bull.* **36**, 1259 (2001).
- E. El-Meliegy and H. I. Saleh, Sintering and characterization of bismuth-oxide containing zinc oxide varistors, *Mater. Charact.* **10**, 52 (2004).
- H. Hng and P. Chan, Cr₂O₃ doping in ZnO_{0.5} mol V₂O₅ varistor ceramics, *Ceram. Int.* **75**, 61 (2008).
- L. Xiangkai Xiao, L. Y. Zheng and T. Tian, Effect of Cr₂O₃ on the property and microstructure of ZnO Bi₂O₃ varistor ceramics in different sintering temperature, *Ceram. Int.* **41**, S557 (2015).
- H. H. Hng and P. L. Chan, Effects of MnO₂ doping in V₂O₅-doped ZnO varistor system, *Mater. Chem. Phys.* **75**, 61 (2002).
- C. W. Nahm, Improvement of electrical properties and aging characteristics of Pr-Co-Cr-y-modified ZnO varistors by Al₂O₃ doping, *Mater. Sci. Eng. B* **151**, 146 (2008).
- S. Ma, Z. Xu, R. Chu and J. Hao, Influence of Cr₂O₃ on ZnO-Bi₂O₃-MnO₂-based varistorceramics, *Ceram. Int.* **40**, 10149 (2014).
- C. W. Nahm, The effect of sintering temperature on varistor properties of (Pr, Co, Cr, y, Al)-doped ZnO ceramics, *Mater. Lett.* **62**, 4440 (2008).

- ¹⁰J. L. Wangcheng Long, J. Hu and J. He, Effects of cobalt doping on the electrical characteristics of Al-doped ZnO varistors, *Mater. Lett.* **64**, 1081 (2010).
- ¹¹N. Yongvanich, K. Niyomtrum, C. Chairatanaset and T. Srisethkul, Enhancement of non-linear properties in SnO₂ varistors by ZnO doping, *Ceram. Int.* **43**, S280 (2017).
- ¹²G. Hu, J. Zhu, H. Yang and F. Wangand, Microstructure and electrical properties of MgO-doped SnO₂ varistor ceramics, *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* **25**, 2 (2014).
- ¹³C.-W. Nahm, Microstructure and electrical properties of ZnOPr₆O₁₁Bi₂O₃-based varistor ceramics with sintering changes, *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* **26**, 11 (2015).
- ¹⁴J. Wurst and J. Nelson, Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 109 (1972).
- ¹⁵M. Ashraf and A. Bhuiyan, Microstructure and electrical properties of Ho₂O₃ doped Bi₂O₃-based ZnO varistor ceramics, *Physica B* **405**, 3770 (2010).
- ¹⁶C. W. Nahm, Effect of sintering temperature on microstructure and varistor properties of Zn-V-O-based ceramics incorporated with Mn-Nb-Tb, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **25**, 4040 (2015).
- ¹⁷J. A. Park, Effect of Al₂O₃ on the electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics, *Physica B* **403**, 639 (2008).
- ¹⁸H. W. Zhongqiu Hua, Liang Dong and S. Peng, Varistor behavior study in undoped tungsten trioxide ceramic, *Physica B* **406**, 2807 (2011).
- ¹⁹R. Sendi, A comparative study on degradation characteristics of ZnO nanoparticles-Bi₂O₃-Mn₂O₃varistors at various ambient sintering processes, *Chin. J. Phys.* **55**, 2605 (2017).
- ²⁰C.-W. Nahm, Degradation behavior by DC-accelerated and pulse-current stress in Co/Cr/Y/Al/Ni co-doped ZnO-PrO_{1.83}-based varistors, *Microelectron. Reliab.* **55**, 565 (2015).