

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Badji Mokhtar de Annaba
Faculté des sciences et de l'ingénierie
Département Electromécanique



Option : Systèmes électromécaniques

Mémoire de Magister

Présenté par

MONCEF BOUKANDOURA

THEME

**PROTECTION DES RESEAUX ELECTRIQUES DE
HAUTE TENSION CONTRE LES SURTENSIONS
PAR LES PARAFONDRES
À VARISTANCES ZnO**

Sous la direction de : **Dr. M. Houabes**

JURY

MR. A. Benretem	M.C. Université Badji Mokhtar Annaba	Président
MR. M. Houabes	M.C. Université Badji Mokhtar Annaba	Rapporteur
MR. L. Herous	M.C. Université Badji Mokhtar Annaba	Examineur
MR. H. Lemzadmi	M.C. Université 8 mai 45 Guelma	Examineur
MR. K. Bounaya	M.C. Université 8 mai 45 Guelma	Examineur



2007





UNIVERSITE BADJI MOKHTAR DE ANNABA
Faculté des sciences de l'ingénieur
Département d'Electrotechnique



Annaba, le 19 Mai 2007

A Monsieur le président du CSD
Du département d'Electromécanique

Objet : Proposition d'un jury pour soutenance de Magister

Monsieur,

Je vous prie de bien vouloir donner un avis favorable pour la composition du jury ci-dessous afin d'examiner le travail de recherche présenté par M. Moncef Boukandoura qui vérifie tous les critères scientifiques et administratifs, en vue de l'obtention du Magister en Electromécanique.

Le mémoire est intitulé :

« Protection des réseaux électriques de haute tension contre les surtensions par les parafoudres à varistances ZnO »

Le jury est composé de :

M. Berreteme	M.C. Université Badji Mokhtar Annaba	Président
M. Houabes	M.C. Université Badji Mokhtar Annaba	Rapporteur
K. Bounaya	M.C. Université 8 mai 45 Guelma	Examineur
L. Herous	M.C. Université Badji Mokhtar Annaba	Examineur
H. Lemzadmi	M.C. Université 8 mai 45 Guelma	Examineur

Veillez agréer cher monsieur mes respectueuses salutations.

M. Houabes

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant, le personnel MITTAL Steel annaba, kimial, Sonelgaz direction de transport d'électricité DRTE Annaba.

Toute ma profonde reconnaissance à M^r. HOUABES Mourad mon encadreur de Magister, pour son accueil, pour la confiance qu'il m'a témoigné en me proposant ce sujet, et ses conseils qu'il n'a jamais cessés de me prodiguer.

Je remercie M. Renaud Metz, maître de conférence à l'université Claude Bernard Lyon 1 d'avoir m'aider et collaborer pour la réalisation des analyses MEB et les spectres EDS.

Je remercie vivement M. Ben abd esslem, M. Hannech, M. Guerioune professeurs à l'Université de Badji Mokhtar Annaba, département de physique, M.aouf, M.Rehamnia professeurs à l'Université de Badji Mokhtar Annaba, département de chimie pour avoir bien voulu m'autoriser de travailler au sein de leurs laboratoires.

Je remercie M^{elle}.Djerrad, M^r.Hamdaoui, M^r.Fadel, M^r. Semmar, membres de l'équipe de génie des procédés, M.Boudebane, professeur à l'université de Annaba, pour m'avoir accorder son aides judicieuse pour l'accomplissement de ce travail et l'ensemble de tout le collectif pour m'avoir très aimablement accueilli parmi eux.

Je remercie vivement M. Belhamra le chef de département électromécanique, M^r.Lekhel.

Enfin je rends hommage à mes parents, mes frères qui m'ont soutenu et encouragé pendant toute cette période.

Moncef



UNIVERSITE BADJI MOKHTAR DE ANNABA



Faculté des sciences de l'ingénieur
Département d'Electrotechnique

Rapport concernant le manuscrit de
M. Moncef Boukandoura
Candidat au Magister
Spécialité Electromécanique

Le manuscrit du mémoire de M. Moncef Boukandoura intitulé : « **Protection des réseaux électrique de haute tension contre les surtensions par les parafoudres à varistances ZnO** », comporte 4 chapitres.

Après une introduction, le candidat étudie dans un premier chapitre les varistances à base d'oxyde de zinc qui sont l'élément actif des parafoudres à varistances ZnO. Leurs principales caractéristiques sont décrites : la non linéarité, le courant de fuite,... et la tension de seuil, caractéristique décisive du choix de la tension assignée du parafoudre à varistances ZnO. En effet ce parafoudre étant constitué par un empilement en colonne de varistances ZnO, sa tension sera déterminée par le champ de seuil de la varistance utilisée et de la hauteur de la colonne de varistances. Une augmentation du champ de seuil est synonyme de diminution de la taille du parafoudre. Le candidat a alors étudiée la méthode de fabrication des varistances, leur mécanisme de dégradation, la microstructure du matériau, ainsi que le rôle des principaux additifs utilisés dans la composition chimique.

Le deuxième chapitre est consacré aux surtensions qui apparaissent dans un réseau électrique de haute tension. Leur classification, leurs causes, leurs effets, et les moyens utilisés pour s'en protéger sont présentés. Une plus grande importance est donnée aux surtensions transitoires qui apparaissent dans les réseaux électriques ainsi qu'aux parafoudres à varistances ZnO. Une étude technique de ce dispositif est faite : son lieu d'emplacement par rapport à l'appareil à protéger, sa tension résiduelle, donc son niveau de protection, d'où l'étude de la coordination des isolements dans un réseau électrique.

Dans le chapitre III, le candidat présente la méthode expérimentale utilisée pour l'élaboration des varistances ZnO et leurs essais. En présentant la composition chimique habituellement utilisée, il choisit la variable d'essai comme étant la concentration d'oxyde d'antimoine et un paramètre qui est la température de frittage.

Le candidat rassemble toutes les poudres d'oxyde nécessaires à la fabrication des échantillons : oxyde de zinc, oxyde de bismuth, oxyde de cobalt, oxyde de manganèse, oxyde de chrome et oxyde d'antimoine. Il a fait la pesée des poudres, le broyage, l'étuvage, le formatage dans une matrice qu'il a usiné lui-même, le frittage, le dépôt des électrodes de 120 échantillons au total. Le candidat a monté lui-même sa manip basse tension pour faire le relevé des caractéristiques I-V à l'aide d'un électromètre en série et d'un voltmètre en parallèle par rapport à l'échantillon placé sous tension continue. Les échantillons ont été ensuite envoyés au LHP de l'UCBL où les photomicrostructures, les DRX et les rapports stéréologiques ont été réalisés.

Les résultats des essais et les commentaires sont alors présentés dans le quatrième et dernier chapitre. Les photomicrostructures des échantillons dopés à 1 mol.% ; 2 mol.% ; 3 mol.% ; 4

mol.% de Sb_2O_3 et frittés à la même température de 1200°C pour l'étude du rôle de l'antimoine, ainsi que celles des échantillons à 1 mol.% de Sb_2O_3 et frittés à différentes températures : 1100°C ; 1200°C ; 1300°C pour l'étude du rôle de la température de frittage, sont présentées.

Ces photomicrostructures sont utilisées pour reconnaître les différentes phases présentes dans les microstructures des échantillons préparés ainsi que pour la détermination par la méthode de l'interception de la taille moyenne des grains de ZnO qui régule la tension de seuil des varistances. Des tableaux regroupent les résultats.

Les spectres de la diffraction de l'énergie des rayons X (EDS) sont utilisés pour la reconnaissance de la destination de l'antimoine dans la microstructure. Le candidat prouve que l'antimoine se situe principalement dans la phase spinelle dont le rôle est d'inhiber la croissance de la taille des grains de ZnO pendant le frittage.

Les résultats des essais électriques sont présentés sous forme de caractéristiques courant tension I-V pour chaque lot d'échantillons.

A la fin du manuscrit le candidat présente des conclusions concernant le rôle de l'antimoine dans les varistances ZnO. Il propose les moyens de fabrication des varistances à champ de seuil élevé. Il donne aussi les perspectives de son travail.

M. Boukandoura a fait un excellent travail de recherche dans le domaine des matériaux de l'électrotechnique en général et celui des varistances ZnO en particulier. Un énorme travail expérimental a été réalisé par l'élaboration des échantillons de varistances par la méthode métallurgique classique. La corrélation entre analyses microstructurales et essais électriques a été parfaitement utilisée.

Un important travail sur le plan de la compréhension et tout à fait utile pour la fabrication des parafoudres à varistances ZnO et leurs applications à été réalisé dans cette recherche.

Je donne un avis favorable pour que ce travail soit soutenu en vue de l'obtention du Magister Spécialité Electromécanique.

Annaba le mai 2007

M. Houabes

ملخص

الزيادات في التوترات العابرة الناتجة عن مناورات الغلق والفتح و الصواعق هي مصدر تشويش و خطر على سير الآلات و تؤدي غالبا إلى انقطاع التيار و بالتالي تمس بنوعية الطاقة الموفرة. و هذا ما أدى إلى استعمال و تطوير أجهزة حماية ذات خصائص و كفاءات عالية.

يعتبر حاليا الواقي من الصواعق ذو أكسيد الزنك الأكثر استعمالا و يتجه إلى تعويض الواقي من الصواعق ذو كربيد السليسيوم و المتفجر. حيث أن المقاومات المتغيرة المصنوعة على أساس أكسيد الزنك و التي تعتبر العنصر الفعال في الواقي من الصواعق تتميز بخصائص جيدة من حيث لا خطية علاقة التيار بالتوتر, سرعة الاستجاب , قدرة امتصاص الطاقة و توتر العتبة. لكن هذه الأخيرة تتعلق بعدة عوامل و تتغير بصفة معقدة مع أبعاد المقاومة المتغيرة, كثافة التيار و درجة عدم الانتظام .

هدف هذه المذكرة هو تكوين مقاومات متغيرة ذات توتر عتبة عالي و هذا لجعل الواقي من الصواعق اصغر حجما و أكثر فعالية. من أجل هذا استعملنا عدة صيغ كيميائية المتعلقة بأنواع الأكسيد المعدنية منهم : أكسيد الزنك , أكسيد انتيموان , أكسيد البسميت , أكسيد الكوبالت , أكسيد المنغنيز , أكسيد الكروم , لصنع عينات اسطوانية بطريقة تعدينية و بأنواع دورات الفريتاچ (درجات الحرارة متغيرة) ... لتعيين تأثيرات كل هذه العوامل على الخصائص الكهربائية و التغيرات البنيوية للمقاومة المتغيرة, حيث أننا أخذنا بعين الاعتبار تغيير نسب أكسيد انتيموان ما بين 1 مول % و 4 مول % لعدة دورات الفريتاچ (درجات الحرارة القصوى متغيرة 1100 ° 1200 ° 1300 °).

الجانب الكهربائي اعتمد على علاقة التيار بدلالة التوتر و التي تأخذ بعين الاعتبار ارتباطها بالعوامل المذكورة أعلاه.

الكلمات المفتاحية : المقاومة المتغيرة, الواقي من الصواعق , توتر عتبة

Abstract:

The antimony oxide was used with contents ranging between 1 mol % and 4 mol % in a traditional composition of ZnO varistors. The samples were elaborated by the traditional metallurgical method and were sintered at temperatures ranging between 1100°C and 1300°C.

The current-voltage characterization tests as well as the stereo logical photo microstructural analyses of the samples revealed the Sb_2O_3 inhibiting effect on the ZnO grain size which passes of 6.65 μm for 1 mol % of Sb_2O_3 to 2.08 μm for 4 mol % correspondent with an increase in the threshold voltage of 180V/mm to 600V/mm.

The antimony oxide controls the threshold voltage of ZnO varistors-based surge arrester by controlling the ZnO grain size increase during sintering by mechanical anchoring.

Index Terms: Surge arrester, Threshold voltage, ZnO Varistors.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Les varistances ZnO	4
1. Introduction	5
2. Caractéristiques fondamentales des varistances ZnO	7
2.1. Propriétés électriques	7
2.1.1. La caractéristique courant-tension I (V)	8
2.1.2. Principe de la protection	10
2.1.3. Grandeurs caractéristiques	12
2.2. Microstructure	14
2.2.1. Microstructure réelle de la varistance ZnO	15
2.2.2. Représentation simplifiée de la microstructure	17
2.2.3. Circuit électrique équivalent	20
2.3. Propriétés chimiques	21
2.3.1. Structure cristallographique	21
2.3.2. Structure de bandes du ZnO	23
2.4. Propriétés physiques	24
2.4.1. Barrières de Schottky	26
2.4.2. Modèle des défauts atomiques	27
2.4.3. Diagramme des bandes de la double barrière de potentiel	28
2.4.4. Les modèles de conduction	30
2.4.5. Conclusions	37
2.5. Dégradations des varistances ZnO.....	37
2.5.1. Causes de la dégradation	38
2.5.2. Types de dégradation	40
2.5.3. Mécanismes de dégradations des varistances ZnO	40
2.5.4. Conclusions	42

Chapitre II : Les surtensions	43
1. Introduction	44
2. Les surtensions temporaires	45
3. Les surtensions transitoires	45
3.1. Les surtensions de manœuvres	47
3.2. Les surtensions de foudre	48
4. Protection contre les surtensions	57
4.1. L'éclateur.....	58
4.2. Le parafoudre	60
4.3. Dimensionnement des parafoudres	65
4.4. Spécifications des parafoudres	66
4.5. Tension résiduelle des parafoudres	68
4.6. Durée de vie des parafoudres	70
5.Coordination des isolements	71
5.1. Gradation de l'isolement	71
5.2.Gradation des niveaux d'isolement dans un réseau	72
Chapitre III : Etude expérimentale	75
1. Plan de l'étude expérimentale	76
1.1. Formulations chimiques utilisées	76
1.2. Effets des additifs	78
1.3. Méthode de fabrication	80
1.4. Les objectifs des essais	89
2. Essais pour la détermination de la caractéristique I(V)	90
Chapitre IV : Résultats et discussions	91
1. Introduction	92
2.Analyses des microstructures.....	92
2.1.Analyses des photomicrostructures	92
2.2.Analyses stéréologiques	101
2.3.Analyses des spectres EDS	102
3. Résultats des essais électriques	103
4. Interprétations	107
Conclusions et perspectives	109
Annexes	111
Bibliographie	114

Introduction générale

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

La caractéristique $I(V)$ des varistances ZnO est similaire à celle de deux diodes zener montées en antiparallèle. Néanmoins, les varistances ZnO possèdent une capacité d'écoulement de l'énergie beaucoup plus élevée.

C'est vers la fin des années cinquante, en Russie, que les varistances ZnO ont été découvertes, et leurs propriétés non linéaires, mises en évidence pour la première fois. Par la suite, à la fin des années soixante, elles ont été développées au Japon par Matsuoka. Elles ont été commercialisées dans les années quatre vingt dix. Durant les années soixante-dix, différents additifs, qui améliorèrent leurs caractéristiques électriques, ont été utilisés. Puis pendant les années quatre-vingt, la microstructure et les propriétés physiques du joint de grains furent identifiées. En 1988, la totalité des parafoudres produits au Japon, sont fabriqués avec des varistances ZnO.

Les varistances ZnO peuvent être utilisées en courant continu ou alternatif, dans un large intervalle de tension, variant de quelques volts à des dizaines de kilovolts. Elles peuvent faire écouler des courants de plusieurs kilos ampères. Ainsi, leur capacité d'absorption de l'énergie atteint les centaines de joules. Toutes ces propriétés permettent à la varistance ZnO d'être utilisée dans les réseaux de puissance électrique, mais aussi comme composant passif en électronique. Elle s'est alors révélée, beaucoup plus performante que la varistance à base de carbure de silicium SiC qui l'a précédée.

L'amélioration des caractéristiques électriques des parafoudres passe inévitablement par celles des varistances ZnO. La propriété électrique qui nous intéresse dans cette recherche est l'augmentation du champ de seuil.

L'amélioration de cette caractéristique est toujours d'actualité, étant donné qu'une réduction de la hauteur et du poids du parafoudre sont reliée à une augmentation du champ de seuil des varistances ZnO qui le composent.

L'augmentation du champ de seuil des varistances ZnO est directement reliée à la diminution de la taille des grains de ZnO.

Le domaine des varistances appartient aux sciences des matériaux, cependant, de par leur nature même, différents spécialistes tels que physiciens, chimistes, électroniciens, métallurgistes,... peuvent y contribuer.

Malgré l'utilisation des varistances ZnO depuis plus d'une vingtaine d'années, et l'élargissement de leur domaine d'application, certains problèmes restent encore posés, tels que l'amélioration de la résistance au vieillissement ; la stabilité thermique ; la précision de la relation entre la nature physico-chimique et les propriétés électriques ; et surtout, l'élaboration d'un modèle de conduction, qui peut expliquer l'effet varistance, tout en rendant compte de toutes les observations expérimentales.

Aussi, la recherche permanente d'une amélioration continue des caractéristiques électriques telles que celles de protection, restera toujours d'actualité. L'élaboration, de varistances qui permettront de diminuer le poids, la taille, et par suite le coût des parafoudres, surtout pour les réseaux de haute tension, est un objectif technique principal dans leur développement.

Par ailleurs, Il est bien établi que les oxydes additifs ont un effet très important sur les propriétés électriques des varistances ZnO. L'oxyde d'antimoine est connu pour son rôle dans la formation des grains de spinelles dont le rôle est l'inhibition de la taille des grains de ZnO. L'objectif de notre recherche est la vérification du choix de la tension de seuil d'un parafoudre ZnO par la quantité d'oxyde d'antimoine utilisée dans la composition chimique des varistances ZnO. Nous vérifierons aussi le rôle de la température de frittage ainsi que la relation entre la hauteur de la varistance et cette tension de seuil.

Au début une introduction est faite, où sont présentés le domaine de l'étude; l'historique de la recherche dans le domaine des varistances; l'objectif de notre travail ; la présentation du contenu de cette recherche.

Dans le premier chapitre nous rappelons les généralités des varistances ZnO, leurs caractéristiques : fondamentales, électriques, physiques et chimiques; leur structure cristallographique; leur microstructure. Les principaux modèles de la conduction dans les varistances ZnO y sont aussi présentés, ainsi que les différents mécanismes de la dégradation. Nous présenterons les différentes contraintes qui s'appliquent aux parafoudres, essentiellement les différentes surtensions, et les moyens de protections : les parafoudres à varistances ZnO et ceux qui ont été utilisés auparavant.

Dans le deuxième chapitre, il est question des surtensions qui constituent la contrainte électrique pour laquelle le parafoudre est utilisé. Tous les genres de surtensions qui peuvent apparaître dans un réseau électrique sont présentés. Une plus grande importance est donnée

aux surtensions transitoires. Leurs origines, leurs effets, classifications, ... sont présentées dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre une étude expérimentale est menée. Les moyens d'essais qui sont utilisés sont présentés. Le procédé de fabrication métallurgique classique que nous avons utilisé pour l'élaboration des échantillons qui ont servi aux expériences de ce travail y est détaillé. Le rôle des dopants et du frittage, sont étudiés pour pouvoir tirer des conclusions qui ont mené aux moyens utilisés, notamment la recherche d'un cycle de frittage et l'étude de l'additif approprié, pour atteindre notre objectif.

Dans le quatrième chapitre tous les résultats sont présentés et puis commentés. Les analyses microstructurales, notamment les images du microscope électronique et les spectres EDS, sont présentés. Les résultats des tests électriques sont représentés par des graphiques. Cela nous a menés enfin aux interprétations des résultats.

Finalement, nous tirons les conclusions de tous ces travaux et nous donnons les perspectives de cette recherche.

Chapitre I

Les varistances ZnO

1. Introduction

La varistance est un composant passif utilisé en électronique et en électrotechnique destiné à écrêter les surtensions, Cette céramique Polycristalline semi - conductrices joue le rôle de deux diode montées en anti-parallèle.

L'effet varistance est défini comme étant la propriétés de tout corps dont la résistance électrique évolue de façon non linéaire avec la tension appliqué à ses bornes. À basse tension la résistance du composé suit la loi d'ohm. L'impédance de l'élément est alors particulièrement élevée. Cependant à partir d'une tension dite de seuil ou U_s , le courant qui traverse le matériau devient important et suit une loi exponentielle défini ci-après.

Pour résister à des courant élevés, les céramiques constituent le matériau de choix, aussi les céramiques polycristallines à base de carbure de silicium (SiC) sont utilisées pour juguler les surtensions de réseaux. Toute fois ce matériau présente plusieurs inconvénients. D'abord son impédance est suffisamment faible au repos (standly voltage $\alpha \sim 10$).ainsi les pertes électriques à l'origine de vieillissement et sont difficile à admettre à une époque où l'énergie devient de plus en plus précieuse. Ainsi un éclateur à gaz est associe en série de façon à isoler totalement la varistance. Cependant les temps de réaction du dispositif "éclateur - varistance"

Sont relativement lent, de l'ordre de quelques millisecondes, ce qui est inacceptable pour la plupart des dispositifs électroniques modernes.

C'est aux années 70 que le japon, les états unis et l'Europe ont commencé à substituer systématiquement les dispositifs à carbure de silicium aux parafoudres à base de monoxyde de zinc (ZnO). Ces dernières ne sont pourtant pas parfaites. D'abord elles sont beaucoup plus difficiles à produire. De plus elles présentent une impédance élevée (leur coefficient de non linéarité est de l'ordre : $\alpha \sim 40$) mais pas définie d'où l'origine de déperditions. D'autres part les tensions de déclenchement des composants ($E_s \sim 150$ v/mm) sont relativement faible et nécessite des volumes de matériaux important.

De nombreuses recherches ont portés les trente dernières années sur les varistances ZnO afin d'en optimiser et améliorer leurs caractéristiques principales on agissant sur les paramètres suivants :

- formulations chimiques de départ
- la granulométrie des poudres d'oxydes métalliques (l'homogénéisation)
- le cycle de frittage (le profil de la courbe $T = f(t)$)
- la nature des électrodes

En 1971 le chercheur japonais Matsuoka [1] inclut la semi - conduction avec addition d'ions de substitution, la densification par frittage en phase liquide par les phases riches en bismuth, ainsi que la localisation des ions de grands volumes dans le joint de grain. Il décrit aussi les rôles du manganèse et du cobalt qui améliorent le coefficient de non linéarité. En plus la supériorité des varistances ZnO par rapport aux varistances SiC fut établie (tableau I-1).

Varistance	ZnO	SiC
Coefficient de non linéarité α	20 à 50	3 à 7
Structure	Polycristalline	Polycristalline
Utilisation d'éclateur en série	non	indispensable
Temps de réponse	≤ 50 ns	0.7 à 0.9 μ s
Caractéristique I (V)	Symétrique	Symétrique
courant de suite	non	oui
Energie d'absorption (J/cm^3)	>150	≈ 40
Densité de courant de fuite J_f (A/cm^2)	10^{-7}	10^{-4}
Coefficient de température ($\%/^{\circ}C$)	- 0,05	- 0,1

Tableau I-1 : Comparaison entre les deux types de varistances ZnO et SiC

Plusieurs compagnies industrielles commencèrent alors à fabriquer les varistances ZnO. Ainsi quelques autres dopants furent utilisés mais les principales propriétés introduites par **Matsuoka** restèrent. Une exception fut l'utilisation de l'oxyde de praséodyme Pr_2O_3 à la place de celui de bismuth Bi_2O_3 [2,3].

Actuellement, les varistances ZnO peuvent être utilisées dans un très large intervalle de tension, des quelques volts de la basse tension dans les circuits électroniques jusqu'aux dizaines de kilovolts des réseaux de distribution de l'énergie électrique. Elles sont aussi capables de supporter les grandes énergies jusqu'à des mégajoules. Elles fonctionnent très rapidement, en passant de la phase résistive à celle de conduction au passage de la surtension et reviennent après à la phase isolante, seulement en quelques nanosecondes.

La forte non linéarité de la caractéristique courant - tension permet à la varistance, placée en parallèle avec tout appareil électrique, de le protéger contre les surtensions. Quand la tension est jugée normale, la varistance présente une phase isolante qui à un petit courant de fuite près, la déconnecte pratiquement du réseau et l'appareil à protéger est normalement alimenté. La varistance est alors considérée au "repos". Par contre, dès que la tension dépasse une certaine valeur jugée dangereuse pour le matériel à protéger, c'est une surtension pour laquelle

la varistance se met en "marche". Elle présente alors, une phase conductrice, offrant ainsi, avec sa petite résistance, un chemin préférentiel à l'onde de surtension.

Néanmoins, cette onde de surtension n'est que partiellement écrêtée et l'appareil reçoit quand même une tension résiduelle, qu'il doit pouvoir supporter.

La variation de phase de la varistance entre isolation et conduction, contrôlée par la tension a valu à cette céramique l'appellation de varistance. L'origine du mot est anglaise, à savoir varistor. Ce mot est lui-même une contraction de deux autres mots **variable** et **resistor**.

Ayant une grande capacité pour juguler l'énergie électrique, les varistances ZnO peuvent assurer la protection contre toutes surtensions, notamment celles de foudre. Dès lors ces varistances ont simplifié la fabrication des parafoudres SiC, qui sont constitués d'éclateurs en série avec une varistance à base de carbure de silicium. Avec les varistances ZnO, les éclateurs sont supprimés et avec eux, le courant de suite, la mauvaise définition des caractéristiques électriques ainsi que près du tiers du poids final du parafoudre.

La régulation de la tension de seuil des varistances ZnO étant directement reliée à la taille des grains, il a été possible d'élargir leur utilisation, de la haute tension jusqu'à la basse tension. Ceci à surtout permis d'utiliser ces varistances à l'entrée des boîtiers, dans la protection des appareils électroménagers ou en électronique de puissance. Aussi, pouvant atténuer une concentration importante du champ électrique, les varistances ZnO peuvent être utilisées par exemple à la surface des isolateurs pollués pour éviter leur contournement. Enfin elles pourraient être utilisées en tant que déclencheurs des dispositifs de mise à feu.

Notre but est d'élaborer des varistances à champ de seuil élevé afin de diminuer la hauteur du parafoudre donc le rendre le plus petit possible en faisant varier la teneur d'oxyde d'antimoine dans la composition chimique de départ, la température et la durée du cycle de frittage.

Cela contribuerait non seulement à la diminution de la taille et poids du parafoudre mais aussi à la diminution de la tension résiduelle.

2. Propriétés fondamentales des varistances ZnO

2.1. Propriétés électriques

L'effet varistance est défini comme étant la propriété de tout corps dont la résistance électrique évolue d'une façon non linéaire avec la tension appliquée à ses bornes [4].

Ce comportement peut être symbolisé graphiquement par les caractéristiques courant-tension et résistance-tension illustrés par les figures I-1 et I-2.

2.1.1. La caractéristique courant – tension

La varistance présente une caractéristique courant-tension $I(V)$ non linéaire d'où elle tire son nom dérivé de l'anglais "varistor", contraction "variable resistor". le courant qui la traverse suit une loi exponentielle définie comme suit :

$$I = K V^\alpha \quad (1)$$

I : courant traversant la varistance

V : tension appliquée

α : coefficient de non linéarité

K : constante propre au matériau de la varistance.

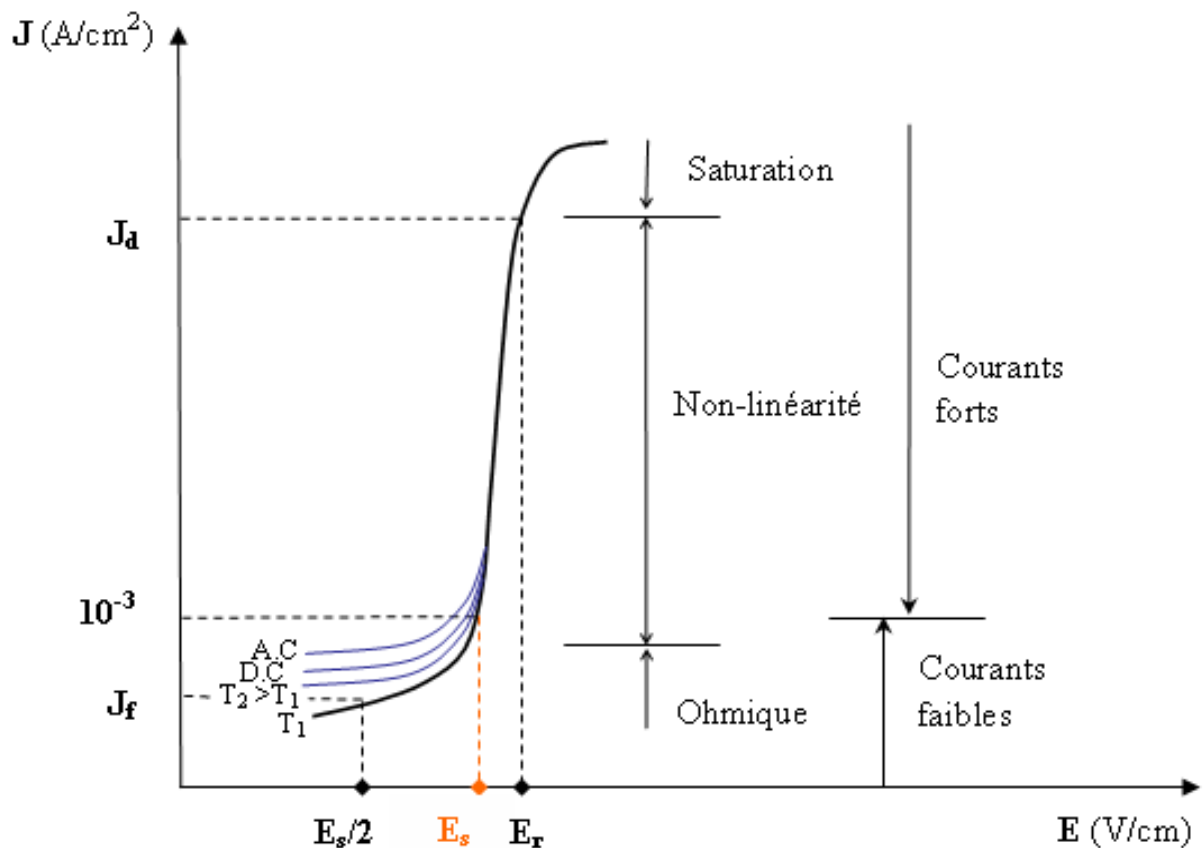


Figure I-1: Caractéristique $I(V)$ d'une varistance ZnO

Cette caractéristique présente trois régions [4] :

- Région ohmique (linéarité)
- Région de non linéarité
- Région de saturation

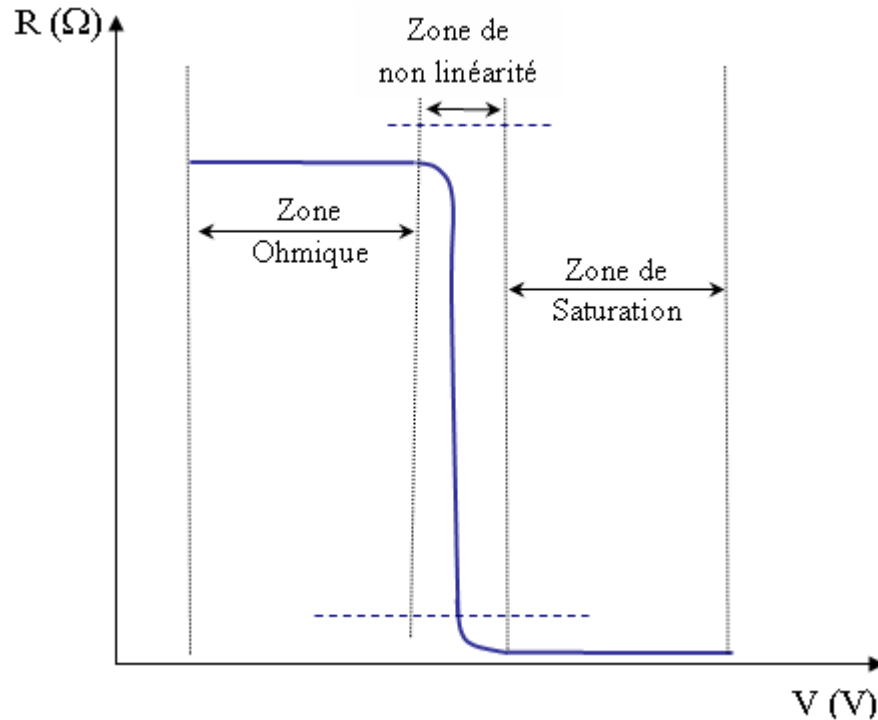


Figure I-2: l'allure de la résistance R d'une varistance ZnO en fonction de la tension appliqué à ses bornes.

Dans la région de linéarité la caractéristique $I(V)$ correspond à un régime ohmique, la varistance présente sa phase isolante. La résistance des grains étant très petite ($\rho_g \approx 0,1$ à $10 \Omega \cdot \text{cm}$) [5], le courant est principalement limité par l'impédance très élevée des joints de grains ($\rho_j \approx 10^{10}$ à $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$) [5] et il varie en fonction de la température.

Dans cette région la varistance est traversée par un courant de fuite de l'ordre de $J_f < 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ [5].

L'existence de la région de non linéarité est la propriété la plus importante des varistances. La varistance présente ici sa phase conductrice. Le courant augmente beaucoup plus vite que la tension. Et c'est d'ailleurs cette vitesse d'augmentation du courant par rapport à la tension exprimée par le coefficient de non linéarité α qui distingue la varistance ZnO des autres résistances non linéaires, le passage de la phase isolante à la phase conductrice se fait très rapidement 50 ns [6] (10 à 20 fois plus pour les varistances SiC).

On a affaire à un mode de conduction par un mécanisme de transport de charges par effets tunnel au travers de barrières de potentiel amincies par le champ électrique appliqué.

- Le coefficient de non linéarité α
- la tension de seuil V_s
- la tension résiduelle et le courant de fuite J_f sont des grandeurs caractéristiques de la varistance ZnO.

Dans la région appelée zone de saturation, la tension augmente plus vite que le courant et cette conduction est limitée que par la résistance des grains ZnO. Ces valeurs du courant forts au-delà de 10^3 A/cm^2 correspondent alors à celles des surtensions de foudre.

La courbe $R(V)$ se détermine de la caractéristique $I(V)$. Elle montre l'évolution de la résistance de la varistance ZnO, de façon fortement non linéaire, avec la tension appliqué à ses bornes (figure I-2).

2.1.2. Principe de la protection

Les varistances permettent leurs utilisations en tant qu'élément de protection des circuits électriques contre les surtensions momentanées. Le domaine d'application est très large. Il s'étend de la protection des circuits et appareils électroniques de consommation (électroménager) à l'électrotechnique (dispositif haute tension).

La varistance doit être placée en parallèle avec l'élément à protéger. Dans les conditions normales de courant et de tension, la résistance de la varistance est élevée et le courant i passe donc préférentiellement dans le système X (figure I-3).

La varistance est alors soumise à la tension du réseau. Elle est traversée en permanence par un courant très faible (courant de fuite I_f).

Par contre en condition de surtension c'est-à-dire lorsque la tension dépasse la tension dite de seuil la varistance devient conductrice et écrête la surtension en écoulant l'énergie correspondante à la terre, le courant augmente provoquant ainsi une chute de la résistance de la varistance. Ce courant intense passe préférentiellement dans la varistance.

La surtension est ainsi absorbée par la varistance : l'énergie électrique accompagnant la surtension est convertie en énergie thermique et se diffuse dans la microstructure de la céramique. Néanmoins, il faudrait que la varistance fasse passer cette énergie sans qu'elle explose ou qu'elle se dégrade d'une façon irréversible. Ceci introduit à la varistance d'autres propriétés qui sont : la capacité d'absorption de l'énergie et le coefficient de dégradation.

Par ailleurs, l'écrêtement de la surtension se fait en en laissant une partie, appelée tension résiduelle. Il faudrait aussi que cette dernière ne soit pas trop élevée. C'est une autre propriété de la varistance à considérer.

Après dissipation de la surtension, la résistance de la varistance reprend sa valeur initiale et l'élément X reste protégé (figure I-3).

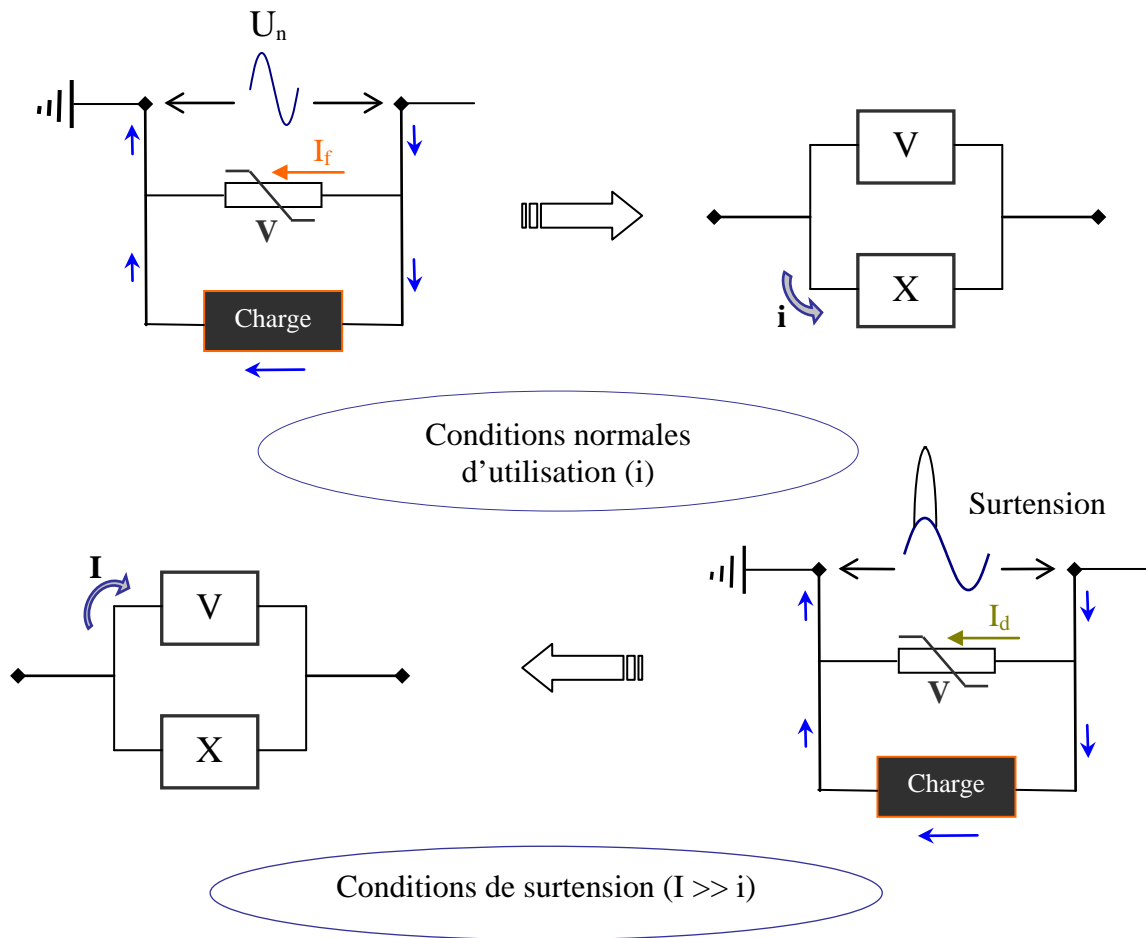
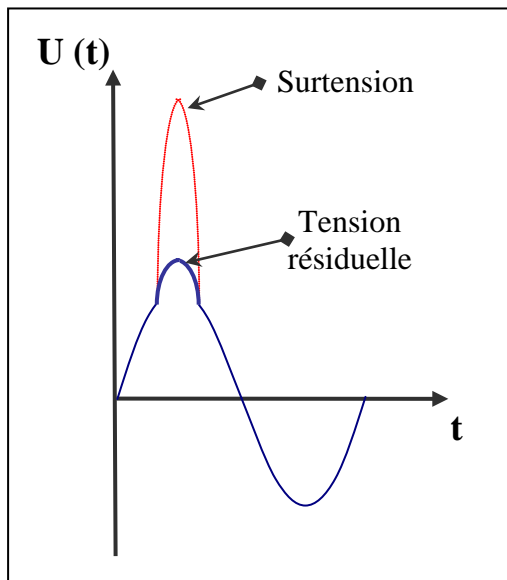
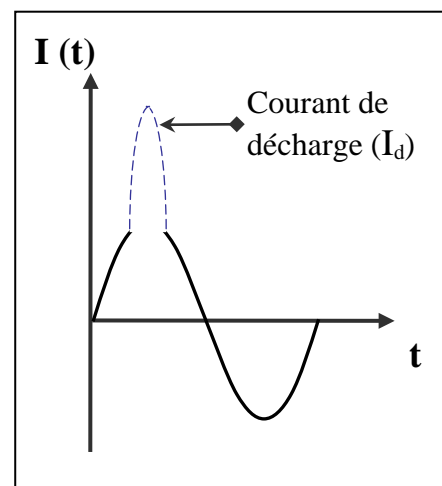


Figure I-3 : Exemple d'utilisation d'une varistance V pour la protection d'un élément X



Tension résiduelle



Courant de décharge

2.1.3. Grandeurs caractéristiques

Les principales grandeurs caractéristiques des varistances sont : le coefficient de non linéarité ; la tension de seuil ; le courant de fuite ; la tension résiduelle ; le courant nominal de décharge ; le facteur de qualité ; le coefficient de dégradation ; l'énergie maximale admissible.

- **Coefficient de non linéarité α**

La vitesse d'augmentation du courant par rapport à la tension est exprimée par le coefficient de non linéarité α qui distingue la varistance ZnO des autres résistances non linéaires. Il est défini par la pente de la courbe I(V) (région de non linéarité). Pour la varistance ZnO, α est compris entre 30 et 50 [4] contrairement à la varistance SiC où il est environ égal à 5.

$$I = K \times V^\alpha$$

$$\text{Log } I = \log K \times V^\alpha \Leftrightarrow \log I = \log (K) \times \log (V)^\alpha$$

$$\text{Log } (K) = K' \Rightarrow \log I = K' \times \alpha \log (V)$$

Les valeurs qui sont utilisées pour la détermination de α sont : $I_1 = 1 \text{ mA}$ et $I_2 = 10 \text{ mA}$

$$\text{Log } I_2 - \log I_1 = K' \times \alpha [\log (V_2) - \log (V_1)] \Rightarrow \log (I_2 / I_1) = \alpha \log (V_2 / V_1)$$

D'où:

$$\alpha = \frac{\text{Log } (I_2 / I_1)}{\text{Log } (V_2 / V_1)} \quad (2)$$

- **La tension de seuil V_s**

La tension de seuil de la varistance est la valeur de la tension qui correspond à un courant de 1mA. Elle doit se situer à quelques dizaines de pour-cent au-dessus de la tension d'alimentation normale de l'appareil à protéger afin de jouer son rôle efficacement, La durée de la décharge qui lui correspond définit le temps de réponse de la varistance ($\approx 50\text{ns}$). En pratique, elle se situe légèrement au-delà du premier coude de la caractéristique I(V) dans la zone de fonctionnement de la varistance.

- **Le courant de fuite I_f**

C'est un critère de choix de la varistance, il est défini comme étant le courant traversant la varistance dans les conditions normales d'utilisation. Il se mesure pour une valeur de tension de seuil $U_s/2$ (lorsqu'elle est soumise à la tension assignée). Ce courant est associé à la perte d'énergie du système "varistance-appareil à protéger" et doit par conséquent porter la valeur la plus faible possible de l'ordre $\approx 10^{-6}$ A/cm².

- **La tension résiduelle V_r**

C'est la tension maximale d'écrêtage pour un courant de décharge de 5 kA sous forme d'onde de choc 8/20 μ s.

- **Le courant nominal de décharge I_{nd}**

Valeur crête du courant de décharge de forme d'onde $T_1/T_2 = 8/20$ μ s qui traverse la varistance pendant la décharge.

- **Le facteur de qualité Q**

C'est le rapport de la tension résiduelle V_r sur la tension de seuil de la varistance V_s , Il sert à comparer la qualité des varistances afin d'optimiser leur fabrication ou leur choix lors d'un dimensionnement.

Il dépend donc du coefficient de non linéarité de la varistance entre deux points de fonctionnement particulier.

$$Q = \frac{V_r}{V_s} = \left(\frac{I_{nd}}{I_{vs}} \right)^{1/\alpha} \quad (3)$$

V_r : la tension résiduelle due au passage du courant de décharge

V_s : la tension de seuil de la varistance

I_{nd} : le courant nominale de décharge

I_{vs} : le courant qui correspond à la tension de seuil

Sa valeur est généralement comprise entre $1.8 \leq Q \leq 2.2$.

- **Le coefficient de dégradation D**

C'est un critère de dégradation, Il est défini tel que :

$$D = \frac{\Delta V_s}{V_s} \quad (4)$$

ΔV_s : la différence entre la tension seuil d'une varistance avant mise en service V_s et sa valeur après dégradation V'_s .

D: le coefficient de dégradation

En tenant compte que chaque passage du courant de décharge provoque la diminution du coefficient de non linéarité α et la tension de seuil V_s de la varistance.

- **L'énergie maximale admissible W_m**

C'est l'énergie maximale que peut dissiper une varistance sous une onde de courant de longue durée. Une augmentation de l'énergie au-delà de cette valeur provoque la défaillance de la varistance par :

- explosion
- perforation des électrodes
- fusion

Les varistances ZnO peuvent dissiper une énergie de 150 à 1000 J/cm³ [5], ce qui est une performance remarquable

La capacité d'absorption définie la tenue en l'énergie de la varistance, elle dépend de sa taille et de sa microstructure qui elle même dépend essentiellement de :

- la composition chimique
- traitement thermique (frittage)

2.2. Microstructure

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 I-4) [7].

Les chercheurs des sciences des matériaux se sont largement étendus dans l'étude de la microstructure des varistances ZnO et spécialement celle du joint de grains.

La microstructure du joint de grains est assez compliquée, elle se présente sous forme d'une couche intergranulaire riche en bismuth de différentes épaisseurs ou seulement d'un simple contact direct des grains de ZnO [8, 10, 11, 12,17].

2.2.1. Microstructure réelle de la varistance ZnO

Les varistances sont obtenues par frittage. Elles se présentent sous la forme de disques compacts constitués essentiellement d'oxyde de zinc ZnO et de faibles ajouts (0.1 à 5 % en masse) tels que, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 , l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 l'oxyde de cobalt Co_3O_4 , l'oxyde de manganèse Mn_2O_3 le matériau obtenu après frittage est polycristalline et hétérogène.

La microstructure des varistances ZnO dépend essentiellement de la composition chimique et du traitement thermique utilisé pour le frittage.

Au cours d'un procédé de fabrication, la taille moyenne des grains de ZnO oscille autour de $15\mu m$ et l'épaisseur des joints de grains varie entre 20 et 500 \AA [1,6,7,8,9].

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB), ainsi que celles en diffraction des rayons X (DRX) montrent généralement l'existence de trois phases dans la microstructure d'une varistance ZnO (fig. I-4). En plus des grains de ZnO, deux autres phases sont observées entre ces grains ZnO :

- la phase spinelle : $Zn_7Sb_2O_{12}$
- la phase bi-riche ou pyrochlore : $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$.

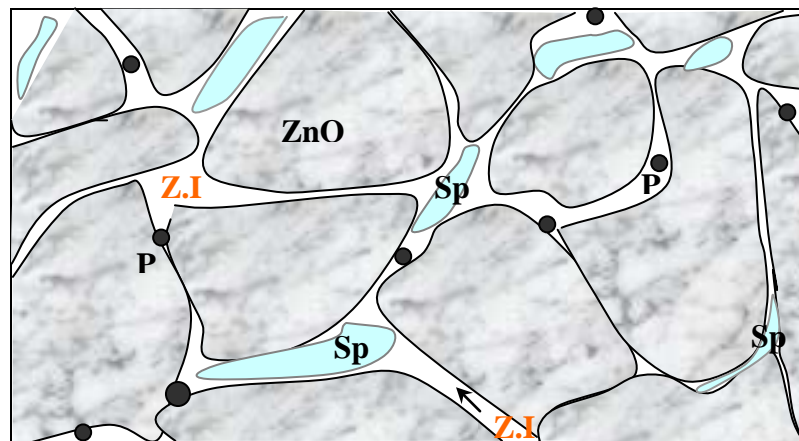


Figure I-4: Microstructure des varistances ZnO avec ses trois principales phases : grains de ZnO, grains de spinelles (Sp), zone intergranulaire (Z.I.) et Pore P.

- Grains de ZnO

Les grains de ZnO : grains d'oxyde de zinc généralement dopés par d'autres éléments métalliques tels que cobalt et manganèse. Ces grains sont des polyèdres de structure hexagonale, irréguliers dont la taille moyenne est de 20 μm .

- **Phases riches en bismuth**

Les phases bi-rich sont situées dans les zones intergranulaires. Elles sont plus ou moins bien cristallisées, très riche en oxyde de bismuth et d'épaisseur variable (quelques micromètres à quelques nanomètres). Elles se transforment aux joints triples en phase dite pyrochlore. Ces phases apparaissent généralement entre 700 et 900 $^{\circ}\text{C}$ du processus de frittage. Elles remplissent l'espace des jonctions multiples entre les grains et quelques fois entourent entièrement le grain de ZnO.

Les trois phases généralement observées sont: une phase amorphe ; une phase pyrochlore de type $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$; des phases polymorphes de Bi_2O_3 .

Des études approfondies se sont intéressées aux jonctions des grains ZnO-ZnO pour pouvoir donner une représentation de la microstructure d'une varistance qui se résume en 3 sortes de jonctions (figure I-5) [10, 13, 14,15]:

- Grains ZnO
- Couches intergranulaire

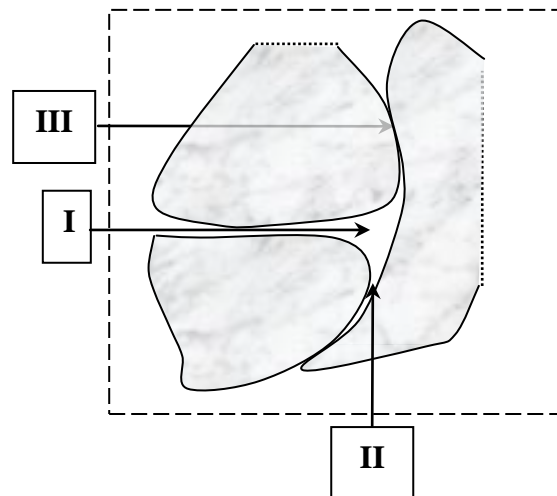


Figure I-5: représentation des jonctions intergranulaires ZnO-ZnO

- I. des couches de type pyrochlore ou phases polymorphes de Bi_2O_3 d'une épaisseur comprise entre 0,1 et 1 μm se trouvent aux joints triples.
- II. une phase riche en bismuth d'une épaisseur de 10-1000 \AA se situant aux joints de contact des grains (joint double).
- III. jonction dépourvue totalement de phase intergranulaire.

- **Grains de spinelles**

La phase spinelle est constituée de grains isolants de forme octaédrique (taille voisine de 5 μm) précipités entre les grains d'oxyde de zinc [16].

2.2.2. Représentation simplifiée de la microstructure

Il est reconnu que la base du processus de formation d'une varistance est pendant le frittage des grains de ZnO. Durant ce cycle, les différents éléments chimiques sont distribués dans la microstructure de telle sorte que la région environnante du joint de grains devient fortement résistive et l'intérieur des grains conducteur.

La largeur de cette région, joint de grains plus deux petites parties intérieures des grains adjacents dite zone de déplétion est comprise entre 0,05 et 0,1 μm . Ainsi, à chaque joint de grains, il existe une zone de déplétion à ses deux cotés et qui s'étend jusqu'à l'intérieur du grain. L'effet varistance résulte d'ailleurs de la présence de cette zone de déplétion entre les grains.

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée aux bornes de la varistance ZnO, c'est dans la zone de déplétion désertée par les électrons, que se fait la chute de tension. C'est ce qu'on appelle d'ailleurs barrière de potentiel dont la valeur est comprise entre 2 et 4 V par joint de grains.

L'existence de la zone de déplétion de part et d'autre du joint de grains, permet à la varistance d'avoir une symétrie de la polarité. Ceci permet à la varistance de présenter une caractéristique électrique semblable à celle de deux diodes montées en antiparallèle.

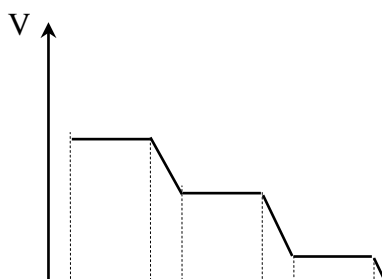


Figure I-6: Représentation simplifiée d'une varistance ZnO.

En analysant le comportement macroscopique d'une varistance ZnO, sa microstructure est généralement représentée par une représentation dite simplifiée (figure I-6) [18,19].

Ce modèle suppose que la varistance est un assemblage de grains de ZnO identiques, représentés par des cubes conducteurs identiques. La taille des cubes est égale à la taille moyenne D_m des grains de ZnO réels. Les grains sont supposés séparés l'un par rapport à l'autre par une isolation partout dans la varistance de la même façon.

La séparation ne serait pas une couche physique entre les grains, mais constituée aussi de leurs zones de déplétion de largeur totale L_0 .

La tension de seuil d'un joint de grains étant V_{gb} , donc celle de la varistance V_s est facilement calculée à partir de l'expression suivante:

$$V_S = n_j V_{gb} \quad (5)$$

Où n_j est le nombre de joints de grains entre les deux électrodes de la varistance.

L'épaisseur des joints de grains est très petite par rapport à la taille moyenne D des grains de ZnO. Alors si d est l'épaisseur de la varistance, n_j se calcule aisément tel que:

$$n_j = \frac{d}{D} - 1 \quad (6)$$

Généralement, d est beaucoup plus élevé que D donc on peut négliger 1 devant le rapport d/D , d'où V_S peut être calculée par:

$$V_S = \frac{d}{D} V_{gb} \quad (7)$$

La valeur de la tension de seuil calculée par cette expression est en réalité supérieure à la valeur réelle. La raison est que pour joindre les deux électrodes, le courant utilise un chemin préférentiel. Ce chemin comporte le minimum de joints de grains et qui peuvent être en plus bon ou mauvais.

Cependant, la propriété la plus significative dans le comportement des varistances ZnO est la valeur de V_{gb} qui se situe toujours autour de 3V. Ceci a été observé sur un large nombre de varistances quelle que soit leur formulation chimique et leur procédé de fabrication.

Le modèle de la représentation simplifiée de la varistance ZnO a facilité le choix de la tension de seuil V_S qui sera calculée en multipliant V_{gb} par le nombre total de joints de grains n_j compris entre les deux électrodes de la varistance. Ainsi, V_S est déterminée à partir de la taille moyenne des grains D et l'épaisseur de la varistance d .

Si on veut obtenir des varistances à champ de seuil élevé, il faudrait pouvoir élaborer des varistances dont la taille moyenne des grains de ZnO est la plus petite possible (c'est l'objet de ce travail).

La croissance des grains se faisant pendant le processus frittage, il va falloir choisir :

- une formulation dont les additifs et leurs teneurs avantage l'inhibition de cette croissance.
- Le choix du cycle de frittage, température et durée de frittage doit être lui aussi choisi judicieusement afin d'atteindre cet objectif [20].

2.2.3. Circuit électrique équivalent

De la corrélation entre la microstructure et la caractéristique $I(V)$, il a été déduit que les courants faibles (inférieurs à 10^{-3} A/cm²) dans la région linéaire sont contrôlés par l'impédance des joints de grains.

Alors que les courants forts (supérieurs à 10^3 A/cm²) dans la région de saturation sont contrôlés par la résistance des grains. Entre les deux il y a bien la résistance non linéaire.

La chute de tension dans le joint de grains possède deux composantes [21]:

- résistive
- capacitive.

Le modèle électrique d'une micro varistance couramment admis pour représenter une barrière et les deux grain adjacents comporte une résistance R_g qui représente les grains de ZnO, en série avec un bloc R_j et C_j en parallèle qui simule le joint de grain et représentent son comportement, ces deux éléments varient à la fois avec la tension V , la fréquence f et la température T .

L'inductance série L_e équivalente est ajoutée pour la simulation des régimes transitoires. Cette inductance traduit un effet inductif qui se manifeste par un retard du courant sur la tension qui est observé lors d'un choc de courant de forte amplitude.

Le circuit équivalent de la microstructure de la varistance ZnO est illustré par le schéma électrique équivalent de la figure I-7.

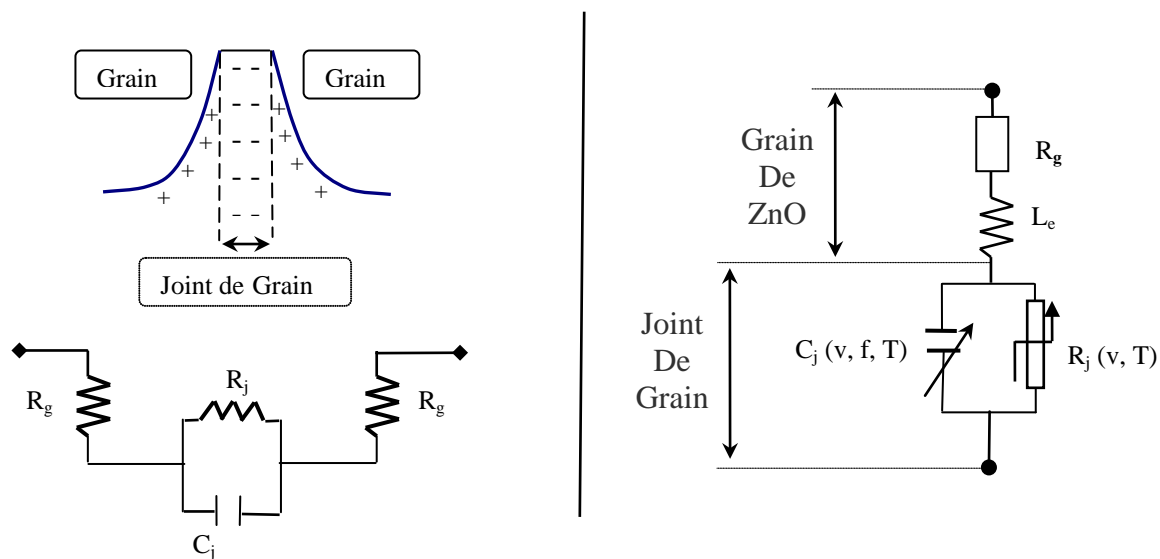


Figure I-7: Schéma équivalent De la Varistance ZnO.

2.3. Propriétés chimiques

Le ZnO pur est non stœchiométrique, c'est un semi-conducteur de type n avec une caractéristique courant-tension linéaire [9]. Ce sont les oxydes additifs qui créent la non linéarité, principalement l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 (en alternance avec l'oxyde de praséodyme Pr_2O_3) qui est considéré responsable de l'effet varistance. Sans le bismuth il est très difficile d'obtenir la non linéarité. L'incorporation d'oxydes additifs crée des défauts atomiques dans les grains et les joints de grains [22,23]. Les défauts donneurs se concentrent dans les zones de déplétion des grains et les accepteurs à la surface du joint de grains.

Les différents défauts qui peuvent être ionisés une ou deux fois sont :

- Les lacunes d'oxygène V_{O}° et $V_{\text{O}}^{\circ\circ}$ et principalement les cations de zinc en positions interstitielles Zn_i° et $\text{Zn}_i^{\circ\circ}$ comme donneurs.
- Les lacunes de zinc V_{Zn}' et V_{Zn}'' comme accepteurs
- D'autres atomes dits extérieurs provenant des oxydes additifs, peuvent se placer en positions de substitution aux atomes de zinc ou en interstitiel.
 - Dans le premier cas ils se comportent comme donneurs. Ils sont alors notés D_{Zn}° et $D_{\text{Zn}}^{\circ\circ}$.
 - Dans le deuxième cas ils deviennent accepteurs et Ils sont notés D_i , D_i' ou D_i'' selon leur nombre d'ionisation.

Dans l'étude de l'équilibre des défauts dans le réseau cristallin du ZnO, Einzinger [24] a démontré que ces défauts induisent des barrières de potentiel sans qu'ils aient besoin de séparation physique.

2.3.1. Structure cristallographique

L'oxyde de zinc possède une structure cristalline hexagonale compacte du type wurtzite qui est illustré par la figure I-8. Dans cette structure les atomes d'oxygène sont arrangés dans un type de réseau en paquet fermé hexagonal où les atomes de zinc occupent la moitié des sites tétraédriques [9]. Ils sont en coordination tétraédrique l'un par rapport à l'autre et se trouvent en positions équivalentes.

Le rayon ionique du cation Zn^{2+} est égal à 0,74 Å et celui de l'anion O^{2-} à 1,4 Å. Ceci conduit à une structure relativement ouverte.

Les ions du zinc et de l'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant deux types de sites interstitiels :

- un site tétraédrique
- un site octaédrique.

Il sera alors très aisé par le dopage d'incorporer dans le réseau des atomes qui lui sont extérieurs. Ce genre de structure agit sur la nature des défauts et du mécanisme de diffusion [9]. Le défaut le plus répandu est la position en interstitiel des atomes métalliques. Ce défaut existe déjà avant le dopage avec la position interstitielle du zinc due à la non stœchiométrie du ZnO.

Du fait que les ions n'occupent pas un centre d'inversion du réseau, un champ électrique existe à leur emplacement, sa valeur est de l'ordre de 6.10^6 V/cm où il en résulte une influence non négligeable sur la structure des bandes.

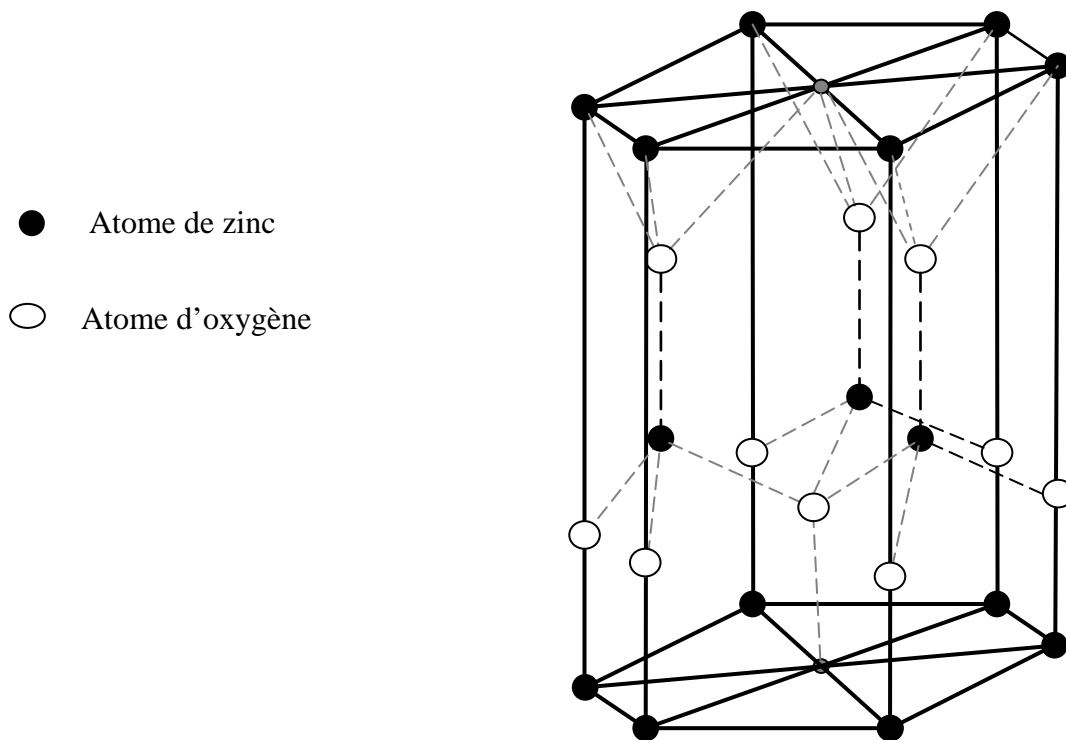


Figure I-8 : Structure cristalline hexagonale compacte du type wurtzite du ZnO.

Deux types de défauts doivent être considérés parmi les défauts chimiques du ZnO :

- Les défauts extrinsèques dues aux additifs
- Les défauts intrinsèques dus à la non stœchiométrie

2.3.2. Structure de bandes du ZnO

Les valeurs de la bande interdite du ZnO données par la littérature se situent entre 3,1 eV et 3,3 eV [9] pour une température $T=300^{\circ}\text{K}$. La structure de bandes de conduction et de valence dans le ZnO est déterminée par des mesures optiques (analyse de la structure excitonique, absorption intrinsèque).

La bande interdite du ZnO est alors considérée large. Par conséquent à l'état stoechiométrique, l'oxyde de zinc se comporte pratiquement comme un isolant. Néanmoins le ZnO est très connu par son excès d'atomes de Zn dans son réseau cristallin (stoechiométrie). Ces atomes se placent aux sites interstitiels et agissent comme donneurs, la teneur de ces atomes pouvant varier de 48 à 765 ppm [25]. Ils font du ZnO un semi-conducteur de type n.

En outre, l'ensemble des défauts donneurs et accepteurs qui font intercaler des niveaux d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence (figure I-9) font du ZnO un semi-conducteur au lieu d'un isolant.

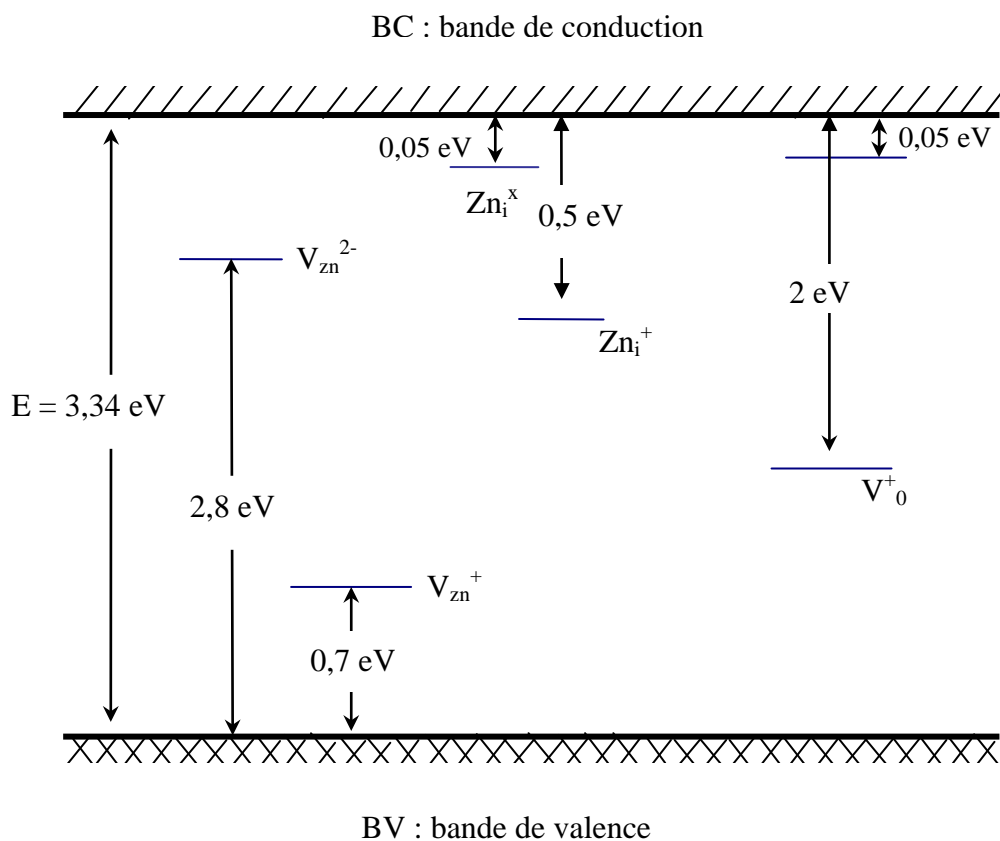


Figure I-9: Niveaux d'énergie des défauts intrinsèques d'une varistance ZnO.

La conductivité observée du ZnO est généralement de l'ordre de 1 à 0,1 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. Elle s'explique :

- 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)
- soit à des impuretés résiduelles non identifiées.

La conductivité d'un semi-conducteur s'obtient en sommant les contributions au courant, provenant des électrons d'une part et des trous d'autre part. Néanmoins, si dans un semi-conducteur de type n on néglige la contribution des porteurs positifs on obtient :

$$\sigma = ne\mu_n \quad (8)$$

n : nombre volumique des électrons

e : charge élémentaire

μ_n : mobilité des électrons

NB: Dans un semi-conducteur, le nombre volumique des électrons est approximativement égal au nombre volumique des donneurs.

2.4. Propriétés physiques

L'étude des propriétés physiques des varistances ZnO se résume pratiquement à l'étude de leur mécanisme de conduction. Depuis l'invention des varistances, les chercheurs sont toujours en quête d'un modèle, pouvant expliquer un mécanisme de conduction électrique si fortement non linéaire.

Généralement, le mécanisme de conduction dans la région à champ électrique faible (région I) est expliqué au moyen de barrières d'énergie dans la couche intergranulaire. Les barrières empêchent les électrons de se mouvoir d'un grain à un autre. L'application d'un champ électrique possède l'effet de diminuer ces barrières et les électrons les contournent thermiquement. Ceci provoque le cheminement d'un faible courant dans le matériau. C'est l'émission Schottky. La densité de courant est donnée approximativement par l'expression suivante :

$$J = J_0 \exp \left[\frac{\sqrt{E} e^3 / 4\pi\epsilon_r\epsilon_0 - \phi_B}{K_B T} \right] \quad (9)$$

Où

J_0 : est une constante dépendant du matériau et de la géométrie de la couche intergranulaire

ϕ_B : la hauteur de barrière de potentiel

E : l'intensité du champ électrique appliqué

T : la température absolue

e : la charge de l'électron

ϵ_r : la permittivité diélectrique relative des grains de ZnO

ϵ_0 : la permittivité diélectrique du vide

K_B : la constante de Boltzmann

Des températures élevées accroissent l'énergie des électrons qui peuvent contourner les barrières plus facilement.

Dans la région à champ électrique moyen (région II), quand l'intensité du champ atteint les 100 V/mm, les électrons se déplacent dans les barrières par effet tunnel représenté par l'équation suivante :

$$J = J_1 \exp \left[- \left(A \phi_B^{3/2} / E \right) \right] \quad (10)$$

Où

J_1 et A sont des constantes liées à un matériau spécifique.

Dans la région à champ électrique fort (région III), le saut de tension dans la barrière dû à l'effet tunnel est faible et le saut de tension à travers la résistance des grains de ZnO est prédominant. Le courant approche alors graduellement la relation linéaire en fonction de la tension comme le décrit l'équation suivante :

$$J = E / \rho_g \quad (11)$$

Où ρ_g : est la résistivité des grains de ZnO.

Les modèles connus jusqu'ici reposent :

- sur les processus de conduction de porteurs aux joints de grains
- sur les diagrammes de bandes
- sur les modèles de barrières de potentiel.

Nous présentons dans ce qui suit les principaux modèles de conduction des varistances ZnO.

2.4.1. Barrières de Schottky

Soit un métal M et un semi-conducteur S de type n. Soit E_{FM} le niveau de Fermi du métal et E_{FS} celui du semi-conducteur. Si l'on met en contact les deux matériaux, comme E_{FM} est inférieur à E_{FS} , il apparaît un transfert d'électrons du semi-conducteur vers le métal, pour établir l'équilibre du nouveau système c'est à dire l'alignement des deux niveaux de Fermi. Ce transfert d'électrons laisse la région de contact du semi-conducteur déficitaire en électrons, et riche en ions donneurs positifs. Ainsi une zone de déplétion (ou zone désertée) dans laquelle apparaît une densité de charge positive N_d se forme. Le métal, par contre, aura une charge superficielle négative Q_s . La jonction métal semi-conducteur (M-S) est appelée barrière de Schottky. Elle est caractérisée par une hauteur ϕ_B (eV) et une largeur ω_0 (m). Lors du passage de courant, celui-ci devra franchir cette barrière, c'est donc un courant non linéaire qui traversera le système.

En transférant ce modèle aux varistances, les zones de déplétions à la surface de deux grains de ZnO en contact, peuvent être considérés comme deux barrières de Schottky montées dos à dos [8,9,22].

En effet dans la varistance, la présence d'états accepteurs aux joints de grains a pour effet d'engendrer des zones désertées en électrons à l'intérieur des grains au voisinage de la jonction, créant ainsi des barrières de potentiel de type Schottky. Ce sont donc ces barrières de potentiel qui sont responsables du comportement non linéaire de la varistance.

La hauteur ϕ_B de ces doubles barrières de Schottky est liée à la charge surfacique de signe négatif Q_s , située à l'interface, par la relation :

$$\phi_B = \frac{Q_s^2}{2 \epsilon_r \epsilon_0 e N_d} \quad (12)$$

Où N_d représente la densité d'états donneurs ionisés proches de la bande de conduction.

Par ailleurs, si N_s est la densité d'états accepteurs à l'interface, Q_s est de la forme :

$$Q_s = e \int_0^{E_{FS}} N_s(E) f(E) dE \quad (13)$$

E_{FS} : niveau de Fermi à l'interface

$f(E)$: fonction de Fermi Dirac.

La hauteur de cette double barrière à une valeur typique pour les varistances ZnO égale approximativement à 0,7 eV. La largeur des zones de déplétion dépend des états donneurs N_d au voisinage de la jonction et peut être comprise entre 200 et 1000 Å. Ainsi une double barrière de Schottky efficace nécessite une hauteur ϕ_B élevée et une largeur de la zone déserté ω_0 importante.

2.4.2. Le modèle des défauts atomiques

L'oxyde de zinc est peu conducteur quand il est pure te stoechiométrique. En revanche, la stoechiométrie Zn_{1+x} et Zn_{1-x} provoquée par réduction partielle, confère à l'oxyde des propriétés semi-conductrices de type n avec une bande interdite de 3.34 ev [26].

La figure suivante schématise les principaux défauts atomiques de ZnO avec :

- soit les atomes de zinc interstitiels
- soit les lacune d'oxygène

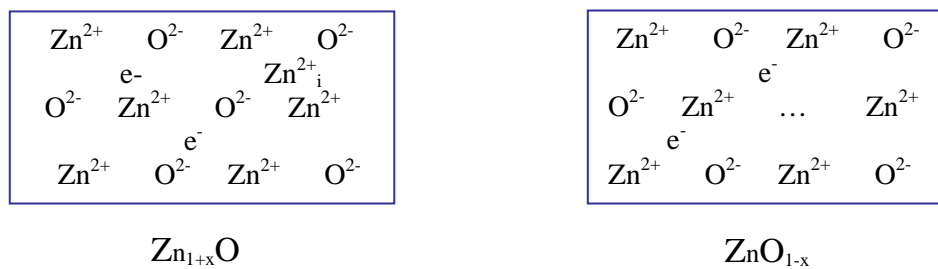
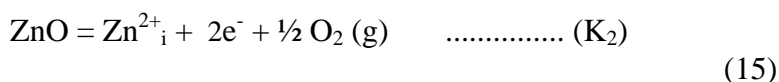
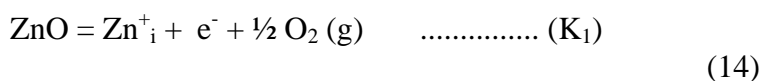


Figure I-10: schémas des défauts atomiques principaux du réseau De ZnO non-stoechiométrique.

La stoechiométrie de ZnO étant plus généralement représentée parla formule $Zn_{1+x}O$, qui met en évidence un excès de zinc dans les sites octaédriques de la structure wurtzite, la concentration des défauts frenkel ionisés une fois et deux fois, peut être estimée en considérant les constantes K_1 et K_2 relative aux équilibres suivants :



En supposant que les conditions thermodynamiques d'équivalences entre les potentiels chimiques de l'oxyde et de l'atmosphère ambiante ($P_{O_2} = 1$ bar) sont atteintes et que les espèces sont entièrement ionisées, les constantes d'équilibre s'écrivent :

$$\begin{aligned} K_1 &= [\text{Zn}^+_{\text{i}}] [\text{e}^-] \text{Po}_2^{1/2} = [\text{Zn}^+_{\text{i}}] n \text{Po}_2^{1/2} \\ K_2 &= [\text{Zn}^{2+}_{\text{i}}] [\text{e}^-]^{-2} \text{Po}_2^{1/2} = [\text{Zn}^{2+}_{\text{i}}] n^2 \text{Po}_2^{1/2} \end{aligned} \quad (16)$$

En négligeant les charges minoritaires, l'équation d'électroneutralité impose l'égalité de la concentration de zinc interstitiel et de celle des électrons.

Les concentrations des charges mobiles (ou densité électronique) disponible pour la conduction électronique dans le semi-conducteur sont donc données par :

$$n = a \text{Po}_2^{-1/4} \quad \text{ou} \quad n = b \text{Po}_2^{-1/6} \quad (17)$$

(Où a et b désignent des constantes indépendantes de la pression partielle d'oxygène)

En supposant la mobilité des porteurs de charges indépendantes de la température et de l'atmosphère, la conductivité $\sigma = ne\mu$ est donc inversement proportionnel à $\text{Po}_2^{1/4}$ ou $\text{Po}_2^{1/6}$.

Une simple mesure de la conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène a aussi permis d'identifier le degré d'ionisation + II des porteurs de charges mais pas la nature des espèces majoritaires [26].

La nature des défauts ponctuels qui agissent comme donneurs est ainsi sujet à controverse. La structure électronique de ZnO indique les atomes de zinc interstitiels (en excès dans Zn_{1+x}O) créent des état superficiels près de la bande de conduction alors que les lacunes d'oxygène (due à la déficience en O^{2-} dans ZnO_{1-x}) sont à l'origine de niveaux profond [26]. Les autos interstitielles de zinc sont donc souvent privilégiées comme donneurs [27]. Cependant, les énergies de formation sont nettement plus favorable à la formation des lacunes [28], permettent alors de favoriser ces dernières comme donneurs [29].

Récemment van de Walle [30] montre que des ions d'hydrogène (H^+) participeraient à la conduction en se comportant exclusivement comme des donneurs superficiels. Ces derniers travaux permettent de rendre compte de la polémique sur la nature des espèces présentes dans l'oxyde de zinc non stoechiométrique [30].

2.4.3. Diagramme de bandes de la double barrière de potentiel

Des modèles de barrières électriques basés sur le modèle de Gupta et Carlson [25] sont élaborés pour expliquer les propriétés électriques des varistances ZnO. Pour comprendre l'effet varistance, il faut considérer le diagramme de bandes d'énergie au voisinage de l'interface entre deux grains de ZnO en tenant compte de la non stoechiométriques de ZnO mais aussi de la présence d'atomes étrangères (comme le Bismuth) susceptible de jouer le rôle de donneurs d'électrons.

La caractéristique de ce modèle est la présence d'une zone de déplétion chargée positivement aux bords des grains et d'une couche chargée négativement aux joints de grains.

Cette répartition singulière des charges génère une barrière de potentiel. Sans champ électrique, la barrière est trop haute et les électrons n'ont pas l'énergie suffisante pour la franchir.

En revanche, lorsque la barrière est soumise à un champ électrique suffisant, elle ne joue plus son rôle et les électrons peuvent circuler d'un grain à l'autre.

Les différentes investigations dans le domaine de la conduction ont permis de reconnaître que la non linéarité des varistances ZnO est un phénomène qui se produit dans les joints de grains. Ces recherches ont permis aussi de donner une représentation convenable de la microstructure des varistances ZnO qui est celle de la double barrière inversée. Dans cette représentation il n'est pas question de séparation physique réelle entre les joints de grains par un isolant. Mais il y a compensation de la charge de surface négative piégée dans le joint de grains par la charge volumique positive des deux zones de déplétion des grains adjacents. Tout cela sera expliqué plus longuement par les modèles de Levine, Eizinger et Pike.

NB : le rôle des trous porteurs de charges minoritaires reste indéterminé.

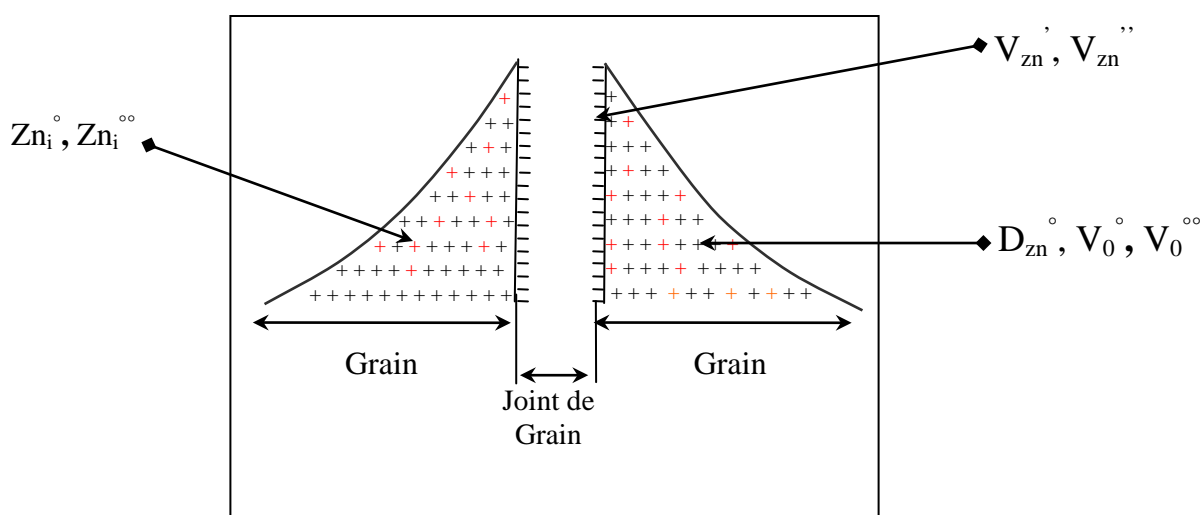


Figure I-11: Schéma de la barrière électrique de la varistance ZnO [31].

Les zones de charge d'espace et de déplétion se composent respectivement de charges (+) et mobiles (+) et les charges négative (-)

Les charges positives fixes proviennent de la substitution d'atomes de zinc par des atomes trivalents donneurs : D_{zn}° et des lacunes d'oxygène : V_o° et $V_o^{\circ\circ}$

Les charges positives mobiles sont les ions zinc interstitiels : Zn_i° , $Zn_i^{\circ\circ}$ résultant de la non stoechiométrie de l'oxyde de zinc. La position de ces derniers dans les sites interstitiels de la maille ZnO, associée à leur faible énergie de migration leur permettent de diffuser aisément au sein de la structure ZnO [26]. Ils sont ainsi respectés d'être l'origine de l'instabilité électrique des varistances à base de ZnO soumise à des contraintes électriques de longue durée [25].

Les charges positives de la zone de déplétion sont compensées par la couche au joint de grain chargée négativement. Cette dernière se compose essentiellement de lacune de zinc : V_{zn}' , V_{zn}'' . Ces dernières constituent des défauts de réseau de type accepteur dans lesquels les électrons sont piégés.

2.4.4. Les modèles de conduction

Le comportement non linéaire des varistances ZnO est attribué à l'existence des barrières de potentiel situées aux joints de grains. La présence des états accepteurs à la surface des grains de ZnO semi-conducteur dopés n, va engendrer des zones désertées en porteurs de conduction à l'intérieur des grains provoquant un relèvement des bandes du diagramme d'énergie créant ainsi des barrières de potentiels de type Schottky.

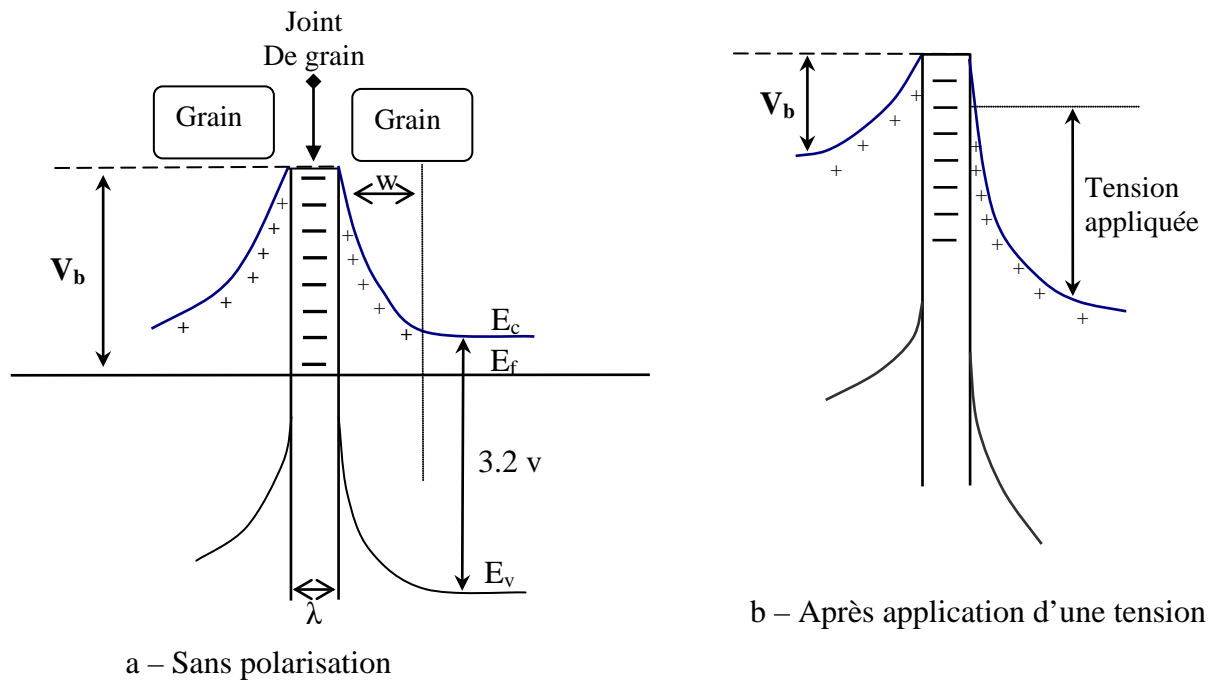


Figure I-12 : Le modèle de la double barrière de Schottky.

Où

E_c : Energie du bas de la bande de conduction (eV)

E_v : Energie du haut de la bande de valence (eV)

E_f : niveau de fermi (eV)

V_b : hauteur de barrière de Schottky

W : largeur de la zone de désertion

λ : Épaisseur du joint de grains

Ces barrières situées sur deux grains voisins dont un exemple est présenté par la figure, s'opposent au passage du courant pour les tensions faibles. Leur hauteur s'effondre brutalement vers 3V (tension de seuil V_s) à la suite d'un phénomène de recombinaison entraînant une diminution brutale de la résistivité. Lorsque la tension atteint 2 à 3 fois V_s elles ont disparu et le courant n'est plus limité que par la résistance des grains [32,33]

Les principaux mécanismes de conduction de la varistance ZnO sont :

- L'émission thermoélectronique
- l'effet tunnel

Levine, Morris [34], Bernasconi [35], Emtage [36], Eda [37], Hower et Gupta [38] et Mahan [32] reprennent pratiquement la même explication du phénomène de conduction à savoir: l'effet thermoélectronique avant la tension de seuil et effet tunnel après.

Néanmoins ces chercheurs donnent des démonstrations plus ou moins différentes, parfois complémentaires mais sans jamais répondre complètement à toutes les questions posées.

A. Le modèle du courant limité par la charge d'espace

C'est le modèle de Matsuoka. Dès le départ Matsuoka a écarté l'idée du processus de conduction des jonctions dans les semi-conducteurs dit effet d'avalanche, en raison de la largeur de la couche intergranulaire qu'il a obtenue égale à environ 1 μm . Largeur qui s'est avérée en réalité 20 à 500 fois plus petite, puisqu'elle est comprise entre 20 et 500 \AA .

Dans ce modèle Matsuoka a suggéré un mécanisme basé sur le courant limité par la charge d'espace. C'est un modèle qui tient compte de l'effet de pièges profonds dans le joint. Tant que la tension appliquée à la varistance est inférieure à la tension de seuil, une partie des électrons piégés injectés reste piégé au joint de grains et ne contribue donc pas au courant; en revanche lorsque la tension dépasse ce seuil tous les électrons participent au courant conduisant ainsi à son accroissement.

Si ce modèle explique l'effet non linéaire, la tension de seuil devrait dépendre de la densité des pièges et donc de la composition chimique du joint donc de celle de la varistance, or ce

n'est pas le cas. Aussi et en plus de l'épaisseur du joint de grains de 1 μm , le modèle de Matsuoka donne une constante diélectrique mesurée égale à 170. Ce qui est bien plus élevée que la valeur réelle comprise entre 8 et 10.

B. Le modèle de Levine

En 1975 Levine présenta un diagramme énergétique de l'ensemble grain - joint de grains - grain. De chaque coté du joint, il existe une zone désertée d'électrons (zone de déplétion) due au mouvement de ces derniers vers le joint remplie de pièges à électrons. Le modèle est qualifié de doubles barrières inversées. L'auteur [39] explique le phénomène de conduction par l'effet tunnel à travers ces barrières de potentiel dites de schottky.

L'approche que fait Levine, consiste à déterminer dans un premier temps la variation de la hauteur de la barrière de potentiel ϕ_β par rapport à la tension appliquée V et à étudier après les mécanismes de conduction proprement dite.

A partir de l'équilibre électrostatique existant entre les charges positives du grain de droite et celles négatives piégées au joint, une relation $\phi_\beta=f(V)$ est déduite puis portée dans l'équation relative à l'effet thermoélectronique.

Levine à négliger l'effondrement de la hauteur de la barrière (il a négliger dans son calcul ϕ_β par rapport à V), ce qui s'avérera erroné.

Donc la variation du coefficient de non linéarité α en fonction de la température déterminée expérimentalement ne correspond pas à celle qui est déduite par ce modèle.

C. Le modèle de Levinson

Levinson et al [19] à partir du diagramme de la double barrière inversée, présentent leur modèle où ils utilisent les lois de la conservation de la charge et celles de la conservation du courant. Ils proposent une conduction en deux étapes:

- Quand la tension V est inférieure à V_S et la conduction se fait seulement du grain gauche au joint de grains et cela par effet thermoélectronique.
- Quand la tension devient supérieure ou égale à V_S , l'effet tunnel devient responsable de la forte linéarité et la conduction se fait du joint de grains gauche vers le joint de droite.

D. Le modèle de Emtage

En 1977, Emtage propose un modèle pas très différent de celui de Levinson [19]. Il rajoute une explication à la non linéarité qui serait due à une probable saturation du phénomène de remplissage des états du joint. Mais ce que l'on pourrait retenir de ce modèle est que la surface de conduction représente seulement 3% de l'aire de contact entre deux grains. Et surtout, l'hétérogénéité de la tension de seuil des joints de grains.

En effet si la tension de seuil d'un joint de grains pris isolément est de 3 V, celle de n_j joints de grains en série devient égale à $3n_jV$, multipliée par un facteur d'hétérogénéité égal à $(1 - \sigma)$, où σ est la variance de l'histogramme de la taille des grains.

E .Le modèle de Einzinger

En 1978, Einzinger [24,40] apporte une explication à la formation des barrières de potentiel. Sachant que la conduction du ZnO non dopé est pratiquement linéaire, la non linéarité serait provoquée par les dopants extrinsèques. Cette interprétation repose sur la forte non stoechiométrie du ZnO, particulièrement dans les régions limitrophes des joints de grains.

L'existence des défauts donneurs, atomes de zinc interstitiels et lacunes d'atomes d'oxygène dans ces régions des grains sont les causes de la conduction de type n.

Le dopage provoquerait alors:

- Une augmentation de la densité des donneurs dans les grains, notamment les ions de zinc interstitiels
- Et une réoxydation des régions limitrophes des grains. Ces régions deviennent riches en accepteurs, les lacunes de zinc, et pauvres en donneurs, lacunes d'oxygène. La réoxydation provoquerait donc une modification de l'équilibre des défauts en permettant une plus grande activité des états accepteurs dans les joints de grains. Tout cela se passerait pendant le processus de frittage, durant le refroidissement depuis les hautes températures, et juste après, la situation resterait gelée. Cette situation des défauts donneurs et accepteurs, fait élever des barrières de potentiel ($\phi_\beta = 0,7$ eV) dans les zones de déplétion des grains. Donc d'après Einzinger, une séparation physique entre les grains, ce qui est connue par la couche intergranulaire relevée par Matsuoka n'est pas indispensable pour obtenir l'effet varistance.

F. Le modèle de Pike

En 1982, Pike [41] explique l'existence des barrières de potentiel par le fait que le niveau de Fermi de la couche intergranulaire diffère de celui des deux grains adjacents. Alors pour des raisons d'équilibre thermodynamique, les électrons désertent les grains et se déplacent aux joints de grains, où ils sont piégés. Cela se poursuit jusqu'à ce que le niveau de Fermi du joint de grains atteigne celui des grains.

A l'équilibre l'énergie chimique acquise par un électron occupant un état piège est égal à l'énergie électrostatique qui doit être fournie pour déplacer un électron de l'intérieur du grain au joint de grains. Le résultat de cet équilibre est que les électrons piégés agissent comme une nappe de charges négatives aux joints de grains, laissant derrière un volume de charges positives des sites donneurs sur les deux cotés du joint de grains.

Cette situation donne naissance un champ électrostatique avec barrière de potentiel aux joints de grains.

Connaissant la densité de charge volumique dans le grain: $\rho(x)$ la hauteur de la barrière de potentiel ϕ_β peut être calculée à partir de la résolution de l'équation de Poisson:

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) = - \frac{\rho(x)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (18)$$

ϵ_r : est la permittivité relative des grains de ZnO et ϵ_0 la permittivité du vide.

ϕ : est la valeur de $\phi(0)$ quand la tension appliquée V est nulle.

ρ : (C/m^3) peut s'exprimer en fonction du nombre total de charges dans le grain N (m^{-3}), tel que:

$$\rho = e N \quad (19)$$

e : est la charge élémentaire.

N : est aussi la somme des charges fixes et mobiles. Les charges fixes étant les atomes ionisés donneurs N_D et accepteurs N_A , et les charges mobiles étant les électrons n et les trous p.

$$N = N_A + N_D + n + p \quad (20)$$

Le ZnO étant un semi-conducteur fortement dopé n, N_A est négligeable devant N_D , et par conséquent p le sera aussi. Les électrons eux, sont éloignés par la force électrostatique des charges négatives de l'intergrain [29, 39, 35, 36,38]. On peut considérer donc :

$$N \approx N_D \quad (21)$$

Donc (18) devient :

$$\frac{d^2}{dt^2} \Phi(x) = -\frac{eN_D(x)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (22)$$

Par ailleurs le théorème de Gauss permet de déterminer le champ électrique à la surface du grain E_{sg} tel que:

$$E_{sg} = \frac{\sigma_s}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (23)$$

ρ_s (c/m²) : est la densité de charge surfacique.

Avec l'intégration de l'équation (22), on peut aboutir au résultat suivant [29, 36, 38,32]:

$$\sigma_s = \sqrt{2 \epsilon_r \epsilon_0 e N_D} \left(\sqrt{\Phi} + \sqrt{\Phi + V} \right) \quad (24)$$

Soit N_s (m⁻²) le nombre des charges surfaciques, on obtient alors:

$$\sigma_s = eN_s \quad (25)$$

Et pour $V=0$, on détermine la hauteur de la barrière de potentiel ϕ_β et l'épaisseur de la zone de déplétion ω_0 :

$$\phi_B = \frac{e^2 N_s^2}{2 \epsilon_r \epsilon_0 N_D} \quad (26)$$

$$\omega_0 = \frac{N_s}{2 N_D} \quad (27)$$

Par ailleurs, quand une tension V est appliquée à la varistance et qu'elle soit inférieure à la tension de seuil V_s , le courant qui la parcourt augmente par le processus de l'émission thermoélectronique tel que:

$$J = AT^2 \exp \left\{ \frac{-[e\phi_B(V) + E_F]}{k_B T} \right\} \exp \left(\frac{-eV}{k_B T} \right) \quad (28)$$

J: est la densité de courant traversant la varistance

A: la constante de Richardson

T: la température ambiante

E_F : le niveau de Fermi des grains de ZnO

La hauteur de la barrière de potentiel ϕ_B variant en fonction de la tension appliquée V.

ϕ_B diminue si le nombre de donneurs N_D augmente, donc avec l'augmentation de la conductivité. Cependant on sait que si la conductivité est trop élevée, la barrière s'effondre dès le départ.

Si la conductivité est trop petite, la barrière ne se forme pas du tout. Ceci étant, car la formation de la barrière de potentiel nécessite une différence entre le niveau de Fermi des grains et celui des joints de grains. Par conséquent, il existe une valeur optimale de la conductivité, pour que la barrière de potentiel existe.

Les valeurs typiques des grandeurs, fournies par l'expérience, telles que la densité des états accepteurs, celle des donneurs, et de la hauteur de barrière de potentiel, sont respectivement: 10^{13} cm^{-2} ; 10^{17} cm^{-3} ; et environ 0,8 eV.

Avec ces valeurs, on calcule une largeur de la zone de déplétion d'environ 0,1 μm [6]. Plusieurs modèles ont abouti à ces résultats [24, 35, 32].

Les porteurs considérés par les différentes études, sur le transport des charges, étaient toujours les porteurs majoritaires. C'est Pike [41] qui en 1982 a été le premier à considérer les porteurs minoritaires.

Pour expliquer la non linéarité, Pike suppose la création de trous dans le grain de droite par ionisation d'impact. Cette ionisation serait créée par des électrons de la bande de conduction, par impact sur les états de la bande de valence. Ces trous se recombinent avec les électrons piégés. Il se produit alors un abaissement de la barrière de potentiel et par suite une augmentation radicale du courant.

G. Le modèle de Dorlanne

C'est un modèle développé en 1986 [42, 43]. En se basant sur le modèle de la double barrière inversée proposée par Levine, l'auteur cherche une relation théorique entre la hauteur de barrière de potentiel et le potentiel qu'il portera ensuite dans les deux équations liées aux effets, tunnel et thermoélectronique.

Comparant ses résultats expérimentaux à sa théorie, il en déduit que la forte non linéarité n'est due qu'à l'effet thermoélectronique et il explique la chute de la hauteur de barrière de potentiel par l'apparition brutale de porteurs minoritaires dans le grain de droite.

Ce modèle reste néanmoins insuffisant quant à l'explication de l'asymétrie des caractéristiques $I(V)$ suite à l'application de chocs de courant de grande amplitude [44].

H. Le modèle de Bernasconi

Bernasconi [35] a repris la considération des porteurs minoritaires. Lui il a expliqué leur création par l'ionisation de choc. Sous l'influence du champ électrique, les trous se déplaceraient vers l'interface où ils restent piégés avant de se recombiner avec les électrons.

2.4.5. Conclusions

Malgré la diversité des modèles de conduction et les différentes modifications apportées, la plupart des auteurs sont d'accord sur deux points :

- 1) Lorsque la tension appliquée est inférieure à la tension de seuil V_s , l'effet varistance est dû à l'effet thermoélectronique.
- 2) Lorsque la tension appliquée atteinte où dépasse la tension de seuil de seuil, l'effet tunnel ou la création des trous par l'avalanche électronique est utilisée pour expliquer la forte non linéarité des caractéristiques $I(V)$.

C'est d'ailleurs un domaine de recherche concernant les varistances où il y a eu le plus d'investigations. Malgré cela, il n'existe pas encore un modèle qui puisse répondre à toutes les questions posées. Une de ces questions est:

Pourquoi l'effet varistance reste lié à la polycristallinité des varistances ?

Jusqu'à présent le mécanisme de conduction dans les varistances ZnO n'est pas encore très clair, tous ces modèles n'ont pu faire, ni relation concernant les détails de la structure du joint de grains, ni prédiction des effets d'un changement de formulation ou du procédé de fabrication sur les propriétés électriques de la varistance.

2.5. Dégradations des varistances ZnO

Les varistances ZnO peuvent être soumises à des contraintes diverses (électriques, thermiques, chimiques, etc...). Sous l'effet des contraintes créées par un champ électrique extérieur ou par des impulsions de courant de grandes intensités, d'où les caractéristiques électriques de la varistance se dégradent.

La dégradation d'une varistance à base d'oxyde de zinc a pour effet de modifier ses caractéristiques électriques essentiellement dans la zone des faibles courants et aussi de diminuer le coefficient de non linéarité α .

En effet, les régions affectées sont la région ohmique et la région de pré-décharge. La région ohmique monte aux courants de fuite plus élevés. Au-delà de la tension de seuil la caractéristique $I(V)$ n'est pas affectée par la dégradation du matériau.

Ce phénomène peut mettre la varistance hors d'état d'assurer sa fonction de protection. La fin de vie d'une varistance résulte dans la plupart des cas d'un emballement thermique.

2.5.1. Causes de la dégradation

On peut compter plusieurs causes de dégradation des varistances, elles se traduisent par diverses manifestations :

- **Matériaux environnants**

Les caractéristiques de la couche superficielle de la varistance peuvent être modifiées par une réaction chimique avec les matériaux environnants [45]. Par exemple à partir de décharges partielles à l'intérieur de l'enveloppe d'un parafoudre ZnO, des molécules de gaz peuvent se produire qui réagiront chimiquement avec les oxydes [46].

Ces réactions chimiques doivent être empêchées ou limitées par une étanchéité de la surface de la varistance.

- **Contraintes électriques permanentes**

La tension de service à température ambiante appliquée pendant une longue période, peut aussi produire une dégradation dans certains types de varistances [47]. Ce type de dégradation est une variation lente des propriétés du matériau granulaire lui-même d'où un affaissement de la hauteur des barrières. Cette dégradation se traduit par l'augmentation du courant de fuite en fonction du temps par suite du vieillissement de la céramique. Par conséquent, la puissance

dissipée dans la varistance par effet joule augmente également et peut entraîner à terme un emballement thermique.

Le degré de ce vieillissement dépend de la nature et de la qualité de la céramique et peut être réduit jusqu'à devenir une perturbation négligeable.

- **Contraintes de courants forts**

Des courants forts à travers la varistance peuvent conduire à des densités locales de courants excessives jusqu'à détruire partiellement quelques barrières [48,49].

Cette dégradation se traduit par :

- L'augmentation du courant de fuite
- une diminution de la tension de seuil
- diminution du coefficient de non linéarité α

Cependant lorsque l'amplitude du courant de décharge est très grande, ce type de contrainte est destructif.

- **La perforation d'un canal conducteur**

L'absorption d'une forte énergie fournie par un choc de longue durée au périmètre de l'électrode provoque le développement d'un canal conducteur. Ce type de dégradation est lié à l'hétérogénéité de la céramique, Cette dernière est matérialisée par l'existence de chemins plus favorables au passage du courant (modèle de Emtage).

Il en découle un échauffement local qui crée un canal conducteur par fusion du matériau.

- **Dimensionnement thermique incorrect**

La composante résistive du courant alternatif et d'autres contraintes électriques produisent de la chaleur dans le corps des varistances pendant leur fonctionnement normal. La puissance dissipée doit être transférée depuis les blocs de varistance au moyen de matériau environnant, enveloppe du parafoudre et connexion vers l'extérieur pour la température maximal de fonctionnement doit dépasser la somme des puissances internes reçues par les varistances.

Si le dimensionnement thermique du parafoudre n'est pas correct il y aura un emballement thermique et donc la dégradation de la varistance [50].

- **Dégradation ou destruction de l'enrobage de la varistance**

Il peut y avoir aussi le phénomène de dégradation physico-chimique, thermique ou électrique de l'enrobage des varistance ou la production de cassures ou de fissures à cause des contraintes électrique ou thermique, ce qui peut perturber complètement le fonctionnement de la varistance.

2.5.2. Types de dégradation

On distingue deux types de dégradation :

- **La dégradation réversible**

Lorsque l'échantillon retrouve son état initial après un laps de temps qui peut être réduit par un traitement thermique (régénération à la tension nulle de la varistance par simple chauffage sous une atmosphère d'air ou d'oxygène à partir de 300-400°C).

Ce type de dégradation est attribué à un déplacement ionique de l'intérieur du grain vers l'interface.

- **La dégradation irréversible**

Lorsque l'échantillon est partiellement ou totalement détruit. Si l'onde responsable de la destruction est une onde de longue durée, il y a création d'un canal conducteur provoqué par l'hétérogénéité du matériau [51].

Par contre dans le cas d'un choc de grande amplitude l'échantillon se fissure suite à des contraintes thermiques très élevées.

Il est aussi possible, qu'un certain nombre de joints soient détruits entraînant une dégradation partielle et permanente de l'échantillon.

La dégradation se manifeste principalement dans la zone des faibles courants par une augmentation du courant de fuite et une diminution de la tension de seuil et aussi par une diminution du coefficient de non linéarité α . Néanmoins il n'existe pas de mécanisme unique responsable de la dégradation [51,52,53], du fait des diverses contraintes (tension continue, tension alternative, choc de foudre, onde de manœuvre) auxquelles peuvent être soumises les varistances.

Plusieurs auteurs ont essayé d'expliquer le mécanisme de la dégradation des varistances ZnO. Nous donnons ci dessous une description de quelques-uns de ces modèles.

2.5.3. Mécanismes de dégradation des varistances ZnO

La plupart des auteurs qui ont étudié la question s'accordent pour dire que la dégradation électrique des varistances ZnO est associée à une déformation des barrières de chottky dans l'interface des grains.

Les varistances ZnO présentait une dégradation excessive de 10 à 20% quand elles sont soumises aux fortes impulsions de courant.

Plusieurs travaux sur les varistances [54] suggèrent que :

- La dégradation est un phénomène des joints de grains
- la dégradation résulte de la diffusion des ions dans la zone de déplétion
- ces ions qui diffusent sont en majorité les ions de zinc interstitiels

Les études qu'ils ont réalisées jusqu'à présent au cours d'épreuves de vieillissement des varistances mettent en évidence divers mécanismes dont les deux plus connues sont les suivants :

2.5.3.1. Mécanisme de dégradation sous champ électrique par diffusion d'ions dans les grains de ZnO

La non stoechiométrie de l'oxyde de zinc donne des défauts comme des lacunes d'oxygènes ou des cations Zn^+ interstitiel [55]. De plus une varistance contient de nombreux éléments dopants qui sont susceptibles de migrer dans les zones désertées au voisinage des joints de grains, les champs électriques internes lors de l'application d'une impulsion de courant de forte intensité sont considérables, la courbure des bandes d'énergie est modifiée et le champ électrique résultant devient beaucoup plus important dans les zones désertées polarisée dans le sens direct que dans celle polarisée dans le sens inverse.

Cette dissymétrie permet d'envisager la diffusion d'ions dans un sens privilégié, ce qui pourrait induire les phénomènes de dégradations, surtout dans le cas d'application d'une tension continue.

Gupta et Al [56] ont proposé un mécanisme de dégradation mettant en jeu la diffusion de zinc interstitiel dans les zones désertées. Selon ces auteurs, le refroidissement plus rapide de la périphérie des grains peut avoir pour conséquence de figer une certaine distribution de défauts de zinc interstitiels.

L'application d'une tension externe peut faire migrer vers l'interface les défauts Zn^+ où ils peuvent se recombinaison et neutraliser une partie des charges négatives qui sont l'origine des barrières de Schottky.

Sato et Al [53] abordent le phénomène de dégradation sous l'effet du champ électrique en courant alternatif, en suggérant le déplacement de porteur dans la zone désertée. Selon ce mécanisme seul une partie des porteurs piégés pendant une alternance, seraient libérés pendant l'alternance suivante. Par conséquent l'accumulation des charges négatives dans la zone désertée va modifier progressivement la courbure des bandes d'énergie, ce qui provoquait l'augmentation du courant de fuite.

2.5.3.2. Mécanisme de dégradation par désorption d'oxygène

Ce mécanisme suggère que les charges négatives stockées à la surface des grains de Zinc sont au moins en partie des ions d'oxygènes. Les échanges d'ions d'oxygènes présents à la surface des grains d'oxyde de zinc, avec l'atmosphère environnante peuvent affecter les propriétés électriques de la céramique [57,58].

Donc la dégradation peut se résulter de la désorption ou de la migration de l'oxygène sous l'effet du champ électrique ou dans une atmosphère réductrice.

Deux types de transfert peuvent intervenir :

- Soit à l'intérieur du matériau
- Soit du matériau vers le milieu ambiant

Ce phénomène peut diminuer la concentration des états accepteurs à l'origine de la barrière.

2.5.4. Conclusions

Toutes les recherches s'accordent sur le fait que la dégradation est un phénomène lié aux joints de grains. Etant donné que, la dégradation se manifeste à travers la caractéristique $I(V)$ que dans les régions à courants faibles.

Nous concluons donc que la région à courants forts et notamment la région de saturation ne dépendent que de la résistivité des grains de ZnO .

Chapitre II

LES SURTENSIONS

1. Introduction

Les isolations des matériels électriques peuvent en service être soumises aux contraintes suivantes :

- ondes de foudre.
- surtensions de manœuvre.
- surtensions temporaires à basse fréquence (TOV).

En plus de la tension de service, qui est une contrainte non moins négligeable dans la mesure où elle est appliquée en permanence, les isolations sont souvent exposées à ces surtensions. Ces dernières sont dangereuses pour la sécurité des personnes et néfastes pour le matériel électrique et électronique.

Les surtensions se caractérisent par des ondes de courant et de tension. En général, la durée de ces ondes est liée inversement à leur amplitude. Ce qui est assez heureux, car l'isolation de l'équipement supporte mieux les tensions d'autant plus élevées que leur durée sont plus courtes.

Les surtensions sont classées telles que:

- Surtensions internes qui dépendent du réseau
 - surtensions temporaires
 - surtensions de manœuvres
- Surtensions externes généralement les surtensions d'origine atmosphérique
 - surtensions de foudre

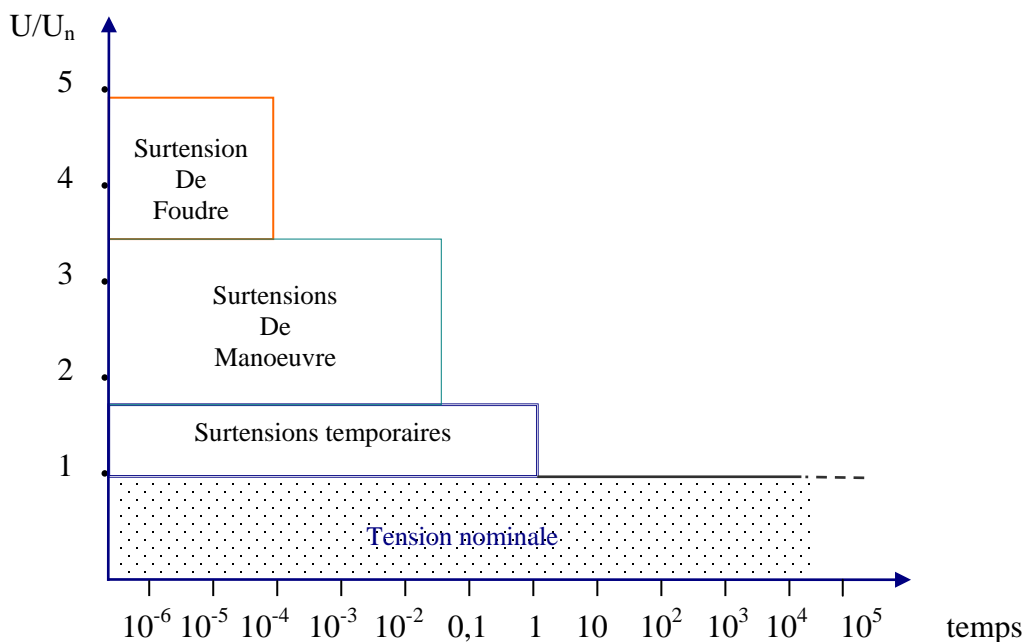


Figure II-1 : Ordre de grandeur des surtensions électriques

Les surtensions sont classées aussi selon leur durée d'application [67]:

- **Les surtensions transitoires** de durée inférieure à 0,1s en 50Hz comprenant les ondes de foudre et de manœuvres.
- **Les surtensions temporaires** de durée supérieure à 0,1s de nature périodique ou oscillatoire.

2. Les surtensions temporaires

Ces perturbations peuvent avoir des formes alternatives ou oscillatoires dont la durée est limitée au temps de fonctionnement des dispositifs de contrôle et de protection du réseau, elles se présentent soit à la fréquence industrielle, soit à d'autres fréquences plus élevées. Elles apparaissent lors de la modification brusque de la configuration du réseau ou lors d'un défaut à la terre.

- Défaits entre phase et terre (déplacement du point du neutre);
- Déclenchement brusque d'une charge;
- Effet Ferranti provoqué par le fonctionnement à vide d'une ligne de grande longueur;
- Alimentation d'une charge capacitive au travers d'une impédance élevée (surtout en H.T. et T.H.T.).
- Phénomène de ferorésonance; etc.....

Ces différentes causes peuvent coexister et, en conséquence, les surtensions générées se superposer.

Les surtensions temporaires, ont une amplitude relativement non élevée, sont de longue durée (quelques secondes) et de basse fréquence.

En persistant sur le réseau pendant une période relativement longue, les surtensions temporaires peuvent être fatales pour les varistances ZnO qui ne seraient pas capables de dissiper l'énergie qui en résulte.

3. Les surtensions transitoires

Les ondes transitoires sont caractérisées par les paramètres suivants :

- Le temps de montées (T_{cr}) en μs
- La pente de montées mesurée en $kV/\mu s$ ou en $kA/\mu s$
- La durée de la surtension (T_h) qui est mesurée jusqu'à la descente à mi-hauteur en μs

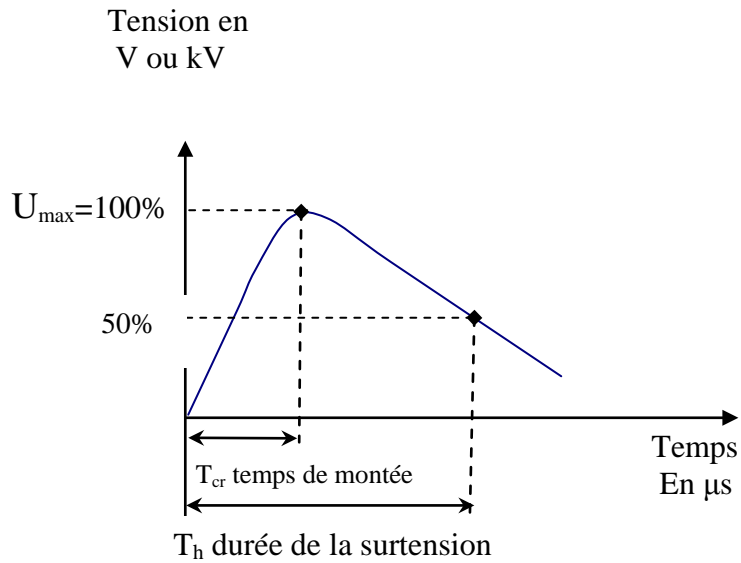


Figure II-2 : Paramètres caractérisant le choc normal (tension ou courant).

T_{cr} : durée jusqu'à la crête

T_h : durée jusqu'à la mi-amplitude.

Les surtensions transitoires sont classées en fonctions de leur origine en surtensions atmosphériques (foudre) et en onde de manœuvre. Elles se superposent à la tension nominale comme montré sur la figure [60]:

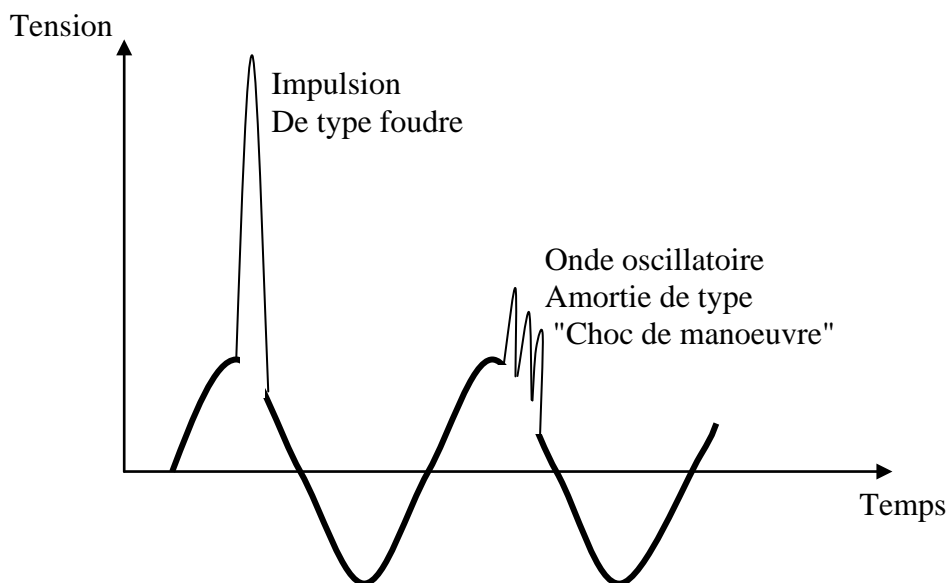


Figure II-3 : superposition des surtensions transitoires à la tension du réseau.

3.1 - Surtension de manœuvre

Les manœuvres d'interrupteurs ou de disjoncteurs entraînent des changements dans la configuration électrique des réseaux. Ces changements provoquent des surtensions plus ou moins élevées:

- Coupure des courants de ligne à vide, des câbles à vide ou de batteries de condensateurs;
- Coupure des faibles courants inductifs ou magnétisant (transformateurs à vide ou chargés par des inductances shunts);
- Mise sous tension des lignes;
- Rétablissement d'une ligne après défaut.

Ces surtensions se caractérisent généralement par un échelon de tension d'une amplitude 1,3 à 3,4 fois la tension normale d'un réseau aérien et 2,2 à 3,5 fois celle d'un réseau de câbles [59], et une durée de quelques ms. Leurs fréquences s'échelonnent entre 50 Hz et 200 kHz. Les valeurs de surtension de manœuvres les plus élevées sont obtenues lors du réamorçage de disjoncteurs.

Les surtensions de manœuvres sont moins dangereuses que celles de foudre. Toutefois la grande énergie qui leur est associée à cause de leur longue durée peut provoquer dans les cas les plus extrêmes l'emballement thermique de la varistance.

La forme conventionnelle d'une surtension de manœuvre est dite 250/2500 μ s (figure II-4) [68-69].

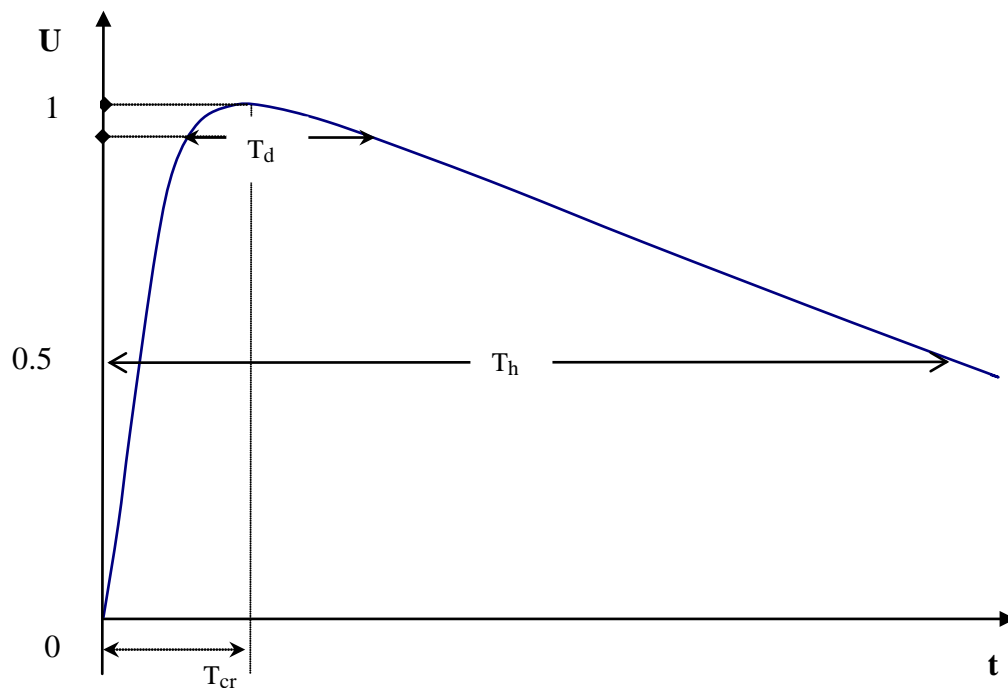


Figure II-4 : Choc de manœuvre normalisée 250/2500 μ s. $T_{cr}=250\pm 50\mu$ s ; $T_h=2500\pm 1500\mu$ s (durée jusqu'à la mi-amplitude)

3.2 - Surtension de foudre

Elles ont pour origine des décharges atmosphériques de foudre. D'après les statistiques [60], la moitié des coups de foudre ont une amplitude supérieure à 26 kA (tableau II-1). Pour les essais, les parafoudres sont testés avec une onde de choc de courant normalisée de 65 kA.

3.2 -1. La foudre

Le phénomène appelé : foudre, est une décharge électrique se produisant entre un nuage et le sol ou entre deux nuages. Les effets de cette décharge sur le matériel électrique dépendent de la distance entre ce matériel et le lieu de passage du courant de foudre, de l'intensité de ce courant et de la forme des décharges.

Chaque coup de foudre tombant sur un conducteur de phase ou un pylône ou simplement à proximité de la ligne engendre dans celle-ci directement ou par induction un courant de choc très élevé ou d'une autre façon une surtension externe transitoire.

Les surtensions engendrées se propagent guidées par la ligne avec des vitesses proches de la vitesse de la lumière. Au cours de cette propagation ces phénomènes sont amortis par :

- Effet couronne
- Pertes joules dans les conducteurs
- Effet pelliculaire

Le courant de foudre peut s'écouler directement dans des circuits électriques provoquant des différences de potentiel en raison de l'impédance de ces derniers. Les tensions ainsi créées ont une valeur importante, voir très élevées susceptibles de provoquer l'amorçage des isolateurs, même pour des réseaux à haute tension. Les courants écoulés sont également très importants et ils provoquent des destructions thermiques des objets qu'ils parcourent. On ne peut plus dans le cas de ces coups de foudre directs parler de simples perturbations, ces phénomènes sont très destructeurs et très dangereux pour les personnes [61], d'où la mise en œuvre de dispositifs de protection par des écrans, paratonnerre ou des câbles de garde qui dirigent ces courants de foudre vers des prises de terre au lieu de les laisser atteindre des circuits électriques sous tension.

Malgré ces précautions, les coups de foudre se produisant à proximité des circuits électriques restent dangereux car ils induisent des courants dans ces derniers, d'où l'existence de surtensions.

3.2 -1. a. Les caractéristiques électriques de la foudre

La première phase d'un coup de foudre est toujours une pré-décharge peu lumineuse ou un traceur qui progresse à travers l'air neutre avec une vitesse relativement faible. Cette pré-décharge a son origine, soit dans le nuage et elle progresse alors en direction du sol, soit au niveau du sol et progresse vers le nuage. Dans les deux cas, tout se passe comme si le canal ainsi formé, quoique faiblement ionisé, forme entre le sol et le nuage une liaison suffisamment conductrice pour préparer la voie à un courant intense qui sera le courant de foudre proprement dit.

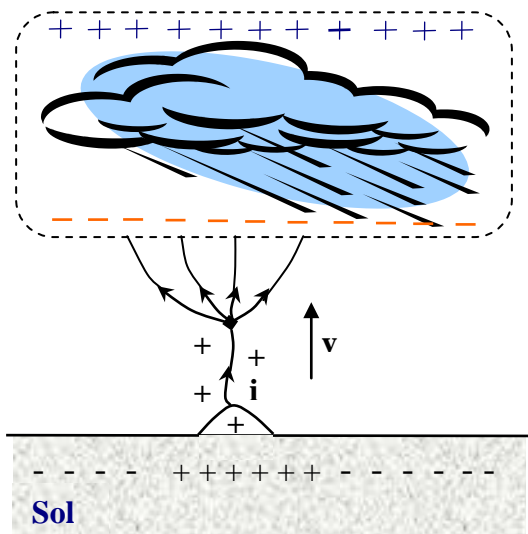


Figure II-5 a : foudre ascendante positive (canal ionisé +, courant de foudre -)

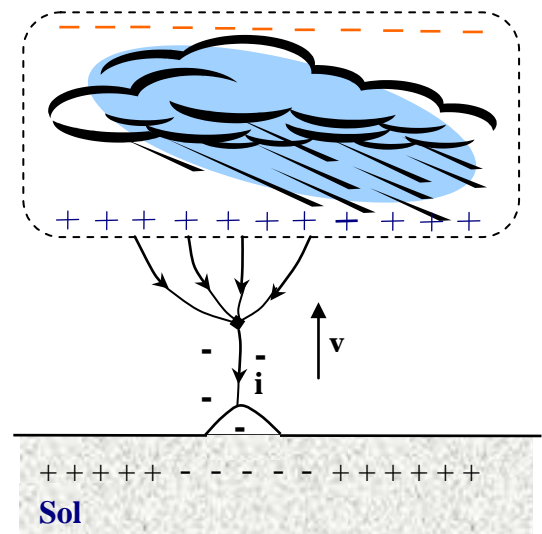


Figure II-5 b : foudre ascendante négative (canal ionisé -, courant de foudre +)

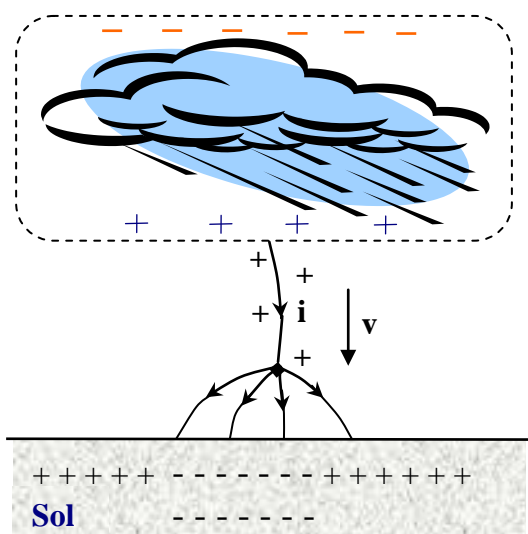


Figure II-5c : foudre descendante positive (canal ionisé +, courant de foudre +)

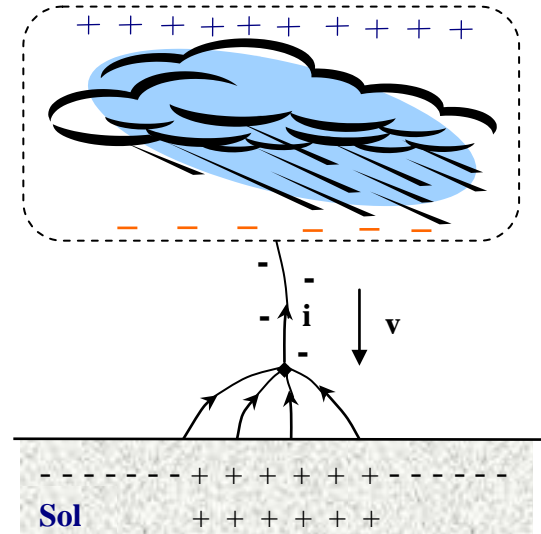


Figure II-5 d : foudre descendante négative (canal ionisé -, courant de foudre -)

On classe donc tout d'abord les coups de foudre selon le sens de développement du traceur (leader selon la terminologie anglaise) :

- Les coups de foudre descendants (développement du traceur à partir du nuage) (figure II-5)
- Les coups de foudre ascendants (développement du traceur à partir du sol).

En pays plats, le coup de foudre normal le plus fréquent est descendant. Pour qu'un coup ascendant puisse se développer, il faut la présence d'une proéminence importante telle qu'une tour élevée ; c'est aussi la raison pour laquelle le coup de foudre ascendant se produit plus fréquemment en montagne.

En second lieu, on classe les coups de foudre selon le sens d'écoulement du courant principal. Conventionnellement on définit :

- Les coups de foudre négatifs lorsque la partie négative d'un nuage se décharge, Les coups de foudre positifs lorsque la partie positive (généralement îlot positif à la base du nuage) se décharge. Ces coups de foudre peuvent également provenir de la partie supérieure du nuage.

PROBABILITE	CRETE DE COURANT	CHARGE	PENTE	CONTRAINTES THERMIQUE	DUREE TOTALE
%	kA	C	kA/μs	kA ² .s	s
50	26	14	48	0,54	0,09
10	73	70	74	1,9	0,56
1	180	330	97	35	2,7

Tableau II-1 : principales caractéristiques des coups de foudre

3.2.1. b. Effets de la foudre

Les effets de la foudre sont liés aux caractéristiques du courant de foudre et sont du type :

- Thermiques
- Dynamiques
- Electromagnétique
- Acoustique
- Chimiques

- **Effets thermiques**

L'intégrale d'action [62] permet de calculer l'énergie libérée dans une charge située au point de chute de la foudre si l'on connaît sa résistance équivalente.

Cet intégrale d'action est égal à :

$$G = \int_{t_i}^{t_f} i^2 \cdot dt \quad (29)$$

Où G : énergie libérée ($A^2 \cdot s$),

t_i : temps initial du phénomène,

t_f : temps final du phénomène.

Le tableau 1 donne les valeurs de G reliée à différents courants de foudre.

- **Effets dynamiques**

Les effets résultants des coups de foudre sont dus :

- Aux efforts électrodynamiques importants régnant durant le passage d'un courant de foudre élevé,
- Aux élévations de température, donc de pression dans le milieu concerné.

- **Effet électromagnétique**

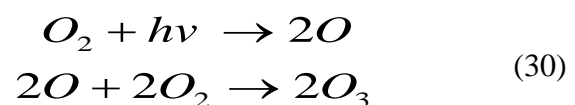
La foudre génère des ondes électromagnétiques à large spectre de fréquence (kHz au MHz) provoquant des surtensions, objets de notre étude, ainsi que des perturbations radioélectriques.

- **Effets acoustiques**

La foudre conduit à la génération d'une onde sonore cylindrique dont l'axe est le canal de la foudre [61] : le tonnerre.

- **Effets chimiques**

La décharge électrique de l'éclair apporte une énergie suffisante pour que la réaction chimique suivante ait lieu dans l'air :



Où h : constante de Planck = $6.63 \cdot 10^{-34}$ (J.s),
 ν : Fréquence de l'onde lumineuse (Hz).

Donc il y aura l'apparition de l'ozone (O_3) dont l'odeur piquante caractéristique accompagne toute décharge électrique [62].

3.2.1. c. Facteurs locaux influençant le foudroiement

La densité de coups de foudre au sol n'est qu'une indication moyenne concernant une région caractérisée par une sévérité orageuse donnée.

Il existe probablement des zones localisées particulièrement foudroyées ; on les appelle communément des «nids à orages» [63].

L'existence de ces zones est souvent rapportée par la population locale. On peut songer à trois facteurs locaux possibles qui seraient la cause de l'existence ces nids à orages : Facteurs topologiques, Facteurs géologiques, Concentration ionique de l'air.

- **Facteurs topologiques**

Des zones préférentielles peuvent exister du simple fait de conditions privilégiées de formation des nuages orageux ; c'est à dire des orages de chaleur souvent très localisés [63].

Par ailleurs, des mouvements d'air canalisés par des vallées ou des fleuves et qui entraînent les nuages orageux, favorisent l'existence des couloirs orageux. Ainsi, par exemple, ce ne sont pas toujours les points les plus élevés qui sont les plus frappés par la foudre. En montagne, les versants des vallées sont souvent plus foudroyés que les sommets.

- **Facteurs géologiques**

Il existe certains facteurs locaux qui ont un pouvoir attractif sur la foudre, voir les failles, les nappes d'eau.

Le point d'impact exact d'un coup de foudre ne semble se déterminer que dans la partie inférieure de sa trajectoire, la partie supérieure, disons au-delà de la centaine de mètres au-dessus du sol, se développe de façon totalement indépendante de la structure géométrique ou géologique de ce dernier. Ce ne seraient donc que des facteurs tout à fait locaux qui peuvent avoir une action sur la décision de l'impact. La présence des saillies, arbres, bâtiments et cheminées est l'un de ces facteurs, en outre la conductivité du sol peut être un autre facteur important [63].

Cette hypothèse repose sur un certain nombre d'observations concernant le foudroiement des lignes à haute tension, ainsi que sur les résultats des recherches de laboratoire concernant la physique de la décharge.

- **Concentration ionique de l'air (conductivité de l'air)**

La concentration en ions de l'air (ou sa conductivité, celle-ci est la conséquence de celle-là) a parfois été invoquée pour expliquer un nid d'orages. Donc il existe une corrélation entre le foudroiement d'une zone et la conductivité locale de l'air. Les théories montrent d'ailleurs que le taux d'ions dans l'air devrait être considérablement plus élevé que ce que l'on peut mesurer dans les conditions naturelles pour qu'un effet sensible puisse se manifester [63].

3.2.2. Surtensions transitoires de foudre

Les lignes aériennes sont particulièrement exposées à la foudre. Chaque coup de foudre tombant sur un conducteur de phase ou un pylône ou simplement à proximité de la ligne engendre dans celle-ci directement ou par induction des surtensions dites surtensions externes transitoires ou surtensions de foudre. Ces surtensions sont du type onde de choc ou oscillatoire amortie, positives ou négatives.

L'amplitude des surtensions de foudre peut atteindre, pratiquement de 2 à 5 fois la tension nominale du réseau, et leur temps de montée est compris entre 0,1 et 10 μ s. L'onde conventionnelle universellement admise comme représentative de ces surtensions, est l'onde pleine normalisée dite 1,2/50 μ s (figure II-5 a) [12,13]. Cette onde est représentée par une fonction voisine de la bi-exponentielle :

$$v(t) = v_0 [exp(-\delta_2 t) - exp(-\delta_1 t)] \quad (31)$$

Où v_0 est un facteur d'amplitude ; $\delta_1 = 6,05 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ et $\delta_2 = 1,43 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$

Toutefois, l'apparition d'amorçages, aux éclateurs ou par contournement de chaînes d'isolateurs, transforme souvent cette onde en "onde coupée" (figure II-7b).

La répartition des charges électriques de signes contraires, dans les parties basse et haute du nuage, lui donne l'aspect d'un condensateur plan (figure II-6). La rupture diélectrique à l'intérieur du nuage, engendre une décharge électrique accompagnée de l'éclair, et peut provoquer une élévation de potentiel d'une ligne proche. On peut aussi considérer le sol comme une électrode de charge opposée à la partie basse du nuage distante de 2 à 3 km, l'air constituant le diélectrique du condensateur.

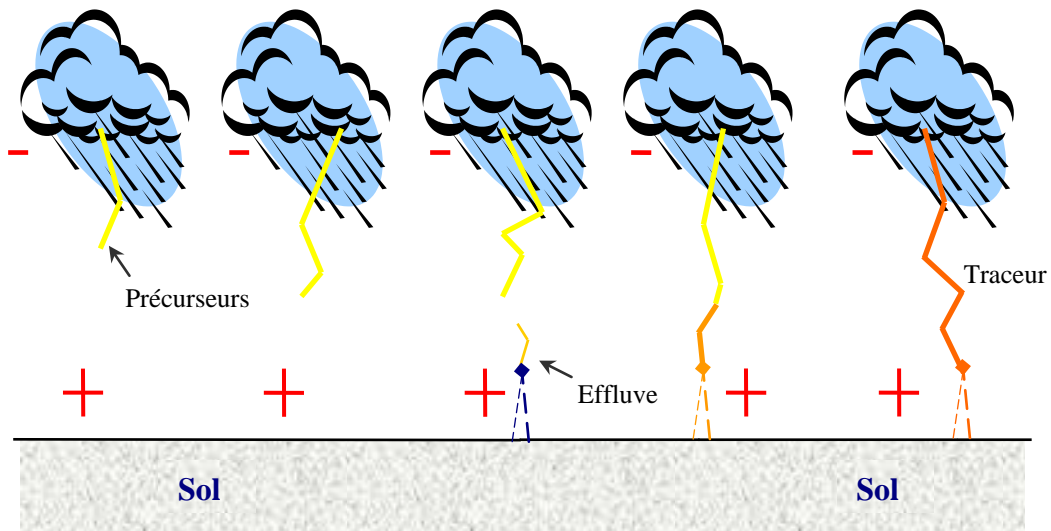


Figure II-6: représentation graphique d'un coup de foudre

La foudre a lieu lorsque le gradient limite est atteint. Cela se concrétise par la formation d'un canal conducteur entre le sol et le nuage qui va permettre de décharger l'énergie du nuage en écoulant un courant intense. Dans les régions à climat tempéré, la partie basse des nuages est chargée négativement, dans 80 à 90% des cas. La décharge est alors désignée par: coup de foudre négatif. Dans le cas contraire, les coups de foudre sont dits positifs. Généralement, ce sont ces derniers qui sont les plus contraignants en véhiculant plus d'énergie. Notons que les aspérités ou saillies du terrain (arbre, tour, pylône, etc...) offrent des points d'impacts préférentiels, à cause de la croissance du champ électrique par effet de pointe.

On distingue deux genres de surtensions engendrées par la foudre:

- **Le coup de foudre direct**

C'est le cas où la décharge frapperait directement la ligne. On admet que le canal de foudre se comporte comme un générateur de courant à forte impédance interne. Après le foudroiement de la ligne, le courant se répartit par moitié, de part et d'autre du point d'impact, et se propage le long du conducteur (figure II-9). Il entraîne avec lui, une onde de tension dont la valeur instantanée est approximativement égale à $v(t) = Z i(t)/2$ où Z , environ égale à 380 ohm est l'impédance de l'onde. Cette onde de courant possède une forme proche d'une bi-exponentielle et une amplitude de quelques kA à environ 100 kA. La vitesse de croissance du courant se situant entre 10 et 80 kA/ μ s. Ce qui donne des fronts de montée de 1 à 10 μ s. La queue de ces impulsions est de l'ordre de 100 μ s pour les coups de foudre à polarité négative, et 1 ms dans le cas contraire. Le spectre de fréquence s'étale de 20 kHz au MHz.

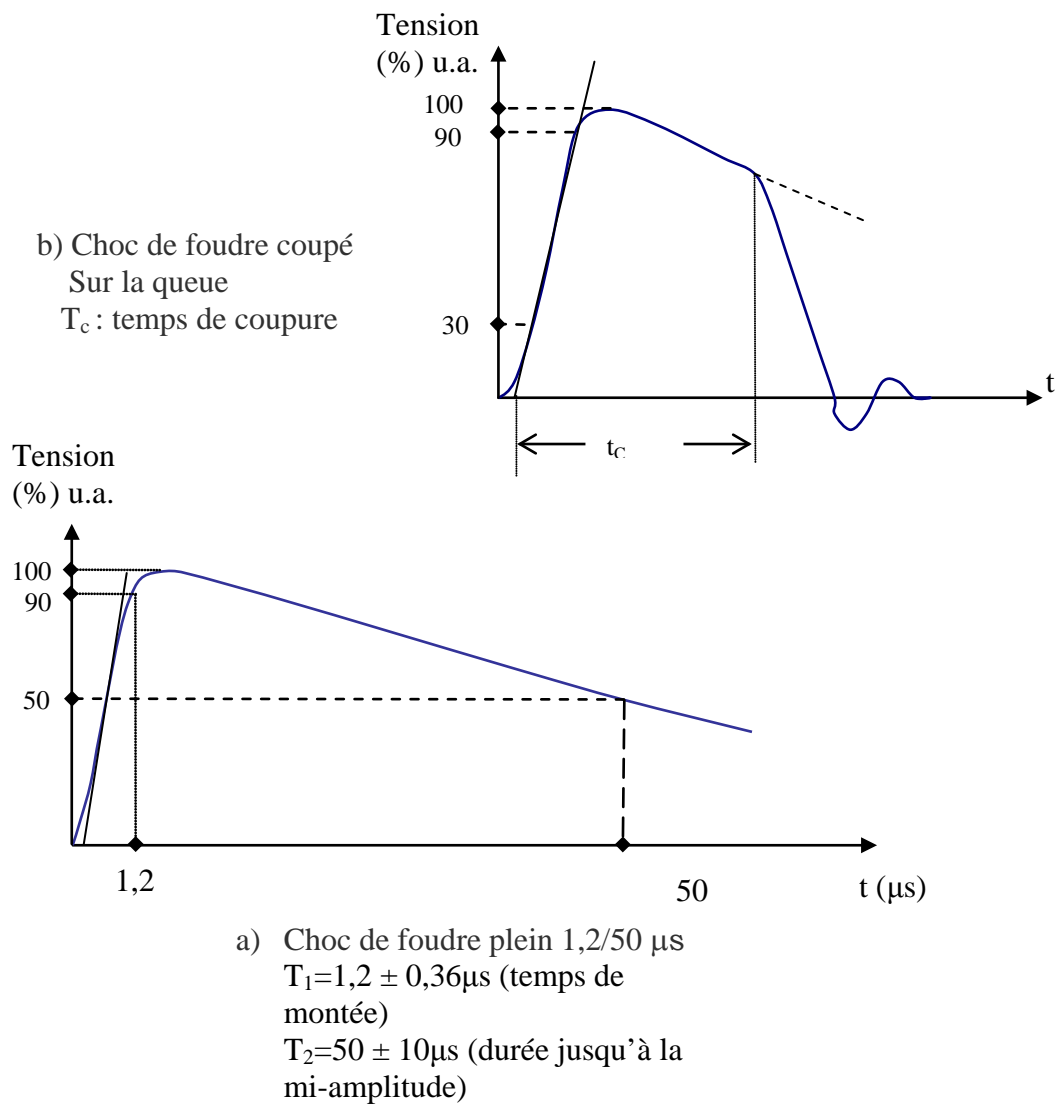


Figure II-7 : Ondes normalisées représentant la surtension de foudre

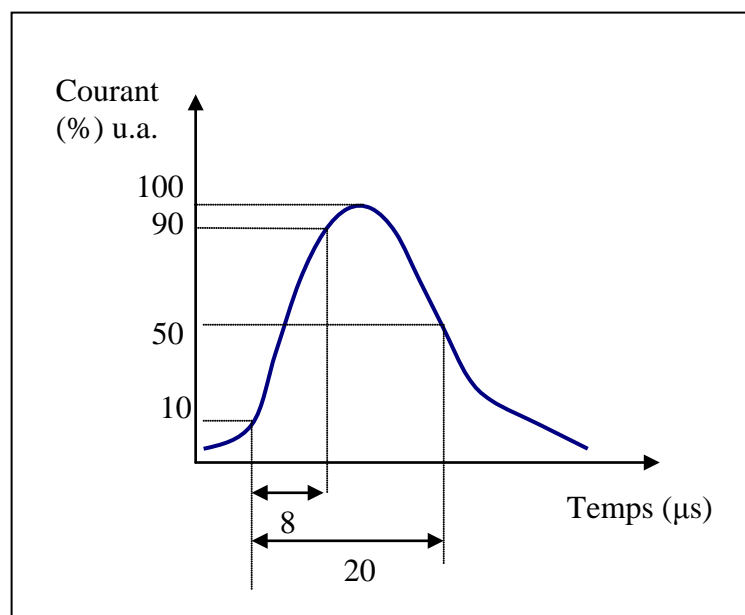


Figure II-8: Définition d'une Onde de choc de courant 8/20

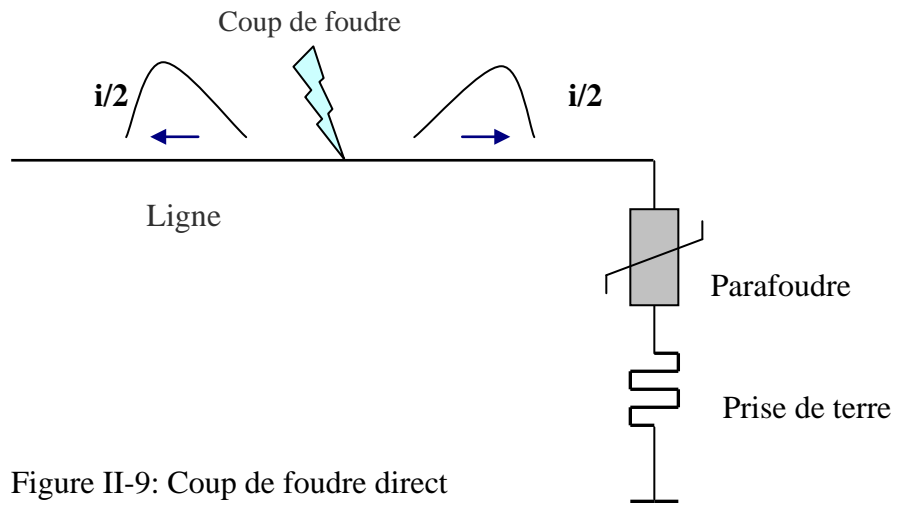


Figure II-9: Coup de foudre direct

- **Le coup de foudre indirect**

Il survient lorsque la décharge frappe un support ou un câble de garde. Il se produit alors un amorçage en retour. Il survient aussi quand le coup de foudre frappe le sol au voisinage d'une ligne (figure II-10), il apparaît une surtension par couplage électromagnétique (jusqu'à 100 kV).

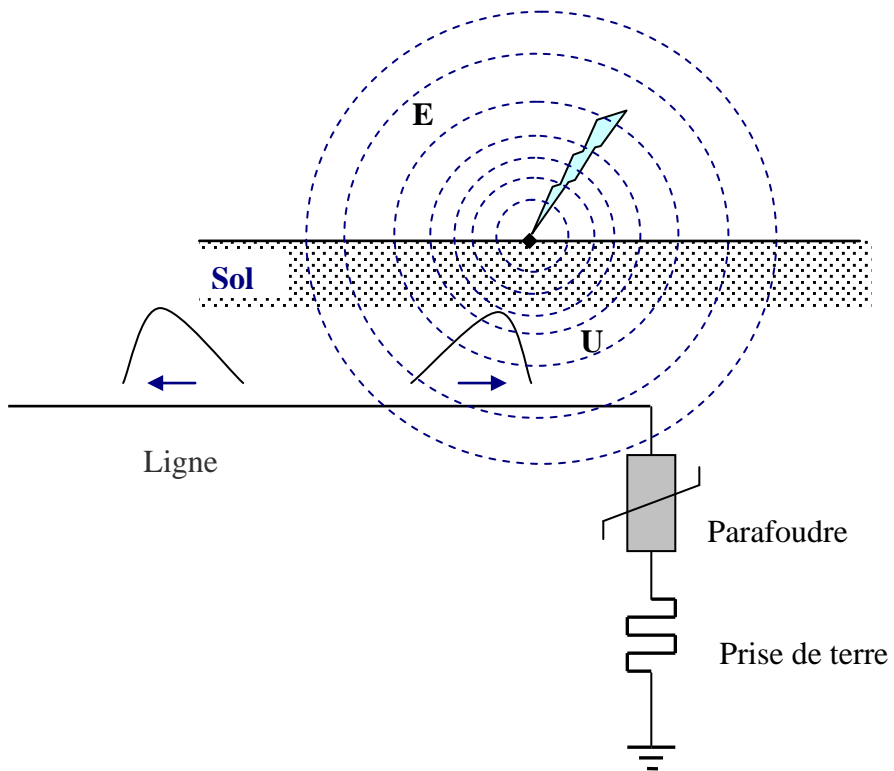


Figure II-10 : Coup de foudre indirect

Remarques

1. La fréquence de foudroiement d'une zone dépend de la géométrie de la ligne et de la sévérité orageuse de la région. Cette dernière s'exprime par le niveau kéraunique, défini par le nombre de jours par an où l'on entend le tonnerre en un lieu donné (Annexe 1).
2. L'ensemble des surtensions citées, peut produire :
 - Des avaries de matériel par destruction locale de l'isolation (perforation ou contournement) ;
 - Des interruptions de service (par amorçage entre phase et terre ou entre phases) ;
 - Des incendies et des accidents résultant de défauts à la terre ou de contacts entre haute et basse tension.

4 . Protection contre les surtensions

Elle consiste à installer des appareils qui ont pour but d'éviter la destruction de l'isolation du matériel de réduire les interruptions de service, et de limiter les risques d'électrocution résultant des amorçages dus aux surtensions et des transmissions d'ondes entre réseaux qui peuvent en résulter.

Première approche de la protection consiste à installer des anneaux ou des câbles de gardes reliés à la terre, des paratonnerres, de mettre le neutre à la terre etc... Ces mesures ont pour effet de soustraire partiellement les installations à l'influence des surtensions et d'en atténuer l'action.

Seconde approche consiste à employer des appareils de protection placés soit en parallèle, soit en série avec le circuit considéré.

Les protections parallèles établissent une communication transitoire ou permanente entre l'installation à protéger et la terre ou la masse.

Un dispositif ou appareil de protection parallèle doit, pour répondre aux exigences mentionnées plus haut, avoir les caractéristiques suivantes :

- Absorber une forte énergie
- Limiter la surtension à une valeur inférieure au niveau de protection, lui-même inférieur à la tension de tenue du matériel
- Un temps de réponse très court
- Une bonne stabilité dans le temps

Les protections séries regroupent les filtres L/C qui agissent dans le domaine fréquentiel et, les disjoncteurs et fusibles actifs contre les courts-circuits.

Actuellement, les appareils de protection contre les surtensions dont on dispose répondent plus ou moins aux exigences citées dessus. L'éclateur, le parafoudre SiC et enfin l'appareil le plus performant parmi eux le parafoudre ZnO sont présentés ci-après.

Néanmoins, nous rappellerons d'abord qu'un dispositif de protection quel qu'il soit, éclateur ou parafoudre laisse subsister à ses bornes une tension résiduelle dont l'amplitude est variable en fonction :

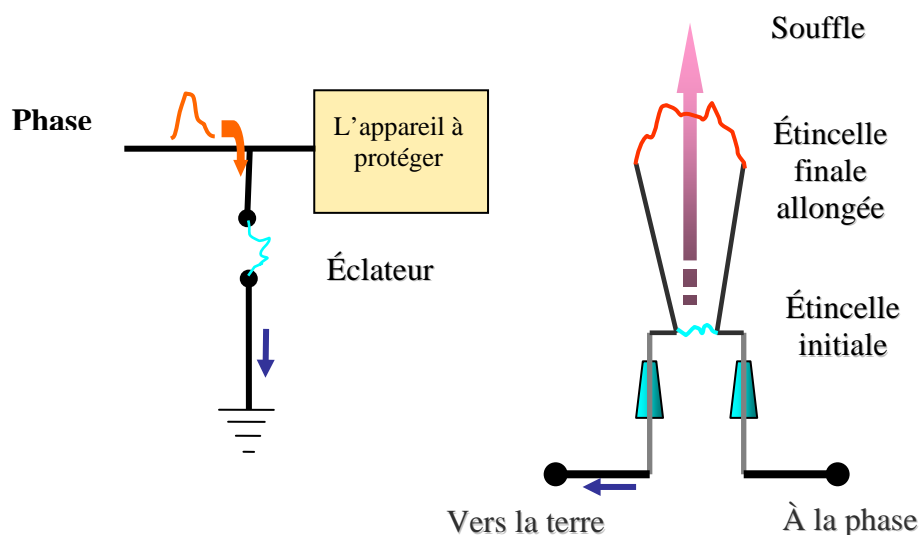
- De la durée ou de l'intensité de la contrainte
- du type de dispositif utilisé et de son dimensionnement.

L'enveloppe de cette tension résiduelle définit le niveau de protection définit ci-après.

4.1. L'éclateur

L'éclateur est constitué de deux électrodes, l'une est reliée à la terre et l'autre au conducteur sous tension (figureII-11).les éclateurs protègent le matériel contre les surtensions de trop forte amplitude en écouant le courant correspondant à la terre.

L'écartement des électrodes est réglé pour provoquer l'amorçage si les surtensions du réseau dépassent le niveau de protection qui sera défini ultérieurement.



figureII-11 : Schéma d'un éclateur

La forme des électrodes est très variable selon les conditions, on utilise généralement des électrode sous forme cornes qui sont destinés à provoquer un allongement de l'arc afin d'en faciliter l'extinction.

L'allure de la caractéristique courant – tension d'un éclateur est représenté par la figure II-12 :

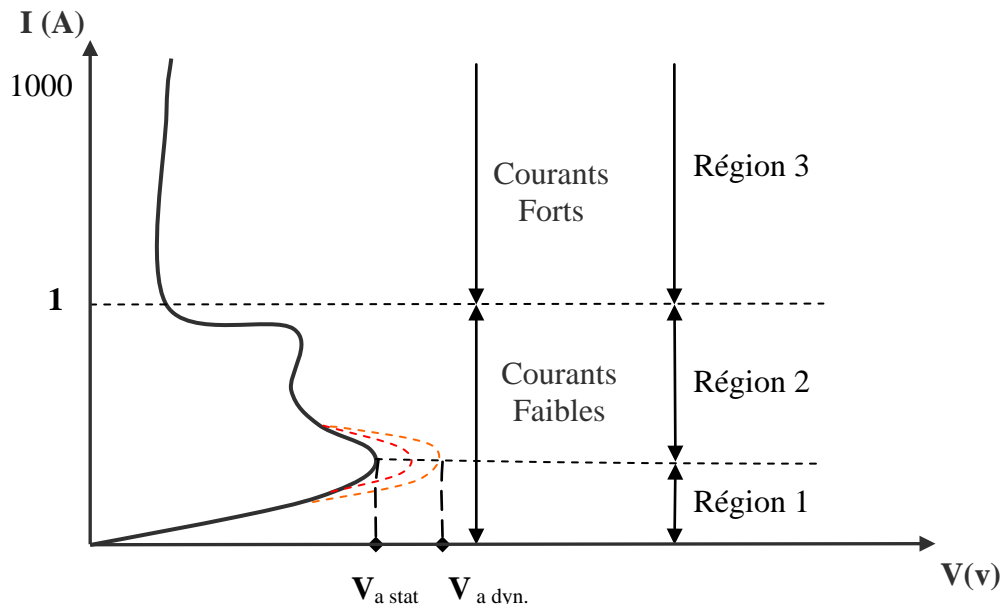


Figure II-12: l'allure de courbe I(V) d'un éclateur

La caractéristique I(V) présente trois régions :

- Région 1: I (v) commence par une région où l'éclateur présente son fonctionnement en régime permanent, le courant est très faible ($< 10^{-9}$ A) et une tension d'amorçage très variable selon la raideur de l'onde.
- Région 2: c'est la région de transition dans laquelle la décharge initiée provoquant l'amorçage de l'éclateur.
- Région 3: c'est la région de forte intensité où l'amorçage provoque un court circuit franc, par ailleurs la tension de l'arc est très faible.

L'intérêt principal des éclateurs est leur coût modéré ainsi que la simplicité (facilité de réglage de la tension) mais ils présentent des handicaps importants :

- En général les éclateurs ne se désamorcent pas d'eux même, ce qui provoque une coupure de la ligne par l'action des disjoncteurs et élimine donc la possibilité de les utiliser pour la protection contre les surtensions de manœuvre.

- Le temps de réponse des éclateurs est relativement grand (jusqu'à quelques μs) et dépend de la pente dV/dt de la surtension. Il est donné par l'intersection de cette pente avec la caractéristique dynamique d'amorçage. Il en résulte un dépassement du niveau de protection d'autant plus important que dV/dt soit grand.
- Le fonctionnement de l'éclateur provoque une onde coupée à front raide ce qui peut entraîner des avaries du matériel bobiné ou générer des surtensions par réflexion.
- Le niveau d'amorçage des éclateurs est tributaire des conditions atmosphériques, de plus le givre en s'accumulant sur les électrodes peut provoquer des fonctionnements intempestifs.

L'évolution des moyens de protection a donc suivi celle des matériels et cela quelque soit le niveau de protection, l'éclateur vu ces divers défauts à ainsi progressivement laisser place au parafoudre qui est conçu pour la protection contre les surtensions et qui garantit un bon niveau de protection.

4.2 - Le Parafoudre

Le parafoudre est un appareil qui sert à écrêter les surtensions transitoires de forte amplitude on limite le courant correspondant (dit de suite) après le passage de l'onde de choc à la terre pendant des durées très courtes. Cette dérivation à la terre se fait de deux façons :

- par amorçage à l'aide d'un parafoudre à éclateur.
- par conduction à l'aide d'un parafoudre à varistance.

Le courant de suite qui les traverse après la perturbation est négligeable ce qui évite en général le fonctionnement des disjoncteurs du réseau. (Le courant de suite est le courant qui traverse le parafoudre sous la tension nominale après la cessation de la perturbation. Dans le cas des éclateurs amorcés, donc conducteur, il est pratiquement égal au courant de court-circuit). Le service est dans ces conditions assuré sans coupure.

4.2.1. Parafoudre à base de carbure de silicium SiC

Ce type de parafoudre associe en série des éclateurs et des résistances non linéaires (varistances) capables de limiter Le courant après le passage de l'onde de choc, l'ensemble étant placé à l'intérieur d'une enveloppe isolante étanche remplie d'air sec.

La non linéarité des résistances permet de conserver une tension résiduelle qui apparaît aux bornes de l'ensemble proche du niveau d'amorçage car plus le courant augmente plus la résistance décroît.

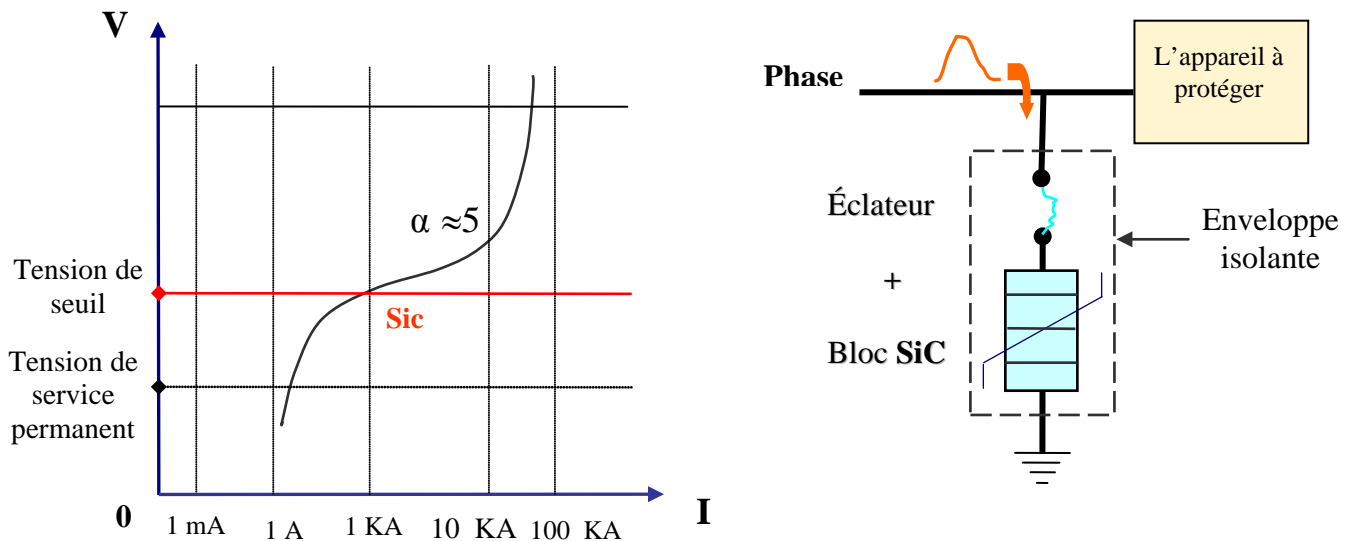


Figure II-13 : La caractéristique I(V) d'une varistance SiC

Diverses techniques ont été utilisées pour la réalisation des parafoudres à varistances et éclateurs. La plus classique utilise une résistance au carbure de silicium (SiC).

Lorsque survient une surtension assez élevée, les éclateurs s'amorcent permettant l'écoulement du courant de décharge au travers des varistances. La résistance de celles-ci est d'autant plus faible que le courant est élevé. Après le passage du courant de décharge, le parafoudre reste conducteur, mais la tension à ses bornes diminue. La valeur du courant décroît rapidement pour être interrompu par les éclateurs à son premier passage par zéro.

Par rapport à l'éclateur, le parafoudre SiC présente les avantages suivants :

- Moins de dispersion de la tension d'amorçage, surtout pour des surtensions à front raide;
- L'élimination du défaut par une extinction spontanée de l'arc (pas de courant de suite au-delà d'une demi période);
- Une tension aux bornes du parafoudre, dite tension résiduelle, non nulle après amorçage, évitant ainsi la transmission d'une onde coupée (onde à front raide);
- Les contraintes atmosphériques sont supprimées, car l'ensemble est placé dans une enveloppe de porcelaine étanche.

Parmi les inconvénients on peut citer:

- Un coût beaucoup plus élevé que l'éclateur;
- Les varistances SiC ne supportent pas un écoulement prolongé de courant. De ce fait, un parafoudre ne doit jamais fonctionner lorsqu'il est soumis à une surtension temporaire.

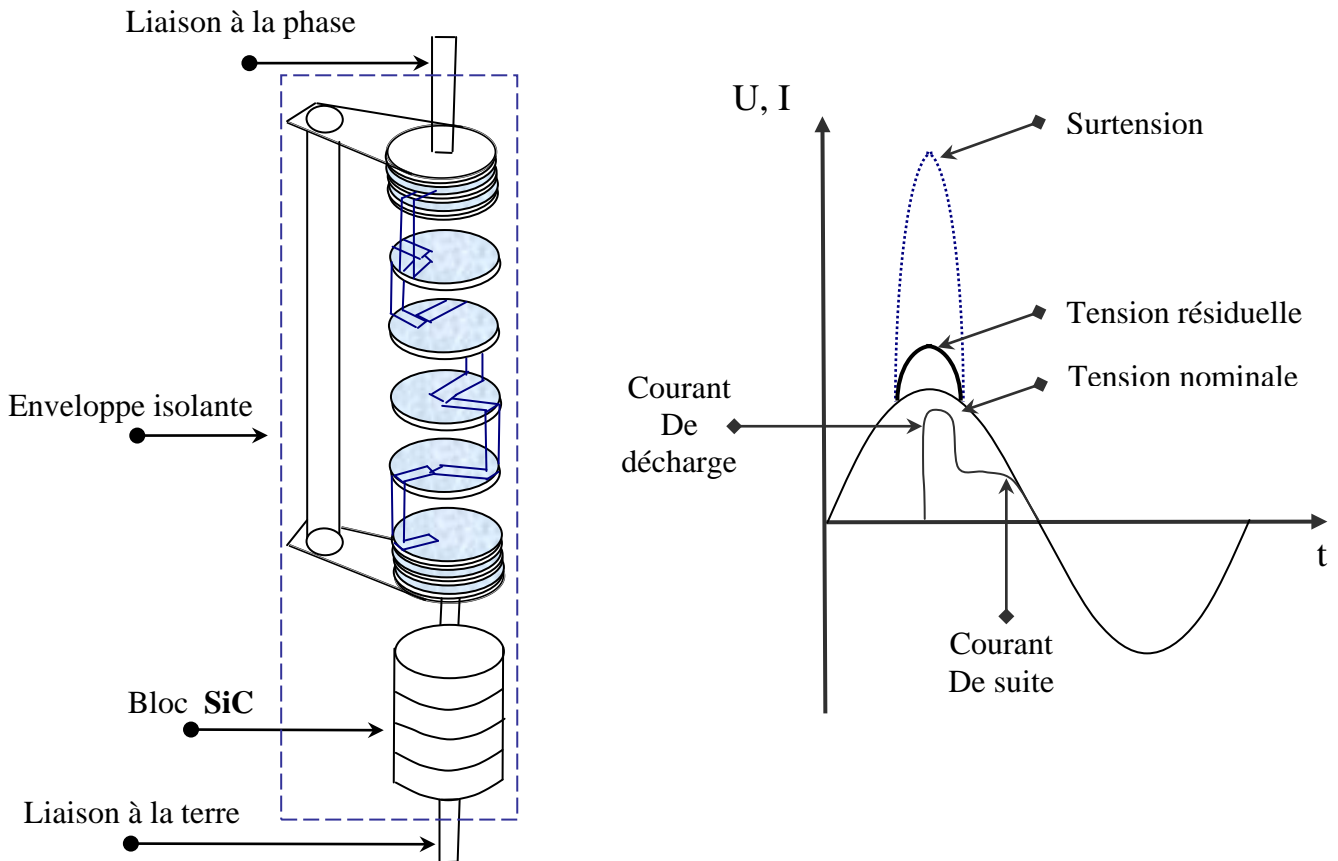


Figure II-14 : Parafoudre SiC

Aux années soixante dix un intérêt particulier est porté aux varistances à base d'oxyde de zinc qui ont un coefficient de non linéarité beaucoup plus élevé ($20 < \alpha < 50$) que celui des varistances SiC ($\alpha=5$) ce qui à entraîner l'apparition d'une nouvelle génération de parafoudres dépourvus d'éclateur.

4.2.2. Parafoudre à base d'oxyde de zinc ZnO

Le parafoudre ZnO possède une performance meilleure que celles du parafoudre SiC, Les varistances présente sa partie active. L'élaboration des varistances qui sont des céramiques requiert beaucoup de soin et de savoir-faire, car leurs caractéristiques et leur stabilité dépendent des paramètres de fabrication de façon très sensible. Actuellement l'utilisation de ces parafoudres est en train de se généraliser grâce, notamment :

- A la forte non linéarité de la caractéristique courant/tension, ce qui se traduit par un faible courant de fuite (de l'ordre des μA) permettant l'élimination des éclateurs série (et donc des inconvénients qui leur sont liés)
- Au temps de réponse très court (de l'ordre de 10 ns)
- A la capacité d'absorption de l'énergie (plus de 150 J/cm^3)

- Au bas niveau de protection permettant la réduction de l'isolation du matériel qui lui est associé
- A un encombrement plus réduit que dans les dispositifs antérieurs

Cependant il persiste quelques inconvénients qui sont :

- La dégradation des caractéristiques consécutives à l'absorption de forte puissance, d'où une augmentation du courant de fuite
- Dans la zone de fonctionnement normal, un accroissement de la température qui entraîne l'augmentation de la puissance consommée pouvant conduire à l'emballement thermique.

Les parafoudres sont parcourus par un courant permanent appelé courant de fuite. Ce courant dépend fortement de la température d'une part, et de la dégradation que peuvent subir les varistances d'autre part. Il dépend aussi de manière transitoire de l'échauffement que provoque une surtension. Sous ces conditions deux cas peuvent se présenter :

- La température des varistances reste inférieure à un seuil critique et en l'absence de dégradation, le parafoudre recouvre son état initial au bout d'un certain temps après retour à la température normale de fonctionnement.

- Le seuil critique est dépassé, l'emballement thermique des varistances se produit fatalement et conduit à leur destruction :

- par perforation
- par fusion des électrodes
- par éclatement

Car la puissance reçue est supérieure à celle que peut dissiper le parafoudre.

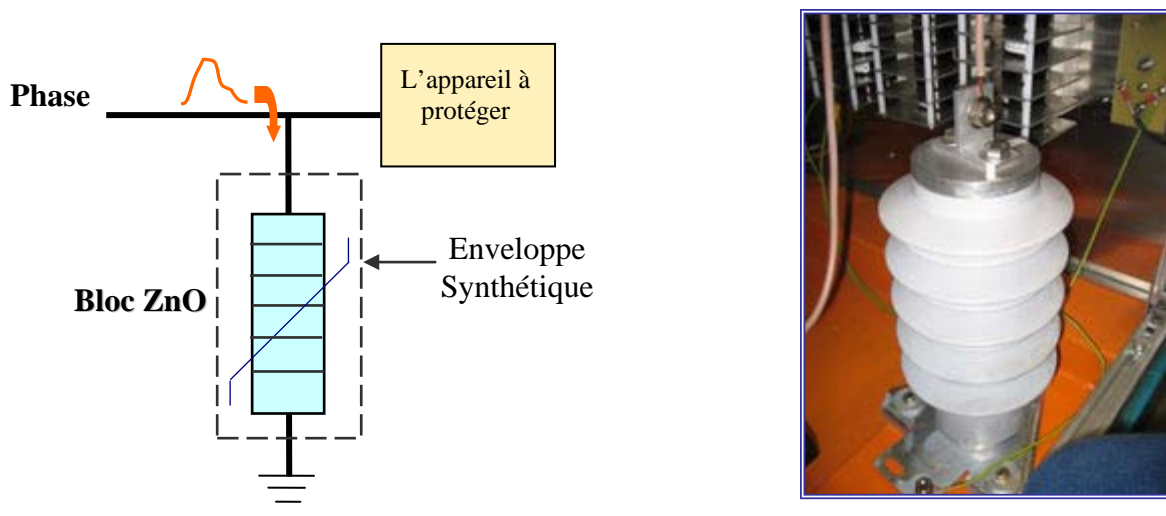


Figure II-15 : le parafoudre à base d'oxyde de zinc

- 1 - Vers la ligne
- 2 - Calotte d'extrémité supérieure (top cover)
Avec un indicateur d'avarie (Flag indicator)
- 3 - Enveloppe synthétique à ailettes
(Ceramic casing)
- 4 - Varistances ZnO (ZnO Varistor)
- 5 - Entretoise en aluminium
- 6 - Interface colonne active/enveloppe
- 7 - Calotte d'extrémité inférieure
(Bottom cover)
- 8 - Vers la terre

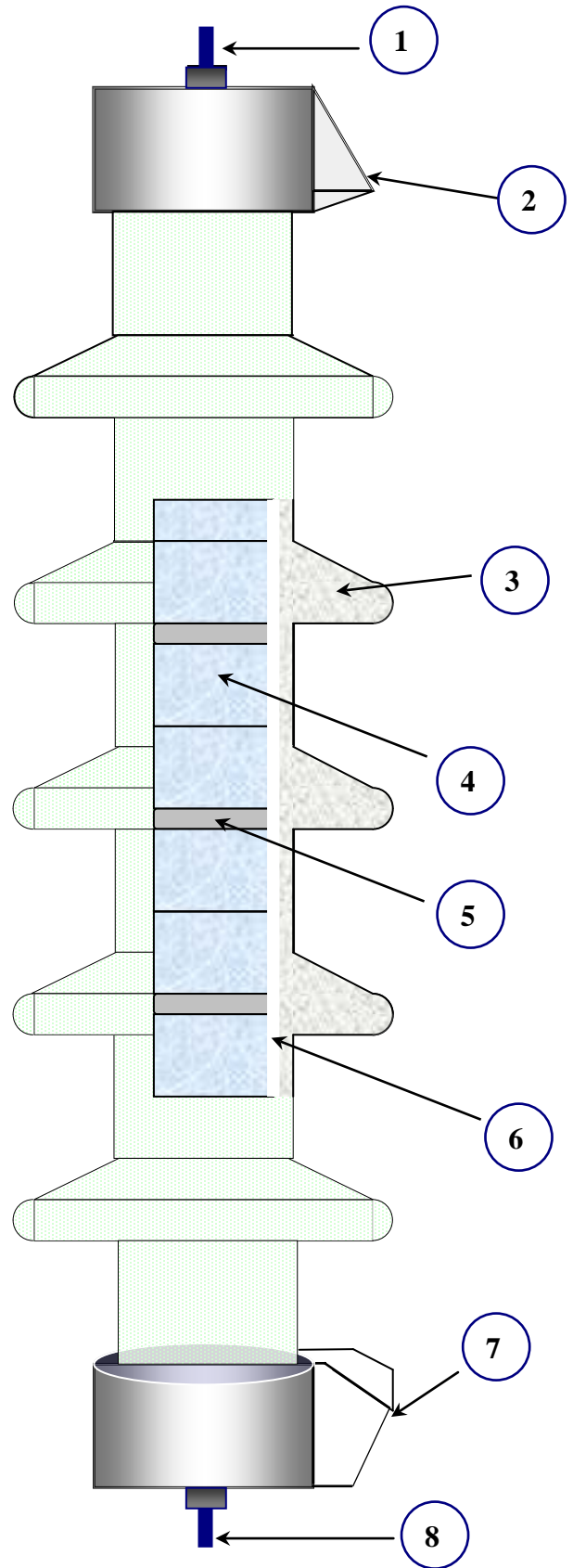


Figure II-16 : Schéma d'un
parafoudre haute tension (HTA) à
varistances ZnO

Les besoins d'amélioration de la qualité de service (dans la distribution de l'énergie électrique) justifient l'utilisation systématique de parafoudres ZnO, parce qu'ils présentent au moins trois avantages techniques par rapport aux éclateurs :

- **Diminution du nombre de coupures brèves**

Un éclateur amorcé ne s'éteint pas de lui-même car le courant de suite qui persiste après le passage de l'onde de foudre alimente l'arc. Pour assurer l'extinction de ce dernier, la protection provoque un cycle de déclenchement-réenclenchement rapide du disjoncteur MT situé au poste source. Une coupure de 0,3 s, très préjudiciable au bon fonctionnement des dispositifs électroniques ou autres utilisés par les clients se produit.

- **Diminution du nombre de coupure permanente**

Diverses causes peuvent faire amorcer l'éclateur sans qu'il y ait surtension, telles que: oiseaux, paille, rongeurs, givres etc.

- **Diminution du risque de montée de potentiel des installations voisines**

Lors de l'écoulement à la terre du courant de suite par l'éclateur, les masses locales et la prise de terre montent, à un potentiel pouvant atteindre quelques kV par rapport à des circuits raccordés à d'autres prises de terre.

4.3 . Dimensionnement des parafoudres

Le dimensionnement électrique d'un parafoudre doit tenir compte de deux impératifs :

- il doit écrêter les surtensions pour le courant nominale de décharge et à une valeur inférieur au niveau de protection.
- Il doit posséder une tension de seuil suffisamment élevée afin d'éviter les risques d'emballement thermique en cours de fonctionnement normale ($MCOV = 1.05 U_n$) cela va de soi, mais aussi alors d'un défaut temporaire ($V_{TOV} \leq 1.7 V_{MCOV}$) pendant un temps suffisant en attendant que le réseau soit déconnecter par les autres dispositifs de protection.

Ces exigences contradictoire fixent le nombre de pastilles d'oxyde de zinc à placer en série d'une part, à toute onde de courant traversant le parafoudre correspond une tension résiduelle directement proportionnelle au nombre de céramiques en série. La recherche d'un bas niveau de protection nous incite à réduire le nombre de ces dernières, ce qui suppose une tension nominale proche du seuil de conduction. Cependant en raison de la capacité de dissipation thermique des varistances, on ne peut pas leur appliquer

individuellement une tension très élevée car pour qu'il y ait équilibre il faut que la puissance reçue reste en toute circonstances inférieure à celle que peut dissiper le système. Si à cette contrainte permanente constituée par la tension nominale s'ajoute une onde de courant, le surcroît d'énergie à évacuer peut dépasser la limite de dissipation. Le courant croit alors très rapidement provoquant un échauffement qui conduit à la destruction du parafoudre, ce phénomène cumulatif est appelé l'emballement thermique.

Pour le dimensionnement thermique on peut agir de deux façons :

- soit réduire la puissance dissipée en augmentant la hauteur de la colonne c'est à dire relevant le niveau de protection, cette solution réduit l'efficacité de la protection en augmentant la tension résiduelle appliquée aux bornes de l'appareil à protéger.
- Soit d'augmenter la puissance dissipée par le parafoudre en choisissant des varistances de diamètre plus important ou en multipliant le nombre de varistance mise en parallèle, cette solution va augmenter beaucoup le coût du parafoudre.

4.4. Spécifications des parafoudres

Les paramètres utiles pour le dimensionnement des parafoudres sont :

- **Tension nominale (V_n)**

C'est la tension par laquelle le parafoudre est désigné, elle est évidemment supérieure :

- à la plus grande surtension temporaire pouvant affecter le réseau.
- à la somme des tensions de seuil des varistances empilées en série dans le parafoudre.

- **Tension maximale de régime permanent [maximum continuous operating voltage MCOV]**

Valeur spécifique admissible de la tension efficace à fréquence industrielle qui peut être appliquée de façon continue entre les bornes du parafoudre sans affecter son fonctionnement.

- **Tension résiduelle (V_r)**

C'est la tension qui apparaît aux bornes du parafoudre pendant le passage du courant de décharge.

- **Courant nominale de décharge (I_{nd})**

Valeur crête du courant de décharge de forme d'onde $T_1/T_2 = 8/20 \mu s$ utilisé pour désigner un parafoudre, c'est le courant de décharge utilisé pour les essais de fonctionnement.

- **Courant de fuite (I_f)**

Valeur du courant en milliampère traversant le parafoudre sous la tension d'emploi assigné en absence de défaut.

- **La tenue aux courants de grande amplitude**

Courant en onde de foudre 4/10 μs pouvant traverser le parafoudre sans l'endommager.

- **La tension assignée**

C'est la tension que doit pouvoir supporter sans dommages le parafoudre pendant 10 s, après avoir subi deux chocs non consécutifs de 65 kA en onde bi-exponentielle 4/10 μs .

La tension assignée est évidemment supérieure à la plus grande surtension temporaire pouvant affecter le réseau. Elle est en général supérieure à la somme des tensions de seuil des varistances empilées en série dans le parafoudre [64].

- **Seuil de conduction (V_s)**

Valeur de la tension aux borne du parafoudre pour laquelle s'établit un courant de décharge égale à 1 mA.

- **Niveau d'isolement (N_i)**

La tenue de l'isolation du matériel qui correspond à la tension d'amorçage de l'isolation en onde 1.2/50 μs .

- **Niveau de protection (N_p)**

Valeur crête de la tension la plus élevée admissible aux bornes du parafoudre soumis dans des conditions spécifiées, respectivement soit à des choc de manœuvre, soit à des choc de foudre de formes normalisées et de valeurs nominales. Elle caractérise les performances de protection du parafoudre. Elle doit être supérieure ou égale à la tension résiduelle maximale au courant nominale de décharge.

- **la tenue sous pollution**

L'enveloppe du parafoudre doit être dimensionnée telle que définie dans la norme CEI 815 [64].

4.5. Tension résiduelle des parafoudres

La tension résiduelle du parafoudre dépend bien entendu du courant de décharge qui traverse le parafoudre et de l'impédance des varistances qui le composent (principalement la résistance des grains de ZnO). A cela s'ajoutent les chutes de tension dues aux résistances des contacts entre les varistances. Néanmoins, la tension réelle appliquée à l'élément à protéger, après écrêtage de la surtension est la somme de la tension résiduelle du parafoudre et celles générées par les impédances des liaisons du parafoudre à la terre et avec le réseau (figure II-17)

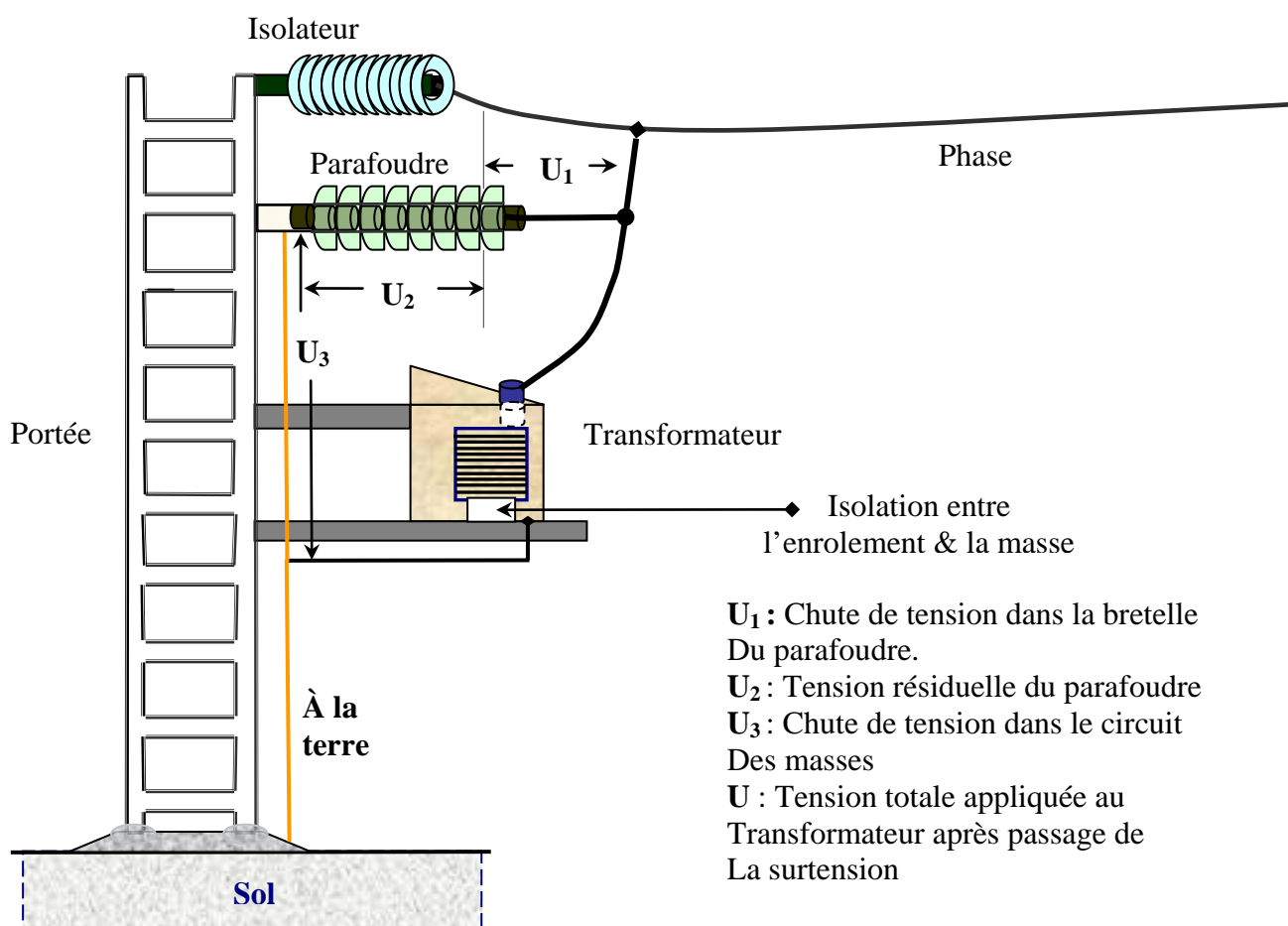


Figure II-17 : Tensions appliquées à l'isolation d'un transformateur protégé par un parafoudre après écrêtage d'une surtension.

La valeur de la tension U qui s'applique à l'élément à protéger (transformateur) est sensiblement égale à la somme des trois chutes de tension :

- U_1 dans la bretelle du transformateur
- U_2 la tension résiduelle du parafoudre
- U_3 chute de tension dans le circuit des masses [66].

$$U = U_1 + U_2 + U_3 \quad (32)$$

Plusieurs facteurs peuvent contribuer à améliorer la protection du réseau électrique contre les surtensions transitoires :

- Diminution de la tension résiduelle des varistances ZnO
- Diminution des impédances de terre et des liaisons des parafoudres avec le réseau en rapprochant au maximum le parafoudre à l'élément à protéger [58].
- Elaboration des varistances à champ de seuil très élevé pour pouvoir diminuer la hauteur du parafoudre "c'est l'objet de ce travail".

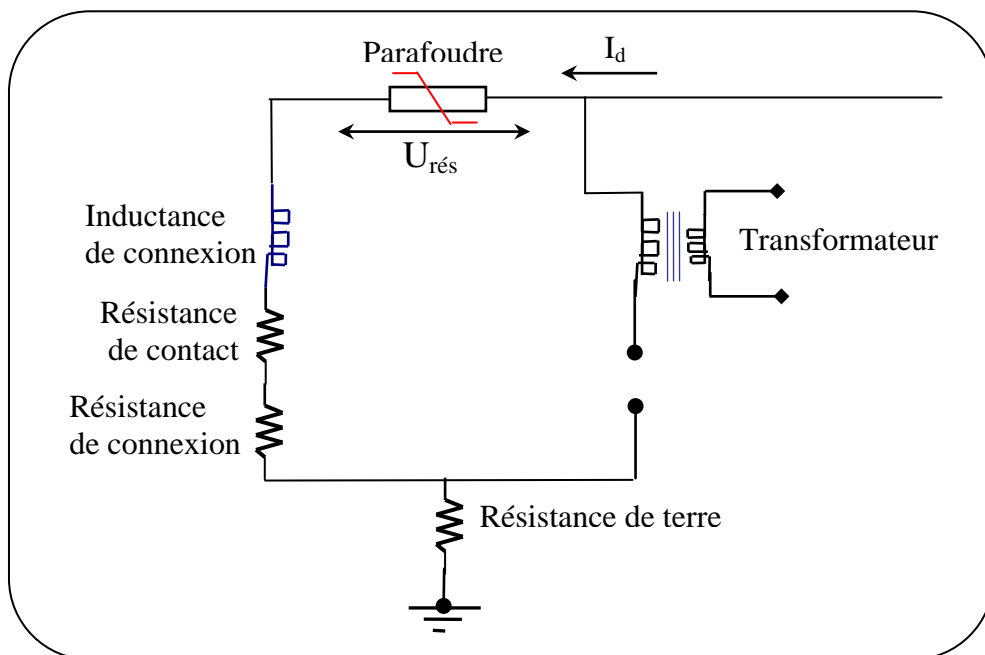


Figure II-18 : Circuit électrique équivalent du schéma

Pour calculer la chute de tension U_1 dans la bretelle du parafoudre, on peut estimer l'inductance de ce circuit à environ $1\mu\text{H}/\text{m}$ et la résistance d'un mauvais contact électrique à $0,1\Omega$. Un coup de foudre de 5kA de valeur crête avec un temps de montée de $1\mu\text{s}$ provoquera une chute de potentiel dans la liaison [66]:

$$U_1 = R I + L \frac{di}{dt} \quad (33)$$

R: résistance de la bretelle

L: inductance du circuit de raccordement

U_1 est estimée alors égale à : $0,5 + 5l$ (kV) (34)

Où l est la longueur de la bretelle en mètre.

Par conséquent, la diminution du niveau de protection d'une installation de protection comportant un parafoudre est reliée à :

- La diminution de la tension résiduelle du parafoudre et par suite celle des varistances ZnO
- la diminution de la longueur de la bretelle de raccordement
- la diminution de la résistance de terre.

4.6 - Durée de vie des parafoudres

Le parafoudre est un produit consommable [65]. En effet, l'énergie consommée lors de chaque amorçage entraîne une destruction partielle de telle sorte qu'après plusieurs amorçages le parafoudre se trouve généralement en court-circuit et n'assure plus sa fonction.

C'est ainsi que le norme NF C 61-740 prévoit qu'un parafoudre doit pouvoir supporter le passage de trois chocs de 5 kA crête suivant l'onde $8/20\ \mu\text{s}$, au dessous de cette valeur il pourra supporter davantage d'amorçages.

Il est important que la destruction du parafoudre n'ait pas de conséquences dangereuses. C'est pourquoi la norme NF C 61-740 prévoit la possibilité d'intégrer dans le parafoudre un déconnecteur qui ouvre le circuit lors de la mise en court-circuit. Encore faut-il que l'utilisateur soit prévenu du fonctionnement du déconnecteur car la protection n'est alors plus assurée.

L'autre solution consiste à prévoir en amont un dispositif différentiel sélectif qui laisse passer les surtensions mais interrompt l'alimentation en cas de mise en court-circuit du parafoudre.

- **Pollution**

L'action de la pollution sur les parafoudres ZnO dans l'air est un phénomène très complexe. Elle n'est pas uniformément répartie sur l'enveloppe et modifie la répartition du potentiel en surface, nous avons donc en regard deux distributions de potentiel, l'une imposée par les varistances à oxydes de zinc à l'intérieur du parafoudre et l'autre fixée par la couche polluante à l'extérieur.

Les gradients qui apparaissent entre ces deux distributions sont gênants, il peuvent générer des décharges partielles entre la colonne des varistances et l'enveloppe. Des études récentes ont montrés que ces décharges ont fortement nocives pour la durée de vie des varistances.

Le comportement des parafoudres ZnO vis-à-vis de la pollution est meilleur que celui des parafoudres SiC. Pour ce dernier, les modification de la répartition de la tension peuvent conduire à l'amorçage des éclateurs même sous tension de service et donc à la défaillance des parafoudres, incapable de se désamorcer dans ces conditions.

5. Coordination des isolements

On entend par coordination de l'isolement, l'ensemble des mesures qui sont prises pour éviter des décharges disruptives de perforation ou de contournement dans le matériel des installations [70]. Ceci conduit à des choix des dimensions et des matériaux constitutifs du matériel installé dans le réseau (isolateurs, transformateurs, lignes,...). Pour une solution technico-économique, ces dimensions et par conséquent leur tenue diélectrique, seront réduites jusqu'au point où le coût des incidents risque de compenser le bénéfice espéré [63].

Par une gradation des tensions d'essai, on obtient une coordination de l'isolement correcte.

5.1. Gradation de l'isolement

Les appareils dont la coordination de l'isolement est correcte, présentent les niveaux de tension de la Figure II-19.

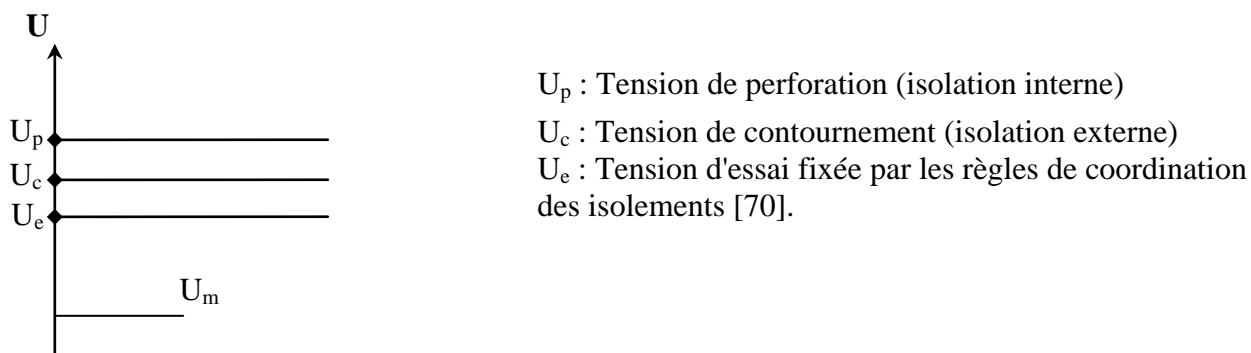


Figure II-19: Gradation de l'isolement d'un appareil du réseau électrique

5.1.1. Tension de perforation ou de claquage

La tension de perforation ou de claquage est celle qui conduit à la perforation ou percement de l'isolation interne ou à la décharge complète et destructive au travers de l'isolant. Cette tension doit être évidemment plus grande que la tension de contournement de l'appareil.

5.1.2. Tension de contournement, tension de cheminement

La tension de contournement est la tension disruptive, qui produit une décharge dans l'air, le long de l'isolation externe de l'appareil. Cette tension doit être plus élevée que la tension d'essai. En effet, selon les règles précitées, l'appareil soumis à la tension d'essai ne doit présenter aucun contournement au cours des essais.

5.1.3. Tension d'essai

La tension d'essai ou de tenue est fixée par les règles nationales ou internationales et permet une coordination correcte de l'isolement.

La tension de tenue à fréquence industrielle est la valeur efficace la plus élevée de la tension que le matériel doit supporter pendant une minute entre sa partie active et la masse, sans qu'il ne se produise de décharge disruptive de perforation ou de contournement.

La tension de tenue au choc la valeur de crête de la tension de choc en onde pleine de forme normalisée que le matériel doit supporter dans des conditions spécifiées.

Le niveau d'isolement d'un matériel donné est défini par les tensions de tenue à fréquence industrielle et de tenue au choc.

Le niveau de protection au choc d'un dispositif de protection est la valeur crête la plus élevée de la tension qui peut exister entre ses bornes lors de l'application d'une onde de choc normalisée. Pour un parafoudre, ce sera sa tension résiduelle.

Il est clair qu'il faudra veiller à ce qu'une relation convenable existe entre ce niveau de protection et le niveau d'isolement du matériel. Un niveau de protection d'environ 25% au-dessous du niveau d'isolement est recommandé [72].

5.2. Gradation des niveaux d'isolement dans un réseau

Le niveau d'isolement N_i est défini par la tension de tenue au choc de foudre (1,2/50 μ s) appelé "Basic Impulse Insulation Level (BIL)". Il atteint, pour un réseau de 200 KV environ 3.4 U_n . Tandis que la tension de tenue aux ondes de manœuvre appelée "Switching Impulse Insulation Level (SIL)" atteint 2.8 U_n .

Dans les conditions normales de fonctionnement et même en présence de surtensions temporaire, le parafoudre limitera les transitoires au niveau U_p (le niveau de protection).

Entre les niveaux d'isolement BIL et SIL d'une part et le niveau de protection d'autre part, il existe les distances de sécurité C_i et C_s (suivant les recommandations de la norme CEI 71-1) qui sont de 1.2 et 1.15 respectivement. Selon la norme ANSI : C_i est égale 1,25 [73].

BIL et SIL sont des caractéristiques du matériel électrique à protéger, alors que le niveau de protection N_p est fixé par l'utilisateur suivant le degré de sécurité souhaité. En outre, $N_i(t)$ décroît avec la durée d'application de la tension ce qui correspond à une loi bien connue de la rupture des diélectriques (figure II-20).

$$C_i = \frac{BIL}{N_p} \quad (35)$$

$$C_s = \frac{SIL}{N_p} \quad (36)$$

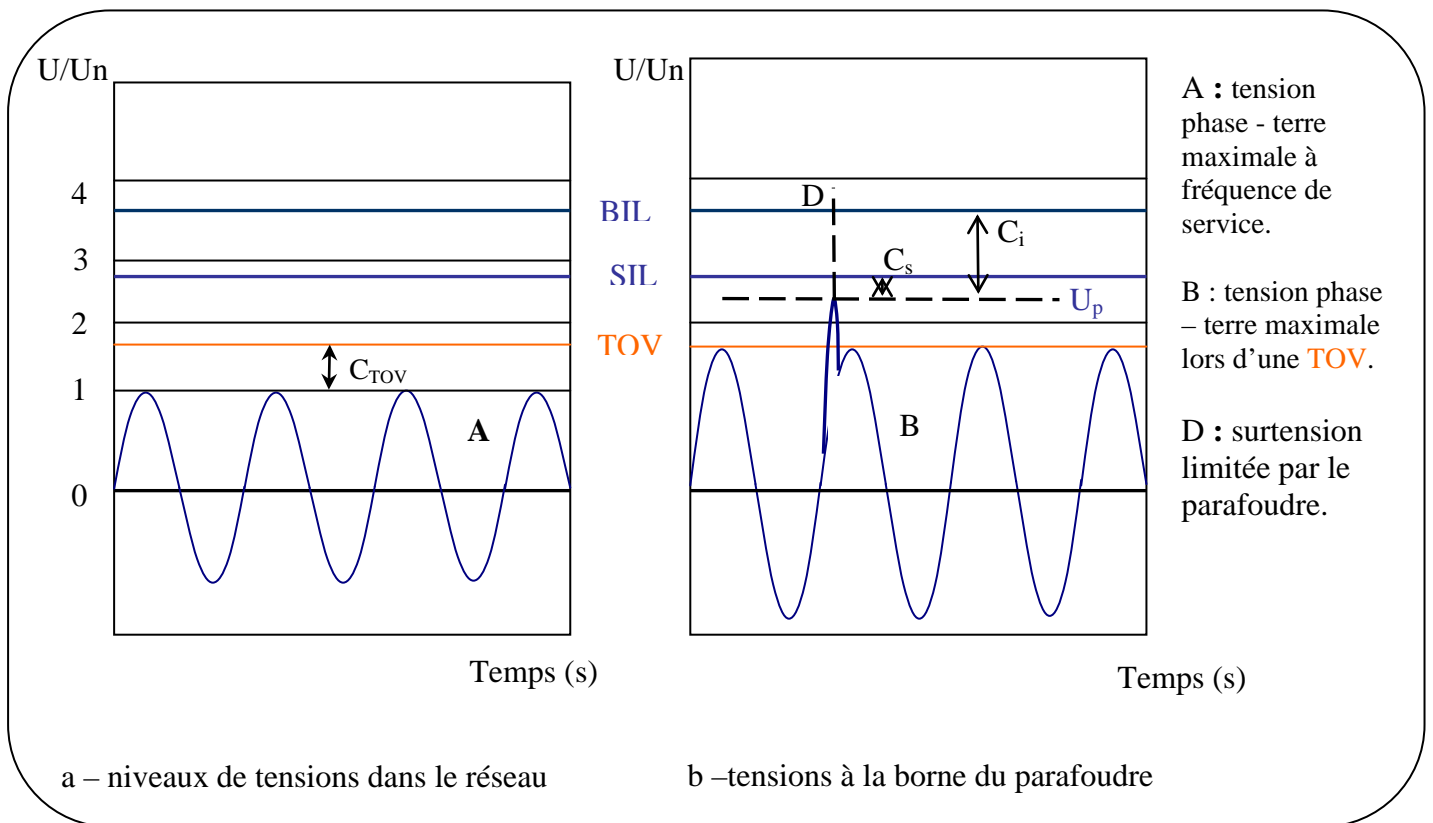


Figure II-20: différentes tensions du réseau et aux bornes du parafoudre ZnO.

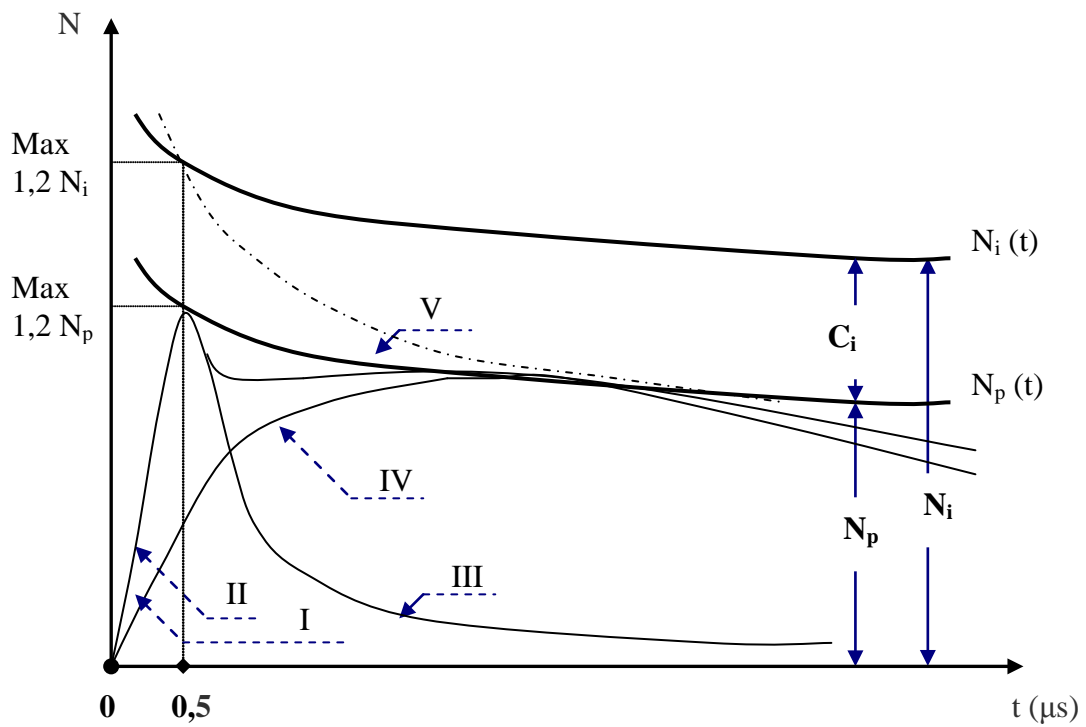


Figure II-21: Niveau de protection et niveau d'isolation.

N_i : Niveau d'isolement au choc du matériel (tension de tenue aux chocs sur front d'onde de $0,5 \mu s$, max : $1,2 N_i$)

N_p : Niveau de protection au choc (pour $0,5 \mu s$, max : $1,2 N_p$).

I : Onde pleine n'amorçant pas l'éclateur (max : N_p).

II : Onde à front très raide amorçant l'éclateur ou le parafoudre (Max : $1,2 N_p$).

III : Tension résiduelle d'un éclateur.

IV : Tension résiduelle d'un parafoudre à varistance ZnO.

V : Niveau de protection d'un mauvais éclateur (tension d'amorçage sur front raide supérieure à $1,2 N_p$ et pouvant même dépasser $1,2 N_i$.

Chapitre III

ETUDE EXPERIMENTALE

1. Plan de l'étude expérimentale

Notre étude se résume à étudier le rôle de l'antimoine et de la température de frittage par rapport au champ de seuil des varistances ZnO.

La première partie de notre travail expérimental est la préparation des échantillons selon différentes teneurs d'antimoine utilisé dans la composition chimique de départ, et différentes températures de frittages.

Deux moyens expérimentaux existent pour la détermination du champ de seuil :

- La caractérisation courant-tension des échantillons permet le relevé de la courbe I-V. Le champ de seuil est alors déterminé pour une densité de courant de 1 mA/cm^2 .
- L'analyse des photos des microstructures des échantillons qui nous permet de déterminer la taille moyenne des grains à partir de laquelle on calcule le champ de seuil.

1.1. La préparation des échantillons

1.1.1. Compositions chimiques utilisées

Cinq compositions chimiques de varistances avec différents pourcentages de Sb_2O_3 ont été utilisées, des lots de 10 échantillons pour chaque composition sont préparés.

Elles sont présentées au tableau III-1 :

	Composition chimique (mol. %)
(A)	1 mol.% Bi_2O_3 + 1 mol.% Co_3O_4 + 0,5 mol.% Cr_2O_3 + 1 mol.% Mn_2O_3
S₁	96 mol.% ZnO + (A) + 0,5 mol.% Sb_2O_3
S₂	95,5 mol.% ZnO + (A) + 1.0 mol.% Sb_2O_3
S₃	94,5mol % ZnO + (A) + 2.0mol % Sb_2O_3
S₄	93,5 mol % ZnO + (A) + 3.0mol % Sb_2O_3
S₅	92,5 mol % ZnO + (A) + 4.0mol % Sb_2O_3

Tableau III-1 : les compositions chimiques utilisées

1.1.2. Principales propriétés physico-chimiques des oxydes utilisés

	Forme Moléculaire	Masse molaire	T de Fusion(C°)	Rayon Cation (nm)	Couleur
Oxyde de zinc	ZnO	81,403	1975	0,074	Blanc
Oxyde de bismuth	Bi ₂ O ₃	465,942	825	0,17	Jaune
Oxyde de manganèse	Mn ₂ O ₃	157,857	535	0,08	Noir
Oxyde de cobalt	Co ₃ O ₄	240,774	1935	0,078	Noir
Oxyde de chrome	Cr ₂ O ₃	151,973	2435	0,052	Vert
Oxyde d'antimoine	Sb ₂ O ₃	291,501	656	0,09	Blanc

Tableau III-2 : Principales propriétés physico-chimiques des oxydes utilisés

Les oxydes utilisés se présentent sous forme de poudres cristallisées fournies par leurs fabricants. La taille moyenne des cristaux est variable selon les oxydes mais reste inférieure à 10µm. Elle est de 0,1µm pour le ZnO qui est l'élément le plus absorbant.



Oxyde de zinc
ZnO



Les Additifs (Dopants)

Figure III-1 : les poudres d'oxydes métalliques utilisés

1.2. Effets des additifs

La structure de base des varistances ZnO est formée par l'addition des éléments dopants à l'oxyde de zinc. Même en très faible quantité, les différents dopants jouent des rôles importants mais assez complexes dans les propriétés des varistances ZnO.

Les varistances ZnO contiennent généralement les cinq additifs de base : Sb_2O_3 , Co_3O_4 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 et Bi_2O_3 avec quelques autres additifs.

Ces additifs qui par leurs présences modifient la caractéristique électrique du composant :

- contrôler la taille des grains
- leur résistivité
- la stabilité de la varistance

Dans ce qui suit nous allons présenter l'effet de l'oxydes d'antimoine sur le comportement électrique des échantillons on variant sa teneur dans chaque formulation.

Antimoine

Il est connu de l'antimoine qu'il agit principalement en inhibant la croissance des grains de ZnO [81,87]. C'est justement cette propriété que nous allons utiliser dans notre recherche, en plus de l'effet de la température de frittage, pour élaborer des varistances à champ de seuil élevé.

Le bismuth

Le bismuth joue un rôle essentiel pour la simple raison que sa suppression entraîne l'absence de l'effet varistance. C'est au refroidissement, au cours du processus de frittage et compte tenu de son poids et de son rayon ionique que le bismuth se localise au joint de grains où il forme une couche isolante. Son rôle est de créer les barrières de potentiel aux joints de grains. La non linéarité apparaît dès que l'on ajoute au moins 0,1% mol de Bi_2O_3 .

L'oxyde de bismuth est donc le dopant essentiel de la varistance ZnO. Il joue un double rôle :

- Au cours du processus de frittage, dès que le point de fusion est atteint (à partir de 817°C), il donne naissance à une phase liquide, susceptible de dissoudre d'autres oxydes additifs et qui permet un frittage en phase liquide.
- Il assure l'isolement électrique entre les grains d'oxyde de zinc [81].

D'autre part le bismuth ne pouvant donc pas s'insérer dans le réseau cristallin du ZnO du fait de sa grande taille il ne joue aucun rôle sur la résistivité des grains de ZnO. Aussi la vaporisation à haute température du Bi_2O_3 fait augmenter la porosité de la céramique [83].

Le manganèse

En ajoutant encore d'autres additifs, la non linéarité est fortement améliorée. Ce sont généralement des éléments métaux de transition, tels que Co et Mn. α atteint ainsi des valeurs autour de 40. En diffusant dans le ZnO, le cobalt et le manganèse modifient la structure électronique de la bande interdite et facilitent la création des barrières de potentiel.

Il en résulte une variation de la hauteur de potentiel aux joints de grains telle que le coefficient de non linéarité α augmente considérablement [81].

C'est le manganèse qui apporte la plus grande contribution dans l'élévation de α pratiquement de la valeur 5 à environ 50.

Néanmoins cette performance risque d'être contrariée par une dégradation des caractéristiques électriques sous les impulsions de tension, de telle sorte qu'il ne faudrait jamais dépasser une teneur de 1%mol en manganèse [84].

Le cobalt

Le cobalt améliore la non linéarité en dissolvant dans la phase intergranulaire du bismuth et minimisant ainsi son évaporation aux températures élevées [23].

Le cobalt ayant une température de fusion élevée donc il n'intervient ni sur le processus de frittage, ni sur la croissance des grains. Néanmoins des études effectuées sur la variation de la taille des grains ZnO ont montré que le rapport des teneurs de Mn et de Co influe sur la taille des grains. Et pour produire une inhibition de cette taille en vue d'obtenir des varistances à champ de seuil élevé, il faudrait que ce rapport soit supérieur à l'unité.

Par contre, il est bien connu que le cobalt fait augmenter la résistivité du grain ZnO [85,86].

Le chrome

L'oxyde de chrome est rajouté principalement pour son rôle de stabilisateur des phases riches en bismuth. D'autre part en présence de chrome, la température de formation de la phase spinelle descend en dessous de 900°C.

En se dissolvant dans la spinelle, le chrome la stabilise elle aussi [23].

Rôle du liant organique

L'opération de mise en forme des poudres nécessite l'adjonction préalable d'un liant polymérique qui assure la cohésion entre les grains compactés lors du pressage sous une pression Uniaxiale de 350 kg/cm².

On a utilisé comme liant le: Polyvinyle – alcool (PVA)

L'influence de la vitesse de refroidissement

La microstructure et les propriétés électriques des varistances ZnO sont influencées par la vitesse de refroidissement [91,92]. En effet c'est durant le refroidissement que se manifestent les divers processus induisant la formation des barrières de potentiel.

Une vitesse de refroidissement adéquate pourrait aider à obtenir de bonnes propriétés non linéaires de la varistance ZnO. Par exemple pour une vitesse de 240°C/h les valeurs du coefficient de non linéarité α et du champ de seuil seraient maximales [91,92].

Remarque :

Malgré la connaissance actuelle des mécanismes d'influence des dopants, il reste très difficile de pronostiquer toutes les conséquences de leur adjonction. Il est fort probable que lorsqu'un élément quelconque améliore telle propriété particulière, il présentera tel autre inconvénient relatif à une autre propriété [36].

Cependant, les dopants ont globalement, un effet inhibiteur de la croissance des grains ZnO au cours de la décomposition [24]. Donc plus le nombre d'additifs est élevé, plus l'inhibition de la croissance des grains ZnO est importante [40].

1.3. Méthode de fabrication

Nous avons élaboré les échantillons suivant le procédé métallurgique classique de la préparation des céramiques.

L'équipement nécessaire pour la manipulation tel que (Annexe 2) :

- barquette, jarres, béciers, pinceaux, pince
- moules cylindriques en acier inoxydable de différents diamètres (20, 25, 30, 40mm)
- Balance kern ou scout pro
- Spatules
- Broyeur
- tamiseuse vibrante (différents diamètres : 60 μm ,80 μm , 90 μm , 100 μm ,125 μm , 150 μm , 200 μm)
- étuve Heraeus
- Presse mécanique Uniaxiale
- Four scientifique avec programmateur intégré
- Polisseuse

La méthode classique de l'élaboration des échantillons est passée par les étapes suivantes :

1.3.1. Pesée des poudres d'oxydes

Les compositions chimiques sont généralement données par le % molaire des oxydes. Pour effectuer la pesée il faut d'abord déterminer le % massique en grammes.

Dopants	Masse atomique
Zn	65.409
O	15.9939
Bi	208.9803
Sb	121.760
Cr	51.9961
Mn	54.938
Co	58.933

Tableau III-3 : Masse atomiques des dopants

▪ Formulation classique 1 (tableau III-4)

1 mol % Sb_2O_3

Pour une formulation de **50 g** on a :

Eléments	ZnO	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Co_3O_4	Mn_2O_3	Cr_2O_3
Masse molaire	81,403	465,942	291,501	240,774	157,857	151,973
Pourcentage molaire (mol %)	95.5	1	1	1	1	0.5
Masse (g)	43,161	2,5865	1,618	1.3365	0,876	0,4218

▪ Formulation 2 (tableau III-5)

2 mol % Sb_2O_3

Pour une formulation de **50 g** on a :

Eléments	ZnO	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Co_3O_4	Mn_2O_3	Cr_2O_3
Masse molaire	81,403	465,942	291,501	240,774	157,857	151,973
Pourcentage molaire (mol %)	94.5	1	2	1	1	0.5
Masse (g)	41,734	2,5278	3,1629	1,3062	0,8563	0,4122

▪ **Formulation 3 (tableau III-6)**

3 mol % Sb_2O_3

Pour une formulation de **50 g** on a :

Eléments	ZnO	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Co_3O_4	Mn_2O_3	Cr_2O_3
Masse molaire	81,403	465,942	291,501	240,774	157,857	151,973
Pourcentage molaire (mol %)	93.5	1	3	1	1	0.5
Masse (g)	40,372	2,4715	4,6387	1,2771	0,8373	0,4030

▪ **Formulation 4 (tableau III-7)**

4 mol % Sb_2O_3

Pour une formulation de **50 g** on a :

Eléments	ZnO	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Co_3O_4	Mn_2O_3	Cr_2O_3
Masse molaire	81,403	465,942	291,501	240,774	157,857	151,973
Pourcentage molaire (mol %)	92.5	1	4	1	1	0.5
Masse (g)	39,0694	2,4176	6,05	1,2492	0,819	0,3942

Balance
Kern



Balance
Scout Pro



La pesée des poudres est effectuée au moyen d'une balance (kern ou scout pro) dont les précisions sont respectivement de 0,1 g et 0,1 mg.



Figure III-2 : La pesée des oxydes

1.3.2. Broyage

Après la pesée, les oxydes seront mis dans une jarre avec quelques billes agates afin d'obtenir un meilleur mélange des constituants dans le broyeur en phase humide et par l'adjonction de l'eau distillée et d'un liant organique, cette opération dépasse les 24 heures.



Broyeur



Figure III-3 : broyage des oxydes

1.3.3. Séchage

Après l'opération de broyage les poudres d'oxydes on obtient un mélange boueux appelé "barbotine". Le mélange obtenu est séché dans une étuve pour assurer l'évaporation complète de l'eau (150 à 180 C° à une durée de 12 heures environ).

La poudre est plus ou moins agglomérée, ce qui nécessite un second broyage à sec.

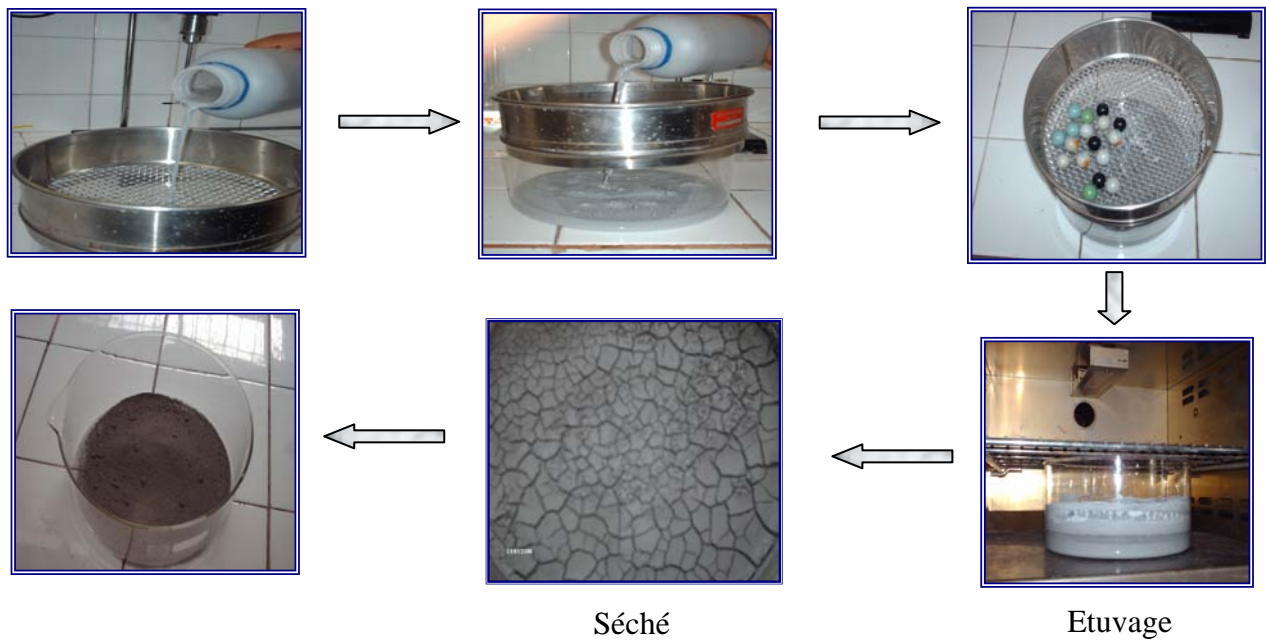


Figure III- 4 : procédure de séchage

1.3.5. Tamisage

La barbotine séché et rebroyée est ensuite passée dans une tamiseuse vibrante afin d'obtenir des particules sphérique de taille identiques qui présentent une très bonne aptitude au pressage cette opération améliore les propriétés rhéologiques de la poudre pour faciliter le remplissage des moules et l'opération de pressage.

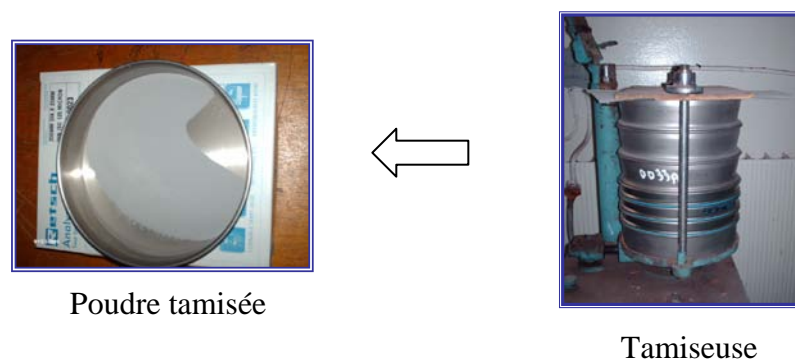


Figure III- 5 : procédure de tamisage

1.3.6. Pressage

Après tamisage la taille moyenne des particules est en générale $100\ \mu\text{m}$, une quantité de poudre dont le poids varie selon le gabarit à donner à l'échantillon est versée dans une matrice cylindrique et puis pressée à $350\ \text{kg}/\text{cm}^2$.

Les pastilles ainsi obtenues sont des échantillons crus, très fragiles et de couleur grise, vu qu'elle supporte pas les contraintes mécaniques donc on a affaire à un cycle de frittage pour l'a consolider.

NB : La pression est variable selon la composition chimique et le cycle de frittage, pour notre élaboration on va l'a fixé à $350\ \text{kg}/\text{cm}^2$.

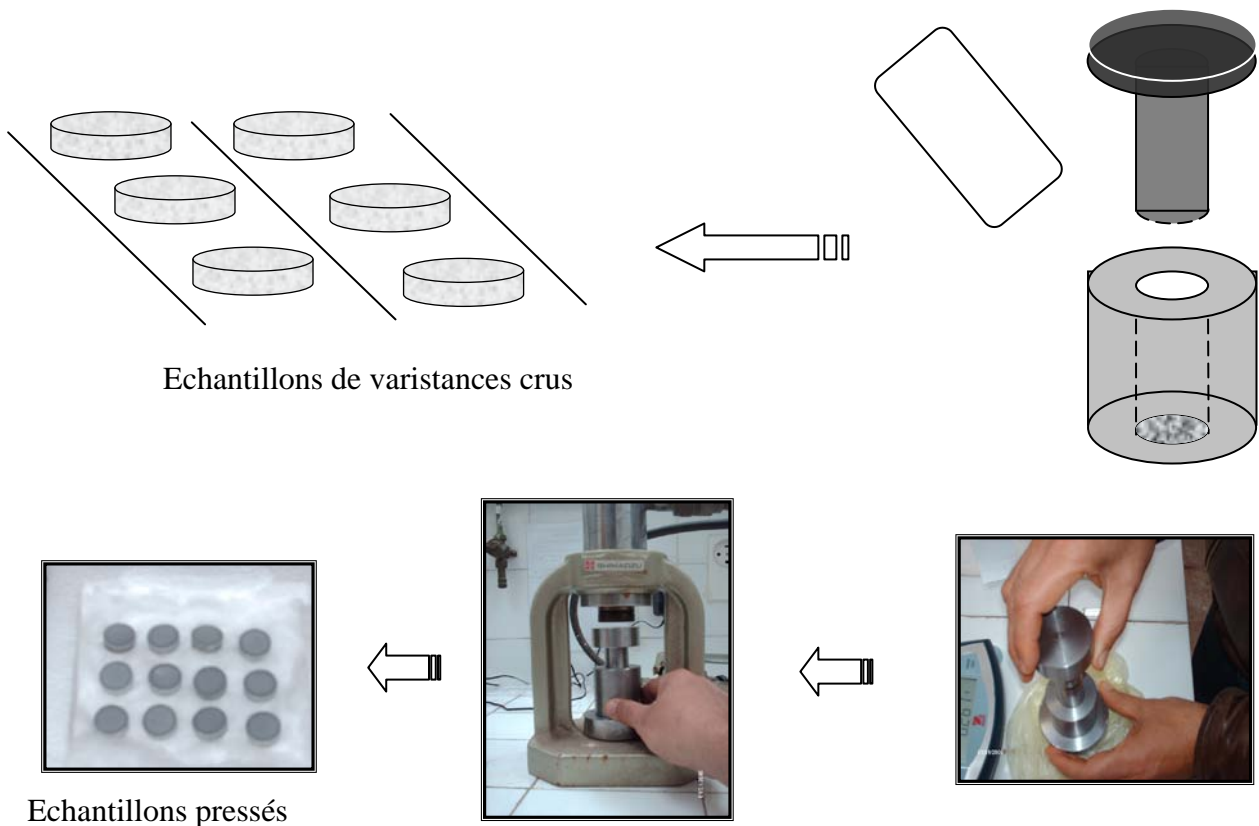


Figure III- 6 : procédure de pressage

1.3.7. Frittage

Les échantillons crus ainsi réalisées sont alors frittés à haute température ($1100 - 1350$) de façon à :

- densifier le la céramique
- former la structure
- faire diffuser les différents dopants dans grain de ZnO

C'est la phase la plus importante dans la fabrication des varistances, elle met en jeu un transfert de matière et possède une influence sur la qualité du produit final [78]. Elle fait intervenir des réactions physico-chimiques complexes entre les différents constituants et permet l'élaboration de la structure dont dépendront les propriétés du matériau.

Le cycle de frittage comprend :

- 1) une première phase de "dégraissage" jusqu'à 400°C
- 2) une deuxième phase à température élevée au cours de laquelle le frittage est réalisée.
 - Une première montée jusqu'à la température de fusion du bismuth (~820°C) donc un palier pour permettre la réalisation du frittage en phase liquide
 - une deuxième montée jusqu'à la température de frittage.
 - le refroidissement jusqu'à la température ambiante avec une vitesse bien choisit termine le cycle.

Lors du frittage une phase liquide riche en bismuth favorise grâce à son pouvoir dissolvant élevé la répartition uniforme des autres dopants.

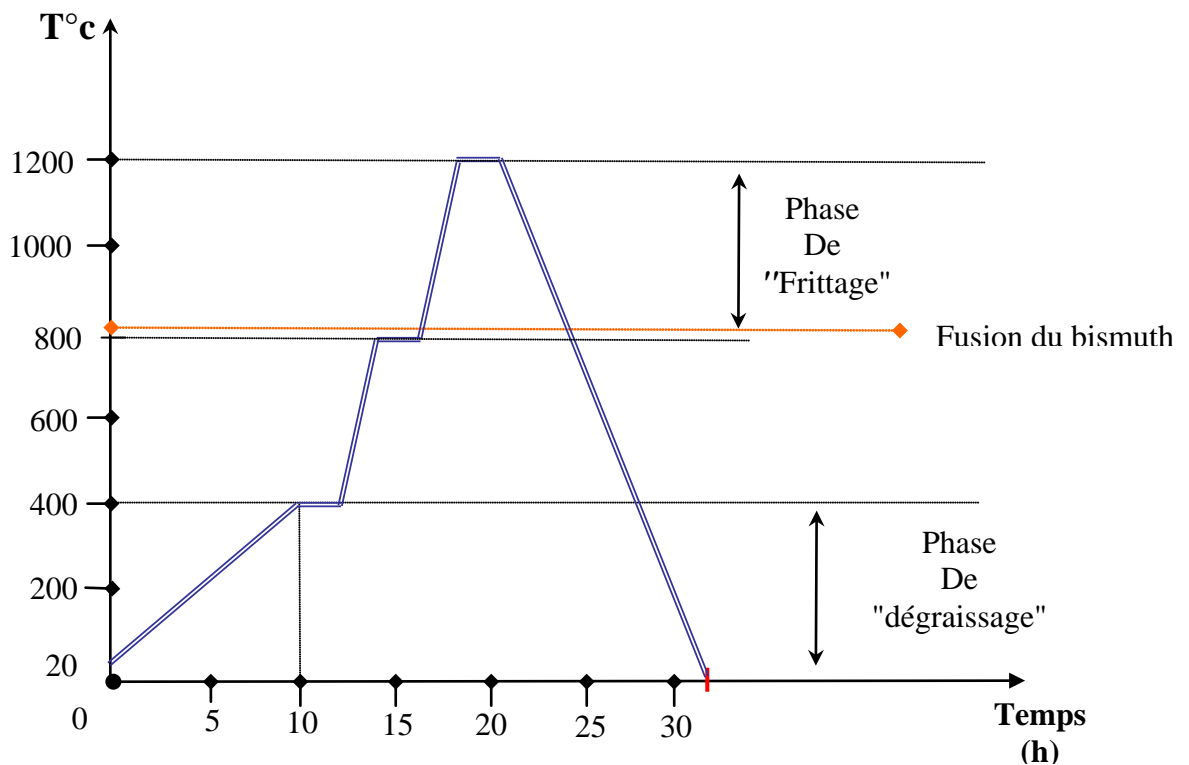


Figure III- 7 : Profil de la courbe $T = f(t)$ du cycle de frittage

Après frittage on constate que :

- les échantillons changent de couleur (noir pour la plupart des formulations)
- un retrait de l'ordre de 20% de leurs volumes
- une densification importante du matériau



Échantillon massif

1.3.8. Métallisation des électrodes

Après frittage on obtient des échantillons massifs mais pour assurer le meilleur contact lors des essais électriques, on procède à un dépôt d'électrodes sur les deux faces des échantillons qui sont préalablement polies.

Le dépôt est à base d'un matériau conducteur sous forme solution composée essentiellement d'argent nickel (Ag/Ni) ou nickel chrome (Ni/Cr) ou argent platine (Ag/Pt), et ensuite un recuit d'une heure des céramiques à 650°C permet la bonne fixation des électrodes.

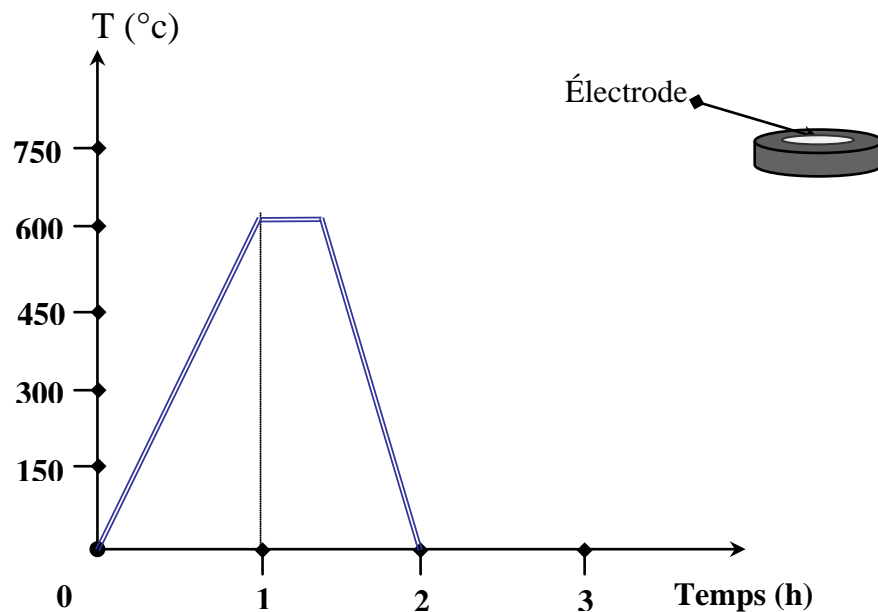


Figure III- 8 : Cycle thermique de recuit

1.3.9. Enrobage

Ensuite pour protéger la surface courbe de la varistance contre les agressions chimiques et pour empêcher les contournements lors des essais, on procède à un enrobage latéral extérieur en utilisant une couche diélectrique en résine époxy.

La technique du revêtement consiste à chauffer l'échantillon à 150°C puis à le plonger dans un milieu dont la résine en suspension et en prenant soin de masquer les électrodes pour éviter de les couvrir.

Après un traitement thermique à 120°C qui assure une polymérisation complète de la résine. L'échantillon est alors prêt pour les essais électriques.

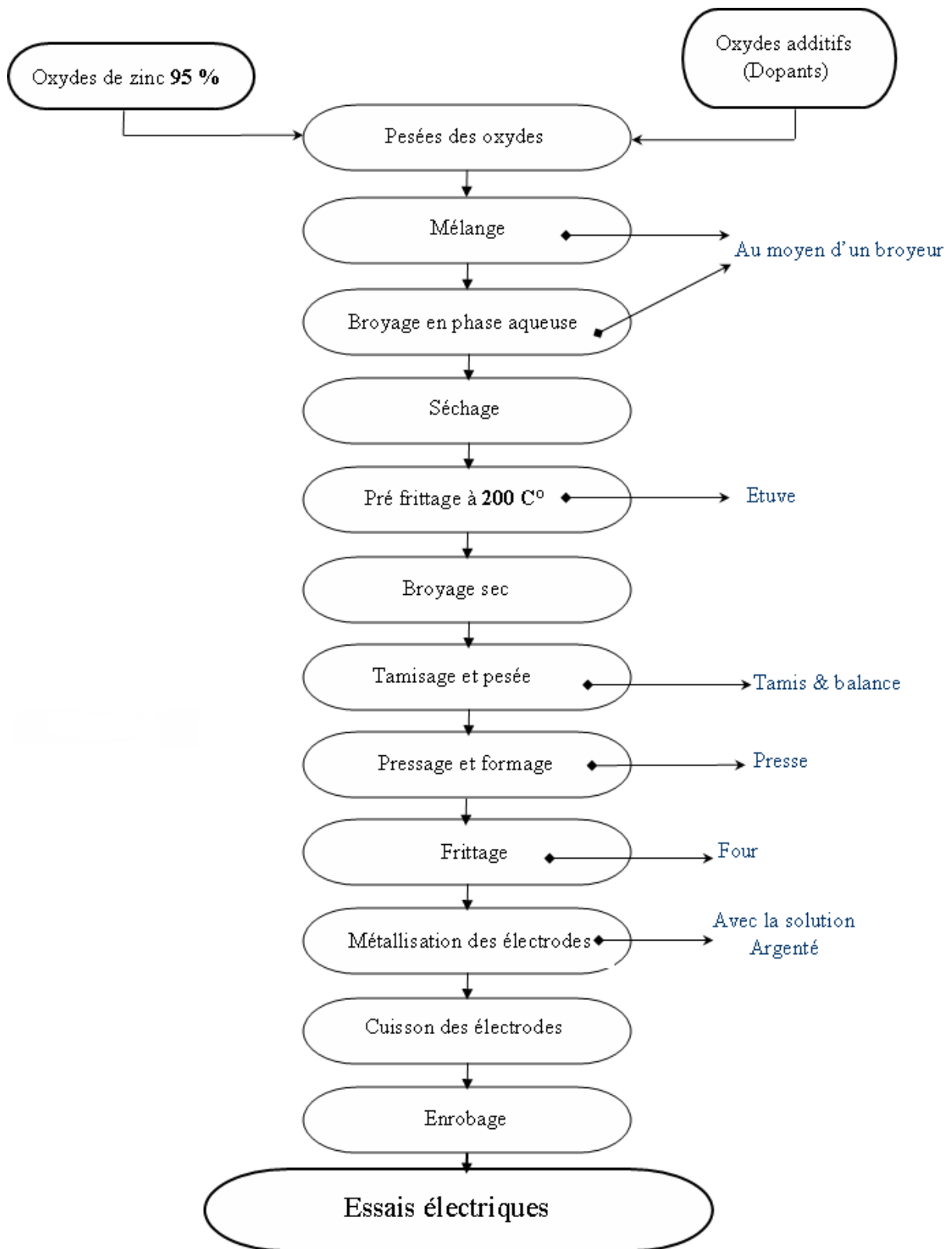


Photo d'un échantillon préparé :



Figure III- 9 : protocole de fabrication des varistances ZnO

1.4. Les objectifs des essais

1.4.1. 1^{er} objectif

- Analyser l'évolution de la taille des grains de ZnO
- Déterminer les différentes phases en présence
- Appréciation du rôle des phases présentes
- Etudier l'effet du cycle de frittage en utilisant la température de frittage comme paramètres.
- Analyser l'évolution de la tension de seuil des échantillons en fonctions de la variation de la teneur de l'antimoine dans la formulation chimique

Méthode et moyens utilisés pour la réalisation du 1^{er} objectif

- Observations générales sur les microstructures par MEB et EDX
- Analyses stéréologiques

▪ Observations sur les microstructures

Chaque échantillon est fracturé suivant une section transversale. La moitié de la surface de cette section est polie puis attaquée par l'acide chlorhydrique dilué dans l'eau, afin de mettre en évidence les joints de grains et par conséquent rendre les grains de ZnO visibles.

Les microstructures des échantillons sont analysées au microscope électronique à balayage (MEB) dans le mode des électrons rétro diffusés qui donne un excellent contraste de phases.

▪ L'analyse stéréologiques

L'analyse stéréologique est utilisée pour mesurer la taille des grains ZnO et des spinelles. Des photos des microstructures (BE, backscattered électrons) des échantillons réalisées au MEB (Microscope à Balayage électronique), Image Tool Programm calcule le diamètre moyen D_m et l'écart type σ_{D_m} à partir des mesures de tous les grains de la photo.

En général, le diamètre moyen D_m et la variance σ_{D_m} des grains de ZnO sont calculés à partir des résultats mesurés de 500 à 1000 grains et ceux des spinelles sont calculés pour 200 à 1000 grains par échantillon.

1.4.2.2^{ième} objectif :

- Détermination de la tension de seuil des caractéristiques I-V
- Réaliser les corrélations avec les analyses chimiques

2. Essais pour la détermination de la caractéristique I(V)

La caractérisation des varistances ZnO par le tracé de la courbe courant-tension est le moyen le plus complet pour en faire l'étude. La caractérisation des varistances permet la détermination directe de :

- La tension de seuil
- le coefficient de non linéarité
- le courant de fuite.

Les mesures sont effectuées en continu, jusqu'à la tension de seuil, sans problème particulier. Au-delà de cette valeur, des précautions doivent être prises pour ne pas dépasser la limite de la stabilité thermique.

La figure ci-dessous représente le schéma du montage de la méthode manuelle que nous avons utilisé.

- Une alimentation TECHNIX de 10 KV ; 10 mA débite sur l'échantillon
- Un électromètre KEITHLEY et un voltmètre permettent de relever respectivement le courant et la tension.

Entre chaque point de mesure et un autre, pour les courants inférieurs à 10 μ A, un temps de stabilisation doit être respecté pour éviter d'enregistrer des régimes transitoires dus à la polarisation. En général, le régime permanent est atteint après quelques secondes jusqu'à 2 minutes (arbitrairement).

Pour réduire l'échauffement des échantillons il faut faire très vite, pour les relevés correspondants à 1, 5 et 10 mA

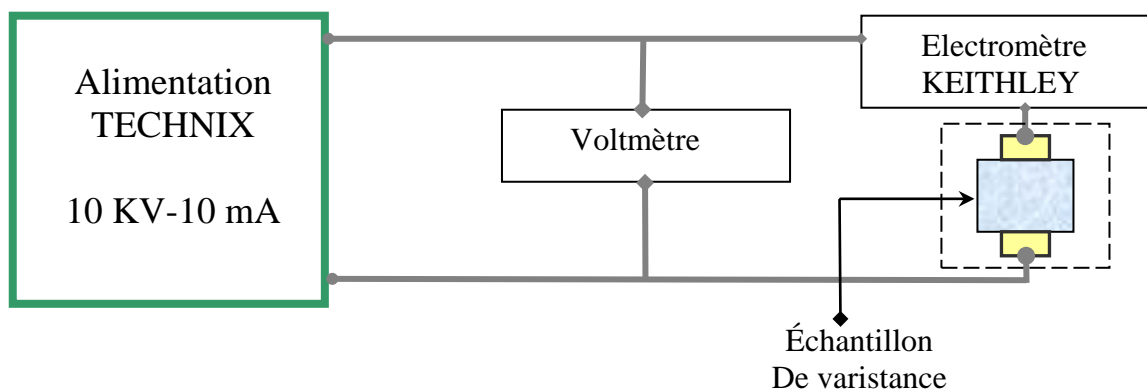


Figure III- 10 : schéma de mesure.

Chapitre IV

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

1. Introduction

Nous allons tout d'abord procéder aux analyses des photomicrostructures des échantillons préparés pour vérifier l'existence des phases qui sont habituellement présentes dans la microstructure des varistances ZnO.

Ces photomicrostructures nous permettront aussi de déterminer la taille des grains de ZnO. Par la suite nous ferons les observations des spectres EDS des différentes phases qui sont présentes pour vérifier où vont aller les éléments des oxydes utilisés dans la composition chimique de départ. Nous nous intéresserons naturellement beaucoup plus à l'antimoine.

D'un autre côté, la tension de seuil sera déterminer des tracés des caractéristiques I-V.

Nous ne manquerons pas de vérifier s'il y a corrélation entre les photomicrostructures, les spectres EDS, et les résultats des mesures électriques.

2. Analyses des microstructures

2.1 Analyses des photomicrostructures

Les figures IV-1, IV-2 et IV-3 présentent les images qui montrent les microstructures et la composition de phase respectivement des échantillons à différents teneurs d'oxyde d'antimoine : 1 et 2 mol.% ; 3 et 4 mol.% et différentes températures de frittage : 1100 ; 1200 ; 1300 °C.

Dans toutes les photomicrostructures on note comme attendu, l'existence des trois phases : Grains de ZnO ; phase Bi-rich ; phase spinelle.

Notons aussi la présence des pores qui sont pratiquement inévitables dans un procédé de préparation métallurgique des céramiques.

Pour les 4 photomicrostructures des figures IV-1 et IV-2 des échantillons frittés à la même température, on observe visuellement que la taille des grains de ZnO diminue quand la concentration en antimoine augmente. Le rapport des analyses stéréologiques donnent des résultats (tableau IV-1) qui le confirme.

De même pour les 3 photomicrostructures de la figure IV-3 des échantillons de même concentration d'antimoine, frittés à des températures différentes, on observe que la taille des grains de ZnO augmente quand il y a élévation de la température de frittage. Cette observation est confirmée là aussi par le rapport des analyses stéréologiques qui donnent les résultats du tableau IV-2.

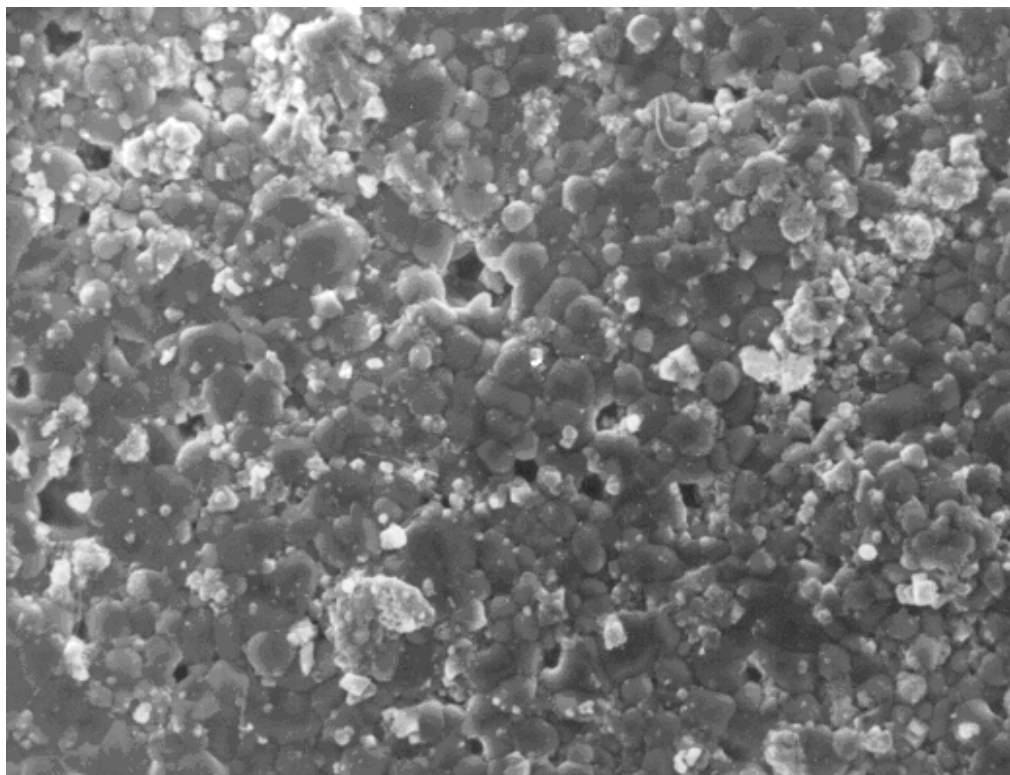
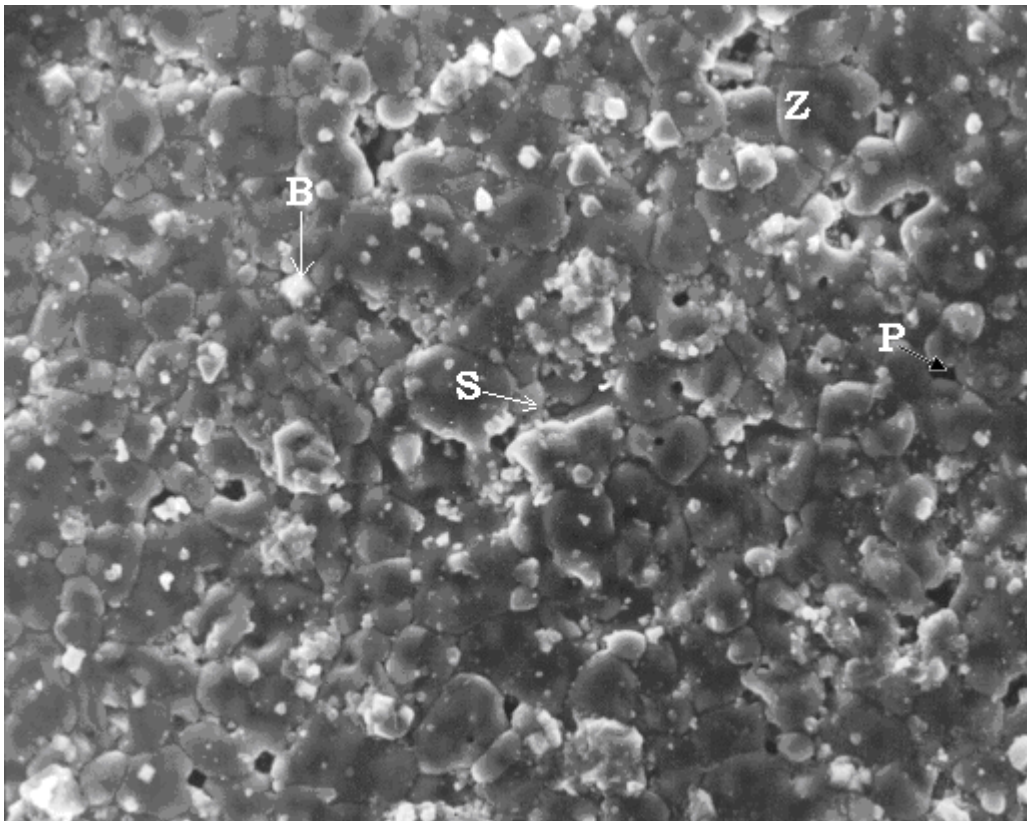


Figure IV-1: Photomirostructures des échantillons à 1 mol% (haut) et 2 mol.% (bas) de Sb_2O_3 frittés à 1200°C . Z: phase ZnO , S: phase spinelle $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, B: phase riche en Bi, P: pore.

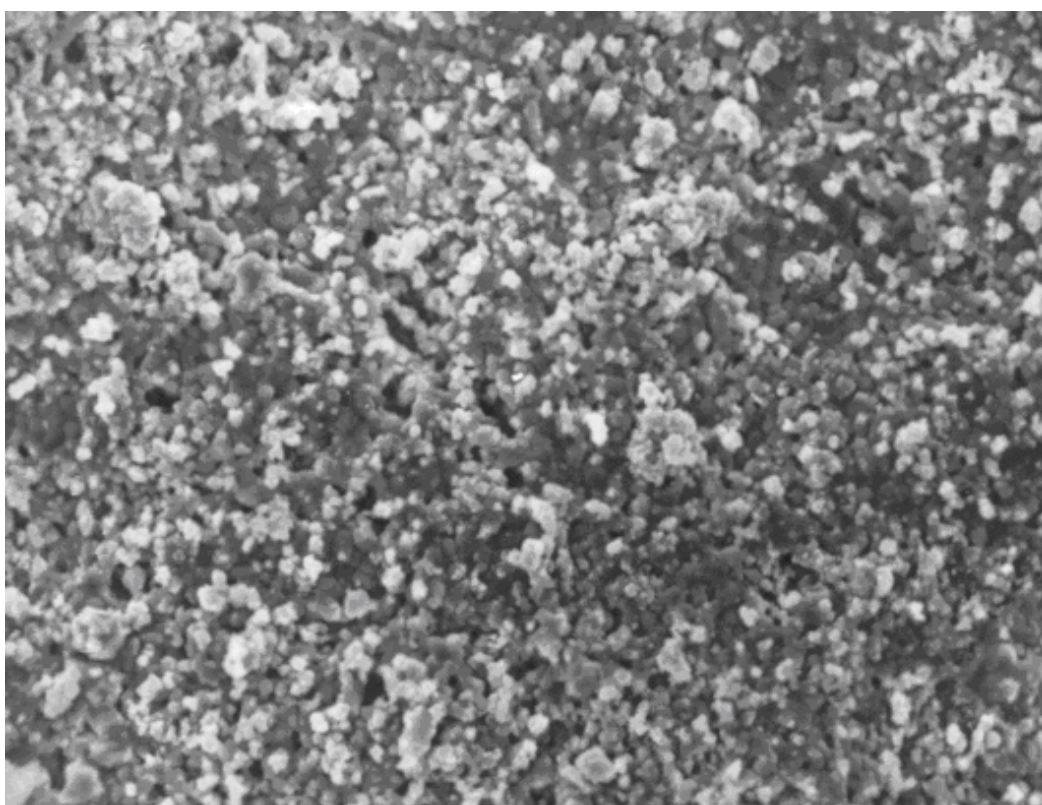
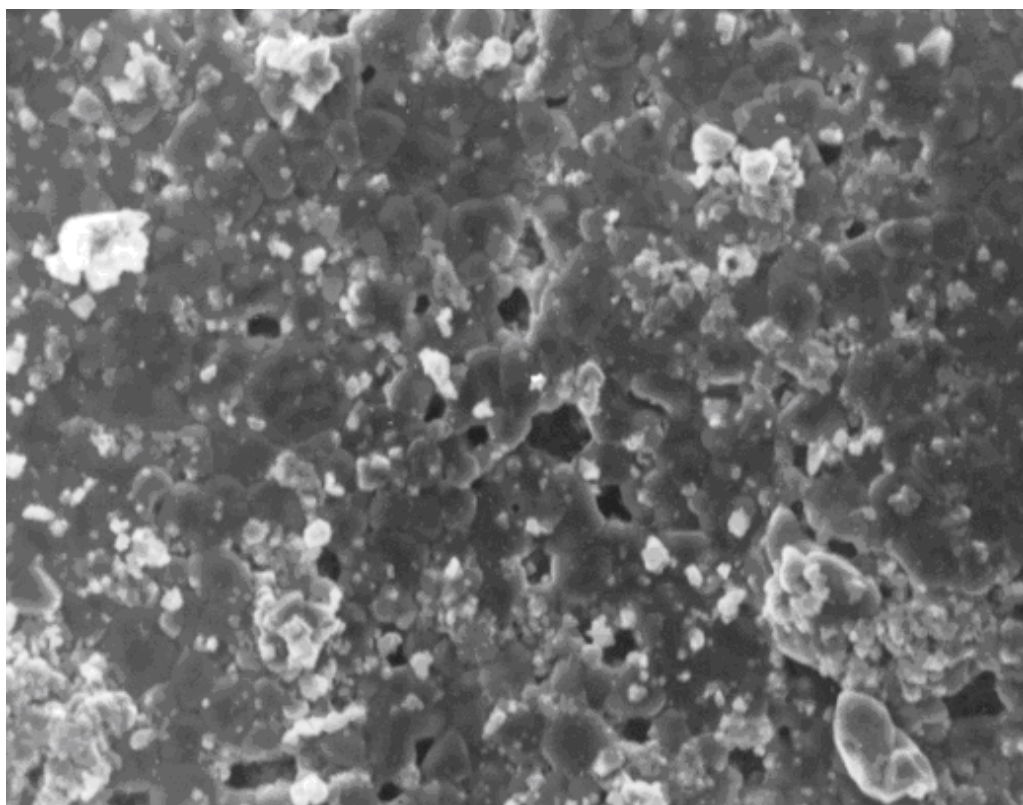


Figure IV-2: Photomirostructures des échantillons à 3 mol% (haut) et 4 mol % (bas) de Sb₂O₃ frittés à 1200°C. Z: phase ZnO, S: phase spinelle Zn₇Sb₂O₁₂, B: phase riche en Bi, P: pore.

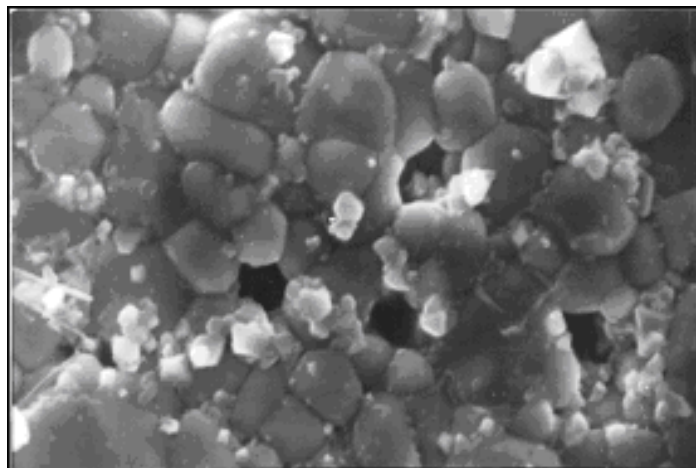
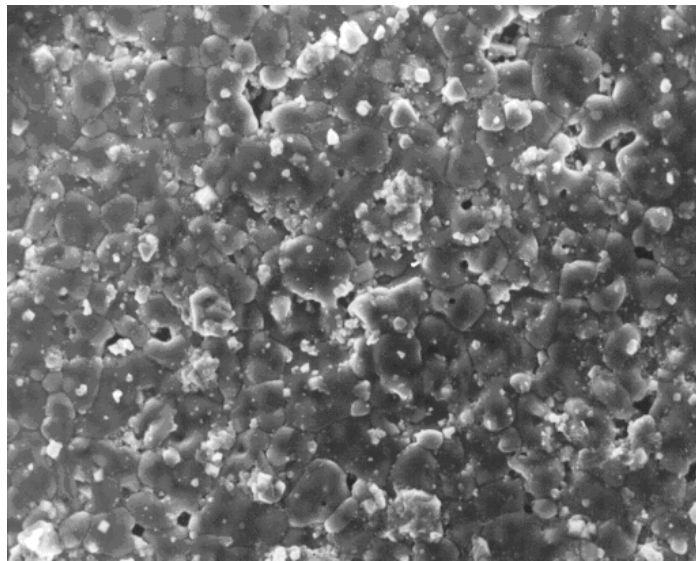
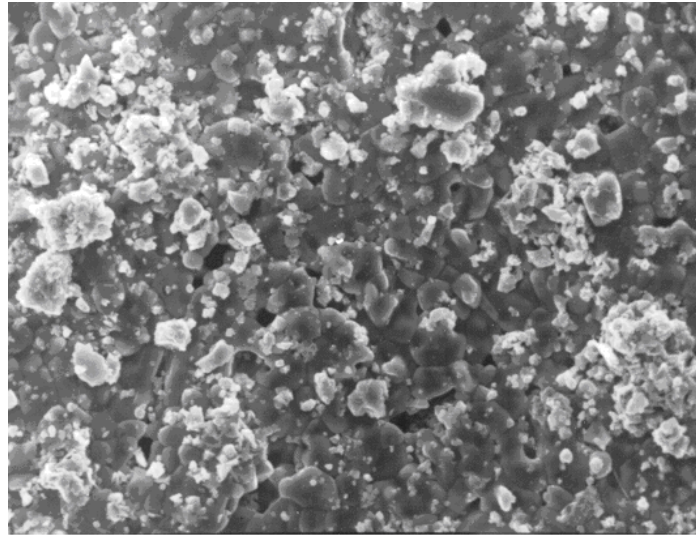


Figure IV-3: Photomicrostructures des échantillons de même concentration de Sb_2O_3 : 1 mol %, frittés à différentes températures : 1100°C (haut) ; 1200°C (milieu) 1300°C (bas). Z: phase ZnO, S: phase spinelle $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, B: phase riche en Bi, P: pore.

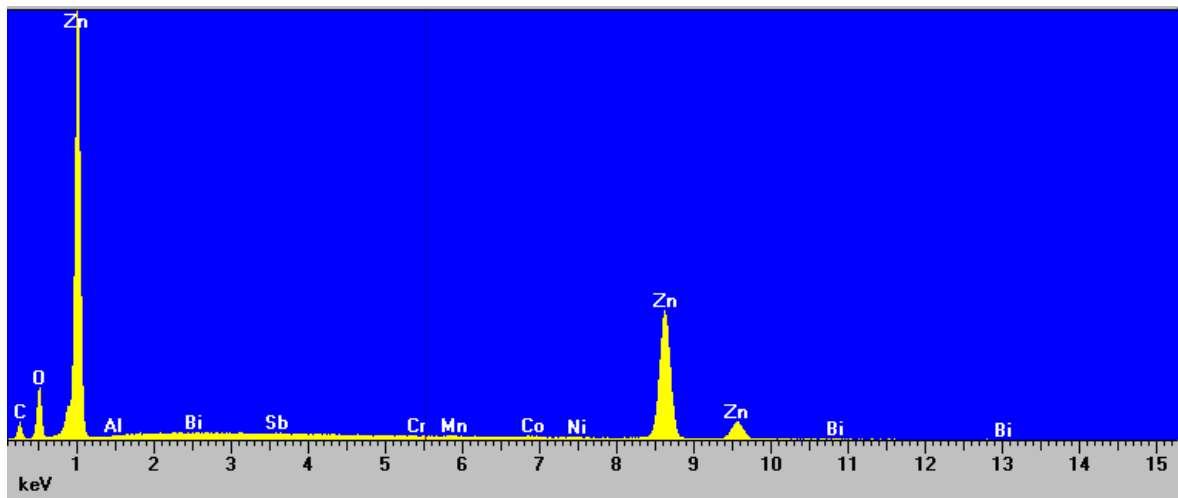
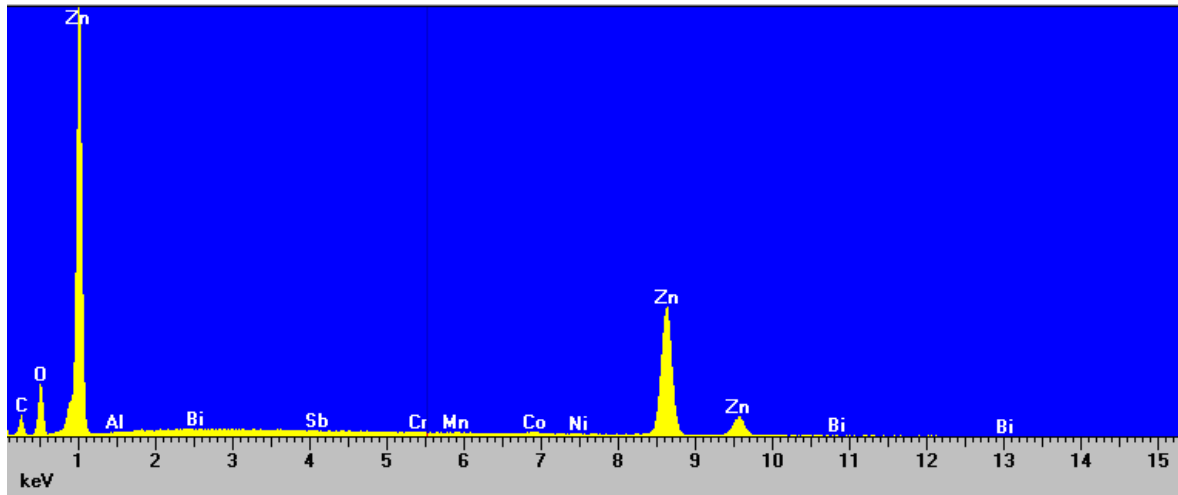


Figure IV-4: Spectres EDS de la phase du grain de ZnO des échantillons à 1% (haut) et 4% Sb₂O₃ (bas).

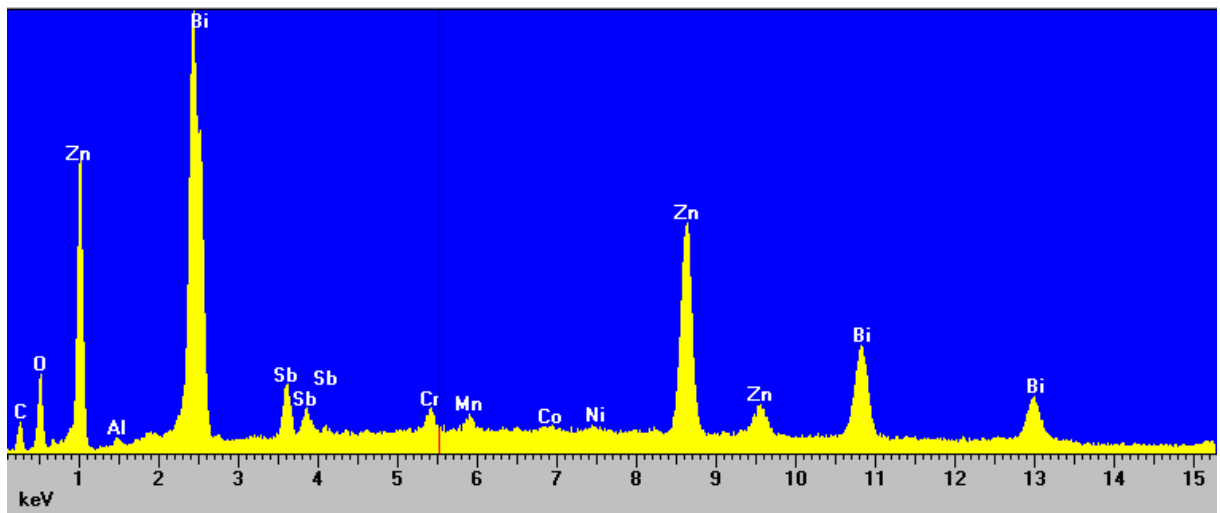
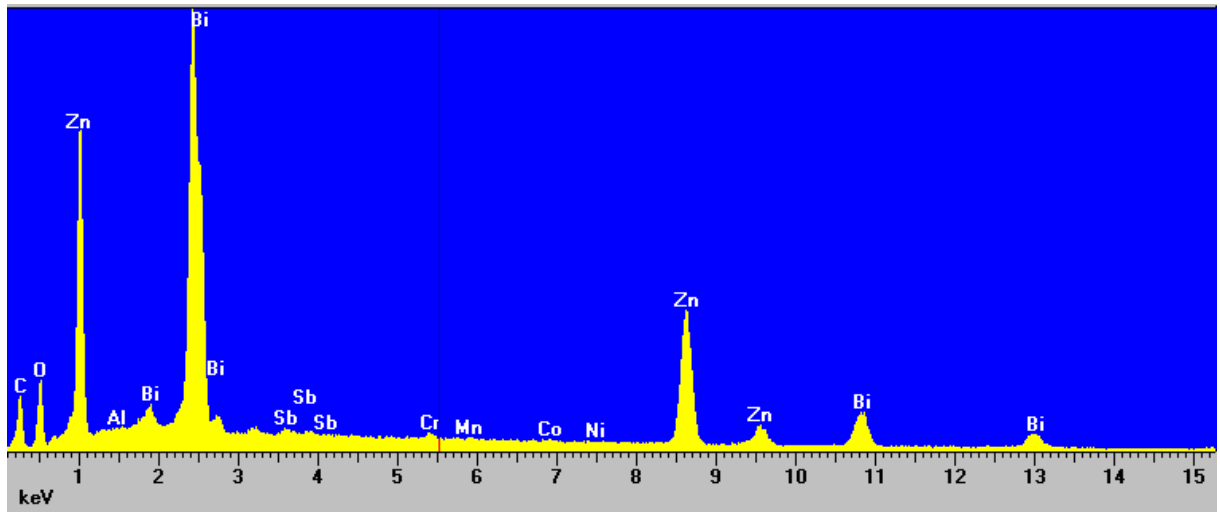


Figure IV-5: Spectre EDS de la phase riche en bismuth des échantillons à 1% (haut) et 4% Sb_2O_3 (bas).

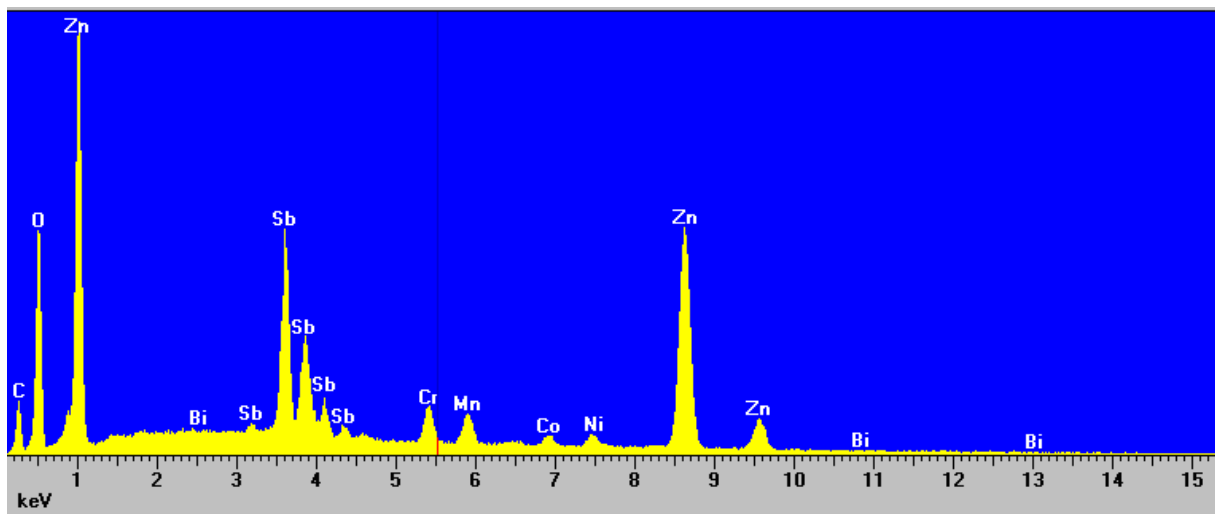
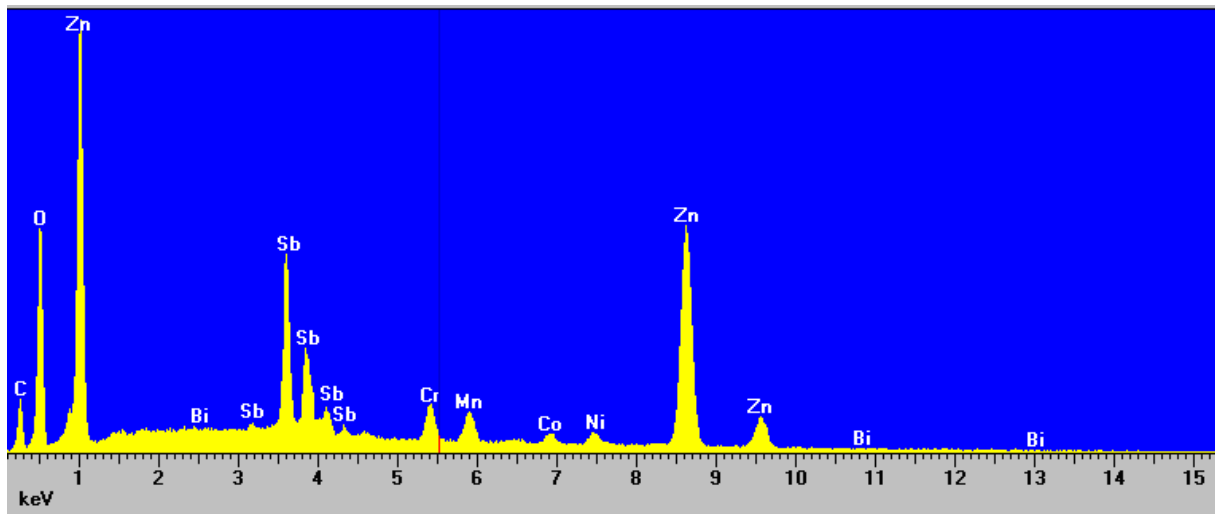


Figure IV-6: Spectre EDS de la phase spinelle des échantillons (de haut en bas) à 1% ; 2% ; de Sb_2O_3 . Température de frittage $T_f=1200^\circ\text{C}$.

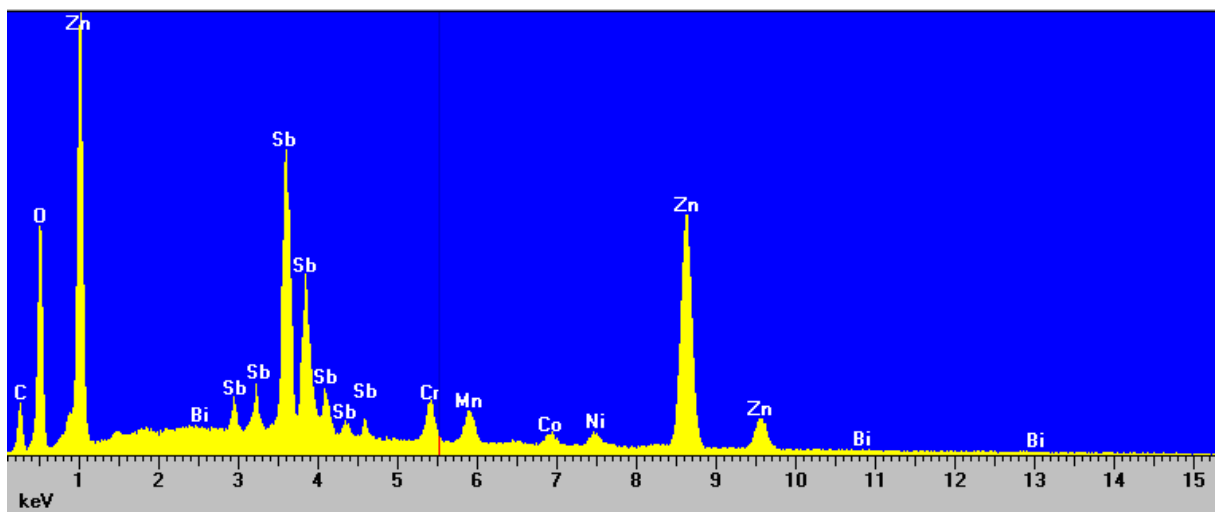
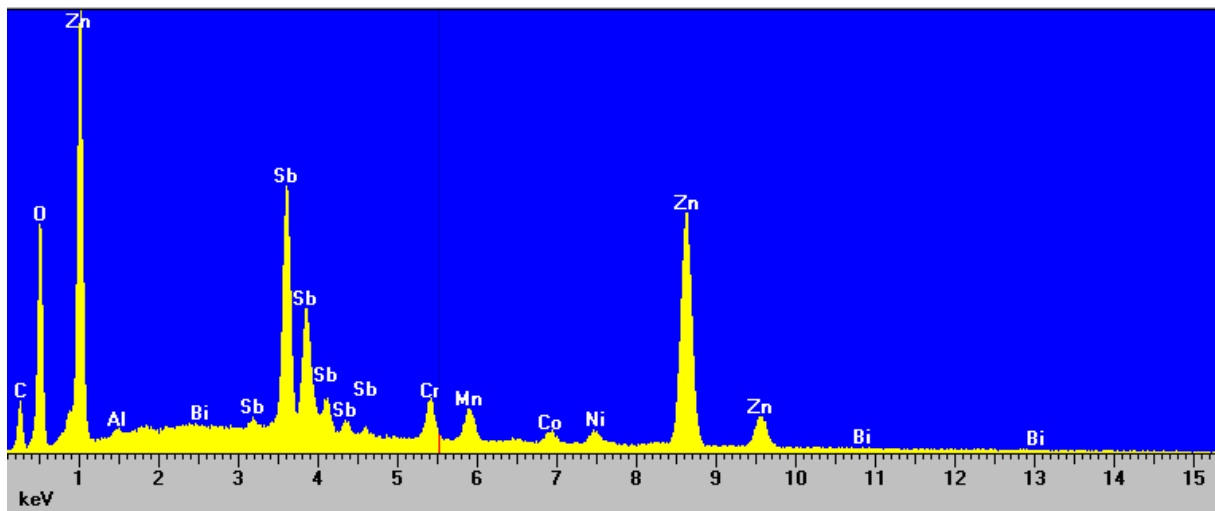


Figure IV-7: Spectre EDS de la phase spinelle des échantillons (de haut en bas) à 3% ; 4% de Sb_2O_3 . Température de frittage $T_f=1200^\circ\text{C}$.

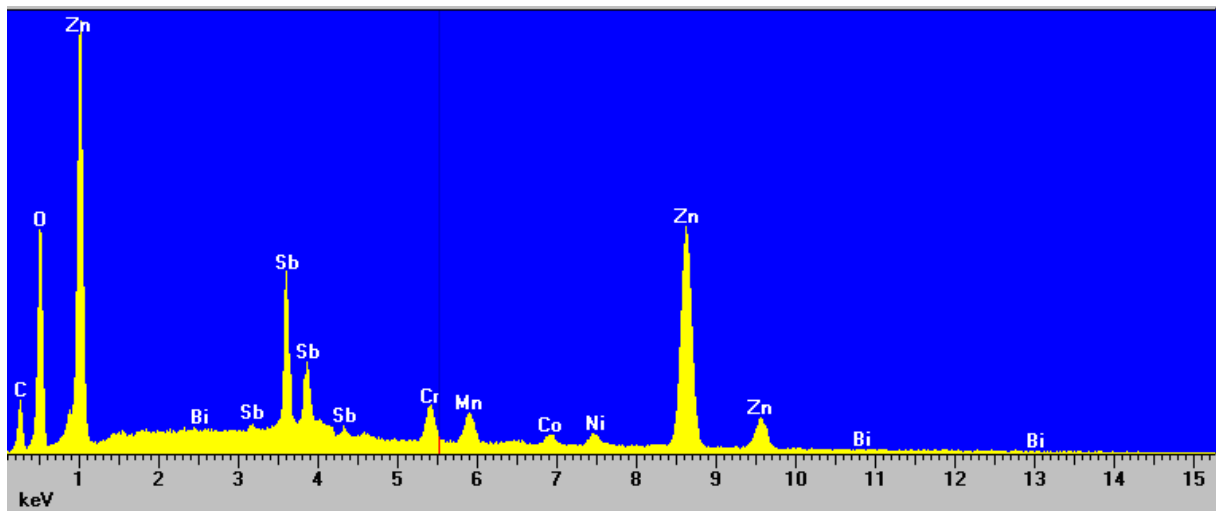
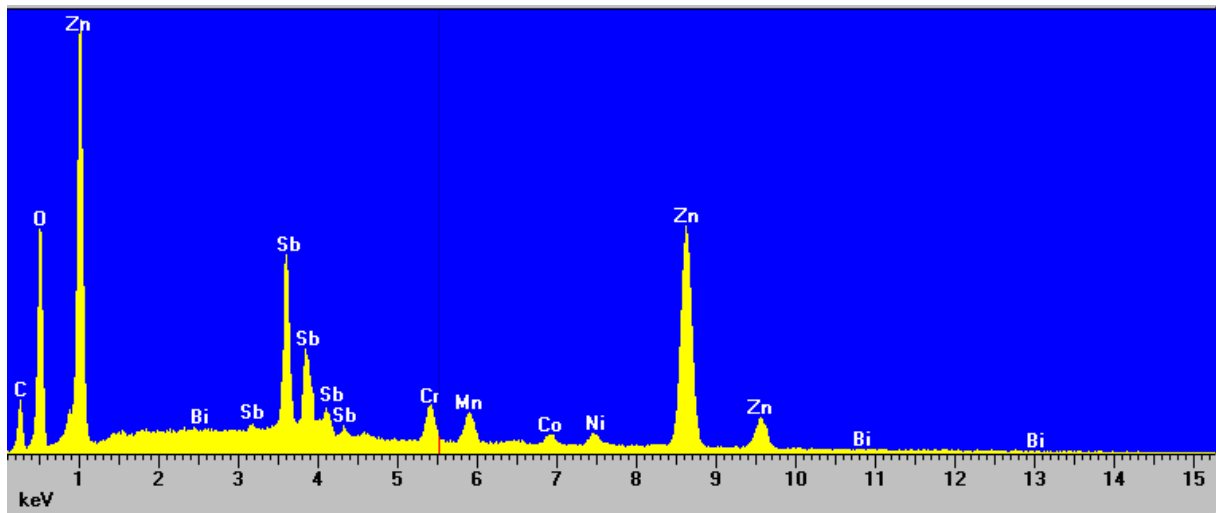
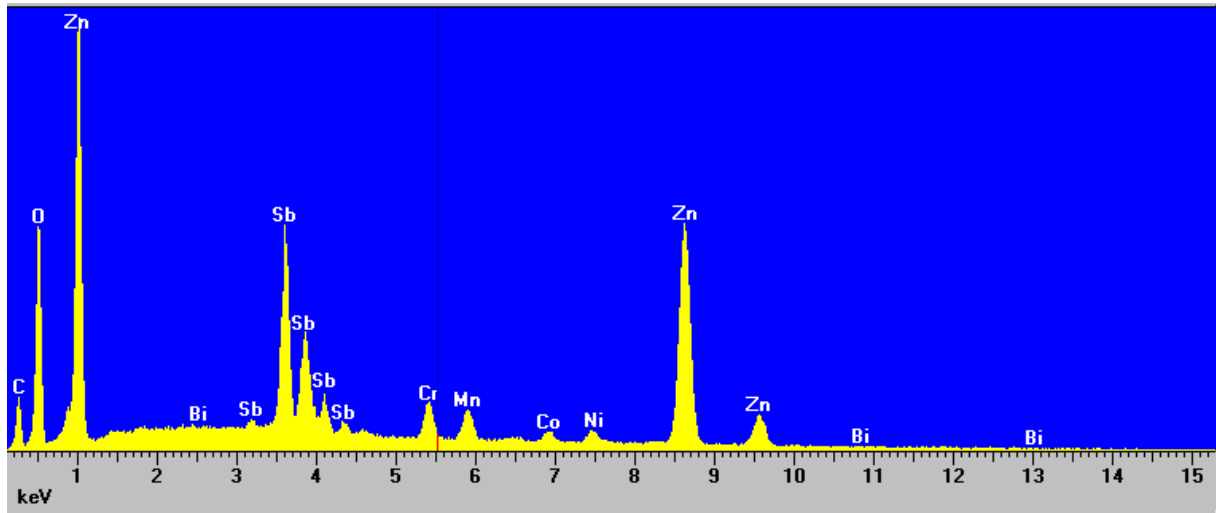


Figure IV-8: Spectre EDS de la phase spinelle des échantillons à 1% de Sb_2O_3 . Température de frittage (de haut en bas) $T_f=1100^\circ\text{C}$; $T_f=1200^\circ\text{C}$; $T_f=1300^\circ\text{C}$.

2.2 Analyses stéréologiques

Le tableau VI-2 rassemble les résultats des analyses de la taille des grains de ZnO pour les échantillons de différents pourcentages d'oxyde d'antimoine, élaborés à la même température de frittage 1200°C.

Echantillons	Nr. of grains	D (μm)	σ (μm)	σ (%)
1% Sb ₂ O ₃	574	18	1.3	7.6
2% Sb ₂ O ₃	582	15	1.1	7.3
3% Sb ₂ O ₃	576	13	1.2	9.2
4% Sb ₂ O ₃	578	11	1.4	12.7

Tableau IV-1: Taille moyenne des grains de ZnO (D) et son écart type (σ) pour les échantillons à 1% ; 2% ; 3% ; 4% de Sb₂O₃ ; Tf=1200°C.

Les analyses stéréologiques montrent, que les grains ZnO des échantillons élaborés à la même température de frittage augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxyde d'antimoine utilisé dans la composition chimique initiale.

D'où on peut conclure que l'antimoine inhibe la croissance des grains de ZnO. Ceci se fait à travers la phase spinelle, existante en formulation complète Zn₇Sb₂O₁₂, qui réduit la mobilité des joints de grains et retarde ainsi la croissance des grains de ZnO pendant le frittage.

Le tableau IV-2 rassemble les résultats des analyses de la taille des grains de ZnO pour les échantillons de même pourcentage d'oxyde d'antimoine 1%, élaborés à différentes températures de frittage.

Echantillons	Nr. of grains	D (μm)	σ (μm)	σ (%)
1% Sb ₂ O ₃ Tf=1100°C	576	14	1.3	9.2
1% Sb ₂ O ₃ Tf=1200°C	574	18	1.3	7.6
1% Sb ₂ O ₃ Tf=1300°C	582	20	1.4	7

Tableau IV-2: Taille moyenne des grains de ZnO (D) et son écart type (σ) pour les échantillons à 1% de Sb₂O₃ ; Tf=1100 ; 1200 ; 1300°C.

Les analyses stéréologiques montrent, que les grains ZnO des échantillons de même pourcentage d'antimoine élaborés à des températures de frittage différentes ont une taille moyenne qui augmente avec l'augmentation de cette température.

2.3. Analyses des spectres EDS

Les deux spectres EDS de la phase du grain de ZnO de la figure IV-4 montrent que l'antimoine ne pénètre pratiquement pas dans cette phase. Même avec 4 mol.% de Sb_2O_3 le spectre est inchangé. Ceci est expliqué par la taille et la masse atomique de l'atome d'antimoine qui ne lui permet pas de se placer dans le réseau cristallin du ZnO. En effet, le rayon cationique de l'atome d'antimoine égal à 0,09 nm et supérieur à celui du Zn qui est de 0,07 nm. Les atomes des éléments tels que l'aluminium, le cobalt et le manganèse de rayons cationiques 0,05 nm, 0,078 nm et 0,08 nm respectivement sont plus connus pour leur placement dans le réseau cristallin du ZnO.

Les deux spectres EDS de la phase riche en bismuth de la figure IV-5 montrent que cette phase contient plus d'antimoine que la phase grains de ZnO. Aussi, les pics de Sb sont plus nombreux et plus haut pour 4 mol% de Sb_2O_3 que pour 1 mol.% utilisé dans la composition chimique de la varistance. Néanmoins cette quantité de Sb reste petite.

Par contre les 4 spectres EDS de la phase spinelle des figures IV-6 et IV-7 montrent des pics de Sb qui sont plus nombreux et plus élevés. Ceci est d'autant plus vrai que la concentration de Sb_2O_3 est plus grande.

Ceci démontre que dans la microstructure des varistances ZnO, l'antimoine se place beaucoup plus dans la phase spinelle que dans les phases bi-rich. Alors qu'il n'existe que très peu dans la phase des grains de ZnO.

Plus la concentration de Sb_2O_3 est élevée plus il y a d'antimoine dans la phase spinelle.

Les 3 spectres EDS de la phase spinelle de la figure IV-8, montre que les pics de Sb sont plus nombreux et plus haut pour la température de frittage 1100°C que pour 1200°C, encore plus par rapport à 1300°C.

Ceci démontre aussi qu'il y a plus d'antimoine dans les phases spinelles des varistances ZnO lorsque leur température de frittage est basse.

3. Résultats des essais électriques

Les essais électriques en continu, faible courant (<10 mA), nous permettent de tracer, seulement une partie, de la caractéristique I-V. Néanmoins, cette partie est suffisante pour déterminer la tension de seuil.

Nous avons alors testés :

- 4 lots d'échantillons : 1 mol.% de Sb_2O_3 ; 2 mol.% ; 3 mol.% et 4 mol.% élaborés à la température de frittage $T_f = 1200^\circ\text{C}$.

- 3 lots d'échantillons contenant 1 mol.% de Sb_2O_3 et frittés à : 1100°C ; 1200°C ; 1300°C .

Chaque lot est composé de 6 échantillons. Chaque échantillon est caractérisé dans les deux sens. La valeur moyenne de ces 2 tests est considérée celle de l'échantillon. Par suite, la valeur moyenne pour les 6 échantillons est celle à considérée pour la caractéristique du lot.

Toutes caractéristiques sont représentées dans les figures IV-9 à IV-14.

Observations : D'habitude quand elles sont complètes les caractéristiques I-V des varistances sont représentées dans une échelle logarithmique. Cependant pour montrer l'effet de non linéarité, et étant donné que la partie de la caractéristique représentée n'est que la partie ohmique, nous avons utilisé l'échelle normale.

Nous constatons que l'effet de non linéaire existe dans toutes les varistances.

Les valeurs de la tension de seuil sont déterminées des caractéristiques I-V pour les valeurs du courant égales à 1 mA (tableau IV-3).

Echantillons	1 mol% Sb_2O_3 $T_f=1200^\circ\text{C}$	2 mol% Sb_2O_3 $T_f=1200^\circ\text{C}$	3 mol% Sb_2O_3 $T_f=1200^\circ\text{C}$	4 mol% Sb_2O_3 $T_f=1200^\circ\text{C}$	1 mol% Sb_2O_3 $T_f=1100^\circ\text{C}$	1 mol% Sb_2O_3 $T_f=1300^\circ\text{C}$
Tension de seuil (V/mm)	165	200	230	270	215	150

On observe que la tension de seuil augmente quand la teneur en antimoine augmente. Aussi cette tension est plus élevée pour de basses températures de frittage. Ces résultats sont en concordance parfaite avec les analyses microstructurales.

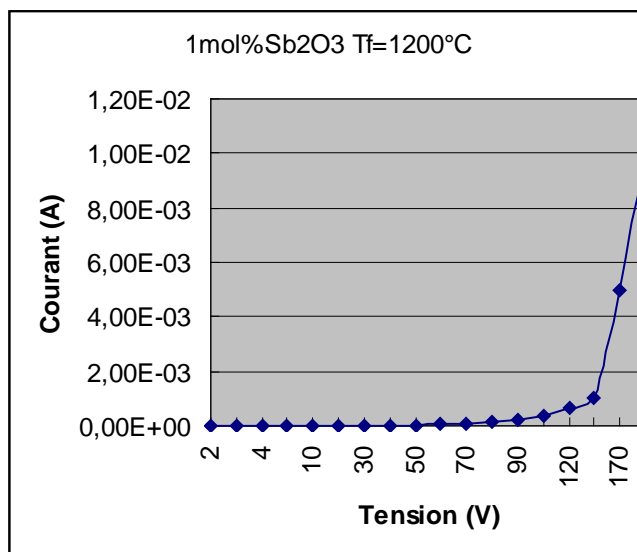


Figure IV-9 : Caractéristique I-V pour une varistance à 1 mol % Sb₂O₃ Tf = 1200°C

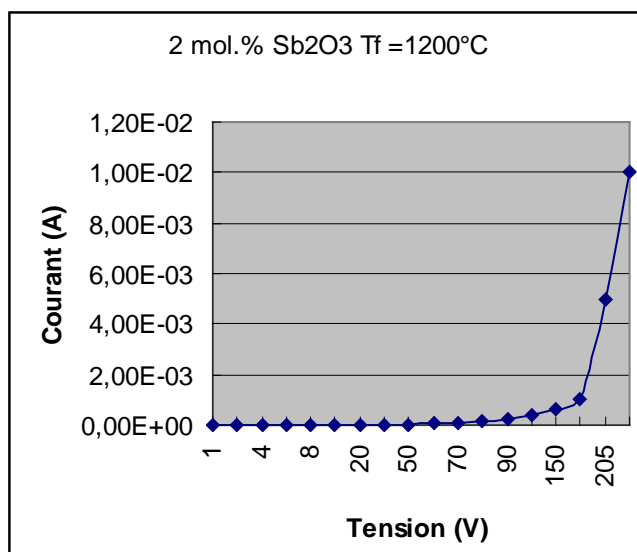


Figure IV-10 : Caractéristique I-V pour une varistance à 2 mol % Sb₂O₃ Tf = 1200°C

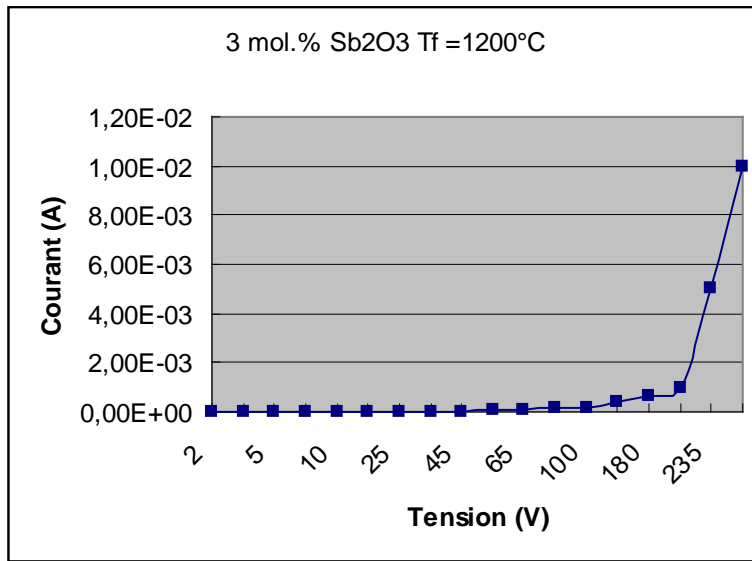


Figure IV-11 : Caractéristique I-V pour une varistance à 3 mol.% Sb₂O₃ Tf = 1200°C

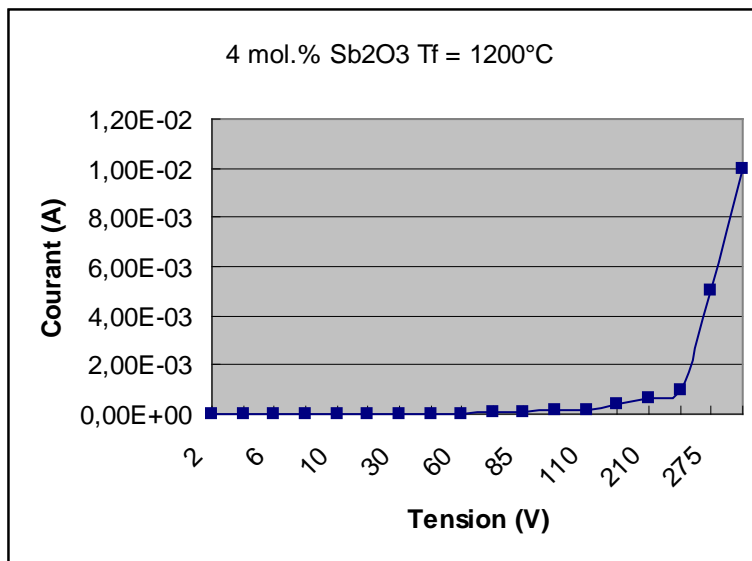


Figure IV-12 : Caractéristique I-V pour une varistance à 4 mol.% Sb₂O₃ Tf = 1200°C

4. Interprétations

Nous savons de la représentation simplifiée d'une varistance étudiée au chapitre I, que la tension de seuil est calculée en V/mm à partir de l'expression suivante:

$$V_s = \frac{3}{D} \quad \text{où } D \text{ est la taille de la moyenne des grains de ZnO en mm.}$$

Il apparaît que c'est la taille moyenne des grains de ZnO qui va fixer la tension de seuil de la varistance.

Si on veut alors obtenir des varistances à champ de seuil élevé, il faudrait pouvoir élaborer des varistances dont la taille moyenne des grains de ZnO est petite.

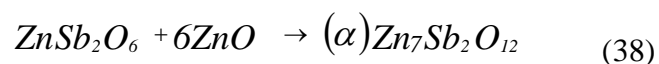
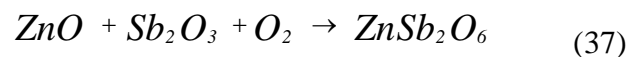
La croissance des grains de ZnO se faisant pendant le processus frittage, il va falloir les « empêcher » de grossir ces grains.

Ceci peut être possible par un choix judicieux de la formulation chimique dont les additifs, et leurs teneurs, avantagent l'inhibition de cette croissance.

Le choix du cycle de frittage, température et durée de frittage, doit être lui aussi, choisi judicieusement afin d'atteindre cet objectif.

C'est la phase spinelle $Zn_7Sb_2O_{12}$ qui est capable d'inhiber la croissance des grains ZnO en les bloquant mécaniquement, en se positionnant aux joints de grains, pendant l'opération de frittage. Les particules spinelles s'ancrent aux intersections des grains ZnO et les empêchent de croître.

Pendant le frittage d'une varistance, l'antimoine réagit avec le ZnO autour de 700°C pour former $ZnSb_2O_6$, qui à haute température 1000°C se changent en spinelle $Zn_7Sb_2O_{12}$, tel que:

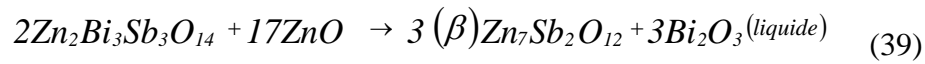


La spinelle, qui peut contenir aussi une quantité significative d'ions de Chrome, Manganèse, Cobalt, ... se présente sous forme octaédrique de 2 à 4 μm , et se situe toujours aux joints de grains.

Via la phase spinelle, l'antimoine agit donc principalement en inhibant la croissance des grains de ZnO et, fait augmenter ainsi le champ de seuil de la varistance. L'antimoine est donc capable de modeler et réguler la croissance des grains de ZnO, et fixer ainsi la tension de seuil des parafoudres ZnO.

En augmentant la quantité d'antimoine on fait augmenter le nombre de grains de spinelle et par suite il y a inhibition de la croissance des grains de ZnO.

Par ailleurs, le nombre de particules de spinelle augmente, aussi après décomposition de la phase pyrochlore entre 950 et 1050°C, en phase (β) spinelle selon la réaction suivante :



En présence d'oxyde de chrome dans la formulation chimique de départ, ce qui est le cas en général, cette dernière réaction se fait à une température inférieure à 900°C.

Les pyrochlores s'évaporent quand la température de frittage augmente et ne participent pas à la formation de la phase spinelle notée dans ce cas (β). C'est l'explication d'un champ de seuil élevé pour les basses températures de frittage.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail, nous avons essayé de réaliser l'étude la plus complète possible sur l'effet de l'antimoine sur la tension de seuil des parafoudres à varistances ZnO. Ces varistances constituant l'élément actif du parafoudre, nous avons alors agi, sur leur méthode de fabrication. Nous avons alors étudié la composition chimique des varistances et leur cycle de frittage, en nous fixant plus particulièrement comme objectif, l'augmentation du champ de seuil. Ce résultat permettra la diminution de la taille et du poids des parafoudres ZnO.

Nous avons montré en utilisant les analyses microstructurales du matériau, que la plus grande proportion de l'antimoine se situe dans la phase spinelle. Puis connaissant le rôle des grains de spinelle, nous avons montré que l'antimoine possède un effet inhibiteur de la taille des grains de ZnO. Et pour arriver à fabriquer des varistances à champ de seuil élevé il faut augmenter la quantité du Sb_2O_3 dans la composition chimique de départ.

Cependant au-delà de 4% il est prouvé dans d'autres recherches, que d'autres caractéristiques des varistances seront dégradées.

Nous avons aussi démontré que plus on utilise une température de frittage basse plus on obtient un champ de seuil élevé. Cependant là aussi on pourrait pas descendre plus bas qu'une température de frittage qui ne consoliderait pas assez le matériau. Généralement, on ne descend pas plus bas que 1100°C.

L'évolution de la taille des grains de ZnO, seul régulateur de la tension de seuil des varistances ZnO, par rapport à la variation de la concentration d'antimoine et par rapport à la température de frittage, et l'évolution de la tension de seuil des varistances déterminée par caractérisation électrique, sont d'une très grande concordance. Cette cohésion entre les analyses microstructurales et les essais électriques démontrent qu'il existe une corrélation parfaite entre les propriétés électriques et les propriétés chimiques de la varistance.

Cette recherche peut être poursuivie, pour déterminer les quantités optimales de l'antimoine par rapport aux quantités des autres additifs tels que le bismuth...pour obtenir des varistances à champ de seuil élevé, mais qui présenteront en même temps les autres caractéristiques avec des valeurs acceptables : telles que le coefficient de non linéarité et surtout la capacité d'absorption de l'énergie des impulsions de choc.

On pourrait aussi étudier le mécanisme de dégradation, résultant d'une impulsion et d'une tension continue ou alternative permanente ; l'étude des varistances à basse tension pour leur

utilisation en électronique de puissance, pour l'écrtage des surtensions rptitives supportes en particulier par les composants actifs...

Actuellement, en raison de la complexit de la microstructure des varistances ZnO, des chercheurs dans ce domaine, s'intressent r remplacer le ZnO comme lment principal.

De nouvelles varistances r base d'oxyde d'tain SnO₂ sont r l'tat d'tudes dans les laboratoires. Leur microstructure est beaucoup plus simple que celles des varistances ZnO et leurs proprits lectriques promettent enormment.

Annexes

ANNEXE 1 :

Le niveau kéraunique

Le niveau kéraunique N_k est égal au nombre de jours par an où le tonnerre a été entendu. Il caractérise la sévérité orageuse d'une région.

Le niveau kéraunique N_k moyen est égal à 20 dans les pays méditerranéens. Il varie de 10, sur les régions côtières non montagneuses, à plus de 30 dans les régions montagneuses. Dans d'autres régions de la terre, il peut atteindre 100, voire 180. En Algérie ce niveau varie de 10 à 20.

Empiriquement, on calcule N_s la densité de foudroiement ; c'est à dire le nombre de coups de foudre par Km^2 et par an :

$$N_s = \frac{N_k}{7}$$

On calcule aussi N_l le nombre de coups de foudre touchants une ligne aérienne par Km de longueur et par an:

$$N_l = N_k \frac{\sqrt{h}}{400}$$

Où h : est la hauteur de la ligne en mètre.

ANNEXE 2 : Matériaux de manipulation

Etuve
Heraeus



Les oxydes
métalliques



Matrice
cylindrique
Diamètres
25, 30, 40 mm



Tamis
Retsch



BIBLIOGRAPHIE

- [1]: Michio. Matsuoka, "Non-ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," Japan. J. Appl. Phys., 10, 736-746 (1971)
- [2]: Mukae K, Tsuda K and Shiga S: 'Zinc Oxide-Praseodymium Oxide Elements for Surge Arresters', IEEE Transactions on Power Delivery, Vol.3, No.2, pp.591-597, April 1988.
- [3]: Mukae K, Tsuda K and Nagasawa I: 'Capacitance vs. Voltage Characteristics of ZnO Varistors', Journal of Applied Physics, Vol.50, No.6, pp.4475-4476, June 1979.
- [4]: Matsuoka M., Matsuyama T. and Iida Y: 'Voltage Nonlinearity of Zinc Oxide Ceramics Doped with Alkali Earth Metal oxide', Japanese Journal of Applied Physics, Vol.8, pp.1275-1276, 1969.
- [5]: (16)A. Sweetana, K.C. Radford, R.G. Johnson, and S.P. Hensley, "High-Energy Metal Oxide Valve Blocks", pp 240-47, Ceramics Transactions, Vol.3, Advances In Varistor Technology. Ed. L.M. Levinson. Am. Ceram. Soc. Westerville, OH, 1989.
- [6]: D.R. Clarke, "Varistor Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 82 [3], pp. 485-502, 1999.
- [7]: M. Inada "Crystal Phase of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics," J. App. Phys. 17 (1), pp. 1-10, 1978.
- [8]: K. Eda, "Zinc Oxide Varistors," I.E.E.E. Electrical Insulation Magazine, 5 [6], pp. 28-41, 1989.
- [9]: T.K. Gupta "Application of Zinc Oxide Varistors," J. Am. Ceram. Soc. 73 [7], pp. 1817-1840, 1990.
- [10]:A.T. Sauthanam, T.K Gupta and W.G. Calson "Microstructural Evaluation of Multicomponent ZnO ceramics," J. Appl. Phys. 50 (2), pp. 852-859, 1979.
- [11]: E. Olsson, L.K.L. Falk, G.L. Dunlop, and R. Osterlund, "The Microstructure of the ZnO Varistor," Jour. of Mater. Sci., 20, 4091-98 (1985).

- [12]: H.-T Sun et al, "Electrical Nonuniformity of Grain Boundaries within ZnO Varistors," Jour. of the Am. Ceram. Soc., 76 [5], 1150-5 (1993).
- [13]: D.R. Clarke "Grain Boundary Segregation in a Commercial ZnO-Based Varistor," J. App. Phys. 50 (11), pp. 6829-6832, 1979.
- [14]: T.K. Gupta and A.C. Miller "Improved Stability of ZnO varistor via Donor and Acceptor Doping at Grain Boundaries," J.Mater.Res. 3 [4], pp. 745-754, 1998.
- [15]: T. Senda, R.C. Bradt, "Grain Growth of Zinc Oxide during the Sintering of Zinc Oxide-Antimony Oxide ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 74 (6), pp. 1296-1302, 1991.
- [16]: J. Kim, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Microstructure development in Sb₂O₃-doped ZnO," J. Mater. Sci., 24 (7), pp. 2581-2586, 1989.
- [17]: D.R. Clarke "The Microstructural Location of the Intergranular Metal Oxide Phase in a Zinc Oxide Varistor," J. App. Phys. 49 (4), pp. 2407-2411, 1978.
- [18]: J.P. Gambino, W.D. Kingery, G.E. Pike and H.R. Phillip "Effect of Heat Treatments on the Wething Behavior of Bismuth-Rich Intergranular Phase in ZnO-Bi₂O₃ Varistor," J. Am. Ceram. Soc. 62 [3-4], pp. 221-222, 1979.
- [19]: L. M. Levinson and H.R. Phillip, "The Physics of Metal Oxide Varistors," J. Appl. Phys. 46 [3], pp. 1332-1341, 1975.
- [20]: M. Houabes, A. Bui, "Influence de la température de frittage sur les propriétés électriques des varistances ZnO". Synthèse vol. 10 pp. 248-253 Juin 2000.
- [21]: D.F.K Hennings, R. Hartung, P. Reijnen. "Grain Size Control in Low-Voltage Varistors". J. Am. Ceram. Soc. 73 [3], pp. 6445-6448, 1990.
- [22]: L. M. Levinson, "Electronic Ceramics-Properties, Devices, and Applications," Marcel Dekker, Inc., New-York (1988).

- [23]: T. Asokan, "Effect of Dopants' Distribution on the Non-Linear Properties of a ZnO-Based Non-Linear Resistor", Br. Ceram Trans. J., 80, 187-9, (1987).
- [24]: R. Einzinger, "Grain-Boundary Phenomena in ZnO Varistors," pp 343-55 in Grain Boundaries in Semiconductors. Edited by H. J. Leamy, G. E. Pike, and Seager. Elsevier, New York (1982).
- [25]: T. K. Gupta and W. G. Carlson, "A grain Boundary Defect Model for Instability/Stability of ZnO", Journal. Of Materials science, 20, p. 3485-3487 (1985).
- [26]: M.H.Sukkar, H.I.Tuller, defect equilibria in ZnO varistor, advances in ceramics, 7(1983) 71-90.
- [27]: F.A. Selim, T.K. Gupta, P.L. Hower, W.G.Carlson, Low voltage ZnO varistor: device process and defect model, journal of applied physics, 51 (1) (1980) 765-768.
- [28]: F.Oba, R.Shigeto, S.R.Nichitani, S.Isotani, H.Adachi, I.Tanaka, Energetic of native defect in ZnO, journal of applied physics, 90(2) (2001) 824-828.
- [29]: G.D.Mahan, "intrinsic defect in zinc oxide varistors", journal of applied physics, 54(7) (1983) 3825-3832.
- [30]: C.G.Van de walle, Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide, physical review letters, 85(5), (2000) 1012-1015.
- [31]: M.Matsuoka, Y.Kobayashi, G.Itakura, T.Masuyama, Varistor containing zinc oxide and chromium fluoride , and lightning arresters containing them, Br.FR 2174174 (1973).
- [32]: G.D.Mahan, L.M.Levinson, H.R.Philipp, "Theory of conduction in ZnO Varistors ", J.Appl.phys.50(4), p.2799-2812, April 1979.
- [33]: J.T.C. van kemenade, R.K. Eijthoven, «Direct determination of barrier voltage in ZnO Varistors ", J.Appl.phys. 50(2), p.938-941.February 1979.
- [34]: W. G. Morris, "Physical Properties of Electrical Barriers in Varistors," J. Vac. Sci. Technol., 13 [4], 926-31 (1976).
- [35]: J. Bernasconi, "Zinc Oxide-Based Varistors: A Possible Mechanism," Solid State Commun, 21, 867-70 (1977).

- [36]: P.R. Emtage, "The Physics of Zinc Oxide Varistors," J. Appl. Phys., 48, 4372-84 (1977).
- [37]: K. Eda, "Conduction Mechanism of non-ohmic Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., 49, p. 2964-72 (1978).
- [38]: P. L. Hower and T.K. Gupta, "A Barrier Model for ZnO Varistors," J. Appl. Phys., 50, 4847-55 (1979).
- [39]: J. O. Levine, "Theory of Varistor Electrical Properties," CRC Crit. Rev. Solid State Sci., 5, 597-608 (1975).
- [40]: R. Einzinger, "Metal Oxide Varistor Action-A Homojunction Breakdown Mechanism," Appl. Surf. Sci., 1, 329-41 (1978).
- [41]: J.F. Cordaro, Y. Shin, and J.E. May, "Bulk Electron Traps in Zinc Oxide Varistors," J. Appl. Phys., 60 [12], 4186-90 (1986).
- [42]: O. Dorlanne, "Contribution à l'étude du joint de grains dans les céramiques électriques : applications aux varistances à base d'oxyde de zinc", Th. Doc. Univ. P. Sab. Toulouse (1986).
- [43]: M. Tao, B. Ai, O. Dorlanne, and A. Loubiere, "Different Single Grain Junctions within a ZnO Varistor," J. Appl. Phys., 61 [4], 1562-67 (1987).
- [44]: J. M. Laffargue "Caractérisation de la dégradation des varistances à base d'oxyde de zinc par la spectroscopie d'impédance", Th. Doc. UPS Toulouse (1995).
- [45]: H.E.Brown, "Zinc oxide, properties and application", (Livre), international Lead Zinc research organization, N.Y.USA, p.41, 1976.
- [46]: A. Bui, A.Loubière, M.Hassanzadeh, "Electrical characteristic degradation of ZnO varistors subjected to partial discharges", J.A.Phys.65 (10), p.4048-4050, May 1989.
- [47]: A.Vicaud, "le vieillissement des céramiques à base d'oxyde de zinc sous tension alternative", Revue générale de l'électricité, N°.9, p.19-23, octobre 1986.
- [48]: K.Eda, "destruction mechanism of ZnO varistors due to high currents ", J.Appl.Phys.56 (10), p.2948-2955, Novembre 1984.

[49]: S-N.Bai, T-Y.Tseng, "degradation phenomena due to impulse-current in zinc oxide varistors", J.A.Ceram.Soc. 78(10) p.2685-2689, 1995.

[50]: M.V.Lat, "Thermal properties of metal oxide surge arresters", IEEE Transactions on apparatus and systems, Vol. PAS-102, N° 7, p.2194-2202, July 1983.

[51]: C. Talhi, A. Bui, M. Houabes, "Impulse-Degradation Study of the Electrical Properties of Zinc Oxide-Based Varistors". SNGE99.206-212 (1999).

[52]: K. Eda, A. Iga, M. Matsuoka, "Current creep in non-ohmic ZnO ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., 18, p. 997-1005 (1979).

[53]: K. Sato, Y. Takada, "A mechanism of degradation in leakage currents through ZnO varistors", Jpn. J. Appl. Phys., 53, p. 8819-8826 (1982).

[54]: T. K. Gupta, and W. G. Carlson, "Defect-induced Degradation of Barrier in ZnO varistors", Advances in Ceramics, Vol. 7, p. 30-40, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics. Edited by M. F. Yan and A. H. Heuer. Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, (1983).

[55]: M.J. Duck, R.L.Nelson, "Surface activity of Zinc oxide", Faraday meeting on the role of surface charge in reactions at interfaces, university college, cork, p.436-449, January 1973.

[56]: T.K.Gupta, W.G.Carlson, P.L.Hower, "Current instability in ZnO varistors under a continuous ac stress", J.Appl.Phys.52 (6), p.4104-4111, June 1981.

[57]: E.Sonder, M.M.Austin, D.L.Kinser, "Effect of oxidizing and reducing atmospheres at elevated temperature on the electrical properties of zinc oxide varistors", J.Appl.Phys.54 (6), p.3566-3572, June 1983.

[58]: M. R. Meshkatoddini, "protection intégrée des transformateurs de puissance contre les surtensions à l'aide des varistances à base d'oxyde de zinc", Th. Doc. Univ. P. Sabatier de Toulouse (1996).

[59]: J. Rousseau, I. Hennebique, "Parafoudres", Réseaux électriques, Techniques de l'ingénieur D4 405, pp.1-12 (1992).

[60]: Guide pratique N°1, "La protection des installations électriques contre la foudre", Merlin Gérin, Grenoble, (1995).

- [61]: ELECTRA, «Les perturbations électriques et électromagnétiques», DOPEE, 1991, partie 1.
- [62]: M. Aguet, M. Lanoz, « Haute tension », traité d'électricité, Vol XXII, (1990).
- [63]: G. Leroy, C. Gary, B. Hutzler, J. Lalot and C. Dubanton "Les propriétés diélectriques de l'air et les très haute tension," Collection EDF N°51, Eyrolles 1984.
- [64]: A. Rousseau, M. Hassanzadeh, F. Malpièce, "Parafoudres à oxyde de zinc pour réseaux HT A, Fabrication et utilisation", RGE, 11/92, p.81-87, (1992).
- [65]: C. Rémond, "Du nouveau à propos de protection contre les surtensions d'origine atmosphérique", J3E N° 621 (1992)
- [66]: Guide Technique de la Distribution d'Electricité, "Protection contre les surtensions des réseaux aériens ; Généralisation de l'emploi des parafoudres ZnO à enveloppe porcelaine sans déconnecteur", EDF GDF Services STE, B.51-291 G (1991).
- [67]: B. Thorén, "Insulation co-ordination for system voltages of 52 to 800 kV", ASEA Power Transmission and Distribution Division Technical Department, Sweden, (1982).
- [68]: Norme CEI 664, "Coordination de l'isolement dans les systèmes (réseaux)", Commission Electrotechnique Internationale, (1980).
- [69]: Norme CEI 602, "Techniques des essais à haute tension", Deuxième partie, Commission Electrotechnique Internationale, (1973).
- [70]: J.F Affolter, "Haute Tension", Cours de l'Ecole d'Ingénieurs du Canton de Vaud, Yverdon-les-Bains, octobre 2000.
- [71]: M. Houabes, "Contribution à l'étude du rôle de l'oxyde d'aluminium pour l'amélioration des caractéristiques électriques des parafoudres à base de varistances ZnO", (Janv. 2005)
- [72]: Hochspannungstechnik", H. Roth, Springer.
- [73]: M. Aguet, M. Lanoz, « Haute tension », traité d'électricité, Vol XXII, (1990).

[74]: L.A. Kiseleva, "Effect of NiO Impurity on the Physicochemical and Electrical Properties of Ceramic Zinc Oxide", *Izvestiya Ak. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 26, [12], p. 2246-2248 (1990).

[75]: H. T. Nguyen, "Varistances à base d'oxyde de zinc à champ de seuil élevé", Th. Doc. Université P. Sabatier de Toulouse (1995).

[76]: S.-W. Han, H.-B. Kang, K.-C. Ko, H.-S. Kim, "The Microstructure and Conduction Mechanism of the Nonlinear ZnO Varistor with Al₂O₃ Additions", *Proc. 5th Inter. Conf. On Prop. and Appl. of Diel. Mater. Seoul, Koréa*, p. 867-870 (1997)

[77]: W. G. Carlson and T. K. Gupta, "Improved varistor nonlinearity via donor impurity doping", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, No. 8, p. 5746-5753, (1982)

[78]: C. J. Leconte, A. Rousseau, A. Vicaud, F. Villefranque, "Spécifications EDF pour céramiques ZnO et parafoudres sous enveloppes porcelaine" *Journée d'études : Application des parafoudres moyenne tension, Gif-sur-Yvette, SEE-Club 12*, (1988).

[79]: K. Mukae, "Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 [9], 1329-31 (1987)

[80]: C. Talhi, H. Nguyen, M. Houabes, et Bui Ai, "Praseodymium Oxide Effect on the Electrical Properties of Zinc Oxide-Based Varistors" *VI International Symposium on Lightning Protection proceedings IEEE 200-203* (2001)

[81]: M. Graciet, "Evolution et rôle des constituants chimiques au cours du processus de fabrication des varistances à base d'oxyde de zinc". *Rev. De Phy. App.*, 13, 67-74 (1978)

[82]: K. Jinho, "Sintering of Zinc Oxide Doped with Antimony and Bismuth Oxide", *Jour. of the Am. Ceram. Soc.*, 72 [8], 1390-1395 (1989)

[83]: Debashis Dey, "Grain Growth of ZnO during Bi₂O₃ Liquid-Phase Sintering", *Jour. of the Am. Ceram. Soc.*, 75 [9], 2529-2534 (1992)

[84]: A. Smith, "Experimental survey of dopant ions in ZnO: non-linearity and degradation", *Mat. Letters* 19, 159-164 (1994)

- [85]: K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Non-Ohmic Properties of ZnO Rare Earth Metal Oxide Co₃O₄ Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., 16 [8], 1361-68 (1977)
- [86]: E. Dong Kim, C. Hee Kim and M. Hwan Oh, "Role and effect of Co₂O₃ additive on the upturn characteristics of ZnO varistors", J. Appl. Phys., 58, No. 8, p.3231-3235, (1985)
- [87]: M. Houabes, C. Talhi, BUI AI, "Effet de l'oxyde d'antimoine sur les varistances ZnO utilisées dans les parafoudres H.T.", 2^{ième} Conf. Nat. sur la H.T. CNHT Tizi-Ouzou (1997).
- [88]: Chi-Yen Shen, "The Effect of Antimony Oxide on the Electrical Properties and Stability of ZnO Varistors", Jpn. J. Appl. Phys., 32, 1147-1153, (1993)
- [89]: T. Takemura, "Effects of Antimony Oxide on the Characteristics of ZnO Varistors", Jour. of the Am. Ceram. Soc., 70 [4], p. 237-241 (1987)
- [90]: K. Jinho, "Sintering Sb₂O₃-doped ZnO", Jour. of Mater. Sci., 24, 213-19 (1989)
- [91]: S-N Bai and T-Y Tseng, "Influence of Cooling Rate on Electrical Properties of Zinc Oxide-Based Varistors", Jpn. J. Appl. Phys., 31, No. 1, p. 81-86, (1992)
- [92]: M. S. Castro, "Cooling rate effects in ZnO varistors", Jour. of Mater. Sci., 3, 218-221 (1992).