

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار عنابة

Faculté des sciences de l'Ingéniorat

Année 2025-2026

Département de Métallurgie

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT (LMD)**

*Élaboration et caractérisation des céramiques à base
de ZnO destinées à la fabrication des Varistances*

Option

Métallurgie et Génie des Matériaux

Par

MEZRAG Samiha

DIRECTEUR DE THESE :

BOUDEBANE Said

Professeur Université Badji Mokhtar-Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :

MECHACHTI Said

Professeur Université Badji Mokhtar-Annaba

EXAMINATEURS :

MEBAREK Abdelmalek

Professeur Université Badji Mokhtar-Annaba

YANDJAH Louardi

Professeur Université Mohammed Chérif
Messaadia Souk- Ahras

BOUKERCHE Said

MCA Université Mohammed Chérif
Messaadia Souk- Ahras

Résumé

Cette étude examine l'influence du dopage au ZrO_2 (0,0–1,0 % en moles) sur la formation des phases, la microstructure, la cinétique de frittage et les propriétés électriques de varistances à base de céramique de ZnO. Les varistances ont été synthétisées par une voie de réaction solide conventionnelle et frittées à 1200 °C pendant 2 h pour assurer une densification et une stabilité de phase optimales. La diffraction des rayons X (XRD) et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été utilisées pour la caractérisation microstructurale, révélant la distribution des phases secondaires et la morphologie des grains. Le rôle du ZrO_2 dans l'amélioration du comportement au frittage a été démontré par une analyse cinétique thermique, les paramètres d'Arrhenius étant calculés pour évaluer l'énergie d'activation et les mécanismes de diffusion. Les propriétés électriques, y compris les caractéristiques courant-tension (I-V), ont été mesurées à l'aide d'un analyseur de paramètres DC, et le comportement de claquage a été systématiquement analysé.

Les résultats indiquent que le dopage au ZrO_2 supprime la croissance des grains de ZnO par épinglage des joints de grains, ce qui affine la microstructure et améliore la stabilité mécanique. De plus, le ZrO_2 favorise la formation d'une phase spinelle $(\text{Zn}_4\text{Ni}_3\text{Sb}_2\text{O}_{12})_{0,333}$, qui joue un rôle crucial dans la modification des propriétés électriques. Par ailleurs, le ZrO_2 améliore la cinétique de frittage, comme en témoigne une énergie d'activation réduite dans les varistances dopées par rapport aux varistances non dopées, suggérant une densification plus rapide à des températures plus basses. Les performances électriques optimales ont été obtenues avec 0,25 % en moles de ZrO_2 , produisant un exposant non linéaire élevé ($\alpha = 41$) et une tension de varistance améliorée (~320 V/mm) avec un courant de fuite réduit, la rendant adaptée aux applications de protection contre les surtensions hautes performances. Cependant, un dopage excessif en ZrO_2 (1,0 % en moles) a conduit à une agglomération de phases secondaires, entraînant une tension de varistance plus faible (210 V/mm) et une non-linéarité réduite ($\alpha < 25$), soulignant l'importance d'un contrôle compositionnel précis.

Ces résultats suggèrent que la composition de varistance et la méthode de traitement proposées sont très adaptées aux systèmes de transmission d'énergie basse tension, offrant une non-linéarité, une stabilité et des capacités d'absorption d'énergie améliorées. Une optimisation supplémentaire de la teneur en ZrO_2 et des conditions de frittage pourrait conduire à des performances encore meilleures pour les applications industrielles.

Mots-clés : varistances, ZrO_2 , cinétique de frittage, microstructure, propriétés électriques, exposant non linéaire

Abstract

This study investigates the influence of ZrO₂ doping (0.0–1.0 mol %) on the phase formation, microstructure, sintering kinetics, and electrical properties of ZnO-based ceramic varistors. The varistors were synthesized via a conventional solid-state reaction route and sintered at 1200°C for 2 h to ensure optimal densification and phase stability. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were employed for microstructural characterization, revealing the distribution of secondary phases and grain morphology. The role of ZrO₂ in enhancing sintering behavior was demonstrated through thermal analysis kinetics, with Arrhenius parameters calculated to evaluate the activation energy and diffusion mechanisms. Electrical properties, including current-voltage (I–V) characteristics, were measured using a DC parameter analyzer, and the breakdown behavior was systematically analyzed.

The results indicate that ZrO₂ doping suppresses ZnO grain growth by pinning grain boundaries, which refines the microstructure and enhances mechanical stability. Furthermore, ZrO₂ promotes the formation of a spinel phase (Zn₄Ni₃Sb₂O₁₂)_{0.333}, which plays a crucial role in modifying the electrical properties. Additionally, ZrO₂ improves sintering kinetics, as evidenced by a reduced activation energy in doped varistors compared to undoped ones, suggesting faster densification at lower temperatures. Optimal electrical performance was achieved at 0.25 mol % ZrO₂, yielding a high nonlinear exponent ($\alpha = 41$) and an enhanced varistor voltage (~320 V/mm) with reduced leakage current, making it suitable for high-performance surge protection applications. However, excessive ZrO₂ doping (1.0 mol %) led to secondary phase agglomeration, resulting in a lower varistor voltage (210 V/mm) and reduced nonlinearity ($\alpha < 25$), highlighting the importance of precise compositional control.

These findings suggest that the proposed varistor composition and processing method are highly suitable for low-voltage power transmission systems, offering improved nonlinearity, stability, and energy absorption capabilities. Further optimization of ZrO₂ content and sintering conditions could lead to even better performance for industrial applications.

Keywords: varistors, ZrO₂, sintering kinetics, microstructure, electrical properties, nonlinear exponent

ملخص

تبحث هذه الدراسة في أثر الإشابة بأكسيد الزركونيوم ZrO_2 (بنسبة مولية تتراوح بين 0.0 و 1.0%) في تشكّل الأطوار والبنية المجهرية وحركية التليد والخصائص الكهربائية للفارستورات (المقاومات المتغيرة بالجهد) المصنوعة من سيراميك أكسيد الزنك ZnO . خُصِّرت الفارستورات باتّباع مسار تفاعل الحالة الصلبة التقليدي، ولُتِدَت عند درجة حرارة 1200 °م لمدة ساعتين لضمان الحصول على تكثيف واستقرارٍ طوريٍّ أمثلين. واستُخدمت تقنيّتا حيود الأشعة السينية (XRD) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) في توصيف البنية المجهرية، فكشفنا عن توزُّع الأطوار الثانوية ومورفولوجيا الحبيبات. وقد بُرهن على دور ZrO_2 في تحسين سلوك التليد عبر تحليلٍ حركيٍّ حراريٍّ، إذ حُسبت متغيرات أرنيوس (Arrhenius) لتقييم طاقة التنشيط وآليات الانتشار. وقيست الخصائص الكهربائية، بما فيها خصائص التيار-الجهد (I-V)، باستخدام محلّ بارامترات التيار المستمر (DC)، وحُلِّل سلوك الانهيار الكهربائي تحليلًا منهجيًا.

تشير النتائج إلى أنّ الإشابة بـ ZrO_2 تكبح نمو حبيبات ZnO من خلال تثبيت حدود الحبيبات (grain-boundary pinning)، مما يُنمِّع البنية المجهرية ويُحسِّن الاستقرار الميكانيكي. وعلاوةً على ذلك، يُعزِّز ZrO_2 تشكّل طور الإسبنيل (spinel) بالصيغة $(Zn_4Ni_3Sb_2O_{12})_{0.333}$ ، الذي يؤدّي دوراً حاسماً في تعديل الخصائص الكهربائية. ومن ناحيةٍ أخرى، يُحسِّن ZrO_2 حركية التليد، كما يتّضح من انخفاض طاقة التنشيط في الفارستورات المُشابة مقارنةً بغير المُشابة، مما يدلّ على حدوث تكثيفٍ أسرع عند درجات حرارةٍ أدنى. وقد تحقّق أفضل أداءٍ كهربائيٍّ عند نسبةٍ موليةٍ قدرها 0.25% من ZrO_2 ، إذ نتج عنه معامل لاختيةٍ مرتفع ($\alpha = 41$) وجهد فارستورٍ محسّن (نحو 320 فولت/مم) مع انخفاضٍ في تيار التسرّب، وهو ما يجعلها ملائمةً لتطبيقات الحماية من فرط الجهد عالية الأداء. غير أنّ الإفراط في الإشابة بـ 1.0% ZrO_2 (مولي) أدّى إلى تكثّل الأطوار الثانوية، فنتج عنه جهد فارستورٍ أدنى (210 فولت/مم) ولاختيةٍ منخفضة ($\alpha < 25$)، مما يُبرز أهمية التحكم الدقيق في التركيب.

تشير هذه النتائج إلى أنّ تركيبة الفارستور وطريقة المعالجة المقترحتين ملائمتان إلى حدٍ بعيدٍ لأنظمة نقل الطاقة منخفضة الجهد، إذ توفّران لاختيةً واستقراراً وقدراتٍ مُحسَّنةً على امتصاص الطاقة. ومن شأن إجراء مزيدٍ من التحسين لمحتوى ZrO_2 وظروف التليد أن يُفضي إلى أداءٍ أفضلٍ في التطبيقات الصناعية.

الكلمات المفتاحية: الفارستورات، أكسيد الزركونيوم ZrO_2 ، حركية التليد، البنية المجهرية، الخصائص الكهربائية، معامل اللاختية.

Remerciement

Je tiens, en premier lieu, à exprimer ma profonde gratitude et mon sincère respect à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail et de me faire l'honneur de présider cette soutenance.

À Monsieur **Boudebane Saïd**, Professeur au Département de Métallurgie de l'Université de Badji Mokhtar Annaba,

Mon directeur de thèse, je vous adresse mes remerciements les plus sincères et les plus respectueux. Je vous suis infiniment reconnaissante pour la confiance que vous m'avez accordée, pour la qualité de votre encadrement, votre disponibilité, vos précieux conseils et votre guidance tout au long de ce parcours. Votre rigueur scientifique et votre soutien constant ont été des piliers essentiels pour la réalisation de ce travail.

À Monsieur **Mechachti said**, Professeur au Département de Métallurgie de l'Université de Annaba,

Monsieur le Président du jury, je vous remercie vivement d'avoir accepté de présider cette séance. Votre présence aujourd'hui est pour moi un grand honneur et je vous suis extrêmement reconnaissante du temps et de l'attention que vous consacrez à l'évaluation de mes recherches.

À Monsieur **Mebarek Abdelmalek**, Professeur au Département de Métallurgie de l'Université de Annaba,

Je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner mon travail. Votre expertise dans le domaine revêt une importance particulière pour moi, et je suis sincèrement honorée que vous ayez consacré de votre temps à l'évaluation de cette thèse. Je serai très attentive à vos commentaires et à vos précieuses recommandations.

À Monsieur **Louardi YANDJAH**, Professeur au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université de Souk Ahras,

Je tiens à vous remercier très chaleureusement pour votre présence dans ce jury. Que vous acceptiez d'évaluer mon travail représente un honneur dont je mesure toute la valeur. Je suis impatiente de recueillir votre avis et vos suggestions, qui ne manqueront pas d'enrichir ma réflexion et mon parcours futur.

À Monsieur **Said BOUKERCHE**, Maître de Conférences Classe A au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université de Souk Ahras,

Je vous adresse mes remerciements les plus respectueux pour avoir accepté de juger ce manuscrit. Votre participation à ce jury est pour moi un grand honneur. L'intérêt que vous portez à mes recherches est une source de motivation considérable, et j'attends avec un vif intérêt vos observations et conseils éclairés.

Je souhaite adresser mes sincères remerciements à Madame le Docteur **Samia Lemboub** pour ses conseils judicieux, son écoute attentive et son soutien constant tout au long de cette étude. Sa bienveillance, associée à sa rigueur scientifique, a été d'un apport considérable à la réussite de mes travaux.

J'exprime également ma profonde gratitude au Professeur **Bernabé Marí Soucase** ainsi qu'à toute l'équipe du Grupo d'Optoelectrónica i Semiconductors de l'Institut de Diseño y Fabricación Universitat Politècnica de València (Espagne), pour leur accueil chaleureux au sein de leur laboratoire. Leur aide précieuse lors des caractérisations microstructurales par MEB a contribué de manière significative à l'avancement de mes recherches.

Je tiens en outre à remercier le Professeur **Thierry Lebey** et l'ensemble de l'équipe du LAPLACE — Toulouse (France) — pour m'avoir accueillie durant mon stage. Je suis particulièrement reconnaissante à **MM. Sorin Dinculescu** et **Pr. Vincent Bley** pour leur encadrement scientifique et pour m'avoir permis d'accéder aux installations du laboratoire. Mes remerciements s'adressent également aux techniciens du LAPLACE, dont la participation aux mesures électriques a été essentielle à l'étude des propriétés électriques des céramiques élaborées.

Mes pensées les plus affectueuses vont à ma famille, à qui je dédie ce travail. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers mes parents, pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices et leur soutien indéfectible tout au long de mes études. Votre présence permanente à mes côtés a été mon plus grand réconfort. Je remercie également chaleureusement mes frères et mes sœurs pour leurs encouragements, leur complicité et leur soutien moral.

Je n'oublie pas non plus mes collègues et mes amis (**Saïda HAOULI**, **Rawya HENDI**, **Tayeb BOUARROUDJ**, **Siham LAMARI**, **Foued KHAMMACI** et **Teyeb ALLAGUI**), pour l'ambiance de travail stimulante, les échanges enrichissants et les moments de partage qui ont rendu ce parcours plus agréable. Un merci particulier à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué de manière directe ou indirecte à la réalisation de ce projet.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le professeur **BECHIRI Lakhdar** (Département de Physique) et à Monsieur les professeur **ABDERREZAK Abdallah** et **CHINE Abdelghani** (Département d'Électrotechnique) pour leur aide précieuse. Leur soutien et leurs

conseils ont été déterminants pour la réussite de ce travail, et je leur en suis profondément reconnaissante.

Enfin, à toutes les personnes qui m'ont soutenue et accompagnée durant ces années d'efforts, veuillez trouver ici l'expression de ma sincère gratitude.

Dédicaces

À mes très chers parents, pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices et leur soutien indéfectible, qui ont été la lumière guidant mes pas.

À mes très chères sœurs et à mes très chers frères, pour leur complicité, leurs encouragements et la joie qu'ils apportent à ma vie.

À toute la famille Mezrag, dont les racines solides et les valeurs partagées sont le terreau de mes ambitions.

À mes très chères amies et collègues, pour les échanges enrichissants, les moments de partage et la motivation quotidienne.

À tous mes enseignants, qui, par leur passion et leur savoir, ont éveillé ma curiosité et forgé mon esprit.

Je dédie humblement ce travail, fruit de tant d'années d'efforts et de réflexion.

Table des matières

Résumé

Abstract

ملخص

Remerciement

Dédicaces

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale

CHAPITRE I

État de l'Art sur les Varistances à Base de ZnO

I.1. Généralités sur les dispositifs de protection.....	1
I.2. Propriétés et caractérisation électriques des varistances.....	4
I.2.1. Courbe caractéristique courant-tension : description structurale	4
I.2.2. Description détaillée des paramètres électriques fondamentaux	6
I.2.3. Perspectives microstructurales et enjeux d'optimisation.....	7
I.3. Composition des varistances.....	7
I.3.1. Évolution historique et changement de paradigme.....	7
I.3.2. Rôle des additifs majeurs	8
I.3.3. Rôle des dopants secondaires et mécanismes électroniques	9
I.3.4. Paramètres de procédé et fenêtres de frittage	10
I.3.5. Exemples de formulations et structure–propriété.....	10
I.4. Évolutions historiques et premières compositions.....	10
I.4.1. Cas des varistances SnO ₂ : avancées et limites.....	11
I.4.2. Systèmes varistors alternatifs et justification du choix du ZnO	11
I.4.3. Progression scientifique récente sur les varistances ZnO.....	12
I.5. Fondements physiques de la non-linéarité.....	13
I.5.1. Le modèle grain-joint de grain	13
I.5.2. Nature de la barrière de potentiel	16
I.5.3. Variabilité et distribution des tensions de seuil aux joints de grains.....	17
I.5.4. Mécanismes de conduction dans les varistances ZnO.....	18
I.6. Influence des constituants sur les propriétés des varistances.....	19
I.6.1. Oxyde de zinc	20
I.6.2. Oxyde de bismuth.....	21

I.7. Le rôle fonctionnel des dopants dans les varistances à base d'oxyde de zinc (ZnO)	25
I.7.1. Oxyde d'antimoine (Sb_2O_3).....	25
I.7.2. Oxyde de cobalt (Co_3O_4)	26
I.7.3. Oxyde de manganèse (MnO).....	26
I.7.4. Oxyde de chrome (Cr_2O_3).....	27
I.7.5. Oxyde de nickel (NiO)	27
I.7.6. Oxyde de silicium (SiO_2).....	27
I.7.7. Oxyde de zirconium (ZrO_2)	28
I.8. Méthodes d'élaboration des varistances ZnO	29
I.8.1. Métallurgie conventionnelle des poudres	29
I.9. Approches innovantes de synthèse	30
I.9.1. Synthèse hydrothermale contrôlée.....	30
I.9.2. Coprécipitation chimique multi-étapes.....	30
I.9.3. Techniques de frittage non-conventionnelles	31
I.10. Cinétiques de frittage en phase liquide et mécanismes de transport de matière	31
I.10.1. Thermodynamique des réactions de formation de phases	31
I.10.2. Cinétiques de croissance granulaire et activation thermique.....	32
I.10.3. Vaporisation de Bi_2O_3 et déstabilisation microstructurale	33
I.11. Formation des barrières double-Schottky et physique électronique des joints.....	33
I.11.1. Ségrégation chimique et états électroniques interfaciaux.....	33
I.11.2. Rôle critique de l'oxygène interfacial	34
I.12. Stratégies de contrôle microstructural avancées	34
I.12.1. Ingénierie des atmosphères de frittage	34
I.12.2. Frittage assisté par champ électrique (SPS/FAST).....	34

CHAPITRE II

Cinétique des Transformations Thermiques des Solides

II.1. Les bases de la cinétique à l'état solide.....	36
II.2. Le triplet cinétique.....	37
II.2.1. Energie d'activation	37
II.2.2. Le facteur pré-exponentiel	38
II.2.3. Les modèles des réactions.....	38
II.2.4. Flynn-Wall-Ozawa itérative (It-FWO) et Kissinger-Akahira-Sunose itérative (It-KAS)	42

CHAPITRE III

Méthodes de Préparation et Techniques de Caractérisation

III.1. Préparation des échantillons.....	44
--	----

III.2. Propriétés Physico-Chimiques Essentielles des Oxydes utilisés	44
III.3. Effets des additifs sur les caractéristiques microstructurales et les performances électriques des varistances	46
III.4. Processus d'élaboration.....	46
III.5. Préparation et Homogénéisation des Poudres	47
III.6. Broyage	50
III.7. Séchage.....	50
III.8. Tamisage	51
III.9. Ajout du liant et mise en forme	51
III.10. Frittage	52
III.11. Influence de la Vitesse de Refroidissement	53
III.12. Techniques de caractérisation	55
III.12.1. Observations microstructurales.....	55
III.12.2. Détermination de la Distribution de la Taille des Grains	59
III.12.3. Analyse des phases cristallines (DRX)	61
III.12.4. Caractérisation des propriétés électriques.....	67

CHAPITRE IV

Résultats et Discussions

IV.1. Evolution physicochimique et microstructurale :	71
IV.1.1. Analyse de la densité et du retrait linéaire :.....	71
IV.1.2. Analyse des phases :	73
IV. 2. Analyse thermique et cinétique de la transformation solide–liquide.....	80
IV. 3. Mécanismes de conduction non linéaire et effet du dopant ZrO_2	86

Conclusion générale

Références

Liste des tableaux

Tableau I 1. Comparaison entre les deux types de varistances ZnO et SiC.	8
Tableau I 2. Caractéristiques des dopants activateurs de varistances ZnO : coefficient α , température de fusion et conditions de frittage.	9
Tableau I 3. Principales caractéristiques physico-chimiques des oxydes constituant.....	12
Tableau I 4. Températures de transition des phases de Bi ₂ O ₃ données par la littérature.	24
Tableau II 1. Les expressions algébriques des fonctions $g(\alpha)$ et $f(\alpha)$, les expressions algébriques des fonctions $g(\alpha)$ et $f(\alpha)$, et leurs mécanismes correspondants.....	39
Tableau III 1. Les compositions chimiques utilisées	44
Tableau III 2. Propriétés physico-chimiques des oxydes utilisés	45
Tableau III 3. Masse atomique des dopants et masses molaires des oxydes utilisés.	47
Tableau III 4. Composition en pourcentage massique.	49
Tableau III 5. Composition convertie en gramme..	49
Tableau III 6. Exemple de calcul pour l'échantillon Z0.	64
Tableau III 7. Récapitulatif des densités théoriques des échantillons.....	64
Tableau IV 1. Analyse quantitative des phases et paramètres structuraux déduits de l'affinement de Rietveld pour l'échantillon Z1.....	74
Tableau IV 2. Paramètres d'affinement et teneur en phase ZnO des échantillons préparés...	75
Tableau IV 3. Paramètres cinétiques des différentes formulations développées selon la méthode.....	83
Tableau IV 4. Évolution des paramètres de la barrière de Schottky pour des échantillons de varistances céramiques à base de ZnO dopés avec différents teneurs en ZrO ₂	89

Liste des figures

Figure I 1. Schéma de principe de fonctionnement d'une varistance en régime normal et en surtension [5].	2
Figure I 2. Varistance fabriquée et commercialisée par Siemens & Halske AG.b. Symbole de la varistance.	2
Figure I 3. Caractéristique courant-tension d'un éclateur à gaz.	3
Figure I 4. L'allure de la résistance R d'une varistance ZnO en fonction de la tension appliquée à ses bornes	5
Figure I 5. Caractéristique J(E) typique d'une varistance.	6
Figure I 6. Diagramme schématique de la microstructure des céramiques à base de ZnO.	13
Figure I 7. Mécanisme de conduction simplifiée de la varistance.	14
Figure I 8. Modèle de barrière électrostatique au repos, où f_B est l'énergie de la barrière de potentiel, et E_V et E_C les niveaux d'énergie des bandes de conduction et de valence et E_G l'énergie de la bande interdite de l'oxyde de zinc.	15
Figure I 9. Modèle de barrière électrostatique sous tension, où $e \cdot V_{VAR}$ est l'énergie acquise par les électrons traversant le joint de grains sous l'influence de la tension V_{VAR} .	15
Figure I 10. a) la polarisation interne induite par la contrainte, simulée par la méthode des éléments finis (FEM), dans les composites N_D/ZnO ; les flèches représentent les vecteurs de polarisation des grains. b) Les structures de bande d'une barrière de potenti	17
Figure I 11. Mécanisme de conduction au niveau des joints de grains pour un champ électrique supérieur au champ de seuil.	18
Figure I 12. Modèles des défauts atomiques (a) et de la double barrière de Schottky (b) où E_F est le niveau de Fermi, f_B la barrière de potentiel et d est la zone de charge d'espace.	19
Figure I 13. Représentation de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc (O^{2-} en rouge, Zn^{2+} en jaune).	21
Figure I 14. Transitions entre les différentes phases de Bi_2O_3 .	24
Figure I 15. Diagramme de phase du système ZnO- Bi_2O_3 .	25
Figure I 16. Évolution schématique d'une poudre compactée de lors du frittage en phase liquide.	32
Figure II 1. Variation de l'énergie d'activation au cours de la réaction chimique.	38
Figure III 1. Les poudres d'oxydes métalliques utilisés.	45
Figure III 2. La pesée des oxydes	47
Figure III 3. Composition en pourcentage massique.	50
Figure III 4. Procédure de séchage.	50
Figure III 5. Procédure de tamisage.	51
Figure III 6. Procédure de compactage par une presse hydraulique uniaxiale.	52
Figure III 7. Four Nabertherm pour frittage.	52

Figure III 8. Profil de la courbe $T = f(t)$ du cycle de frittage.	54
Figure III 9. Protocole expérimental des étapes de procédé de synthèse des varistances ZnO.	55
Figure III 10. Schéma de principe du microscope électronique à balayage.	56
Figure III 11. Microscope électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy), modèle Zeiss ULTRA 55.	57
Figure III 12. Préparation avant le polissage : découpage, enrobage à chaud des échantillons.	57
Figure III 13. Procédure de polissage des échantillons.	58
Figure III 14. Préparation du dépôt conducteur avant l'observation MEB.	59
Figure III 15. Schéma représentatif de la mesure de la taille des grains sur une image de Bi ₂ O ₃ : blanc, ZnO : gris et la porosité : noir. (En jaune les segments compatibles et en rouge les segments ignorés).	60
Figure III 16. Diffractomètre des rayons X, Bruker D8 Advance.	62
Figure III 17. Préparation des échantillons pour l'argentage des surfaces.	68
Figure III 18. Métallisation des électrodes	68
Figure III 19. Procédure d'encapsulation des échantillons dans une résine époxy.	69
Figure III 20. Montage de mesure (I-V) dans la zone de faible intensité de courant.	70
Figure III 21. Dispositif de mesure électrique de fortes impulsions FUG	71
Figure III 22. Montage expérimental pour la mesure des propriétés électriques d'un échantillon de varistance ZnO, avec raccordement via fils et électrodes sur cellule porte-échantillon.	71
Figure IV 1. Densité relative et retrait linéaire moyen des échantillons de varistances dopés avec différentes quantités de ZrO ₂ .	71
Figure IV 2. Diagrammes de DRX typiques avec intensité de pic normalisée des céramiques varistances dopées avec différents teneurs en ZrO ₂ . □ ZnO, □ phase spinelle (Zn ₄ Ni ₃ Sb ₂ O ₁₂) _{0.333} , □ Willemite Zn ₂ (SiO ₄), □ ZrO ₂ , □ Bi ₂ O ₃ .	73
Figure IV 3. Affinement de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon Z1. Les diagrammes expérimentaux (points) et calculés (ligne pleine) sont présentés	74
Figure IV 4. Micrographies MEB des échantillons frittés.	76
Figure IV 5. Taille moyenne des grains des échantillons de varistances avec différents teneurs en ZrO ₂ .	77
Figure IV 6. Micrographie MEB du grain de ZnO et des joints de grains inversés.	77
Figure IV 7. Analyse EDX du grain de ZnO de l'échantillon Z1	78
Figure IV 8. Résultats de cartographie X des varistances à base de ZnO avec 0,25 mol. % de ZrO ₂ .	79
Figure IV 9. DSC des échantillons Z0, Z1, Z2, Z3 et Z4 à une vitesse de chauffage ($\beta = 5^\circ\text{C/min}$).	80
Figure IV 10. Thermogrammes DSC des échantillons Z0, Z1, Z2, Z3 et Z4 à différentes vitesses de chauffage ($\beta = 5, 10, 15$ et 20°C/min) dans le domaine de température de frittage.	82

Figure IV 11. Les paramètres cinétiques des échantillons Z0, Z1, Z2, Z3 et Z4 et leurs barres d'erreur associées en fonction du taux de conversion (α), déterminés en utilisant la méthode it-KAS. 84

Figure IV 12. Paramètres cinétiques des échantillons Z0, Z1, Z2, Z3 et Z4 et leurs barres d'erreur associées en fonction du taux de conversion (α), déterminés par la méthode it-FWO 85

Figure IV 13. Caractéristiques E-J des échantillons de varistances céramiques à base de ZnO dopés avec différentes quantités de ZrO_2 . 86

Figure IV 14. Paramètres des varistances calculés à partir des courbes caractéristiques E-J 88

Introduction Générale

Introduction générale

La fiabilité et la durabilité des systèmes électriques et électroniques constituent un enjeu technologique majeur, conditionné par une protection efficace contre les surtensions transitoires. Ces phénomènes, d'origines diverses (décharges atmosphériques, manœuvres sur le réseau, commutations de charges inductives), peuvent induire des défaillances catastrophiques. Les varistances, ou résistances à tension variable (VDR), représentent une solution de premier plan pour cette problématique. Intégrées en parallèle du circuit à protéger, ces composants céramiques présentent une caractéristique courant-tension (I-V) fortement non linéaire qui leur permet de dériver les courants de défaut sans perturber le fonctionnement nominal du système.

Le principe de fonctionnement des varistances repose sur une transition réversible entre un état de haute impédance sous la tension de service et un état de faible impédance au-delà d'une tension critique, désignée "tension de seuil" (V_b). En régime nominal, leur résistance quasi-infinie les rend électriquement transparentes. Lors d'une surtension, leur impédance chute de plusieurs ordres de grandeur, créant un chemin de faible résistance qui écrête la surtension à un niveau non préjudiciable pour les composants sensibles. Cette propriété est exploitée sur une très large gamme de tensions, depuis la microélectronique jusqu'aux réseaux de distribution haute tension.

L'ingénierie des matériaux pour varistances vise principalement à moduler la tension de seuil pour l'adapter aux spécificités de chaque application. Cette tension est fonction de la géométrie du composant et d'une propriété intrinsèque du matériau : le champ de seuil (E_b). Ce dernier, exprimé en V/mm, est directement lié à la microstructure de la céramique, et plus spécifiquement à la densité de joints de grains électriquement actifs. Par conséquent, la relation $V_b = E_b/L$ ou L est l'épaisseur du composant, gouverne la conception du dispositif.

Au cœur de ces performances, la structure microcristalline polyphasique des céramiques ZnO, et notamment la nature électroactive des joints de grains, assure la formation de barrières potentielles qui donnent lieu à la caractéristique varistance : une très forte non-linéarité entre la tension appliquée et le courant électrique. La maîtrise de la microstructure, de la densité, et surtout de la composition chimique à l'échelle des joints de grains s'impose donc comme une problématique centrale pour l'amélioration continue des performances des varistances.

Traditionnellement, la performance des varistances ZnO est optimisée via l'addition d'oxydes secondaires tels que Bi_2O_3 , Sb_2O_3 ou Pr_6O_{11} , qui favorisent la formation de barrières

homogènes et stables. Cependant, ces matériaux présentent certaines limites liées à leur volatilité, potentiel de dégradation et effets environnementaux. Ces insuffisances motivent activement la recherche de dopants alternatifs, capables de pallier ces faiblesses tout en améliorant les paramètres fonctionnels. Dans ce contexte, l'oxyde de zirconium (ZrO_2) s'inscrit comme un candidat majeur à l'étude pour son rôle multifonctionnel potentiel : contrôle de la microstructure par inhibition de la croissance des grains, formation de phases secondaires stables, et possible modulation des propriétés électriques et diélectriques.

La problématique que soulève cette thèse est donc double. D'une part, il s'agit d'étudier et comprendre le rôle précis du dopant ZrO_2 dans la modification structurale et chimique des varistances ZnO , notamment comment il influe sur la formation et la stabilité des phases secondaires, la taille de grain et la compacité globale. D'autre part, il convient d'établir le lien entre ces modifications microstructurales et les performances électriques mesurées (tension de claquage, coefficient de non-linéarité, courant de fuite), afin de valoriser ou contourner les effets induits par cette substitution.

Le présent travail étudie l'impact du dopage à base de ZrO_2 sur la synthèse, la microstructure, la cinétique de frittage et les propriétés électriques des varistances à base de ZnO , en synergie avec les additifs varistance-formateurs usuels (Bi_2O_3 , Sb_2O_3) et les oxydes de transition (Co, Mn, Cr, Ni), dans une approche couplant analyses structurales, microscopie, calorimétrie différentielle et caractérisation I-V sur un large domaine de courant, afin d'optimiser la non-linéarité, la tension de seuil et le courant de fuite pour des dispositifs de protection basse tension et réseaux d'énergie.

Cette thèse, structurée en quatre chapitres, guide le lecteur des fondements théoriques à l'interprétation des résultats expérimentaux sur les varistances au ZnO .

- **Le premier chapitre** établit l'état de l'art, détaillant les principes physiques de leur comportement non linéaire, leurs paramètres clés (coefficient de non-linéarité, tension de seuil), leur microstructure et les mécanismes de dégradation.
- **Le deuxième chapitre** pose les bases théoriques de la cinétique thermique, en expliquant les méthodes itératives avancées (KAS, FWO) pour déterminer les paramètres cinétiques du frittage.
- **Le troisième chapitre** décrit la méthodologie expérimentale, incluant le protocole de synthèse des poudres et l'étude de l'impact des dopants et des cycles de frittage sur les propriétés finales.

- **Le quatrième chapitre** présente et analyse les résultats : les données microstructurales (morphologie, distribution des phases) et électriques sont corrélées pour interpréter les mécanismes physiques.

Enfin avant une conclusion synthétisant les contributions majeures et proposant des perspectives de recherche.

CHAPITRE I

État de l'Art sur les Varistances à Base de ZnO

La présente revue de littérature a pour objet une analyse approfondie des varistances. Elle s'articule autour de trois axes principaux. Premièrement, les principes physiques régissant leur fonctionnement et les caractéristiques électriques clés sont détaillés. Deuxièmement, un panorama des compositions chimiques disponibles est brossé, avec un focus particulier sur la formulation sélectionnée pour cette étude. En dernier lieu, les méthodes de fabrication sont scrutées, décrivant les étapes successives de synthèse des poudres, de mise en forme et de consolidation par frittage, tout en analysant l'influence déterminante des conditions de traitement sur les propriétés fonctionnelles du matériau.

I.1.Généralités sur les dispositifs de protection

La fiabilité et la durée de vie des circuits électriques et électroniques dépendent de manière critique de leur protection efficace contre les surtensions transitoires. En fonction de la nature de la perturbation (intensité, durée, rapidité), différents dispositifs sont employés. Ils sont classiquement répartis en deux catégories selon leur configuration dans le circuit.

- Les protections montées en parallèle.
- Les protections montées en série.

Les varistances, à l'instar des éclateurs à gaz et des diodes Zener, appartiennent à la première catégorie. Ces dispositifs de type shunt sont particulièrement adaptés à la suppression des courants transitoires rapides. La seconde catégorie regroupe, entre autres, les fusibles et les thermistances à coefficient de température positif (CTP). Leurs mécanismes d'activation étant plus lents, ils sont utilisés pour la protection contre des perturbations plus lentes et de plus longue durée. Cette étude se concentrera exclusivement sur les protections de type parallèle, destinées à la gestion des courants transitoires rapides et de faible durée [1,2].

Le principe de fonctionnement d'une varistance, illustré schématiquement dans la (**Figure I.1**), repose sur sa résistance électrique fortement non linéaire et dépendante de la tension. En régime nominal, le composant doit se comporter comme un isolant (résistance très élevée) pour ne pas perturber le circuit lors d'une surtension, sa résistance doit chuter de plusieurs ordres de grandeur pour devenir conductrice, déviant ainsi le courant de surcharge et limitant la tension aux bornes du système à protéger. La **Figure I.2** montre une varistance commerciale et son symbole représentant dans le circuit électrique. Les dispositifs de protection en parallèle doivent donc présenter cette caractéristique de résistance variable, très élevée à basse tension et chutant drastiquement au-delà d'un seuil de tension défini [3,4].

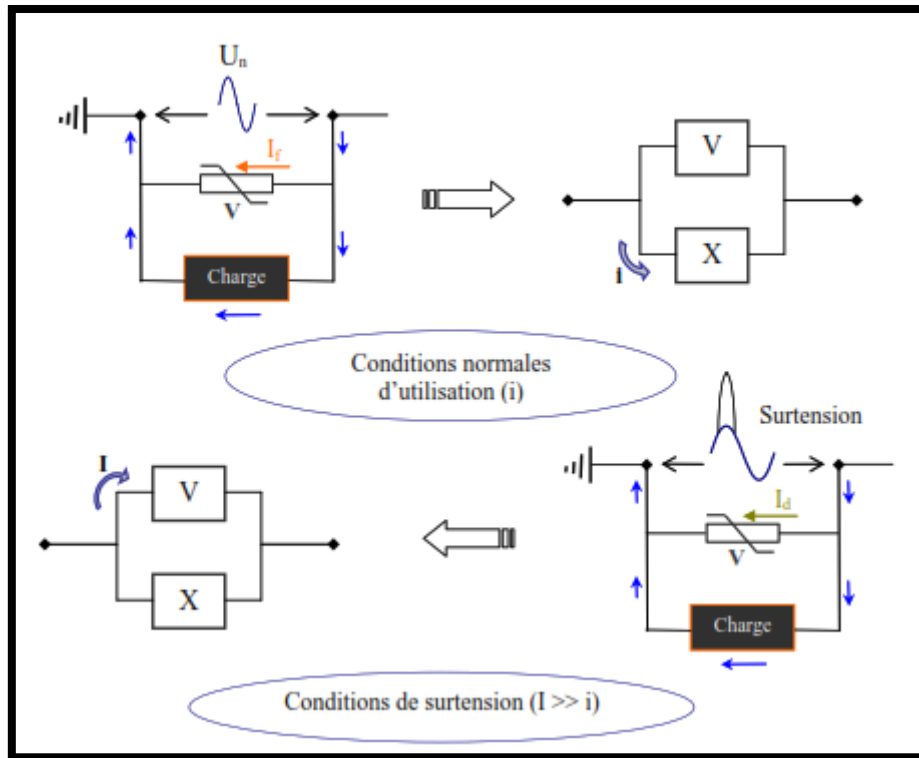


Figure I 1. Schéma de principe de fonctionnement d'une varistance en régime normal et en surtension[5].

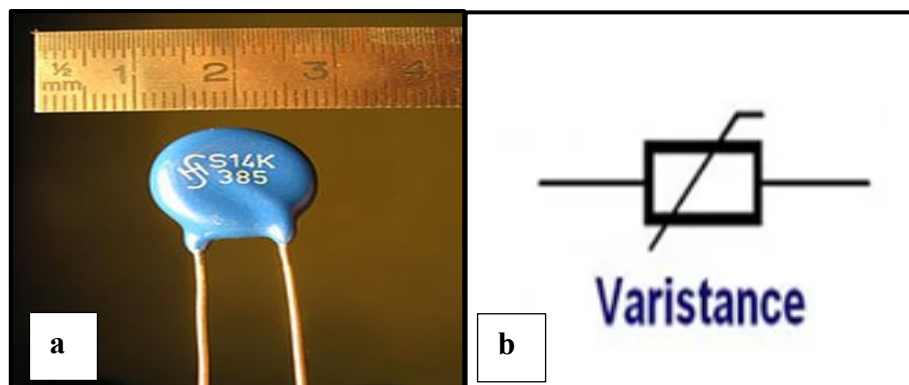


Figure I 2. Varistance fabriquée et commercialisée par Siemens & Halske AG. b. Symbole de la varistance [5].

Les trois principaux dispositifs de protection en parallèle mentionnés sont décrits succinctement ci-après. Les éclateurs à gaz sont souvent employés pour des perturbations de forte intensité, de longue durée et relativement lentes (comme la foudre), en raison de leur temps de réponse de l'ordre de la microseconde et de leur grande capacité à conduire le courant après amorçage. Ils présentent cependant l'inconvénient d'un vieillissement accéléré qui dégrade leur efficacité. De plus, leur temps de réaction élevé, qui dépend de la vitesse de montée en tension,

impose souvent de les associer à un composant à réponse plus rapide, tel qu'une diode ou une varistance[6]. Leur caractéristique courant-tension est représentée dans la **Figure I.3**.

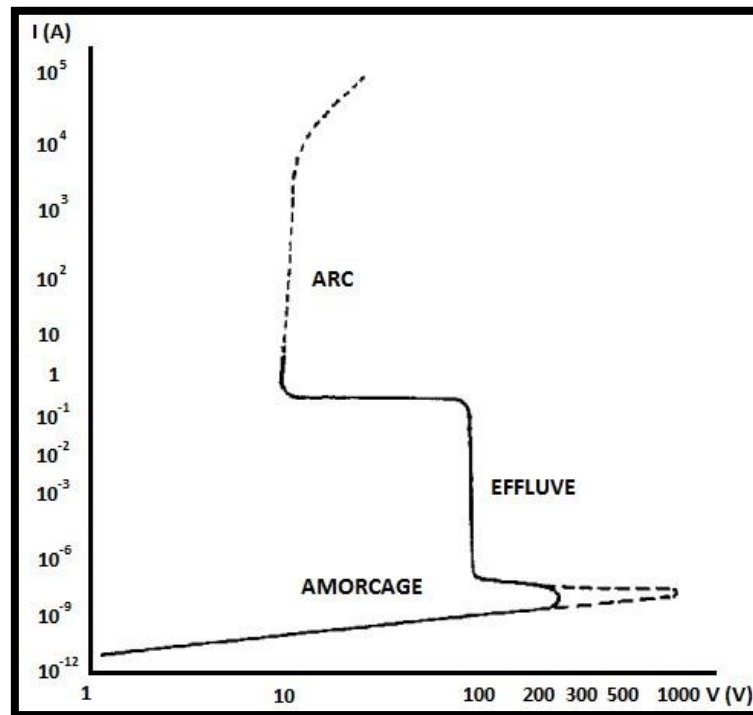


Figure I 3. Caractéristique courant-tension d'un éclateur à gaz [6].

Les diodes Zener, dispositifs à jonction p-n, se caractérisent par un temps de commutation de l'ordre de la nanoseconde et une très haute impédance à l'état bloqué. Leur utilisation est toutefois contrainte par une faible capacité d'absorption énergétique, généralement limitée à quelques joules, ce qui les rend vulnérables à la destruction par emballement thermique lors de surtensions prolongées. De plus, leur tension de claquage est intrinsèquement limitée à quelques dizaines de volts. Par conséquent, ces composants semi-conducteurs monocristallins sont principalement dédiés à la protection des circuits électroniques de basse tension.

Par contraste, les varistances présentent une dynamique de réponse tout aussi rapide, de l'ordre de quelques nanosecondes, mais se distinguent par une capacité d'absorption d'énergie considérablement plus élevée [7]. Un avantage majeur réside également dans la possibilité d'ajuster leur tension de seuil sur une très large plage, de quelques volts à plusieurs kilovolts. Ces composants sont des céramiques polycristallines à caractère semi-conducteur, dont la non-linéarité électrique provient des jonctions formées aux joints de grains. Les systèmes matériaux

les plus étudiés reposent sur le carbure de silicium (SiC), l'oxyde d'étain (SnO₂), et principalement l'oxyde de zinc (ZnO) [8,9].

I.2. Propriétés et caractérisation électriques des varistances

I.2.1. Courbe caractéristique courant-tension : description structurale

Les varistances, ou résistances variables, se distinguent par leur capacité à opérer sur une vaste plage de tensions, ce qui leur confère un rôle essentiel dans la protection contre les surtensions transitoires d'origine diverse. Les phénomènes de surtension susceptibles d'altérer l'intégrité des dispositifs électroniques incluent les impulsions de forte intensité, telles que les coups de foudre, les phénomènes de commutation sur les réseaux électriques (par exemple lors de courts-circuits), mais également des événements de moindre puissance, notamment les décharges électrostatiques et les interférences électromagnétiques générées lors des cycles de connexion et de déconnexion d'équipements. Cette polyvalence opérationnelle explique l'intégration généralisée des varistances dans une multiplicité de domaines d'application, allant des circuits de micro-électronique aux dispositifs automobiles, en passant par les équipements électroménagers et les infrastructures de transport d'énergie haute tension, où des exigences spécifiques de performance et de robustesse sont requises [10].

Sur le plan physico-électrique, la réponse typique d'une varistance à une tension appliquée se caractérise par une courbe courant-tension nettement non linéaire, illustrée par un comportement multimodal distinctif, tel qu'esquissé à la **(Figure I.4)**. On distingue conventionnellement trois régimes successifs, chacun associé à une variation particulière de la résistivité [11]. Ce comportement intrinsèquement non linéaire, associé à la microstructure des varistances à base d'oxyde de zinc et aux mécanismes de conduction aux joints de grains, constitue leur avantage majeur en matière de protection, permettant d'atténuer efficacement les surtensions et d'améliorer la fiabilité opérationnelle des systèmes électroniques. Le comportement électrique des varistances est essentiellement caractérisé par leur courbe courant-tension (I-V), qui présente un profil fortement non linéaire distinctif. Typiquement, cette courbe se décompose en trois régions principales : la zone de pare-avalanche (zone ohmique haute résistivité), la zone d'avalanche (régime de conduction non linéaire), et la zone de saturation (zone ohmique basse résistivité) [12,13].

 Zone de pare-avalanche : À faibles tensions, la varistance se comporte comme un isolant avec une résistivité spécifique dépassant $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Dans cette zone, le courant traversant la varistance est très faible (courant de fuite), le transport des porteurs étant limité par les barrières

de potentiel aux joints de grains, ce qui confère au composant une robustesse vis-à-vis de faibles perturbations électriques.

✚ Zone d'avalanche : Lorsque la tension atteint un seuil critique, les barrières intergranulaires sont successivement abaissées, provoquant une multiplication fortement non linéaire du courant au travers du matériau. Ce comportement, étudié via des modèles d'émission par effet de champ et de conduction tunneling assistée thermiquement, assure une limitation efficace de la surtension appliquée aux bornes du système protégé.

✚ Zone de saturation : À très forte tension, toutes les barrières intergranulaires sont franchies. La conduction redevient alors quasi-ohmique, principalement contrôlée par la conduction à travers les grains eux-mêmes, désormais très conducteurs. L'utilisation de cette zone doit être évitée, car elle traduit une défaillance du rôle protecteur et une augmentation potentiellement dangereuse de la tension résiduelle (**Figure I.5**).

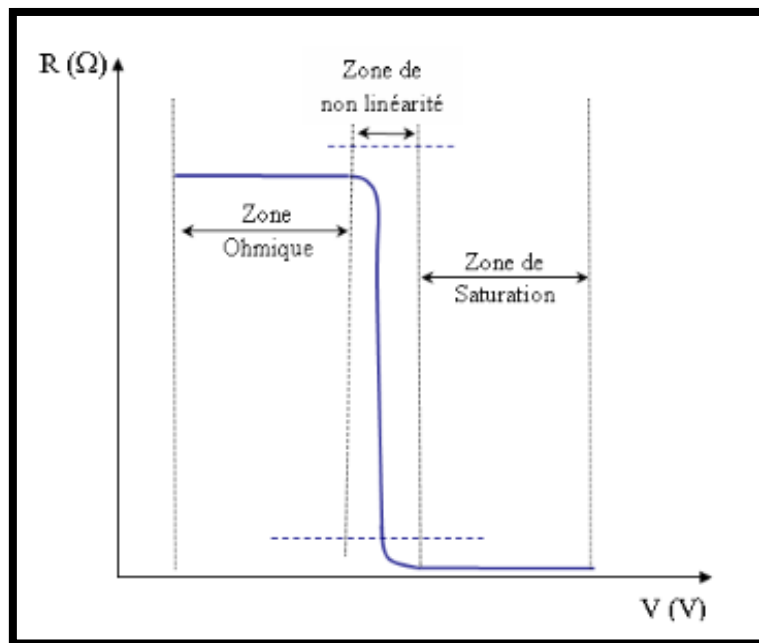


Figure I 4. L'allure de la résistance R d'une varistance ZnO en fonction de la tension appliquée à ses bornes[12].

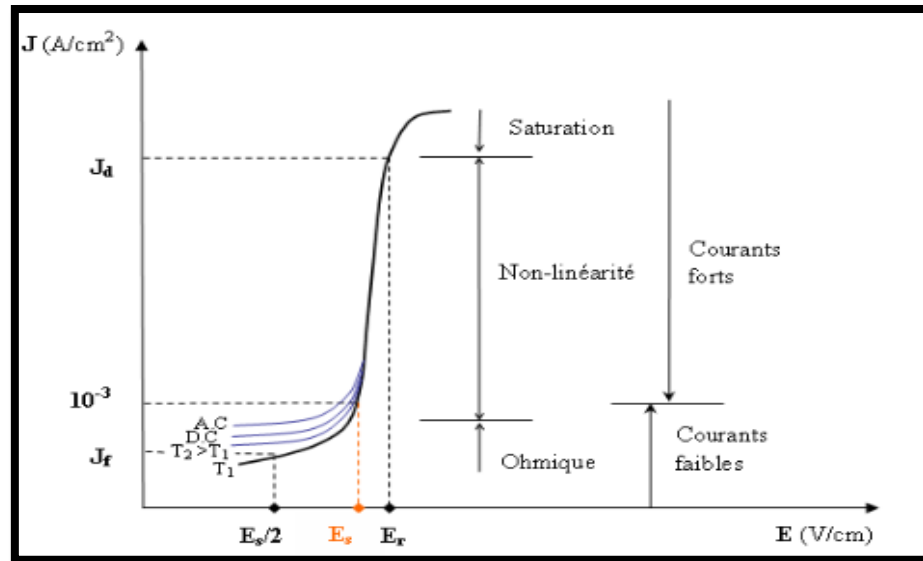


Figure I 5. Caractéristique $J(E)$ typique d'une varistance[13].

I.2.2. Description détaillée des paramètres électriques fondamentaux

Plusieurs paramètres caractéristiques permettent de décrire précisément la réponse électrique des varistances et d'optimiser leur conception :

✚ **Champ de seuil (E_s) et tension de seuil (U_s) :** Le champ de seuil marque le passage du régime isolant à la zone non-linéaire ; il dépend étroitement de la microstructure et de l'épaisseur de la céramique. Cette valeur est généralement définie pour une densité de courant de référence (par exemple 1 mA/cm² ou 5 A/cm² selon les standards industriels). En pratique, la tension de seuil doit rester supérieure à la tension nominale du circuit à protéger de manière à éviter une activation indésirable en fonctionnement normal mais suffisamment basse pour garantir une réponse rapide lors d'une surtension[14].

$$U_s = E_s \cdot e \quad (I.1)$$

✚ **Coefficient de non-linéarité (α) :** Ce paramètre traduit la sévérité de la transition entre les régimes isolant et conducteur. Mathématiquement, la loi de conduction dans la région non-linéaire s'exprime généralement sous la forme [15] :

$$J = K \cdot E^\alpha \quad (I.2)$$

Où J est la densité de courant, E le champ électrique, K une constante dépendant du matériau, et α le coefficient de non-linéarité. Plus la valeur de α est élevée, plus la varistance offre une protection efficace. Les valeurs de α supérieures à 20 sont recherchées pour les applications à

forte exigence de protection. Ce paramètre est souvent mesuré entre deux valeurs cibles de densité de courant, typiquement entre $J_1 = 1 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $J_2 = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ respectivement. Graphiquement, il correspond à la pente de la représentation [16,17]:

$$\log J = f(\log E). \quad (\text{I.3})$$

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (\text{I.4})$$

 Densité de courant de fuite (J_F) : Mesurée généralement pour un champ électrique proche des conditions nominales (par exemple 50%, 75% ou 80 % du champ de seuil E_S), la densité de courant de fuite reflète la perte énergétique en fonctionnement normal. Il s'agit d'un critère décisif pour la stabilité thermique du composant : en effet, un courant de fuite excessif conduit à un échauffement par effet Joule susceptible d'entraîner la dégradation irréversible de la microstructure céramique.

I.2.3. Perspectives microstructurales et enjeux d'optimisation

Les propriétés électriques des varistances dépendent étroitement de leur microstructure, notamment de la taille et de l'agencement des grains, des additifs, ainsi que de la nature et de l'épaisseur des couches amorphes situées aux joints de grains. Les recherches actuelles explorent l'ingénierie chimique et microstructurale afin de moduler finement la distribution du champ électrique local et d'augmenter la durabilité face à des cycles répétés de surtension[18].

I.3. Composition des varistances

Les varistances sont des céramiques semi-conductrices polycristallines obtenues par frittage, dont la forte non-linéarité électrique émerge de l'hétérogénéité de conduction entre grains conducteurs et joints de grains résistifs formant des barrières de potentiel de type double Schottky aux interfaces ZnO–phase intergranulaire dopée. La formulation repose typiquement sur une matrice majoritaire (ZnO ou, plus rarement, SnO_2) et un ensemble d'additifs majeurs et mineurs dont les rôles sont différenciés : des espèces faiblement solubles (p. ex. Bi_2O_3 , Sb_2O_3) se ségrègent aux joints et contrôlent la résistance intergranulaire, tandis que des dopants plus solubles (p. ex. Al, Co, Mn, Ni) modulent la conductivité intragranulaire et l'occupation des états donneurs /accepteurs dans la wurtzite de ZnO [19].

I.3.1. Évolution historique et changement de paradigme

Les premiers dispositifs industriels à non-linéarité ont été élaborés à base de carbure de silicium (SiC), largement exploités pour la protection contre la foudre et les manœuvres de réseau au milieu du XXe siècle, avant d'être progressivement supplantés par les céramiques à

base de ZnO offrant une non-linéarité plus marquée, une tension résiduelle plus basse et une énergie dissipable supérieure. Le tournant scientifique majeur est attribué aux travaux fondateurs de Matsuoka, qui ont mis en évidence la conduction non ohmique des céramiques ZnO dopées, ouvrant la voie à l'ingénierie des joints de grains via des phases riches en bismuth et antimoine et à la compréhension des barrières intergranulaires comme origine de la fonction varistance (**Tableau I.1**) [20,21].

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

Propriétés	ZnO	SiC
Coefficient de non-linéarité α	20 à 50, indiquant une forte non-linéarité utile pour la protection contre les surtensions.	3 à 7, non-linéarité plus faible mais suffisante pour certaines applications.
Structure cristalline	Polycristallin, avec de multiples grains influençant la conduction et les barrières de potentiel.	Polycristallin, similaire à ZnO mais avec une robustesse chimique accrue.
Utilisation d'éclateur en série	Non utilisé en série, simplifiant le circuit mais limitant la distribution du stress électrique.	Indispensable, surtout dans les configurations à haute tension pour éviter l'échec en avalanche.
Temps de réponse	≤ 50 ns, permettant une réponse très rapide aux surtensions.	0,7 à 0,9 μ s, plus lent que ZnO mais acceptable selon le contexte.
Caractéristique I(V)	Symétrique, réponse identique dans les deux sens.	Symétrique
Courant de suite	Non, évitant la continuité du courant après surtension.	Oui, ce qui peut affecter la dissipation thermique et la consommation.
Énergie d'absorption (J/cm^3)	>150 , capacité élevée d'absorption d'énergie lors d'une surtension.	≈ 40 , capacité plus faible que ZnO.
Densité de courant de fuite J_f (A/cm^2)	10^{-7} , très faible fuite de courant.	10^{-4} , fuite plus importante.
Coefficient de température ($\%/^{\circ}C$)	-0,05, stabilité thermique modérée.	-0,1, sensibilité thermique plus prononcée.

I.3.2. Rôle des additifs majeurs

Le dopant principal historiquement utilisé dans les formulations de ZnO varistances est l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3), qui favorise la formation de phases liquides réactives lors du frittage et contribue à l'établissement des barrières de potentiel intergranulaires. Dans certains cas, le Bi_2O_3 est substitué par des oxydes alternatifs tels que Pr_6O_{11} ou V_2O_5 , qui induisent des mécanismes analogues de ségrégation et de formation de barrières électroniques. Les dopants

ditions secondaires incluent un grand nombre d'oxydes transitionnels et alcalino-terreux, parmi lesquels Sb_2O_3 , CoO , MnO_2 , NiO , Al_2O_3 et BaO . Chacun de ces additifs exerce une fonction spécifique : stabilisation des barrières, ajustement des niveaux d'énergie piégés, amélioration de la densification ou encore optimisation des propriétés diélectriques. Dans les varistances à base de ZnO où Bi_2O_3 est l'additif principal, ce dernier favorise un frittage en phase liquide, la formation d'un film intergranulaire vitreux Bi-rich et, en présence d'antimoine, l'apparition d'un spinelle $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ qui épingle la croissance des grains et stabilise la réponse non-linéaire. Des formulations alternatives basées sur Pr_6O_{11} reproduisent un comportement varistor robuste en substituant la chimie intergranulaire Bi-rich par des phases praséodymes, permettant de moduler la tension de seuil, la stabilité thermique et la tenue sous impulsion répétée. Des systèmes contenant V_2O_5 ont également été étudiés, exploitant des phases vanadates aux joints pour ajuster les barrières et l'énergie dissipable, au prix d'une fenêtre de procédé plus étroite et d'une sensibilité accrue à l'oxygénation (**Tableau I.2**) [22–25].

Tableau I 2. Caractéristiques des dopants activateurs de varistances ZnO : coefficient α , température de fusion et conditions de frittage.

Dopants	α	$T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{frittage}} (^{\circ}\text{C})$
Bi_2O_3	2–8	825	~1200
BaO	14	1923	1100–1300
Pr_6O_{11}	4	2125	1200–1300
V_2O_5	13	690	800–1000

I.3.3. Rôle des dopants secondaires et mécanismes électroniques

Les oxydes de Co, Mn et Ni sont utilisés comme dopants rédox actifs pour régler la densité d'états aux interfaces et la profondeur des pièges, tandis que Al (donneur peu profond) élève la conductivité intragranulaire et déplace le compromis entre courant de fuite et non-linéarité. À l'échelle microscopique, la séparation de charge aux joints (piégeage/dépiégeage d'électrons) établit des barrières symétriques qui commandent la conduction non-linéaire ; la non-linéarité élevée provient de la réduction brusque de hauteur/largeur de barrière sous champ, en lien avec des mécanismes de type tunnel assisté thermiquement, émission par champ et multiplication d'avalanche contrôlée par les états intergranulaires. La maîtrise de l'oxygène interstitiel et des lacunes d'oxygène lors des recuits post-frittage est déterminante pour stabiliser la hauteur de barrière et limiter le courant de fuite en régime de pare-avalanche [26].

I.3.4. Paramètres de procédé et fenêtres de frittage

Les céramiques ZnO-Bi-Sb se frittent typiquement vers 1100–1200 °C sous atmosphère contrôlée, la fraction liquide Bi-rich facilitant la densification, la guérison des pores et la formation d'un réseau intergranulaire continu qui gouverne E_s et α . À l'inverse, les varistances à base de SnO₂ exigent des températures plus élevées ($\approx$ 1300–1450 °C) et des dopants spécifiques (Co, Nb, Cr) pour imposer une hétérojonction efficace entre grains rutile et interfaces dopées, ce qui complexifie la cinétique de densification et la stabilité des phases secondaires. L'optimisation conjointe du cycle thermique, de la granulométrie de poudre et de la chimie intergranulaire est nécessaire pour concilier faible J_F , haut α et dispersion minimale de la tension de seuil d'un lot à l'autre [27].

I.3.5. Exemples de formulations et structure–propriété

Les varistances constituent une classe de céramiques polycristallines semi-conductrices élaborées principalement par des procédés de frittage de poudres oxydes. Leur comportement électrique caractéristique est la conduction non linéaire, directement liée à l'hétérogénéité électronique entre l'intérieur des grains, généralement conducteurs, et leurs joints, qui agissent comme des barrières de potentiel hautement résistives. Le contrôle de ces propriétés repose sur la chimie de la formulation, qui fait largement appel à l'incorporation d'additifs spécifiques et de dopants, permettant de moduler sélectivement la conductivité des grains et la résistivité intergranulaire [11].

On distingue généralement deux catégories de dopants présentant des fonctions complémentaires :

- ✓ Les dopants insolubles dans la matrice cristalline, tels que certains oxydes de terres rares, qui se ségrègent préférentiellement aux joints de grains. Leur rôle principal est de stabiliser et d'augmenter la résistivité intergranulaire, contribuant ainsi au renforcement de la barrière de potentiel.
- ✓ Les dopants solubles, intégrés dans la structure cristalline des grains, qui modifient la densité des porteurs et facilitent ainsi la conduction intragranulaire en réduisant la résistivité volumique.

I.4.Évolutions historiques et premières compositions

Les premiers dispositifs de type varistance ont été développés dès les années 1950 à base de carbure de silicium (SiC), principalement grâce aux travaux pionniers des Bell laboratoires. Bien que ces matériaux aient représenté une étape importante dans les technologies de protection contre les surtensions, leur utilisation a rapidement été limitée en raison d'une

stabilité thermique et électrique insuffisante et d'un domaine de fonctionnement relativement restreint. Des compositions alternatives, offrant de meilleures performances en termes de stabilité, de propriétés non linéaires et d'adaptabilité aux contraintes industrielles, ont progressivement supplanté les SiC varistances au cours des décennies suivantes.

Un tournant majeur a été franchi en 1969, lorsque Matsuoka et collaborateurs ont mis en évidence le caractère non linéaire de la conductivité électrique dans des céramiques d'oxyde de zinc (ZnO) dopées avec des oxydes de terres alcalines. Depuis, les varistances à base de ZnO se sont imposées comme matériau de référence et font encore l'objet de nombreuses études approfondies, tant fondamentales qu'appliquées [28,29].

Parmi les avantages remarquables de ces matériaux, on retient :

- ❖ Une forte non-linéarité courant-tension (coefficient α élevé),
- ❖ Une tension de seuil modulable par ajustement de la microstructure et du dopage,
- ❖ Une réponse rapide aux surtensions,
- ❖ Une grande capacité de dissipation énergétique lors d'événements transitoires.

Ces caractéristiques expliquent leur rôle central dans les dispositifs de protection électronique et dans les parafoudres à haute tension.

I.4.1. Cas des varistances SnO₂ : avancées et limites

Pianaro et al. Ont effectivement démontré que des céramiques SnO₂ dopées au Co, Nb et Cr qui manifestent une non-linéarité élevée malgré l'absence de wurtzite et d'une chimie Bi-rich, soulignant que la fonction varistor peut émerger d'autres couples "grain conducteur/joint résistif" si une ségrégation intergranulaire adéquate est obtenue. Ces systèmes requièrent toutefois des températures plus hautes et un contrôle fin des états rédox du niobium (donneur) et du cobalt/chrome (modulateurs d'interface), ce qui rend l'industrialisation plus sensible aux variations de procédé par rapport aux systèmes ZnO-Bi-Sb matures [30].

I.4.2. Systèmes varistors alternatifs et justification du choix du ZnO

Bien que les varistances à base de ZnO dominent le marché, d'autres systèmes céramiques ont été explorés pour des applications spécifiques. Des recherches menées depuis les années 1980 ont porté sur des compositions à base de dioxyde de titane (TiO₂), souvent dopées avec des oxydes comme Nb₂O₅ ou Ta₂O₅, visant principalement des applications à basse tension en raison de leur tension de seuil intrinsèquement plus faible[31]. De même, des systèmes basés sur le trioxyde de tungstène (WO₃) ont été proposés pour des applications de

niche similaires. Cependant, comme le souligne la littérature, ces matériaux alternatifs, y compris le carbure de silicium (SiC) historiquement important, présentent une limitation fondamentale : leur coefficient de non-linéarité (α) dépasse rarement une valeur de 10 [32].

Cette performance modeste est attribuée à des mécanismes de conduction intergranulaire moins efficaces que ceux des systèmes ZnO. La maîtrise du processus de frittage, notamment le contrôle de l'évaporation et de la volatilisation du Bi_2O_3 , s'avère cruciale pour garantir la continuité et la composition optimale de la couche intergranulaire. L'ajout de dopants secondaires tels que SiO_2 ou MnO a montré son efficacité dans la stabilisation de la phase intergranulaire et l'augmentation de la hauteur de barrière, contribuant à l'homogénéisation du comportement non-linéaire à l'échelle de l'échantillon. Les dernières recherches sur le vieillissement sous courant impulsionnel révèlent également l'importance du maintien des états de surface et du contrôle des dégradations physiques, afin d'assurer une performance durable et reproductible (Tableau I.3) [33].

Tableau I 3. Principales caractéristiques physico-chimiques des oxydes constituant

Oxydes	Masse molaire (g)	Réseau	Densité (g/cm^3)	Tf ($^{\circ}\text{C}$)	Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)
ZnO	81.37	Hexagonal	5.65	1975	1000
Bi_2O_3	465.96	Rhombo	8.9	820	1890
Mn_2O_3	86.94	Rhombo	5.03	535	
Co_3O_4	240.8	Cubique	6.07	1935	
Cr_2O_3	151.99	Hexagonal	5.21	2435	4000
Sb_2O_3	291.5	Cubique	5.2	656	1550
TiO_2	79.89	-	4.25	1830-1850	2500-3000
SnO_2	150.69	Tétraédrique	6.95	1127	1800-1900
Pr_6O_{11}	1021.44				
Al_2O_3	102				

I.4.3. Progression scientifique récente sur les varistances ZnO

En conséquence, la présente étude se concentrera exclusivement sur les varistances à base d'oxyde de zinc. Ce choix est motivé par leurs propriétés électriques supérieures, notamment un coefficient de non-linéarité élevé, un champ de seuil aisément ajustable par la composition et la microstructure, et une température de frittage modérée (typiquement 1100–1250 $^{\circ}\text{C}$). Les avancées récentes continuent de repousser les limites de ces matériaux, avec par

exemple des systèmes ZnO–Cr₂O₃ atteignant des coefficients α supérieurs à 200 ou des procédés de frittage à basse température (*Cold Sintering Process*) permettant d'obtenir des gradients de tension ultra-élevés (≈ 1832 V/mm). Ces caractéristiques permettent de développer des composants sur mesure répondant aux exigences de protection pour des applications à haute tension, comme celles visées par le CEA [34].

I.5. Fondements physiques de la non-linéarité

I.5.1. Le modèle grain-joint de grain

Les propriétés non-linéaires exceptionnelles des varistances ZnO découlent de leur architecture microstructurale, décrite classiquement par le modèle « grain/joint de grain », où les grains hautement conducteurs sont séparés par des joints présentant une barrière de potentiel élevée (Figure I.6). Le contraste de conductivité entre le cœur cristallin du ZnO et ses joints, enrichis en dopants peu solubles et en phases amorphes (principalement Bi₂O₃, Sb₂O₃ ou Pr₆O₁₁), induit la formation de barrières de potentiel symétriques de type Schottky, responsables du comportement varistance non-ohmique. Les travaux récents en spectroscopie et en modélisation ont permis d'identifier et de quantifier la contribution des pièges électroniques intrinsèques et extrinsèques aux interfaces ; cette dynamique de capture/dépiégeage détermine la hauteur et la largeur de la barrière, et donc la sensibilité des propriétés électriques macroscopiques [35,36].

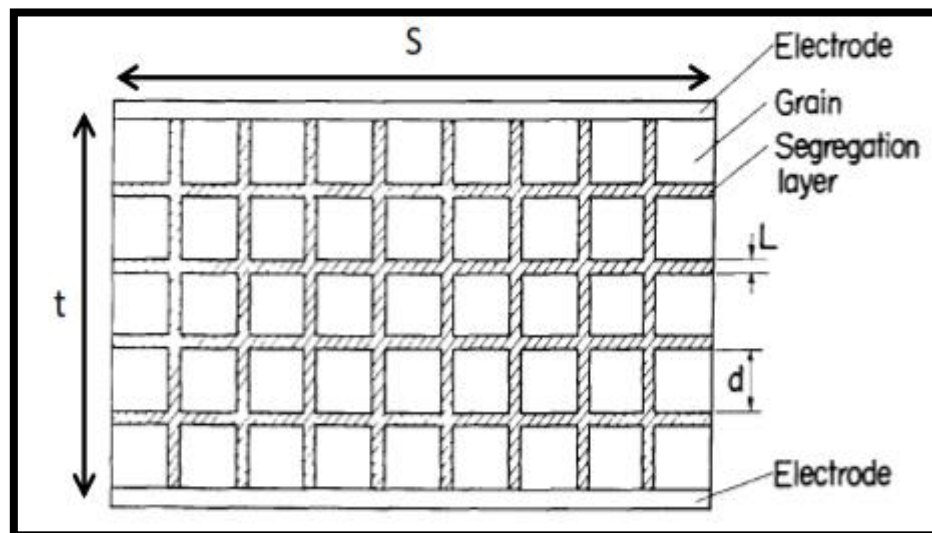


Figure I 6. Diagramme schématisé de la microstructure des céramiques à base de ZnO.

Ce contraste de conductivité est au cœur de la fonction varistance (**Figure I.7**) [36].

- Les grains de ZnO sont des semi-conducteurs de type n, dont la conductivité est assurée par des défauts natifs (lacunes d'oxygène, zinc interstitiel) et intentionnellement augmentée par des dopants donneurs (ex. : Al^{3+} en substitution de Zn^{2+}). Leur résistivité (ρ_G) est typiquement faible, de l'ordre de 1 à $10 \Omega \cdot \text{cm}$.
- Les joints de grains sont des zones de ségrégation où s'accumulent des dopants à faible solubilité dans ZnO, comme Bi^{3+} et Pr^{3+} . Ces ions forment une phase intergranulaire distincte, amorphe ou cristalline, qui piège les électrons des grains adjacents. Il en résulte une résistivité de joint de grain (ρ_{JG}) extrêmement élevée, estimée entre 10^{12} et $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$.

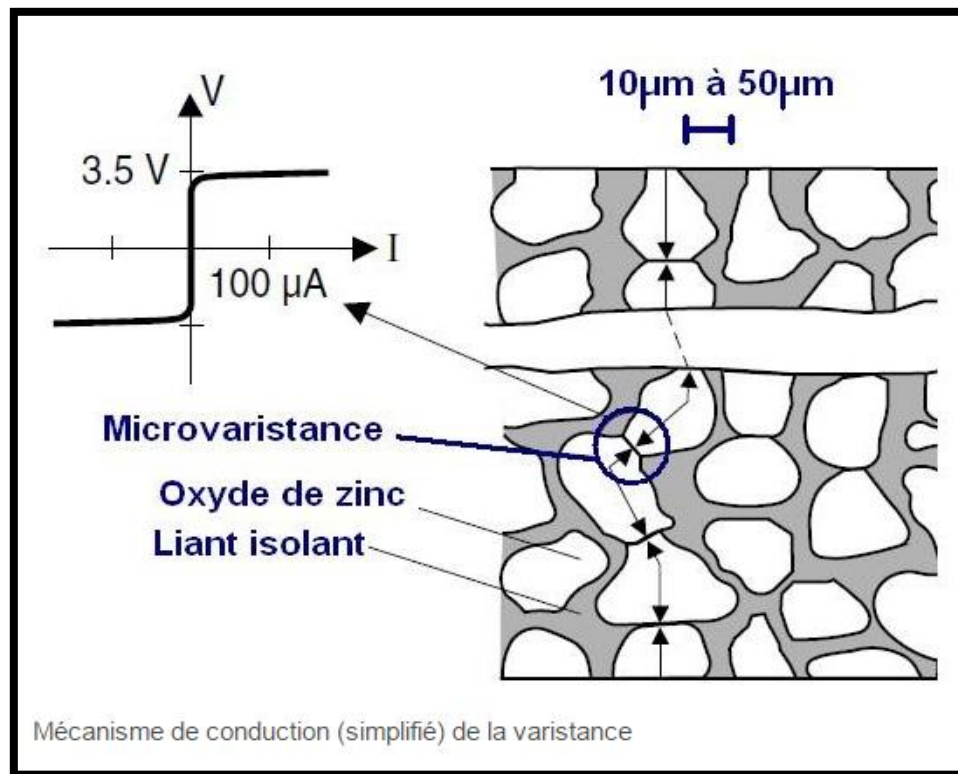


Figure I 7. Mécanisme de conduction simplifiée de la varistance[36].

Le rapport de résistivité $R \approx \rho_{JG} \frac{t \cdot L}{S \cdot d}$ si $\left\{ \begin{array}{l} \rho_{JG} \gg \rho_G \\ d \gg L \end{array} \right.$ peut ainsi atteindre plusieurs ordres de grandeur (typiquement $> 10^8$). Dans cette équation, t est l'épaisseur de l'échantillon et S sa surface, ρ_{JG} est la résistivité de la couche intergranulaire située aux joints de grains et L son épaisseur, ρ_G est la résistivité des grains et d leur taille moyenne. En conséquence, lorsqu'un champ électrique est appliqué, la chute de potentiel se concentre quasi exclusivement aux bornes des joints de grains. La forte résistivité des joints de grains est la manifestation

macroscopique de l'existence d'une barrière de potentiel de type double barrière Schottky à chaque interface grain-joint-grain. Cette barrière, dont la hauteur (Φ_B) est typiquement de quelques électronvolts (eV), s'oppose au transport des porteurs de charge à bas champ électrique (**Figure I.8**) et (**Figure I.9**). Des études récentes par spectroscopie d'admittance ont montré que l'évolution des pièges à électrons (intrinsèques comme les lacunes d'oxygène, et extrinsèques liés aux dopants) au cours du frittage est cruciale pour l'homogénéisation de ces barrières de Schottky à l'échelle de l'échantillon, ce qui est essentiel pour obtenir des propriétés varistor stables et reproductibles. De nouvelles approches explorent même la modulation de cette barrière non plus par dopage chimique, mais par des contraintes mécaniques internes induites par l'ajout de nanodiamants, exploitant l'effet piézoélectrique du ZnO [37].

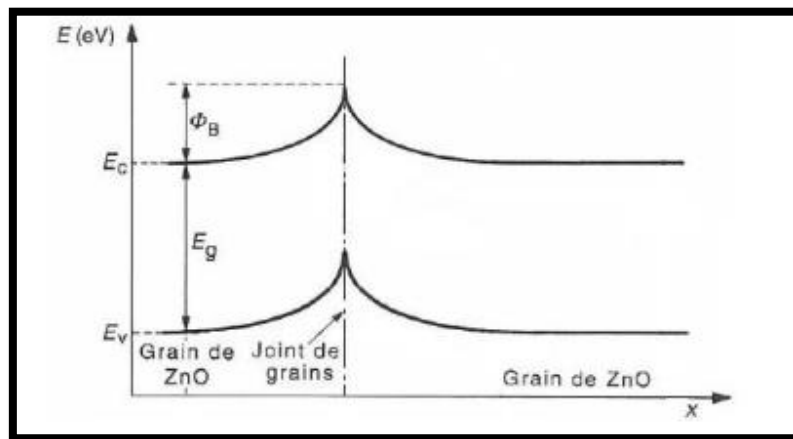


Figure I 8. Modèle de barrière électrostatique au repos, où Φ_B est l'énergie de la barrière de potentiel, et E_v et E_c les niveaux d'énergie des bandes de conduction et de valence et E_g l'énergie de la bande interdite de l'oxyde de zinc [37].

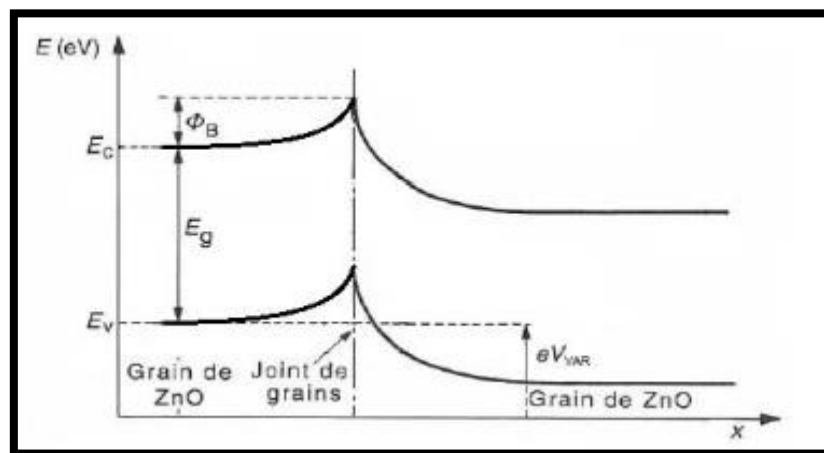


Figure I 9. Modèle de barrière électrostatique sous tension, où eV_{VAR} est l'énergie acquise par les électrons traversant le joint de grains sous l'influence de la tension V_{VAR} [37].

I.5.2. Nature de la barrière de potentiel

La formation de barrières de potentiel aux joints de grains des céramiques ZnO peut être comprise par deux approches complémentaires : l'une reposant sur la chimie et la physique des défauts atomiques de surface, l'autre sur l'équilibre électronique aux interfaces granulaires. Le premier modèle s'appuie sur l'oxydation préférentielle de la surface des grains lors du refroidissement après le frittage, générant une distribution spatiale de défauts qui contraste fortement avec celle du cœur des grains. Ainsi, les défauts résiduels dans le cœur par exemple, ions de zinc interstitiels et dopants substitutifs du zinc sont chimisorbés ou stabilisés localement, contribuant à l'effet semi-conducteur par la création d'une sous-stœchiométrie en oxygène. Les défauts de surface tendent à être annihilés par l'oxygène ambiant, tandis qu'au niveau des joints de grains s'accumulent des états chargés négativement, tels que les lacunes de zinc ($V_{Zn'}$), ce qui augmente la hauteur de barrière locale [38].

Le second modèle, quant à lui, propose que chaque interface grain-grain dans un matériau semi-conducteur de type n se comporte comme une jonction n-p-n, l'interface jouant un rôle de zone de type p au cœur de la bicouche, du fait de l'appauvrissement local en électrons. Cette jonction provoque un transfert d'électrons aux interfaces, cherchant l'égalisation des niveaux de Fermi selon un équilibre thermodynamique classique. La région d'appauvrissement qui en résulte s'étend sur une largeur d et détermine ainsi, selon la théorie des bandes et les concepts de mécanique quantique, les potentiels de barrière (ϕ_B) symétriques appelés « doubles barrières de Schottky ». Plus cette région est étroite, plus la transition entre les régimes isolant et conducteur est abrupte, menant à un coefficient de non-linéarité élevé, ce qui est confirmé par diverses études récentes sur l'ingénierie des interfaces et la modélisation ab initio (**Figure I.10**) [39].

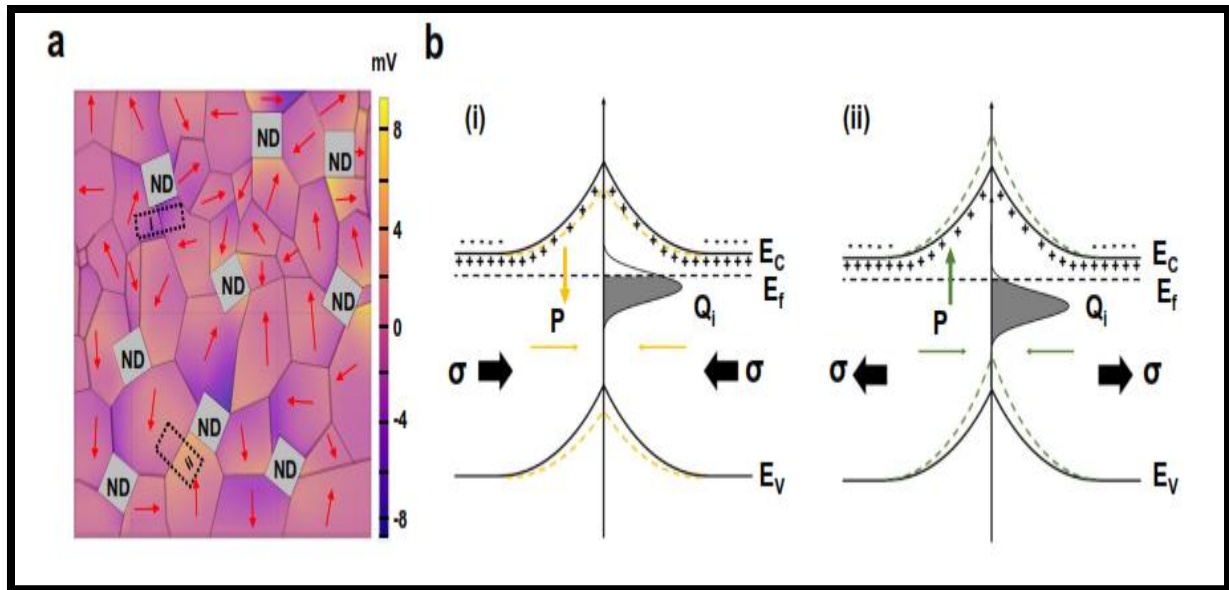


Figure I 10. a) la polarisation interne induite par la contrainte, simulée par la méthode des éléments finis (FEM), dans les composites ND/ZnO ; les flèches représentent les vecteurs de polarisation des grains. b) Les structures de bande d'une barrière de potentiel [39].

I.5.3. Variabilité et distribution des tensions de seuil aux joints de grains

Les tensions de seuil associées aux barrières de potentiel dans les varistances à base de ZnO, telles que compilées dans la littérature, s'établissent généralement dans une plage de 2 à 4 V par joint de grain. Cette fourchette reflète la capacité intrinsèque de ces interfaces à réguler le flux de courant en régime de pré-avalanche. Elle est directement liée aux mécanismes de transport électronique dominants, tels que l'émission thermoïonique sur la barrière de Schottky, où la hauteur de barrière (ϕ_B) détermine le champ électrique nécessaire pour activer la conduction non linéaire [40].

Cependant, même pour une composition chimique globale fixe, des variations locales significatives ont été observées ; des études rapportent par exemple une dispersion de 3,2 à 3,6 V. Cette dispersion est attribuée à l'hétérogénéité de la composition des joints de grains (par exemple, un enrichissement variable en Bi ou Sb) et à leur état cristallin (amorphisation partielle ou présence de phases secondaires comme le spinelle $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$). Cette non-uniformité souligne l'importance des processus thermodynamiques lors du frittage, où la ségrégation sélective des dopants et les gradients d'oxydation influencent la densité d'états de piège et, par conséquent, la stabilité de la barrière [41].

En outre, des chercheurs mettent en évidence l'existence de joints de grains dits « inactifs », caractérisés par un comportement ohmique linéaire et une barrière de potentiel négligeable. Ce phénomène est souvent dû à une absence de ségrégation dopante ou à une structure granulaire défectueuse (par exemple, joints à faible angle ou contaminés). Ces interfaces

inactives, qui peuvent représenter jusqu'à 10–20 % des joints dans des échantillons non optimisés, compromettent l'efficacité globale du dispositif en favorisant des chemins de conduction préférentiels à faible résistance, ce qui altère la dissipation d'énergie et la robustesse aux impulsions.

Par conséquent, les valeurs de barrières de potentiel rapportées dans la littérature constituent des moyennes statistiques, masquant une variabilité intrinsèque d'un joint à l'autre. Certains joints exhibent même une caractéristique courant-tension purement ohmique, soulignant la nécessité d'une ingénierie microstructurale fine pour minimiser ces hétérogénéités et optimiser les performances [42].

I.5.4. Mécanismes de conduction dans les varistances ZnO

Plusieurs processus physiques sous-tendent le comportement de conduction non linéaire observé dans les varistances à base de ZnO, avec des mécanismes dominants qui évoluent en fonction de l'intensité du champ électrique appliqué. À faible tension, des études classiques et récentes convergent vers l'importance de l'effet tunnel quantique à travers la barrière de potentiel aux joints de grains, régi par la théorie de Fowler-Nordheim, ainsi que de l'émission thermoïonique, où les porteurs surmontent la barrière par activation thermique conformément à l'équation de Richardson-Dushman. Ces phénomènes sont particulièrement prononcés dans la structure wurtzite du ZnO, où la bande interdite large ($\approx 3,37$ eV) et la mobilité élevée des électrons (jusqu'à $200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) favorisent un transport balistique limité par les interfaces granulaires, avec une énergie d'activation typique pour l'émission thermoïonique de l'ordre de 0,2-0,5 eV (**Figure I.11**) [43].

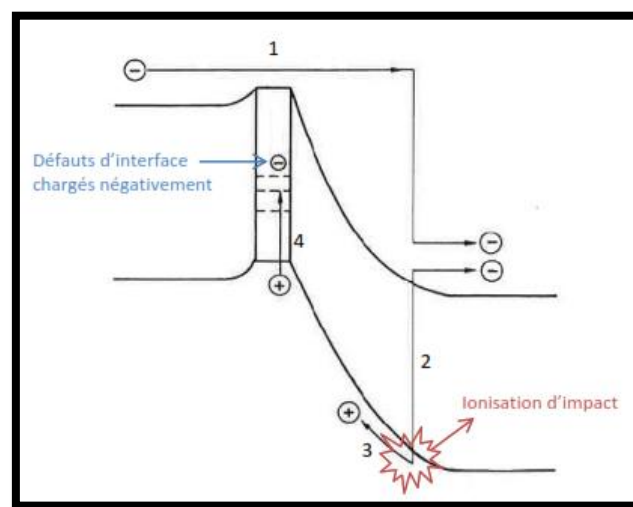


Figure I 11. Mécanisme de conduction au niveau des joints de grains pour un champ électrique supérieur au champ de seuil [43].

À mesure que le champ électrique s'intensifie, il faut souligner que les électrons traversant la barrière acquièrent une énergie cinétique accrue, déclenchant une multiplication rapide des porteurs par ionisation par impact ou par avalanche électronique, un processus courant dans les semi-conducteurs à large bande interdite. Dans ce cadre, l'ionisation par impact implique la collision d'électrons énergétiques avec des atomes du réseau, générant des paires électron-trou supplémentaires ; l'avalanche résulte d'une rétroaction positive où ces porteurs secondaires accélèrent le processus, menant à une augmentation exponentielle du courant. Par exemple, des simulations récentes sur des systèmes dopés au bismuth montrent que ce mécanisme est amplifié par la présence de pièges profonds aux joints, favorisant une dissipation d'énergie localisée sans dégradation thermique excessive [44]. Dans le cas d'un dopage avec des éléments donneurs riches en électrons, tels que Al^{3+} (substituant Zn^{2+} dans le réseau wurtzite), des niveaux donneurs superficiels se forment dans la bande interdite, typiquement à 0,1-0,3 eV en dessous de la bande de conduction. Ces états peuvent être ionisés par impact sans générer de trous mobiles dans la bande de valence, les trous restant piégés au niveau donneur, ce qui renforce la conduction électronique tout en minimisant la recombinaison (**Figure I.12**) [45].

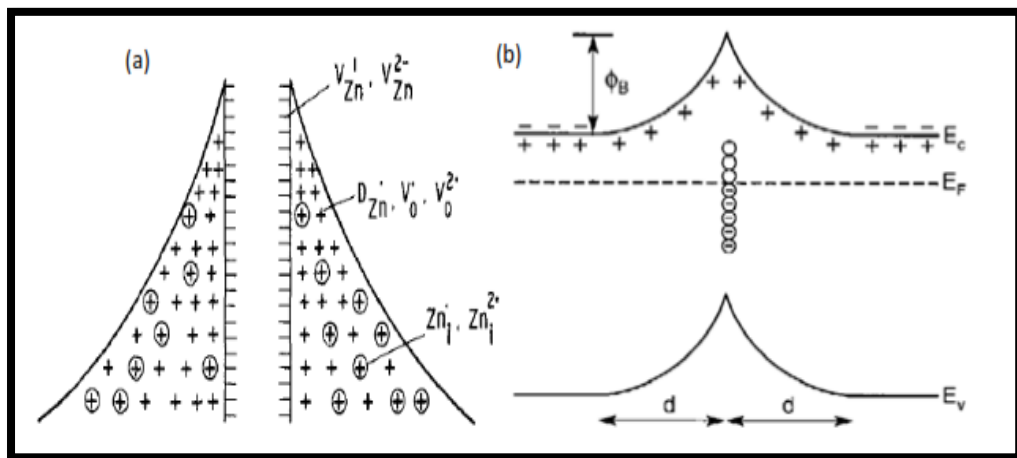


Figure I 12. Modèles des défauts atomiques (a) et de la double barrière de Schottky (b) où E_F est le niveau de Fermi, ϕ_B la barrière de potentiel et d est la zone de charge d'espace [45].

I.6. Influence des constituants sur les propriétés des varistances

La composition chimique des varistances joue un rôle prépondérant dans la définition de leurs performances électriques, physiologiques et mécaniques. Elle repose sur une formulation complexe à base d'oxyde de zinc (ZnO) auquel sont ajoutés divers oxydes additives et dopants, chaque composant contribuant à moduler la microstructure, les mécanismes de conduction et les barrières électroniques aux joints de grains. Cette section détaille les fonctions

spécifiques des principaux constituants et leur impact sur la fonctionnalité globale des varistances [46].

I.6.1. Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) constitue la phase principale des céramiques varistances et occupe une place particulière parmi les oxydes semi-conducteurs en raison de sa stabilité cristalline et de ses propriétés électroniques remarquables. Ce composé cristallise exclusivement dans la structure hexagonale de type wurtzite (groupe d'espace $P6_3mc$) jusqu'à son point de fusion élevé, situé à environ 1975 °C. Dans cette structure, chaque cation Zn^{2+} est tétra-coordonné par quatre anions O^{2-} , formant un réseau tétraédrique régulier. Le rayon ionique du Zn^{2+} en coordination tétraédrique est de 0,60 Å, ce qui favorise des interactions cation-anion fortement directionnelles responsables de l'anisotropie des propriétés du matériau.

L'empilement atomique du réseau de wurtzite suit une séquence hexagonale compacte (ABAB...), dans laquelle les anions oxygène occupent les sites du réseau hexagonal, tandis que les cations zinc remplissent la moitié des sites tétraédriques disponibles. La structure se caractérise par la présence de nombreux sites vacants (tous les sites octaédriques et la moitié des sites tétraédriques restent inoccupés), ce qui confère au ZnO une capacité notable à accueillir divers défauts ponctuels et dopants isomorphes tels que Co^{2+} , Mn^{2+} , Li^+ ou encore Al^{3+} . Ces substitutions et insertions conditionnent fortement le comportement électronique et optique du matériau [47](**Figure I. 13**).

Du point de vue électronique, le ZnO est un semi-conducteur de type n à large bande interdite, avec une valeur du gap comprise entre 3,2 et 3,4 eV (à basse température, $T \approx 2$ K). Cette conductivité intrinsèquement de type n est souvent attribuée à un excès de zinc dans le réseau, générant soit des interstitiels de zinc (Zn_i), soit des lacunes d'oxygène (V_O), agissant comme donneurs majoritaires. La présence plus rare de lacunes de zinc (V_{Zn}), de nature accepteur, a également été rapportée et contribue partiellement à la compensation de charge.

La question de l'origine exacte de la conductivité de type n du ZnO demeure néanmoins controversée. Contrairement à l'hypothèse couramment admise reliant cette propriété aux défauts structuraux intrinsèques, Van de Walle et collaborateurs ont démontré théoriquement que les niveaux associés aux défauts tels que V_O et Zn_i sont trop profonds pour expliquer la conductivité observée à température ambiante. Leur étude attribue plutôt ce comportement à la présence ubiquitaire d'impuretés hydrogénées. En effet, les atomes d'hydrogène, difficiles à éliminer lors des procédés de synthèse, se lient préférentiellement aux anions oxygène du

réseau, produisant des entités de type (O–H). Celles-ci introduisent des niveaux donneurs peu profonds, fournissant ainsi les porteurs de charge responsables de la conductivité observée.

Cette analyse est corroborée par Zhou et al en 2004, qui ont montré expérimentalement, après synthèse par coprécipitation, la présence d'hydrogène dans le ZnO pur, et une chute de la résistivité électrique de $20 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ à $3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ après implantation ionique de H_2^+ [48]. Ces résultats confirment que l'hydrogène agit comme dopant donneur efficace dans ZnO, en augmentant significativement la densité de porteurs libres [49].

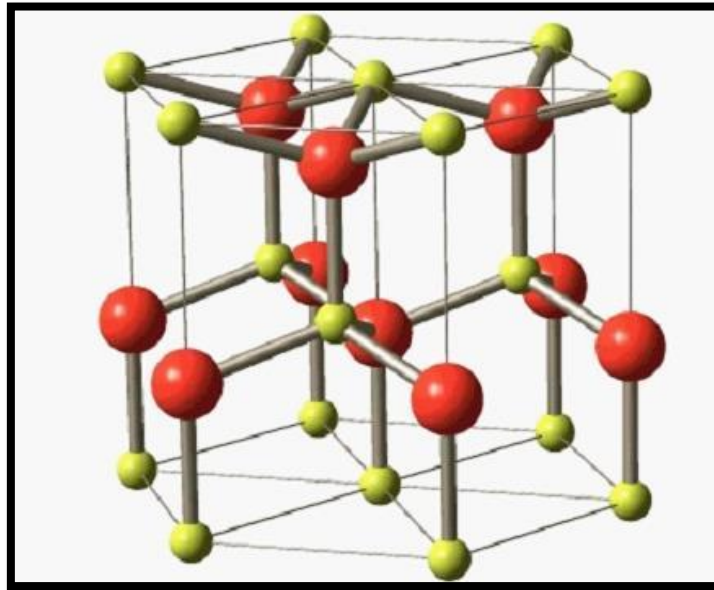


Figure I 13. Représentation de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc (O^{2-} en rouge, Zn^{2+} en jaune) [49].

La microstructure a également un rôle déterminant dans la réponse électrique du ZnO polycristallin. Des travaux dans la littérature ont montré que, même sans ajout d'oxydes dopants, le ZnO nanostructuré peut présenter un comportement non linéaire caractéristique. Ce phénomène est attribué à l'oxydation accrue aux joints de grains, favorisée par la forte réactivité de nanopoudres. L'oxygène excédentaire aux interfaces génère alors des barrières de potentiel comparables à celles observées dans les varistances commerciales dopées, confirmant l'importance des effets de surface et des états de frontière de grains [50].

I.6.2. Oxyde de bismuth

L'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) joue un rôle pivotant dans les varistances à base de ZnO, en favorisant l'enrichissement en oxygène aux joints de grains et en contribuant ainsi à l'établissement de barrières de potentiel Schottky, essentielles pour le comportement non linéaire du matériau. Ce composé polymorphe présente une riche variété de phases cristallines

stables et métastables, influençant fortement les mécanismes de frittage et les propriétés finales des céramiques.

Parmi ces phases, on distingue notamment :

- ✓ La phase α -Bi₂O₃, de symétrie monoclinique (groupe d'espace P2₁/c), stable à température ambiante jusqu'à environ 720 °C, caractérisée par une structure en couches favorisant une conductivité ionique modérée[51].
- ✓ La phase δ -Bi₂O₃, cubique à faces centrées (groupe d'espace Fm-3m), stable entre 720 °C et son point de fusion à 825 °C, reconnue pour sa conductivité ionique exceptionnellement élevée due à une forte mobilité des anions oxygène dans un réseau sous-stœchiométrique [52].
- ✓ La phase β -Bi₂O₃, tétragonale et métastable, obtenue par refroidissement contrôlé de la phase δ ou par trempe depuis l'état liquide ; des variantes sous-oxygénées ont été identifiées, altérant potentiellement les propriétés électroniques [53].
- ✓ La phase γ -Bi₂O₃, cubique à corps centré et métastable, formée par trempe rapide de la phase δ , présentant une stabilité limitée et des applications potentielles en optoélectronique (**Figure I,14**) et (**Tableau I.4**) [54].

L'introduction de Bi₂O₃ dans les formulations à base de ZnO induit des mécanismes de frittage assisté par phase liquide, qui accélèrent la densification et modifient la microstructure en favorisant la croissance granulaire contrôlée et la ségrégation aux interfaces. La composition de cette phase liquide a fait l'objet de débats intenses, mais des travaux récents convergent vers la formule ZnBi₃₈O₅₈, un composé intermédiaire non soluble ni dans le ZnO pur ni dans le Bi₂O₃. Cette phase cubique est souvent confondue avec la γ -Bi₂O₃ en raison de similarités structurales, mais une distinction peut être établie par mesure des paramètres de maille : 10,26 Å pour γ -Bi₂O₃ contre 10,20 Å pour ZnBi₃₈O₅₈. Des analyses par spectroscopie d'électrons Auger, telles que celles réalisées, confirment que le bismuth se concentre principalement aux joints de grains, sans pénétration significative à l'intérieur des grains de ZnO après un traitement thermique de 2 h à 1200 °C sous atmosphère d'air, soulignant un mécanisme de ségrégation intergranulaire. [55].

L'impact de la concentration en Bi₂O₃ sur les propriétés de frittage a été systématiquement exploré avec des teneurs variant de 0,25 à 0,56 % mol, en présence de dopants fixes (0,25 % mol de Mn et Co, plus 300 ppm de Na). Pour des concentrations inférieures à 0,3 % mol, le frittage est entravé, rendant le matériau sensible aux variations

paramétriques telles que la température, la durée de traitement, les méthodes de mélange ou les impuretés résiduelles. À l'inverse, des teneurs plus élevées améliorent la densification sur une large plage de températures (675–825 °C), sans altérer significativement la taille des grains, tout en abaissant la température d'initiation du retrait thermique. Ces observations sont corroborées par des chercheurs qui rapportent une augmentation de la densité relative (de 70 % à 95 % de la densité théorique) et une limitation de la taille granulométrique à l'échelle submicronique (~800 nm) pour des ajouts de Bi₂O₃ entre 0,16 et 0,56 % mol. Une concentration de 0,56% mol optimise la robustesse du procédé, en minimisant la sensibilité aux aléas de fabrication, et sera donc retenue pour les investigations ultérieures [56].

Dans une analyse in situ par diffraction des rayons X (DRX) d'un échantillon à 0,56% mol de Bi₂O₃, Garino et Rodriguez en 2007, ont observé une évolution phasique au cours du chauffage jusqu'à 825 °C [57]. Initialement, la poudre contient de la bismuthite (Bi₂O₂CO₃, tétragonale) et du ZnO. À 400 °C, la bismuthite se décompose en β-Bi₂O₃, qui réagit ensuite avec le ZnO vers 700 °C pour former ZnBi₃₈O₅₈, persistant même après refroidissement. À environ 800 °C, l'intensité du signal de cette phase diminue, potentiellement due à sa fusion ou à une amorphisation, comme suggéré par Luo et al en 2022, qui ont identifié des phases amorphes aux joints de grains dans des systèmes similaires. Notamment, la densification commence autour de 700 °C, coïncidant avec l'apparition de ZnBi₃₈O₅₈, indiquant que la formation de cette phase intermédiaire est une condition clé pour activer les mécanismes de frittage en phase liquide (**Figure I.15**) [58,59].

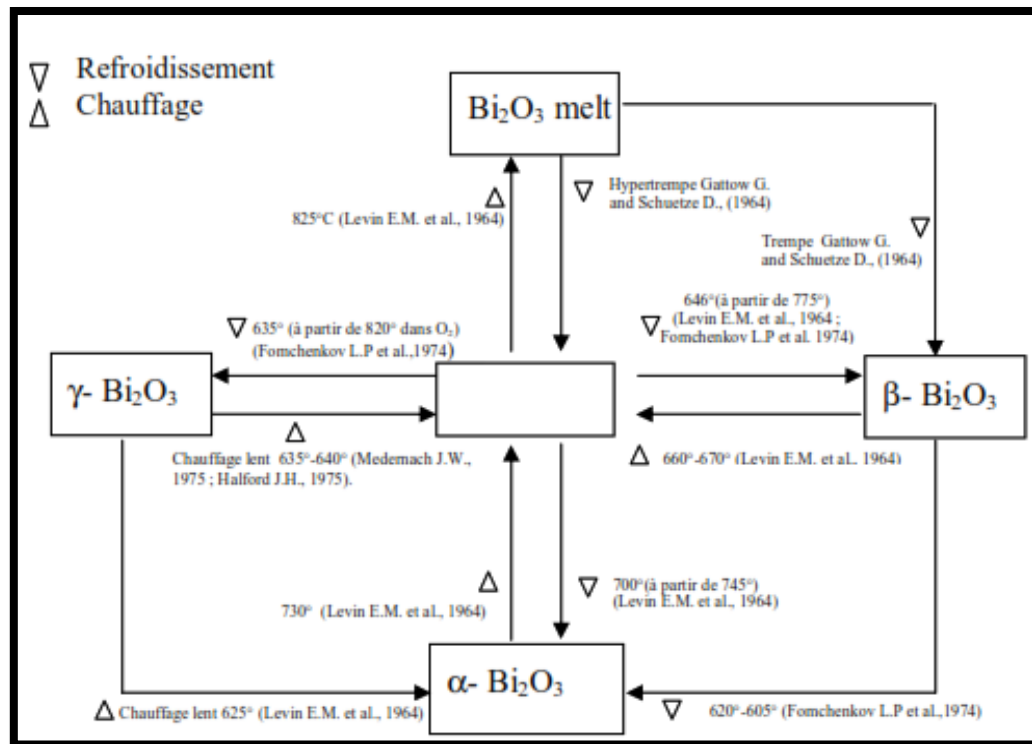


Figure I 14. Transitions entre les différentes phases de Bi₂O₃ [59].

Tableau I 4. Températures de transition des phases de Bi₂O₃ données par la littérature.

Transition	α→δ	α→L	δ→β	β→δ	β→α	δ→γ	γ→δ	γ→α
Levin et Mc Daniel	-	825	-	-	-	-	-	-
Gattow et Schroder	717	824	-	-	-	-	-	-
Gattow et Schutze	710-740	842	660-640	-	367	-	-	-
Levin et Mc Daniel	730	825	-	-	-	-	-	-
Rao et al	727	-	630	270	-	-	-	-
Harwig et al (ATD)	729	824	650	662	379-261	639	663	639-543
Harwig et al (ATG)	730	-	649	667	303	643	652	604-562

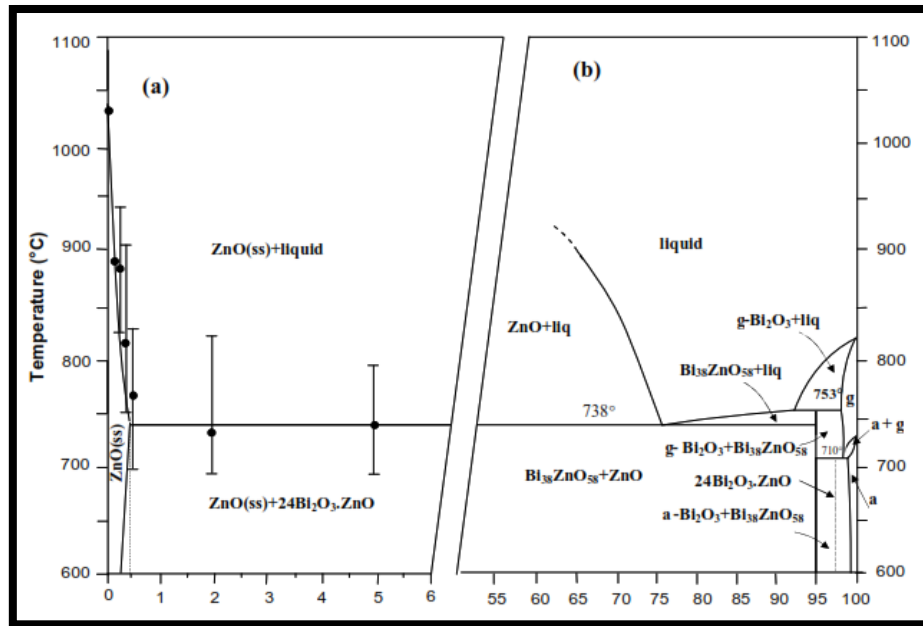


Figure I 15. Diagramme de phase du système ZnO- Bi_2O_3 [59].

I.7. Le rôle fonctionnel des dopants dans les varistances à base d'oxyde de zinc (ZnO)

I.7.1. Oxyde d'antimoine (Sb_2O_3)

L'Oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) joue un rôle central en tant que formateur de phase spinelle, réagissant avec ZnO lors du frittage pour générer $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, une phase pyramidale qui se localise préférentiellement aux joints de grains et aux triples jonctions. Chimiquement, Sb^{5+} (rayon ionique 0,60 Å) substitue partiellement Zn^{2+} , créant des défauts donneurs qui augmentent la conductivité granulaire ($\sigma_g \sim 10^{-2}$ S/cm) tout en enrichissant les interfaces en Bi via une réaction liquide : $7\text{ZnO} + \text{Sb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. Électroniquement, ce spinelle stabilise la couche interfaciale en favorisant l'adsorption d' O^{2-} , augmentant ainsi la densité de charge interfaciale Q_i ($\sim 10^{12}$ - 10^{13} cm $^{-2}$) et la hauteur de barrière ϕ_B (jusqu'à 1,2 eV). Au niveau structural, Sb_2O_3 inhibe la croissance des grains ZnO (taille typique 5-10 $\mu\text{m} \rightarrow$ 3-7 μm) par un mécanisme de Zener pinning, favorisant une densité élevée de joints actifs et une porosité réduite (<1%), ce qui améliore l'homogénéité et la densité relative (98-99%). Électriquement, il élève la tension de seuil ($V_{br} \sim 300$ -500 V/mm) et le coefficient α (20-50), tout en minimisant J_L (< 10^{-6} A/cm ^{2} à 0,75 V_{br}) via une réduction des fuites tunnel. Cependant, un excès (>1 mol%) peut former des phases isolantes excessives, dégradant la non-linéarité. En synergie, Sb_2O_3 amplifie l'effet de Bi_2O_3 en stabilisant la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ liquide, et avec MnO, il compense les pièges profonds pour une meilleure stabilité sous impulsions (10 kA, 8/20 μs), réduisant le vieillissement de <5% après 100 cycles [60,61].

I.7.2. Oxyde de cobalt (Co_3O_4)

L'Oxyde de cobalt (Co_3O_4), riche en $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (rayons 0,745/0,545 Å), agit comme modificateur redox aux joints de grains, favorisant l'oxydation partielle et l'incorporation dans des phases spinelles mixtes (e.g. ZnCo_2O_4). Chimiquement, il catalyse la diffusion ionique lors du frittage, formant une phase liquide Bi-Co-O qui humidifie les grains ZnO, tandis qu'électroniquement, Co^{3+} crée des niveaux donneurs profonds ($E_d \sim 0,5\text{-}0,8$ eV sous le niveau de Fermi), augmentant la densification des états interfaciaux et modulant ϕ_B via une compensation partielle des accepteurs. Au niveau structural, Co_3O_4 contrôle la croissance granulaire ($d \sim 8\text{-}12$ µm à des concentrations optimales 0,5-1 mol%), en inhibant la coalescence par ségrégation aux joints des grains et en favorisant une distribution uniforme des pores résiduels (<0,5%), ce qui élève la densité à >99%. À faible dose, il raffine les grains ; à haute dose (>2 mol%), il induit une sur-densification menant à des microfissures. Électriquement, il booste α (jusqu'à 60) en renforçant la pente de la caractéristique I-V, réduit J_L via une barrière plus abrupte, et améliore la stabilité thermique (dégradation <3% à 150°C), mais peut augmenter la sensibilité au vieillissement impulsif si non équilibré. Sa synergie avec Cr_2O_3 et Sb_2O_3 est notable : Co_3O_4 stabilise les spinelles mixtes, compensant les effets isolants de Cr pour une conduction optimisée, tandis qu'avec MnO, il module les pièges d'oxygène vacants (V_O), améliorant la réponse à haute énergie [62,63].

I.7.3. Oxyde de manganèse (MnO)

L'Oxyde de manganèse (MnO), avec $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (rayons 0,83/0,645/0,53 Å), s'incorpore sélectivement aux joints de grains, formant des composés comme Bi-Mn-O ou des spinelles ZnMn_2O_4 qui enrichissent la couche de déplétion. Chimiquement, Mn favorise la réduction partielle lors du frittage, générant des ions mobiles qui diffusent vers les interfaces ; électroniquement, il crée des niveaux accepteurs profonds ($E_a \sim 0,2\text{-}0,4$ eV), augmentant N_d et ϕ_B en piégeant les électrons et en favorisant l'adsorption d'oxygène ionique (O^-/O^{2-}). Cela élève la barrière de $\sim 0,8$ eV à 1,1 eV, expliquant la non-linéarité via le mécanisme de tunnel d'émission thermoionique. En ce qui concerne la microstructure, MnO limite la croissance des grains ($d \sim 4\text{-}8$ µm) par fixation liquide et formation de phases secondaires isolantes, augmentant la densité de joints actifs (jusqu'à 10%/cm²) et l'homogénéité (variance de taille <10%), tout en réduisant la porosité intergranulaire. Électriquement, il accroît V_b (400-600 V/mm), α (30-70) et réduit J_L (<10⁻⁷ A/cm²) en minimisant les fuites ohmiques, avec une excellente stabilité thermique (coefficient de température <0,1%/°C) et impulsif (résidu <5% après 50 kA). Un excès induit une conduction accrue via excès de Mn^{4+} . Synergiquement, MnO compense les

effets donneurs de Co_3O_4 , stabilise les phases Bi avec Sb_2O_3 , et avec nano-ZnO, amplifie l'effet en raffinant davantage la microstructure pour des varistances basse tension [64,65].

I.7.4. Oxyde de chrome (Cr_2O_3)

L'Oxyde de chrome (Cr_2O_3), dopé en Cr^{3+} (rayon 0,615 Å), est un "formateur de varistance" essentiel, réagissant pour former ZnCr_2O_4 spinelle ou Bi-Cr-O aux triples points. Chimiquement, Cr^{3+} substitue Zn^{2+} avec une distorsion locale, favorisant une phase liquide à basse température ($\sim 1100^\circ\text{C}$) ; électroniquement, il introduit des niveaux donneurs/accepteurs mixtes ($E_d \sim 0,6$ eV), augmentant Q_i et modulant ϕ_B via une ségrégation qui élève la barrière (0,9-1,3 eV) et favorise le tunneling inverse à haute tension. A l'échelle structurale, Cr_2O_3 inhibe fortement la croissance granulaire ($d \sim 3\text{-}6\ \mu\text{m}$ à 0,1-0,5 mol%), par formation de couches isolantes aux joints de grains et fixation de pores, résultant en une densité $>98\%$ et une uniformité accrue, bien que >1 mol% cause une fragmentation granulaire. Électriquement, il optimise α (40-80), V_{br} et minimise J_L en renforçant les états profonds, mais un surdosage augmente la conductivité granulaire ($\sigma_g > 10^{-1}$ S/cm), dégradant la non-linéarité et la stabilité (dégradation $>10\%$ à 200°C). Synergie avec Pr_6O_{11} (formation de $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ si Zr présent) et Co_3O_4 : Cr compense les fuites de Co, stabilise les spinelles pour une meilleure absorption d'énergie[66,67].

I.7.5. Oxyde de nickel (NiO)

L'Oxyde de nickel (NiO), avec Ni^{2+} (rayon 0,69 Å), sature les sites octaédriques aux joints, formant NiO isolant ou ZnNiO_2 phases. Chimiquement, Ni inhibe la diffusion Zn via une barrière stérique ; électroniquement, Ni^{2+} crée des accepteurs profonds ($E_a \sim 0,3$ eV), piégeant les porteurs et augmentant ϕ_B (1,0-1,2 eV) en enrichissant les interfaces en O^{2-} . En microstructure, il raffine les grains ($d \sim 2\text{-}5\ \mu\text{m}$), supprime Zn_2TiO_4 indésirable et favorise ZnAl_2O_4 , avec densité $>99\%$ et faible porosité. Électriquement, NiO élève α (50+), réduit J_L et stabilise I-V (vieillessement $<2\%$), mais excès (>1 mol%) induit isolation excessive. Synergie avec dopants trivalents (Al, Y) : compense les charges pour une barrière équilibrée [68,69].

I.7.6. Oxyde de silicium (SiO_2)

L'Oxyde de silicium (SiO_2) forme préférentiellement des phases amorphes intergranulaires insolubles dans la matrice ZnO, notamment la phase complexe $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ainsi que des phases secondaires cristallines (Zn_2SiO_4) et vitreuses (Bi_2SiO_5). Chimiquement, SiO_2 se localise majoritairement aux joints de grains où il bloque la mobilité des porteurs via la formation de silicates et améliore le mouillage des interfaces, stabilisant Bi_2O_3 pendant le frittage et réduisant sa vaporisation. Électroniquement, cette phase vitreuse densifie les états de

surface et module la conductivité intergranulaire par une distribution optimisée des états piègeurs, augmentant ainsi la hauteur de barrière ϕ_B (1,1-1,4 eV) et la densité de charges interfaciales Q_i .

Micro-structuralement, SiO_2 exerce un effet d'inhibition extrême sur la croissance des grains (jusqu'à $d \sim 4 \mu\text{m}$), ce qui génère une densité de joints élevée et rend la microstructure plus fine et homogène. Cette phase vitreuse contrôle efficacement la qualité et la composition de la couche intergranulaire, favorisant une distribution uniforme des barrières potentielles.

Électriquement, l'ajout contrôlé de SiO_2 maximise la tension de claquage V_b , élève considérablement le coefficient de non-linéarité α (60+) et minimise le courant de fuite J_L . Cependant, un excès de phase vitreuse peut rendre les joints soit trop conducteurs soit trop résistifs selon la composition finale, dégradant les performances. La synergie avec $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$ est particulièrement remarquable pour constituer des phases composites stables et reproductibles.

En pratique, SiO_2 est utilisé en fractions molaires faibles pour contrôler la microstructure, fixer Bi_2O_3 , et améliorer la répétabilité du processus de fabrication, constituant un élément essentiel pour l'optimisation des varistances haute performance [70,71].

I.7.7. Oxyde de zirconium (ZrO_2)

L'Oxyde de zirconium (ZrO_2) (zircone), avec l'ion Zr^{4+} (rayon ionique 0,72 Å), joue un rôle complexe et multifonctionnel dans les varistances ZnO. Chimiquement, il réagit préférentiellement avec les oxydes de terres rares pour former des phases stables telles que $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (pyrochlore), et se ségrège également aux joints de grains où il forme des phases riches en Zr qui modifient la résistance intergranulaire. Électroniquement, ZrO_2 réduit la concentration des lacunes d'oxygène (V_O) dans le système et module efficacement la hauteur de barrière ϕ_B dans une gamme de 0,8-1,2 eV, contribuant ainsi à l'optimisation des propriétés électriques.

Micro-structuralement, ZrO_2 exerce un effet qui inhibe la croissance des grains ZnO, résultant en des grains plus petits ($d \sim 3-7 \mu\text{m}$) et une densité accrue de joints de grains par unité de volume. Cette microstructure raffinée améliore l'homogénéité générale du matériau et augmente le nombre de barrières actives en série, ce qui élève directement la tension de claquage macroscopique.

Électriquement, ZrO_2 optimise le rapport V_b/α à des concentrations faibles (typiquement 0,2-0,5 mol% selon les études), améliore la stabilité thermique et réduit la variabilité des performances. Cependant, un excès de ZrO_2 peut dégrader les propriétés en augmentant le courant de fuite J_L et en compromettant l'équilibre optimal des phases. L'observation générale

montre une amélioration globale du compromis entre tension de claquage, coefficient de non-linéarité α et courant de fuite pour des contenus optimaux.

En synergie, ZrO_2 fonctionne particulièrement bien avec $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ dans des architectures multi-phases, permettant d'atteindre des varistances à haute robustesse électrique avec une variabilité réduite des performances. En pratique, ZrO_2 est attractif pour améliorer la fiabilité et la reproductibilité des dispositifs de protection contre les surtensions [72,73].

I.8. Méthodes d'élaboration des varistances ZnO

I.8.1. Métallurgie conventionnelle des poudres

L'élaboration traditionnelle des céramiques varistances ZnO s'articule autour d'une approche par métallurgie des poudres conventionnelle, fondée sur la consolidation d'un mélange hétérogène d'oxydes métalliques précurseurs. Cette méthodologie, bien qu'industriellement robuste, implique une séquence processuelle standardisée : broyage humide des constituants d'oxydes, homogénéisation par mélange mécanique intensif, mise en forme par compaction uni-axiale ou isostatique, puis densification par frittage en phase solide/liquide à haute température (typiquement 1000-1300°C selon la formulation).

L'optimisation de l'homogénéisation peut être substantiellement améliorée par l'intégration d'étapes complémentaires :

- Une dispersion ultrasonique haute fréquence pour désagglomérer les particules nanométriques et réduire la ségrégation chimique locale ;
- Un chamottage thermique à température intermédiaire (600-800°C) pour promouvoir la formation de phases précurseurs stables et homogènes ;
- Un tamisage granulométrique précis pour contrôler la distribution des tailles et éliminer les agglomérats réfractaires susceptibles de générer des défauts microstructuraux.

Néanmoins, cette approche conventionnelle présente des limitations fondamentales pour le contrôle de paramètres physicochimiques critiques des précurseurs : morphologie particulière, distribution granulométrique, état de surface et niveau d'impuretés. Ces facteurs influencent directement les propriétés électriques finales des varistances, notamment la hauteur de la barrière de Schottky aux joints de grains, la densité d'états interfaciaux et le coefficient de non-linéarité α .

Une limitation critique majeure réside dans la recherche de gradients de champ électrique élevés (>3 kV/mm). Celle-ci nécessite une microstructure post-frittage extrêmement raffinée, caractérisée par des grains de ZnO submicroniques ($d < 2$ μm) et une densité maximale

de joints actifs. Or, cette exigence microstructurale est incompatible avec un frittage conventionnel à haute température, qui induit intrinsèquement une croissance granulaire et une coalescence des phases secondaires [74,75].

I.9. Approches innovantes de synthèse

Face aux limitations des méthodes conventionnelles, souvent tributaires de paramètres difficiles à maîtriser et générant des poudres aux propriétés hétérogènes, de nouvelles stratégies de synthèse ont été développées. Ces approches innovantes, telles que la coprécipitation contrôlée ou les méthodes hydrothermales, permettent un contrôle précis et reproductible des caractéristiques physico-chimiques des poudres précurseurs. Il devient ainsi possible d'ajuster de manière fiable des paramètres critiques comme la taille et la morphologie des particules, la surface spécifique, la pureté et la composition cristallographique. Cela ouvre la voie à l'obtention de matériaux aux performances optimisées et reproductibles [76].

I.9.1. Synthèse hydrothermale contrôlée

La synthèse hydrothermale s'impose comme une méthode de choix pour la production de nanoparticules de ZnO aux morphologies finement contrôlées, permettant d'obtenir des nano-plaquettes, des nano-bâtonnets ou encore des structures plus complexes telles que des nano-fleurs. Cette versatilité morphologique s'accompagne d'un contrôle précis des paramètres structuraux, avec des tailles cristallites généralement comprises entre 20 et 100 nm et des rapports d'aspect ajustables selon l'application visée. L'un des principaux atouts de cette approche douce est qu'elle génère des poudres présentant une surface spécifique élevée, excédant souvent 50 m²/g. Cette caractéristique est déterminante car elle favorise une réactivité interfaciale accrue, essentielle pour les applications catalytiques ou de détection gazeuse. De plus, cette texture poreuse et développée confère aux poudres une frittabilité améliorée, permettant leur consolidation à des températures significativement réduites, typiquement entre 700 et 900°C, contre 1200 à 1300°C pour les poudres obtenues par des voies conventionnelles, ce qui représente un gain énergétique substantiel [77].

I.9.2. Coprécipitation chimique multi-étapes

La synthèse par coprécipitation chimique contrôlée de précurseurs solubles, tels que les nitrates ou les chlorures, constitue une approche puissante pour générer simultanément et de manière homogène les phases ZnO, spinelle et bismuthate au sein d'un unique milieu réactionnel. En exploitant la précipitation concertée des cations en solution, cette technique garantit un mélange intime des éléments à l'échelle atomique dès l'étape de formation des

solides. Le principal avantage réside dans l'obtention d'une distribution parfaitement uniforme des dopants au sein de la matrice céramique, ce qui élimine les redoutables gradients de composition locale. Ces hétérogénéités microscopiques, sources majeures de dispersion des propriétés électriques dans les matériaux obtenus par des voies de synthèse conventionnelles, sont ainsi supprimées, permettant une reproductibilité et un contrôle accru des caractéristiques électro-céramiques [78].

I.9.3. Techniques de frittage non-conventionnelles

Bénéficiant des atouts combinés du frittage à froid (CSP) et du frittage Spark Plasma (SPS), les procédés de frittage assistés permettent une avancée remarquable dans la densification des nanoparticules de ZnO. Cette approche hybride novatrice autorise une consolidation à des températures drastiquement réduites, typiquement autour de 300°C pour l'étape CSP, suivie d'un post-recuit entre 700 et 900°C. Ce profil thermique modéré est la clé pour préserver l'intégrité de la microstructure nanométrique des poudres initiales, évitant ainsi la croissance excessive des grains. Le résultat est un matériau aux propriétés électriques exceptionnelles, atteignant des gradients de tension record de l'ordre de 1832 V/mm, ce qui ouvre des perspectives prometteuses pour des applications en électronique de puissance et dans le domaine des dispositifs piézoélectriques de nouvelle génération [79].

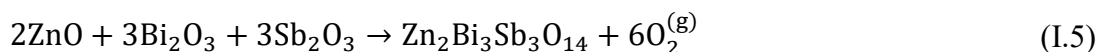
I.10. Cinétiques de frittage en phase liquide et mécanismes de transport de matière

I.10.1. Thermodynamique des réactions de formation de phases

Le frittage des varistances ZnO s'articule autour d'un système réactionnel complexe multi-oxyde gouverné par une séquence de transformations de phases interdépendantes. La formation du système fonctionnel implique trois étapes thermodynamiques critiques :

Étape1 : Formation de la phase pyrochlore intermédiaire (500-700°C)

La réaction primaire gouverne la formation de la phase pyrochlore $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ selon :



Cette phase métastable contrôle la cinétique ultérieure de densification en modulant la disponibilité des espèces réactives. L'enthalpie libre de formation ($\Delta G_f \approx -245 \text{ kJ/mol}$ à 600°C) indique une stabilité thermodynamique modérée, expliquant sa décomposition ultérieure[80].

Étape 2 : Décomposition pyrochlore et formation de phase liquide (700-900°C)

$\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14} \rightarrow \text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}^{(\text{spinelle})} + \text{Bi}_2\text{O}_3^{(\text{liquide})} + \text{O}_2^{(g)}$ La décomposition li (I.6) Zn_2O_3 qui forme une phase liquide réactive par fusion eutectique avec ZnO ($T_{\text{eutectique}} = 738^\circ\text{C}$,

composition ~ 6 mol% ZnO). Cette phase liquide présente une viscosité faible ($\eta \approx 10^{-2}$ Pa·s à 900°C) et un angle de mouillage optimal ($\theta < 30^\circ$) sur ZnO, favorisant la pénétration intergranulaire et la densification par mécanismes de solution-reprécipitation [81].

Étape 3 : Stabilisation microstructurale (900 - 1200°C)

La phase spinelle $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ cristallise aux joints triples et interfaces, exerçant un effet Zener de blocage selon :

$$D_{\max} = \frac{4r}{3f} \quad (\text{I.7})$$

où $D_{\max}$ est la taille limite de grain ZnO, r le rayon des particules spinelle et f leur fraction volumique ($\approx 0,17$) (**Figure I.16**) [82].

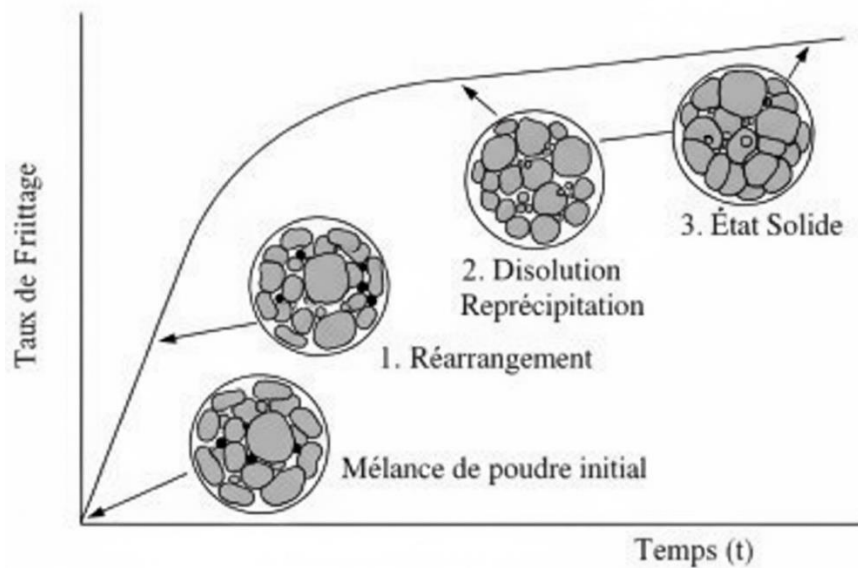


Figure I 16. Évolution schématique d'une poudre compactée de lors du frittage en phase liquide [82].

I.10.2. Cinétiques de croissance granulaire et activation thermique

La croissance des grains ZnO suit une cinétique de type diffusion contrôlée en présence de phase liquide, selon le modèle de coalescence d'Ostwald modifié :

$$G^n - G_0^n = K \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (\text{I.8})$$

Où G est la taille de grain moyenne, n l'exposant cinétique ($n = 3-4$ pour ZnO), K le facteur pré-exponentiel, Q est l'énergie d'activation apparente et R est la constante des gaz parfaits.

Les mesures expérimentales révèlent une énergie d'activation élevée $Q \approx 343 \pm 47$ kJ/mol pour les systèmes dopés, significativement supérieure à celle du ZnO pur (224 ± 16 kJ/mol), confirmant l'effet inhibiteur des phases secondaires sur la mobilité des joints.

Mécanisme de transport contrôlant : La diffusion des cations Zn^{2+} à travers la phase liquide Bi-riche suit un processus de dissolution-diffusion-reprécipitation avec un coefficient de diffusion effectif :

$$D_{\text{eff}} = D_L \cdot \frac{C_s}{C_L} \cdot \frac{\delta}{G} \quad (\text{I.9})$$

Où D_L est la diffusivité dans le liquide, C_s/C_L le rapport de solubilité solide/liquide, δ l'épaisseur de film liquide ($\sim 2\text{-}5$ nm) et G la taille de grain [83].

I.10.3. Vaporisation de Bi_2O_3 et déstabilisation microstructurale

Un phénomène critique affectant la reproductibilité processuelle est la vaporisation partielle de Bi_2O_3 selon :



La pression de vapeur de Bi_2O_3 ($P_{\text{vapor}} \approx 10^{-2}$ Pa à 1200°C) induit des pertes en bismuth proportionnelles au rapport surface/volume de la pièce. Cette déplétion modifie dramatiquement les cinétiques de croissance granulaire : une réduction de 20% en Bi_2O_3 peut diminuer la taille moyenne des grains de $12\text{ }\mu\text{m}$ à $6\text{ }\mu\text{m}$, affectant directement la tension de claquage macroscopique selon la relation de Einzinger :

$$V_{\text{breakdown}} = N \cdot V_{\text{gb}} = t/G \cdot V_{\text{gb}} \quad (\text{I.11})$$

Où N est le nombre de joints actifs, t l'épaisseur de l'échantillon, G est la taille moyenne des grains et V_{gb} est la tension de barrière par joint ($\approx 3,2$ V) [84].

I.11. Formation des barrières double-Schottky et physique électronique des joints

I.11.1. Ségrégation chimique et états électroniques interfaciaux

La formation des barrières double-Schottky (DSB) résulte d'une ségrégation chimique complexe aux interfaces grain/joint pendant le refroidissement post-frittage. Les analyses par spectroscopie d'électrons Auger révèlent la formation d'une couche interfaciale bismuth-riche d'épaisseur $\delta \approx 0,5\text{-}2$ nm, caractérisée par une composition locale distincte. Mécanisme de formation de barrière :

- ✚ **Ségrégation de bismuth** : Bi^{3+} s'accumule préférentiellement aux joints par minimisation d'énergie interfaciale,
- ✚ **Adsorption d'oxygène** : O^{2-} s'adsorbe à la surface des grains ZnO, créant des états accepteurs,
- ✚ **Équilibrage des niveaux de Fermi** : Transfert d'électrons grain $\rightarrow$ joint pour égaliser E_F ,

- ✚ **Formation de zones de déplétion** : Création de charges spatiales et courbure de bandes.

La hauteur de barrière ϕ_B est gouvernée par la densité d'états interfaciaux N_s et la charge piégée Q_t selon :

$$\phi_B = Q_t^2 / 2\epsilon\epsilon_0 N_d \quad (I.12)$$

où ϵ est la constante diélectrique de ZnO (≈ 10), ϵ_0 la permittivité du vide et N_d la densité de donneurs dans les grains [85,86].

I.11.2. Rôle critique de l'oxygène interfacial

Des études par spectroscopie XPS démontrent que la présence d'une monocouche d'oxygène excédentaire ($\approx 10^{14}$ sites/cm²) aux interfaces est absolument cruciale pour maintenir la hauteur de barrière. Cette couche d'oxygène interfacial :

- ✚ Stabilise les états de surface en saturant les liaisons pendantes de Zn,
- ✚ Module la courbure de bandes par effet de champ électrostatique,
- ✚ Contrôle la sensibilité thermique des propriétés électriques,
- ✚ Relation quantitative : La dépendance température de la conductivité suit :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-\phi_B / k_B T) \quad (I.13)$$

Établissant le lien direct entre chimie interfaciale et transport électronique [80,81].

I.12. Stratégies de contrôle microstructural avancées

I.12.1. Ingénierie des atmosphères de frittage

Le contrôle précis de la fugacité d'oxygène pendant le frittage permet d'optimiser simultanément :

- ✚ L'état d'oxydation de l'antimoine ($Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+}$) influençant la stabilité de la phase spinelle,
- ✚ La formation de défauts ponctuels (V_O , V_{Zn}) modulant la conductivité granulaire,
- ✚ La cinétique de vaporisation de Bi_2O_3 .

Condition optimale : $P_{O_2} \approx 10^{-1}$ atm favorise la formation de Sb_2O_4 réfractaire, retardant la fusion eutectique et permettant un meilleur contrôle de la croissance granulaire [87,88].

I.12.2. Frittage assisté par champ électrique (SPS/FAST)

Le Spark Plasma Sintering permet une densification ultra-rapide (vitesse de chauffage 100-500°C/min) sous champ électrique pulsé, générant :

- ✚ Activation thermique localisée aux contacts interparticulaires,

- ✚ Limitation de la croissance granulaire par temps de maintien réduits,
- ✚ Préservation des phases métastables bénéfiques aux propriétés électriques.

Cette approche permet d'atteindre des gradients de tension records (>5000 V/mm) en préservant des microstructures nanométriques [89,90].

CHAPITRE II

Cinétique des Transformations Thermiques des Solides

Lorsqu'un matériau solide est soumis à des contraintes thermiques, il peut subir de nombreuses transformations physiques et chimiques. Ces transitions, telles que la cristallisation, le frittage, l'oxydation, la sublimation, les transformations polymorphiques ou la fusion, sont des phénomènes fondamentaux en science des matériaux. Elles peuvent, ou non, être accompagnées par la génération de produits volatils et sont généralement caractérisées par un changement de masse et/ou d'enthalpie du système.

L'étude de la cinétique de ces réactions présente un intérêt fondamental et pratique majeur. En effet, elle permet de décrypter les mécanismes réactionnels, d'identifier les différentes étapes impliquées et, in fine, de déterminer les lois de vitesse qui les régissent. L'objectif ultime est de parvenir à des modèles cinétiques robustes, valides pour n'importe quel traitement thermique, qu'il soit réalisé en mode isotherme ou en mode de chauffage linéaire.

Ce chapitre a pour vocation de poser les bases théoriques essentielles à la compréhension de cette cinétique thermique. Il présente les définitions nécessaires ainsi qu'une explication détaillée des modèles et méthodes utilisés dans le cadre de ce projet. Une attention particulière sera portée aux méthodes itératives avancées, notamment la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (It-KAS) et celle de Flynn-Wall-Ozawa (It-FWO). L'application de ces méthodes pour la détermination précise des paramètres cinétiques des réactions de frittage des poudres préparées sera au cœur des développements qui suivent.

II.1. Les bases de la cinétique à l'état solide

La cinétique chimique explique et prédit la vitesse de transformation d'un système chimique donné. Les principes de base de la cinétique chimique, sont fondés sur la loi d'action de masse pour établir les constantes d'équilibre et les équations de vitesse. En 1884, la relation empirique entre la constante de vitesse (k) et la température a été proposée par Van't Hoff, puis approuvée par Arrhenius en 1889 [91]. Arrhenius a ainsi proposé la relation empirique connue sous son nom (Equation (II.1)).

$$K = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.1})$$

- A est le facteur pré-exponentiel (s^{-1});
- E_a est l'énergie d'activation (J mol^{-1});
- T est la température (K);
- R est la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

La cinétique à l'état solide peut ensuite être étudiée par les méthodes d'analyse thermique en mesurant l'une des propriétés de l'échantillon lorsqu'il est chauffé[92]. Dans le cas des réactions sans perte de masse, la chaleur est la propriété mesurable. Si une réaction met en jeu une perte de masse, la cinétique de cette réaction sera étudiée par l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les données de la perte de masse ou de la chaleur sont converties en taux de conversion ou en état d'avancement de la réaction noté α . Ce taux de conversion est compris entre 0 et 1. La fraction de conversion α dans le cas d'une analyse thermogravimétrique est définie par l'Equation (II.2).

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (\text{II.2})$$

- m_0 est la masse de l'échantillon à l'état initial ;
- m_t est la masse de l'échantillon au cours du temps t ;
- m_∞ est la masse de l'échantillon à l'état final.

Dans le cas d'une analyse DSC ou ATD, la fraction de conversion s'écrit en fonction de l'aire du pic engendré lors de la transformation thermique et est définie par l'Equation (II.3).

$$\alpha = \frac{\text{Aire}_t}{\text{Aire}_\infty} \quad (\text{II.3})$$

- Aire_t est la surface du pic de l'échantillon depuis le point initial jusqu'au temps t ;

- $Aire_{\infty}$ est la surface totale du pic.

En utilisant les fractions de conversion ci-dessus, l'expression de la vitesse à l'état solide sera décrite par l'Equation (II.4).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k * f(\alpha) \quad (II.4)$$

$$g(a) = K * t \quad (II.5)$$

Où $f(\alpha)$ est le modèle différentiel de la réaction et $g(\alpha)$ est le modèle intégral de la réaction. La relation entre les deux formes est exprimée par l'Equation (II.6).

$$g(a) = \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (II.6)$$

II.2. Le triplet cinétique

II.2.1. Energie d'activation

L'énergie d'activation (E_a) représente l'énergie minimale critique que les réactifs doivent posséder pour pouvoir se transformer en produits. En d'autres termes, l'énergie d'activation est la barrière énergétique que doivent franchir les réactifs afin de voir leurs structures se modifier et devenir des produits. Si les molécules ne possèdent pas assez d'énergie cinétique, elles subissent une collision élastique, c'est-à-dire qu'elles rebondissent sans former de produits.

On peut dire aussi : c'est une énergie, qui doit être apportée à un système chimique pour que la réaction ait lieu. Il existe plusieurs manières dont les molécules peuvent acquérir l'énergie ou la perdre (rayonnement, collision, conduction...).

La **Figure II.1** montre que les réactifs doivent surmonter une certaine barrière d'énergie pour se convertir en produits. Néanmoins, la situation présentée dans la **Figure II.1** est grossièrement simplifiée. Elle représente une réaction entre deux molécules de réactifs, qui se convertissent en deux molécules de produits. Si E_a est invariable sur tout l'intervalle de conversion, il est probable que le processus étudié est dominé par une seule étape de réaction, et peut être décrit de manière adéquate par un modèle en une seule étape. Par contre, généralement les paramètres de la réaction varient significativement avec la conversion. Donc un modèle à plusieurs étapes est nécessaire.

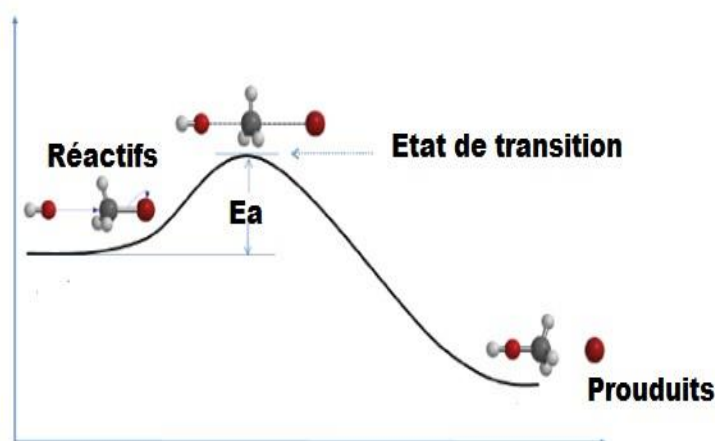


Figure II 1. Variation de l'énergie d'activation au cours de la réaction chimique [92].

II.2.2. Le facteur pré-exponentiel

Le facteur pré-exponentiel est également appelé facteur de fréquence, en raison de la fréquence des collisions et des effets stériques. La théorie de distribution de Maxwell-Boltzmann, en plus de la théorie des collisions, ont permis de donner une expression du facteur pré-exponentiel, exprimée par le nombre de collision des molécules de réactifs [93].

$$A = P N_{AV} \sigma_{AB}^2 \left[\frac{8 \Pi k_b T}{\mu} \right]^{0.5} \quad (\text{II.7})$$

- N_{av} : nombre d'Avogadro ;
- P : facteur géométrique ;
- σ_{AB} : diamètre du volume de collision ;
- k_b : constante de Boltzmann ;
- T : température absolue ;
- μ : masse réduite des réactifs.

II.2.3. Les modèles des réactions

Un modèle cinétique est une description mathématique de ce qui se passe expérimentalement à l'échantillon lors de sa transformation thermique. De nombreux modèles ont été proposés pour les réactions à l'état solide. Certains d'entre eux sont basés sur des approches mécanistiques, tandis que d'autres sont des approximations mathématiques sans base théorique. Contrairement aux lois de vitesse de la cinétique homogène qui dépendent généralement de l'ordre de la réaction, une loi de vitesse pour les réactions à l'état solide pourrait dépendre des facteurs tels que, la vitesse de formation de germes, l'interface, la diffusion et/ou la forme géométrique des particules solides. Ces facteurs conduisent à plusieurs modèles cinétiques.

Les modèles cinétiques sont divisés, sur la base des hypothèses sur le mécanisme, en nucléation, contraction géométrique, diffusion et réaction d'ordre. Le **tableau II.1** récapitule ces différents modèles [94].

Tableau II 1. Les expressions algébriques des fonctions $g(\alpha)$ et $f(\alpha)$, les expressions algébriques des fonctions $g(\alpha)$ et $f(\alpha)$, et leurs mécanismes correspondants.

N°	Symbole	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	Mécanisme
1. Processus chimique ou mécanisme non appelant les équations				
1				Réaction chimique
2				Réaction chimique
3				Réaction chimique
4	F_2	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$	$(1 - \alpha)^2$	Réaction chimique
5	F_3	$(1 - \alpha)^{-2} - 1$	$(1/2)(1 - \alpha)^3$	Réaction chimique
6	F_4	$(1 - \alpha)^{-3} - 1$	$(1/3)(1 - \alpha)^4$	Réaction chimique
7	G_1	$1 - (1 - \alpha)^2$	$1/[2(1 - \alpha)]$	Réaction chimique
8	G_2	$1 - (1 - \alpha)^3$	$1/[3(1 - \alpha)^2]$	Réaction chimique
9	G_3	$1 - (1 - \alpha)^4$	$1/[4(1 - \alpha)^3]$	Réaction chimique
2. Modèles d'accélération				
10				Nucléation (loi de puissance)
11				Nucléation (loi de puissance)
12				Nucléation (loi de puissance)
13				Nucléation (loi de puissance)
14	P_2	α^2	$(1/2)\alpha^{-1}$	Nucléation (loi parabolique)
15	E_1	$\ln \alpha$	α	Nucléation (loi exponentielle)
16	E_2	$\ln \alpha^2$	$\alpha/2$	Nucléation (loi exponentielle)
3. Modèles d'équations sigmoïdale ou nucléation aléatoire et croissance				
17	A_1, F_1	$-\ln(1 - \alpha)$	$1 - \alpha$	Nucléation aléatoire
18				Nucléation aléatoire
19				Nucléation aléatoire
20				Nucléation aléatoire
21				Nucléation aléatoire
22	A_2			Nucléation aléatoire
23	A_3			Nucléation aléatoire
24	A_4			Nucléation aléatoire
25		$[-\ln(1 - \alpha)]^2$		Nucléation aléatoire

26		$[-\ln(1-\alpha)]^3$		Nucléation aléatoire
27		$[-\ln(1-\alpha)]^4$	$(\frac{1}{4})(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-3}$	Nucléation aléatoire
28	A_2			Ramification
4. Réaction d'ordre				
29	R_1, F_1, P_1	α	$(1-\alpha)^0$	Contraction disque
30				Contraction (symétrie cylindrique)
31				Contraction (symétrie sphérique)
5. Mécanisme de diffusion				
32	D_1	α^2		Diffusion unidimensionnelle
33	D_2	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	Diffusion tridimensionnelle
34	D_3			Diffusion tridimensionnelle (Junder)
35	D_4		$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Diffusion tridimensionnelle (Ginstling-Brounshtein)
36	D_5	$[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^2$		Diffusion tridimensionnelle (crank)
37	D_6	$[(1+\alpha)^{1/3} - 1]^2$		Diffusion tridimensionnelle
38	D_7		$(3/2)[(1+\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Diffusion tridimensionnelle
6. Autres équations cinétiques avec mécanisme non justifié				
40	G_7			
41	G_8			

Au cours des dernières années, le comité de cinétique de la confédération internationale pour l'analyse thermique et la calorimétrie (ICTAC) a recommandé l'utilisation de l'analyse isoconversionnelle basée sur des vitesses de chauffage multiples au lieu des méthodes isothermes pour estimer les paramètres cinétiques, car elle donne des paramètres cinétiques plus cohérents. L'analyse isoconversionnelle permet de déterminer l'énergie d'activation (E_a) et le facteur pré-exponentiel (A) sans considérer une forme spécifique du modèle de réaction [95]. L'équation globale de la vitesse de réaction des processus thermiquement provoqués à l'état solide peut être généralement exprimée en termes de T et α comme suit.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{II.8})$$

Où $f(\alpha)$, $k(T)$, T , t et α font référence, respectivement, au modèle de réaction, à la constante de vitesse, à la température, au temps et au degré de conversion ($0 < \alpha < 1$).

Habituellement, les valeurs de α sont déterminées à partir du pic DSC, corrélatif à un processus chimique, comme le rapport entre la variation de chaleur en cours ΔH et la chaleur totale libérée ou consommée ΔH_{tot} dans le processus (Equation (II.9)).

$$\alpha = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt}{\int_{t_0}^{t_{\infty}} \left(\frac{dH}{dt} \right) dt} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{\text{tot}}} \quad (\text{II.9})$$

Où dH/dt est le flux thermique de la DSC.

Afin de définir le lien entre la constante de vitesse et la température, l'équation d'Arrhenius est utilisée (Equation (II.10)).

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.10})$$

Où A est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation apparente, R est la constante des gaz et T est la température en Kelvin.

La formule fondamentale (Equation (II.11)) pour la cinétique de la réaction à l'état solide peut être établie par la substitution de l'Equation (II.10) dans l'Equation (II.8).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (\text{II.11})$$

Dans le cas d'expériences non isothermes, le premier terme de l'équation (II.11) peut être réarrangé comme suit (Equation (II.12)).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (\text{II.12})$$

Où β est la vitesse de chauffage.

L'équation (II.11) peut être mise sous sa forme intégrale (Equation (II.13)).

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (\text{II.13})$$

Où $g(\alpha)$ est la forme intégrale du modèle de réaction $f(\alpha)$, qui peut être décrit par l'équations différentielles que l'on peut trouver dans le Tableau II.1 [91].

Le côté de l'équation (13) qui dépend de la température peut être résolu analytiquement, et donc diverses approches d'approximation ont été proposées pour exploiter les données de l'analyse thermique. Sur la base de ces approximations, différentes approches intégrales ont été élaborées [96].

Dans le présent travail, différentes approches isoconversionnelles, à savoir les méthodes itératives de Kissinger-Akahira-Sunose (It-KAS), de Flynn-Wall-Ozawa (It-FWO) et l'intégrale non linéaire de Vyazovkin avec effet de compensation (VYA/CE) [97], ont été utilisées pour estimer les paramètres cinétiques. La validité de ces approches a été confirmée dans différents domaines tels que la cristallisation et la gélification d'un polymère, la transition de phase solide-solide, ainsi que le frittage thermique et la polymérisation par réticulation [98].

II.2.4. Flynn-Wall-Ozawa itérative (It-FWO) et Kissinger-Akahira-Sunose itérative (It-KAS)

Afin d'améliorer davantage la précision des paramètres cinétiques estimés par KAS et FWO, Gao et al [99]. Ont proposé des procédures itératives, It-FWO et It-KAS, utilisées pour calculer l'énergie d'activation. Elles sont représentées par les Equations (II.14) et (II.15), respectivement.

$$\ln \frac{\beta_i}{H(x)} = \ln \frac{0,0048 A_\alpha E_\alpha}{Rg(\alpha)} - 1,0516 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (\text{II.14})$$

$$\ln \frac{\beta_i}{h(x)T_{\alpha,i}^2} = \ln \frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)} - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (\text{II.15})$$

Où $x = E_\alpha / RT_{\alpha,i}$, et $h(x)$ sont déterminés par la quatrième formule d'approximation de Senum et Yang (Equation (II.16)), tandis que $H(x)$ est estimé sur la base des valeurs de x et $h(x)$ comme le montre l'Equation (II.17).

$$h(x) = \frac{x^4 + 18x^3 + 86x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (\text{II.16})$$

$$H(x) = \frac{\exp(-x)h(x)/x^2}{0,0048 \exp(-1,051x)} \quad (\text{II.17})$$

Afin de réaliser la procédure itérative, trois étapes de base peuvent être suivies [97]:

- Etape (1) : calculer l'énergie d'activation (E_1) avec les méthodes isoconversionnelles (FWO) et (KAS) en supposant la valeur de $h(x)$ et $H(x)$ égale à 1.

- Étape (2) : à l'aide de E_1 , recalculer la valeur de $h(x)$ et $H(x)$ et calculer une nouvelle valeur de l'énergie d'activation (E_2) en traçant $\ln \beta_i / H(x)$ en fonction de $1/RT_{\alpha,i}$ ou $\ln \beta_i / h(x) T_{\alpha,i}^2$ en fonction de $1/RT_{\alpha,i}$.
- Étape (3) : remplacer la valeur E_1 par E_2 et répéter le calcul de l'étape 2 jusqu'à ce que $E_i - E_{i-1} \leq 0,01 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Le facteur pré-exponentiel (A_α) peut être facilement estimé à partir de la dernière interception des tracés itératifs (I_α) calculée pour chaque valeur α donnée, et des valeurs calculées de l'énergie d'activation obtenues par les méthodes It-FWO ou It-KAS. Les Equations (II.18) et (II.19) montrent l'expression employée pour estimer A_α par it-FWO et it-KAS, respectivement.

$$\ln A_\alpha = I_\alpha - \ln \frac{0,0048 E_\alpha}{R g(\alpha)} \quad (\text{II.18})$$

$$\ln A_\alpha = I_\alpha - \ln \frac{R}{E_\alpha g(\alpha)} \quad (\text{II.19})$$

Les modèles intégraux du frittage $g(\alpha)$ ont été déterminés à l'aide d'une nouvelle méthode iso-température à vitesses multiple dont les détails de la procédure se trouvent ailleurs [100].

CHAPITRE III

Méthodes de Préparation et Techniques de Caractérisation

Ce chapitre est entièrement consacré à la démarche expérimentale mise en œuvre pour la synthèse et la caractérisation des varistances céramiques à base d'oxyde de zinc (ZnO) dopées au dioxyde de zirconium (ZrO_2). L'objectif principal est de décrire avec une précision méticuleuse le protocole de préparation des échantillons, élaborés selon la méthode conventionnelle de réaction à l'état solide. Cette procédure, incluant les étapes critiques de pesée, de broyage mécanique, de mise en forme par compression uniaxiale et de frittage à haute température, est systématiquement détaillée. Parallèlement, nous exposons l'ensemble des techniques de caractérisation employées pour analyser les échantillons obtenus : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'analyse structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la microstructure et les mesures courant-tension (I-V) pour déterminer les propriétés électro- non linéaires. Cette méthodologie rigoureuse, fondée sur des procédures reproductibles, est essentielle pour assurer la fiabilité des résultats et, in fine, pour établir une corrélation directe et explicite entre la composition chimique, la microstructure et les performances électriques finales des varistances élaborées.

III.1. Préparation des échantillons

Des varistances à base de ZnO avec différentes quantités de ZrO₂ ont été fabriquées en utilisant la méthode conventionnelle de frittage. L'effet combiné du ZrO₂ et des autres ajouts a été discuté. Ces varistances ont été étiquetées Z0, Z1, Z2, Z3 et Z4 avec une composition nominale de (ZnO-X mol %ZrO₂, 1,0 mol % Bi₂O₃, 1,0 mol % Sb₂O₃, 1,0 mol % Co₃O₄, 1,0 mol % MnO, 0,5 mol % Cr₂O₃, 0,5 mol % NiO, 0,5 mol % SiO₂), où X = 0,0, 0,25, 0,50, 0,75, 1,0 mol %, respectivement. Des lots de 10 échantillons ont été élaborés pour chaque composition. Elles sont répertoriées dans le **tableau III.1**.

Tableau III 1. Les compositions chimiques utilisées

Echantillons	Composition chimique (mol. %)								
	ZnO (mol %)	ZrO ₂ (x mol %)	Bi ₂ O ₃ (mol %)	Sb ₂ O ₃ (mol %)	Co ₃ O ₄ (mol %)	MnO (mol %)	Cr ₂ O ₃ (mol %)	NiO (mol %)	SiO ₂ (mol %)
Z0	93,50	0,00	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5
Z1	93,25	0,25	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5
Z2	93,00	0,50	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5
Z3	92,75	0,75	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5
Z4	92,50	1,00	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5

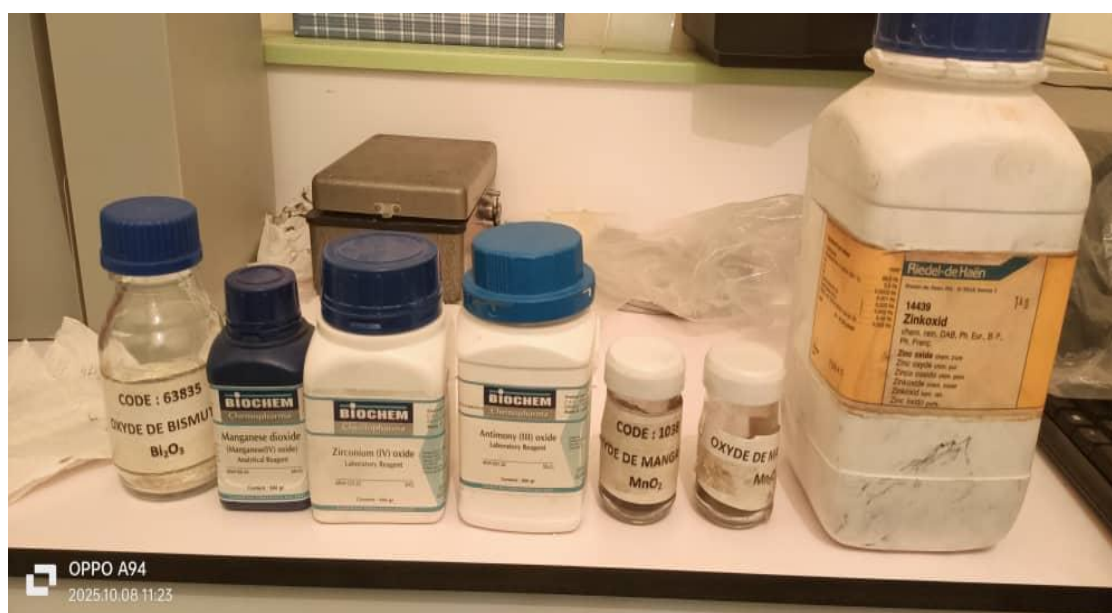
III.2. Propriétés Physico-Chimiques Essentielles des Oxydes utilisés

Afin d'assurer une compréhension exhaustive des réactions et des interactions qui se produiront lors du processus de synthèse, cette section présente une analyse détaillée des principales propriétés physico-chimiques des différents oxydes sélectionnés comme matières premières. Il est important de connaître des paramètres telles que les températures de fusion, la densité, la pureté, la granulométrie et la réactivité de ces poudres pour optimiser le protocole de préparation et garantir l'obtention des phases cristallines souhaitées dans la microstructure finale.

Tous les oxydes sont employés sous forme de poudres cristallisées de haute pureté, fournies par les fabricants. Le paramètre physico-chimique le plus influent est la granulométrie des poudres. Si la taille moyenne des cristaux pour les additifs reste globalement inférieure à 10µm, l'oxyde de zinc (ZnO) qui est l'élément le plus absorbant et le constituant majoritaire ; se distingue par une taille de particule exceptionnellement fine de l'ordre de 0,1µm. Cette disparité de granulométrie est un facteur déterminant pour l'homogénéité du mélange et la maîtrise de la cinétique de frittage ultérieure, à travers la formation des interfaces entre les particules du mélange.

Tableau III 2. Propriétés physico-chimiques des oxydes utilisés [101–105].

Oxyde	Formule Moléculaire	Densité théorique (g/cm ³)	Pureté typique %	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion (°C)	Rayon Cation (nm)	Couleur
Oxyde de Zinc	ZnO	5.61	≥99,9	81.38	~1975 (décomp.)	Zn ²⁺ : 0.074	Blanc
Dioxyde de Zirconium	ZrO ₂	5.68	≥99,5	123.22	~2715	Zr ⁴⁺ : 0.072	Blanc
Trioxyde de Bismuth	Bi ₂ O ₃	8.90	≥99,9	465.96	~817	Bi ³⁺ : 0.117	Jaune
Trioxyde d'Antimoine	Sb ₂ O ₃	5.20	≥99,9	291.52	~656	Sb ³⁺ : 0.090	Blanc
Tétraoxyde de Cobalt	Co ₃ O ₄	6.11	≥99	240.80	~900 (décomp. → CoO)	Co ²⁺ : 0.074 / Co ³⁺ : 0.054	Noir
Oxyde de Manganèse (II)	MnO	5.43	≥99	70.94	~1650	Mn ²⁺ : 0.083	Vert pâle
Oxyde de Chrome	Cr ₂ O ₃	5.22	≥99	151.99	~2435	Cr ³⁺ : 0.062	Vert
Oxyde de Nickel	NiO	6.67	≥99	74.69	~1955	Ni ²⁺ : 0.069	Vert-gris
Dioxyde de Silicium	SiO ₂	2.65	≥99	60.09	~1710	Si ⁴⁺ : 0.040	Incolore/blanc

**Figure III 1.** Les poudres d'oxydes métalliques utilisés.

III.3. Effets des additifs sur les caractéristiques microstructurales et les performances électriques des varistances

L'incorporation d'éléments dopants dans la matrice d'oxyde de zinc (ZnO) est fondamentale à la structure de base et au fonctionnement des varistances céramiques. Bien que ces oxydes soient ajoutés en très faibles concentrations, leur rôle est complexe et crucial pour l'obtention des propriétés non-linéaires désirées. La formulation étudiée est une composition poly-dopée : ZrO_2 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , MnO , Cr_2O_3 , NiO et SiO_2 .

Chaque additif exerce une influence spécifique et synergique qui modifie les caractéristiques du composant à trois niveaux principaux :

- **Contrôle Microstructural et Granulométrique :** Certains dopants, comme le Sb_2O_3 (inhibiteur de croissance) et le Bi_2O_3 (agent de frittage), régulent la microstructure en stabilisant les interfaces et en contrôlant la taille des grains pour garantir une uniformité essentielle à la non-linéarité.
- **Modulation Électrique du Joint de Grain :** Les oxydes tels que le Co_3O_4 et le MnO entrent en solution dans la matrice, modulant la densité des porteurs de charge. Cela permet d'ajuster la hauteur de la barrière de potentiel de Schottky et, par conséquent, de contrôler la résistivité et le niveau de non-linéarité du joint de grain.
- **Amélioration de la Stabilité des varistances :** L'optimisation de la phase intergranulaire par ces additifs confère aux varistances une meilleure stabilité face aux contraintes électriques.

L'étude expérimentale mettra un accent particulier sur l'influence de la variation de la teneur en oxyde de zirconium (ZrO_2) (le dopant X) sur le comportement électrique et microstructural des échantillons, afin de déterminer son rôle spécifique dans l'amélioration des performances de cette formulation complexe

III.4. Processus d'élaboration

L'élaboration des échantillons de varistances ZnO a été réalisée en suivant le procédé métallurgique classique de la préparation des céramiques, souvent désigné comme la méthode de l'oxyde mixte (ou réaction à l'état solide).

L'ensemble de l'instrumentation requise pour la procédure expérimentale a été rassemblé. Elle comprend notamment:

- Balance de précision (type Kern ou Scout Pro) ;
- Divers outils de laboratoire (Barquette, jarres, béchers, pinceaux, pince, Spatules) ;
- Broyeur ;
- Etuve ;

- Matrices cylindriques en acier inoxydable de différents diamètres (13, 23mm) ;
- Tamiseuse vibrante (différents diamètres : 60 μm ,80 μm , 90 μm , 100 μm ,125 μm , 150 μm , 200 μm) ;
- Presse mécanique Uniaxiale ;
- Four programmable ;
- Polisseuse.

La procédure d'élaboration classique des échantillons a été structurée autour des étapes opératoires détaillées ci-dessous.

III.5. Préparation et Homogénéisation des Poudres

La première étape a consisté à préparer les mélanges de poudres correspondant aux différentes compositions (Z0 à Z4) par pesée stœchiométrique précise, effectuée à l'aide d'une balance de haute précision.



Figure III 2. La pesée des oxydes

Les compositions chimiques étant définies en pourcentage molaire des oxydes, il est indispensable d'abord de calculer l'équivalent en pourcentage massique (en grammes) pour déterminer avec précision la quantité à peser de composant (Tableau III.3).

Tableau III 3. Masse atomique des dopants et masses molaires des oxydes utilisés [102,106].

Dopants	Masse atomique	Oxyde	Masse molaire (g/mol)
Zn	65.38	ZnO	81.379
O	15.999	ZrO ₂	123.222
Zr	91.224	Bi ₂ O ₃	465.958
Bi	208.9804	Sb ₂ O ₃	291.517
Sb	121.760	Cr ₂ O ₃	151.989

Cr	51.9961	MnO	70.937
Mn	54.938	Co ₃ O ₄	240.795
Co	58.933	NiO	74.692
Ni	58.693	SiO ₂	60.083
Si	28.085		

➤ **Méthodologie de conversion (mol% → wt%)**

Pour une composition donnée (Échantillon Z_j), le pourcentage massique (% $_i$ Mass.) de l'oxyde i est calculé comme suit :

➤ **Calcul de la masse relative de chaque oxyde :**

Pour un oxyde i de masse molaire M_i , la masse relative associée à une teneur molaire x_i (en %) est donnée par :

$$m_i = \left(\frac{x_i}{100} \right) \times M_i \quad (\text{III.1})$$

- Masse molaire équivalente totale de la formulation

$$M_{\text{total}} = \sum_i m_i \quad (\text{III.2})$$

- Conversion en pourcentage massique :

$$w_i = \left(\frac{m_i}{M_{\text{total}}} \right) \times 100 \quad (\text{III.3})$$

- Conversion pour une masse totale de 50 g de mélange :

$$m_{i,50g} = 50 \times \left(\frac{w_i}{100} \right) \quad (\text{III.4})$$

➤ **Exemple d'application : Échantillon Z0**

Calcul des masses relatives :

$$m_i = \left(\frac{x_i}{100} \right) \times M_i \quad (\text{III.5})$$

$$\text{ZnO} : \frac{93.50}{100} \times 81.379 = 76.10$$

$$\text{ZrO}_2 : \frac{0.00}{100} \times 123.222 = 00$$

$$\text{Bi}_2\text{O}_3 : \frac{1}{100} \times 465.958 = 4.66$$

$$\text{Sb}_2\text{O}_3 : \frac{1}{100} \times 291.517 = 2.92$$

$$\text{Co}_3\text{O}_4 : \frac{1}{100} \times 240.795 = 2.41$$

$$\text{MnO} : \frac{1}{100} \times 70.937 = 0.71$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 : \frac{0.50}{100} \times 151.989 = 0.76$$

$$\text{NiO} : \frac{0.50}{100} \times 74.692 = 0.37$$

$$\text{SiO}_2 : \frac{0.50}{100} \times 60.083 = 0.30$$

Somme totale :

$$M_{\text{total}} = 76.10 + 0.00 + 4.66 + 2.92 + 2.41 + 0.71 + 0.76 + 0.37 + 0.30 = 88.23$$

Calcul des pourcentages massiques :

$$w_i = \left(\frac{m_i}{M_{\text{total}}} \right) \times 100 \quad (\text{III.6})$$

$$w_{\text{ZnO}} = \frac{76.10}{88.23} \times 100 \approx 86,25\%$$

$$w_{\text{ZrO}_2} = \frac{00}{88,23} \times 100 \approx 00\%$$

$$w_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = \frac{4,66}{88,23} \times 100 \approx 5,28\%$$

$$w_{\text{Sb}_2\text{O}_3} = \frac{2,92}{88,23} \times 100 \approx 3,30 \%$$

$$w_{\text{Co}_3\text{O}_4} = \frac{2,41}{88,23} \times 100 \approx 2,73\%$$

$$w_{\text{MnO}} = \frac{0,71}{88,23} \times 100 \approx 0,80\%$$

$$w_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{0,76}{88,23} \times 100 \approx 0,86\%$$

$$w_{\text{NiO}} = \frac{0,37}{88,23} \times 100 \approx 0,42\%$$

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{0,30}{88,23} \times 100 \approx 0,34\%$$

Une fois les pourcentages massiques de la composition Z0 établis, il suffit de les convertir en masses réelles (en grammes) pour une préparation totale de 50g :

$$m_{i,50g} = 50 \times \left(\frac{w_i}{100} \right) \quad (\text{III.7})$$

$$m_{\text{ZnO}} = 50 \times \frac{86,25}{100} = 43,13 \text{ g}$$

$$m_{\text{ZrO}_2} = 50 \times \frac{0,00}{100} = 0,00 \text{ g}$$

$$m_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = 50 \times \frac{5,28}{100} = 2,64 \text{ g}$$

$$m_{\text{Sb}_2\text{O}_3} = 50 \times \frac{3,30}{100} = 1,65 \text{ g}$$

$$m_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 50 \times \frac{2,73}{100} = 1,36 \text{ g}$$

$$m_{\text{MnO}} = 50 \times \frac{0,86}{100} = 0,43 \text{ g}$$

$$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 50 \times \frac{0,86}{100} = 0,43 \text{ g}$$

$$m_{\text{NiO}} = 50 \times \frac{0,42}{100} = 0,21 \text{ g}$$

$$m_{\text{SiO}_2} = 50 \times \frac{0,34}{100} = 0,17 \text{ g}$$

➤ Résultats généraux pour les échantillons Z0 → Z4

Les **Tableau III.4 et 5** présentent l'ensemble des résultats de cette conversion, indiquant pour chaque oxyde les valeurs en pourcentage massique ainsi que la masse exacte en grammes nécessaire à la confection d'un lot de 50 g de poudres pour chaque formulation.

Tableau III 4. Composition en pourcentage massique.

Échantillon	ZnO (%)	ZrO ₂ (%)	Bi ₂ O ₃ (%)	Sb ₂ O ₃ (%)	Co ₃ O ₄ (%)	MnO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	NiO (%)	SiO ₂ (%)
Z0	86.25	0.00	5.28	3.30	2.73	0.80	0.86	0.42	0.34
Z1	85.92	0.35	5.28	3.30	2.73	0.80	0.86	0.42	0.34
Z2	85.59	0.70	5.27	3.30	2.72	0.80	0.86	0.42	0.34
Z3	85.26	1.04	5.26	3.29	2.72	0.80	0.86	0.42	0.34
Z4	84.93	1.39	5.26	3.29	2.72	0.80	0.86	0.42	0.34

Tableau III 5. Composition convertie en grammes.

Échantillon	ZnO (g)	ZrO ₂ (g)	Bi ₂ O ₃ (g)	Sb ₂ O ₃ (g)	Co ₃ O ₄ (g)	MnO (g)	Cr ₂ O ₃ (g)	NiO (g)	SiO ₂ (g)
Z0	43.13	0.00	2.64	1.65	1.36	0.40	0.43	0.21	0.17
Z1	42.96	0.17	2.64	1.65	1.36	0.40	0.43	0.21	0.17
Z2	42.79	0.35	2.63	1.65	1.36	0.40	0.43	0.21	0.17
Z3	42.63	0.52	2.63	1.65	1.36	0.40	0.43	0.21	0.17
Z4	42.46	0.70	2.63	1.64	1.36	0.40	0.43	0.21	0.17

III.6. Broyage

Suite à la pesée des matières premières, une homogénéisation intime des oxydes a été assurée par l'opération de broyage. Cette dispersion a été effectuée en phase humide par l'ajout d'eau distillée et d'un liant organique dans un broyeur à jarre équipé de billes d'agate. L'efficacité du mélange a nécessité une durée minimale de 24 heures.



Figure III 3. Composition en pourcentage massique.

III.7. Séchage

À l'issue de l'étape de broyage en phase humide, le mélange d'oxydes se présente sous la forme d'une suspension visqueuse appelée "barbotine". Ce mélange est ensuite transféré dans une étuve pour une opération de séchage visant à assurer l'évaporation totale de l'eau. Le traitement thermique est généralement mené entre 150 et 180 °C pendant une durée d'environ 12 heures. La poudre obtenue après séchage est souvent agglomérée, rendant indispensable l'exécution d'un second broyage à sec afin de désagréger les particules et de restaurer la finesse requise pour la mise en forme.



Figure III 4. Procédure de séchage.

III.8. Tamisage

La poudre séchée et désagglomérer ensuite tamisée au moyen d'un tamiseuse vibrante. Cette procédure est mise en œuvre pour sélectionner des particules de taille identique et sphérique. L'objectif est d'optimiser les propriétés d'écoulement (rhéologie) de la poudre, facilitant ainsi un remplissage uniforme des moules avant la compression et garantissant une qualité optimale du compact vert.

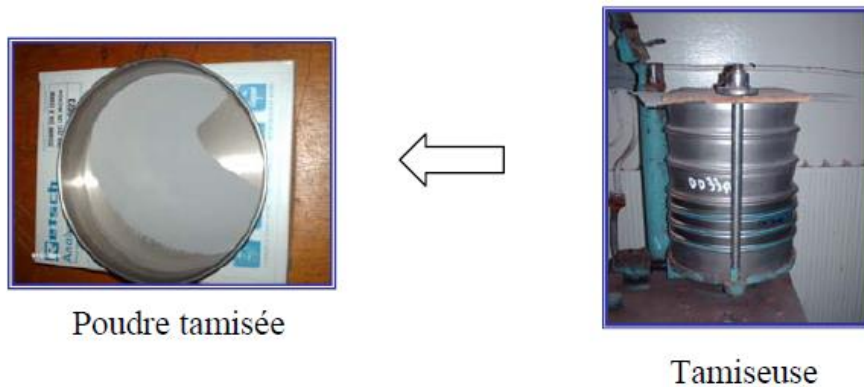


Figure III 5. Procédure de tamisage.

III.9. Ajout du liant et mise en forme

Compte tenu de la nature des poudres d'oxydes, considérées comme incompressibles, l'étape de mise en forme a nécessité l'adjonction d'un liant polymérique. Un ajout de 3% en masse d'alcool polyvinylique (PVA) a été incorporé dans les mélanges pour assurer la cohésion mécanique nécessaire entre les grains compactés. La présence de ce liant est indispensable pour manipuler les échantillons avant l'étape de frittage et prévenir toute fissuration ou désagrégation.

Les poudres ainsi préparées ont ensuite été introduites dans des moules cylindriques en acier inoxydable (le diamètre de 23 mm étant retenu pour cette série) et compactées par compression uniaxiale sous une charge élevée de 84 MPa (350 kg/cm²). Cette opération a permis d'obtenir des pastilles crues (ou "compacts verts") d'un diamètre de 23 mm et d'une hauteur d'environ 4 mm.

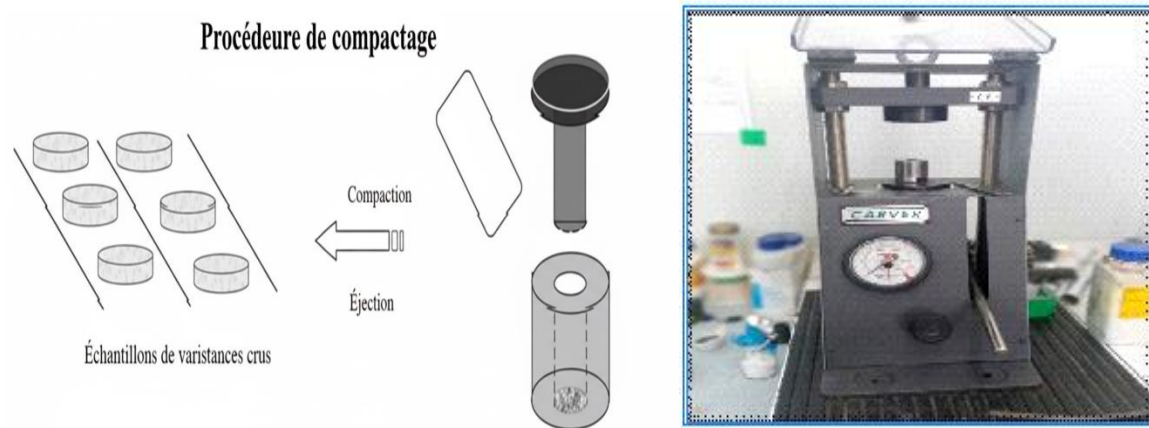


Figure III 6. Procédure de compactage par une presse hydraulique uniaxiale.

III.10. Frittage

Les échantillons verts (compactés), préalablement pressés, sont soumis à un traitement thermique de frittage à 1200 °C pendant 2 heures, sous atmosphère ambiante. Cette étape a pour fonctions principales :

- ✚ Assurer la densification du matériau, en réduisant la porosité et en favorisant les contacts interparticulaires ;
- ✚ Développer la structure polycristalline essentielle à l'effet varistance, où les grains semiconducteurs de ZnO sont isolés par des joints de grains spécifiques ;
- ✚ Permettre la diffusion et l'homogénéisation des dopants à l'intérieur des grains de ZnO et vers les interfaces, assurant la création des barrières de potentiel.



Figure III 7. Four Nabertherm pour frittage.

Le frittage représente l'étape la plus critique du processus de fabrication des varistances, car il met en jeu des mécanismes de transfert de matière et des réactions physico-chimiques complexes entre les constituants. Ces phénomènes déterminent la structure finale et influencent directement les propriétés électriques et mécaniques du matériau[107].

Le cycle de frittage (cycle thermique) appliqué se décompose en plusieurs étapes :

- ✓ **Phase de dégraissage (déliantage)** : Une première montée en température jusqu'à environ 400 °C permet d'éliminer les éventuels liants organiques (PVA) pour prévenir la fissuration des échantillons ;
- ✓ **Palier intermédiaire lié à la fusion du Bi_2O_3** : Lors de la montée en température, un palier est appliqué autour de 820°C, correspondant à la température de fusion de Bi_2O_3 . Cette étape favorise la formation d'une phase liquide transitoire, qui contribue à initier la densification par frittage en phase liquide. Elle joue un rôle clé : grâce à son fort pouvoir dissolvant, elle facilite la redistribution uniforme des dopants (Sb, Co, Mn, Cr, Ni, Si, Zr) dans la matrice de ZnO, garantissant ainsi la formation de barrières aux joints de grains responsables des propriétés varistances ;
- ✓ **Phase de frittage principal** : La température est ensuite portée à 1200°C, maintenue pendant 2 heures pour achever la densification. Durant cette étape, les dopants diffusent dans la matrice de ZnO, les grains croissent, et des réactions solides/liquides s'établissent pour stabiliser la microstructure ;
- ✓ **Refroidissement contrôlé** : Enfin, un refroidissement jusqu'à la température ambiante est effectué à une vitesse convenablement choisie afin de limiter les contraintes thermiques et d'assurer la stabilité structurale du matériau, car c'est durant cette étape que se finalise la formation des barrières de potentiel qui déterminent les propriétés non-linéaires du produit ;

III.11. Influence de la Vitesse de Refroidissement

La vitesse de refroidissement suivant l'étape de frittage est un paramètre critique qui affecte directement la microstructure et, par conséquent, les propriétés électriques des varistances à base d'oxyde de zinc (ZnO). C'est en effet durant cette phase thermique que se finalisent les processus physico-chimiques essentiels à la formation et à l'optimisation des barrières de potentiel aux joints de grains. Un refroidissement contrôlé est donc déterminant pour conférer au matériau de bonnes propriétés non-linéaires. Il a été démontré, par exemple, qu'une vitesse de refroidissement de 240°C/h permet d'atteindre les valeurs maximales pour des indicateurs de performance clés tels que le coefficient de non-linéarité (α) et le champ électrique de seuil [108,109]. Le contrôle précis de cette cinétique est ainsi indispensable à l'ingénierie des performances finales du composant.

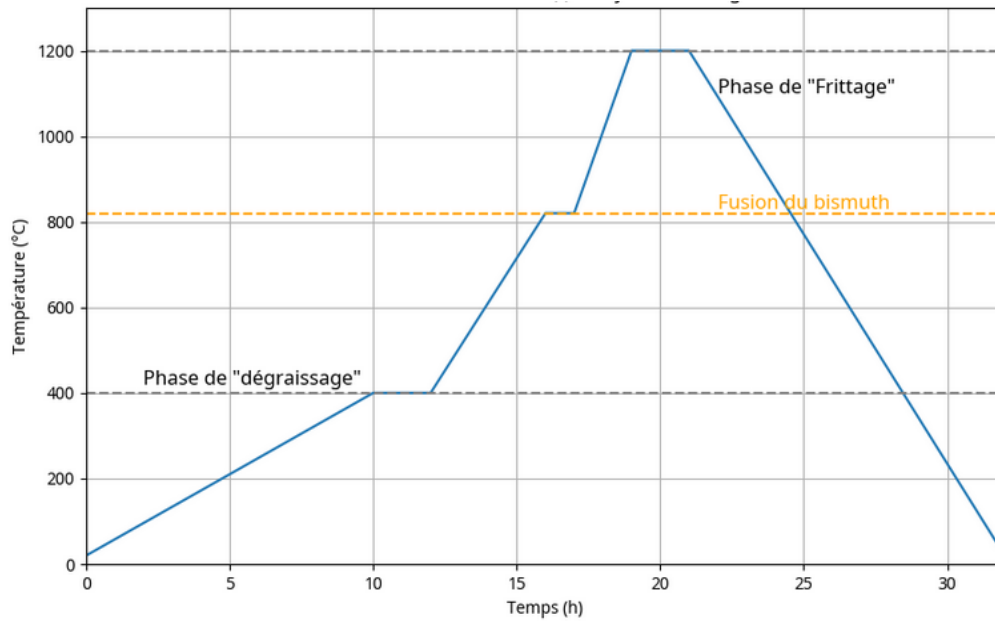


Figure III 8. Profil de la courbe $T = f(t)$ du cycle de frittage.

Une fois le cycle de frittage achevé, plusieurs modifications physiques et macroscopiques des échantillons ont été constatées :

- **Changement Chromatique :** Les échantillons ont présenté une altération notable de leur couleur, virant au noir pour la majorité des formulations étudiées. Ce changement est généralement attribué à l'incorporation des oxydes dopants (tels que Co_3O_4 ou MnO) et à la formation de phases spinelles ;
- **Densification et Retrait :** Le processus a engendré une densification significative du matériau, confirmée par un retrait volumique d'environ 20% par rapport au compact cru initial. Ce retrait est une conséquence directe de l'élimination de la porosité et de la consolidation des grains sous l'effet de la haute température.

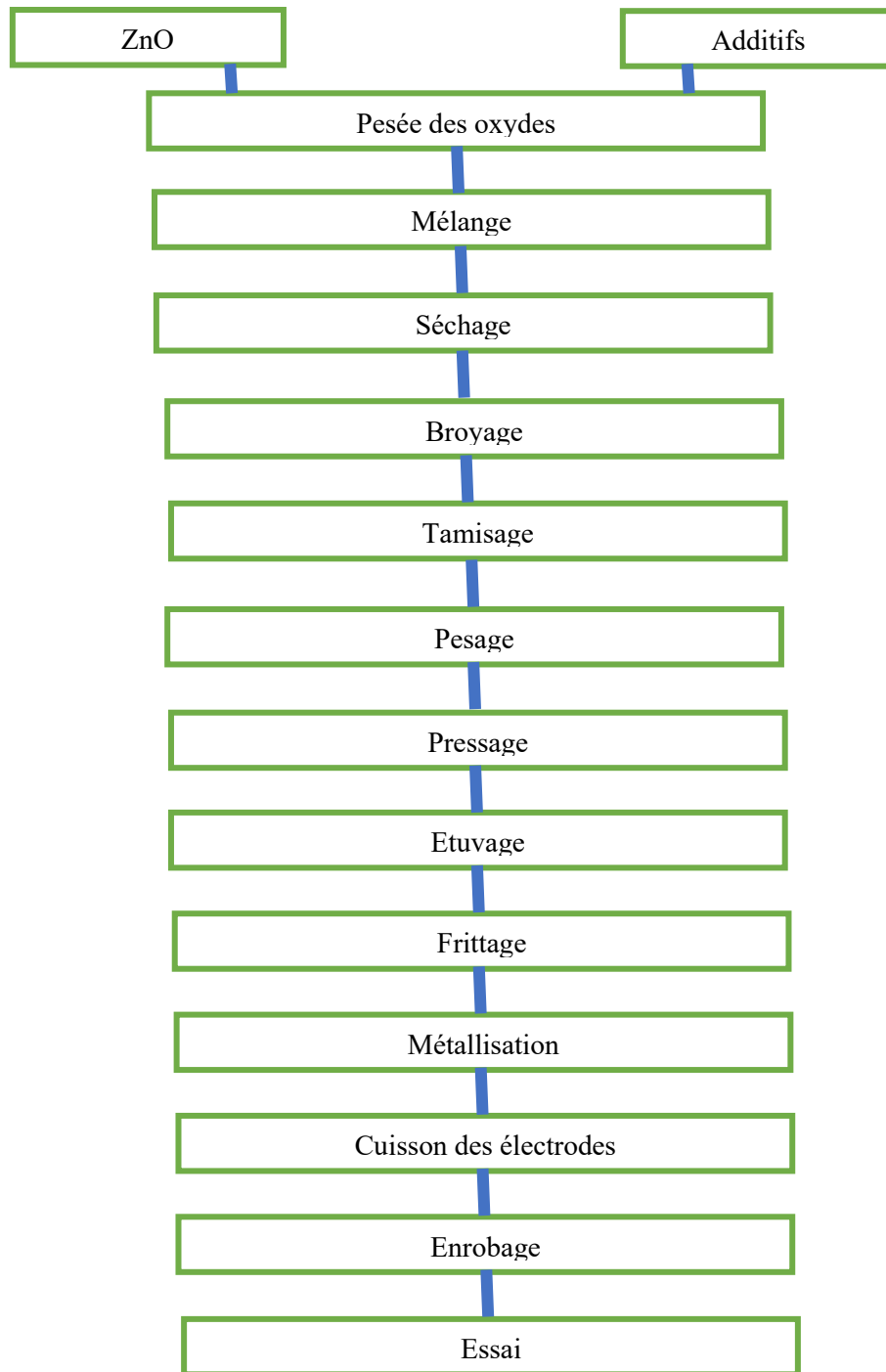


Figure III 9. Protocole expérimental des étapes de procédé de synthèse des varistances ZnO.

III.12. Techniques de caractérisation

III.12.1. Observations microstructurales

III.12.1.1. Imagerie Électronique (MEB)

L'étude microstructurale des échantillons a été principalement menée à l'aide de microscopes électroniques à balayage (MEB). Cette technique d'imagerie repose sur la détection des électrons secondaires émis par un échantillon lorsqu'il est bombardé par un faisceau d'électrons

focalisé. Elle permet d'obtenir des images de haute résolution avec une grande profondeur de champ. Elle fournit des informations cruciales sur la morphologie et la taille des grains, ainsi que sur leur distribution granulométrique et leur taille moyenne après le frittage. De plus, le MEB est utilisé pour évaluer de manière qualitative la porosité du matériau.

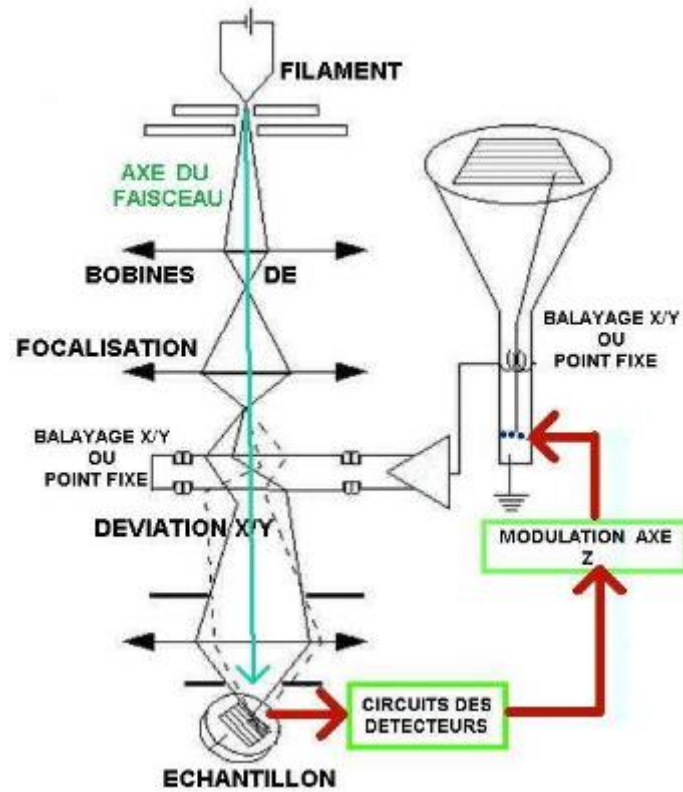


Figure III 10. Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

Les images (micrographies) ont été spécifiquement réalisées à l'aide d'un appareil microscope électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy), modèle Zeiss ULTRA 55. L'ensemble des composants nécessaires à la création et à la focalisation du faisceau d'électrons sur l'échantillon est appelé la colonne électronique. Cet équipement est doté d'un analyseur à dispersion d'énergie (EDS, Edax Genesis) permettant de réaliser des analyses chimiques.

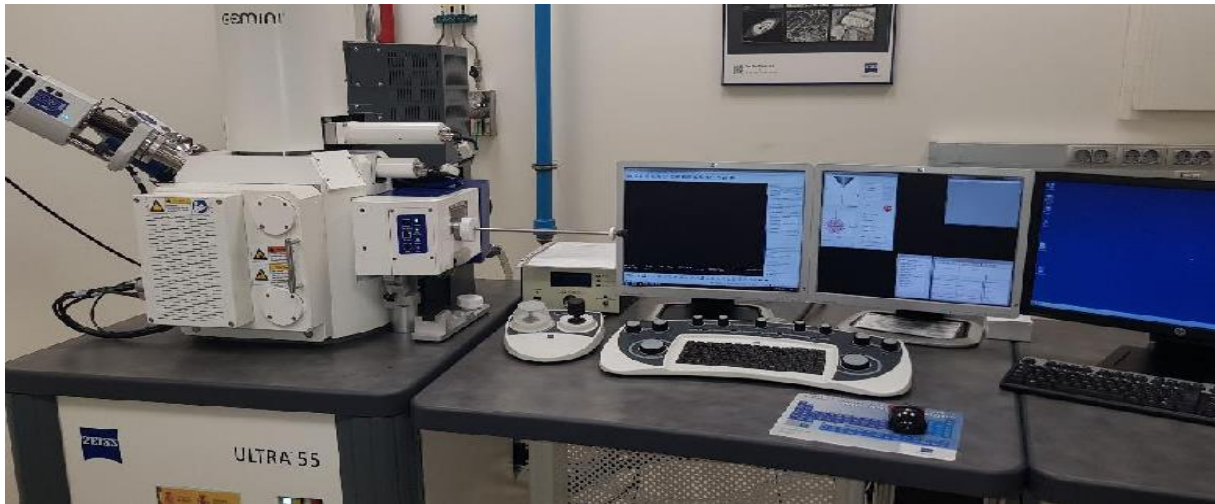


Figure III 11. Microscope électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy), modèle Zeiss ULTRA 55.

III.12.1.2. Préparation et Observation Microstructurale

L'observation de la microstructure des matériaux frittés au Microscope Électronique à Balayage (MEB) nécessitait une préparation d'échantillons rigoureuse.

❖ Préparation Initiale et Enrobage

Chaque échantillon a été fracturé pour obtenir une section transversale. Ensuite, la moitié de cette surface a été soumise au polissage. Le processus de polissage a débuté par l'enrobage à chaud (170–200 °C) des échantillons dans une cire (Quickstick 135) soluble à l'acétone.



Figure III 12. Préparation avant le polissage : découpage, enrobage à chaud des échantillons.

❖ Polissage de la Surface

Le polissage s'est effectué sur une polisseuse manuelle (Struers LaboPol-5) en plusieurs étapes :

- Polissage Primaire : Réalisé sur une série de disques de carbure de silicium dont la granulométrie diminuait progressivement : 68, 30, 22 et 15 μm . Chaque cycle durait 30 à 40 secondes, avec une force de 25 N, un balayage d'eau et une rotation d'environ 150 tours/minute ;
- Polissage Fin et Finition : Des cycles de 3 minutes ont été effectués avec des suspensions diamantées de 6, 3 et 1 μm sur des draps de polissage, sous une force de 15 N et avec un lubrifiant au goutte-à-goutte. La finition finale s'est faite dans les mêmes conditions avec une suspension de silice colloïdale de 0,04 μm de diamètre.

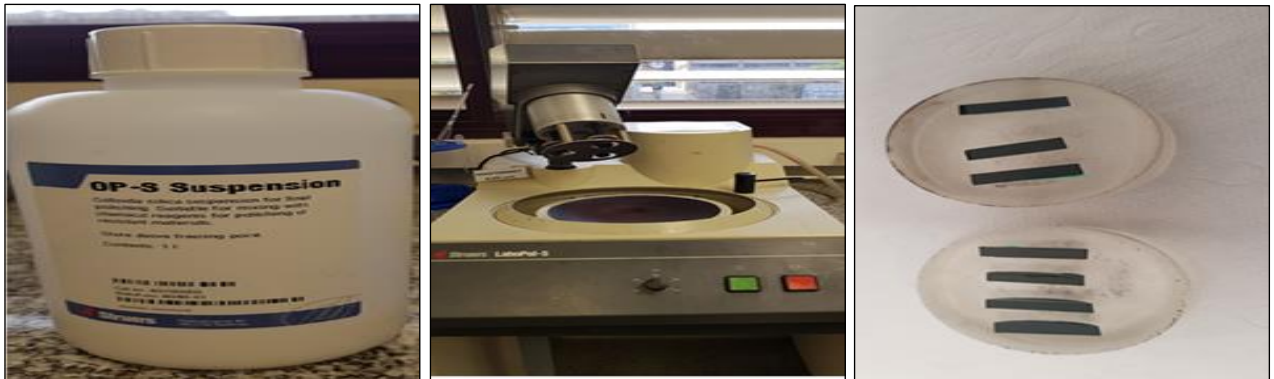


Figure III 13. Procédure de polissage des échantillons.

III.12.1.3. Révélation des Joints de Grains

Une fois la surface polie, les joints de grains devaient être révélés pour rendre les grains de ZnO nettement discernables.

- ❖ Attaque Chimique: La première méthode consistait à tremper l'échantillon pendant une minute dans une solution diluée d'acide phosphorique (0,6 vol%) et d'acide chlorhydrique (0,04 vol%) dans l'eau.

III.12.1.4. Dépôt Conducteur et Observation MEB

- ❖ Préparation à la Conductivité : Les échantillons de plus de 1 mm d'épaisseur ont reçu un dépôt de carbone ou d'argent pour améliorer la conductivité du matériau et permettre l'observation au MEB ;
- ❖ Observation : L'observation microstructurale a été réalisée au Microscope Électronique à Balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés. Ce mode a été choisi car il offre un contraste de phases particulièrement élevé, favorable à une distinction claire des différentes zones microstructurales.

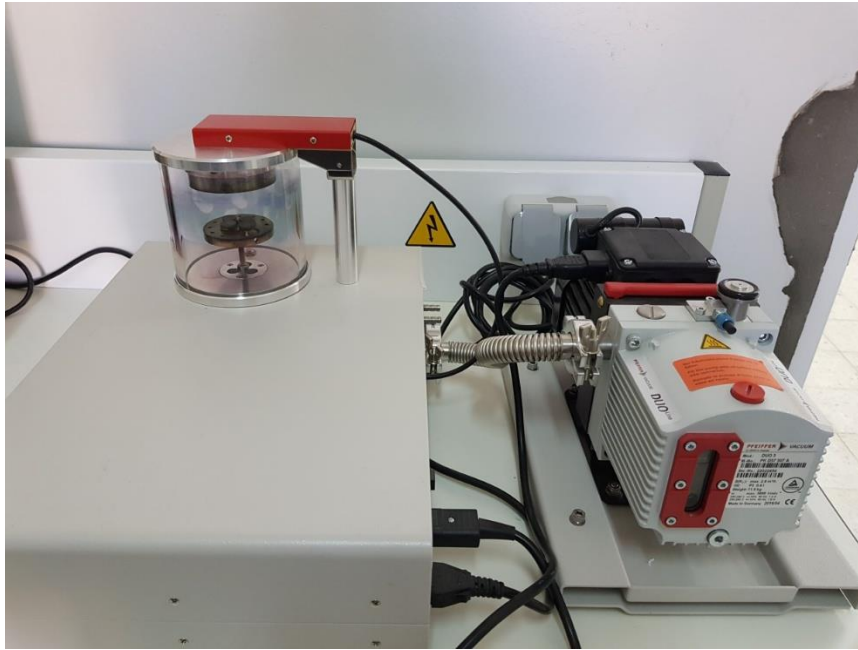


Figure III 14. Préparation du dépôt conducteur avant l'observation MEB.

III.12.2. Détermination de la Distribution de la Taille des Grains

Pour mesurer la taille des grains dans les céramiques frittées, une méthode basée sur l'analyse d'images par segments interceptés linéaires a été utilisée. Cette approche s'inspire de la norme ISO 643, mais a été spécifiquement adaptée pour surmonter les limites de la méthode standard.

III.12.2.1. Méthode Standard (Limitée)

La méthode standard consiste à calculer la taille moyenne de grain ($\bar{G}$) à partir de la longueur moyenne d'interception ($\bar{l}$), en utilisant la formule :

$$\bar{l} = \frac{L_T}{N_T} \quad (\text{III.8})$$

$$\bar{G} = \bar{l} \cdot g \quad (\text{III.9})$$

Où L_T est la longueur totale des lignes de mesure, N_T est le nombre total d'interceptions, et g est le grandissement de la micrographie.

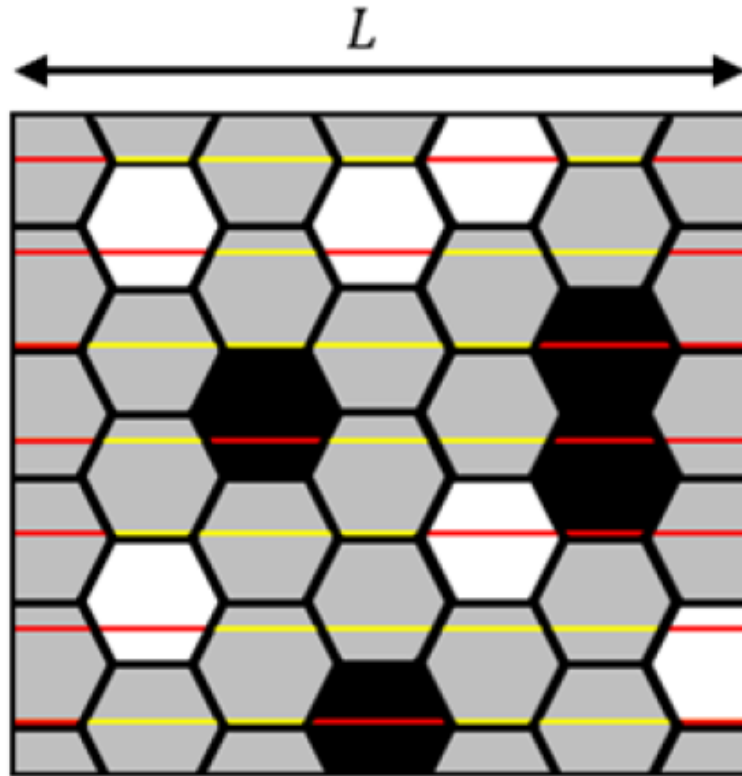


Figure III 15. Schéma représentatif de la mesure de la taille des grains sur une image de Bi_2O_3 : blanc, ZnO : gris et la porosité : noir. (En jaune les segments compatibles et en rouge les segments ignorés).

III.12.2.2. Adaptation de la Méthode

Cette approche standard est jugée insuffisante pour les échantillons de céramique frittée, car elle ne fournit que la moyenne et aucune information statistique complète (médiane, quartiles, distribution, etc.).

De plus, la porosité et la phase secondaire riche en bismuth (observées en noir et blanc, respectivement, sur la **figure III.15**, rendent la méthode complexe. Il faudrait isoler la longueur des segments interceptant uniquement les grains d'oxyde de zinc (en jaune), obligeant à mesurer la longueur de chaque segment plutôt que d'utiliser la longueur totale L_T .

III.12.2.3. Méthode Retenu et critères de mesure

La méthode finalement retenue est plus rigoureuse : elle consiste à mesurer directement la taille de chaque interception d'un grain d'oxyde de zinc, plutôt que de calculer une moyenne globale.

- ❖ Avantages : Permet d'obtenir l'écart-type et la distribution statistique complète de la taille de grain ;
- ❖ Critères de mesure : Une interception n'est mesurée que si les deux joints de grains sont visibles ; les grains coupés par le bord de l'image ou partiellement masqués sont ignorés ;

- ❖ Échantillonnage : La méthode est appliquée sur au moins cinq micrographies pour comptabiliser un minimum de 250 grains.

III.12.2.4. Traitement des Données et analyse statistique

Cette méthode tend à sous-estimer la taille de grain :

- ✓ Les micrographies sont réalisées sur des coupes, donc la surface apparente est inférieure au diamètre maximal du grain ;
- ✓ L'utilisation de la méthode "unidimensionnelle" signifie que la longueur d'interception est inférieure ou égale au diamètre de la surface apparente du grain ;
- ✓ Facteurs correctifs : Bien que des facteurs correctifs existent (proposés par certains auteurs pour des géométries idéalisées comme des sphères ou des tétraèdres), ils sont difficiles à appliquer aux microstructures complexes observées ;
- ✓ Conclusion sur la valeur : Les valeurs mesurées seront donc utilisées uniquement pour la comparaison entre échantillons, et non comme valeur absolue de la taille de grain ;
- ✓ Détermination du mode de la distribution.

Toutes les données statistiques sont initialement traitées (et sont discrètes) sous Excel, à l'exception du mode principal de la distribution.

- ✓ Lissage : Pour déterminer le mode (qui nécessite une distribution continue), les données discrètes sont lissées à l'aide d'une méthode à noyau (effectuée avec le logiciel 'R') ;
- ✓ Principe du lissage : Cette technique attribue une distribution gaussienne à chaque mesure, puis en fait la somme pour estimer la densité de probabilité $p(x)$ (décrite par l'équation 4). L'optimisation passe par le paramètre largeur de bande (h).

III.12.3. Analyse des phases cristallines (DRX)

III.12.3.1. Principe et protocole expérimental

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'analyse non destructive des matériaux cristallins. Elle a été employée pour identifier les phases cristallines présentes dans les échantillons, qu'ils soient sous forme de poudre ou de céramiques massives (frittées), et pour déterminer leurs paramètres structuraux. Pour garantir que l'analyse soit représentative de l'ensemble du volume, les échantillons massifs sont généralement broyés en une poudre fine avant la mesure.

Les analyses sont menées à l'aide d'un diffractomètre fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano. Dans cette configuration, un faisceau de rayons X monochromatique, typiquement la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} \approx 1.5418 \text{ \AA}$), est dirigé sur la surface plane de l'échantillon.

L'échantillon tourne sur son axe à une vitesse angulaire ω , tandis que le détecteur pivote à une vitesse 2ω pour collecter le faisceau diffracté. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés en mesurant l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de diffraction 2θ , généralement sur une plage allant de 10° à 80° avec un pas angulaire fin (par exemple, 0.02°).

Le principe de la DRX repose sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{III.10})$$

Où d_{hkl} est la distance entre les plans cristallographiques (hkl), θ est l'angle d'incidence (angle de Bragg), λ est la longueur d'onde des rayons X et n est un entier. Lorsqu'un pic de diffraction est enregistré, cela signifie que la condition de Bragg est satisfaite, indiquant une interférence constructive des rayons X sur une famille de plans atomiques. Le diffractogramme obtenu (un graphique de l'intensité en fonction de 2θ) constitue une véritable "empreinte digitale" de la structure cristalline du matériau.



Figure III 16. Diffractomètre des rayons X, Bruker D8 Advance.

III.12.3.2 Identification qualitative des phases

L'identification des phases (analyse qualitative) est réalisée en comparant les positions et les intensités relatives des pics du diagramme expérimental avec les fiches de référence d'une base de données cristallographiques, telle que l'ICDD (International Centre for Diffraction Data), à l'aide de logiciels spécialisés comme X'Pert HighScore.

III.12.3.3 Analyse quantitative (affinement Rietveld)

Au-delà de la simple identification, l'analyse quantitative par affinement Rietveld a été utilisée pour déterminer la proportion de chaque phase dans les échantillons multiphasés. La méthode Rietveld est une technique puissante d'ajustement de profil où l'ensemble du diagramme de diffraction expérimental est modélisé mathématiquement à partir des paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques), microstructuraux (taille des cristallites, microcontraintes) et instrumentaux. En affinant itérativement ces paramètres jusqu'à ce que le diagramme calculé corresponde au mieux au diagramme mesuré, il est possible de déterminer avec une grande précision la fraction massique de chaque phase cristalline présente, en plus d'obtenir des valeurs affinées pour les paramètres de maille de chaque phase. La qualité de l'affinement est jugée par des indicateurs de confiance, tels que le "Goodness of Fit" (GoF) ou le facteur de fiabilité pondéré (Rwp), qui doivent être les plus faibles possible.

III.12.3.4. Mesure de la densité des échantillons

III.12.3.4.1. Densité expérimentale – méthode d'Archimède

La densité des échantillons frittés a été déterminée en utilisant le principe d'Archimède, une méthode basée sur la pesée hydrostatique. Cette technique nécessite trois mesures de masse distinctes pour chaque échantillon :

- m_s : la masse de l'échantillon sec, mesurée directement après frittage.
- m_h : la masse de l'échantillon saturé de liquide (humide).
- m_a : la masse apparente de l'échantillon complètement immergé dans le même liquide.

Le protocole consiste d'abord à peser l'échantillon sec. Ensuite, pour s'assurer que l'eau pénètre toutes les porosités ouvertes, l'échantillon est immergé dans de l'eau et placé sous vide pour chasser l'air résiduel. Après retour à la pression atmosphérique, l'eau occupe les pores. La masse de l'échantillon saturé (m_h) est alors mesurée à l'air libre, suivie de la mesure de sa masse apparente (m_a) pendant qu'il est immergé.

La densité expérimentale ρ_{exp} est ensuite calculée à l'aide de la formule suivante, où ρ_{eau} est la densité de l'eau à la température ambiante ($\approx 0,9975 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 25 °C) :

$$\rho_{exp} = \frac{m_s \cdot \rho_{eau}}{m_h - m_a} \quad (\text{III.11})$$

Les valeurs de densité obtenues sont ensuite exprimées soit en valeur absolue (par exemple, en g/cm^3), soit en densité relative, c'est-à-dire en pourcentage de la densité théorique du matériau.

III.12.3.4.2. Calcul de la densité théorique

La densité théorique (ρ_{th}) de chaque composition céramique a été calculée à partir de la loi des mélanges, en tenant compte de la proportion massique et de la densité spécifique de

chaque constituant. Cette approche permet d'estimer la densité idéale du matériau, c'est-à-dire celle qu'il présenterait en absence totale de porosité.

La densité théorique est déterminée selon la relation suivante :

$$\rho_{th} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (III.12)$$

Où :

- w_i représente la fraction massique du constituant i ,
- ρ_i désigne la densité spécifique (ou masse volumique réelle) du constituant i ,
- n correspond au nombre total de composants présents dans la composition.

Où w_i est la fraction massique de l'oxyde i , calculée à partir de sa proportion molaire (x_i) et de sa masse molaire (M_i) selon la relation suivante :

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_i x_i M_i} \quad (III.13)$$

Tableau III 6. Exemple de calcul pour l'échantillon Z0.

Oxyde	x_i (mol %)	M_i (g·mol ⁻¹)	ρ_i (g·cm ⁻³)	$x_i M_i$	w_i	w_i / ρ_i
ZnO	93,50	81,38	5,61	7 606,1	0,910	0,1622
Bi ₂ O ₃	1,00	465,96	8,90	465,96	0,056	0,0063
Sb ₂ O ₃	1,00	291,52	5,67	291,52	0,035	0,0062
Co ₃ O ₄	1,00	240,80	6,11	240,80	0,029	0,0047
MnO	1,00	70,94	5,43	70,94	0,008	0,0015
Cr ₂ O ₃	0,50	151,99	5,22	76,00	0,009	0,0018
NiO	0,50	74,69	6,67	37,35	0,004	0,0006
SiO ₂	0,50	60,09	2,65	30,05	0,003	0,0011
Total	100	—	—	8 818,82	1,000	0,1844

$$\rho_{th} = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{\rho_i}} = \frac{1}{0,18441} = 5,71 \text{ gcm}^{-3}$$

Tableau III 7. Récapitulatif des densités théoriques des échantillons.

Échantillon	ZnO (mol %)	ZrO ₂ (mol %)	ρ_{th} (g·cm ⁻³)
Z0	93,50	0,00	5,713
Z1	93,25	0,25	5,714
Z2	93,00	0,50	5,715
Z3	92,75	0,75	5,716
Z4	92,50	1,00	5,717

III.12.3.4.3 Détermination de la densité relative

La comparaison entre la densité expérimentale mesurée et la densité théorique calculée permet ensuite de déterminer la densité relative (ρ_{rel}) des échantillons selon l'expression suivante :

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \times 100 \quad (III.14)$$

Cette grandeur traduit le taux de densification atteint après le frittage et constitue un indicateur essentiel de la qualité microstructurale des céramiques élaborées.

III.12.3.5. Analyse thermique différentielle (DSC) et étude cinétique

III.12.3.5.1. Protocole expérimental

Les mesures par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées à l'aide d'un appareil d'analyse thermique simultanée (STA) Jupiter 449 (Netzsch, Selb, Allemagne). La plage de température couverte s'étendait de 50 à 1300°C, avec des vitesses de chauffe variables (5, 10, 15 et 20°C/min), sous une atmosphère d'azote (20 cm³/min). Pour chaque analyse, une faible masse des échantillons impactés a été chargée dans des creusets en aluminium fermés.

De l'indium de haute pureté a été utilisé pour l'étalonnage de l'appareil DSC. Par la suite, une analyse sur du zinc a été réalisée pour garantir la précision et l'exactitude de l'instrument. L'incertitude associée aux mesures de température par cette méthode a été évaluée à moins de 0,2°C. Les informations détaillées concernant les méthodes d'estimation des paramètres cinétiques.

III.12.3.5.2. Estimation des paramètres cinétiques

Au cours des dernières années, le comité de cinétique de l'International la Confédération Internationale pour l'Analyse Thermique et la Calorimétrie (ICTAC) a recommandé l'utilisation de l'analyse isoconversionnelle basée sur différentes vitesses de chauffage, plutôt que la méthode isotherme, afin d'estimer les paramètres cinétiques, car elle fournit des valeurs plus cohérentes et fiables [101,110,111]

L'analyse isoconversionnelle permet de déterminer l'énergie d'activation (E_a) et le facteur préexponentiel (A) sans faire d'hypothèse particulière sur le modèle de la réaction[101].

L'équation générale pour la vitesse de réaction lors des processus thermiquement provoqués à l'état solide peut s'exprimer en fonction de la température (T) et du degré d'avancement (α) comme suit [110] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (\text{III.15})$$

Où $f(\alpha)$ est le modèle de la réaction, $k(T)$ est la constante de vitesse, T la température, t le temps et α le niveau de conversion ($0 < \alpha < 1$).

Habituellement, les valeurs de α sont déterminées à partir du pic DSC, qui correspond à un processus chimique, en utilisant le rapport de la variation de chaleur en cours (ΔH) à la chaleur totale libérée ou consommée (ΔH_{tot}) dans le processus équation (III.16) :

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_{\text{tot}}} \quad (\text{III.16})$$

Où $\frac{dH}{dt}$ est le flux thermique DSC.

Pour relier la constante de vitesse à la température, on utilise l'équation d'Arrhenius équation (III.17):

$$k(T) = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (\text{III.17})$$

Où A est le facteur préexponentiel, E_a l'énergie d'activation apparente, R la constante des gaz, et T la température en kelvin.

La formule fondamentale équation (III.18) régissant la cinétique d'une réaction solide peut être établie en substituant l'équation (III.17) dans l'équation (III.15) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) f(\alpha) \quad (\text{III.18})$$

En cas d'expériences non isothermes, le premier terme de l'équation (III.18) (peut être réarrangé de la façon suivante équation (III.19) :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) f(\alpha) \quad (\text{III.19})$$

Où β est la vitesse de chauffage du DSC.

L'équation (III.18) peut être mise sous forme intégrée comme suit équation (III.20):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) dT \quad (\text{III.20})$$

Où $g(\alpha)$ est la forme intégrée du modèle de réaction $f(\alpha)$, qui peut être décrite par 41 équations différentes répertoriées dans la référence [111].

La partie dépendante de la température de l'équation (III.20) peut être résolue analytiquement et diverses approches d'approximation ont été proposées pour l'exploitation des données thermiques. Selon ces approximations, différentes méthodes intégrales ont été développées [112].

Dans ce travail, différentes méthodes isoconversionnelles, à savoir les approches itératives Kissinger–Akahira–Sunose (It-KAS) et Flynn–Wall–Ozawa (It-FWO) , ont été utilisées pour estimer les paramètres cinétiques. La validité de ces méthodes a été confirmée dans divers domaines comme la cristallisation et la gélification des polymères, les transitions de phase solide-solide, la décomposition thermique et la polymérisation par réticulation [112].

III.12.3.5.3. Méthodes itératives FWO et KAS

Afin d'améliorer la précision des paramètres cinétiques déterminés par Flynn–Wall–Ozawa (KAS) et Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), Gao et al[117]. Ont proposé une procédure itérative. Les méthodes it-FWO et it-KAS employées pour le calcul de l'énergie d'activation sont représentées par les équations (III.21) et (III.22) respectivement.

Dans lesquelles x , $h(x)$ sont calculés selon la quatrième formule d'approximation de Senum et Yang équation (III.23) [118], alors que $H(x)$ est déterminé sur la base des valeurs de x et $h(x)$ comme indiqué en équation (III.24).

$$h(x) = \frac{x^4 + 18x^3 + 86x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (\text{III.23})$$

$$H(x) = \frac{\exp(-x)h(x)/x^2}{0.0048 \exp(-1.051x)} \quad (\text{III.24})$$

Pour effectuer cette procédure itérative, trois étapes de base peuvent être suivies :

- ❖ Étape (1) : calculer l'énergie d'activation (E_1) avec les méthodes isoconversionnelles classiques (FWO, KAS) en supposant $h(x)$ et $H(x)$ égaux à 1 ;
- ❖ Étape (2) : à partir de E_1 , recalculer $h(x)$ et $H(x)$ et déterminer une nouvelle valeur de l'énergie d'activation (E_2) en traçant les relations correspondantes ;
- ❖ Étape (3) : remplacer la valeur E_1 par E_2 et répéter les étapes précédentes, jusqu'à convergence (écart acceptable entre les valeurs successives).

Le facteur préexponentiel (A_α) peut être obtenu directement à partir de l'ordonnée à l'origine du dernier tracé itératif (I_α), pour chaque valeur donnée de α , ainsi que des valeurs d'énergie d'activation obtenues par les méthodes it-OFW ou it-KAS. Les équations (III.25) et (III.26) donnent les expressions utilisées pour A_α par la méthode it-OFW et it-KAS respectivement.

$$\ln A_\alpha = I_\alpha - \ln \frac{0.0048 E_\alpha}{Rg(\alpha)} \quad (\text{III.25})$$

$$\ln A_\alpha = I_\alpha - \ln \frac{R}{E_\alpha g(\alpha)} \quad (\text{III.26})$$

III.12.4. Caractérisation des propriétés électriques

L'évaluation des propriétés électriques constitue une étape essentielle dans la caractérisation des céramiques varistances à base d'oxyde de zinc (ZnO). Ces propriétés reflètent directement la qualité des joints de grains, la densité du matériau et la nature des dopants ajoutés.

L'objectif de cette section est de présenter le protocole de préparation des échantillons pour les mesures électriques, la méthodologie expérimentale employée pour tracer la caractéristique courant-tension (I-V) et la détermination des paramètres électriques caractéristiques tels que la tension de seuil, le coefficient de non-linéarité et le courant de fuite.

III.12.4.1. Préparation des électrodes et montage d'essai

Avant la réalisation des mesures électriques, les pastilles de céramique frittées ont été soigneusement préparées afin d'assurer un contact électrique stable et reproductible.

Les deux faces des échantillons ont été recouvertes d'une fine couche de pâte d'argent conductrice, déposée uniformément sur toute la surface active.

Le dépôt a ensuite été cuit à 550 °C pendant 15 minutes dans un four à air libre afin d'assurer une bonne adhérence de l'électrode métallique à la surface du ZnO et une faible résistance de contact.



Figure III 17. Préparation des échantillons pour l'argentage des surfaces.

Pour garantir une excellente isolation électrique et prévenir d'éventuels courants de fuite latéraux, chaque pastille (d'un diamètre de 10 mm et d'une épaisseur moyenne de 1,5 à 2 mm) a été soudée à des bornes en alliage étain-cuivre servant de connexions électriques.



Figure III 18. Métallisation des électrodes

Puis encapsulée dans une résine époxy. La polymérisation de cette résine a été effectuée à 150 °C pendant 10 minutes, conférant à l'ensemble une rigidité mécanique et une résistance thermique adéquates pour les mesures successives.



Figure III 19. Procédure d'encapsulation des échantillons dans une résine époxy.

Le montage électrique expérimental comprend :

- ❖ Une alimentation haute tension TECHNIX (10 kV, 10 mA),
- ❖ Un voltmètre numérique pour la mesure de la tension appliquée,
- ❖ Un électromètre KEITHLEY pour l'enregistrement du courant traversant l'échantillon.

L'ensemble du dispositif a été conçu de manière à minimiser les effets parasites, tels que les courants de fuite dans les câbles ou les variations de température locales.

III.12.4.2. Mesures en courant continu (caractéristique I–V)

Les mesures ont été effectuées à température ambiante, en régime continu, afin d'établir la courbe courant–tension (I–V), paramètre fondamental dans l'étude du comportement varistor.

Cette caractéristique permet de déterminer trois grandeurs principales :

- ❖ La tension de seuil (V_t), correspondant au point d'inflexion à partir duquel la conduction devient fortement non linéaire ;
- ❖ Le coefficient de non-linéarité (α), représentant la pente de la courbe dans la zone exponentielle ;
- ❖ Le courant de fuite (J_L), mesuré dans la région de faibles champs électriques.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une source V-I de précision (Keithley 2410). Dans la zone de faibles courants, la densité de courant de fuite a été mesurée pour un champ d'environ 0,75 V sous 1 mA, traduisant la conduction intergranulaire à bas champ.

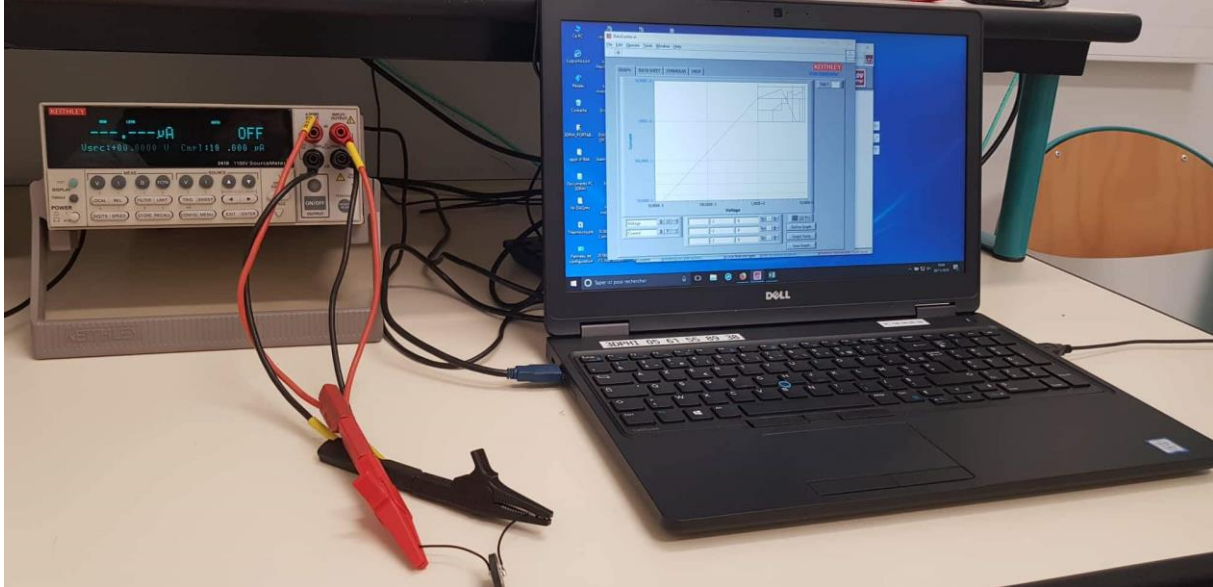


Figure III 20. Montage de mesure (I-V) dans la zone de faible intensité de courant.

La tension de seuil est obtenue par la relation :

$$V_t = \frac{V_{1\text{ mA}}}{d} \quad (\text{III.21})$$

Où $V_{1\text{ mA}}$ est la tension mesurée à un courant de 1 mA et d l'épaisseur de l'échantillon en millimètres.

Le coefficient de non-linéarité α est calculé à partir de la pente de la courbe $J(E)$ (densité de courant en fonction du champ électrique), selon la relation :

$$\alpha = \frac{1}{\log(J_2/J_1)} \quad (\text{III.22})$$

Où $J_1 = 0,1 \text{ mA/cm}^2$ et $J_2 = 1 \text{ mA/cm}^2$ correspondent respectivement aux champs électriques E et E_2 mesurés. Cette équation traduit la variation exponentielle du courant avec le champ électrique, caractéristique du comportement non ohmique des varistances.

Lors de la mesure, une stabilisation temporelle entre deux points consécutifs est respectée, notamment pour les courants inférieurs à 10 μA , afin d'éviter les effets transitoires liés à la polarisation des grains. En pratique, le régime permanent est atteint après quelques secondes, parfois jusqu'à deux minutes. Pour les mesures à plus fort courant (1–10 mA), le relevé est réalisé rapidement afin de limiter l'échauffement local et préserver la stabilité thermique du matériau.

III.12.4.3. Essais impulsionnels à fort courant

Pour compléter l'analyse du comportement non linéaire et évaluer la résistance des varistances aux surtensions, des essais en régime transitoire ont été effectués à l'aide d'un générateur d'ondes de choc FUG. Ce dispositif délivre des impulsions de 6,5 kV – 50 mA de forme 8/20 μ s, reproduisant les conditions de surtension rapides typiques rencontrées dans les dispositifs de protection électrique.

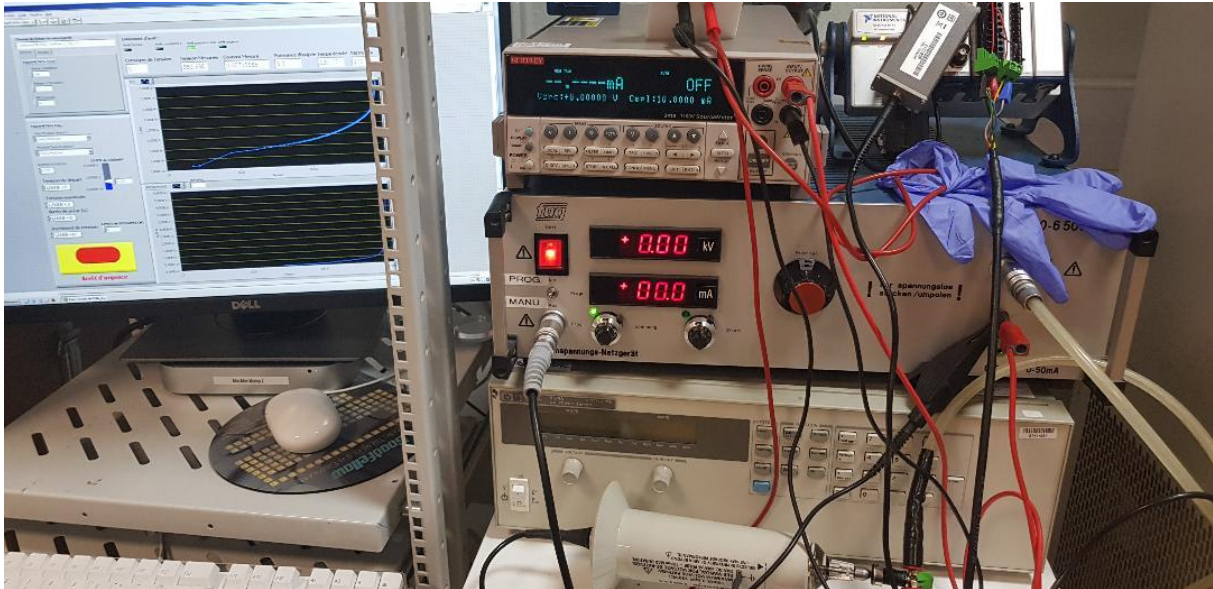


Figure III 21. Dispositif de mesure électrique de fortes impulsions FUG

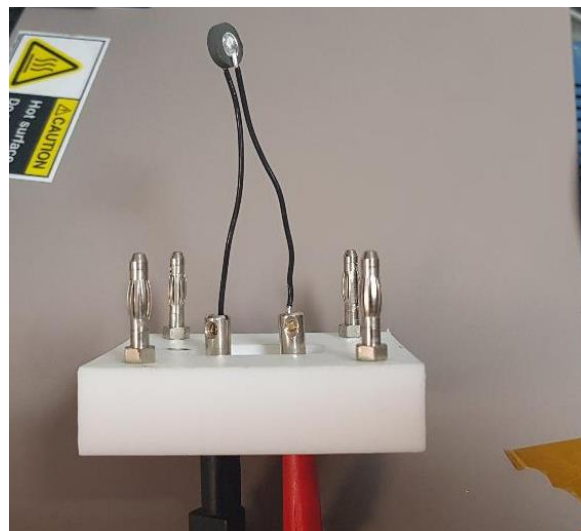


Figure III 22. Montage expérimental pour la mesure des propriétés électriques d'un échantillon de varistance ZnO, avec raccordement via fils et électrodes sur cellule porte-échantillon.

Ces tests permettent de caractériser la zone de forte densité de courant de la courbe $J(E)$, où la conduction est dominée par l'émission électronique à travers les barrières de potentiel formées aux joints de grains. L'observation de la stabilité du courant pendant et après

l'impulsion renseigne sur la robustesse thermique du matériau, la stabilité des barrières Schottky, et la réversibilité du comportement varistor après sollicitation.

L'ensemble des essais a montré que les céramiques présentent une bonne stabilité électrique et conservent leur caractère non linéaire même après plusieurs impulsions, démontrant la fiabilité du processus de frittage et l'efficacité du dopage en ZrO_2 sur le renforcement des propriétés varistor.

La méthodologie de mesure adoptée a permis de relier quantitativement la microstructure (taille de grains, phases intergranulaires, densité) aux performances électriques des varistances.

L'étude de la courbe $I-V$, complétée par les essais impulsionsnels, fournit une base solide pour l'interprétation des mécanismes de conduction et la corrélation entre la teneur en ZrO_2 et le comportement non linéaire global du matériau.

CHAPITRE IV

Résultats et Discussions

Ce chapitre est consacré à l'exposition et à l'analyse critique des résultats de cette étude. Chaque donnée significative est présentée puis immédiatement discutée, permettant d'en évaluer la portée et la cohérence. Cette démarche interprétative nous amène à confronter nos observations avec le cadre théorique existant, d'en expliquer les écarts ou les convergences, et d'en souligner la contribution à la connaissance du sujet. L'objectif est ainsi de transformer des données brutes en une argumentation scientifique étayée, préparant le terrain pour la conclusion générale.

IV.1. Evolution physicochimique et microstructurale :

IV.1.1. Analyse de la densité et du retrait linéaire :

L'analyse de la densité relative (**Figure IV.1**) met en évidence l'existence d'un optimum de densification correspondant à une teneur de 0,5 mol. % de ZrO_2 dans le mélange initial. Cet optimum se traduit par une compacité maximale des échantillons frittés et signale un équilibre entre la proportion des différents constituants et la capacité du système à s'organiser de manière homogène sous sollicitation thermique. Lorsque la teneur en ZrO_2 dépasse ce seuil, la densité de la céramique décroît progressivement, ce qui est un comportement récurrent dans les systèmes multiphasiques à matrice oxydique où la surcharge en phase dispersée perturbe la cinétique de densification et favorise l'apparition de zones de contraintes internes. En effet, un excès de particules secondaires en ZrO_2 favorise la formation de microfissures et de pores résiduels lors de la croissance granulaire, ce qui compromet non seulement l'efficacité du frittage mais également la stabilité mécanique du matériau [121]. Cette observation est à rattacher au concept de capacité de solubilisation des interfaces, qui contrôle la répartition et la coalescence des phases durant le frittage.

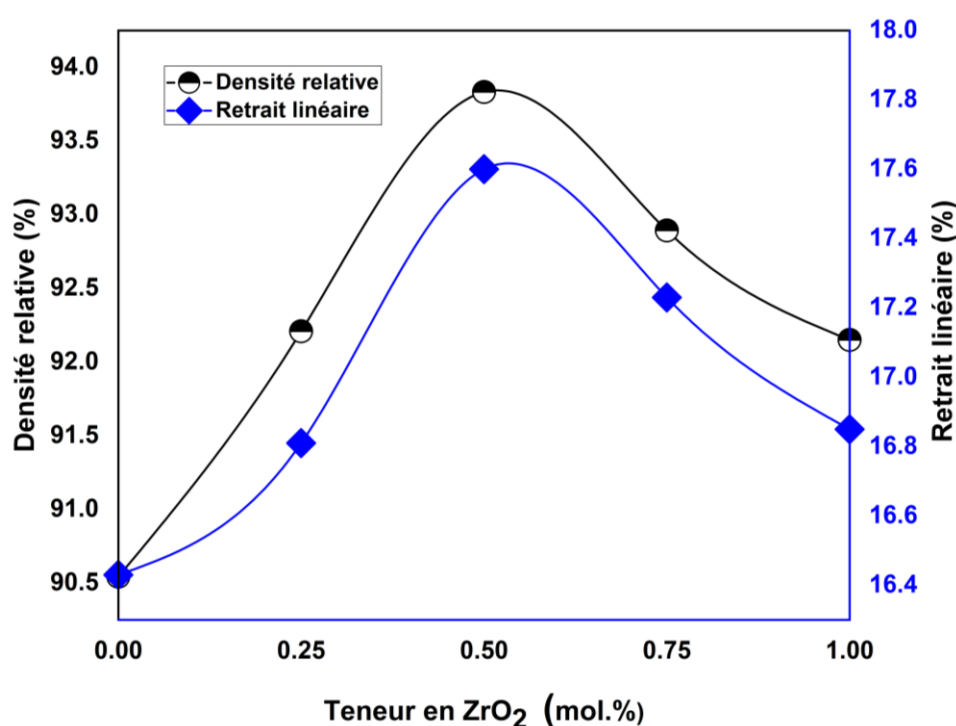


Figure IV 1. Densité relative et retrait linéaire moyen des échantillons de varistances dopés avec différentes quantités de ZrO_2 .

La limitation du frittage observée peut être attribuée principalement à deux mécanismes majeurs. Premièrement, la présence de particules de ZrO_2 en phase propre, généralement sous forme d'inclusions non réactives, agit comme une barrière à la densification lors du pressage et de la première étape du frittage. Ces particules génèrent localement de fortes anisotropies de pression, réduisant l'homogénéité de l'empilement, ce qui peut entraîner la formation de défauts de type pores ou microfissures orientés. Par ailleurs, la distribution hétérogène des particules de ZrO_2 affecte le réseau de contacts entre grains de ZnO : une phase secondaire mal dispersée peut piéger temporairement la phase liquide, nuisant à son efficacité pour la mobilisation des interfaces et la consolidation globale [122]. Deuxièmement, à 1200°C , la volatilisation de Bi_2O_3 s'accroît significativement. Provoquée par la hausse de la pression partielle de vapeur de Bi_2O_3 en atmosphère oxydante, cette volatilisation réduit la fraction de phase liquide nécessaire à la migration efficace des grains et à la réparation des défauts structuraux. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que la nature spécifique du matériau et sa microstructure stimulent l'émission de Bi_2O_3 , ce qui peut être aggravé par une présence trop importante de ZrO_2 agissant comme un site catalytique de volatilisation ou de rétention temporaire. Il est important de souligner que l'ajout de ZrO_2 , bien qu'il apporte initialement un effet bénéfique en améliorant la mouillabilité des grains de ZnO par la phase liquide Bi_2O_3 , se révèle doublement ambivalent. La zircone facilite le mouillage aux joints de grains, favorisant la réticulation des frontières de grains et la migration rapide en début de frittage, ce qui explique l'augmentation initiale de la densité. Cependant, lorsqu'on excède le seuil optimal, la quantité globale de liquide disponible diminue : soit parce que la zircone piège/transporte localement une part significative de la phase liquide, soit parce qu'elle modifie l'équilibre chimico-physique à l'état solide/liquide, limitant la diffusion des constituants. Par conséquent, le recul du retrait linéaire, observé dès 0,75 mol. % de ZrO_2 (**Figure IV. 1**), témoigne d'un ralentissement de la coalescence des grains et d'une consolidation imparfaite du volume fritté. Ce résultat implique qu'un excès de ZrO_2 , au-delà d'un seuil défini expérimentalement, induit une diminution du degré de compacité, une augmentation de la porosité finale et une altération potentielle des propriétés électriques et mécaniques du matériau.

IV.1.2. Analyse des phases :

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des matériaux étudiés sont regroupés dans la **figure IV.2** où on note un changement de phases en fonction des différents niveaux de dopage en ZrO_2

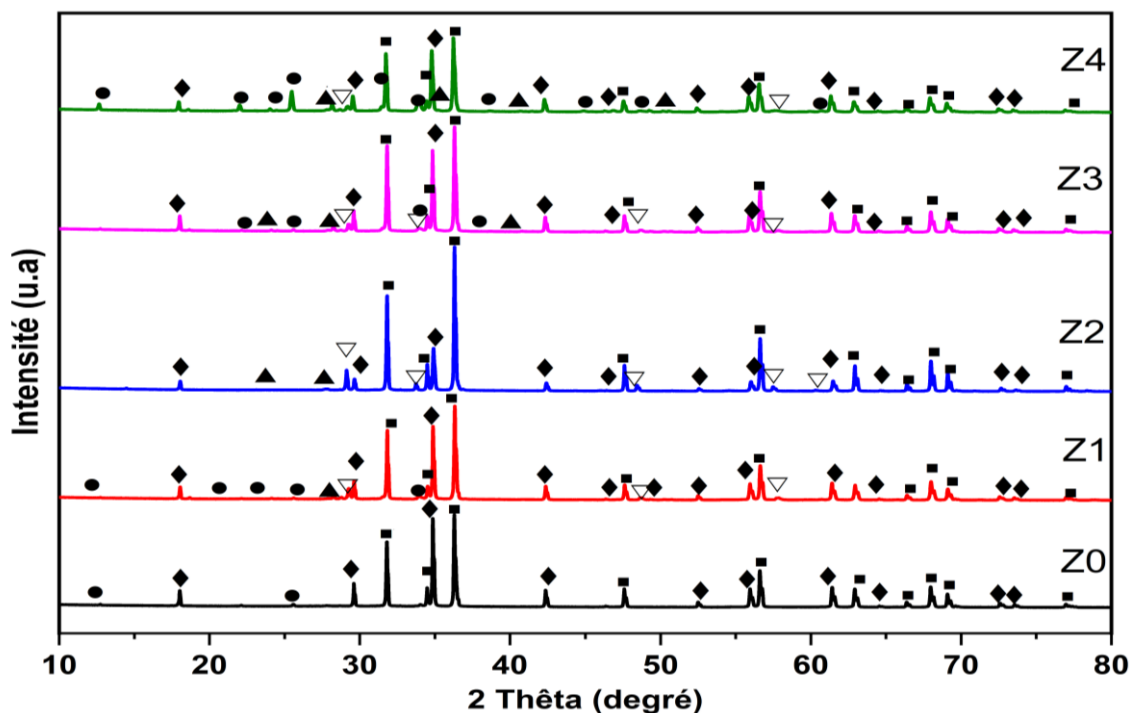


Figure IV 2. Diagrammes de DRX typiques avec intensité de pic normalisée des céramiques varistances dopées avec différentes teneurs en ZrO_2 . ■ ZnO , ◆ phase spinelle $(\text{Zn}_4\text{Ni}_3\text{Sb}_2\text{O}_{12})_{0.333}$, ● Willemite $\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$, ▲ ZrO_2 , ▽ Bi_2O_3 .

En se basant sur ces résultats, il est possible de déterminer la structure cristalline ainsi que d'affiner les paramètres structuraux par la méthode de Rietveld [123], notamment à l'aide du logiciel Topaze (**figure IV.3**). Quelle que soit la quantité de ZrO_2 incorporée, la phase majeure demeure principale reste le ZnO , dont la présence est systématiquement confirmée par des pics de diffraction d'intensité maximale et caractérisée par sa structure wurtzite (PDF 01-070-8070 Zincite)[124]. La seconde phase identifiée est le composé $(\text{Zn}_4\text{Ni}_3\text{Sb}_2\text{O}_{12})_{0.333}$ (PDF 01-075-6985 zinc nickel antimony oxide) ou phase spinelle intergranulaire généré par l'interaction entre ZnO , NiO et Sb_2O_3 lors du frittage à haute température. Aussi, on note la présence des phases mineures de : Bi_2O_3 (PDF 03-065-3319 bismuth oxide), $\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$ (PDF 01-083-2270 Willemite) et ZrO_2 (PDF 01-070-2491 Baddeleyite) est également observée[125]. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) (**figure IV.2**) confirme la stabilité chimique de la zircone (ZrO_2) dans le mélange réactionnel. Aucune formation de phases secondaires telle que du Zirconate de zinc (Zn_2ZrO_4) ou d'autres silicates n'a été détectée, ce qui soutient

l'hypothèse que la zircone reste majoritairement ségrégée aux joints de grains plutôt que d'une diffusion ou réaction chimique significative avec la matrice ZnO [126]. Cette stabilité est cruciale pour maintenir l'intégrité de la microstructure et éviter la formation de phases indésirables susceptibles de dégrader les propriétés électriques des varistances.

Par ailleurs, la présence nette de pics distincts de ZrO_2 cristalline en phase indépendante valide le rôle d'inoculant microstructural de la zircone, principe comparable à celui de la nucléation hétérogène dans les métaux. De par leur nature insoluble et leur distribution en particules fines, les grains de ZrO_2 agissent comme des sites de piégeage pour les joints de grains mobiles, limitant la croissance excessive des grains de ZnO durant le frittage. Ce phénomène d'épinglage est bien décrit par la loi de Zener–Smith, qui relie la taille moyenne des grains à la taille et à la fraction volumique des particules dispersées.

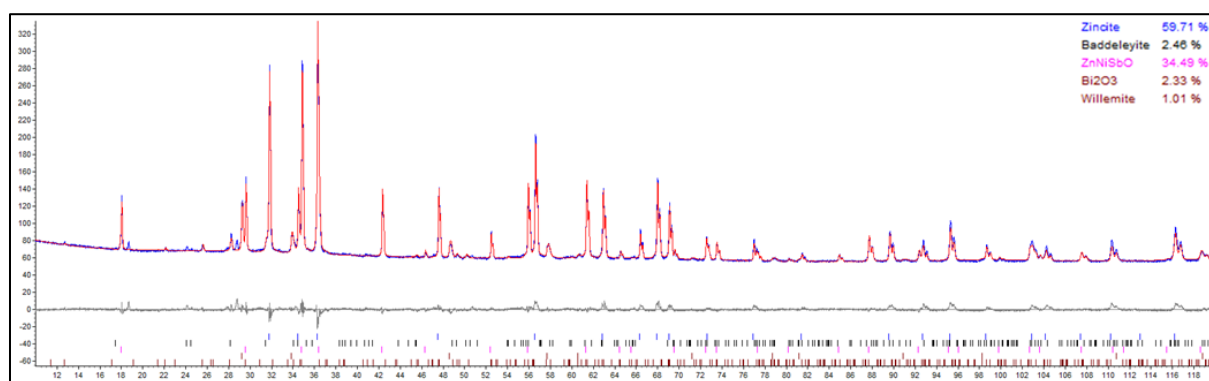


Figure IV 3. Affinement de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon Z1. Les diagrammes expérimentaux (points) et calculés (ligne pleine) sont présentés

Tableau IV 1. Analyse quantitative des phases et paramètres structuraux déduits de l'affinement de Rietveld pour l'échantillon Z1.

Phase	Quantité(%)	Paramètres de maille				
		Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume de la maille (Å ³)
Phase 1 : Zincite(ZnO)	59.71(14) %	186	3.2516	-	5.2038	47.65057
Phase 2 : Baddeleyite(ZrO_2)	2.46(10) %	P_1_21/c_1	5.1552	5.1938	5.3326	140.91455
Phase 3 : $\text{Zn}_4\text{Ni}_3\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ _{0.333}	34.49(11) %	Fd-3m:2	8.5431	-	-	623.52588
Phase 4 : Bi_2O_3	2.33(3) %	225	5.2920	-	-	148.21022
Phase 5 : Willemite ($\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$)	1.01(13) %	148	13.97008	-	9.2451	1562.58011

Tableau IV 2. Paramètres d'affinement et teneur en phase ZnO des échantillons préparés.

Echantillons	Phase % ZnO	Paramètres d'affinement	
		R _{exp} (%)	GoF
Z₀	60.49	1.46	3.18
Z₁	59.71	1.45	3.50
Z₂	75.38	1.65	2.98
Z₃	60.80	1.60	3.85
Z₄	50.13	1.42	3.34

IV.1.3. Analyse de la microstructure

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) affichées dans la **Figure IV. 4** indiquent clairement les changements de la microstructure des échantillons de varistances ZnO dopés avec différentes quantités de ZrO₂ après le frittage. On observe que l'introduction de ZrO₂ influe non seulement sur la taille des grains de ZnO, mais modifie également la distribution morphologique et la localisation des phases secondaires dans la matrice céramique. Pour les échantillons non dopés (Z₀) ou faiblement dopés (Z₁), la microstructure reste relativement homogène, composée de grains de ZnO bien développés et de quelques inclusions sombres correspondant à des impuretés ou phases secondaires. Au fur et à mesure que la teneur en ZrO₂ augmente (Z₂, Z₃ et surtout Z₄), la microstructure devient plus fine et complexe : la densité des grains est notablement accrue, la distribution des tailles se resserre et des particules fines et sombres (attribuées à des particules de ZrO₂) apparaissent de manière croissante aux jonctions de grains, points critiques de la croissance granulaire. Cette observation confirme l'effet inhibiteur de la zircone sur la mobilité des interfaces de grains, via un mécanisme bien connu d'épinglage de Zener limitant la croissance anormale des grains [127].

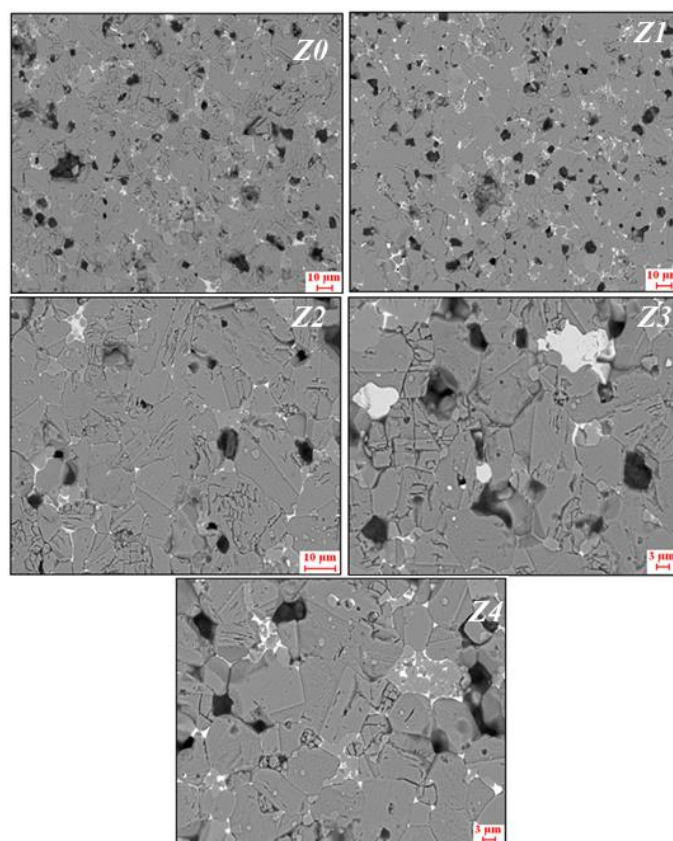


Figure IV 4. Micrographies MEB des échantillons frittés.

En outre, dans les échantillons à plus forte teneur en ZrO_2 , l'excès de Bi_2O_3 dans la microstructure, combiné à la présence accrue de ZrO_2 , stimule la formation du spinelle $(\text{Zn}_4\text{Ni}_3\text{Sb}_2\text{O}_{12})_{0,333}$, qui se localise préférentiellement aux triplets et jonctions de grains. Ces phases secondaires, sous forme de précipités ou d'amas blancs brillants visibles en MEB, constituent un véritable obstacle à la croissance des grains de ZnO : elles agissent à la fois comme des sites de nucléation hétérogène et comme des barrières physiques à l'expansion des cristallites. Par conséquent, le réseau granulaire est fortement affiné, avec une structure plus dense et une dispersion spatiale des grains de ZnO mieux homogénéisée.

Pour caractériser ce raffinement, des mesures quantitatives de la taille moyenne des grains D ont été réalisées par analyse d'image, les résultats étant synthétisés dans la **Figure IV. 5**. Cette courbe met en évidence une décroissance continue de la taille moyenne des grains de ZnO consécutivement à l'augmentation du dopage en ZrO_2 : alors que l'échantillon de base (0,0 mol.% ZrO_2) présente un diamètre moyen de 14,5 μm , cette dernière chute à seulement 7 μm pour une teneur de 1,0 mol.% de ZrO_2 . Cette réduction drastique, presque divisée par deux, confirme l'efficacité remarquable de la zircone pour bloquer la croissance granulaire (effet inhibiteur de joints de grains), améliorant ainsi potentiellement l'homogénéité des propriétés électriques à l'échelle macroscopique.

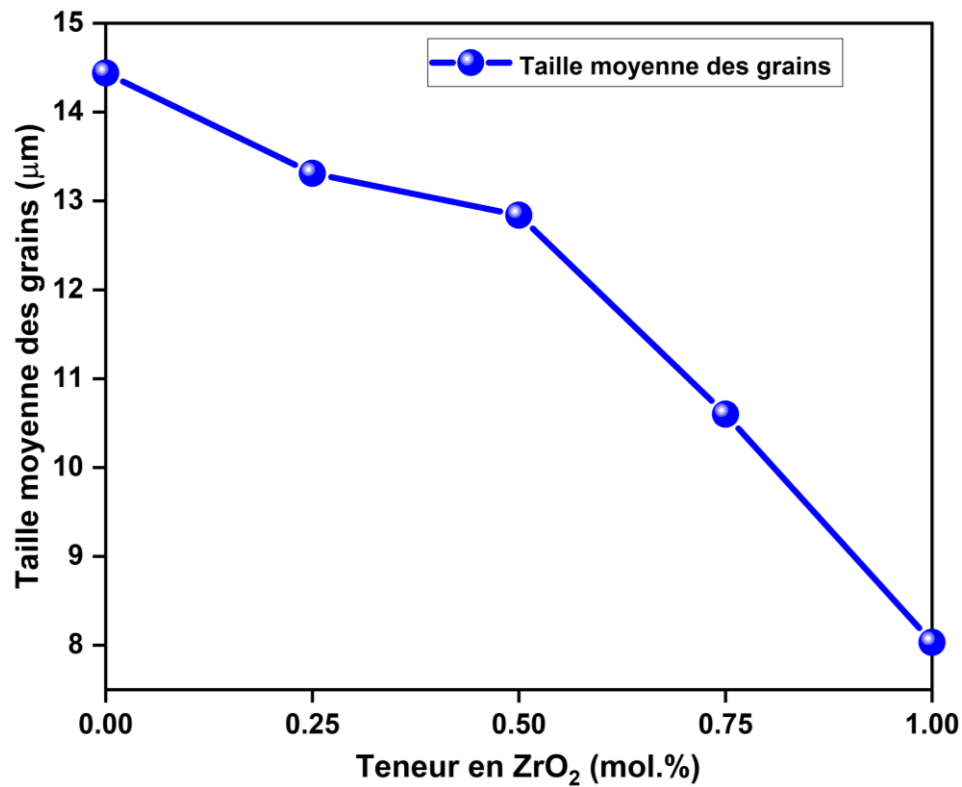


Figure IV 5. Taille moyenne des grains des échantillons de varistances avec différentes teneurs en ZrO₂.

La maîtrise de la taille des grains de ZnO s'avère primordiale pour les performances des varistances : plus la taille est fine, plus le nombre de joints de grains par unité de volume augmente, ce qui accroît la densité des barrières de potentiel Schottky et donc le champ de seuil électrique du matériau (**figure IV. 6**).

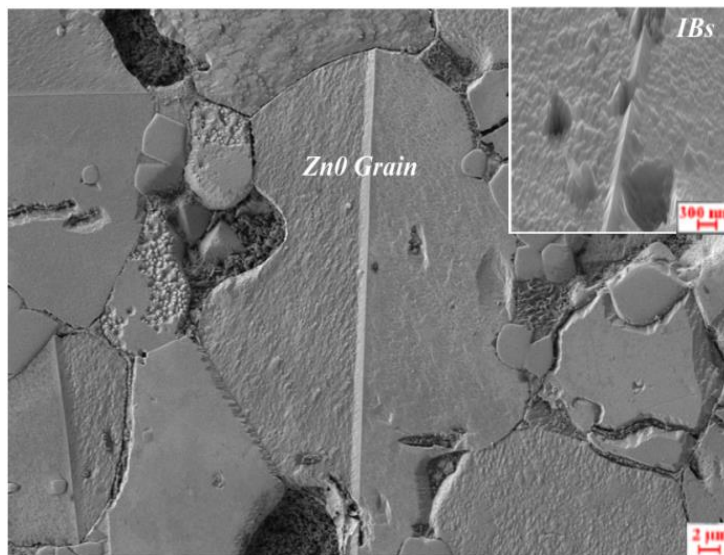


Figure IV 6. Micrographie MEB du grain de ZnO et des joints de grains inversés.

Par ailleurs, le piégeage des dopants (comme indiquent les résultats d'analyse EDS sur 0,25 mol.% ZrO_2 dans la figure 7) semble limité dans les grains de ZnO eux-mêmes : ceux-ci n'incorporent que des traces de zirconium, confirmant que la majeure partie de la zircone reste ségréguée aux interfaces et ne s'intègre pas dans le réseau cristallin du ZnO.

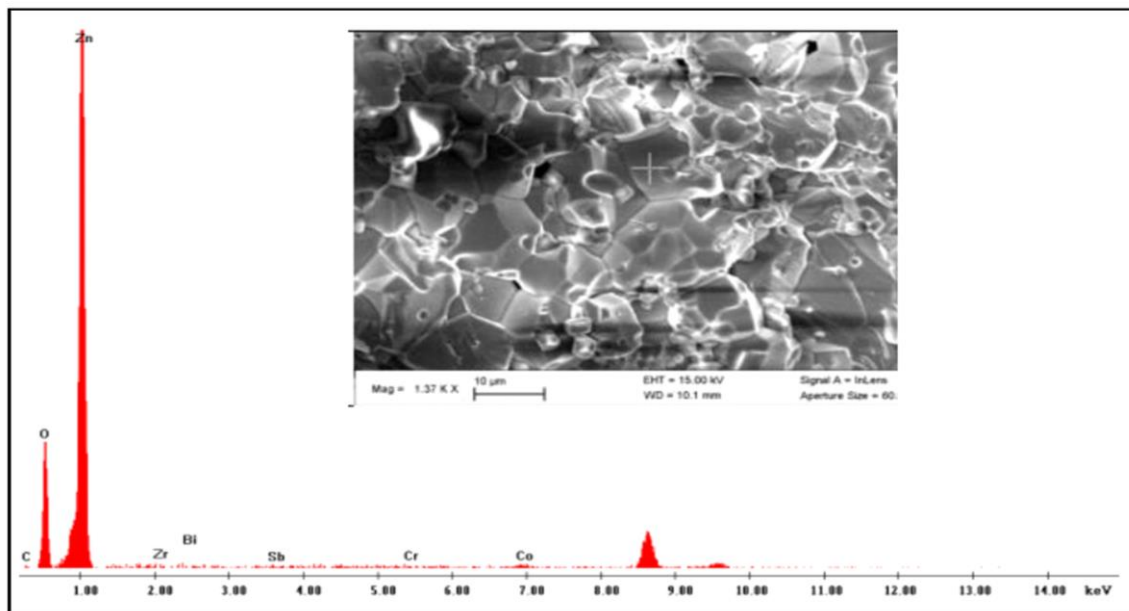


Figure IV 7. Analyse EDX du grain de ZnO de l'échantillon Z1

En définitive, la combinaison des observations MEB et des mesures de taille de grains illustre l'effet synergique du dopage ZrO_2 : à dose maîtrisée, il améliore la texture microstructurale et la stabilité, tout en favorisant l'optimisation des propriétés électriques via un contrôle précis de l'architecture des joints de grains et des phases secondaires. Cependant, un excès de ZrO_2 peut également accentuer la population de phases parasites et la fraction des joints de grains non conductrice, ce qui incite à une optimisation fine du taux d'incorporation pour maximiser le compromis performance/structure.

La figure IV.8 illustre les résultats de la cartographie chimique réalisée par spectroscopie EDS (X-mapping) sur des varistances constituées de ZnO dopées à 0,25 mol. % de ZrO_2 . Cette carte de répartition élémentaire offre une caractérisation détaillée de la disposition spatiale des divers composants métalliques (Bi, Co, Cr, Mn, Ni, Sb, O, Zr, Zn) dans la microstructure du frittée. Il est observé que l'intégration des oxydes de métaux de transition (Ni, Mn, Co, Cr et Sb), tous intégrés au mélange initial, entraîne une distribution assez uniforme à l'échelle locale. Cela facilite la création de barrières de potentiel stables et uniformes aux joints de grains. Toutefois, ces composants ne sont pas totalement ségrégués : il subsiste une certaine hétérogénéité à l'échelle microscopique, révélée par la cartographie, qui se traduit par la coexistence de zones riches et pauvres en dopants. Cette absence de ségrégation complète

traduit un certain degré de miscibilité ou de mobilité durant le frittage. D'ailleurs, la composition locale à la frontière des grains – où se concentrent le Bi, le Sb et le Ni – expose ces points comme sites actifs de formation de phases secondaires, notamment des spinelles du type $(\text{Zn}_4\text{Ni}_3\text{Sb}_2\text{O}_{12})_{0.333}$. Comme illustré dans la figure, les éléments avec une température de fusion inférieure à celle du frittage restent partiellement à l'état liquide lors du frittage ; cette phase liquide favorise les interactions de surface, mouille parfaitement les petits grains de ZnO, et facilite la croissance de phases intergranulaires complexes et multifonctionnelles.

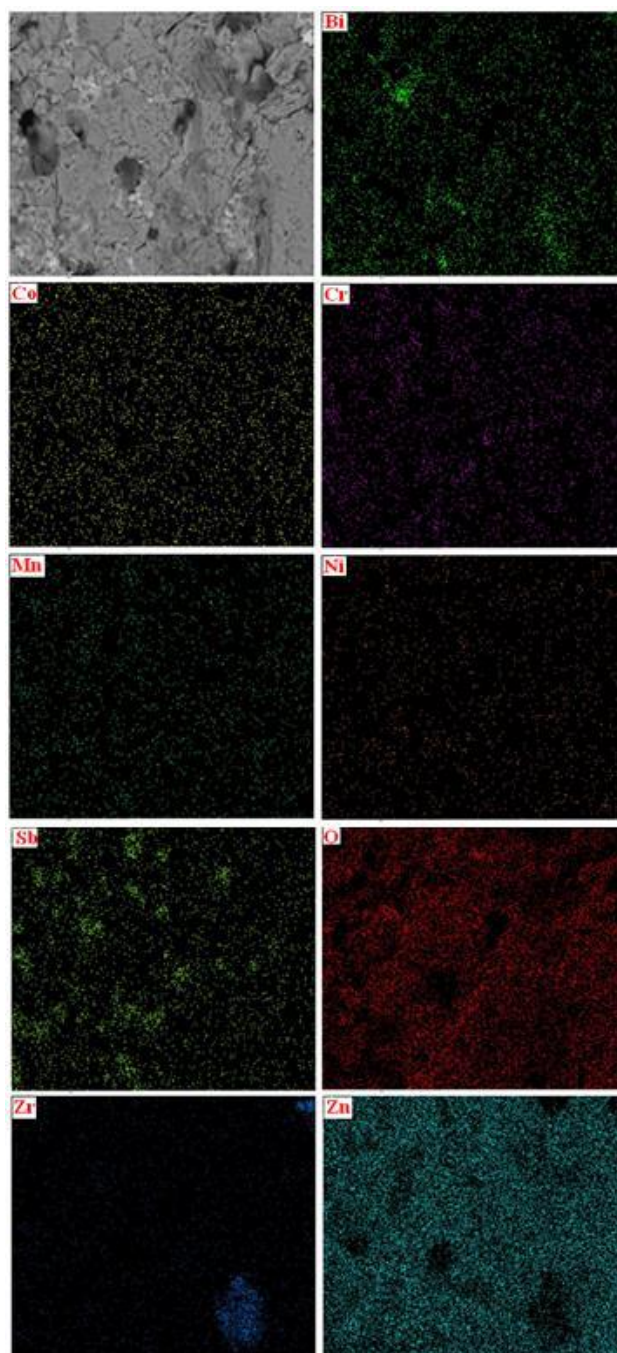


Figure IV 8. Résultats de cartographie X des varistances à base de ZnO avec 0,25 mol. % de ZrO_2 .

D'un autre côté, les analyses DRX précédentes mettent clairement en évidence la formation de spinelles par co-réaction entre ZnO, NiO et Sb_2O_3 dans la phase liquide, ceci s'exprimant par des pics spécifiques sur le diffractogramme et par l'accumulation locale à proximité des joints de grains. Ce mécanisme est essentiel pour la fonctionnalité des varistances, car il conditionne la hauteur et l'épaisseur des barrières de potentiel, ainsi que la mobilité des porteurs de charges à travers le matériau.

La cartographie montre aussi que le zirconium (Zr) ajouté en tant que ZrO_2 ne participe pas à une réaction chimique majeure avec les autres oxydes ; il demeure principalement sous forme de ségrégations ou d'amas distincts, comme l'attestent les signaux faibles et localisés sur la carte EDS. Ce comportement passif du ZrO_2 est en parfaite adéquation avec les résultats des analyses par diffraction des rayons X et les données de la littérature : la zircone ne forme pas de nouveaux composés/silicates détectables, ce qui confirme son rôle de phase indépendante et d'inoculant microstructural (ancrage des grains via l'effet Zener). En conséquence, le ZrO_2 peut agir efficacement pour limiter la croissance granulaire sans perturber la matrice ZnO ou la fonctionnalité électrique des barrières, créant ainsi un compromis optimal entre raffinement structural et stabilité chimique.

IV. 2. Analyse thermique et cinétique de la transformation solide-liquide

L'analyse thermique différentielle (DSC) joue un rôle central pour décrypter les processus physiques et chimiques intervenant lors du frittage des varistances ZnO dopées à la zircone. Sur la **figure IV.8**, on observe clairement le profil thermique des poudres de ZnO synthétisées avec différentes teneurs en ZrO_2 , chaque courbe illustrant l'évolution du flux de chaleur lors de l'augmentation progressive de la température. Ces thermogrammes présentent trois pics endothermiques majeurs dans l'intervalle 600°C – 1000°C .

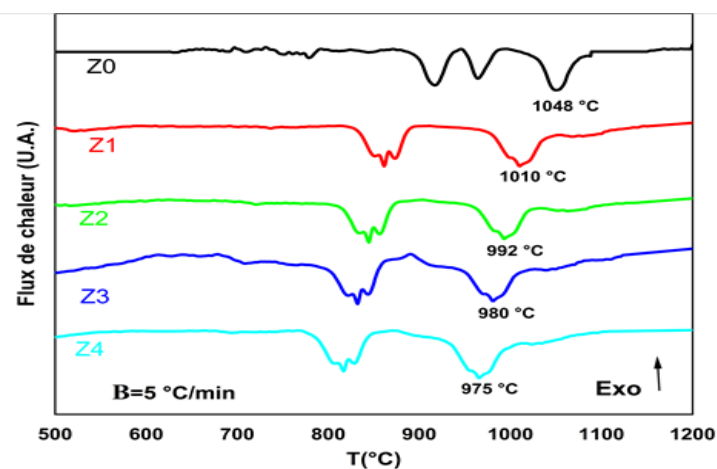


Figure IV 9. DSC des échantillons Z0, Z1, Z2, Z3 et Z4 à une vitesse de chauffage ($\beta = 5^\circ\text{C/min}$).

Le premier pic peut être attribué à l'oxydation de Sb_2O_3 en Sb_2O_4 , transformation fondamentale pour la préparation de phases secondaires réactives. Le second correspond à la nucléation et à la croissance d'une phase pyrochlore, riche en Bi, Zn et Sb, qui amorce la structuration des interfaces. Enfin, le troisième pic situé entre 950 et 1050 °C selon la composition, accompagne la formation du spinelle cubique $(\text{Zn}_4\text{Ni}_3\text{Sb}_2\text{O}_{12})_{0.333}$ et de la liquéfaction du Bi_2O_3 (formation d'un eutectique par réaction $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14} + \text{ZnO} > 850\text{ °C}$).

Un aspect remarquable des résultats est le décalage progressif des températures de transformation avec l'augmentation du taux de ZrO_2 dopant : les pics associés au frittage se déplacent vers des valeurs plus basses pour les échantillons Z1 à Z4 par rapport à l'échantillon Z0 non dopé, passant de 1048 °C à 975 °C. Ce phénomène traduit l'effet activateur du ZrO_2 sur la cinétique des réactions de transformation de phase. En effet, la zircone, par son action d'affinement de grains et de stabilisation des joints de grains, accroît la surface spécifique réactive, facilitant ainsi la diffusion des espèces et abaissant les seuils énergétiques nécessaires aux réarrangements structuraux [128]. Le rôle du ZrO_2 ne se limite donc pas à un simple blocage de la croissance granulaire, mais agit également comme un catalyseur microstructural, induisant une avancée des mécanismes de transformation à des températures plus modérées.

Pour mieux cerner l'action du ZrO_2 lors du frittage, une série de mesures DSC ont été réalisées à différentes vitesses de chauffage (**figure IV.10** : pour chaque composition, plusieurs courbes thermiques illustrent l'effet du gradient thermique sur les transitions détectées).

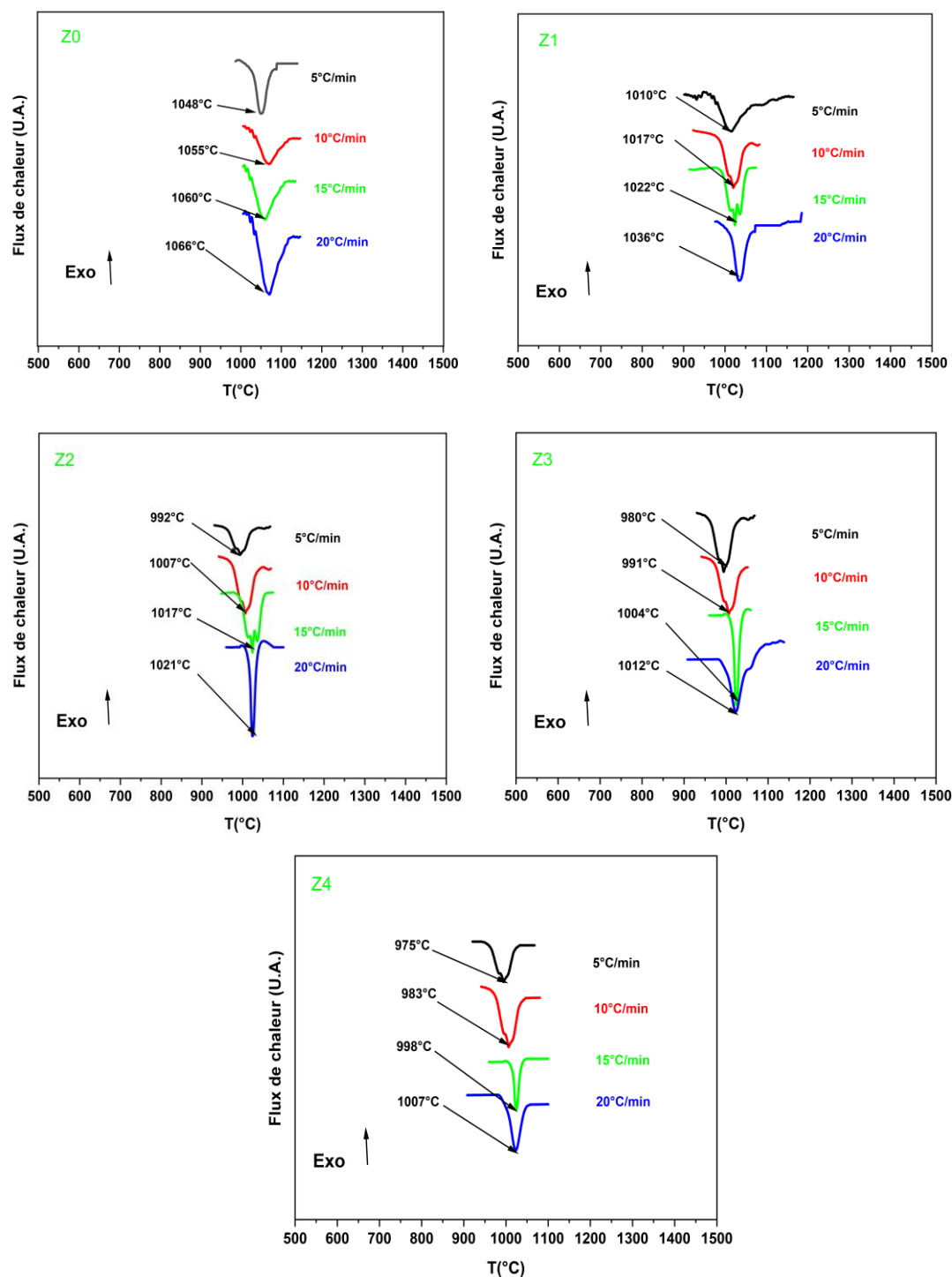


Figure IV 10. Thermogrammes DSC des échantillons Z0, Z1, Z2, Z3 et Z4 à différentes vitesses de chauffage ($\beta = 5, 10, 15$ et 20°C/min) dans le domaine de température de frittage.

Il est évident que l'augmentation de la vitesse de chauffage entraîne un déplacement des pics de transformation vers des températures plus élevées, tout en conservant la signature d'un processus unique correspondant à la cristallisation du spinelle. Cette constance du profil, indépendante du taux de ZrO_2 et de la vitesse, suggère que le mécanisme réactionnel, dominé par l'interaction $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}\text{-ZnO}$, se déroule en une seule étape sans compétition majeure

de processus secondaires. Pour quantifier la cinétique de ces transformations, des méthodes isoconversionnelles avancées (it-KAS et it-FWO) ont été appliquées (**Table IV.3**).

Tableau IV 3. Paramètres cinétiques des différentes formulations développées selon la méthode

Échantillons	it-KAS		it-FWO	
	$E_{a\text{ av, kJ mol}}$	$\log A, \text{S}^{-1}$	$E_{a\text{ av, kJ mol}}$	$\log A, \text{S}^{-1}$
Z0	906,30	225,6	916,86	230,32
Z1	680,01	150,00	687,34	155,08
Z2	626,40	142,87	627,40	143,87
Z3	568,31	132,65	571,70	133,34
Z4	516,31	119,74	518,90	121,01

Les figures IV.11 et IV.12 témoignent de l'évolution des paramètres d'Arrhenius, énergie d'activation (E_a) et facteur préexponentiel ($\log A$), en fonction du degré d'avancement (α). Les résultats obtenus pour tous les systèmes (Z0 à Z4) révèlent :

- ✚ des coefficients de régression linéaire remarquablement élevés ($R^2 > 0.97$), gage de la robustesse analytique ;
- ✚ (ii) un profil de variation de E_a quasiment plat sur la quasi-totalité de l'avancement ($\Delta E_a/E_a < 20\%$), traduisant un mécanisme de réaction globalement invariant tout au long du frittage.

Plus concrètement, les tables associées indiquent que la moyenne des énergies d'activation décroît nettement avec l'augmentation de la teneur en ZrO_2 . Cette baisse de E_a est particulièrement notable : elle signifie que les réactions de diffusion et de transformation structurale intervenant pendant le frittage deviennent plus facilement franchissables énergétiquement lorsque la microstructure est affinée, c'est-à-dire lorsque la taille des grains de ZnO diminue sous l'effet du dopage ZrO_2 (voir micrographies et mesures statistique de taille des grains). L'augmentation de la surface de contact, permise par l'affinement granulaire, multiplie les chemins potentiels de réaction et diminue d'autant la barrière énergétique à surmonter pour la formation du spinelle.

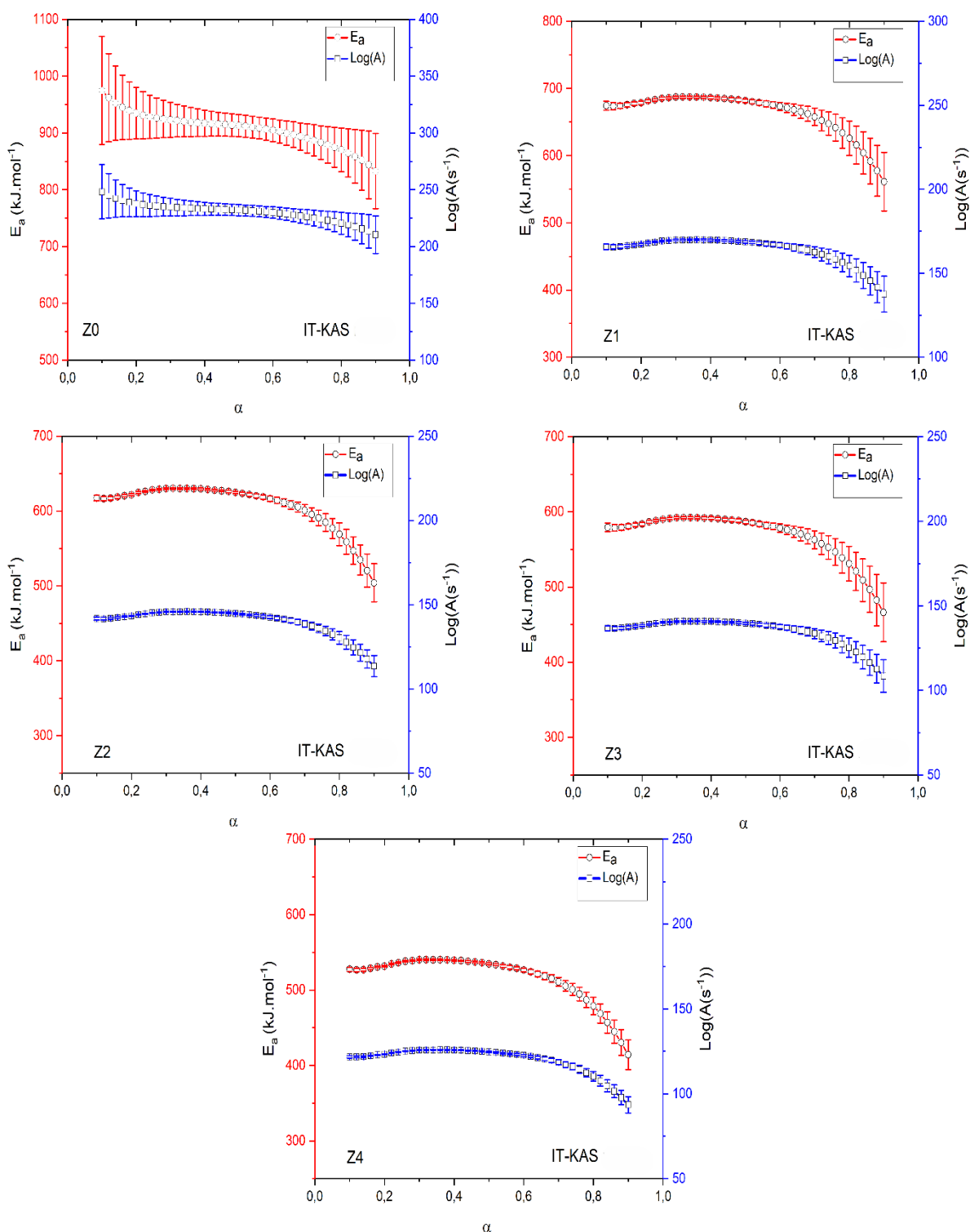


Figure IV 11. Les paramètres cinétiques des échantillons Z0, Z1, Z2, Z3 et Z4 et leurs barres d'erreur associées en fonction du taux de conversion (α), déterminés en utilisant la méthode IT-KAS.

En synthèse, l'ensemble de ces observations met en lumière une synergie étroite entre la microstructure contrôlée par la zircone, la cinétique des réactions à l'état solide/liquide, et l'efficacité globale du processus de frittage. L'apport combiné d'une analyse thermique multicritère et d'une résolution cinétique avancée permet de décrypter les mécanismes fins qui

sous-tendent l'élaboration optimisée des varistances ZnO dopées ZrO_2 , ouvrant la voie à des formulations plus efficaces à température de frittage abaissée, condition favorable à la réduction des coûts énergétiques et des pertes par volatilisation des phases sensibles (comme Bi_2O_3). Enfin, cette compréhension multi échelle des relations processus-structure-performance constitue un atout pour le développement de matériaux avancés à barrière contrôlée, recherchée pour les parafoudres de nouvelle génération [128,131].

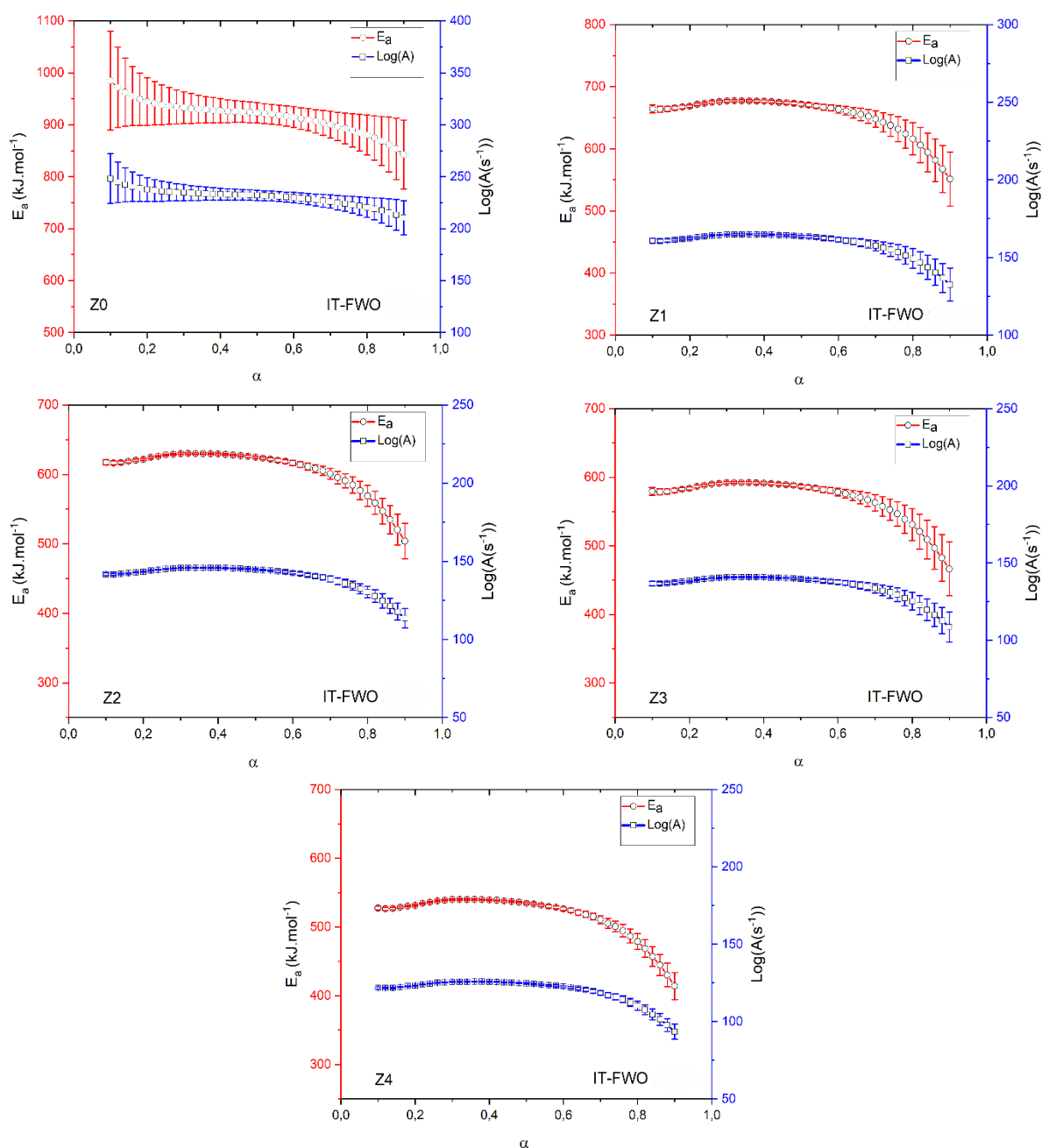


Figure IV 12. Paramètres cinétiques des échantillons Z0, Z1, Z2, Z3 et Z4 et leurs barres d'erreur associées en fonction du taux de conversion (α), déterminés par la méthode it-FWO

IV. 3. Mécanismes de conduction non linéaire et effet du dopant ZrO_2

Les graphiques E-J (**Figure IV.13**) démontrent le passage d'une conduite ohmique à faible tension (via les grains de ZnO) à un pic de conduction distinct à une tension élevée (par chemin de tunnel et déplacement graduel. Cette tendance optimale est attribuée à un équilibre subtil entre trois facteurs :

- (i) la densification, qui influence la connectivité des grains ;
- (ii) la taille de grain, qui détermine la densité de barrières ;
- (iii) la chimie de l'interface, qui régule la hauteur et la largeur des barrières Schottky.

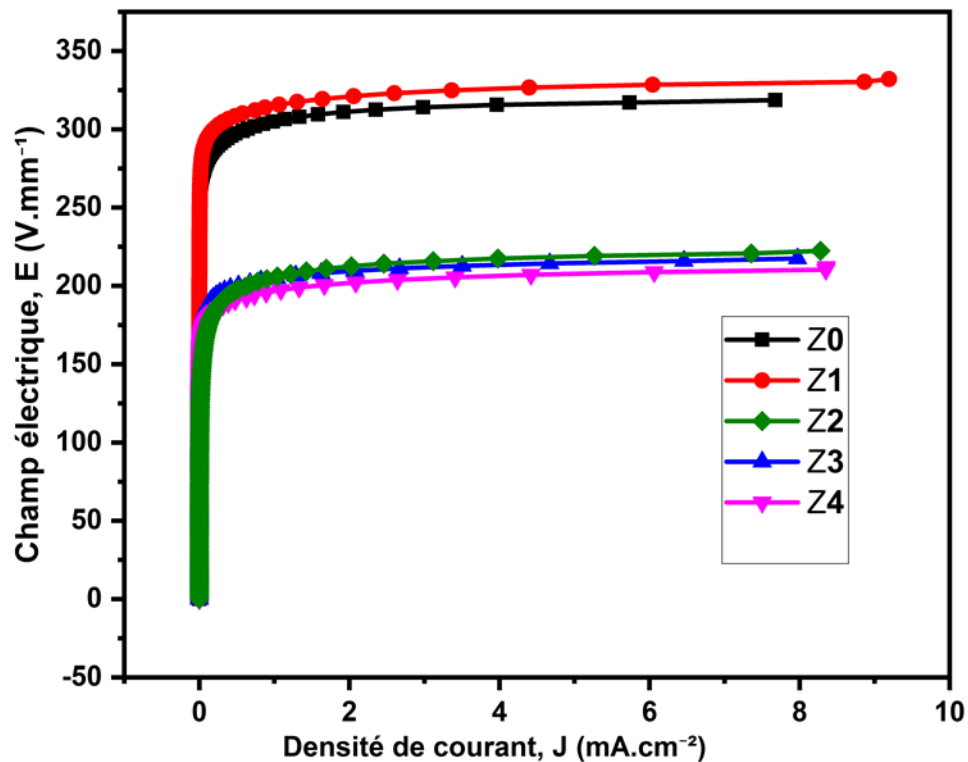


Figure IV 13. Caractéristiques E-J des échantillons de varistances céramiques à base de ZnO dopés avec différentes quantités de ZrO_2 .

À faible teneur en ZrO_2 ($< 0,25$ mol.%), le raffinement des grains et l'augmentation de la surface interfaciale favorisent la dissolution des dopants modulateurs dans les couches de Bi_2O_3 , augmentant la densité de charge piégée et donc la hauteur de barrière Φ_B ce qui se traduit par une augmentation de α et une diminution du courant de fuite.

Au-delà de 0,25 mol.%, deux phénomènes concurrents dégradent la performance :

- (i) la saturation de la phase liquide en ZrO_2 , qui capture les dopants (Co, Mn, Sb) et réduit leur disponibilité pour les barrières de grains ;
- (ii) la volatilisation accrue de Bi_2O_3 , qui réduit l'épaisseur et la continuité des couches intergranulaires.

Les paramètres extraits de l'analyse électrique (**Tableau IV.4**) montrent une augmentation monotone de la densité de donneurs N_D et de la densité d'états d'interface N_S , cohérente avec un modèle d'interférence de charge modulée par ZrO_2 , où les particules de ZrO_2 agissent comme des sites de piégeage profond qui modulent la compensation de charge aux interfaces.

Les résultats obtenus confirment que le dopage à la ZrO_2 est un outil puissant pour contrôler la microstructure et, par conséquent, les propriétés électriques des varistances, mais avec un optimum étroit autour de 0,25–0,5 mol.%.

L'absence de réaction chimique de ZrO_2 avec la matrice ZnO le rend particulièrement attractif pour des applications de haute stabilité, car il ne contribue pas aux dégradations cycliques induites par la migration des ions des additifs.

La **figure IV.13** montre les caractéristiques courant-tension (J–E) des céramiques varistor à base de ZnO dopées à différentes teneurs en ZrO_2 . L'évolution de la courbe J–E dévoile tout d'abord, dans le régime basse tension, un comportement ohmique distinctif, traduisant que le transport de charge à travers le matériau est gouverné par des contacts de type Schottky aux interfaces grain/joint de grain. Ce phénomène est typique des oxydes polycristallins où la mobilité des porteurs est modulée de manière non linéaire par la structure électronique locale.

Lorsque la tension appliquée dépasse un seuil critique (tension de seuil V_T) le courant augmente de façon exponentielle, signalant l'apparition de la conduction non linéaire caractéristique des varistances. Cette transition est fortement impactée par la concentration en ZrO_2 : en absence de dopage, la tension de seuil atteint 320 V/mm, alors qu'elle chute à 210 V/mm pour un taux de 1,0 mol.% de ZrO_2 . Intermédiairement, l'évolution de V_T en fonction de la teneur en zircone suit une loi non monotone : V_T augmente légèrement jusqu'à 0,25 mol.%, traduisant un raffinement optimal de la microstructure et une élévation du nombre de barrières de potentiel par unité de longueur, puis diminue au-delà, conformément aux observations faites dans la littérature sur les systèmes multiphasiques.

La figure correspondante des paramètres extraits (**Figure IV.14**) met en évidence la variation simultanée du coefficient non linéaire α et du courant de fuite I_L . On constate que le coefficient α atteint son maximum lorsque la microstructure est la plus homogène (dopage ZrO_2 optimal à 0,25 mol. %), ce qui traduit un verrouillage efficace des porteurs par les barrières Schottky. Inversement, le courant de fuite tend à diminuer avec l'accroissement de la zircone jusqu'à ce seuil, puis augmente de nouveau à forte teneur ; ce comportement est corrélatif à la

capacité des grains fins à retenir les dopants et à la dilution progressive de la densité de surface des charges de piégeage.

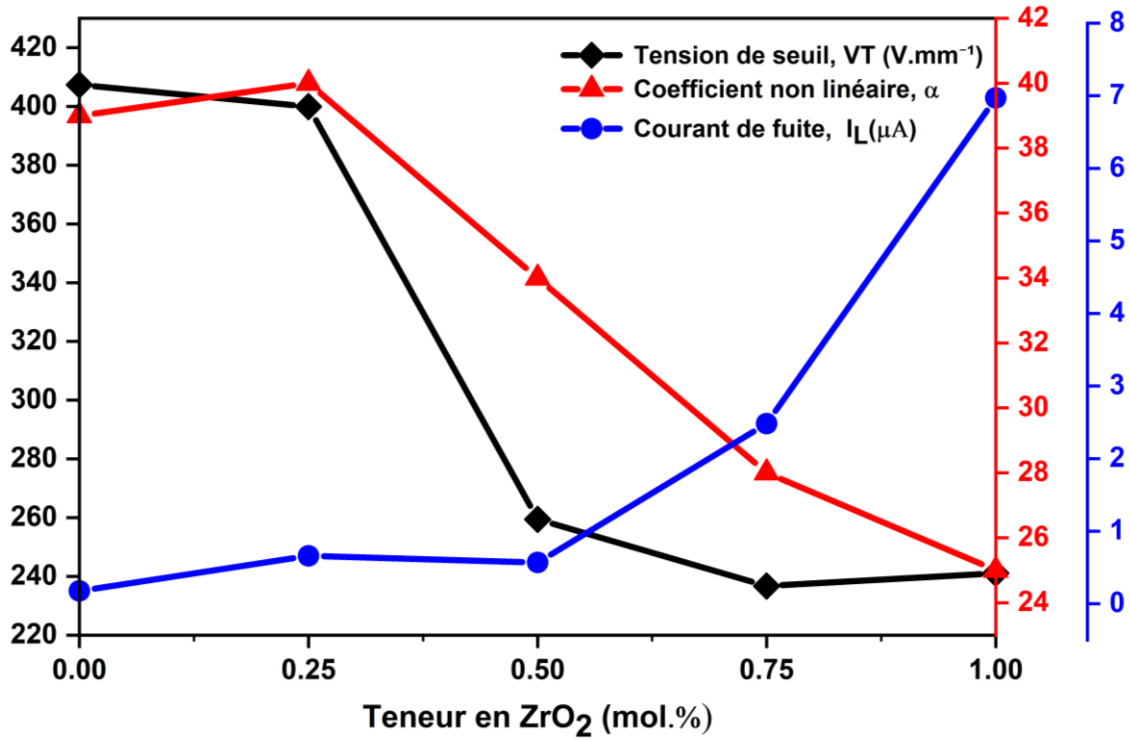


Figure IV 14. Paramètres des varistances calculés à partir des courbes caractéristiques E-J

$$N_s = \sqrt{\frac{2\varepsilon N_d \Phi_b}{q}} \quad (\text{IV.1})$$

$$\alpha = \frac{\gamma \Phi_B^{-1}}{E} \quad (\text{IV.2})$$

$$J_L = J_0 \exp\left(-\frac{\Phi_B - \beta E^{\frac{1}{2}}}{KT}\right) \quad (\text{IV.3})$$

Réduire la taille des grains de ZnO et favoriser la croissance des couches intergranulaires riches en Bi₂O₃ abaisse la barrière d'activation, tout en augmentant la densité des états de surface — ce qui implique une augmentation conjointe de Φ_β et α , mais aussi une hausse potentielle du courant de fuite J_L si la concentration de dopants extrinsèques dissous en interface dépasse le seuil optimal [132,133].

À forte concentration, la zircone cristallise dans la phase cubique et se comporte comme un piège préférentiel pour les éléments extrinsèques : la ségrégation accrue de ZrO₂ perturbe la composition locale des couches de grain, limitant l'incorporation des autres dopants et favorisant leur précipitation sous forme non conductrice. De plus, à 1200°C, la volatilisation aggravée du Bi₂O₃ et Sb₂O₃ diminue la population de charges actives aux joints, ce qui peut

expliquer la chute de α et l'augmentation soudaine de J_L (phénomène illustré sur les figures et le tableau des paramètres Schottky) [134,135].

Tableau IV 4. Évolution des paramètres de la barrière de Schottky pour des échantillons de varistances céramiques à base de ZnO dopés avec différentes teneurs en ZrO₂.

Echantillons	Φ_B (eV)	N_D (10^{16} cm^{-3})	N_S (10^{12} cm^{-2})	$\omega(\text{nm})$
Z0	0.873	7.05	1.52	140
Z1	0.9448	7.12	1.29	195
Z2	0.9093	5.65	0.95	213
Z3	1.0033	4.32	0.91	240
Z4	0.9356	4.03	0.72	311

L'analyse des paramètres Schottky — densité des donneurs N_D , hauteur de barrière Φ_B , densité d'états d'interface N_S montre aussi une corrélation directe avec la teneur en ZrO₂. N_D augmente de façon monotone avec le dopage, traduisant la facilité de migration des ions donneurs dans la matrice ZnO lors du frittage, aux températures élevées, où une substitution solide extensive peut se produire. L'effet catalytique des dopants, notamment Co, Mn, Sb, est d'augmenter Φ_B , optimisant la performance transitoire du matériau.

Sur le plan applicatif, ces résultats soulignent que l'optimisation de la composition (dopage ZrO₂) permet de régler finement le compromis entre seuil de conduction, coefficient de non-linéarité et courant de fuite des propriétés clés pour la fiabilité et la robustesse des parafoudres ZnO en conditions réelles. Une fenêtre de composition restreinte, centrée sur 0,25–0,5 mol.% ZrO₂, ressort comme zone d'équilibre pour la performance électrique et la stabilité microstructurale, rejoignant les résultats majeurs de la recherche sur les varistances modernes.

Conclusion générale

Conclusion générale

1. Le principal objectif de ce travail était d'évaluer l'impact du dopage contrôlé par oxyde de zirconium (ZrO_2) sur la microstructure et les propriétés électriques des céramiques à base de ZnO , dans un contexte de protection basse tension des réseaux électriques.
 2. L'ajout de ZrO_2 dans la matrice ZnO entraîne une réduction substantielle de la taille moyenne des grains après frittage, passant de $14\text{ }\mu\text{m}$ (matériau non dopé) à seulement $8\text{ }\mu\text{m}$ pour les compositions optimisées. Cette modification microstructurale résulte de l'effet inhibiteur du ZrO_2 sur la croissance des grains, assurant une densification plus homogène et améliorant la cohésion intergranulaire.
 3. Par ailleurs, le ZrO_2 joue un rôle catalytique à l'échelle du frittage en abaissant l'énergie d'activation nécessaire aux mécanismes de diffusion solide, ce qui favorise une évolution accélérée vers un état microstructural dense et réduit les défauts internes comme les porosités résiduelles.
 4. Du point de vue électrotechnique, l'incorporation de $0,25\text{ mol \%}$ de ZrO_2 constitue la concentration optimale : le coefficient de non-linéarité α atteint 41, le courant de fuite minimal est réduit à $7\text{ }\mu\text{A}$ et la tension de seuil progresse à $320\text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$. Ces améliorations témoignent d'une augmentation de la capacité des interfaces grain/grain à former des barrières de potentiel stables et efficaces contre les courants transitoires.
 5. Cependant, un dépassement de la concentration optimale en ZrO_2 conduit à une dégradation des propriétés électriques, probablement liée à la saturation en dopant, à la formation de phases secondaires ou à l'altération des mécanismes de conduction aux interfaces.
 6. Malgré ces limitations, toutes les compositions étudiées conservent des caractéristiques compatibles avec les exigences industrielles du secteur de la protection et du transport d'énergie. Les matériaux dopés restent adaptés à la fabrication de dispositifs tels que les parafoudres, filtres et régulateurs transitoires, ouvrant ainsi la voie à une ingénierie fine des propriétés varistances par dopage sélectif.
- ✓ En perspective, ce travail confirme l'intérêt du ZrO_2 comme agent modificateur fonctionnel et microstructural du ZnO , et invite à approfondir les recherches sur la synergie entre dopants pour optimiser les performances et élargir les applications des céramiques varistor dans la gestion intelligente des réseaux électriques :

- ✓ Exploration du dopage Étudier des teneurs intermédiaires autour de 0,25 mol % et l'effet de la zircone nanométrique,
- ✓ Optimisation du frittage Température, atmosphère et procédés non conventionnels (frittage flash, micro-ondes, SPS),
- ✓ Tenue en service : Vieillissement, dégradation et comportement sous fortes impulsions de courant.
- ✓ Intégration : Transfert vers des varistances multicouches / composants « chip » pour l'électronique.

Références

Références

- [1] Y. Zhou, Y. Xie, D. Zhang, N. Dong, Y. Chen, Y. Jing, Response of 10-kV Metal-Oxide Surge Arresters Excited by Nanosecond-Level Transient Electromagnetic Disturbances, *IEEE Trans. Electromagn. Compat.* 63 (2021) 614–621. <https://doi.org/10.1109/TEM.2020.3015248>.
- [2] H. Shen, Z. Dongye, M. Xiao, J. Shao, X. Zhang, Y. Yao, Z. Dong, L. Qi, A novel embedded voltage-clamped circuit for multilevel modular converters submodule to suppress very fast transient overvoltage, *High Volt.* 9 (2024) 1202–1207. <https://doi.org/10.1049/hve2.12510>.
- [3] F. Greuter, ZnO Varistors: From Grain Boundaries to Power Applications, in: A. Ray (Ed.), *Oxide Electron.*, 1st ed., Wiley, 2021: pp. 157–234. <https://doi.org/10.1002/9781119529538.ch8>.
- [4] R. Danzer, B. Kaufmann, P. Supancic, Failure of high power varistor ceramic components, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 3766–3770. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.007>.
- [5] T.H. Kuan, K.W. Chew, K.H. Chua, A novel overvoltage protection scheme for power electronics switching under differential surge conditions, *Int. J. Power Electron. Drive Syst. IJPEDS* 13 (2022) 1537. <https://doi.org/10.11591/ijpeds.v13.i3.pp1537-1547>.
- [6] L. Cheng, N. Xiang, K. Li, W. Chen, K. Bian, J. Yang, Z. Xu, C. Han, H. Gu, C. Yang, Reliability improvement of gas discharge tube by suppressing the formation of short-circuit pathways, *Plasma Sci. Technol.* 24 (2022) 035501. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/ac479c>.
- [7] S. Deng, C. Gao, S. Chen, J. Sun, K. Wu, Research on Linearity Improvement of Silicon-Based p-i-n Diode Limiters, *IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett.* 30 (2020) 62–65. <https://doi.org/10.1109/LMWC.2019.2957216>.
- [8] H.R. Philipp, Grain Resistivity and Conduction in Metal Oxide Varistors, in: R.E. Tressler, G.L. Messing, C.G. Pantano, R.E. Newnham (Eds.), *Tailoring Multiph. Compos. Ceram.*, Springer US, Boston, MA, 1986: pp. 481–492. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2233-7_39.
- [9] J. Wong, F.P. Bundy, ZnO Varistors as Pressure Memory and Pressure Sensor, in: K.D. Timmerhaus, M.S. Barber (Eds.), *High-Press. Sci. Technol.*, Springer US, Boston, MA, 1979: pp. 805–812. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7470-1_105.
- [10] T. Tian, L. Zheng, M. Podlogar, H. Zeng, S. Bernik, K. Xu, X. Ruan, X. Shi, G. Li, Novel Ultrahigh-Performance ZnO-Based Varistor Ceramics, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 35924–35929. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c07735>.
- [11] D. Szwagierczak, J. Kulawik, A. Skwarek, Influence of processing on microstructure and electrical characteristics of multilayer varistors, *J. Adv. Ceram.* 8 (2019) 408–417. <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0323-7>.
- [12] X. Lei, X. Ning, P. Liu, P. Meng, Y. Yin, J. Guo, Calculation model by Voronoi network and verification of zinc oxide varistor considering conduction mechanism, *Int. J. Ceram. Eng. Sci.* 7 (2025) e70001. <https://doi.org/10.1002/ces2.70001>.
- [13] J.G.D.M. Furtado, L.A. Saléh, E.T. Serra, G.S.G.D. Oliveira, M.C.D.S. Nóbrega, Microstructural evaluation of rare-earth-zinc oxide-based varistor ceramics, *Mater. Res.* 8 (2005) 425–429. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392005000400011>.
- [14] G. Chen, J. Li, Y. Yang, C. Yuan, C. Zhou, Microstructure and electrical properties of Dy₂O₃-doped ZnO–Bi₂O₃ based varistor ceramics, *Mater. Res. Bull.* 50 (2014) 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.032>.
- [15] J. Philip, T.R.N. Kutty, Nonlinear current–voltage relations in polycrystalline perovskite manganites ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 209–211. <https://doi.org/10.1063/1.1384474>.
- [16] H. Kim, J.-K. Lee, C.-S. Park, Generalized n-dimensional field emission, *J. Korean Phys. Soc.* 79 (2021) 363–368. <https://doi.org/10.1007/s40042-021-00211-1>.
- [17] Z. Wu, K. Higashikawa, T. Kiss, Continuous Measurement on Electric-Field Versus Current-Density Characteristics of REBCO Coated Conductors in the Electric-Field Window From 10^{−2} Down to 10^{−11} V/m, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 33 (2023) 1–5. <https://doi.org/10.1109/TASC.2023.3258375>.

- [18] J. Li, K. Tang, D. Zhu, Effect of Ho₂O₃ doping on the microstructure and electrical properties of ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃–Cr₂O₃–Co₂O₃–MnO₂-based varistors, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 153 (2023) 107180. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107180>.
- [19] H.-I. Hsiang, C.-C. Chen, C.-C. Kao, Effect of ZnBi₂O₄ and Bi₂O₃ addition on the densification, microstructure, and varistor properties of ZnO varistors, *Ceram. Int.* 49 (2023) 2244–2249. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.192>.
- [20] X. Zhou, G. Xue, Y. Su, H. Luo, Y. Zhang, D. Wang, D. Zhang, Optimized dielectric energy storage performance in ZnO-modified Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃–Sr_{0.7}Bi_{0.2}□_{0.1}TiO₃ ceramics with composite structure and element segregation, *Chem. Eng. J.* 458 (2023) 141449. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141449>.
- [21] C. Li, K. Wang, O. Zakharov, H. Cui, M. Wu, T. Zhao, Y. Yan, Y. Geng, Damage evolution mechanism and low-damage grinding technology of silicon carbide ceramics, *Int. J. Extreme Manuf.* 7 (2025) 022015. <https://doi.org/10.1088/2631-7990/ada218>.
- [22] M.V. Lungu, Effects of Dopants and Processing Parameters on the Properties of ZnO–V₂O₅-Based Varistors Prepared by Powder Metallurgy: A Review, *Materials* 16 (2023) 3725. <https://doi.org/10.3390/ma16103725>.
- [23] H. Zhao, J. Hu, S. Chen, Q. Xie, J. He, High Nonlinearity and High Voltage Gradient ZnO Varistor Ceramics Tailored by Combining Ga₂O₃, Al₂O₃, and Y₂O₃ Dopants, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 769–772. <https://doi.org/10.1111/jace.14110>.
- [24] Y. Sato, M. Yodogawa, T. Yamamoto, N. Shibata, Y. Ikuhara, Dopant-segregation-controlled ZnO single-grain-boundary varistors, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 152112. <https://doi.org/10.1063/1.1899762>.
- [25] T. Tian, G. Li, S. Bernik, M. Podlogar, X. Shi, X. Ruan, L. Zheng, Effect of Co₃O₄-doping on the microstructure and electrical properties of novel ZnO–Cr₂O₃-based varistor ceramics, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 163 (2023) 107570. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107570>.
- [26] X. Meng, W. Zhou, X. Chen, F. Kong, J. Zhao, W. Li, Y. Zhang, F. Wang, M. Yuan, Synergistic regulation of intra-particle and inter-particle polarizations in BaTiO₃@Al₂O₃/PVDF nanocomposites towards boosted overall dielectric properties, *Mater. Today Chem.* 43 (2025) 102492. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102492>.
- [27] X. Huang, G. Pan, J. Li, D. Zhu, Q. Yan, Effects of SiO₂ on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors (ZBSCCM) prepared by two-step sintering routework, *Ceram. Int.* 49 (2023) 37263–37269. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.050>.
- [28] H. Matsunami, Fundamental research on semiconductor SiC and its applications to power electronics, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* 96 (2020) 235–254. <https://doi.org/10.2183/pjab.96.018>.
- [29] T. Tian, L. Zheng, M. Podlogar, H. Zeng, S. Bernik, K. Xu, X. Ruan, X. Shi, G. Li, Novel Ultrahigh-Performance ZnO-Based Varistor Ceramics, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 35924–35929. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c07735>.
- [30] S.A. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor, *Ceram. Int.* 25 (1999) 1–6. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(97\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(97)00076-X).
- [31] T. Li, W. Guo, A. Xie, C. Zhou, D. Xu, R. Zuo, Structural and electrical properties of ZnO–V₂O₅–TiO₂–Co₂O₃–MnO varistor ceramics with low sintering temperature, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 34 (2023) 607. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-09935-1>.
- [32] A. Boumezoued, K. Guergouri, R. Barille, D. Rechem, Z. Mourad, Synthesis and characterization of ZnO-based nano-powders: study of the effect of sintering temperature on the performance of ZnO–Bi₂O₃ varistors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 3125–3139. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05062-3>.
- [33] M. Zhao, H. Song, W. Cui, Z. Liu, H. Chen, Low temperature sintering and characterization of 0.25–1 mol% Bi₂O₃ doped ZnBiMnNbO based varistor ceramics, *Ceram. Int.* 47 (2021) 23362–23367. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.050>.

- [34] O. Diwald, Zinc Oxide Nanoparticles for Varistors, in: O. Diwald, T. Berger (Eds.), *Met. Oxide Nanoparticles*, 1st ed., Wiley, 2021: pp. 783–807. <https://doi.org/10.1002/9781119436782.ch23>.
- [35] P. Peng, Y. Deng, J. Niu, L. Shi, Y. Mei, S. Du, J. Liu, D. Xu, Fabrication and electrical characteristics of flash-sintered SiO₂-doped ZnO-Bi₂O₃-MnO₂ varistors, *J. Adv. Ceram.* 9 (2020) 683–692. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0404-7>.
- [36] T. Tian, L. Zheng, M. Podlogar, H. Zeng, S. Bernik, K. Xu, X. Ruan, X. Shi, G. Li, Novel Ultrahigh-Performance ZnO-Based Varistor Ceramics, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 35924–35929. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c07735>.
- [37] T. Polczyk, W. Zając, M. Ziąbka, K. Świerczek, Mitigation of grain boundary resistance in La_{2/3}-xLi_{3x}TiO₃ perovskite as an electrolyte for solid-state Li-ion batteries, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 2435–2450. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05342-7>.
- [38] Y. Wang, Z. Hou, J. Li, K. Wu, J. Song, R. Chen, K. Li, L. Hao, C. Xu, Simultaneously Enhanced Potential Gradient and Nonlinearity of ZnO Varistor Ceramics by MnO Doping with Nano-Sized ZnO Powders, *Materials* 14 (2021) 7748. <https://doi.org/10.3390/ma14247748>.
- [39] K. Igura, K. Nozawa, T. Ishiyama, T. Suemasu, K. Toko, Strain-dependent grain boundary properties of n-type germanium layers, *Sci. Rep.* 14 (2024) 7812. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-56282-0>.
- [40] F. Greuter, ZNO Varistors: From Grain Boundaries to Power Applications, in: A. Ray (Ed.), *Oxide Electron.*, 1st ed., Wiley, 2021: pp. 157–234. <https://doi.org/10.1002/9781119529538.ch8>.
- [41] K. Ferri, E.A. Paisley, C. DiAntonio, S.-W. Han, R. Chu, J.-P. Maria, Investigation of phase evolution within ZnO–Bi₂O₃ varistors utilizing thin film prototypes, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 12740–12752. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06101-y>.
- [42] S. Hirose, K. Nishita, H. Niimi, Influence of distribution of additives on electrical potential barrier at grain boundaries in ZnO-based multilayered chip varistor, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 083706. <https://doi.org/10.1063/1.2358833>.
- [43] F. Greuter, ZNO Varistors: From Grain Boundaries to Power Applications, in: A. Ray (Ed.), *Oxide Electron.*, 1st ed., Wiley, 2021: pp. 157–234. <https://doi.org/10.1002/9781119529538.ch8>.
- [44] H. Wang, H. Xia, Y. Liu, Y. Chen, R. Xie, Z. Wang, P. Wang, J. Miao, F. Wang, T. Li, L. Fu, P. Martyniuk, J. Xu, W. Hu, W. Lu, Room-temperature low-threshold avalanche effect in stepwise van-der-Waals homojunction photodiodes, *Nat. Commun.* 15 (2024) 3639. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-47958-2>.
- [45] G. Li, X. Zhao, X. Jia, S. Li, Y. He, Characterization of Impact Ionization Coefficient of ZnO Based on a p-Si/i-ZnO/n-AZO Avalanche Photodiode, *Micromachines* 11 (2020) 740. <https://doi.org/10.3390/mi11080740>.
- [46] A. Simo, F.M. Frigura-Iliasa, M. Frigura-Iliasa, P. Andea, Improvements in the Electronic Performance of ZnO-Based Varistors by Modifying the Manufacturing Process Parameters, *Electronics* 12 (2023) 4922. <https://doi.org/10.3390/electronics12244922>.
- [47] A. Ali, A.-R. Phull, M. Zia, Elemental zinc to zinc nanoparticles: is ZnO NPs crucial for life? Synthesis, toxicological, and environmental concerns, *Nanotechnol. Rev.* 7 (2018) 413–441. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2018-0067>.
- [48] Z. Zhou, K. Kato, T. Komaki, M. Yoshino, H. Yukawa, M. Morinaga, K. Morita, Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 139–146. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00336-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00336-4).
- [49] D. Savchenko, A. Vasin, O. Kuz, I. Verovsky, A. Prokhorov, A. Nazarov, J. Lančok, E. Kalabukhova, Role of the paramagnetic donor-like defects in the high n-type conductivity of the hydrogenated ZnO microparticles, *Sci. Rep.* 10 (2020) 17347. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74449-3>.
- [50] A. Di Trollo, A. Amore Bonapasta, C. Barone, A. Leo, G. Carapella, S. Pagano, A. Polimeni, A.M. Testa, Transport mechanisms in Co-doped ZnO (ZCO) and H-irradiated ZCO polycrystalline thin films, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 2368–2376. <https://doi.org/10.1039/D0CP06401G>.

- [51] S.M. Mbam, R.M. Obodo, A.C. Nwanya, A.B.C. Ekwealor, I. Ahmad, F.I. Ezema, Research Progress in Synthesis and Electrochemical Performance of Bismuth Oxide, in: *Electrode Mater. Energy Storage Convers.*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2021: pp. 379–395. <https://doi.org/10.1201/9781003145585-19>.
- [52] A.H. Zahid, Q. Han, A review on the preparation, microstructure, and photocatalytic performance of Bi_2O_3 in polymorphs, *Nanoscale* 13 (2021) 17687–17724. <https://doi.org/10.1039/D1NR03187B>.
- [53] S.M. Mbam, R.M. Obodo, A.C. Nwanya, A.B.C. Ekwealor, I. Ahmad, F.I. Ezema, Research Progress in Synthesis and Electrochemical Performance of Bismuth Oxide, in: *Electrode Mater. Energy Storage Convers.*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2021: pp. 379–395. <https://doi.org/10.1201/9781003145585-19>.
- [54] A.H. Zahid, Q. Han, A review on the preparation, microstructure, and photocatalytic performance of Bi_2O_3 in polymorphs, *Nanoscale* 13 (2021) 17687–17724. <https://doi.org/10.1039/D1NR03187B>.
- [55] A. Boumezoued, K. Guergouri, R. Barille, D. Rechem, Z. Mourad, Synthesis and characterization of ZnO-based nano-powders: study of the effect of sintering temperature on the performance of ZnO– Bi_2O_3 varistors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 3125–3139. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05062-3>.
- [56] M. Zhao, H. Song, W. Cui, Z. Liu, H. Chen, Low temperature sintering and characterization of 0.25–1 mol% Bi_2O_3 doped ZnBiMnNbO based varistor ceramics, *Ceram. Int.* 47 (2021) 23362–23367. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.050>.
- [57] T. Garino, The effects of composition, temperature and sample size on the sintering of chem-prep high field varistors., 2007. <https://doi.org/10.2172/933217>.
- [58] W. Gong, Z. Luo, Y. Shen, T. Wang, K. Li, Z. Zhao, Thermodynamics properties of $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ and phase equilibria of Bi_2O_3 –ZnO system, *J. Am. Ceram. Soc.* 106 (2023) 3155–3162. <https://doi.org/10.1111/jace.18961>.
- [59] W. Gong, Z. Luo, Y. Shen, T. Wang, K. Li, Z. Zhao, Coupled Experimental Study and Thermodynamic Optimization on Bi_2O_3 –ZnO System, *SSRN Electron. J.* (2022). <https://doi.org/10.2139/ssrn.4167658>.
- [60] U. Betke, Missing Piece in the Crystal Chemistry of Zn–Sb Secondary Phases in ZnO – Sb_2O_3 – Bi_2O_3 Varistor Ceramics: Orthorhombic $\beta\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. An Experimental and Theoretical Study of the Crystal Structure and Its Thermal and Vibrational Spectroscopic Characterization, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 8640–8650. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00616>.
- [61] N. Uzar, U. Abdulaziz, Investigation of structural, optical, electrical, thermoelectric and optoelectronic properties of undoped ZnO, Sb-doped ZnO and Sb–B co-doped ZnO thin films, *Mater. Chem. Phys.* 322 (2024) 129519. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129519>.
- [62] S. Kumar, A. Kaur, J. Gaur, P. Singh, H. Kaur, S. Kaushal, J. Dalal, M. Misra, State-of-the-Art in Co_3O_4 Nanoparticle Synthesis and Applications: Toward a Sustainable Future, *ChemistrySelect* 10 (2025) e202405147. <https://doi.org/10.1002/slct.202405147>.
- [63] F. Rafiq, S. Jones, P. Purushothaman, Synthesis, and explication of structural and optical characteristics of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.6}$, *Mater.* 8 (2025) 100573. <https://doi.org/10.1016/j.nxmater.2025.100573>.
- [64] J. Han, A.M.R. Senos, P.Q. Mantas, Varistor behaviour of Mn-doped ZnO ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1653–1660. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00484-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00484-8).
- [65] E.A. Padilla-Zarate, M.I. Pech-Canul, M.B. Hernández, L. García-Ortiz, A. Toxqui-Terán, J.A. Aguilar-Martínez, Structure modification and electrical properties by Mn_2O_3 dopant addition to SnO_2 varistor system, *Ceram. Int.* 50 (2024) 15452–15460. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.022>.
- [66] X. Xiao, L. Zheng, L. Cheng, T. Tian, X. Ruan, G. Li, Effect of Cr_2O_3 on the property and microstructure of ZnO– Bi_2O_3 varistor ceramics in different sintering temperature, *Ceram. Int.* 41 (2015) S557–S562. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.137>.

- [67] H. Bai, S. Li, Y. Zhao, Z. Xu, R. Chu, J. Hao, C. Chen, H. Li, Y. Gong, G. Li, Influence of Cr₂O₃ on highly nonlinear properties and low leakage current of ZnO–Bi₂O₃ varistor ceramics, *Ceram. Int.* 42 (2016) 10547–10550. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.042>.
- [68] F. Asaldoust, K. Mabhouti, A. Jafari, M. Taleb-Abbasi, Structural, magnetic, and optical characteristics of undoped and chromium, iron, cobalt, copper, and zinc doped nickel oxide nanopowders, *Sci. Rep.* 15 (2025) 1088. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-85239-0>.
- [69] S. Minisha, J. Johnson, S. Mohammad, J.K. Gupta, S. Aftab, A.A. Alothman, W.-C. Lai, Visible Light Photocatalytic Degradation of Environmental Pollutants Using Zn-Doped NiO Nanoparticles, *Water* 16 (2024) 340. <https://doi.org/10.3390/w16020340>.
- [70] G. Essalah, H. Guerrazi, S. Guerrazi, B. Duponchel, G. Leroy, Conduction mechanisms and dielectric relaxations in ternary ZnO/Zn₂SiO₄/SiO₂ composites for energy storage systems, *Phys. B Condens. Matter* 696 (2025) 416605. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416605>.
- [71] N. Rangelova, L. Aleksandrov, S. Yaneva, Synthesis and structure of amorphous SiO₂/ZnO composites with potential application for azo dye degradation, *Mater. Today Proc.* 61 (2022) 1272–1279. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.064>.
- [72] P. Xie, J. Hu, Influence of Sintering Temperature and ZrO₂ Dopants on the Microstructure and Electrical Properties of Zinc Oxide Varistors, *IEEE Access* 7 (2019) 140126–140133. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2941965>.
- [73] D. Xu, K. He, L. Jiao, B. Chen, S. Mu, W. Wu, X. Sun, Y. Yang, Microstructure and electrical properties of ZrO₂-doped ZnO varistor ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 767–771. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3814-5>.
- [74] W. Liu, L. Zhang, F. Kong, K. Wu, S. Li, J. Li, Enhanced voltage gradient and energy absorption capability in ZnO varistor ceramics by using nano-sized ZnO powders, *J. Alloys Compd.* 828 (2020) 154252. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154252>.
- [75] J. He, *Metal Oxide Varistors: From Microstructure to Macro-Characteristics*, 1st ed., Wiley, 2019. <https://doi.org/10.1002/9783527684038>.
- [76] Yu.A. Ermakova, D.V. Pominova, V.V. Voronov, A.D. Yapryntsev, V.K. Ivanov, N.Yu. Tabachkova, P.P. Fedorov, S.V. Kuznetsov, Synthesis of SrF₂:Yb:Er ceramic precursor powder by co-precipitation from aqueous solution with different fluorinating media: NaF, KF and NH₄F, *Dalton Trans.* 51 (2022) 5448–5456. <https://doi.org/10.1039/D2DT00304J>.
- [77] S. Mohan, M. Vellakkat, A. Aravind, R. U, Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions, *Nano Express* 1 (2020) 030028. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/abc813>.
- [78] D. Téllez-Flores, M. Sánchez-Cantú, M.D.L. Ruiz-Peralta, E. López-Salinas, A. Pérez-Centeno, F. Tzompantzi, A. Escobedo-Morales, Aqueous Chemical Synthesis of Nanosized ZnGa₂O₄ Using Mild Reaction Conditions: Effect of pH on the Structural, Morphological, Textural, Electronic, and Photocatalytic Properties, *Crystals* 13 (2023) 952. <https://doi.org/10.3390/cryst13060952>.
- [79] R. Chaim, G. Chevallier, A. Weibel, C. Estournès, Grain growth during spark plasma and flash sintering of ceramic nanoparticles: a review, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 3087–3105. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1761-7>.
- [80] A. Amini, M. Rajabi, S.M. Zahraee, Microstructural and electrical properties of flash sintered ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃ based varistors: Effect of current density with a controlled current ramp, *Mater. Chem. Phys.* 295 (2023) 127094. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127094>.
- [81] W. Cao, Y. Guo, J. Su, J. Liu, Effect of Sintering Temperature on the Microstructural Evolution of ZnO Varistors, *J. Electron. Mater.* 52 (2023) 1266–1273. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-10054-6>.
- [82] J. Liang, X. Zhao, J. Sun, L. Ren, R. Liao, L. Yang, W. Li, Enhanced electrical properties of ZnO varistor ceramics by spark plasma sintering: Role of annealing, *Ceram. Int.* 46 (2020) 15076–15083. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.042>.

- [83] T.O. Özkan, M. Avci, E. Oktay, H. Erkalfa, Grain growth in MnO-added ZnO—6 wt% Bi₂O₃ ceramic system, *Ceram. Int.* 24 (1998) 151–156. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(97\)00045-X](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(97)00045-X).
- [84] M. Peiteado, M.A. De La Rubia, M.J. Velasco, F.J. Valle, A.C. Caballero, Bi₂O₃ vaporization from ZnO-based varistors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1675–1680. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.006>.
- [85] P. Xie, Z. Wang, K. Wu, Evolution of Intrinsic and Extrinsic Electron Traps at Grain Boundary during Sintering ZnO Based Varistor Ceramics, *Materials* 15 (2022) 1098. <https://doi.org/10.3390/ma15031098>.
- [86] Y. Sato, Y. Ikuhara, Role of grain boundaries in ZnO, in: F.H. Teherani, D.C. Look, D.J. Rogers (Eds.), San Francisco, California, United States, 2014: p. 89871B. <https://doi.org/10.1117/12.2042752>.
- [87] A. Wu, Z. Yan, X. Wang, Z. Yu, R. Huang, N. Yan, Z. Jia, A versatile defect engineering strategy for room-temperature flash sintering, *J. Adv. Ceram.* 11 (2022) 1172–1178. <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0591-5>.
- [88] X. Yin, M. Qiang, K. Li, B. Sun, K. Qian, J. Tong, Y. Tian, J. Jia, J. Fan, L. Zhang, Effect of sintering atmosphere on optical, mechanical, and thermal radiation performance of Y₂O₃–MgO composite ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 108 (2025) e20594. <https://doi.org/10.1111/jace.20594>.
- [89] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierring, J. Räthel, M. Herrmann, Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments, *Adv. Eng. Mater.* 16 (2014) 830–849. <https://doi.org/10.1002/adem.201300409>.
- [90] J.G. Santanach, A. Weibel, C. Estournès, Q. Yang, Ch. Laurent, A. Peigney, Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth, *Acta Mater.* 59 (2011) 1400–1408. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.002>.
- [91] D. Trache, A. Abdelaziz, B. Siouani, A simple and linear isoconversional method to determine the pre-exponential factors and the mathematical reaction mechanism functions, *J. Therm. Anal. Calorim.* 128 (2017) 335–348. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5962-0>.
- [92] S. Vyazovkin, *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*, Springer International Publishing, Cham, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-14175-6>.
- [93] S. Vyazovkin, *Modern Isoconversional Kinetics: From Misconceptions to Advances*, in: *Handb. Therm. Anal. Calorim.*, Elsevier, 2018: pp. 131–172. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64062-8.00008-5>.
- [94] D. Trache, A.F. Tarchoun, Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: a state-of-the-art review, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 100–123. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1474-y>.
- [95] S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M.L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J.J. Suñol, ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations, *Thermochim. Acta* 590 (2014) 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036>.
- [96] S. Chelouche, D. Trache, A.F. Tarchoun, A. Abdelaziz, K. Khimeche, Compatibility assessment and decomposition kinetics of nitrocellulose with eutectic mixture of organic stabilizers, *J. Energ. Mater.* 38 (2020) 48–67. <https://doi.org/10.1080/07370652.2019.1661543>.
- [97] S. Toudjine, M. Karim Boulkadid, D. Trache, S. Belkhiri, A. Mezroua, M. Islam Aleg, A. Belkebiche, Preparation of ammonium nitrate-based solid composite propellants supplemented with polyurethane/nitrocellulose blends binder and their thermal decomposition behavior, *Def. Technol.* 18 (2022) 2023–2033. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2021.12.013>.

- [98] D. Trache, A.F. Tarchoun, Analytical Methods for Stability Assessment of Nitrate Esters-Based Propellants, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 49 (2019) 415–438. <https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1540921>.
- [99] M.E. Ryan, A. Dutta, Kinetics of epoxy cure: a rapid technique for kinetic parameter estimation, *Polymer* 20 (1979) 203–206. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(79\)90222-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90222-2).
- [100] A. Benhammada, D. Trache, S. Chelouche, A. Mezroua, Catalytic Effect of Green CuO Nanoparticles on the Thermal Decomposition Kinetics of Ammonium Perchlorate, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 647 (2021) 312–325. <https://doi.org/10.1002/zaac.202000295>.
- [101] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Favergeon, N. Koga, E. Moukhina, L.A. Pérez-Maqueda, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, *Thermochim. Acta* 689 (2020) 178597. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178597>.
- [102] D.R. Lide, G. Baysinger, S. Chemistry, L.I. Berger, R.N. Goldberg, H.V. Kehiaian, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (n.d.).
- [103] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2. ed, Wiley, New York, 1976.
- [104] J.F. Shackelford, *Introduction to materials science for engineers*, Ninth edition, global edition, Pearson Education Limited Pearson, Harlow, 2023.
- [105] D. Umaru, A. Zakaria, C.A.C. Abdullah, I.I. Lakin, Y. Abdollahi, EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON V2O5 DOPED ZnO-Bi2O3-Sb2O3-MnO2 BASED VARISTOR CERAMICS: MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES, (n.d.).
- [106] J. Meija, T.B. Coplen, M. Berglund, W.A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, N.E. Holden, J. Irrgeher, R.D. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska, Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 88 (2016) 265–291. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>.
- [107] F. Kharchouche, S. Boumous, Z. Boumous, Y. Malaoui, Elaboration and electrical characterization of varistors based on zinc oxide by microwave sintering, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 36 (2025) 1451. <https://doi.org/10.1007/s10854-025-15527-y>.
- [108] S.-N.B. Shr-Nan Bai, T.-Y.T. Tseung-Yuen Tseng, Influence of Cooling Rate on Electrical Properties of Zinc Oxide-Based Varistors, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 81. <https://doi.org/10.1143/JJAP.31.81>.
- [109] M.S. Castro, L. Perissinotti, C.M. Aldao, Cooling rate effects in ZnO varistors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 3 (1992) 218–221. <https://doi.org/10.1007/BF00703029>.
- [110] S. Vyazovkin, Some Basics En Route to Isoconversional Methodology, in: *Isoconversional Kinet. Therm. Stimul. Process.*, Springer International Publishing, Cham, 2015: pp. 1–25. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14175-6_1.
- [111] A. Benhammada, D. Trache, M. Kesraoui, S. Chelouche, Hydrothermal Synthesis of Hematite Nanoparticles Decorated on Carbon Mesospheres and Their Synergetic Action on the Thermal Decomposition of Nitrocellulose, *Nanomaterials* 10 (2020) 968. <https://doi.org/10.3390/nano10050968>.
- [112] S. Toudjine, K.M. Boulkadid, D. Trache, S. Belkhir, A. Mezroua, Preparation and Characterization of Polyurethane/Nitrocellulose Blends as Binder for Composite Solid Propellants, *Propellants Explos. Pyrotech.* 47 (2022) e202000340. <https://doi.org/10.1002/prop.202000340>.
- [113] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta* 520 (2011) 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
- [114] D. Trache, A. Abdelaziz, B. Siouani, A simple and linear isoconversional method to determine the pre-exponential factors and the mathematical reaction mechanism functions, *J. Therm. Anal. Calorim.* 128 (2017) 335–348. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5962-0>.
- [115] P. Rajeshwari, T.K. Dey, Advanced isoconversional and master plot analyses on non-isothermal degradation kinetics of AlN (nano)-reinforced HDPE composites, *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 369–386. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5406-x>.

- [116] S. Chelouche, D. Trache, A.F. Tarchoun, A. Abdelaziz, K. Khimeche, A. Mezroua, Organic eutectic mixture as efficient stabilizer for nitrocellulose: Kinetic modeling and stability assessment, *Thermochim. Acta* 673 (2019) 78–91. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.01.015>.
- [117] Z. Gao, M. Nakada, I. Amasaki, A consideration of errors and accuracy in the isoconversional methods, *Thermochim. Acta* 369 (2001) 137–142. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00760-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00760-7).
- [118] L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, The Accuracy of Senum and Yang's Approximations to the Arrhenius Integral, *J. Therm. Anal. Calorim.* 60 (2000) 909–915. <https://doi.org/10.1023/A:1010115926340>.
- [119] S.A. Nikolaeva, E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev, V.A. Vlasov, A.P. Surzhikov, Microstructure and electromagnetic properties of Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O₄–Bi₂O₃–ZrO₂ composite ceramics, *J. Alloys Compd.* 941 (2023) 169025. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169025>.
- [120] Z.-A. Shi, J.-M. Wu, C. Mao, L.-X. Fu, R.-Z. Zhang, S.-L. Yang, J.-X. Zhang, Y.-S. Shi, Effect of ZrO₂ content on mechanical properties of SiC ceramics prepared based on digital light processing, *Ceram. Int.* 50 (2024) 44457–44466. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.293>.
- [121] Z. Wu, W. Liu, H. Wu, R. Huang, R. He, Q. Jiang, Y. Chen, X. Ji, Z. Tian, S. Wu, Research into the mechanical properties, sintering mechanism and microstructure evolution of Al₂O₃–ZrO₂ composites fabricated by a stereolithography-based 3D printing method, *Mater. Chem. Phys.* 207 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.021>.
- [122] Q. Jing, J. Xing, S. Cui, C. Cai, J. Bao, Y. Lyu, D. Xu, Preparation of near fully dense (La_{0.15}(Er_{0.15}(Y_{0.15})_{0.03}O_{0.5}(ZrO₂)_{0.97}- ceramics with restricted grain growth and high surface residual stress by hot pressing sintering at 950 °C, *Ceram. Int.* 50 (2024) 5796–5805. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.385>.
- [123] F.L. Cumbreira, B.M. Moshtaghioun, D. Gómez-García, A.L. Ortiz, Quantifying structural disorder in spinels by X-ray diffractometry through constrained–restrained Rietveld refinements, *Ceram. Int.* 49 (2023) 18264–18271. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.198>.
- [124] N. Khelifi, N. Ihzaz, S. Mrabet, A. Alyamani, L. El Mir, X-ray peaks profile analysis, optical and cathodoluminescence investigations of cobalt-doped ZnO nanoparticles, *J. Lumin.* 245 (2022) 118770. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118770>.
- [125] S. Arunpandian, S. Bharathi, A. Pandikumar, S. Ezhil Arasi, A. Arivarasan, Structural analysis and redox additive electrolyte based supercapacitor performance of ZnO/CeO₂ nanocomposite, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 106 (2020) 104765. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104765>.
- [126] R. Ariza, M. Dael, B. Sotillo, A. Urbiet, J. Solis, P. Fernández, Vapor-solid growth ZnO:ZrO₂ micro and nanocomposites, *J. Alloys Compd.* 877 (2021) 160219. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160219>.
- [127] D. Xu, K. He, L. Jiao, B. Chen, S. Mu, W. Wu, X. Sun, Y. Yang, Microstructure and electrical properties of ZrO₂-doped ZnO varistor ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 767–771. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3814-5>.
- [128] W. Han, C. Liu, Y. Wang, X. Wang, C. Pang, D. Zheng, Effects of AgNO₃ doping on the microstructure and the electrical properties of ZnO-based linear resistors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 35 (2024) 965. <https://doi.org/10.1007/s10854-024-12700-7>.
- [129] Z. Zhang, Y. Li, L. Luo, D. Yellezuome, M.M. Rahman, J. Zou, H. Hu, J. Cai, Insight into kinetic and Thermodynamic Analysis methods for lignocellulosic biomass pyrolysis, *Renew. Energy* 202 (2023) 154–171. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.11.072>.
- [130] T. Dubaj, Z. Cibulková, P. Šimon, Mathematically correct application of integral isoconversional method, *Thermochim. Acta* 736 (2024) 179739. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2024.179739>.
- [131] P. Xie, J. Hu, Influence of Sintering Temperature and ZrO₂ Dopants on the Microstructure and Electrical Properties of Zinc Oxide Varistors, *IEEE Access* 7 (2019) 140126–140133. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2941965>.

- [132] W. Lin, Z. Xu, Z. Wang, J. Yang, C. Zhu, R. Chu, Influence of Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ pre-synthesis phase on electrical properties of the ZnO–Bi₂O₃ based varistor ceramics, *J. Alloys Compd.* 834 (2020) 155070. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155070>.
- [133] H. Bai, M. Li, Z. Xu, R. Chu, J. Hao, H. Li, C. Chen, G. Li, Influence of SiO₂ on electrical properties of the highly nonlinear ZnO–Bi₂O₃–MnO₂ varistors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3965–3971. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.014>.
- [134] D. Szwagierczak, J. Kulawik, A. Skwarek, Influence of processing on microstructure and electrical characteristics of multilayer varistors, *J. Adv. Ceram.* 8 (2019) 408–417. <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0323-7>.
- [135] J. Li, K. Tang, S. Yang, D. Zhu, Effects of Sb₂O₃ on the microstructure and electrical properties of ZnO–Bi₂O₃-based varistor ceramics fabricated by two-step solid-state reaction route, *Ceram. Int.* 47 (2021) 19394–19401. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.276>.