

## Influence des variétés allotropiques de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ sur les caractéristiques électriques des varistances à base d'oxyde de zinc

ROGER SALMON, MICHEL GRACIET, GILLES LE FLEM,  
ET PAUL HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I  
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France*

Received October 1, 1979

The I-V characteristics of zinc oxide-based varistors have been studied as a function of the variety of bismuth oxide stabilized during the cooling process. An improvement of the nonlinear exponent at low current densities and a minor change in the characteristics after a pulse of current are observed for slowly cooled samples.

L'analyse au microscope électronique à balayage d'une varistance préparée à partir des oxydes  $\text{MnO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  montre que la microstructure est constituée de grains d'oxyde de zinc substitué par  $\text{Co}^{2+}$ , et en moindres proportions par  $\text{Mn}^{2+}$ , de précipités d'une phase de type spinelle de formulation proche de  $\text{Zn}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$  et de couches discontinues d'épaisseur très variable d'oxyde de bismuth dopé par les éléments de transition présents (1-4).

Diverses études antérieures ont montré l'importance du rôle joué par l'oxyde de bismuth dans l'élaboration de ces matériaux (5, 6). D'une part il réunit toutes les conditions favorables à l'établissement de la microstructure: frittage en phase liquide, participation à des phases de type pyrochlore apparaissant et disparaissant en cours de frittage, grande mouillabilité vis-à-vis des grains d'oxyde de zinc. D'autre part il est indispensable à l'établissement d'une forte non-linéarité, celle-ci dépendant cependant du mode de refroidissement.

### I. Polymorphisme de $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Les diverses études publiées sur le polymorphisme de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  s'accordent à reconnaître l'existence de quatre variétés allotropiques dénommées  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $\delta$ , dont la stabilité dépend grandement du mode de refroidissement et de la présence d'impuretés (7-9). La variété  $\alpha$  de symétrie monoclinique stable à température ordinaire se transforme de manière réversible à  $730^\circ\text{C}$  en une variété cubique à faces centrées  $\delta$  qui fond à  $825^\circ\text{C}$ . La trempe brutale de la phase liquide et la présence d'impuretés permettent de conserver la variété  $\delta$  sous forme métastable à température ordinaire. Lors d'un refroidissement lent  $\delta$  se transforme vers  $650^\circ\text{C}$  en  $\beta$ . Suivant le mode de refroidissement et la présence ou l'absence d'impuretés, cette variété  $\beta$  pourra se conserver jusqu'à la température ambiante, ou bien se transformera en une forme métastable  $\gamma$  ou en forme  $\alpha$ .

Les structures des formes  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\delta$

peuvent être décrites à partir d'une distorsion de la structure fluorine et correspondent à des arrangements différents des lacunes anioniques (10, 11). L'ion  $\text{Bi}^{3+}$  n'y comporte qu'une seule coordinence. La structure de la variété  $\gamma$  se rattache à celle des phases  $\text{Bi}_{24}\text{M}_2\text{O}_{40}$  où  $M$  est en coordinence tétraédrique. L'électroneutralité y implique soit la coexistence d'ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{5+}$  distribués statistiquement dans les sites  $M$  (12), soit celle d'un réseau lacunaire en oxygène dans l'hypothèse où tout le bismuth est à l'état trivalent.

## II. Mode de refroidissement et variété d'oxyde de bismuth stabilisé

Il pouvait être intéressant de tenter de corréler les caractéristiques électriques des varistances à la variété d'oxyde de bismuth présente, ce qui impliquait que soit connue la phase formée lors du refroidissement. Iga *et al.* qui ont effectué cette étude pour le système  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  (13), soulignent l'existence d'une dépendance entre la résistivité de la zone intergranulaire et la variété allotropique sous laquelle se trouve  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Ils concluent en particulier à l'importance de la stabilisation de celui-ci sous la forme  $\gamma$  pour éviter la dérive de courant de fuite observée au cours du temps aux faibles valeurs de champ appliqué (14).

Nous avons donc étudié de manière systématique par diffraction X l'influence du traitement thermique sur les phases présentes dans une varistance ayant la composition classique suivante exprimée en pourcentages molaires:

97 ZnO; 1  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ; 0,5  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;

0,5 CoO; 1  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  %

et préparée selon la technologie céramique usuelle par frittage d'1 hr à 1200°C.

Dans de tels échantillons refroidis à la vitesse de 300°C/hr l'analyse radiocristallographique

révèle à la fin du cycle thermique l'existence de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\beta$  de symétrie quadratique et de paramètres  $a = 7,85$  (1) Å et  $c = 5,65$  (1) Å. Cette variété apparaît également lorsque le matériau est refroidi brutalement de  $710 \pm 10^\circ\text{C}$  à l'ambiante. Lorsque la température de départ est supérieure à 710°C une trempe stabilise la variété cubique de haute température  $\delta$  ( $a = 5,57$  (1) Å). Un recuit à l'air de 15 hr à 650°C transforme les variétés  $\beta$  ou  $\delta$  ainsi obtenues en une forme cubique  $\gamma$  qu'il est possible de stabiliser à température ambiante par un refroidissement lent. Cette variété  $\gamma$  est stable à l'air jusqu'à la température de fusion ( $\approx 850^\circ\text{C}$ ). Refroidie lentement à partir de cette température  $\gamma$  donne naissance à  $\beta$ , trempée elle mène à  $\delta$ .

Ces résultats recourent ceux obtenus par Iga *et al.* (14). Toutefois deux observations s'imposent:

(1) Un recuit prolongé à l'air à 650°C permet d'effectuer une transformation  $\beta \rightarrow \gamma$  sans modifier les caractéristiques électriques,

(2) En revanche, un recuit à l'air de 2 hr à 800°C de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\gamma$  n'entraîne aucune transformation allotropique, mais altère fortement par contre la caractéristique I-V, surtout aux fortes densités de courant.

On est tenté d'en déduire que la caractéristique I-V d'une varistance dépend moins de la variété allotropique obtenue que des barrières intergranulaires qui se mettent en place lors de l'élaboration du matériau et tout particulièrement au refroidissement. Elle ne semble pouvoir être corrélée à la variété d'oxyde de bismuth mise en évidence à température ambiante par analyse radiocristallographique.

## III. Mode de refroidissement et propriétés électriques

Nous avons reproduit les résultats relatifs à l'influence du mode de refroidissement sur les caractéristiques électriques.

Celles-ci sont bien définies aux faibles densités de courant par le rapport  $V_{1 \text{ mA}}/V_{1 \text{ } \mu\text{A}}$  et aux fortes densités de courant par le rapport  $V_{100 \text{ A}}/V_{1 \text{ mA}}$ , la valeur de ces rapports diminuant lorsque la non-linéarité augmente (celle-ci est définie par l'exposant  $\alpha$  de la relation:  $I = KV^\alpha$ ).

L'utilisation des varistances comme supresseurs de phénomènes transitoires impose une grande stabilité de la caractéristique  $I-V$ . La tenue à la dégradation est donc évaluée par le rapport  $(\Delta V/V)_{1 \text{ mA}}$  qui définit la variation de la tension mesurée pour une intensité d'1 mA avant et après un pulse de courant de forte intensité et de forme normalisée. L'apparition d'une dissymétrie impose de mesurer cette variation dans le sens du pulse (sens +) et en sens inverse (sens -).

La Fig. 1 représente l'évolution des rapports  $V_{1 \text{ mA}}/V_{1 \text{ } \mu\text{A}}$  et  $V_{100 \text{ A}}/V_{1 \text{ mA}}$  pour des échantillons trempés à l'air à diverses températures au cours du refroidissement. L'augmentation monotone du rapport  $V_{100 \text{ A}}/V_{1 \text{ mA}}$  illustre clairement une diminution de la non-linéarité, qui se traduit ainsi par une diminution de l'intensité maximale de courant admissible, au fur et à mesure que l'échantillon est trempé à température plus basse. En revanche l'évolution du rapport  $V_{1 \text{ mA}}/V_{1 \text{ } \mu\text{A}}$  impli-

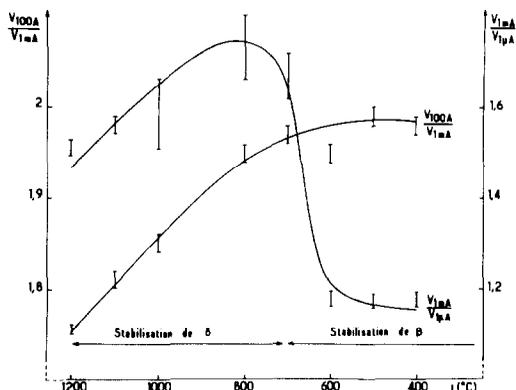


FIG. 1. Evolution des rapports  $V_{1 \text{ mA}}/V_{1 \text{ } \mu\text{A}}$  et  $V_{100 \text{ A}}/V_{1 \text{ mA}}$  en fonction de la température de trempage de l'échantillon.

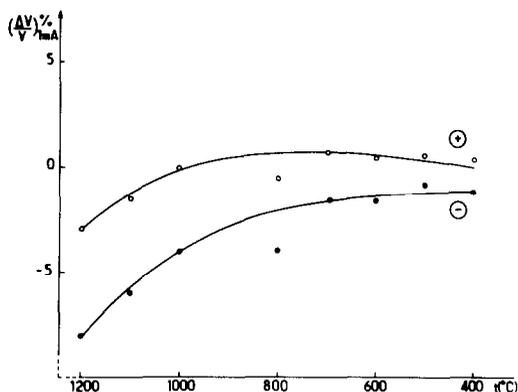


FIG. 2. Evolution de la tenue à la dégradation en fonction de la température de trempage de l'échantillon.

que une forte augmentation de la conductivité jusque vers 800°C, c'est-à-dire au voisinage de la transition  $\delta \rightarrow \beta$ . On observe ensuite une amélioration sensible de la non-linéarité avec l'abaissement de la température de trempage. Un comportement analogue est observé en ce qui concerne la tenue à la dégradation représentée à la Fig. 2.

## Conclusions

Il apparaît ainsi, conformément aux conclusions développées par Knecht et Klein (15) à partir d'un modèle théorique, qu'on ne semble pas pouvoir préparer de matériaux présentant simultanément un bon comportement à faibles et à fortes densités de courant. De l'utilisation ultérieure dépend le critère retenu, mais l'emploi des varistances à l'oxyde de zinc comme éléments de protection contre les surtensions impose de tenir compte de la tenue à la dégradation du matériau.

## Remerciements

Nous remercions tout particulièrement la Compagnie Thomson-CSF et la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour l'aide matérielle qu'elles nous ont apportée au cours de ce travail.

**Bibliographie**

1. J. WONG, *J. Appl. Phys.* **46** (4), 1653 (1975).
2. M. INADA, *Japan J. Appl. Phys.* **17**, (4), 673 (1978).
3. M. GRACIET, R. SALMON, G. LE FLEM, P. HAGENMULLER, M. HILDEBRANDT, ET F. BUCHY, *Rev. Phys. Appl.* **13**, 67 (1978).
4. D. R. CLARKE, *J. Appl. Phys.* **49** (4), 2407 (1978).
5. J. WONG, P. RAO, ET E. F. KOCH, *J. Appl. Phys.* **46** (4), 1827 (1975).
6. W. G. MORRIS, *J. Vac. Sc. Technol.* **13** (4), 926 (1976).
7. E. M. LEVIN ET R. S. ROTH, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A* **68** (2), 189 (1964).
8. H. A. HARWIG, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444**, 151 (1978).
9. J. W. MEDERNACH ET R. L. SYNDER, *J. Amer. Ceram. Soc.* **61**, 494 (1978).
10. H. A. HARWIG, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444**, 167 (1978).
11. H. A. HARWIG ET J. W. WEENK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444**, 197 (1978).
12. D. C. CRAIG ET N. C. STEPHENSON, *J. Solid State Chem.* **15**, 1 (1975).
13. A. IGA, M. MATSUOKA, ET T. MASUYAMA, *Japan J. Appl. Phys.* **15**(6), 1161 (1976).
14. A. IGA, M. MATSUOKA, ET T. MASUYAMA, *Japan J. Appl. Phys.* **15** (9), 1847 (1976).
15. B. KNECHT ET M. P. KLEIN, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **55** (6), 326 (1978).